



M 2024

MELHORAMENTO DA RESISTÊNCIA TÉRMICA DE PRODUTOS ABRASIVOS DIAMANTADOS

MARGARIDA LOPES FERNANDES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Melhoramento da resistência térmica de produtos abrasivos diamantados

Dissertação de Mestrado

de

Margarida Lopes Fernandes

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

KGS Diamond Portugal, Unipessoal, LDA



Orientador na FEUP: Prof. Fernão D. Magalhães

Coordenador na KGS DIAMOND: Doutor Emanuel Espojeira Pereira



julho de 2024

Agradecimentos

Gostaria de expressar a minha sincera gratidão a todas as pessoas que tornaram possível a conclusão de mais uma etapa do meu percurso.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador académico, Professor Doutor Fernão Domingos de Montenegro Baptista Malheiro de Magalhães pelo apoio, dedicação e esclarecimentos prestados.

Ao meu orientador empresarial, Doutor Emanuel Espojeira Pereira, gostaria de agradecer pela orientação, paciência e apoio contínuo ao longo deste processo. A sua perspicácia foi extremamente valiosa e forneceu uma contribuição significativa para o avanço do trabalho. Gostaria de expressar a minha gratidão especial a toda a equipe de Pesquisa e Desenvolvimento da KGS Diamond. Ao Hugo, João e Ivo, quero agradecer pela partilha de conhecimento, pela ajuda constante e pela atmosfera positiva que criaram.

Um especial agradecimento a toda a minha família e amigos mais queridos pelo apoio incondicional, não só no mestrado, mas em todo o meu percurso académico.

A todos vocês o meu sincero obrigado. Este trabalho não seria possível sem a ajuda e o apoio de cada um de vocês.

Agradecimentos Institucionais

O Professor Fernão Domingos de Montenegro Baptista Malheiro de Magalhães, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): LEPABE, UIDB/00511/2020 (DOI: 10.54499/UIDB/00511/2020) e UIDP/00511/2020 (DOI: 10.54499/UIDP/00511/2020) e ALiCE, LA/P/0045/2020 (DOI: 10.54499/LA/P/0045/2020).



Fundação
para a Ciência
e a Tecnologia



REPÚBLICA
PORTUGUESA

Resumo

Os abrasivos diamantados são aplicados em diversas indústrias para o polimento de superfícies, tais como pedra, metais duros, cerâmica, vidro e compósitos. A dureza e o atrito gerado por estes materiais, após algum tempo de uso, gera muito calor. Este calor acaba por comprometer a estrutura dos discos, reduzindo a sua vida útil, e proporcionando alterações estéticas na superfície do material que é polido. Neste sentido, considera-se a resistência térmica como um dos principais desafios enfrentados pelos discos abrasivos.

Com o intuito de explorar uma forma de melhorar a sua resistência térmica, procurou-se incorporar novos aditivos, tais como, silanos (promotores de adesão) e resinas de silicone. E testou-se a eficácia dos mesmos através de testes como a análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e testes de desempenho.

As amostras consistiram, numa primeira testagem, em alumina, já incorporada nas fórmulas preexistentes na empresa (referência) e volastonite, tendo-se seguido a testagem dos aditivos inorgânicos 1, 2, 3 e 4 e as resinas de silicone 1 e 2.

A termogravimetria não permitiu retirar conclusões definitivas quanto às amostras, já que os resultados obtidos são contraditórios dependendo da forma como se analisam.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento realizados não possibilitaram a observação de nenhum evento identificável como uma transição vítrea, o que impossibilitou retirar qualquer tipo de conclusão.

Os testes de performance permitiram perceber que, para os discos K-lock, aplicados a um material sintético denominado por porcelanato ultracompacto (Dekton™), as amostras que apresentaram uma menor temperatura no final da utilização do disco e um menor desgaste do mesmo foram a RF_AL (alumina) e a RF_AL_AI4 (aditivo inorgânico 4). Apesar da primeira ter apresentado um desempenho superior, não se descartou a amostra RF_AL_AI4, por conta da sua similaridade.

Para os discos Telum CH foram feitos os testes de performance com pedra mármore. Concluiu-se que a amostra que apresentava o melhor equilíbrio entre rácio (perda de massa da pedra a dividir pela perda de massa do disco) e temperatura é a RF_AL_AI1_1 (aditivo inorgânico 1) e, portanto, é a amostra mais indicada para este tipo de utilização.

Palavras Chave (Tema): Abrasivos diamantados, termogravimetria, transição vítrea, aditivos e testes de desempenho.

Abstract

Diamond abrasives are used in various industries to polish surfaces such as stone, hard metals, ceramics, glass and composites. The hardness and friction generated by these materials, after some time of use, generates a lot of heat. This heat ends up compromising the structure of the discs, reducing their useful life and causing aesthetic changes to the surface of the material being polished. In this sense, thermal resistance is one of the main challenges faced by abrasive wheels.

To explore ways of improving their thermal resistance, we tried to incorporate new additives such as silanes (adhesion promoters) and silicone resins. Their effectiveness was tested using tests such as thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and performance tests.

The samples initially consisted of alumina, already incorporated into the company's pre-existing formulas (reference) and wollastonite, followed by the testing of inorganic additives 1, 2, 3 and 4 and silicone resins 1 and 2.

Thermogravimetry did not allow definitive conclusions to be drawn about the samples, as the results obtained are contradictory depending on how they are analyzed.

The differential scanning calorimetry tests carried out did not reveal any event identifiable as a glass transition, which made it impossible to draw any conclusions.

The performance tests showed that, for the K-lock discs applied to a synthetic material called ultra-compact porcelain tiles (Deketon), the samples with the lowest temperature at the end of the disc's use and the least wear were RF_AL (alumina) and RF_AL_AI4 (inorganic additive 4). Although the former performed better, the RF_AL_AI4 sample was not discarded because of its similarity.

It was concluded that, the sample with the best balance between ratio (mass loss of the stone divided by the mass loss of the disk) and temperature is RF_AL_AI1_1 (inorganic additive 1) and is therefore the most suitable sample for this type of use.

Declaração

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

Margarida Lopes Fernandes

Porto, 1 julho 2024

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho	1
1.3	Organização da Dissertação	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Abrasivos.....	3
2.1.1	Abrasivos aglomerados.....	3
2.1.2	Abrasivos revestidos.....	4
2.2	Processo de fabricação de abrasivos	4
2.3	Resinas fenólicas	5
2.3.1	Resinas Resol.....	6
2.3.2	Resinas Novolac.....	7
2.4	História das resinas fenólicas.....	7
2.5	Desvantagens e oportunidades de melhoria	7
2.5.1	Aumento da tenacidade	8
2.5.2	Redução da emissão de formaldeído	8
2.5.3	Resistência ao calor	9
2.6	Silanos.....	11
2.6.1	Funções e benefícios.....	13
2.6.2	Promotores de adesão	13
2.6.3	Reações desencadeadas pelos agentes de acoplamento.....	14
2.7	Volastonite	15
2.8	Silicone.....	16
3	Materiais e Métodos.....	18
3.1	Técnicas de caracterização	19
3.1.1	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	19
3.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	20
3.2	Matérias-Primas.....	20
3.3	Procedimento Experimental	21
3.3.1	Ensaio	21
3.3.2	Preparação das amostras 11, 12 e 13.....	23
3.3.3	Preparação de amostras ensaiadas em DSC e TGA	23
3.3.4	Testes de desempenho	24
4	Resultados e Discussão	26
4.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	27
4.2	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	32

4.3	Teste de desempenho	33
4.3.1	Testes com K-locks	33
4.3.2	Testes com Telum CH.....	37
5	Conclusões.....	39
6	Avaliação do trabalho realizado.....	42
6.1	Objetivos Realizados	43
6.2	Contribuição para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável	43
6.3	Outros Trabalhos Realizados	43
6.4	Apreciação Final	44
7	Referências.....	45
	Apêndice A - Escolha da massa para teste de TGA.	48
	Apêndice B - Resultados de TGA.	50
	Apêndice C - Resultados de DSC	51
	Apêndice D - Cálculo do Rácio	52

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 - Estrutura dos abrasivos aglomerados e vista micro da mó de desbaste Adaptado de Pilato e Knop (2013).</i>	3
<i>Figura 2.2 - Comparação da mó de desbaste e do abrasivo revestido em vista micro. Adaptado de Pilato e Knop (2013).</i>	4
<i>Figura 2.3 - Processo de fabricação de discos abrasivos (SiaAbrasives, s.d).</i>	4
<i>Figura 2. 4 - Discos abrasivos produzidos na KGS (KGS DIAMOND, s.d.b).</i>	5
<i>Figura 2.5 - Reação do fenol com o formaldeído e tipos de resinas fenólicas.</i>	5
<i>Figura 2.6 - Esquema das reações de cura na resina fenólica resol (Santos, 2008).</i>	6
<i>Figura 2.7 - Estrutura química de um silano. Adaptada de Shin-Etsu Silicone (s.d.).</i>	12
<i>Figura 2.8 - Condensação e posterior formação de pontes de hidrogénio. Adaptado de Picard et al. (2015).</i>	14
<i>Figura 2.9 - Polimerização. Adaptado de Picard et al. (2015).</i>	15
<i>Figura 2.10 - Fragmento de volastonite (Zilles, 2017).</i>	15
<i>Figura 2.11 - Estrutura da volastonite. (Paint & Coatings Industry, 2002).</i>	16
<i>Figura 3.1 - Equipamento de DSC 214 (Netzsch) a) e cadinho de alta pressão b) (Mhaske et al., 2024).</i>	19
<i>Figura 3.2 - Equipamento de TGA a) Cadinho de Alumina b) (Picard et al., 2015; Sathyanarayana & Yaseen, 1995).</i>	20
<i>Figura 3.3 - Preparação de amostras para utilizar na DSC e TGA.</i>	23
<i>Figura 3.4 - Discos abrasivos utilizados nos testes de performance. a) K-lock b) Telum CH.</i>	24
<i>Figura 3.5 - Braço Robótico a) Adaptador para K-locks b) Adaptador para Telum CH c)....</i>	25
<i>Figura 4.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) para a amostra RF em atmosfera de ar comprimido.</i>	27
<i>Figura 4.2 - Análise Termogravimétrica (TGA) para as amostras que possuem na sua base alumina ou volastonite para uma gama de temperaturas de 20 a 210 °C.</i>	29
<i>Figura 4.3 - Amostras RF_AL_AI2,3_2 e RF_AL_AI2,4_2.</i>	30
<i>Figura 4.4 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) na presença de azoto (segunda rampa de aquecimento).</i>	33
<i>Figura 4.5 - Aspeto do disco da amostra RF_AL_RS1 no 3º ciclo do ensaio.</i>	36
<i>Figura A.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) para a amostra RF_AL_AI1_2 com 89 mg.</i>	49
<i>Figura A.2 - Análise Termogravimétrica (TGA) para a amostra RF_AL_AI1_2 com 10 mg.</i>	49
<i>Figura B.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) para as amostras que possuem na sua base alumina ou volastonite no intervalo de temperaturas de 20 a 750 °C.</i>	50
<i>Figura C.1 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) realizada aquando do ensaio de termogravimetria (TGA) em atmosfera de ar comprimido.</i>	51

Figura C.2 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de todos os ensaios realizados em atmosfera de azoto (primeira rampa de aquecimento).51

Lista de Tabelas

<i>Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas na preparação das amostras.</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 3.2 - Descrição das amostras utilizadas.</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 4.1 - Temperaturas de início (T_i) e de fim (T_f) de decomposição das amostras.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4.2 - Resultados dos testes de performance realizados aos K-locks a 20 N e 40 N...</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4.3 - Resultados dos testes de desempenho realizados para o Telum CH à pressão de 50 N.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 4.4 - Contribuição para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 6.1 - Contribuição para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela D.1 - Perda de massa da pedra e disco e respetivo rácio para os discos Telum CH.....</i>	<i>52</i>

Notação e Glossário

m_{pp}	Massa de pedra perdida	g
m_{dp}	Massa de disco perdida	g
T_i	Temperatura de início da degradação	°C
T_f	Temperatura final da degradação	°C
$\bar{T}$	Temperatura média	°C

Lista de Siglas

AHBP	Poliéster hiperramificado aromático
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
DTG	Derivada termogravimétrica
HMTA	Hexametenotetramina (agente reticulante)
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PDDB	Poli (dihidroxibifenilaborato)
SEL-PF	Lenhina fenol formaldeído
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	UltraVioleta
rpm	Rotações por minuto

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente relatório tem por finalidade a exposição das atividades desenvolvidas no âmbito do estágio do Mestrado em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Este foi desenvolvido na empresa KGS DIAMOND, situada no parque empresarial de Lanheses, Viana do Castelo.

A KGS DIAMOND é uma empresa familiar e líder mundial, fundada na Suíça em 1906 e que produz abrasivos desde 1952, estando presente em 40 mercados distintos. A empresa assenta numa procura por melhoramento continuo das propriedades dos seus produtos para acompanhar o mercado, participando da fabricação de abrasivos diamantados flexíveis e tecidos metalizados electroliticamente (KGS DIAMOND, s.d.a).

A unidade de fabrico da KGS em Portugal foi fundada em 2008 e é responsável pela fabricação de abrasivos diamantados e convencionais, com base em tecnologias de resinas líquidas.

Tendo em conta o crescente desenvolvimento de novos materiais com resistência e durezas cada vez mais elevadas, os abrasivos estão a ser submetidos a condições de trabalho cada vez mais extremas. Por esse motivo, é fundamental modificar as formulações utilizadas na produção dos discos abrasivos diamantados, com o intuito de melhorar a sua resistência térmica e assim aumentar o seu tempo de vida útil.

O estágio, realizado no Departamento de Investigação e Desenvolvimento da empresa, procurou atender a esta necessidade por parte do mercado e incluiu como principais tarefas:

- Pesquisa bibliográfica dos aditivos adequados para resinas fenólicas;
- Seleção dos aditivos e procura por fornecedores;
- Produção dos discos com as novas formulações segundo o processo utilizado na empresa;
- Realização dos ensaios de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e da Análise Termogravimétrica (TGA) como técnicas de caracterização para avaliar o desempenho dos aditivos selecionados.
- Testes de desempenho.

1.2 Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho

No decorrer deste projeto, a minha contribuição focou-se na pesquisa, elaboração e implementação de estratégias para aumentar a resistência térmica em resinas fenólicas.

De entre as minhas funções destacou-se a revisão da literatura científica com o intuito de adquirir conhecimento nesta área específica que possui uma grande extensão de conhecimento. Além disso realizei ensaios e análises laboratoriais com o objetivo de investigar diferentes aditivos e novas formulações que poderiam melhorar significativamente as propriedades das resinas fenólicas.

Foi fundamental a adaptação e otimização de condições experimentais para realizar os testes de resistência térmica em resinas fenólicas. Esta adaptação foi necessária aquando da utilização dos equipamentos de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e da análise termogravimétrica (TGA) para atender ao pretendido no projeto. Trabalhei em colaboração com os técnicos do laboratório para ajustar as configurações de temperatura e as velocidades de aquecimento utilizadas nos equipamentos, de modo a garantir a notória presença de picos de transição vítrea e de degradação e consequentemente uma maior precisão e confiabilidade dos dados adquiridos.

Além disso, a minha participação no planeamento e execução dos ensaios experimentais foi necessária para investigar os tipos de aditivos que poderiam ser aplicados e as suas concentrações, bem como para executar as análises dos resultados de forma cuidadosa para extrair conclusões significativas.

Em resumo, a minha contribuição para este trabalho foi fundamental para ampliar o conhecimento sobre o aumento da resistência térmica em resinas fenólicas. A associação da pesquisa teórica e a realização da prática experimental, foram determinantes para fornecer novas perspetivas que possibilitaram a obtenção dos resultados e conclusões alcançados nesta dissertação.

1.3 Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos distintos. A introdução exhibe uma descrição detalhada da empresa onde foi realizado o estágio e expõem as áreas em que a empresa atua, bem como uma breve exposição do plano de trabalhos.

No segundo capítulo são debatidos os conteúdos teóricos que serviram de apoio ao trabalho desenvolvido a nível experimental, assim como outros que se consideraram importantes para a realização do projeto.

Os materiais e métodos são apresentados no terceiro capítulo, onde se faz uma breve descrição dos materiais utilizados, técnicas de caracterização (juntamente com os equipamentos e software correspondentes) e ainda o procedimento experimental adotado. O quarto capítulo concentra-se na exposição dos resultados obtidos, assim como respetiva discussão.

As principais conclusões do trabalho são apresentadas no quinto capítulo.

Por último, no sexto capítulo é feita a avaliação do trabalho realizado, verificando-se se os objetivos propostos foram alcançados e de que forma o presente trabalho contribuiu para apoiar os objetivos de desenvolvimento sustentável. Também é neste capítulo que se apresentam outros trabalhos realizados e uma apreciação final.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Abrasivos

Os abrasivos são aplicados na remoção ou refinamento da superfície de uma peça, mais concretamente, são usados para remoção de material, retificação, modelagem, corte, rebarbação, acabamento, lixagem, limpeza, polimento e planificação (Bange & Gary, 2002). Nos materiais abrasivos deve-se ter em conta algumas das suas propriedades, tais como, dureza, resistência, temperatura de fusão, reatividade química, condutividade térmica, fratura e microestrutura (Bange & Gary, 2002).

Consideram-se dois tipos principais de abrasivos, os aglomerados e os revestidos. Apesar de em ambos se utilizarem resinas como aglutinante para fixar os grãos, a resina utilizada e a estrutura são relativamente diferentes. É, por esse motivo, necessário discutir as diferenças estruturais entre abrasivos aglomerados e revestidos (Pilato & Knop, 2013).

2.1.1 Abrasivos aglomerados

Os **abrasivos aglomerados** (*bonded abrasives*) são compostos tridimensionais com uma estrutura constituída por grão, aglomerante (normalmente resina) e poros, como se pode ver na Figura 2.1.

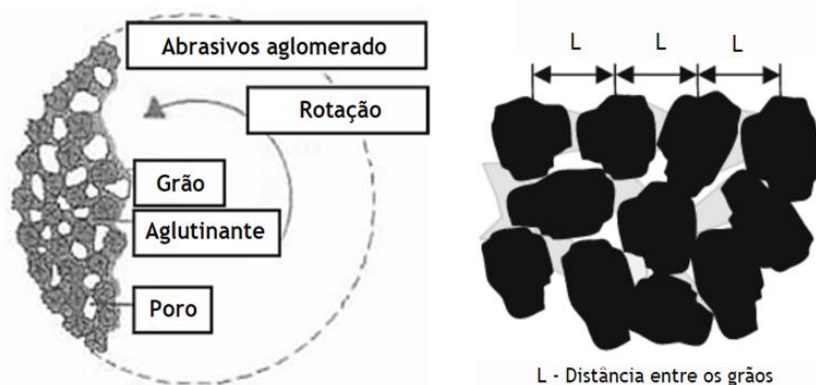


Figura 2.1 - Estrutura dos abrasivos aglomerados e vista micro da mó de desbaste.

Adaptado de Pilato e Knop (2013).

O grão proporciona o papel abrasivo, o aglomerante a ligação do grão ao substrato e os poros retiram o pó de desbaste (Pilato & Knop, 2013; Wang et al., 2017).

A presença de poros nos abrasivos é crucial, já que, perante uma ligação forte e uma renovação demasiado lenta dos grãos, os poros ficam cheios de pó de moagem, provocando uma redução da eficiência do abrasivo. Em contrapartida, se a ligação entre os grãos for demasiado fraca e existir uma substituição rápida dos grãos, o desgaste acabará por ser demasiado rápido (Pilato & Knop, 2013).

Se se optar por utilizar uma resina fenólica com resistência à abrasão e ao calor muito mais elevada do que a necessária para a aplicação em causa, a eficiência abrasiva será reduzida

e desencadeará uma renovação de grão demasiado lenta. O que acontece quando se utiliza moagens finas e leves. Em contrapartida na utilização destes abrasivos para trabalhos mais exigentes como se pretende uma maior facilidade de libertação do grão durante a utilização do abrasivo, então a resina fenólica, destes casos, deve ser de elevada resistência ao calor e força adesiva (Pilato & Knop, 2013).

2.1.2 Abrasivos revestidos

Nos **abrasivos revestidos** (*coated abrasives*), Figura 2.2, os grãos são ligados a um suporte e são constituídos por uma única camada de grãos. Neste tipo de abrasivo ao contrário do que acontece com os aglomerados, conforme se dá o desgaste do mesmo, em vez de os grãos serem substituídos por outros, estes são apenas desgastados (Pilato & Knop, 2013).

De ressaltar que neste tipo de abrasivos a distância entre os grãos é inferior à dos abrasivos revestidos, contudo em ambos essa distância é fixa.

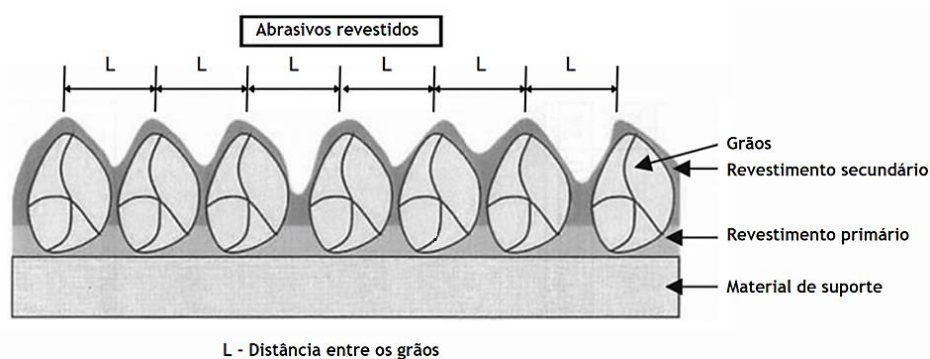


Figura 2.2 - Comparação da mó de desgaste e do abrasivo revestido em vista micro. Adaptado de Pilato e Knop (2013).

2.2 Processo de fabricação de abrasivos

Na Figura 2.3 apresenta-se o processo de fabricação de discos abrasivos ligados com resina sintética.

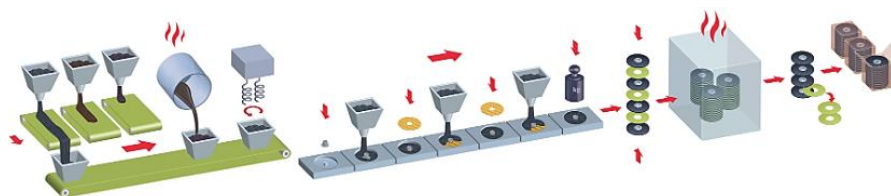


Figura 2.3 - Processo de fabricação de discos abrasivos (SiaAbrasives, s.d.).

O processo inicia-se com o tratamento da mistura do disco abrasivo, onde se faz a mistura dos grãos abrasivos, resina, materiais de enchimento e excipientes até se formar uma massa fluida. De seguida, ocorre a moldagem da mistura para produzir pré-formas. Nesta etapa faz-se o enchimento do molde de prensagem com alternância de uma mistura peneirada e uma rede de fibra e dá-se a compactação com auxílio de uma prensa hidráulica. Isto ocorre sobre um tecido de fibra de vidro que garante o suporte de grandes forças centrífugas. A

última etapa consiste no cozimento/endurecimento, onde, por fim o material é endurecido num forno com câmara que podem estar até 200 °C (SiaAbrasives, s.d).

Na Figura 2.4 apresentam-se alguns exemplos de discos produzidos nos diferentes setores da KGS DIAMOND.



Figura 2. 4 - Discos abrasivos produzidos na KGS (KGS DIAMOND, s.d.b).

2.3 Resinas fenólicas

As resinas fenólicas (*bakelite*) provêm da reação do fenol com o formaldeído na presença de catalisadores ácidos ou alcalinos (Pilato & Knop, 2013; Xu et al., 2019). Os fenóis são componentes que possuem na sua estrutura um grupo hidroxilo e um anel aromático, complementares entre si. Isto facilita a sua catalisação, em meio ácido ou básico, com formaldeído, o que leva à produção de resinas fenólicas (Pilato & Knop, 2013).

A capacidade única do fenol para reagir com o formaldeído em condições ácidas ou básicas, conduz ao surgimento de resinas novolac (em condições ácidas) ou resinas de resol (em condições básicas), como se pode verificar através da Figura 2.5.

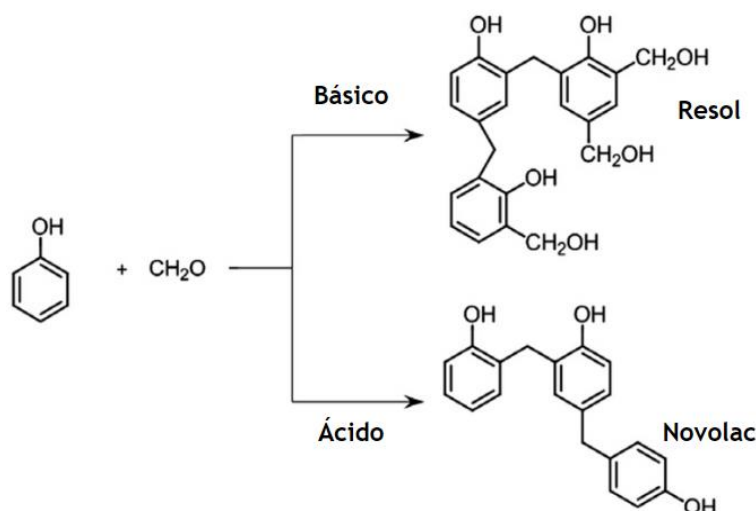


Figura 2.5 - Reação do fenol com o formaldeído e tipos de resinas fenólicas.

Adaptado de Pilato (2013).

2.3.1 Resinas Resol

As resinas resol provêm da reação do fenol com excesso de formaldeído na presença de um catalisador e calor. São resinas que curam por aumento de temperatura e que podem existir no estado líquido, sólido ou em solução (Hasini, 2023; Pilato, 2013). Possuem uma estrutura molecular tridimensional altamente reticulada por conta da presença de excesso de formaldeído, o que lhes confere uma capacidade excepcional para resistir ao calor. Tendo em conta estas características são por isso consideradas altamente resistentes ao desgaste, abrasão e a produtos químicos, motivo pelo qual são apropriadas para aplicações industriais exigentes (Hasini, 2023).

Quando estes tipos de resinas são aplicados no fabrico de lixas abrasivas, é preciso sujeitá-las a um processo de cura que difere das resol para as novolac (Ferreira, 2008).

No caso das resinas do tipo resol não é necessária a adição de um agente de cura, devido à presença de grupos hidroximetilados que se encontram ligados ao anel (Santos, 2008). Para iniciar a cura é simplesmente necessária a adição de calor (normalmente de 130 a 200 °C). A adição de calor desencadeia a transformação de oligómeros de baixo peso molecular do estado líquido para o estado sólido, devido à formação de uma rede polimérica por reação química entre os grupos reativos do sistema (Santos, 2008).

A Figura 2.6 permite visualizar as reações que ocorrem entre o fenol e o formaldeído aquando deste processo. Ou seja, numa primeira etapa dá-se a reação do formaldeído com o fenol desencadeando a formação de hidroximetilfenóis (Figura 2.6, a) e segue-se a reação dos hidroximetilfenóis com outras moléculas de hidroximetilfenóis ou fenol (Figura 2.6, b), surgindo ligações metileno entre as moléculas.

A última reação representada na Figura 2.6 c) evidencia a formação de ligações de éter metileno, que apesar de poderem ocorrer não são tão frequentes. A segunda etapa desta reação pode ocorrer a temperaturas acima de 150 °C e desencadear a libertação de formaldeído (Santos, 2008).

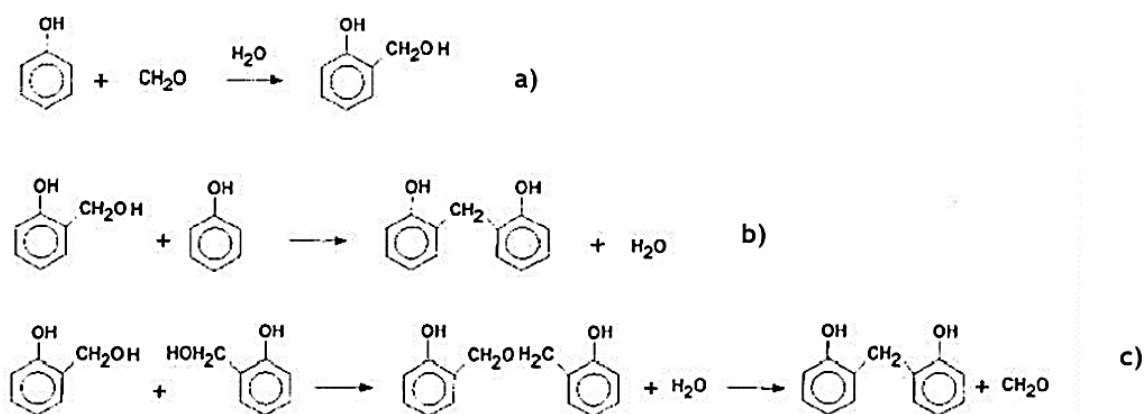


Figura 2.6 - Esquema das reações de cura na resina fenólica resol (Santos, 2008).

2.3.2 Resinas Novolac

As resinas novolac são polímeros sintéticos provenientes da reação do fenol com formaldeído numa proporção molar inferior a 1:1. A baixa presença de formaldeído impede a reticulação completa. Para tal, requerem a adição de um agente de reticulação que pode ser um agente de cura ou um endurecedor, para lhes permitir assumir uma natureza termoendurecível. Ou seja, a presença de um agente de reticulação une as cadeias poliméricas conferindo uma maior resistência e rigidez à resina após a cura (Hasini, 2023). Neste sentido, no processo de cura das resinas novolac é necessária a adição de hexametenotetramina (HMTA), que funciona como agente de reticulação, e calor. A introdução da HMTA desencadeia a formação de resinas reticuladas com sensivelmente 6% das ligações contendo nitrogénio. Apesar de existirem incertezas quanto às reações que realmente ocorrem, a sua extensão e condições, admite-se que o HMTA ao sofrer hidrólise abre o anel produzindo intermediários aminometilados que reagem com o fenol. Para além do HMTA, pode também ser feita a introdução de outros agentes de cura como melanina, uréia, resinas epóxi ou fenólicas (resol) (Santos, 2008).

2.4 História das resinas fenólicas

Apesar de atualmente os polímeros sintéticos estarem bastante presentes na indústria de polímeros, nos seus primórdios estes não possuíam interesse técnico comercial. A sua importância só foi notada em 1872 quando A. Von Baeyer obteve produtos resinosos com base em fenol e formaldeído. Em 1907, Leo H. Baekeland conseguiu desenvolver um método economicamente rentável para a resina, transformando-a por ação de calor em peças moldáveis duras e resistentes. Assim as resinas fenólicas foram aplicadas pela primeira vez industrialmente na Bakelite GmbH, na Alemanha em 1910. Ainda no mesmo ano Baekeland fundou a General Bakelite Company nos Estados Unidos (Pilato & Knop, 2013; Y. Xu et al., 2019).

Dada o facto de consistir num produto relativamente barato e altamente versátil acabou por possuir um papel bastante importante nas indústrias de construção, automóvel, elétrica e de eletrodomésticos.

Atualmente as resinas fenólicas são materiais fundamentais para aplicar em alta tecnologia e proporcionam uma alta confiabilidade perante a severidade de certas aplicações (Pilato & Knop, 2013).

2.5 Desvantagens e oportunidades de melhoria

Nos seus primórdios as resinas fenólicas ganharam um especial interesse pela sua capacidade de resistir ao ambiente e possuírem uma elevada força adesiva. Nesse sentido, tornaram-se numa primeira fase o principal adesivo da madeira. Com o decorrer do tempo esta matéria-prima começou a estender-se a outras indústrias surgindo a necessidade de aprimoramento

das suas características para que desempenhassem o seu papel da melhor forma, nas diferentes áreas. Ao serem aplicadas em novos ramos da indústria foram surgindo algumas desvantagens como a alta fragilidade, baixa resistência, forte odor durante a cura e encolhimento no decorrer do processo de cura. Nesse sentido procurou-se melhorar o seu processo de síntese, nomeadamente ao nível das suas propriedades mecânicas. Tomaram-se medidas para aumentar a tenacidade, a resistência ao calor e ainda se procurou reduzir as emissões de formaldeído (Xu et al., 2019).

2.5.1 Aumento da tenacidade

Diminuindo a fragilidade de uma resina consegue-se aumentar a sua tenacidade. O aumento da tenacidade pode ser conseguido através da adição de outros materiais, como borracha natural ou níttrica juntamente com resina termoplástica. No caso de se pretender um aumento da tenacidade sem adição de ingredientes externos, pode-se alterar a estrutura química da resina, através da esterificação de grupos hidroxilo fenólicos, ou ainda introduzindo cadeias longas de metileno, ou outro tipo de segmento que seja flexível (Xu et al., 2019).

Kaynak e Cagatay (2006) referiram no seu artigo a utilização de borracha de acrilonitrila butadieno e borracha nitrílica com 3-aminopropiltrietoxissilano com o objetivo de melhorar a tenacidade das resinas fenólicas. Foram preparadas amostras com 0,5, 1, 2 e 3 % em peso de borracha nitrílica em relação à resina fenólica e amostras com 0,5 % em peso da mesma borracha com 1, 2 e 4 % em peso de amino silano, em relação à borracha nitrílica.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a resistência à fratura da resina fenólica pura aumentou 20 % nas amostras com borracha níttrica e melhorou 50 % ao ser modificada com borracha níttrica e amino silanos juntos. A resistência à flexão da resina fenólica pura diminuiu quando adicionada borracha nitrílica, por conta da sua natureza elastómera e pela dificuldade de produção apresentada. Contudo, a adição de amino silano com borracha nitrílica elevou a resistência à flexão em 25 %, em comparação com as restantes amostras. Também em relação à resistência ao impacto as amostras de amino silano com borracha nitrílica foram mais eficazes, aumentando a resistência até 63 %, comparativamente com as amostras onde só existia borracha nitrílica, que verificou um aumento de 56 %.

Tendo em conta estes resultados, o autor pôde concluir que a tenacidade da resina fenólica é melhorada quando utilizado amino silano com borracha nitrílica. A melhor combinação foi 0,5 % em peso de borracha nitrílica com 2 % em peso de amino silano, em relação à borracha.

2.5.2 Redução da emissão de formaldeído

A grande procura pela redução de formaldeído surge da sua classificação como cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro (IARC) (Cancer Council, 2019). Nesse sentido, surgiram investigações com o propósito de encontrar a melhor alternativa para a

sua substituição. Algumas das propostas passaram pelo uso de lignina, óleo de caju, entre outros alternativos à resina fenólica modificada, que reduzissem as emissões de formaldeído e proporcionassem uma melhor proteção do meio ambiente.

A lignina, é a segunda biomassa mais abundante, e um grande substituto do fenol na síntese de resinas. No entanto, para que a sua introdução na resina fenólica seja feita com sucesso é necessário utilizar uma grande massa molar que por sua vez vai proporcionar uma baixa reatividade (Xu et al., 2019).

Zhao et al. (2015) descreveram o processo de fabricação de colas de lenhina fenol formaldeído (SEL-PF) através do processo de copolimerização gradual ternário. As condições ideais passaram por impregnar uma temperatura de 90 °C na reação que durou 1,5 h e na qual se aplicou lignina/fenol numa proporção 4:6 e NaOH com concentração de 8 % em peso. Quando era atingida uma percentagem de permuta de SEL de fenol no intervalo de 10 a 70 % em peso, as propriedades das colas estavam de acordo com a norma nacional chinesa GB/T 14732-2006. Assim, o estudo permitiu concluir que é possível substituir 70 % em peso de SEL de fenol e que a modificação fenólica aumenta a atividade da lignina e o teor de hidroxila fenólica e reduz o teor de metoxila.

2.5.3 Resistência ao calor

No decorrer de trabalhos pesados os produtos abrasivos sofrem alterações nas suas propriedades por conta da força e temperatura a que são sujeitos. Como consequência desta ação surge um maior desgaste do disco abrasivo que se reflete na redução da sua vida útil (Pilato & Knop, 2013; RISING KOVON, 2023).

O aumento da temperatura por conta da utilização do disco tende a provocar a ocorrência de grafitação nas partículas de diamante que se encontram presentes na superfície do disco. Como consequência a resistência reduz e surgem alguns danos no disco, tais como, a superfície das partículas passar a suportar a tensão interna e a de perfuração alternada e surgem rachaduras por fadiga. A velocidade de rotação dos produtos abrasivos provoca a constante agitação das partículas de diamante no agente de fusão (resina) resultando no seu desgaste e amolecimento. De igual modo, o dano causado pelo próprio agente de fusão e o calor que surge no decorrer do processo desencadeiam o amolecimento do agente de fusão. Este acontecimento provoca a redução do poder de retenção do agente de fusão e quando a velocidade de corte das partículas ultrapassa o poder de sustentação, as partículas de diamante caem (RISING KOVON, 2023).

Na literatura são inúmeros os estudos realizados com o objetivo de combater esta carência por parte da matriz que sustenta as partículas de diamante. O componente presente na matriz dos abrasivos que se responsabilizam por estes problemas são as resinas fenólicas e como tal, é sobre elas que caem todos os estudos para solucionar este problema. Na maioria, a solução passa pela introdução de diferentes aditivos ou resinas de silicone (RISING KOVON,

2023; Yan et al., 2015). Alguns exemplos de aditivos são o poliéster hiperramificado aromático (AHBP) (Liu et al., 2015), poli(dihidroxibifenilaborato) (Wang et al., 2017), metil-fenil-dimetoxi (silano) (Xu et al., 2023), promotores de adesão (Witucki, 1993), a valastonite (Zilles, 2017) e as resinas de silicone (Yan et al., 2015).

O conceito de incorporar um poliéster aromático hiperramificado (AHBP) surgiu na pesquisa de Liu et al. (2015) onde o AHBP foi sintetizado através de policondensação por fusão a partir de ácido difenólico. Este aditivo, pelo facto de possuir um elevado número de anéis de benzeno acaba por limitar a mobilidade dos segmentos da cadeia da macromolécula. O efeito do AHBP nas propriedades térmicas das resinas foi analisado através de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), Análise Térmica Gravimétrica (TGA) e Teste de Temperatura de Deformação Térmica. Os resultados permitiram verificar que a resina modificada apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) superior à dos sistemas referência, por conta da sua estrutura rígida. Os resultados permitiram verificar que a resistência ao calor das resinas fenólicas modificadas com AHBP melhora significativamente. Ou seja, verificou-se que quando introduzido um teor de 5 wt% de AHBP na resina fenólica, a temperatura de deformação térmica aumenta de 187 °C para 194 °C. Isto pode ser justificado pelo facto do AHBP possuir um grande número de grupos fenilo que podem impedir o movimento térmico da cadeia macromolecular, resultando num aumento da temperatura de deformação térmica do PR/AHBP.

Wang et al. (2017) testaram a modificação de uma resina fenólica por introdução de poli(dihidroxibifenilaborato) (PDDb) e verificaram melhorias nas propriedades térmicas do polímero. Isto ocorre devido à formação de fenilboratos formados durante a cura que tendem a bloquear partes da hidroxila fenólica inibindo a reação de decomposição térmica. A estabilidade é então melhorada na faixa dos 400 a 800 °C. Ou seja, a 400 °C dá-se a formação do trióxido de boro (B_2O_3) por conta das fraturas dos fenilboratos, desencadeando a diminuição da formação de voláteis de óxido de carbono e proporcionando o aumento do rendimento do carvão. A 800 °C o B_4C formado é benéfico para melhorar a estabilidade térmica a altas temperaturas.

A utilização de silanos para melhorar o desempenho de resinas fenólicas tem atraído a atenção de muitos investigadores por conta do seu admirável desempenho. Xu et al. (2023) investigaram este facto e verificaram que os silanos provocam o aumento da temperatura de transição vítrea bem como a condutividade térmica das resinas fenólicas. O estudo permitiu verificar um aumento de 153,3 °C para 176,7 °C da temperatura de transição vítrea, assim como um aumento de 0,21 $W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ para 0,226 $W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ na condutividade térmica. Comparando as temperaturas de transição vítrea da resina fenólica e da resina fenólica modificada com silano que foram de 60,4 °C e 80,4 °C, respetivamente, é possível verificar a afirmação anterior. As suas condutividades térmicas foram de 0,221 $W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ e

$0,235 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, respectivamente. Estes valores podem ser justificados na medida em que o silano incorporado na resina fenólica produz uma elevada quantidade de gás protetor durante o processo de pirólise, o qual auxilia no transporte do calor, conforme evapora, e produz uma barreira de reação (Xu et al., 2023).

No artigo de Witucki (1993) relata-se o desenvolvimento de silanos com funções alcoxi por conta de necessidades de aditivos que funcionassem como promotores de adesão, tivessem função de reticuladores e fossem hidrofóbicos. Estes polímeros podem ser utilizados para situações onde é necessária uma boa adesão, resistência e estabilidade a altas temperaturas. No estudo apresentado por Karle et al. (2021) foi estudado o desempenho de compósitos de epóxi com micropartículas de volastonite (CaSiO_3). As micropartículas procuram proporcionar características de reforço. A investigação passou pela observação da influência das partículas CaSiO_3 na dureza, na resistência à flexão e ao impacto. Os compósitos reforçados com um teor de micropartículas de 1-2 wt% mostraram um aumento das propriedades mecânicas quando comparados com a resina epóxi pura. Também foi realizado o estudo do comportamento térmico de ambos os compósitos, puro e reforçado com partículas. Por fim, foi feita a análise termogravimétrica (TGA), para avaliar a estabilidade térmica da mistura. Os resultados permitiram verificar que em presença de volastonite a estabilidade térmica aumentava quando comparado com o ensaio sem aditivo. A perda de massa reduziu conforme o aumento da percentagem de volastonite na amostra, ou seja, para a amostra só com resina foi de 89.7 % enquanto para a amostra com 96 % de resina e 4 % de volastonite foi de 73.6 %.

No artigo de Yan et al. (2015) foi estudada a mistura por fusão para resinas de silicone orgânico/nano Al_2O_3 e fenol-formaldeído de modo a perceber de que modo o compósito de resina modificado com nano Al_2O_3 (agente de acoplamento) resiste ao calor. Verificou-se que a presença da resina de silicone orgânico na resina de mistura forma estruturas de rede interpenetrantes que melhoram a resistência ao calor dos materiais de fenol-formaldeído. Ou seja, quando a temperatura atinge os 800°C a taxa residual de nano Al_2O_3 modificada/silicone/compósitos de resina fenólica é de aproximadamente 78,07 %.

Tendo em conta os estudos anteriormente apresentados os testes mais indicados para investigar, previamente, de que modo atuaria um disco abrasivo perante um aumento de temperatura, seriam a análise termogravimétrica (TGA), analisando a degradação da resina, e a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) através da temperatura de transição vítrea (T_g) que terá de ser a maior possível.

2.6 Silanos

Nas últimas décadas tem-se dado uma especial atenção aos silanos que funcionam como promotores de adesão, mais concretamente, os alcoxissilanos. Estes são caracterizados por

possuírem propriedades orgânicas e inorgânicas e formarem ligações duradouras entre o polímero e a superfície do substrato (Witucki, 1993).

O Silanos ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$), representados na Figura 2.7, são frequentemente utilizados em resinas fenólicas. Da sua constituição faz parte um átomo de silício (central) ligado a uma combinação de quatro grupos substituintes, os quais podem ser reativos ou não reativos (átomo representado com um X), orgânicos ou inorgânicos (Dow Chemical Company, s.d.; Goyal, 2006). O facto de serem moléculas pequenas à base de silício garante-lhes a possibilidade de penetração num substrato em grande profundidade (Dow Chemical Company, 2020). Caso contenham uma ligação silício-carbono são denominados de organossilanos (Witucki, 1993; Zilles, 2017).

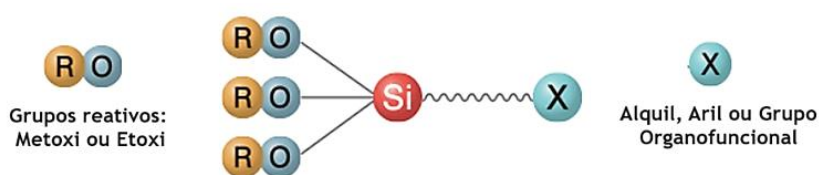


Figura 2.7 - Estrutura química de um silano. Adaptada de Shin-Etsu Silicone (s.d.).

Os organossilanos possuem pelo menos dois grupos reativos, diferentes, ligados ao silício que são os $\text{Si}(\text{OR})_3$ e o organofuncional, os quais reagem com o reforço inorgânico e com a resina, respetivamente.

Das suas características fazem parte a capacidade de ligação de materiais inorgânicos como cargas, minerais, óxidos metálicos, resinas orgânicas e metais (Goyal, 2006).

O termo “silano” é normalmente usado para um alcoxissilano organofuncional (Dow Chemical Company, 2020). Estes podem proporcionar proteção e durabilidade, uma vez que ao reagirem entre si ou com qualquer grupo hidroxilo (OH) num substrato inorgânico (geralmente contendo humidade) formam uma rede de resina de silicone (Bello, 2019; Zilles, 2017). De entre as suas funções destaca-se também a sua utilização como intermediários, produzindo, após reação, silicatos e siliconatos, o que proporciona maior resistência a manchas e melhores propriedades físicas aos produtos solúveis em água (Witucki, 1993; Zilles, 2017).

Os silanos funcionais orgânicos providenciam reações químicas na superfície, que melhoram o seu desempenho e a durabilidade dos produtos compostos. A sua maior adesão e dispersão de cargas significa que as superfícies tratadas com estes compostos apresentam maior resistência química, à água, às manchas e ainda maior capacidade de resistência aos raios UV e à abrasão (Dow Chemical Company, s.d.).

2.6.1 Funções e benefícios

Os silanos admitem o desenvolvimento de materiais que permitem uma maior fiabilidade e melhor desempenho. Estes podem operar em várias funções diferentes, tais como (Dow Chemical Company, 2020):

- **Agentes de acoplamento**

Os silanos que funcionam como agentes de acoplamento são químicos à base de silício que possuem dois tipos de reatividade (inorgânica e orgânica) na mesma molécula. Um agente deste tipo atua como uma interface entre um substrato inorgânico (por exemplo, um mineral) e um material orgânico (como um revestimento ou adesivo) proporcionando a união entre os dois materiais diferentes.

- **Promotores de adesão**

São promotores de adesão utilizados como aditivos ou primários em tintas, revestimentos, adesivos e selantes. Se utilizado o agente de acoplamento correto em qualquer uma das aplicações descritas anteriormente, poderá ser possível convertê-los num material que manterá a aderência mesmo quando sujeito a condições ambientais severas.

- **Agentes hidrofóbicos e dispersantes**

Os alcoxisilanos que possuem grupos orgânicos hidrofóbicos ligados ao silício concedem o carácter hidrofóbico a uma superfície inorgânica hidrofílica. São empregues como agentes hidrofóbicos com alta durabilidade quando aplicados na construção, pontes e pavimentos.

- **Absorvedor de humidade**

Na presença de humidade os grupos alcoxi dos silanos hidrolisam-se para que ocorra a conversão das moléculas de água em moléculas de álcool. Os organotrioxisilanos são utilizados em selantes e outras formulações sensíveis à humidade como absorvedores de água.

- **Estabilizador de silicatos**

Os estabilizadores de silicatos permitem evitar a aglomeração e precipitação de silicatos durante a utilização. São normalmente aplicados em formulações de refrigerantes de motores para estabilizar os inibidores de corrosão de silicatos.

2.6.2 Promotores de adesão

Um promotor de adesão (ou agente de acoplamento), é um produto que melhora a adesão por conta da criação de uma interação interfacial entre o revestimento e o substrato. A sua aplicação passa por revestimentos ou tratamentos de superfícies. Pode-se aumentar a adesão do revestimento ao substrato através de alterações mecânicas no substrato, por interação polar com o agente ligante ou ainda por conta da ligação química (através dos promotores de adesão). Uma outra função destes componentes é a sua aplicação como

aditivos, e nestes casos a sua aplicação ocorre quando se pretende aumentar a resistência das ligações, por reação química com ambas as fases, ou alterar a tensão superficial. Em alguns casos são até capazes de executar ambas as ações

Os organossilanos, silanos como aditivos, promotores de amida/imida, naftenatos, enaminas organofosforadas, organotitanatos e aluminatos de zinco são alguns exemplos de promotores de adesão que são usados em formulações de revestimentos orgânicos ou em tratamento de superfície (Sathyanarayana & Yaseen, 1995).

2.6.3 Reações desencadeadas pelos agentes de acoplamento

Os agentes de acoplamento podem ser usados como aditivo ou como primário. Os silanos podem ser utilizados como primário se for depositado um filme (com capacidade de adesão) diretamente no substrato. Nestas situações, para se obter a máxima eficácia, o processo pode requerer secagem em estufa seguida de lavagem do excesso de material, o que torna esta utilização de certa forma dispendiosa (Florio & Miller, 2004). No caso de ser utilizado como aditivo, o processo permite a introdução diretamente na matriz do revestimento. Espera-se que o aditivo utilizado possua uma solubilidade inicial apropriada (ou dispersibilidade) na matriz do revestimento e que proporcione, a longo prazo, uma boa estabilidade. A aplicação de silanos como aditivos conjugados com um tempo de cura apropriado assegurará a migração de uma quantidade eficaz do promotor para a interface antes do início da cura (Florio & Miller, 2004).

As reações dos silanos referidos anteriormente englobam quatro etapas.

Na Figura 2.8 encontra-se representada a primeira e segunda etapas. Ou seja, numa primeira fase ocorre a hidrólise do primeiro e segundo grupos alcoxi para formar grupos silanol, e segue-se a condensação em oligómeros (Ferreira, 2008; Sathyanarayana & Yaseen, 1995).

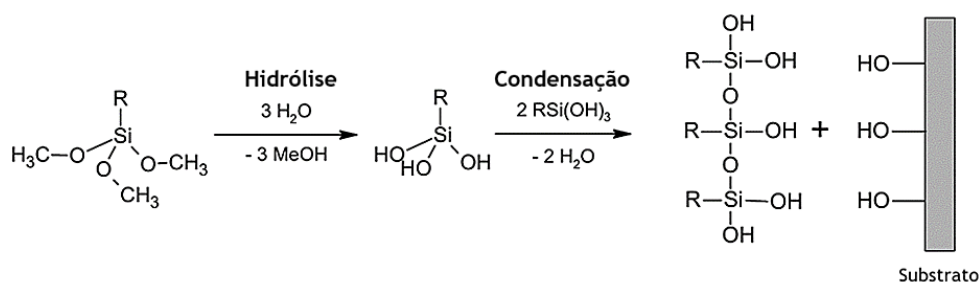


Figura 2.8 - Condensação e posterior formação de pontes de hidrogénio. Adaptado de Picard et al. (2015).

Na Figura 2.9, apresenta-se a polimerização (duas últimas etapas do processo). Acontece que após a hidrólise, os silanóis reagem juntos com o intuito de formar uma rede condensada.

Paralelamente o hidrogénio liga-se aos grupos hidroxilo da superfície do substrato para realizar a condensação cruzada. Formam-se ligações covalentes com o substrato, durante a

secagem ou cura e consequentemente ocorre a libertação de moléculas de água (Picard et al., 2015; Sathyanarayana & Yaseen, 1995).

A tendência para ocorrer a autocondensação pode ser controlada pelo uso de soluções frescas, solventes alcoólicos, diluição e seleção cuidadosa das faixas de pH (Witucki, 1993).

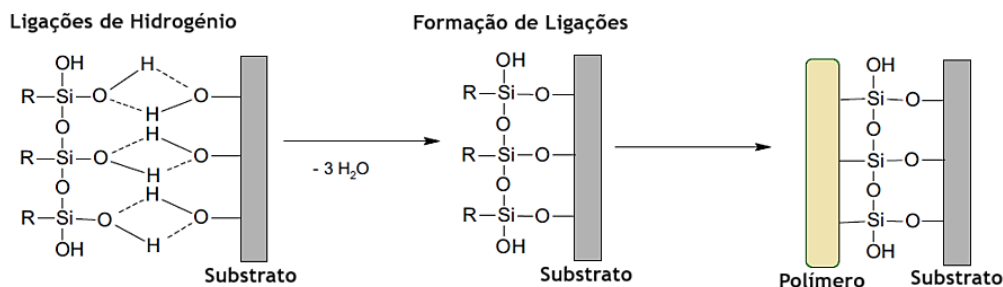


Figura 2.9 - Polimerização. Adaptado de Picard et al. (2015).

Na interface com o substrato, por norma, existe apenas uma ligação de cada silício do organosilano ao substrato. Uma cura moderada (110 °C a 15 min) deixará os grupos silanol em forma livre podendo ligar-se à camada de acabamento subsequente dando origem a uma rede polimérica interpenetrante e proporcionando uma melhor aderência (Witucki, 1993).

2.7 Volastonite

A volastonite ganhou fama nos anos de 1970-1980 por conta da sua capacidade de substituir o amianto sem que representasse perigosidade. O seu nome foi uma homenagem ao químico e físico inglês William Hyde Wollaston que descobriu os elementos ródio e paládio. Este mineral de silicato de cálcio, representado na Figura 2.10, surge naturalmente em forma de agulha quando processado de forma cuidadosa. É essa forma característica que lhe confere propriedades úteis em polímeros (nomeadamente o propileno), poliamidas e termoendurecíveis (epóxis e fenólicas).

As suas aplicações passam por funcionar como aditivos na metalurgia, cerâmicas, reforços em termoplásticos, termoendurecíveis e corrosão. A sua fórmula química é CaSiO_3 e faz parte da sua estrutura um sistema de cristais tricíclicos. O seu ponto de fusão é de 1,540 °C e possui um baixo coeficiente de expansão térmica (720 - 800 °C). A volastonite disponível no mercado normalmente está associada a outros minerais como o diopsídio, o quartzo, a granada, a calcite e a dolomite (Zilles, 2017).



Figura 2.10 - Fragmento de volastonite (Zilles, 2017).

Na Figura 2.11 é apresentada a estrutura da volastonite que se caracteriza pela presença de três unidade de tetraedros de sílica repetidos e conectados lado a lado através de uma molécula de cálcio. A alta densidade das cadeias de sílica confere a dureza ao mineral e no que diz respeito à perda por combustão, o peso dos voláteis perdidos a 1000 °C é muito reduzida para a volastonite pura. No caso do mineral comercializado, devido à presença de outros minerais, como referido anteriormente, a perda por combustão ronda os 0,5 % a 2,0 %, dependendo do teor de calcite residual (Paint & Coatings Industry, 2002).

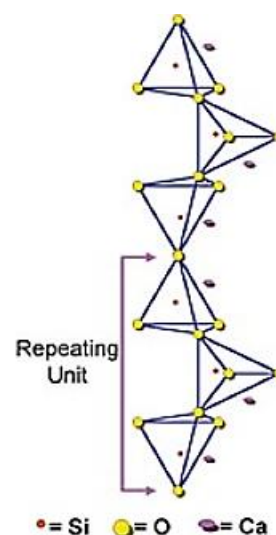


Figura 2.11 - Estrutura da volastonite. (Paint & Coatings Industry, 2002).

2.8 Silicone

O uso de substâncias à base de silicone em revestimentos tem evoluído e proporcionado a criação de fórmulas para revestimentos com características protetoras e decorativas de alto desempenho. As resinas de silicone, possuem uma excelente compatibilidade com muitas resinas orgânicas e os seus intermediários são normalmente utilizados em tintas resistentes ao calor e revestimentos industriais (Dow Chemical Company, 2024).

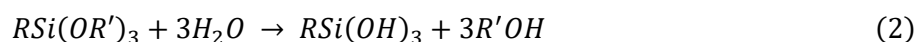
As formulações de tintas e revestimentos que incorporam resinas de silicone e intermediários de resina apresentam resistência melhorada à temperatura, humidade, corrosão, descarga elétrica e intempéries (Dow Chemical Company, 2024).

Estas resinas são polímeros compostos por uma rede de siloxano (silício-oxigénio) e com uma parte constituída por estruturas de silicato ($\text{SiO}_{4/2}$) ou silsesquioxano ($\text{R-SiO}_{3/2}$), onde R representa vários grupos orgânicos alquila ou arila (normalmente metilo ou fenilo) (Dow Chemical Company, 2024).

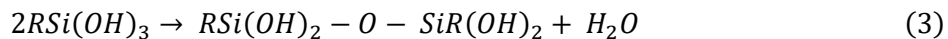
As resinas de silicone, em comparação com as orgânicas, possuem uma melhor resistência à degradação térmica e à radiação. São também conhecidas por possuírem uma durabilidade elevada, característica, que é justificada pela presença de ligações silício-oxigénio, por apresentarem transparência à luz visível e ultravioleta.

A ligação do fenilo à estrutura do silicone, permite compatibilidade orgânica, resistência e estabilidade térmica, para temperaturas moderadas de 250 °C. Já os grupos metilo permitem uma cura rápida, resistência ao choque térmico e uma baixa perda de peso a temperaturas altas (Dow Chemical Company, 2024).

Estas resinas são produzidas por hidrólise de misturas de clorossilanos ou alcoxi-silanos (Equações 1 e 2) com o intuito de formar grupos silanol muitíssimo reativos:



Ocorrendo inicialmente condensação para formar estruturas oligoméricas de siloxano (Equação 3):



Ocorre, adicionalmente, outra condensação onde se formam redes tridimensionais de siloxano.

É também possível a reação da funcionalidade silanol e alcoxi com os grupos hidroxilo das resinas orgânicas para formar resinas híbridas silicone-orgânicas.

As misturas do silicone com resinas orgânicas requerem menor adições de solvente e dependem de curas térmicas mais quentes e longas para se conseguir a copolimerização e uma cura completa (Dow Chemical Company, 2024).

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo encontra-se uma breve descrição dos materiais e técnicas de caracterização utilizadas (equipamentos e *software*).

3.1 Técnicas de caracterização

3.1.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A DSC é uma técnica que permite medir a diferença entre o fluxo de calor de uma amostra teste e uma referência, isto, em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra e a referência são sujeitas a um programa de temperaturas controlado (Pilato, 2013; Sathyanarayana & Yaseen, 1995).

Essa diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência permite que os calorímetros meçam a quantidade de energia que é absorvida ou libertada durante transições térmicas ou reações químicas (Pilato, 2013).

Os ensaios foram realizados no laboratório do departamento de investigação e desenvolvimento da empresa KGS DIAMOND Portugal e utilizou-se para esta análise o sistema de análise térmica de polímero DSC 214 (Netzsch) apresentado na Figura 3.1 a). A análise e tratamento de dados foi executada através do software Netzsch Proteus instalado no computador ligado a este equipamento.

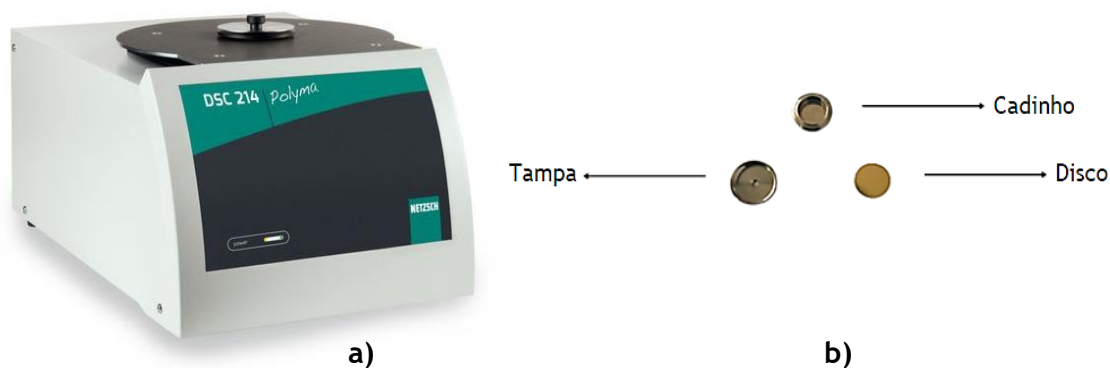


Figura 3.1 - Equipamento de DSC 214 (Netzsch) a) e cadinho de alta pressão b) (Mhaske et al., 2024).

Os ensaios foram realizados tendo em conta uma rampa de temperaturas compreendidas entre -40 e 300 °C e uma velocidade de aquecimento de 20 °C·min⁻¹. O nitrogénio foi o sistema de gás purga definido para fornecer uma atmosfera inerte para as amostras. Tendo em conta que se trata de uma resina fenólica utilizaram-se cadinhos de alta pressão (27 µL), como representado na Figura 3.1 b). Foi escolhido este tipo de cadinho porque desta forma garantimos que a água não evapora logo no início do varrimento, o que se acontecesse iria provocar sobreposição entre o pico endotérmico da água e o exotérmico da cura. Recorreu-se à utilização do cadinho de alta pressão para que o pico da água, que surge no início do varrimento, passasse para depois dos 200 °C.

As amostras utilizadas no DSC foram pesadas numa balança analítica Kern ABT120-5DNM.

3.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA é uma técnica termoanalítica que permite medir a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, de forma contínua. A amostra é aquecida ou arrefecida a uma velocidade de aquecimento ou arrefecimento constante. Permite acompanhar a perda ou ganho de massa e é utilizada para analisar a decomposição de uma amostra (Picard et al., 2015; Sathyanarayana & Yaseen, 1995).

Os ensaios foram realizados no Instituto Politécnico de Viana do Castelo (IPVC) e utilizou-se o equipamento apresentado na Figura 3.2 a) para executar os ensaios de TGA. A análise e tratamento de dados foi realizada através do software Netzsch Proteus instalado no computador ligado a este equipamento.



Figura 3.2 - Equipamento de TGA a) Cadinho de Alumina b) (Picard et al., 2015; Sathyanarayana & Yaseen, 1995).

As amostras foram analisadas utilizando um analisador termogravimétrico, STA 449 F3 Jupiter (Figura 3.2 a). A faixa de temperaturas usadas foi de 25 a 750 °C sob uma atmosfera de ar comprimido. A velocidade de aquecimento empregue foi de 10 °C·min⁻¹. Esta análise permitiu verificar de que forma ocorre a perda de massa das resinas com o aumento da temperatura e posto isto, se a estabilidade térmica é ou não melhor. Através deste equipamento foi também possível realizar uma análise de DSC em paralelo com a TGA. Na Figura 3.2 b) encontra-se representado o cadinho de Alumina utilizado nestes ensaios, com uma capacidade de 85 µL.

3.2 Matérias-Primas

Na Tabela 3.1 apresentam-se as matérias-primas utilizadas para preparar as amostras.

Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas na preparação das amostras.

Matéria-Prima	Tamanho das partículas (μm)	Pureza (%)	Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	Viscosidade ($mm^2 \cdot s^{-3}$)	Dureza
Resina Fenólica	—	—	1,23	813 - 1057 (25 °C)	—
Diamante	250	—	—	—	—
Alumina	63 até 125	99,82	3,96	—	21 $kN \cdot mm^{-2}$
Volastonite	8	—	< 1,20	—	4,5 (Escala de Mohs)
Aditivo Inorgânico 1	—	—	0.94	3 (20 °C) 2 (40 °C)	—
Aditivo Inorgânico 2	—	94,00	—	(baixa viscosidade)	—
Aditivo Inorgânico 3	—	—	—	5	—
Aditivo Inorgânico 4	—	—	—	3	—
Resina de Silicone 1	—	—	—	90 - 180 (25 °C)	—
Resina de Silicone 2	—	—	—	35 (25 °C)	—
Álcool Isopropílico	—	> 99,80	0,7862 - 0,7870 (20 °C)	—	—

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Ensaios

Na Tabela 3.2 são apresentadas todas as amostras que serviram de base no presente trabalho assim como a respetiva descrição e sigla.

Prepararam-se as amostras dos ensaios 1 e 2, para comparação de resultados, com resina e resina juntamente com os aditivos base, respetivamente. Os aditivos base, referem toda a carga colocada na matriz da resina que não se relaciona com os aditivos a testar e que faz parte do processo normal da produção de abrasivos, como por exemplo, o diamante. O ensaio 1 serviu de comparação para todos os resultados, uma vez que nesta não foi introduzido qualquer tipo de aditivo que pudesse desencadear a alteração da resistência térmica. O

ensaio 2 teve por finalidade, verificar se há influência por parte dos aditivos base nas amostras produzidas.

Em todas as formulações procurou-se manter as percentagens de aditivos base e resina, alterando-se unicamente as percentagens dos aditivos a testar.

De ressaltar que o ensaio 3 funciona como um padrão, uma vez que consiste na mistura já utilizada pela empresa.

As percentagens base da resina fenólica, aditivos, alumina e volastonite (ensaios 1, 2, 3 e 4) não são indicadas, uma vez que são consideradas confidenciais pela empresa. São simplesmente indicadas as percentagens adicionadas acima dessas.

Tabela 3.2 - Descrição das amostras utilizadas.

Ensaio	Composição	Amostra
1	Resina Fenólica	RF_ref
2	Resina Fenólica + Aditivos base	RF
3	RF + Alumina	RF_AL
4	RF + Volastonite	RF_V
5	RF + Alumina + Aditivo inorgânico 1 (1 %)	RF_AL_AI1_1
6	RF + Alumina (+ 80 %) + Aditivo inorgânico 1 (1 %)	RF_AL_AI1_2
7	RF + Alumina (+ 80 %) + Aditivo inorgânico 2 e 3 na proporção de 90:10 (2 %)	RF_AL_AI2,3_1
8	RF + Alumina (+ 80 %) + Aditivo inorgânico 2 e 4 na proporção de 90:10 (2 %)	RF_AL_AI2,4_1
9	RF + Alumina (+ 100 %) + Aditivo inorgânico 2 e 3 na proporção de 90:10 (5 %)	RF_AL_AI2,3_2
10	RF + Alumina (+ 100 %) + Aditivo inorgânico 2 e 3 na proporção de 90:10 (5 %)	RF_AL_AI2,4_2
11	RF + Alumina + Aditivo inorgânico 2 (2 %)	RF_AL_AI2
12	RF + Alumina + Aditivo inorgânico 3 (2 %)	RF_AL_AI3
13	RF + Alumina + Aditivo inorgânico 4 (2 %)	RF_AL_AI4
14	RF + Alumina + Resina Silicone 1	RF_AL_RS1
15	RF + Alumina + Resina Silicone 2	RF_AL_RS2

3.3.2 Preparação das amostras 11, 12 e 13

As amostras 11, 12 e 13 foram preparadas utilizando os aditivos inorgânicos 2, 3 e 4, respetivamente. Na preparação de cada amostra, começou-se por fazer a mistura do aditivo com isopropanol. O isopropanol funcionou como um solvente do silano para que dessa forma se conseguisse espalhar os 2 % de silano muito mais eficazmente e homogeneamente por todos os pós (diamante e outros aditivos) que se encontravam numa percentagem muito superior. Caso se tivesse adicionado os 2 % de silano diretamente à mistura não poderíamos garantir que todos os sólidos estavam envoltos pelo silano. Depois da mistura com os pós fez-se uma filtração a vácuo da pré-amostra, para a qual se utilizou uma bomba de vácuo (KNF NEUBERGER). No final, procedeu-se à secagem da amostra no forno a 50 °C e posteriormente adicionou-se à resina fenólica.

3.3.3 Preparação de amostras ensaiadas em DSC e TGA

A produção das amostras que foram analisadas foi feita com base no processo de *coating*. Estas, foram sujeitas a uma pré-cura de 30 min a 50 °C seguida de uma cura de 2h30 a 120 °C.

A cura é feita em duas etapas para garantir que ocorre a policondensação. A não aplicação de uma pré-cura nas amostras, iria provocar uma policondensação de forma mais acentuada na parte superficial da amostra, por conta da subida drástica de temperatura até 120 °C. Como resultado, a água presente nas camadas interiores acabaria por ficar retida, não se tendo aplicado uma cura total.

As amostras resultantes do processo de cura apresentavam-se no estado sólido sob a forma de painéis, como representado na Figura 3.3. Uma vez que se pretendia realizar as análises por DSC e TGA houve, portanto, a necessidade de converter as amostras em pó. Este processo foi realizado com o auxílio de um bisturi ou lâmina e procurou-se ter o máximo cuidado para não recolher fragmentos do substrato quando se retiraram os pellets. Uma vez que os fragmentos resultantes possuíam grande granulometria foi ainda necessária a utilização de um almofariz para moer a amostra até que esta se apresentasse em forma de pó.

Com o auxílio de uma balança analítica, Kern ABT120-5DNM ($\pm 0,00001$ g) pesaram-se todas as peças do cadinho de alta pressão e amostras com massas semelhantes, que para o caso do DSC se encontravam no intervalo de 5 a 10 mg.



Figura 3.3 - Preparação de amostras para utilizar na DSC e TGA.

O pó foi transferido para o cadinho com auxílio de uma espátula e teve-se em atenção ao colocar a amostra, para que esta ficasse a cobrir uniformemente o fundo do recipiente, maximizando a área de contacto e fornecendo melhores resultados. Depois de montado o cadinho de alta pressão e prensado, para o selar, este foi colocado no forno do DSC junto com o cadinho de referência. Teve-se em atenção em colocá-los no centro do forno para que o fluxo de calor se distribuisse de igual modo.

Posteriormente à colocação dos cadinhos definiu-se o programa de temperatura a ser aplicado e foi iniciada a análise de DSC.

O ensaio de TGA seguiu um procedimento semelhante ao descrito anteriormente, com a particularidade de a amostra ser introduzida num cadinho aberto. No caso dos ensaios efetuados foram colocadas quantidades de amostra superiores, no intervalo de 50 a 100 mg. Decidiu-se utilizar quantidades superiores, uma vez que, depois de feitos os testes, para a mesma amostra, com 10 mg e 89 mg se constatou que quanto maior a quantidade de amostra utilizada, maior a capacidade de fornecimento de pormenores na degradação das amostras. Os resultados destes testes encontram-se no Apêndice A.

3.3.4 Testes de desempenho

Os ensaios de performance foram realizados com discos de dois tipos, os K-locks e Telum CH representados na Figura 3.4 a) e b), respetivamente. Para obter estes discos foi necessário, primeiramente, polir as amostras presentes nos painéis, para garantir que apresentavam uma superfície homogênea, e de seguida foram cortados nas formas apresentadas na Figura 3.4. Os diâmetros definidos foram de 50 mm para os K-locks e de 75 mm com um orifício de 15 mm para os Telum CH.

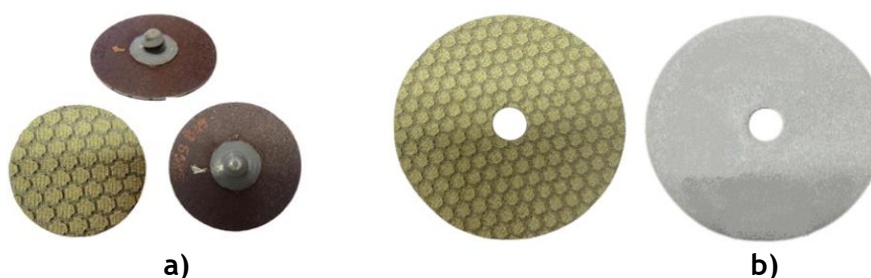


Figura 3.4 - Discos abrasivos utilizados nos testes de performance. a) K-lock b) Telum CH.

Os discos apresentados são utilizados industrialmente em condições de trabalho secas ou húmidas, contudo o tipo de superfície em que são aplicados tende a ser diferente.

Os abrasivos do género *K-lock* são discos diamantados flexíveis que possuem um componente de fixação com rosca, que permite uma fixação firme do disco ao equipamento utilizado. Esta característica provoca uma maior rigidez por parte do disco, sendo por isso aconselhada a sua utilização em superfícies planas e arestas retas. As principais aplicações passam por revestimentos duros, onde os materiais podem consistir em pedra, metais duros, cerâmica, vidro e compósitos (KGS DIAMOND, s.d.c).

O Telum CH foi criado especialmente para retificação e polimentos que requerem precisão em materiais extremamente duros, como os empregues na indústria de pulverização térmica (KGS DIAMOND, s.d.c).

Os testes de performance foram executados com o auxílio de um braço robótico, como o representado na Figura 3.5 a). Este equipamento permitiu garantir a uniformidade da pressão aplicada na superfície de um material sintético denominado de porcelanato ultracompacto (Dekton™), no caso dos ensaios com K-locks e da pedra mármore para os discos Telum CH.

Para cada amostra realizada com K-locks foi utilizado um adaptador como o apresentado na Figura 3.5 b). Neste caso, foi aplicada uma velocidade de $75 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ numa superfície de $3,75 \text{ dm}^2$. Realizaram-se ensaios de 10 ciclos cada e procurou-se aplicar uma força de 20 e 40 N. Antes de se iniciar cada ensaio pesou-se o disco com o auxílio de uma balança de precisão KERN ($\pm 0,01 \text{ g}$). Entre ciclos mediu-se a temperatura em três pontos diferentes do disco com um termómetro de infravermelho Pros'Kit MT-4612 (-50 a $580 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e fez-se posteriormente uma média. No final, pesou-se novamente o disco, para averiguar a massa perdida, e fez-se a média das temperaturas de todos os ciclos para obter uma média de temperaturas para o ensaio ($\bar{T}$). Com esta análise seria possível perceber de que forma a temperatura resultante da pressão tem influência no disco a analisar.

Para os discos do género Telum CH utilizou-se uma rebarbadora Bosch PWS 750 - 125 com 12500 rpm. Nestes ensaios realizados a 50 N aplicou-se uma velocidade de 11000 rpm numa superfície de $7,8 \text{ dm}^2$. Tal como nos ensaios anteriores, foram realizados, para cada amostra, ensaios de 10 ciclos cada. Procurou-se aplicar uma força de 50 N e para todos os testes, entre cada ciclo, fez-se a pesagem do disco e da pedra utilizada, no início e fim dos ensaios, para posteriormente calcular o rácio (perda de massa da pedra a dividir pela perda de massa do disco). O cálculo do rácio permite perceber qual o maior rácio, que corresponderá à maior perda de massa por parte da pedra e menor perda por parte do disco. No que diz respeito à medição da temperatura, o procedimento foi similar ao referido para os discos K-locks.

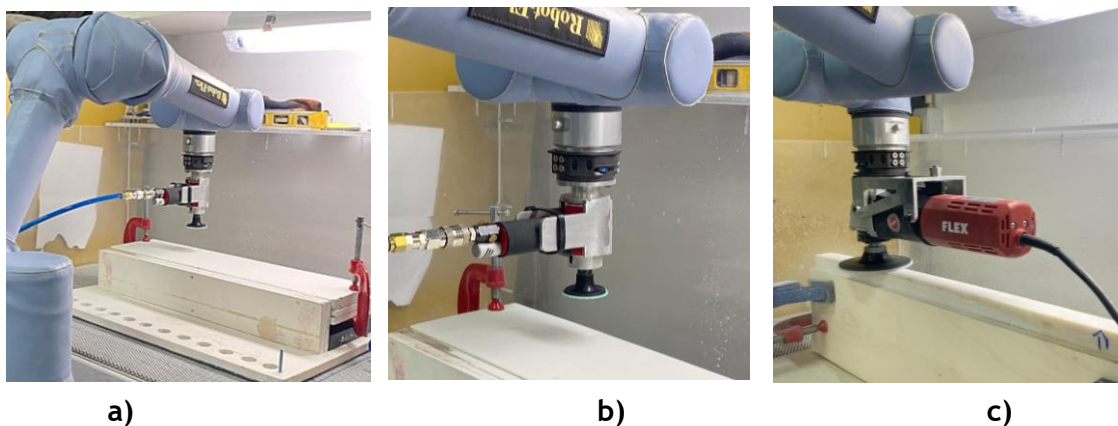


Figura 3.5 - Braço Robótico a) Adaptador para K-locks b) Adaptador para Telum CH c).

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo, são analisados e discutidos os resultados de TGA e DSC obtidos a partir dos ensaios que passaram pela combinação da resina fenólica com diamante e diferentes aditivos.

São também exibidos os resultados dos testes de performance, que permitem, de maneira prática e tendo em conta diferentes aplicações, determinar qual a formulação que melhor se adequa a cada tipo de disco.

4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 4.1, apresentam-se os resultados obtidos por análise termogravimétrica (TGA) para a amostra RF. Este género de gráfico permite analisar a perda de massa (linha a cheio) e a primeira derivada da perda de massa (linha a tracejado), que permite observar com maior detalhe as mudanças de massa que ocorrem com o aumento de temperatura.

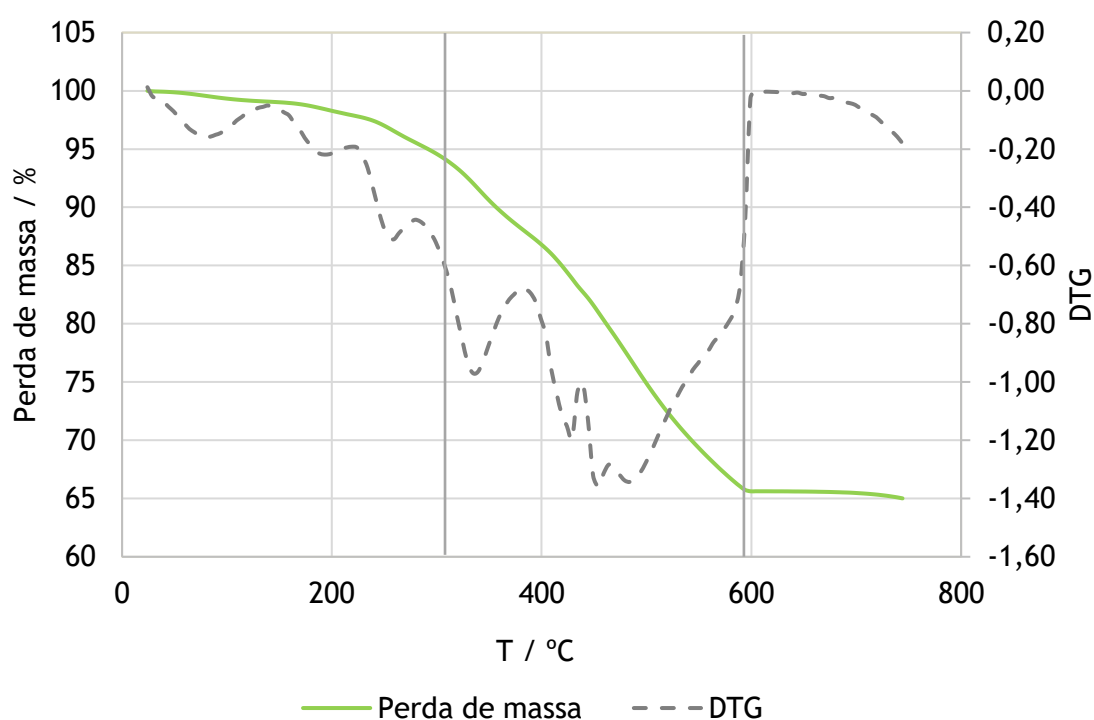


Figura 4.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) para a amostra RF em atmosfera de ar comprimido.

Os resultados cedidos pela Análise Termogravimétrica para o caso da amostra RF, servem a título de exemplo para analisar as três etapas distintas nas quais um gráfico de TGA com base em resina fenólica pode ser dividido, segundo Pilano e Knopp (2013). Apesar do artigo se referir a uma TGA em atmosfera de azoto, acontecimentos equivalentes poderão ocorrer em atmosfera de ar comprimido, acrescentando-se, no entanto, a existência de reações de oxidação em todo o intervalo de temperaturas.

A primeira etapa ocorre no intervalo de 25,0 a 304,5 °C. A derivada termogravimétrica (DTG) das amostras permite verificar a ocorrência de dois picos iniciais. O primeiro pico, a 100 °C, sugere a ocorrência de evaporação de água, enquanto o segundo pico aponta para a ebulição do fenol, já que segundo a literatura ocorre por volta dos 181,7 °C (eCycle, 2023; Zárate et al., 2007).

A segunda etapa, que surge no intervalo de 304,5 a 588,8 °C, caracteriza-se por uma perda abrupta de massa que é nitidamente proveniente de dois processos de degradação distintos. Presume-se que possivelmente resulta da formação de produtos como CO, CO₂, benzaldeído e fenol, derivados da cisão da cadeia. Assume-se que a maior degradação do polímero ocorre nesta faixa de temperaturas.

A temperaturas superiores a 588,8 °C, ocorre a desidratação da amostra e formam-se redes poliaromáticas que permanecem estáveis (eCycle, 2023; Zárate et al., 2007). Apesar de não ser habitual se verificar uma estabilização para valores de perda de massa tão elevados, em ensaios em atmosfera de ar comprimido, este comportamento está de acordo com o artigo de Kawamoto et al. (2010). Neste, a massa residual de 65 % também foi obtida em condições atmosféricas equivalentes de TGA. O artigo refere a presença de boro como modificador da resina, que proporciona resistência à oxidação, causando um efeito estabilizador a 65 %. Supõem-se que a resina utilizada nos ensaios poderá ser quimicamente modificada com boro ou com outro componente, o que justifica a sua estabilização à oxidação para valores tão elevados.

Tendo em conta que a gama de trabalho dos discos ronda o intervalo de temperaturas de 20 a 210 °C, considerou-se que seria mais interessante estudar o que ocorre na gama de temperaturas utilizadas nos testes de desempenho. Teve-se em conta esta faixa de temperaturas por conta da experiência da empresa, que procura constantemente realizar testes rigorosos e em condições extremas nos discos abrasivos.

Neste sentido, apresenta-se na Figura 4.2 os resultados obtidos nesta gama de valores.

Os resultados obtidos no intervalo de temperaturas de 20 a 750 °C, definido no equipamento de TGA, encontra-se na Figura B.1 do Anexo B.

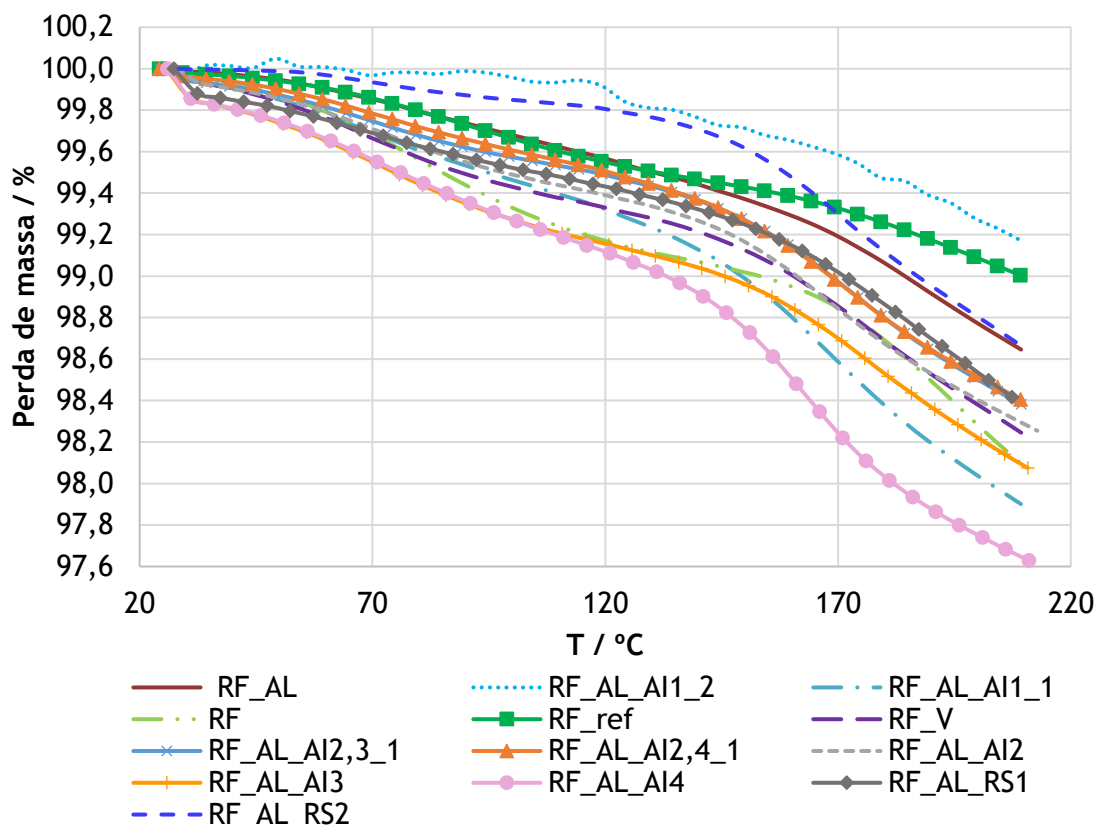


Figura 4.2 - Análise Termogravimétrica (TGA) para as amostras que possuem na sua base alumina ou volastonite para uma gama de temperaturas de 20 a 210 °C.

As perdas de massa observadas para as diferentes amostras, na gama de temperaturas considerada, são relativamente pequenas (na maioria inferiores a 2 %) e semelhantes entre si. Isto torna difíceis quaisquer comparações, tendo em conta a inevitável variabilidade experimental.

Pode-se, no entanto, salientar que a amostra RF_AL_AI4 foi a que apresentou o pior comportamento, uma perda de massa de 2,2 % a 200 °C. Neste sentido, e segundo este método, pode-se considerar que a formulação que a constitui, não é a mais adequada para proporcionar um aumento de resistência térmica.

Também a amostra RF_AL_AI1_2 se destaca, contudo, pela sua baixa perda de massa. Avaliando novamente a 200 °C a perda de massa, verifica-se um valor de aproximadamente 1 %.

Curiosamente, a amostra RF apresentou um dos piores comportamentos, mesmo em comparação com a amostra RF_ref. Uma justificação plausível para este caso, prende-se com o facto de, na amostra onde só se encontrava presente resina fenólica (RF_ref), existir uma estrutura tridimensional bem definida. Já a amostra RF possui na sua composição resina e diamante e por conta disso, estima-se que terá sido a presença de diamante a causa do aumento da perda de massa. As partículas de diamante, dispersas pela rede tridimensional da resina terão facilitado a condução do calor até ao interior da partícula, de forma mais fácil e rápida, facilitando a degradação da amostra. Comparativamente com as restantes

amostras, a RF poderá continuar a ser a que sofre uma maior degradação, já que todas as amostras que restam possuem na sua composição um promotor de adesão ou uma resina de silicone que proporcionam um aumento da adesão entre os diferentes materiais ou que podem de forma secundária, por si só, melhorar a estabilidade térmica.

As amostras RF_AL_AI2,3_2 e RF_AL_AI2,4_2 não foram consideradas para os ensaios de TGA, nem para nenhum dos ensaios que se seguiram, por conta das deformações que apresentaram ao preparar a amostra para análise.

Esta formulação surgiu depois de testadas as amostras RF_AL_AI2,3_1 e RF_AL_AI2,4_1 com 2 % de aditivos, onde se ponderou realizar uma nova formulação (RF_AL_AI2,3_2 e RF_AL_AI2,4_2), com uma percentagem de 5 %. Tencionava-se perceber o que aconteceria dentro do intervalo de valores permitido para adição de aditivos.

Assim como apresentado na Figura 4.3, verificou-se que a amostra resultante apresentava, nos pellets, concavidades de dimensões superiores ao normal.

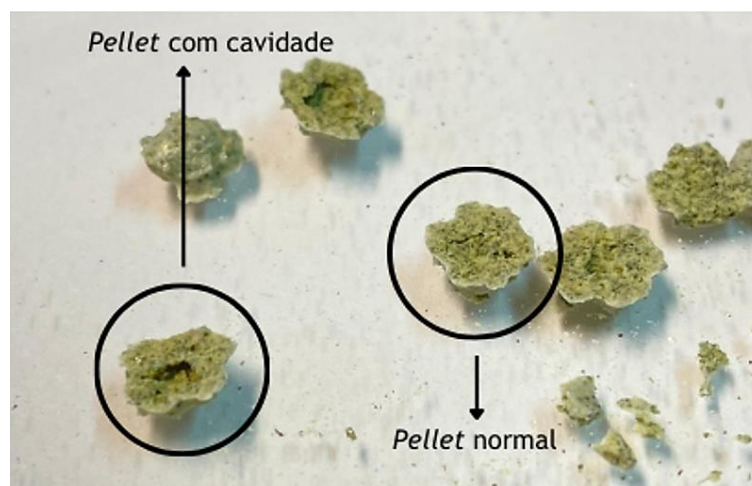


Figura 4.3 - Amostras RF_AL_AI2,3_2 e RF_AL_AI2,4_2.

Uma hipótese aceitável para este evento prende-se com o facto de poderem ter ficado retidas na resina certas quantidades de gases, tais como, metanol, etanol (proveniente da reação com a resina) e água, por conta da elevada viscosidade da resina. A presença destas cavidades invalidou este teste com 5 % de aditivos.

Nas curvas de TGA a perda de massa pode ser analisada tendo em conta duas temperaturas principais: T_i (temperatura de início da degradação) e T_f (temperatura final da degradação). A temperatura T_i corresponde ao início do evento de degradação, isto é, o momento em que a amostra deixou de ser estável termicamente e iniciou a perda de voláteis. Já a T_f , consiste na temperatura à qual se atingiu o valor máximo de degradação, ou seja, o final da reação (Pereira, 2013).

Para se determinar estes dois pontos pode-se recorrer ao método da extrapolação das linhas de base e da linha de inflexão na perda de massa (aplicado automaticamente pelo *software* do equipamento).

Os dados da Tabela 4.1 exibem as temperaturas de início e fim estimados pelo software Proteus Analysis

Tabela 4.1 - Temperaturas de início (T_i) e de fim (T_f) de decomposição das amostras.

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)
RF_ref	278,6	602,0
RF	304,5	588,8
RF_AL	370,3	511,5
RF_V	327,7	485,2
RF_AL_AI1_1	350,2	508,7
RF_AL_AI1_2	375,1	522,7
RF_AL_AI2,3_1	333,6	491,6
RF_AL_AI2,4_1	341,0	505,4
RF_AL_AI2,3_2	—	—
RF_AL_AI2,4_2	—	—
RF_AL_AI2	339,8	507,0
RF_AL_AI3	338,2	525,0
RF_AL_AI4	350,5	521,7
RF_AL_RS1	333,7	526,2
RF_AL_RS2	327,3	463,5

A análise da Tabela 4.1 permite verificar que as temperaturas de início e fim de degradação não são muito coerentes com o observado no gráfico da Figura 4.2.

Esta gama de temperaturas não foi tida em conta anteriormente na Figura 4.2, uma vez que, como referido anteriormente, se procurou analisar unicamente a gama de temperaturas de trabalho. Contudo, esperava-se que as temperaturas de início e fim de degradação pudessem fornecer informações mais precisas sobre as amostras. Verificou-se, no entanto, a não coerência por parte de certos resultados.

Apesar da amostra RF_ref se apresentar graficamente (Figura 4.2) como a menor perda de massa de (1 % a 200 °C), segundo os dados da Tabela 4.1 é a amostra RF_ref a primeira a iniciar o processo de degradação.

De igual modo a amostra RF_AL_AI4, encontra-se incoerente com os resultados gráficos analisados anteriormente. Na análise da curva da Figura 4.2, a amostra apresentava a maior perda de massa, mas tendo em conta os resultados da Tabela 4.1, a degradação começa a 350,5 °C, o terceiro valor mais alto verificado.

No entanto, no que se refere à amostra RF_AL_AI1_2, conforme observado anteriormente, também aqui é a que apresenta o melhor desempenho. O seu início de degradação é o mais tardio, começando a 375,1 °C.

O método de análise por TGA (Figura 4.2 e Tabela 4.1) permitiram perceber que não é possível retirar conclusões definitivas sobre quais amostras sofrem uma maior perda de massa. Os resultados são contraditórios dependendo da forma como se analisam e como tal esta poderá não ter sido a técnica de análise mais adequada para analisar a degradação das amostras.

4.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Com a intenção de averiguar se a modificação da formulação provocava uma alteração na temperatura de transição vítrea (Tg), foram realizados ensaios de DSC.

Experimentalmente, foi efetuado um DSC em atmosfera de azoto e outro em ar comprimido (realizado pelo equipamento de TGA).

Na Figura C.1 do Apêndice C apresentam-se os resultados obtidos na presença de uma atmosfera em ar comprimido. Estes dados exibem a oxidação da amostra, ou seja, a destruição da resina, por conta da reação com o ar. Apesar de se ter feito o teste de DSC em ar comprimido, não se considerou necessário apresentar e analisar os resultados, uma vez que, a oxidação da resina iria encobrir o valor da temperatura de transição vítrea (Tg). Os ensaios em atmosfera de azoto apesar de serem mais indicados para analisar a Tg, não permitiram localizá-la. A Tg deveria apresentar-se como um desvio da linha de base no sentido endotérmico no intervalo de 70 a 250 °C. Uma possível justificação para a sua ausência, estima-se que será a elevada reticulação apresentada pelas resinas fenólicas após o processo de cura (Bello, 2019).

Na Figura 4.4 apresenta-se o DSC (segunda rampa de aquecimento) realizado em atmosfera de azoto. Neste teste foi feito um primeiro aquecimento (Figura C.2, Apêndice C) para eliminar a história térmica do material e terminar a cura, caso esta ainda não estivesse completa. Nesse sentido, não se considerou relevante a sua análise.

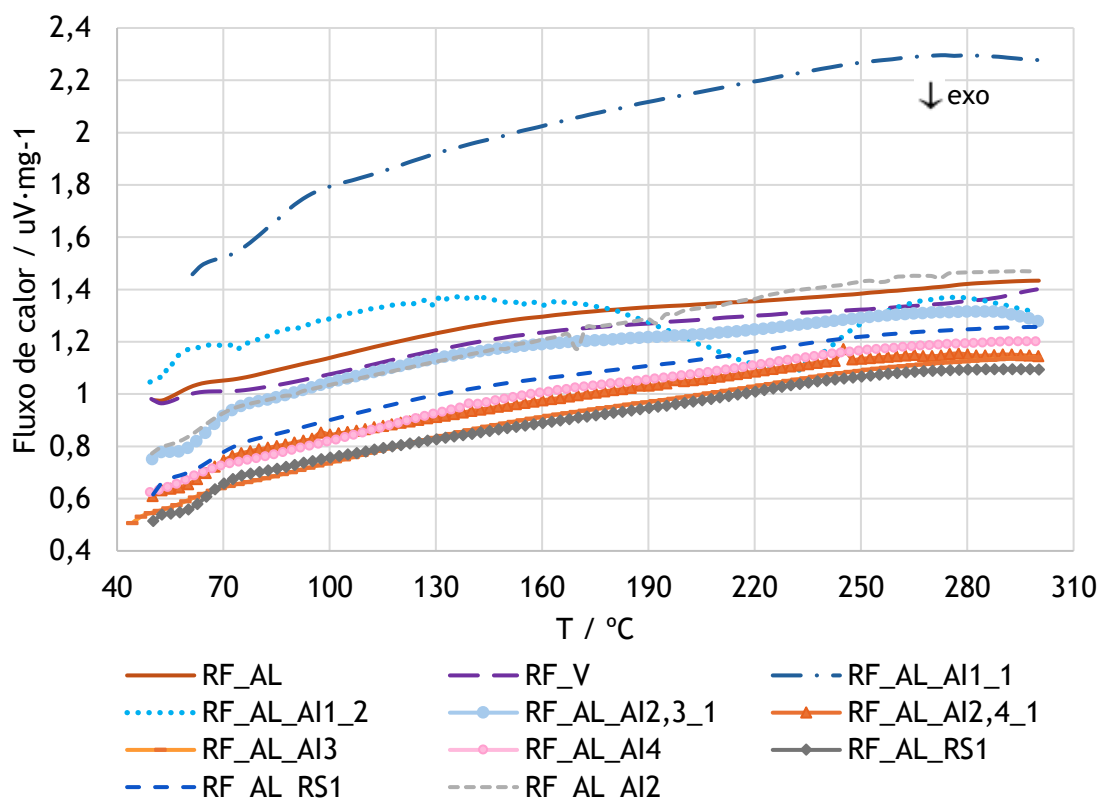


Figura 4.4 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) na presença de azoto (segunda rampa de aquecimento).

Assim como se pode aferir analisando o gráfico da Figura 4.4, na gama de temperaturas de 70 a 250 °C não foi detetado nenhum evento identificável como uma transição vítrea.

4.3 Teste de desempenho

A durabilidade e o desempenho dos discos abrasivos podem ser influenciadas pela sua formulação. É, portanto, fundamental verificar o seu desempenho nas que serão as condições normais de utilização. Nesse sentido, foram feitos vários ensaios de desempenho, onde se procurou replicar as condições reais de uso dos discos. Utilizaram-se diferentes pressões durante os testes, pois diferentes pressões desencadeiam diferentes temperaturas. Assim seria possível verificar de que forma o disco reage a nível de desgaste e do efeito na superfície onde está a ser aplicado.

4.3.1 Testes com K-locks

Os testes realizados foram feitos para os K-locks a pressões de 20 e 40 N. Na Tabela 4.2 apresenta-se a temperatura média ($\bar{T}$), a massa de disco perdida (m_{dp}) e o estado do disco após 10 ciclos.

Tabela 4.2 - Resultados dos testes de performance realizados aos K-locks a 20 N e 40 N.

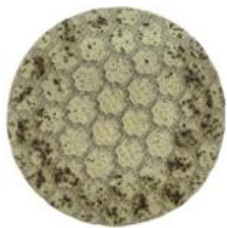
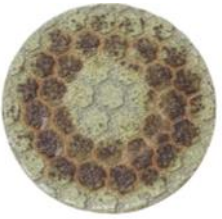
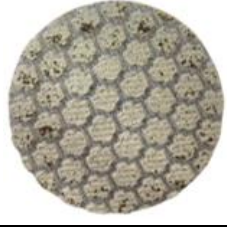
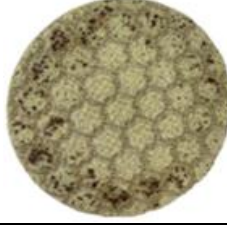
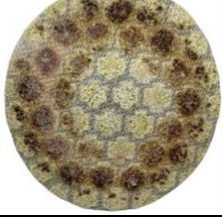
	20N			40N		
Amostra	$\bar{T}$ (°C)	m_{dp} (g)	10º ciclo	$\bar{T}$ (°C)	m_{dp} (g)	10º ciclo
RF_V	62,4	0,2		123,8	0,8	
RF_AI	76,0	0,2		123,1	0,5	
RF_AL_AI1_1	59,5	0,2		126,9	0,6	
RF_AL_AI1_2	77,7	0,3		120,9	1,0	
RF_AL_AI2,3	80,2	0,5		132,9	1,5	
RF_AL_AI2,4	84,6	0,4		107,2	1,2	

Tabela 4.2 - Resultados dos testes de performance realizados aos K-locks a 20 N e 40 N (continuação).

	20N			40N		
Amostra	$\bar{T}$ (°C)	m_{dp} (g)	Amostra	$\bar{T}$ (°C)	m_{dp} (g)	Amostra
RF_AL_AI2	104,9	0,2		132,8	0,7	
RF_AL_AI3	100,5	0,2		130,2	0,5	
RF_AL_AI4	99,1	0,2		125,2	0,4	
RF_AL_RS1	70,1	0,6		100,9	1,7	
RF_AL_RS2	81,3	0,2		111,9	1,1	

Uma vez que o pretendido num disco abrasivo é aumentar a sua capacidade de resistência térmica, então, o melhor, será aquele que atingiu uma menor temperatura e um menor desgaste de disco.

¹ Ensaio onde só foi possível realizar 4 ciclos.

Posto isto, a primeira análise poderia passar por descartar as amostras que provocassem tingimento da pedra ao queimar o disco, contudo, isso não se verificou em nenhum dos ensaios realizados.

Os primeiros ensaios foram realizados a 20 N, tendo-se elevado a temperatura dos discos a valores no intervalo de 59,5 a 104,9 °C. Visualmente, como se pode verificar pelas figuras apresentadas na Tabela 4.2, o desgaste causado nos discos foi mínimo, apesar de já ser possível verificar que as amostras RF_AL_AI2 e RF_AL_AI3 apresentavam a sua superfície mais queimada. Seguiram-se os ensaios a 40 N onde se atingiram temperaturas de 100,9 a 132,9 °C e que tiveram efeitos muito mais devastadores nos abrasivos.

A amostra RF_AL_RS1 destacou-se de entre as outras por conta das cavidades presentes nos pellets e que ficaram expostas no ensaio com resina de silicone na sua composição, 20 N. No ensaio a 40 N não é tão fácil visualizar essas cavidades, contudo, verificou-se um desgaste de tal forma elevado que, ao final de 3 ciclos, o disco já se encontrava sem pellets, como se pode verificar na Figura 4.5. O 4º ciclo foi decisivo para o disco que, por falta de pellets, acabou por se separar do encaixe.

Uma possível explicação para o aspeto do abrasivo no ensaio a 20 N, pode, possivelmente, estar relacionado com a formação de voláteis que ficaram retidos na amostra, tal como se tinha verificado, anteriormente, nas amostras RF_AL_AI2,3_2 e RF_AL_AI2,4_2. Acontece que, para esta amostra, não se conseguiu detetar essa anomalia antes dos ensaios de desempenho. Posto isto, este disco não foi considerado para posterior análise.

No que diz respeito à análise dos restantes resultados teve-se em conta a procura pelo disco com a menor massa perdida e uma menor temperatura atingida. Desta forma, garante-se que o disco não perde uma grande percentagem de massa e não armazena grandes quantidade de energia, daí apresentar uma menor temperatura média.

As amostras RF_AL_AI1_2, RF_AL_AI2,3 e RF_AL_AI2,4 e RF_AL_RS2 foram as que perderam uma maior massa (1,0, 1,5, 1,2, 1,1 g, respetivamente). Analisando o aspeto final dos discos mencionados é possível verificar que os pellets desapareceram em certas zonas.

Com um menor desgaste destacaram-se as amostras RF_AL, RF_AL_AI3 e RF_AL_AI4, onde a perda de massa foi de 0,5, 0,5 e 0,4 g, respetivamente. A temperatura observada foi de 123,1 °C para a amostra RF_AL, 130,2 °C para a RF_AL_AI3 e 125,2 °C para a RF_AL_AI4. Avaliando os dados de forma mais detalhada e excluindo antecipadamente a amostra RF_AL_AI3, devido à sua temperatura elevada em comparação com as outras, surge uma leve hesitação em destacar uma das restantes amostras como a mais indicada para esta aplicação.



Figura 4.5 - Aspeto do disco da amostra RF_AL_RS1 no 3º ciclo do ensaio.

Numa observação mais aprofundada dos resultados verificou-se que a diferença de massa entre as duas amostras é de 0,1 g o que não é significativo. Assim considera-se a amostra RF_AL a mais indicada para os K-locks, por conta da sua menor temperatura (123,1 °C). De qualquer forma, não se excluiu por completo a RF_AL_AI4 que também apresentou um grande desempenho e uma prestação muito semelhante à RF_AL.

4.3.2 Testes com Telum CH

Na Tabela 4.3 apresenta-se a temperatura média ($\bar{T}$), o rácio da perda de massa da pedra pela perda de massa do disco, calculado segundo a fórmula apresentada no Apêndice D e o estado do disco após 10 ciclos.

Estes valores foram obtidos para os ensaios realizados com o disco Telum CH à pressão de 50 N.

Tabela 4.3 - Resultados dos testes de desempenho realizados para o Telum CH à pressão de 50 N.

	$\bar{T}$ (°C)	Rácio	10º ciclo
RF_V	98,9	388,7	
RF_AI	108,4	303,4	
RF_AL_AI2,3	93,0	527,0	
RF_AL_AI2,4	110,3	379,2	

Tabela 4.3 - Resultados dos testes de desempenho realizados para o Telum CH à pressão de 50 N
(continuação).

	$\bar{T}$ (°C)	Rácio	10º ciclo
RF_AL_AI1_1	107,7	650,5	
RF_AL_AI1_2	102,9	567,0	
RF_AL_AI2	109,4	515,0	
RF_AL_AI3	109,3	398,6	
RF_AL_AI4	111,1	309,3	
RF_AL_RS1	106,0	229,3	
RF_AL_RS2	96,1	298,1	

Assim como referido para os discos K-locks, apresentados anteriormente, pretende-se encontrar o disco que possui a maior capacidade de resistência térmica, aliado ao menor desgaste de disco e, para este caso em concreto, maior perda de massa por parte da pedra. O desgaste da pedra foi tido em conta neste ensaio, já que a principal função deste disco passa por debastar pedra e não promover um acabamento nos materiais, como é o caso dos K-locks.

Assim, o melhor rácio será aquele que possui o maior valor, uma vez que, corresponde a uma menor perda de massa por parte do disco e uma maior perda de massa por parte da pedra. Os cálculos efetuados encontram-se na Tabela D.1 do Apêndice D.

Mais uma vez foi estritamente necessário, numa primeira análise, verificar se ocorreu coloração da pedra por conta da queima do disco, o que não se verificou em nenhum dos ensaios efetuados.

Posto isto, e analisando os valores apresentados na Tabela 4.3, verifica-se que os maiores rácios são apresentados para as amostras RF_AL_AI2,3 (rácio = 527,0), RF_AL_AI1_1 (rácio = 650,5), RF_AL_AI1_2 (rácio = 567,0) e RF_AL_AI2 (rácio = 515,0). Ao nível da temperatura atingida verificou-se que para as amostras com o melhor rácio, ou seja, RF_AL_AI2,3, RF_AL_AI1_1, RF_AL_AI1_2 e RF_AL_AI2 foram de 93,0 °C, 107,7 °C, 102,9 °C e 109,4 °C, respetivamente.

Analisando na Tabela 4.3 o aspeto dos discos, após 10 ciclos, que tiveram por base estas formulações, é possível aferir que todos apresentam uma aparência de sobreaquecimento muito semelhante. Isto sugere que as temperaturas atingidas pelos discos se encontravam em níveis agradáveis e uniformes, apontando uma capacidade semelhante de dissipar calor. Assim, pode-se selecionar a melhor formulação como sendo aquela que possui o maior rácio, já que as temperaturas da faixa de valores de 93,0 °C a 109,4 °C proporciona efeitos idênticos nos discos. Tendo em conta os valores obtidos pode-se apontar a amostra RF_AL_AI1_1, com um rácio de 650,5, como a melhor formulação para os discos Telum CH.

5 Conclusões

Os discos abrasivos são aplicados em diversas indústrias para o polimento de superfícies. O desenvolvimento de novos materiais e as condições extremas de trabalho a que estes são sujeitos, têm desencadeado a redução da vida útil dos disco. A geração excessiva de calor acaba por provocar alterações estéticas na superfície dos materiais polidos e em certos casos a estrutura do disco acaba por ficar comprometida. Surgiu, portanto, a necessidade de melhorar a resistência térmica dos discos abrasivos.

O estudo realizado procurou testar novas formulações, adicionando silanos (promotores de adesão) e resinas de silicone com a expectativa de que proporcionasse um aumento da resistência térmica.

Os testes de performance realizados para os discos do género K-lock, permitiram perceber que as amostras RF_AL e a RF_AL_AI4 apresentavam um melhor desempenho para este tipo de teste e aplicação. Foram as selecionadas, uma vez que possuíam uma menor temperatura no final da utilização do disco e um menor desgaste do mesmo. Apesar da amostra RF_AL ter apresentado um desempenho superior à amostra RF_AL_AI4, esta também foi considerada, dada a semelhança dos resultados.

Para os testes de desempenho com os discos do tipo Telum CH, concluiu-se que a amostra que apresentava o melhor equilíbrio entre rácio (perda de massa da pedra a dividir pela perda de massa do disco) e temperatura é a RF_AL_AI1_1. Nesse sentido, é a amostra mais indicada para este tipo de utilização.

Além dos testes referidos foram ainda realizados testes de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). A termogravimetria não permitiu retirar conclusões quanto à estabilidade térmica das amostras. Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, não possibilitaram a observação de nenhum evento identificável como uma transição vítrea, o que também impossibilitou retirar qualquer tipo de conclusão quanto ao efeito das diferentes formulações nesta propriedade.

Os resultados obtidos no que se refere aos K-locks permitiram perceber que a formulação utilizada na empresa (RF_AL) é a que apresenta melhor desempenho. Enquanto para os discos de Telum CH se destacou uma nova formulação, onde foi visível um melhor desempenho térmico ao se aplicar o disco em pedra mármore. Portanto, pode ser benéfico para a instituição de estágio considerar uma nova formulação fundamentada nos aditivos utilizados na amostra RF_AL_AI1_1.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo deste trabalho passou pela modificação de formulações, utilizadas na produção de discos abrasivos diamantados, com o intuito de melhorar a sua resistência térmica.

De entre as amostras produzidas verificou-se que se possuía diferentes amostras benéficas dependendo do tipo de aplicação e do tipo de análise.

A termogravimetria permitiu perceber que não é possível retirar conclusões definitivas quanto às amostras através deste método, já que os resultados obtidos são contraditórios dependendo da forma como se analisam. Posto isto considerou-se que esta poderá não ter sido a técnica de análise mais adequada.

Também os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento não permitiram retirar conclusões que permitisse avaliar o desempenho da amostra com o aumento da temperatura, uma vez que não se detetou nenhum evento identificável como uma transição vítrea.

Os testes de performance permitiram perceber que, para os discos K-lock, aplicados a um porcelanato ultracompacto (Dekton™), destacavam-se duas amostras a RF_AL e a RF_AL_AI4. Apesar da primeira ter apresentado um desempenho superior não se descartou a amostra RF_AL_AI4 por conta da sua similaridade. Para os discos Telum CH com a pedra mármore a amostra que apresentou melhor desempenho foi a RF_AL_AI1_1.

6.2 Contribuição para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

Tabela 6.1 - Contribuição para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.

ODS	Meta	Contribuição	Indicadores de desempenho e métricas
9	Indústria, Inovação e Infraestruturas	Melhoramento da resistência térmica de produtos abrasivos diamantados, permitindo aumentar o tempo de vida dos produtos.	Não é aplicável nesta fase.

6.3 Outros Trabalhos Realizados

Paralelamente à execução deste trabalho, foram executadas diversas tarefas que se desviaram dos objetivos principais, mas que contribuíram de igual modo para ampliar conhecimentos. Entre esses trabalhos, destacam-se os testes de capilaridade utilizados para avaliar a aptidão para a absorção de líquidos. Foram ainda realizados testes de reologia que

permitiram analisar as propriedades de alguns fluidos à base de resina e, complementarmente, executaram-se os testes de viscosidade também num viscosímetro para determinar as características dos fluidos. Por fim, realizei ensaios de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) para analisar outros tipos de amostras além de resina, como substratos.

6.4 Apreciação Final

O projeto desenvolvido apresentou certas limitações assim como avanços significativos. Realizaram-se diversos testes de desempenho que contribuíram para a descoberta de formulações com melhores resistências térmicas, comparativamente com as formulações preexistentes na empresa.

Verificou-se que, para este tipo de amostra, as análises por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) não são as mais adequadas. Seria aconselhável a aplicação de outros métodos analíticos para se obter melhores conclusões.

Apesar das limitações apresentadas, os testes de desempenho permitiram perceber melhor como os discos funcionam em condições reais de uso.

Os resultados positivos observados representaram um passo importante no desenvolvimento de discos mais resistentes termicamente.

7 Referências

- Bange, D., & Gary, R. (2002). Abrasives. Em Kirk-Othmer (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 1.^a ed., 1, 1-25. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471238961.01021801182105.a01.pub2>
- Cancer Council. (2019, 5 junho). Wood products. <https://www.cancer.org.au/cancer-information/causes-and-prevention/workplace-cancer/wood-products>
- Dow Chemical Company. (2020). *Limitless Silanes Bonding Organic and Inorganic Materials*. 1-18.
- Dow Chemical Company. (s.d.). *Silanos e Siliconatos*. Em Paints, Inks and Coatings. <https://www.dow.com/pt-br/product-technology/pt-silicone-hybrids-silanes/pg-si-silanes-siliconates.html#accordion-cc5282065a-item-eb8c982132> (Acedido a 19/02/2024).
- Dow Chemical Company. (2024). *Silicone resins and intermediates*. (pp.2-7).
- eCycle. (s.d.). *Conheça os tipos de fenol e onde são encontrados*. <https://www.ecycle.com.br/fenol/#:~:text=As%20suas%20principais%20caracter%C3%ADsticas%20f%C3%ADsticas,um%20odor%20caracter%C3%ADstico%2C%20ligeiramente%20pungente> (Acedido a 21/05/2024).
- Ferreira, P. M. F. (2008). *Investigação da tecnologia de infravermelho para cura de resinas fenólicas* (Publicação nº 2008001578) [Tese de mestrado, Universidade de Aveiro]. Ria repositório institucional. <http://hdl.handle.net/10773/2447>
- Goyal, S. (2006). Silanes: Chemistry and applications. *Journal of Indian Prosthodontic Society*. 1.^a ed., 6, 14-18. <https://doi.org/10.4103/0972-4052.25876>
- Karle, A. H., Nukulwar, M. R., & Tungikar, V. B. (2021). Evaluation of mechanical and thermal properties of epoxy composites reinforced with CaSiO₃ particulate fillers. *2nd International Conference on Manufacturing Material Science and Engineering*. 46, 325-330. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.188>
- Hasini, A. (2023, 22 setembro). *Qual é a diferença entre Resol e Novolac*. PEDIAA. <https://pediaa.com/what-is-the-difference-between-resol-and-novolac/#Novolac> (Acedido a 29/02/2024).
- Bello, R. H. (2019). *Nanocompósitos de matriz polimérica termofixa reciclável*. [Tese de doutoramento, Universidade do Estado de Santa Catarina]. <https://sistemabu.udesc.br/pergamumweb/vinculos/000065/0000652e.pdf>
- Florio, J., & Miller, D. (2004). Adhesion Promoter Use in Coatings. *Handbook Of Coating Additives*. 1.^aed, 145-155. https://books.google.pt/books?hl=pt-PT&lr=&id=vlq0UzebG4C&oi=fnd&pg=PA145&dq=Adhesion+promoters+in+resin+coatings&ots=CHGmrsEf52&sig=9u9wbg2P9l8b4ZlmbT2nQJT77fg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (Acedido a 22/02/2024).

- Kawamoto, A., Pardini, L., Diniz, M., Lourenço, V., & Takahashi, M. (2010). *Synthesis of a boron modified phenolic resin*. 2(2), 169-182. <https://doi.org/doi:10.5028/jatm.2010.02027610>
- Kaynak, C., & Cagatay, O. (2006). Rubber toughening of phenolic resin by using nitrile rubber and amino silane. *Department of Metallurgical and Materials Engineering, Middle East Technical University, TR-06531 Ankara, Turkey*. 25(3) pp.296-305). <https://doi.org/doi:10.1016/j.polymertesting.2006.01.004>
- KGS DIAMOND. (s.d.a). *History*. <https://www.kgs.swiss/history> (Acedido a 06/02/2024).
- KGS DIAMOND. (s.d.b). *Abrasives*. <https://www.kgs.swiss/abrasives> (Acedido a 21/03/2024).
- KGS DIAMOND. (s.d.c). *Flexible super abrasives for industrial applications*.
- Liu, D., Wang, H., Jiang, H., & Zhou, D. (2015). Improving the heat-resistance and toughness performance of phenolic resins by adding a rigid aromatic hyperbranched polyester. *Journal of applied polymer science*. 133, 1-7. <https://doi.org/DOI: 10.1002/app.42734>
- Santos, A. M. (2008). *Desenvolvimento e caracterização de compósitos a base de resinas fenólicas e fibras de vidro*. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Mhaske, S., Mahajan, U., & Chugh, K. (2024). Chapter 2—Polymer synthesis and modification. Em V. Patravale, J. Disouza, & A. Shahiwala (Eds.), *Polymers for Pharmaceutical and Biomedical Applications*. 87-106. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95496-9.00002-8>
- Paint & Coatings Industry. (2002, 1 novembro). *Wollastonite A Versatile Functional Filler*. <https://www.pcimag.com/articles/83563-wollastonite-a-versatile-functional-filler> (Acedido a 10/03/2024).
- Pereira, T. (2013). *Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hotmônios bioidênticos (estírol e estradiol)* [Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte]. <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/13478> (Acedido a 31/05/2024).
- Picard, L., Phalip, P., Fleury, E., & Ganachaud, F. (2015). Chemical adhesion of silicone elastomers on primed metal surfaces: A comprehensive survey of open and patent literatures. *Progress in Organic Coatings*. 80, 120-141). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.022>
- Pilato, L. (2013). Phenolic resins: 100Years and still going strong. *Network Polymers towards High Performance Materials*. 73(2), 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.008>
- Pilato, L., & Knop, A. (2013). *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance* (1.^a ed., 307-344. Springer Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04714-5>

- RISING KOVON. (2023, 20 abril). *Fatores de influência de lâminas diamantadas*. <https://pt.kovontools.com/info/influencing-factors-of-diamond-blades-81377690.html> (Acedido a 27/03/2024).
- Sathyanarayana, M. N., & Yaseen, M. (1995). Role of promoters in improving adhesions of organic coatings to a substrate. *Progress in Organic Coatings*, 26(2), 275-313. [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(95\)00572-2](https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00572-2)
- Shin-Etsu Silicone, (s.d.). *Silanes*. Shin-Etsu Silicone. https://www.shinetsusilicone-global.com/products/type/silane/detail/silane_coupling/index.shtml (Acedido a 21/02/2024).
- SiaAbrasives. (s.d.). *Abrasivos ligados*. <https://www.siaabrasives.com/pt-pt/know-how/tip-os-de-abrasivos/abrasivos-ligados/> (Acedido a 11/03/2024).
- Wang, S., Xing, X., Wang, Y., Wang, W., & Jing, X. (2017). Influence of poly (dihydroxybiphenyl borate) on the curing behaviour and thermal pyrolysis mechanism of phenolic resin. *Polymer Degradation and Stability*, 144, 378-391. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.034>
- Witucki, G. L. (1993). *A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes*. 65(822), 56-60.
- Xu, L., Jing, Z., Liu, X., Shao, Z.-W., Guo, Y.-J., Zeng, L., Dai, B., Ji, G.-F., & Ge, N.-N. (2023). A comparative theoretical and experimental investigation on thermal parameters and initial pyrolysis mechanism of methyl-phenyl-dimethoxy silane modified phenolic resin. *Polymer Degradation and Stability*, 218, 110596. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110596>
- Xu, Y., Guo, L., Zhang, H., Zhai, H., & Ren, H. (2019). Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin. *RSC Advances*, 9(50), 28924-28935. <https://doi.org/10.1039/C9RA06487G>
- Yan, Q., Yunxia, L., Zhilong, R., Xi, Z., Qilin, M., & Zhixiong, H. (2015). *The Thermal Performance of a Phenolic Resin Blend Modified by Silicone and Nano Al₂O₃*: AASRI International Conference on Industrial Electronics and Applications (IEA 2015), London, UK. <https://doi.org/10.2991/iea-15.2015.4>
- Zárate, C. N., Aranguren, M. I., & Reboredo, M. M. (2007). *Thermal Degradation of a Phenolic Resin, Vegetable Fibers, and Derived Composites*. 107, 2977-2985. <https://doi.org/DOI 10.1002/app.27455>
- Zhao, M., Jing, J., Zhu, Y., Yang, X., Wang, X., & Wang, Z. (2015). *Preparation and performance of lignin-phenol-formaldehyde adhesives*. 163-167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.10.010>
- Zilles, J. U. (2017). Wollastonites. Em R. Rothon (Ed.), *Fillers for Polymer Applications*. 203-230. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9_4

Apêndice A - Escolha da massa para teste de TGA.

Realizou-se um experimento aquando da análise termogravimétrica (TGA) para perceber de que forma a quantidade de massa colocada no cadinho influenciava nos resultados obtidos. No primeiro ensaio realizado colocou-se uma massa de 89 mg da amostra RF_AL_AI1_2 e posteriormente fez-se outro ensaio com 10 mg da mesma amostra. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura A.1 e A.2 e permitem conferir que uma quantidade superior de amostra permite obter detalhes em maior pormenor.

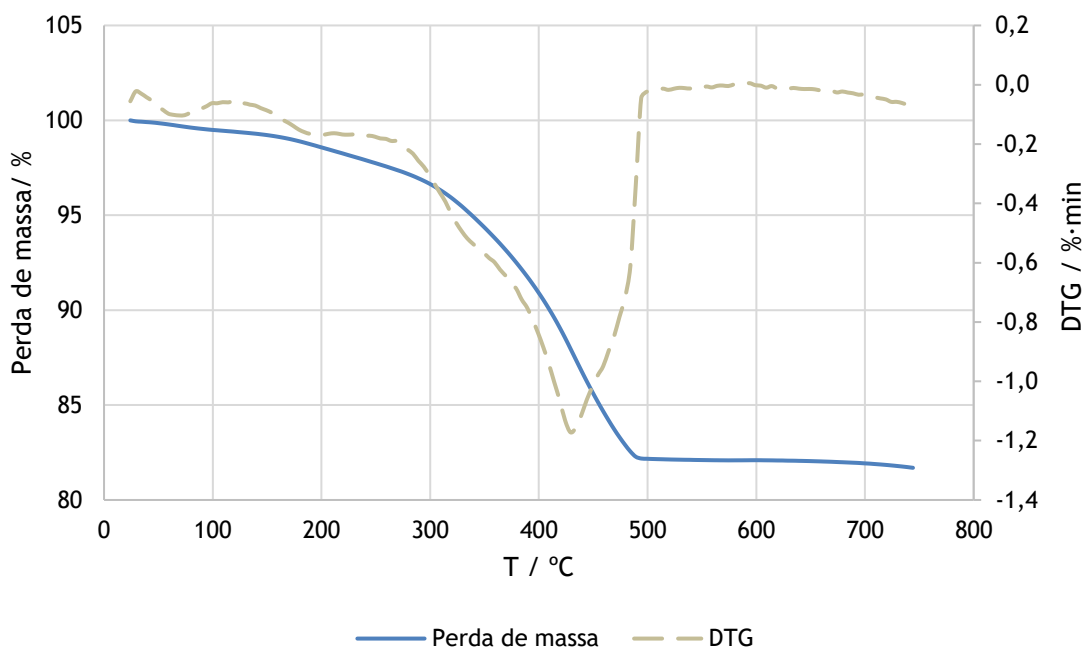


Figura A.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) para a amostra RF_AL_AI1_2 com 89 mg.

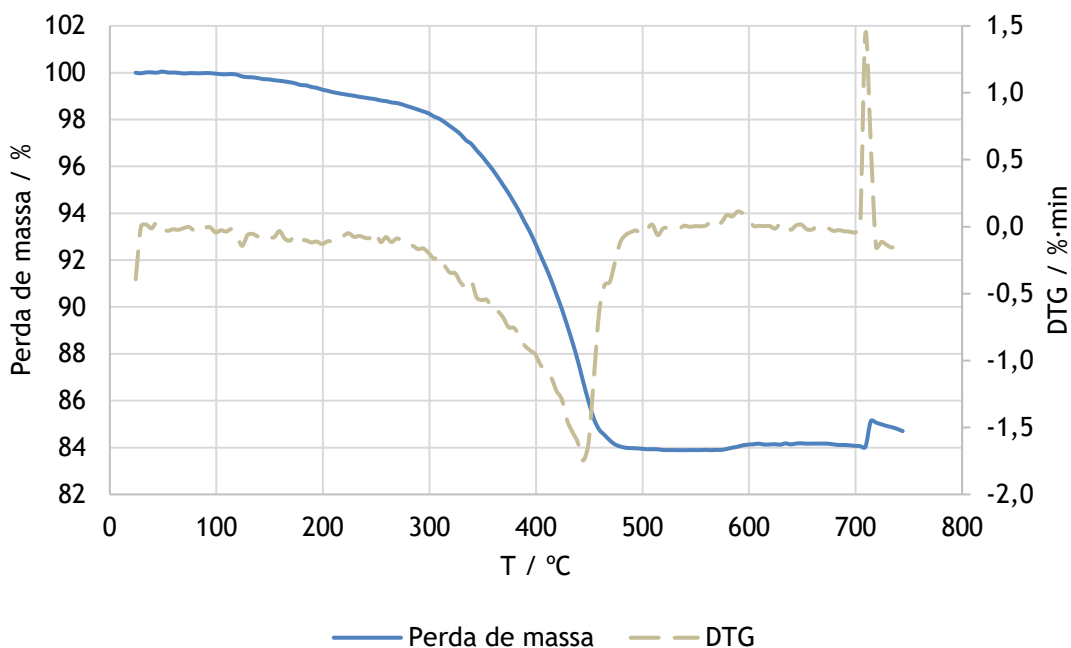


Figura A.2 - Análise Termogravimétrica (TGA) para a amostra RF_AL_AI1_2 com 10 mg.

Apêndice B - Resultados de TGA.

Os testes de TGA determinados em atmosfera de ar comprimido para as amostras analisadas numa gama de temperaturas de 20 a 750 °C são apresentados na Figura B.1.

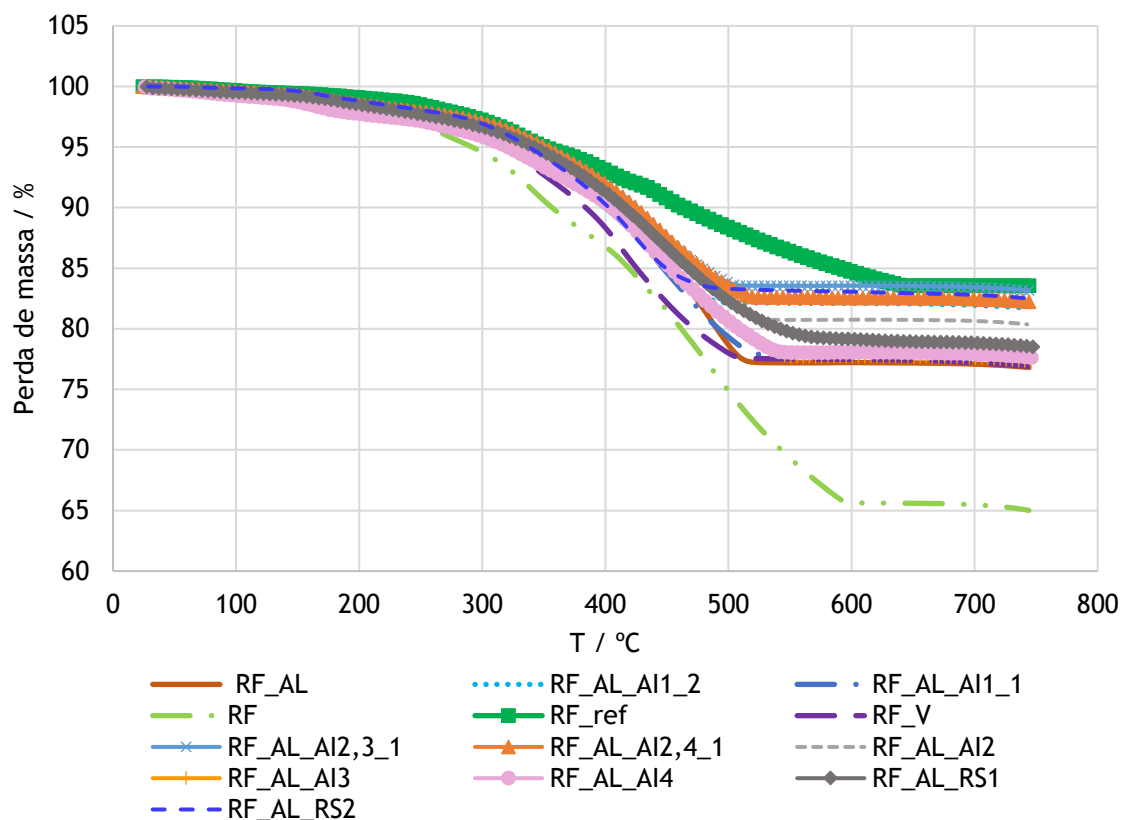


Figura B.1 - Análise Termogravimétrica (TGA) para as amostras que possuem na sua base alumina ou volastonite no intervalo de temperaturas de 20 a 750 °C.

Apêndice C - Resultados de DSC

Na Figura C.1 apresenta-se o gráfico com os resultados obtidos de DSC em atmosfera de ar comprimido.

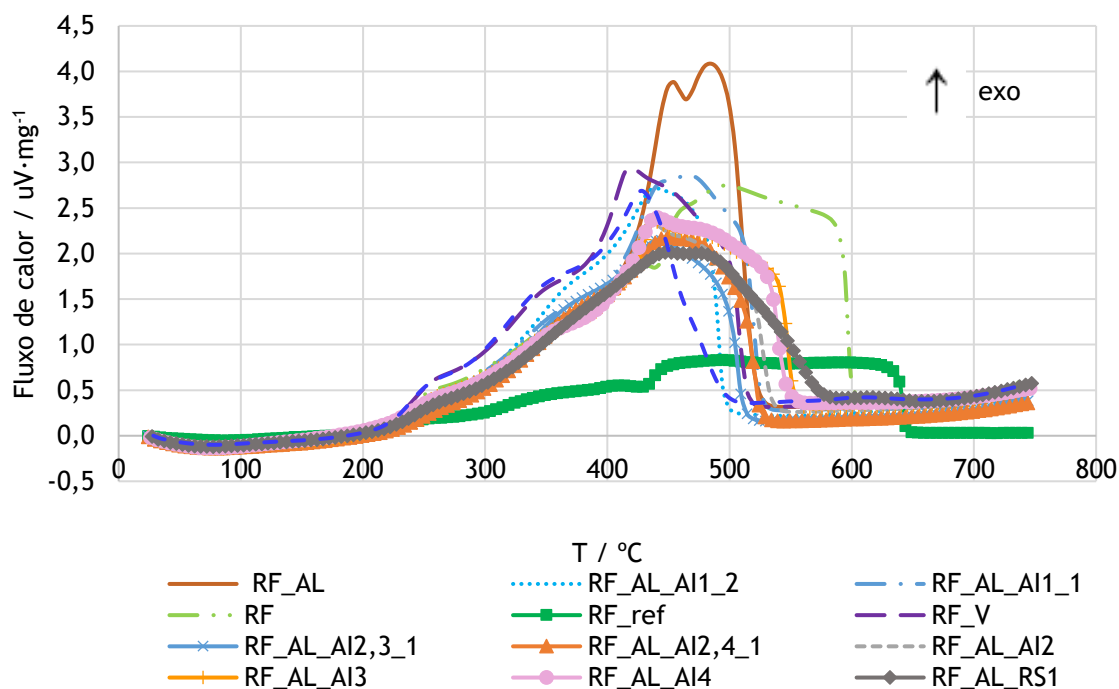


Figura C.1 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) realizada aquando do ensaio de termogravimetria (TGA) em atmosfera de ar comprimido.

Na Figura C.2 apresentam-se a primeira rampa de aquecimento realizado por DSC em atmosfera de azoto para as amostras analisadas.

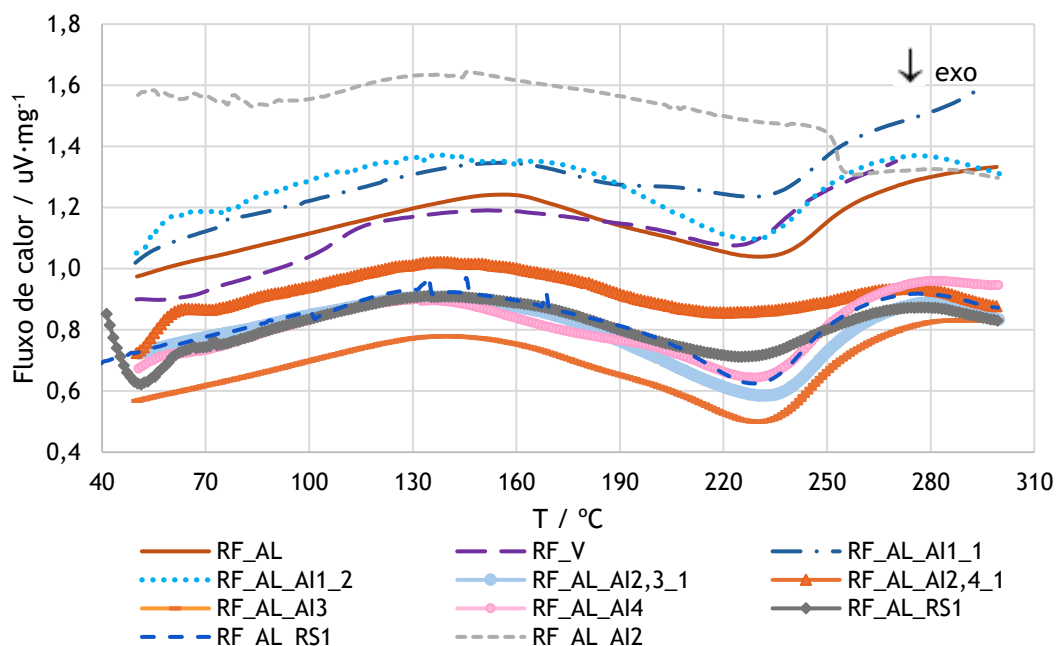


Figura C.2 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) de todos os ensaios realizados em atmosfera de azoto (primeira rampa de aquecimento)

Apêndice D - Cálculo do Rácio

Na Tabela D.1 apresentam-se a massa de pedra perdida (m_{pp}), massa de disco perdida (m_{dp}) e os resultados obtidos para o rácio.

Tabela D.1 - Perda de massa da pedra e disco e respetivo rácio para os discos Telum CH.

	m_{pp} (g)	m_{dp} (g)	Rácio
RF_V	73,9	0,2	388,7
RF_AI	103,2	0,3	303,4
RF_AL_AI2,3	210,8	0,4	527,0
RF_AL_AI2,4	208,6	0,6	379,2
RF_AL_AI1_1	136,6	0,2	650,5
RF_AL_AI1_2	266,5	0,5	567,0
RF_AL_AI2	103,0	0,2	515,0
RF_AL_AI3	83,7	0,2	398,6
RF_AL_AI47	92,8	0,3	309,3
RF_RS1	91,7	0,4	229,3
RF_RS2	71,6	0,2	298,1

O cálculo do rácio foi determinado tendo em conta a equação 1, onde se relaciona a perda de massa da pedra e a perda de massa do disco.

$$Rácio = \frac{\Delta m_{pedra}}{\Delta m_{disco}} = \frac{m_{pedra\ final} - m_{pedra\ inicial}}{m_{disco\ final} - m_{disco\ inicial}} = \frac{m_{pp}}{m_{dp}} \quad (D.1)$$