



Tiago Daniel Henriques Ferreira

# Estudo de Ésteres Fortificados Provenientes de Colofónias de Diversas Origens

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Tiago Daniel Henriques Ferreira

# Estudo de Ésteres Fortificados Provenientes de Colofónias de Diversas Origens

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Pedro Nuno Simões, pela Professora Doutora Maria Helena Gil e pelo Dr. António Mendes Ferreira, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



*“Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow.  
The important thing is not to stop questioning.”*

***Albert Einstein***



# Agradecimentos

Com o terminar de mais uma etapa da minha vida académica, chega a hora de agradecer àqueles que foram fundamentais para a conclusão deste ciclo.

Em primeiro lugar, agradeço aos meus Pais por todo o amor, preocupação e repreensões que me deram, pois sem estes três “pilares” não teria atingido esta meta e, por isso, lhes dedico este trabalho.

Aos meus restantes familiares por todo o apoio e carinho demonstrado.

Ao Professor Doutor Pedro Nuno Simões pela orientação, dedicação, empenho, disponibilidade, apoio e compreensão que sempre demonstrou ao longo deste trabalho. O rigor e profissionalismo que me transmitiu e incutiu, acompanhar-me-á no futuro que me espera.

Ao Dr. Mendes Ferreira pela oportunidade que me concedeu de poder contactar com a indústria das resinas, bem como de demonstrar que só com trabalho e ambição se conseguem grandes feitos.

À Doutora Ana Borba pela ajuda e amizade demonstrada nestes meses que passaram.

À Engenheira Sílvia Peralta pelo apoio, transmissão de conhecimentos e, principalmente, pela amizade incondicional demonstrada nestes últimos anos.

Aos colaboradores da *United Resins, SA*, pelo acolhimento e ajuda na minha integração na empresa.

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes nos bons e maus momentos, pois sem a vossa amizade não teria conseguido chegar onde cheguei.

À Ana, o meu mais sincero e sentido obrigado, por todos os bons momentos que proporcionaste e pelo apoio incondicional nesta fase final, pois sem ele não teria ultrapassado todos os momentos de frustração e *stress*.

A todos aqueles que de alguma forma deram o seu apoio, o meu Muito Obrigado!

Tiago Ferreira





## Resumo

A indústria de produtos resinosos tem vários séculos de existência, mas o seu princípio é desconhecido. O desenvolvimento mais notório desta indústria ocorreu a partir dos finais do século XIX, com a plantação de novas áreas de pinhal e o aperfeiçoamento das tecnologias utilizadas. Este processo levou ao aumento da quantidade de resina produzida, sendo esta composta por uma fração volátil (terebintina) e uma fração sólida (colofónia).

A colofónia é a matéria-prima principal para muitas indústrias. Contudo, para muitas aplicações, não é possível ser utilizada diretamente. Este fator contribuiu para a criação da indústria modificadora de colofónia, produzindo colofónia modificada, resinas de ésteres, etc. Estes produtos têm uma vasta aplicação nas indústrias dos adesivos, bactericidas, materiais de construção, equipamentos elétricos, farmacêutica, processamento de metais, na indústria do papel, tintas de impressão e borracha sintética. Além da colofónia, o TOR (subproduto da indústria do papel) também é utilizado na produção de resinas de ésteres.

A presente dissertação tem como objetivo o estudo de ésteres fortificados provenientes de diversas colofónias. Este estudo recai na identificação de diferenças nos vários ésteres, apenas pela alteração da matéria-prima de origem, ou seja, é mantido todo o processo reacional e alterado apenas o tipo de colofónia utilizado. Foram analisados três ésteres provenientes de mistura de colofónia, bem como outros três provenientes de uma só colofónia, um dos quais proveniente de TOR. Esta análise terá como foco o índice de acidez, pontos de amolecimento e turvação, cor, compatibilidade do éster em EVA, resistência térmica, temperatura de transição vítrea e peso molecular. Além dos ésteres, também se estudaram as diversas colofónias utilizadas quanto ao índice de acidez, pontos de amolecimento e turvação, cor, resistência térmica e composição química.

As análises de cromatografia gasosa (GC) demonstraram que as colofónias apresentaram teores de ácidos abiético e desidroabiético que diferem cerca de 5% entre a mesma espécie de colofónia, sendo o ácido abiético o mais abundante entre as colofónias. As amostras de TOR apresentaram maior percentagem de ácido desidroabiético (30 a 35%) comparativamente com

as restantes colofónias, que revelaram quantidades muito inferiores (3.5 a 6%). Também se verificou a existência de ácido mercúrico apenas nas amostras de *P. Merkusii*, e de ácido comúrico nas amostras de *P. Elliottii*, apesar de este ser considerado um ácido resínico comum.

As análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) demonstraram que dois dos ésteres provenientes de uma só colofónia apresentavam valores de peso molecular médio e distribuição de pesos moleculares semelhante (AM12 e AM13), mas o terceiro (AM14) apresentava valores superiores, sendo o seu peso molecular médio duas vezes maior que o dos restantes ésteres deste conjunto. Verificou-se também que estes ésteres apresentam na sua composição colofónia não reagida.

Os resultados de FTIR demonstraram que as colofónias apresentam espectros semelhantes entre si, o que também acontece como os ésteres. Para o caso das colofónias, detetaram-se vibrações típicas dos ácidos resínicos, como vibrações da ligação O-H e distensões da ligação C=O. Também foi detetada a vibração de flexão da ligação C-C em anéis aromáticos, proveniente do ácido desidroabiético. No caso dos ésteres, observaram-se distensões nas ligações O-H livres dos ácidos resínicos que não reagiram, e distensões das ligações O-H envolvidas em ligações de hidrogénio intramoleculares. A presença de ésteres foi confirmada através de vibrações típicas, como a distensão da ligação C=O. Por fim, a existência de uma distensão da ligação C-O típica de álcoois sugeriu a presença de pentaeritritol não reagido, e, por conseguinte, que a reação de esterificação não foi completa.

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) das amostras demonstraram que as colofónias, apesar de diferentes entre si, exibem estabilidades térmicas idênticas, exibindo uma decomposição de passo único. No caso dos ésteres, estes revelaram perfis de decomposição também semelhantes entre si, uma estabilidade térmica bastante mais elevada que as colofónias, resultante da reação de fortificação, a presença na sua composição de colofónia não reagida, notada pelo perfil de perda de massa com dois estágios.

A análise dos resultados de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) dos ésteres, efetuada em dois ciclos de aquecimento, revelou a ocorrência de uma relaxação entálpica no primeiro aquecimento, e, no segundo, a deteção inequívoca de uma transição vítrea do material na mesma gama de temperaturas.

A análise ao índice de acidez (IA) das amostras revelou que as colofónias possuem maior valor de IA que os ésteres, tendo estas um valor entre 160 e 190 mg KOH.g<sup>-1</sup>, enquanto os ésteres entre 10 e 15 mg KOH.g<sup>-1</sup>.

A análise ao ponto de amolecimento das amostras revelou que as amostras de colofónia apresentam pontos de amolecimento mais baixos que os ésteres. Foi também possível confirmar

a diferença típica de 40 a 50°C entre pontos de amolecimento e a temperatura de transição vítrea.

Pela análise de cor das amostras observou-se que, em geral, as colofónias apresentam valores de cor mais elevados que os ésteres. De entre estes, aquele que apresentou menor estabilidade química (valor de cor mais elevado) foi o éster de base TOR, o que foi comprovado através do envelhecimento forçado das amostras AM12, AM13 e AM14.

Pela análise aos resultados de viscosidade aparente das amostras, verificou-se a sua diminuição com o aumento de temperatura (de 150 para 160°C) e seu crescimento significativo com o aumento do peso molecular médio do éster.

Da análise ao ponto de turvação (PT) observou-se que as colofónias apresentam valores relativamente mais baixos que os ésteres. Como complemento a esta análise, realizou-se o teste de compatibilidade dos ésteres provenientes de uma só colofónia com o copolímero EVA. Dessa análise verificou-se que só um éster era incompatível com EVA, tendo os outros obtido pontos de turvação próximos. Verificou-se que para pesos moleculares maiores, os pontos de turvação tendem em ser mais elevados.

**Palavras-chave:** Colofónia; Ésteres Fortificados; Pentaeritritol; TGA; DSC.



## *Abstract*

The naval stores industry has many years of existence, but its origin is not known. The most notable development of this industry took place from the late nineteenth century, with the planting of new areas of pine forest and the improvement of the technologies used. This process led to an increasing of the amount of resin produced, this being composed of a volatile fraction (turpentine) and a solid fraction (colophony).

Colophony (or gum rosin) is the main raw material for many industries. However, it cannot be used directly in many applications. This factor contributed for the creation of the gum rosin modifying industry, producing modified gum rosin, rosin esters, etc. These products have a wide application in industries of adhesives, bactericides, construction materials, electrical appliances, pharmaceuticals, metal processing, papermaking, printing inks and synthetic rubber. Apart from gum rosin, TOR (a by-product of the papermaking industry) is also used in the gum rosin esters.

This thesis aimed at studying fortified esters from several colophonies. This study lies in the differences found on different esters, just by changing the raw material, i.e., keeping the reactional process, but changing the type of rosin used. Three esters from a mixture of colophonies and other three from a single colophony, one of these derived from TOR, were analyzed. This analysis was focused on the acid number, softening points, cloud points, color, compatibility of the ester with EVA, thermal resistance, glass transition temperature and molecular weight. The acid number, softening point, cloud point, color, thermal resistance and chemical composition of the colophonies were also studied.

The GC analysis showed that gum rosin included abietic and dehydroabietic acid at levels differing about 5% within the same type of colophony, being abietic acid the most abundant among the rosins. TOR samples showed high levels of dehydroabietic acid (30 to 35%) when compared to the remaining colophonies, in which the amounts were much lower (3.5 to 6%). It was also verified the existence of merkusic acid in samples of *p. merkusii*, and comonic acid in samples of *p. elliotii*, in spite of this being considered a common rosin acid.

The GPC analysis showed that two of the esters resulting from a single rosin had similar average molecular weight and weight distribution values (AM12 e AM13). However, the third ester (AM14) exhibited higher values for the same properties, twice in the case of the average molecular weight. It was also found that these esters presented traces of unreacted rosin in their composition.

The FTIR results show similar spectra for the studied rosins, as well as for the esters. In the case of rosin, it was detected typical vibrations of resin acids, such as O-H bond vibration and C=O bond stretching. It was also detected a C-C ring stretching ascribed to dehydroabietic acid. In the case of esters, it was observed a band due to the stretching of O-H free bonds from de unreacted rosin acids, and a band ascribed to the O-H intramolecular hydrogen bond stretching. The presence of esters was confirmed by typical vibrations, such as the stretching of the C=O bond. Finally, the existence of a C-O bond stretching typical of alcohols, such unreacted pentaerythritol, confirmed that the esterification reaction was not complete.

The TGA curves of rosin samples indicated similar thermal stabilities, with a one-step decomposition profile, despite their different compositions. The esters also presented similar decomposition profiles. In all cases unreacted colophony in their composition was detected, noticed by the weight loss profile with two stages. When compared to the rosins, the esters showed a considerably higher thermal stability resulting from the fortification reaction.

The DSC analysis of the esters, performed by means of two heating cycles, revealed an enthalpic relaxation (first heating), which was clearly identified as a glass transition phenomenon in the second heating cycle.

The analysis of the acid number revealed high values (160 to 190 mg KOH.g<sup>-1</sup>) in the case of rosins, while the esters presented values in the range 10 to 15 mg KOH.g<sup>-1</sup>.

The analysis of the softening point showed that rosin had lower softening points than esters. It was also identified the typical difference of 40 to 50°C between the softening point and glass transition temperature.

From the color analysis it was observed, globally, that rosins had higher color values than esters. Within the esters, the one that had lower chemical stability (higher color value) was

the ester obtained from TOR, which was proven through forced aging of the samples AM12, AM13 and AM14.

It was found that apparent viscosity of the esters decreased with the increasing of temperature (from 150 to 160 °C). Also evident was the increase in viscosity with increasing ester average molecular weight.

The analysis of the cloud point showed that rosins exhibit cloud point values relatively lower than the esters. As a complement to this analysis, a compatibility test of the esters originating from a single rosin with EVA was performed. From this analysis it was found that only an ester was incompatible with EVA, and the others obtained similar cloud points. It was found that for higher molecular weights, the cloud point tended to be higher.

**Keywords:** Rosin; Fortified Esters; Pentaerythritol; TGA; DSC.





# Conteúdo

Resumo.....	vii
<i>Abstract</i> .....	xi
Conteúdo .....	xv
Lista de Figuras .....	xix
Lista de Tabelas.....	xxi
Abreviaturas e Nomenclaturas .....	xxiii
1. Introdução .....	1
2. Indústria de Produtos Resinosos .....	3
2.1 História .....	3
2.1.1 Desenvolvimento das <i>Naval Stores</i> no Mundo.....	4
2.2 Resina .....	7
2.2.1 Resinagem .....	8
2.2.2 Produção de Colofónia e Terebintina em Portugal.....	10
2.3 Colofónia .....	11
2.3.1 Composição da Colofónia .....	11
2.3.2 Aplicações da Colofónia.....	13
2.4 Terebintina.....	13
2.4.1 Aplicações da Terebintina .....	14
2.5 <i>Tall Oil Rosin</i> .....	14
2.5.1 Composição da <i>Tall Oil Rosin</i> .....	14
2.5.2 Produção da <i>Tall Oil Rosin</i> .....	15
2.5.3 Aplicações da <i>Tall Oil Rosin</i> .....	16

3.	Reatividade Química dos Ácidos Resínicos .....	17
3.1	Contribuição do Sistema Olefínico .....	17
3.1.1	Oxidação, Hidrogenação e Desidrogenação .....	17
3.1.2	Funcionalização do Anel Aromático do Ácido Desidroabiético .....	18
3.1.3	Isomerização .....	19
3.1.3	Reações de <i>Diels-Alder</i> .....	20
3.2	Contribuição do Grupo Carboxílico .....	21
3.2.1	Formação de Sais .....	21
3.2.2	Esterificação .....	22
3.2.3	Descarboxilação .....	22
4.	Ésteres Fortificados .....	23
4.1	Características Essenciais .....	23
4.1.1	Ponto de Amolecimento .....	23
4.1.2	Índice de Acidez .....	24
4.1.3	Cor .....	24
4.1.4	Odor .....	24
4.1.5	Solubilidade .....	25
4.1.6	Compatibilidade .....	25
4.1.7	Estabilidade Química .....	25
4.2	Aplicações dos Ésteres Fortificados .....	26
4.2.1	<i>Pressure Sensitive Adhesives</i> .....	26
4.2.2	<i>Hot-Melt Adhesives</i> .....	26
5.	Técnicas de Análise .....	27
5.1	Índice de Acidez .....	27
5.2	Ponto de Amolecimento .....	27
5.3	Ponto de Turvação e Compatibilidade .....	28
5.4	Cor .....	28
5.5	Cromatografia Gasosa .....	29
5.6	Cromatografia de Permeação em Gel .....	30
5.7	Viscosidade Aparente .....	30
5.8	Análise Termogravimétrica de Alta Resolução .....	31

5.9	Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	32
5.10	Fourier Transform Infrared Spectroscopy .....	33
6.	Tratamento e Discussão de Resultados .....	35
6.1	Cromatografia Gasosa .....	37
6.2	Cromatografia de Permeação em Gel.....	38
6.3	Fourier Transform Infrared Spectroscopy .....	39
6.4	Análise Termogravimétrica de Alta Resolução.....	41
6.5	Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	44
6.6	Índice de Acidez .....	46
6.7	Ponto de Amolecimento .....	47
6.8	Cor .....	48
6.9	Viscosidade Aparente.....	50
6.10	Ponto de Turvação e Compatibilidade.....	51
7.	Conclusões .....	53
8.	Referências.....	57
	ANEXOS.....	A
	Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa.....	A
	Anexo B - Resultados da Análise por Fourier Transform Infrared Spectroscopy .....	O
	Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução.....	U
	Anexo D – Resultados da Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento .....	EE
	Anexo E - Compatibilidade das Amostras AM12, AM13 e AM14.....	MM



## Lista de Figuras

<b>Figura 2-1</b> – Representação da resinagem típica em Portugal .....	9
<b>Figura 2-2</b> – Esquema do processo de separação de colofónia e terebintina .....	10
<b>Figura 2-3</b> – Estruturas dos diferentes tipos de ácidos resínicos mais comuns. ....	11
<b>Figura 2-4</b> – Estruturas dos ácidos resínicos tipo abiético .....	12
<b>Figura 2-5</b> – Estruturas dos ácidos resínicos do tipo pimárico .....	12
<b>Figura 2-6</b> – Estruturas dos ácidos do tipo lábdano .....	13
<b>Figura 2-7</b> – Representação das estruturas do ácido oleico, ácido palmítico e ácido linoleico.....	15
<b>Figura 2-8</b> – Estrutura geral dos esteróis.....	15
<b>Figura 2-9</b> – Representação esquemática da obtenção de TOR.....	16
<b>Figura 3-1</b> – Formação de endoperóxido através da oxidação do ácido levopimárico .....	18
<b>Figura 3-2</b> – Conversão dos ácidos tipo abiético em ácido desidroabiético e, conseqüentemente, em reteno .....	18
<b>Figura 3-3</b> – Reação de nitração do ácido desidroabiético .....	19
<b>Figura 3-4</b> – Evolução da percentagem de ácidos resínicos na isomerização de ácido abiético a 200 °C .....	19
<b>Figura 3-5</b> – Mecanismo geral de isomerização dos ácidos do tipo abiético, catalisados devido à acidez do meio reacional .....	20
<b>Figura 3-6</b> - Reação de Diels-Alder entre o ácido levopimárico e anidrido maleico..	20
<b>Figura 3-7</b> – Formação de cetonas diméricas a partir de adutos do tipo maleopimárico .....	21
<b>Figura 3-8</b> – Reação de esterificação da colofónia com pentaeritritol.....	22
<b>Figura 4-1</b> – Fortificação de colofónia com anidrido maleico.....	23
<b>Figura 5-1</b> – Comparação entre as escalas Gardner e do Departamento da Agricultura dos EUA.....	29

## Lista de Figuras

---

<b>Figura 5-2</b> – Representação dos eventos de fusão (a), transição vítrea (b) e relaxação entálpica (c) .....	32
<b>Figura 6-1</b> – Distribuição dos pesos moleculares dos ésteres AM12, AM13 e AM14. ....	39
<b>Figura 6-2</b> – Espectros experimentais de FTIR das amostras AM1, AM2, AM3, AM4, AM5, AM6, AM7 e AM8.....	40
<b>Figura 6-3</b> – Espectros experimentais de FTIR das amostras AM9, AM10, AM11, AM12, AM13, AM14.....	41
<b>Figura 6-4</b> – Curvas de perda de massa (a) e respectivas curvas derivadas (b) das diferentes colofónias da Fase I .....	42
<b>Figura 6-5</b> – Curvas de perda de massa (a) e respetivas curvas derivadas (b) dos diferentes ésteres em estudo .....	44
<b>Figura 6-6</b> – Curvas de DSC do primeiro aquecimento (a) e do segundo aquecimento (b) da amostra AM9.....	45
<b>Figura 6-7</b> – Diferença de cores entre os vários estágios de envelhecimento .....	50

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2-1</b> – Fontes de resina de pinheiro: espécies e país produtor .....	8
<b>Tabela 6-1</b> – Nomenclatura atribuída às amostras da Fase I.....	35
<b>Tabela 6-2</b> – Nomenclatura atribuída às amostras da Fase II.....	36
<b>Tabela 6-3</b> – Plano de análise das amostras estudadas.....	36
<b>Tabela 6-4</b> – Teor de ácidos resínicos nas colofónias .....	37
<b>Tabela 6-5</b> – Distribuição dos pesos moleculares dos ésteres AM12, AM13 e AM14. .....	38
<b>Tabela 6-6</b> – Peso molecular das matérias primas e dos potenciais produtos de reação formados.....	39
<b>Tabela 6-7</b> – Resultados da temperatura à qual a variação de massa ( $\Delta m$ ) atinge 5% ( $T_{5\%}$ ) e da temperatura de <i>onset</i> ( $T_{on}$ ) das amostras de colofónia .....	42
<b>Tabela 6-8</b> – Resultados (média e desvio padrão) da temperatura à qual a variação de massa atinge 10% ( $T_{5\%}$ ) e das temperaturas de <i>onset</i> ( $T_{on}$ ) das amostras de éster .....	43
<b>Tabela 6-9</b> – Resultados (média e desvio padrão) da análise às curvas de DSC das amostras de éster .....	45
<b>Tabela 6-10</b> – Resultados da determinação do Índice de Acidez.....	46
<b>Tabela 6-11</b> – Resultados da determinação do ponto de amolecimento .....	47
<b>Tabela 6-12</b> – Relação ponto de amolecimento/temperatura de transição vítrea dos ésteres analisados .....	48
<b>Tabela 6-13</b> – Resultados da determinação da cor gardner.....	49
<b>Tabela 6-14</b> – Representação das cores dos ésteres após dois estágios de envelhecimento .....	50
<b>Tabela 6-15</b> – Resultados obtidos para a viscosidade aparente dos ésteres AM12, AM13 e AM14. ....	50
<b>Tabela 6-16</b> – Resultados da determinação do ponto de turvação .....	51

## Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 6-17 – Resultados da análise de Compatibilidade e Ponto de Turvação em EVA</b> .....	52
---	----



## Abreviaturas e Nomenclaturas

CG – Cor Gardner

Comp. – Compatibilidade

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varrimento)

EVA – *Ethylene-vinyl Acetate* (Etileno-acetato de Vinilo)

FT – *Fourier Transform*

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

GC – *Gas Chromatography* (Cromatografia Gasosa)

GPC – Gel Permeation Chromatography (Cromatografia de Permeação em Gel)

HiRes-TGA – *High Resolution-Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica de Alta Resolução)

HTMA – Hidróxido de tetrametilamónio

IA – Índice de Acidez

Mn – Massa Molecular Numérica

Mw – Massa Molecular Média

PA – Ponto de Amolecimento

PD – Índice de Polidispersividade

PSA – *Pressure Sensitive Adhesives*

PT – Ponto de Turvação

TGA – *Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)

## Abreviaturas e Nomenclaturas

---

$T_{on}$  – Temperatura de *onset*.

$T_{on,1}$  – Temperatura de *onset* para o primeiro estágio de decomposição

$T_{on,2}$  – Temperatura de *onset* para o segundo estágio de decomposição

TOR – *Tall Oil Rosin*

VA – Viscosidade Aparente

$\Delta m$  – Variação de massa.

# 1. Introdução

A indústria de produtos resinosos, ou *Naval Stores Industry*, tem vários séculos de existência, contudo o seu princípio é desconhecido. A partir dos finais do século XIX deu-se início ao seu desenvolvimento mais notório através da plantação de novas áreas de pinhal e o aperfeiçoamento das tecnologias utilizadas. Este desenvolvimento levou ao aumento da quantidade de resina produzida, sendo esta composta por uma fração volátil (terebintina) e uma fração sólida (colofónia).

A colofónia é a matéria-prima principal para muitas indústrias. Contudo, não pode ser utilizada diretamente na formulação de alguns produtos, pelo que está na origem da indústria da modificação da colofónia, produzindo colofónias modificadas, resinas de ésteres, resinas fenólicas modificadas, etc. Têm uma vasta aplicação nas indústrias de adesivos, bactericidas, materiais de construção, equipamentos elétricos, farmacêutica, processamento de metais, na indústria do papel, tintas de impressão e borracha sintética. Além da colofónia, o TOR (subproduto da indústria do papel) também é utilizado na produção de resinas de ésteres.

A presente dissertação tem como principal objetivo o estudo de ésteres fortificados provenientes de diversas colofónias. Este estudo incide nas diferenças encontradas nos diferentes ésteres, apenas pela alteração da matéria-prima de origem. Isto é, todo o processo reacional é mantido, sendo o tipo de colofónia utilizada a única variável. Serão analisados três ésteres provenientes de mistura de colofónia, bem como outros três provenientes de uma só colofónia. Esta análise terá como foco o índice de acidez, pontos de amolecimento e turvação, cor, compatibilidade do éster em EVA, resistência térmica, temperatura de transição vítrea e peso molecular. Além dos ésteres, também se estudará as diversas colofónias utilizadas quanto ao índice de acidez, pontos de amolecimento e turvação, cor, resistência térmica e composição química.



## 2. Indústria de Produtos Resinosos

A indústria de produtos resinosos, ou na linguagem anglo-saxónica *Naval Stores Industry*, existe há muitos séculos. O seu nome deriva dos tempos em que os principais produtos industriais, para impermeabilizar e preservar navios (*naval ships*) eram o alcatrão de pinheiro e a pez. Desde então foram desenvolvidas novas tecnologias de produção, novos mercados e até novas fontes de produtos para as *naval stores*.<sup>[1]</sup> Existem três fontes distintas de *naval stores*:

- *Gum Naval Stores* - são obtidas a partir da resinagem de árvores vivas. A resina recolhida é então destilada, produzindo colofónia (pez, breu) e terebintina (aguarrás).
- *Sulphate Naval Stores* - são produtos secundários recuperados durante a conversão de lascas de madeira em pasta de papel, pelo processo ao sulfato (*kraft*). O *crude tall oil*, obtido do chamado licor negro, é fracionado em vários produtos, sendo um deles a *tall oil rosin*.
- *Wood Naval Stores* - são obtidos a partir dos troncos do pinheiro, muito tempo depois de este ter sido cortado. Do tronco são extraídos, através de solventes, terebintina de madeira, colofónia de madeira e óleo de pinheiro natural.<sup>[2]</sup>

A *Gum Naval Store* e o *Sulphate Naval Store* são as fontes mais importantes e com maior impacto a nível económico e industrial.

### 2.1 História

A origem das *Naval Stores* é desconhecida. Contudo existem registos dos séculos IV-II a.C. que revelam que o breu era uma mercadoria de extrema importância, nomeadamente na Grécia Antiga, Macedónia, Ásia Menor e Egito. A riqueza destes países era diretamente afetada pelo estado dos seus recursos florestais. O alcatrão e o breu eram os materiais necessários para calafetar os cascos dos barcos, impermeabilizar cordas e lonas, fornecer luz através de tochas e para outros usos associados, particularmente, à atividade naval. Só alguns séculos depois, o

## 2. Indústria de Produtos Resinosos

---

termo *Naval Stores* começou a ser utilizado para designar os produtos derivados do pinheiro, permanecendo até aos dias de hoje.

Os povos Gauleses, também conhecidos pelos Romanos como Produtores de Resina, produziam e comercializavam *naval stores* no sul de França até a sua indústria ser destruída pelos Vândalos, em 407 d.C. muito tempo depois de Teofrasto, um filósofo da Grécia Antiga, ter descrito a técnica de obtenção de resina a partir do pinheiro. Teofrasto também descreveu o método macedoniano de obtenção de breu, um processo utilizado e que sofreu alguns ajustes, durante os 2000 anos seguintes. Breu era o nome dado ao líquido resínico bruto, produzido aquando da queima lenta da madeira de pinheiro, ou aquando da cozedura da resina, extraída do pinheiro, numa panela aberta. O alcatrão era o produto, parcialmente carbonizado, obtido a partir do cozimento prolongado do breu. <sup>[1]</sup>

No século IV d.C. as resinas eram utilizadas em edifícios como adesivos na aplicação decorativa de mármore e de outras rochas decorativas. Contudo, ao longo dos anos foram descobertas mais aplicações para as resinas. Registos do século XVIII indicam que resina era utilizada no fabrico de sabões, de plásticos e como agente conservante. Com o crescimento estável da indústria e vários desenvolvimentos científicos foram descobertas, em 1850, potenciais aplicações da colofónia para vários fins, designadamente: <sup>[1]</sup>

- produção de sabões;
- produção de alguns vernizes;
- indústria farmacêutica: produção de pomadas, emplastos, compostos desinfetantes, etc.;
- produção de graxa;
- produção de ceras e polidores de chão;
- matéria-prima para obtenção de derivados de benzeno;
- etc.

### 2.1.1 Desenvolvimento das *Naval Stores* no Mundo

A indústria de produtos resinosos desenvolveu-se ao longo dos séculos, mas nem todos os países obtiveram o mesmo índice de desenvolvimento no mesmo período. Os países que de alguma forma tiveram impacto nesta indústria são diversos. Contudo os mais relevantes são: França, Portugal, Alemanha, Rússia, Estados Unidos da América, China, Indonésia e Brasil. <sup>[1]</sup>

### França

A indústria resineira em França é bastante antiga, tendo sido descobertos vestígios desta, que datam quase um século antes de Cristo. A história mais recente desta indústria em França serve como modelo de boas práticas ambientais. Nos inícios de 1800, Bremonnier, um entusiasta da preservação florestal, convenceu os franceses de que a prática da silvicultura oferecia uma fonte de riqueza ao país. Desta forma, a região de Landes, uma região pantanosa e pobre para agricultura, foi transformada numa região onde o solo era propício ao rápido crescimento de pinheiro marítimo, para a produção de resina. Com este aproveitamento, instaurou-se um sistema florestal duradouro, existente até à atualidade. Este sistema consiste no abate seletivo de árvores, depois destas serem usadas na produção de resina durante 50 anos e, posterior, replantação.<sup>[1]</sup> Apesar de ter sido um dos países inovadores na indústria resineira, não tem, presente-mente, qualquer produção rentável.<sup>[2]</sup>

### Portugal

A utilização de produtos resínicos em Portugal remonta o século X, onde o breu era utilizado para a calafetagem de embarcações. Durante a época dos Descobrimentos Portugueses, entre os séculos XV e XVI, foram utilizadas grandes quantidades de breu, proveniente do pinhal de Leiria, para proteção dos cascos das caravelas e das naus. A partir de 1857, começa-se a fazer resinagem do pinheiro, e em 1859, na Marinha Grande, inicia-se a construção da primeira destilaria de resina no território nacional. Em 1930 inicia-se a plantação em grande escala de serras e baldios com *Pinus Pinaster*, aumentando a atividade resineira. Em meados dos anos 70, a resinagem é uma das principais atividades florestais e a principal fonte de rendimento, tornando Portugal o segundo maior exportador mundial. Contudo, desde 1980 teve início a diminuição e mesmo abandono da atividade de resinagem e, conseqüentemente, quebra de produção de resina. Este declínio deveu-se à produção de resina a baixos custos, à dificuldade em arranjar mão-de-obra e à diminuição da área de pinhal.<sup>[3]</sup>

### Alemanha

A indústria resineira na Alemanha não esteve muito presente até 1916, uma vez que os alemães sempre tiveram grande sucesso a nível da indústria química, especialmente nas resinas de carvão. Contudo, o corte no fornecimento de produtos naturais, nomeadamente resinas, devido à Primeira Guerra Mundial, levou à exploração deste recurso no país. Em 1930 foi adotada

## 2. Indústria de Produtos Resinosos

---

a estimulação da segregação da resina com a utilização de químicos, o que permitiu a comercialização de *naval stores*, por parte dos alemães. <sup>[1]</sup>

### Rússia

A espécie de pinheiro mais comum na Rússia é o *Pinus Sylvestris*, e a sua utilização para produção de resina terá começado em 1780. Nos primeiros anos da indústria a resina em bruto era enviada para Inglaterra, onde era transformada posteriormente. <sup>[1]</sup> Atualmente, a Rússia transforma a resina em bruto, pelo processo de destilação, produzindo colofónia e terebintina. Contudo a maior parte da produção é para consumo interno, sendo uma pequena parte distribuída no mercado externo. <sup>[2]</sup>

### Estados Unidos da América

A *Naval Stores Industry* está implantada nos Estados Unidos da América desde os tempos coloniais, ou seja, desde 1527. Tal como em Portugal, a resina era utilizada para calafetagem das embarcações. A partir de 1900 e com a grande produção de resina proveniente dos estados do sul do país, o mundo tornou-se dependente de grande parte dessa produção. Até então a resina em bruto era vendida. Assim, surgiu a necessidade de criar uma indústria de transformação, passando a ter uma importância a nível económico superior a tudo o que existia até à data, uma vez que os produtos gerados eram essenciais à indústria dos países em desenvolvimento. <sup>[1]</sup>

Em 1914, no início da Primeira Guerra Mundial, a falta de mão-de-obra obrigou a um aumento dos custos de produção, passando a resinagem a ser um setor desinteressante a nível económico, até aos dias de hoje. Contudo, com os desenvolvimentos industriais, foi possível manter a produção de *naval stores*. <sup>[1]</sup> Esta produção continua a ser um dos principais pilares da indústria nos EUA, mas é baseada nas *Sulphate Naval Stores* e, não tão importante, nas *Wood Naval Stores*. <sup>[2]</sup>

### China

Durante muitos anos a produção de colofónia no sul da China era muito primitiva, tornando a sua qualidade inferior à do resto dos países produtores. Contudo, após a Segunda Guerra Mundial, este país fez um esforço enorme para se afirmar no mercado internacional, sendo que nos finais dos anos 50, a produção da China era tal que se tornou no 2º maior produtor



de resina. <sup>[1]</sup> Nos dias de hoje é o principal produtor e exportador de resina, mas a sua capacidade de produção começa a abrandar. <sup>[4]</sup>

### Indonésia

O principal tipo de pinheiro utilizado nesta região é o *Pinus Merkussi*. A indústria resinosa na indonésia é antiga, mas durante muitos anos não teve capacidade para se afirmar nos mercados internacionais. Porém, nos últimos anos, tem sido um dos principais fornecedores mundiais de produtos resínicos. <sup>[2]</sup>

### Brasil

O Brasil é o principal produtor de produtos resínicos da América do Sul. Devido à sua vasta área territorial e clima, foi possível plantar várias espécies de pinheiro, nomeadamente *Pinus Caribaea*, *Pinus Oocarpa* e *Pinus Elliottii*. A maioria da produção de resina provém da espécie *P. Elliottii* do estado de São Paulo. A indústria começou nos anos 70, aumentando gradualmente a produção durante várias décadas, até à queda acentuada ocorrida nos anos 90. Apesar deste abaixamento de produção, o Brasil é atualmente um dos maiores países produtores e exportadores de resina. <sup>[2]</sup>

## 2.2 Resina

O *Pinus*, comumente denominado pinheiro, é uma das espécies de árvores com mais presença no hemisfério norte, estendendo-se desde os trópicos até às regiões polares. De entre as várias espécies, destacam-se o *Pinus Merkusii* e o *Pinus Genus*, que são frequentemente plantadas devido ao seu uso em larga escala na produção de madeira e de pasta de papel. Podem ser encontradas grandes áreas de *Pinus* na América do Sul, África e Australásia.

A resina em bruto é extraída do pinheiro vivo quando o seu tronco é cortado ou de alguma maneira ferido. Esta é um material espesso, pegajoso e, normalmente, líquido. Apresenta uma cor acinzentada opaca, isto deve-se sobretudo à presença de humidade. Contém, naturalmente, alguns detritos florestais tais como agulhas de pinheiro, insetos, etc.

De entre aproximadamente 100 espécies de *Pinus* existentes, apenas algumas são utilizadas comercialmente como fonte de resina, para a produção de colofónia e terebintina. Isto deve-se ao facto de estes espécimes apresentarem maiores rendimentos e melhor qualidade da resina extraída. <sup>[2]</sup>

## 2. Indústria de Produtos Resinosos

---

As principais espécies utilizadas, bem como os seus países produtores, estão representadas na tabela 2-1.

**Tabela 2-1** – Fontes de resina de pinheiro: espécies e país produtor. <sup>[2]</sup>

<b>Espécie</b>	<b>País Produtor</b>
<i>Pinus elliottii</i>	Brasil, Argentina, África do Sul
<i>Pinus massoniana</i>	República Popular da China
<i>Pinus kesiya</i>	República Popular da China
<i>Pinus pinaster</i>	Portugal
<i>Pinus merkusii</i>	Indonésia
<i>Pinus roxburghii</i>	Índia
<i>Pinus oocarpa</i>	México
<i>Pinus caribaea</i>	Venezuela
<i>Pinus sylvestris</i>	Rússia
<i>Pinus halepensis</i>	Grécia

### 2.2.1 Resinagem

A resina é obtida a partir do pinheiro de uma maneira análoga à obtenção de borracha natural, com exceção de que exsudato é mais viscoso que no caso da borracha natural. A resinagem geralmente engloba os seguintes passos: <sup>[2]</sup>

- preparação do tronco do pinheiro;
- instalação do sistema de recolha de resina;
- ferir a árvore para induzir o fluxo de resina;
- aplicação de um agente químico para estimular e manter o fluxo de resina;
- recolha da resina, ferir novamente a árvore, e reaplicar o agente químico em intervalos adequados.

A figura 2-1 ilustra a resinagem típica em Portugal.



**Figura 2-1** – Representação da resinagem típica em Portugal. <sup>[3]</sup>

Em Portugal a resinagem é executada da seguinte forma: <sup>[3]</sup>

- i. **Descasque:** é retirada uma porção da casca do tronco, onde posteriormente irá ser efetuado o ferimento.
- ii. **Riscagem:** é marcado o local onde será feita a ferida, tendo este uma largura máxima de 11-12 cm.
- iii. **Montagem de serviço:** é afixada uma peça metálica (bica) ao tronco, na parte inferior da zona que se acabou de preparar. A bica tem como função encaminhar a resina, que vai sendo segregada pela árvore, para o recipiente de barro ou plástico (púcaro) ou saco de plástico, que é fixado logo por baixo da bica.
- iv. **Execução da ferida (renovas):** é feita uma ferida por ano. Ao longo deste período de resinagem anual, vão sendo retiradas pequenas porções de casca do tronco (renovas), destapando a madeira. Desta forma, cada ferida é composta por várias renovas.
- v. **Aplicação do ácido:** é aplicado um ácido na ferida, o que vai provocar a aceleração da produção de resina.
- vi. **Colha:** após algum tempo, é necessário recolher a resina que, entretanto, se depositou no púcaro. Esta é armazenada em recipientes próprios para depois ser encaminhada para as fábricas de tratamento posterior.
- vii. **Raspagem:** no final da campanha, é necessário limpar as feridas, que ficaram cobertas de resina seca (raspa), de cor acinzentada, que solidificou. Esta resina é também armazenada e enviada para as fábricas de tratamento posterior.
- viii. **Desmontagem do serviço:** é removido todo o material da árvore: bica e púcaro ou outro recipiente de recolha.

## 2. Indústria de Produtos Resinosos

- ix. **Repetição do ciclo:** recomeça-se de novo outra campanha, por um período de um ano.

### 2.2.2 Produção de Colofónia e Terebintina em Portugal

A resina, após ser extraída do pinheiro e armazenada em cilindros metálicos, é encaminhada para instalações fabris onde se irá dar o processo de separação da colofónia e da terebintina. Estes cilindros são descarregados para uma cuba de despejo, que alimenta diretamente um misturador. Este contém um agitador, para que o material no seu interior possa ser misturado homogeneamente e, também, aquecido. O aquecimento provém de uma corrente de vapor de água adicionada ao misturador. De seguida a mistura passa por uma sequência de filtrações, sendo a primeira num crivo metálico, existente no interior de um vaso de separação, de modo a separar as impurezas sólidas de maior tamanho. A última filtração ocorre num filtro fino, onde as impurezas mais pequenas são removidas. Após a filtração, a mistura quente é enviada para decantadores, onde a fração aquosa é separada da fase orgânica. Normalmente esta operação ocorre durante a noite, de modo a que as fases sejam totalmente separadas. Após a decantação, a fase orgânica, ou seja, a resina purificada, irá ser destilada. Os produtos da destilação serão a terebintina, a fração volátil, e a colofónia, a fração não-volátil.<sup>[2]</sup> O esquema do processo está representado na figura 2-2.

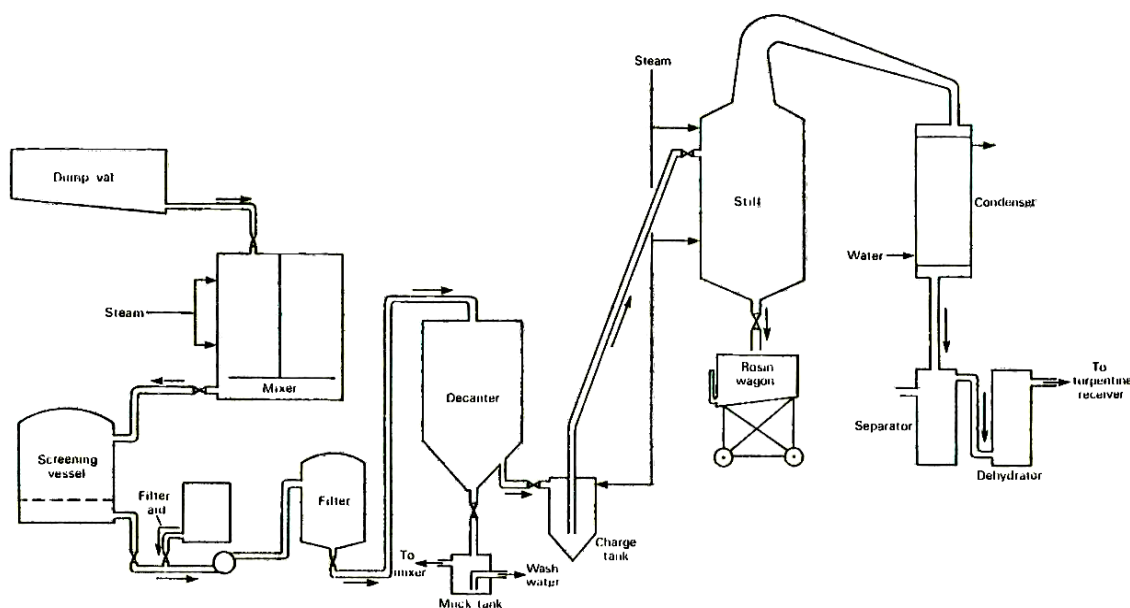


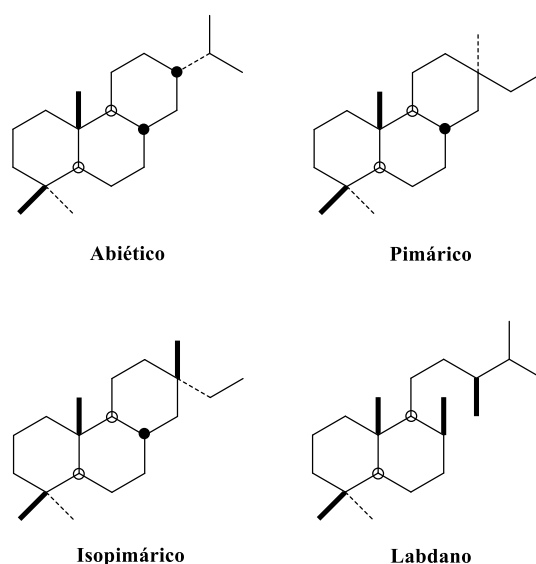
Figura 2-2 – Esquema do processo de separação de colofónia e terebintina.<sup>[2]</sup>

### 2.3 Colofónia

A colofónia, pez ou breu, é a parte não volátil da resina e, também, o seu principal produto. É um sólido vítreo de cor amarelada, insolúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos. É classificada e vendida tendo por base a sua cor, sendo a de melhor qualidade, aquela que apresenta cor amarela-acastanhada mais clara. Algumas das suas características físico-químicas, tais como cor, ponto de amolecimento e teor de ácidos, influenciam a sua qualidade. Estas são dependentes da espécie de *Pinus*, bem como da sua área geográfica. [2]

#### 2.3.1 Composição da Colofónia

A colofónia é maioritariamente composta por ácidos monocarboxílicos diterpénicos, ou ácidos resínicos, cuja fórmula genérica é  $C_{19}H_{19}COOH$ . Estes perfazem cerca de 90 a 95 % da sua constituição. Os restantes componentes são maioritariamente compostos neutros, sendo que a sua natureza depende da origem da resina. Os ácidos resínicos mais comuns nas colofónias de pinheiro, derivam de três tipos básicos de estruturas carbónicas tricíclicas: de tipo abiético, pimárico e isopimárico, e de um tipo dicíclico, labdano, sendo este menos comum. A figura 2-3 apresenta os diferentes tipos de estruturas dos ácidos resínicos mais comuns. [5]



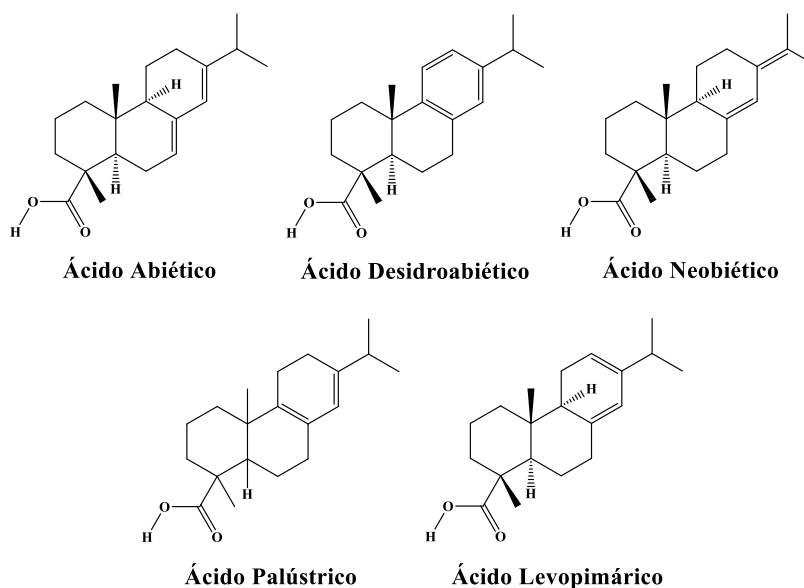
**Figura 2-3** – Estruturas dos diferentes tipos de ácidos resínicos mais comuns.<sup>1</sup>

A estrutura tipo abiético é partilhada por quatro ácidos resínicos, nomeadamente, o ácido abiético, o ácido neoabiético, o ácido palústrico e o ácido levopimárico. As suas estruturas

<sup>1</sup> Adaptado de [5].

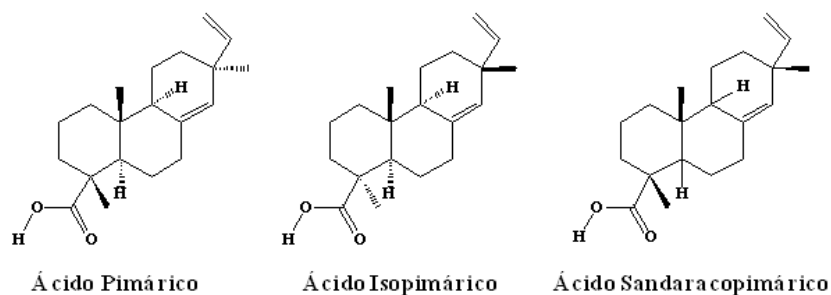
## 2. Indústria de Produtos Resinosos

diferem apenas na posição do sistema de ligação dupla conjugada, sendo esta uma propriedade importante neste grupo de ácidos resínicos uma vez que influencia a sua reatividade química e, conseqüentemente, a sua aplicação no fabrico de produtos. É também possível encontrar pequenas quantidades do ácido desidroabiético em algumas colofónias. As percentagens destes compostos na colofónia variam consoante a área geográfica, o clima e a espécie de pinheiro de onde provêm. A estrutura destes ácidos está representada na figura 2-4. [5]



**Figura 2-4** – Estruturas dos ácidos resínicos tipo abiético.<sup>2</sup>

Os ácidos tipo pimárico mais comuns são: ácido pimárico, ácido isopimárico e o ácido sandaracopimárico, representados na figura 2-5. Comparando este tipo de ácidos com os ácidos do tipo abiético, não só a sua estrutura é diferente, mas como o seu sistema de dupla ligação não é conjugado. Desta forma, reduz significativamente a exploração química destes compostos.



**Figura 2-5** – Estruturas dos ácidos resínicos do tipo pimárico.<sup>3</sup>

<sup>2</sup> Adaptado de [6], [7], [8], [9] e [10].

<sup>3</sup> Adaptado de [11], [12] e [13].

Os ácidos da família labdano, cujas estruturas se encontram representadas na figura 2-6, estão presentes em várias colofónias, sendo os mais comuns os ácidos comúnicos, anticopálico, lambertiânico e mercúsico. O ácido comúnicos é encontrado em vários tipos de *Pinus*, e é, também, considerado um ácido resínico comum. Contudo, os outros três tipos de ácidos labdanos encontram-se normalmente em poucas espécies de *Pinus*, como o caso do ácido mercúsico, presente no *Pinus Mercusii*, o ácido anticopálico, presente no *Pinus Monticola* e o ácido lambertiânico, presente no *Pinus Lambertiana*. As outras espécies de ácidos do tipo labdano podem ser formadas por isomerização ou rearranjo estrutural, devido às altas temperaturas no processo de destilação da resina em bruto. <sup>[1]</sup>

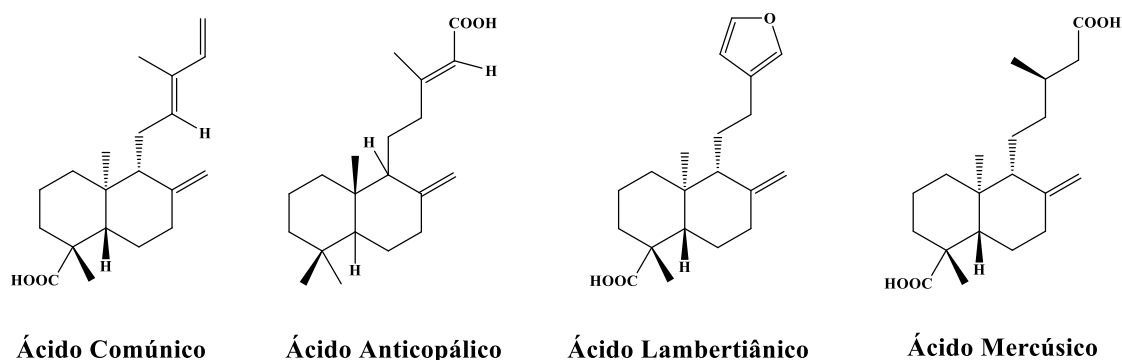


Figura 2-6 – Estruturas dos ácidos do tipo lábdano. <sup>4</sup>

### 2.3.2 Aplicações da Colofónia

A colofónia é a matéria-prima principal para muitas indústrias. Contudo, não pode ser utilizada diretamente na formulação de alguns produtos, fato que está na origem da indústria da modificação da colofónia, que produz os seus derivados. Estes têm diversas nomenclaturas, dependendo do seu processamento e da sua finalidade, podendo ser Colofónias Modificadas, Resinas de Ésteres, Resinas Fenólicas Modificadas, etc. Têm uma vasta aplicação nas indústrias de adesivos, bactericidas, materiais de construção, equipamentos elétricos, farmacêutica, processamento de metais, na indústria do papel, tintas de impressão e borracha sintética. <sup>[14]</sup>

## 2.4 Terebintina

Terebintina, ou aguarrás, é um líquido claro, inflamável, com odor pungente e sabor amargo. Tal como a colofónia, é insolúvel em água e o seu ponto de ebulição ultrapassa os 150

<sup>4</sup> Adaptado de [1].

## 2. Indústria de Produtos Resinosos

---

°C. A aguarrás é uma mistura de compostos orgânicos, maioritariamente terpenos, e a sua composição pode variar consideravelmente, consoante a espécie de *Pinus*, de onde provém. <sup>[2]</sup>

### 2.4.1 Aplicações da Terebintina

Para algumas aplicações a terebintina pode ser usada como solvente para tintas ou vernizes, ou como um agente de limpeza. Além destas aplicações, e sendo um material quimicamente versátil, é usado maioritariamente para a produção de derivados, sendo utilizados em fragrâncias, vitaminas e na produção de resinas de politerpenos. <sup>[2]</sup>

## 2.5 Tall Oil Rosin

O *tall oil* é um importante produto secundário da indústria da pasta e papel. É produzido pelas coníferas e é utilizado para vários fins. Aquando a crise do petróleo, foi investigada a possibilidade de usar o *tall oil* como combustível alternativo e, desta forma, foram produzidas hormonas que faziam com que as árvores jovens produzissem até 10 vezes mais *tall oil* do que o normal.

A *tall oil rosin*, ou TOR, é obtida através de vários estágios, a partir do *tall oil* recolhido no licor negro da indústria da pasta e papel. <sup>[15]</sup>

### 2.5.1 Composição da Tall Oil Rosin

A *tall oil rosin* é um subproduto do *tall oil*. Esta é composta por uma mistura de ácidos gordos e ácidos resínicos presentes na sua matéria-prima, o *tall oil*. Para além destes ácidos, também contém lípidos insaponificáveis, ou “compostos neutros”.

Os ácidos gordos são formados por uma cadeia longa monocarboxílica, que compõem as gorduras e os óleos, e estão presentes nas folhosas e nas resinosas. Os principais ácidos gordos presentes na *tall oil rosin* são o oleico, o linoleico e o palmítico (figura 2-7).



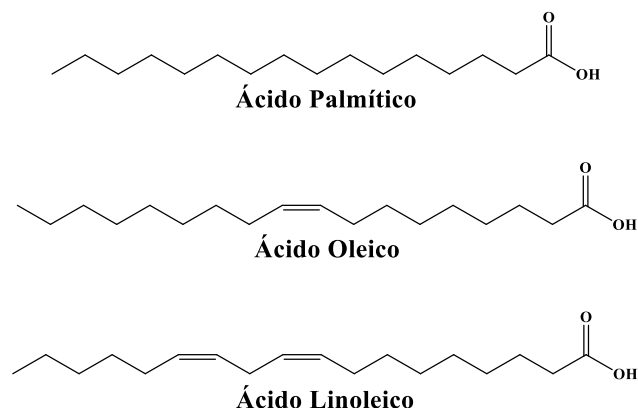


Figura 2-7 – Representação das estruturas do ácido oleico, ácido palmítico e ácido linoleico.<sup>5</sup>

Os ácidos resínicos são uma mistura de ácidos orgânicos originados pela oxidação e polimerização de terpenos, possíveis de encontrar nas folhosas, resinosas e nas coníferas. O ácido resínico principal da *tall oil rosin* é o ácido abiético, mas outros ácidos resínicos podem ser encontrados, uma vez que a *tall oil rosin* é proveniente de várias espécies de *Pinus*.

Os insaponificáveis são compostos neutros, ou seja, não reagem para formar “sabões”. Estes compostos incluem hidrocarbonetos, álcoois pesados e esteróis. Estes não têm valor para a indústria, pelo que uma parte do *tall oil* não é desejável.<sup>[15]</sup> A estrutura geral dos esteróis está representada na figura 2-8.

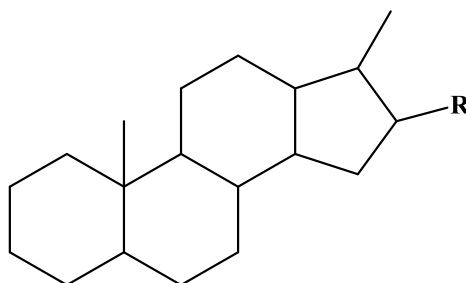


Figura 2-8 – Estrutura geral dos esteróis.<sup>6</sup>

### 2.5.2 Produção da Tall Oil Rosin

A tall oil rosin é um subproduto do tall oil. Desta forma, é necessário proceder à sua separação. O processo de obtenção de TOR é composto por três passos principais: a extração de *tall oil soap*, a produção de *crude tall oil* e a destilação de *crude tall oil*. No primeiro passo o licor negro proveniente da indústria da pasta e papel é concentrado e deixado a repousar. A camada superior, denominada *tall oil soap*, é retirada e o resto reciclado para futuro uso no

<sup>5</sup> Adaptado de. [16], [17], [18].

<sup>6</sup> Adaptado de [15].

## 2. Indústria de Produtos Resinosos

fabrico do papel. No segundo passo, faz-se reagir o *tall oil soap* com ácido. Os ácidos formados nesta reação, bem como os restantes compostos de volatilidade similar, constituem o *crude tall oil*. No último passo, procede-se à destilação fracionada do *crude tall oil*, obtendo-se *heads*, ácidos gordos, *tall oil* destilado (TOR), ácidos resínicos e o *pitch* (resíduos).<sup>[15]</sup> O processo de obtenção de TOR está representado na figura 2-9.

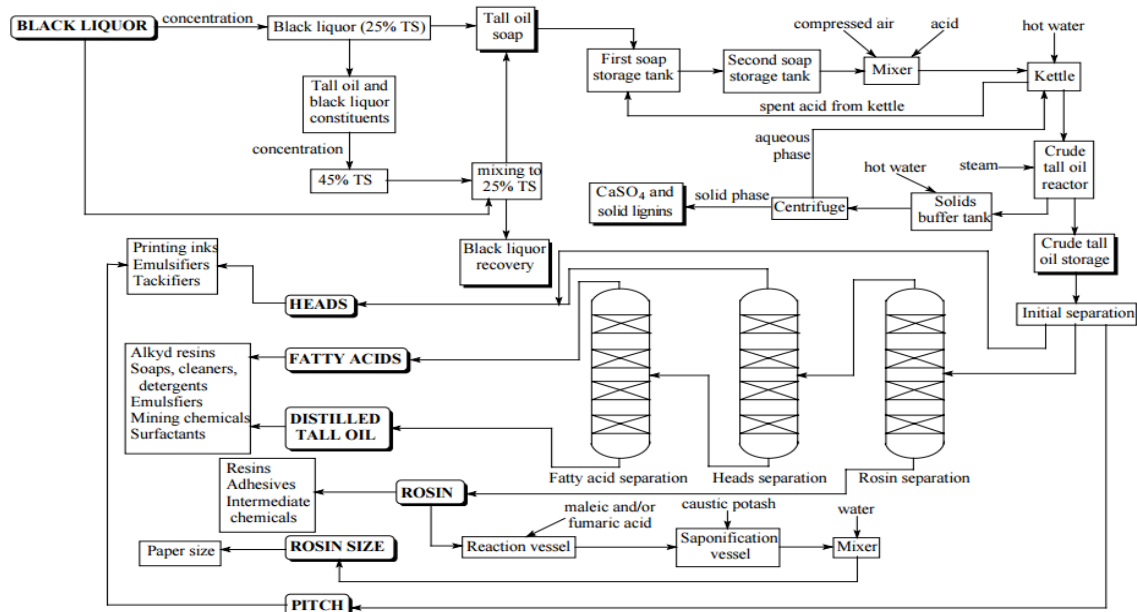


Figura 2-9 – Representação esquemática da obtenção de TOR.<sup>[15]</sup>

### 2.5.3 Aplicações da *Tall Oil Rosin*

A tall oil rosin é usada na indústria como um suplemento de resinas alquídicas, contribuindo para a dureza adicional e brilho do revestimento de tinta. Também pode ser usada na indústria dos vernizes, na indústria das tintas, na indústria da borracha sintética, para obtenção de glicerol e ésteres de pentaeritritol em processos de soldagem eletrônica.<sup>[19]</sup>

# 3. Reatividade Química dos Ácidos Resínicos

A reatividade química dos ácidos resínicos provém da presença de ligações duplas, bem como da existência de grupos carboxílicos. Estes intervêm nas reações de esterificação, formação de sais, descarboxilação, etc. O sistema olefínico pode participar em reações de redução, oxidação, hidrogenação e de desidrogenação. Para aplicações a nível industrial, as reações de esterificação, formação de sais e as reações de Diels-Alder são as de maior importância nos ácidos resínicos. <sup>[5]</sup>

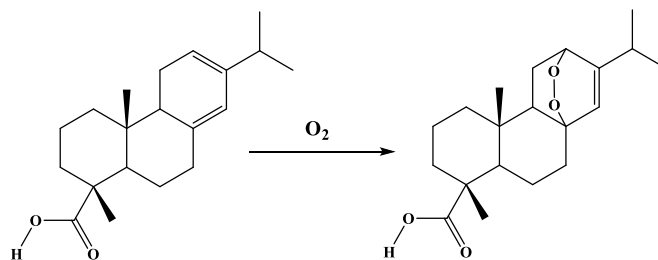
## 3.1 Contribuição do Sistema Olefínico

O sistema de duplas ligações conjugadas nos ácidos do tipo abiético são uma fonte de instabilidade, e, por isso, são prejudiciais para algumas aplicações da colofónia. Assim tornaram-se num dos centros de interesse para subseqüentes modificações <sup>[5]</sup>

### 3.1.1 Oxidação, Hidrogenação e Desidrogenação

O sistema de ligações duplas conjugadas é responsável pelo amarelecimento da colofónia. Este amarelecimento provém da adição de oxigénio, isomerização e outras reações resultante da instabilidade das ligações conjugadas, sendo que esta modificação na cor está associada a uma diminuição da qualidade do produto. A adição de oxigénio forma epóxidos, compostos hidroxilados e endoperóxidos.. A figura 3-1 representa a reação de formação de endoperóxido através da oxidação do ácido levopimárico. Estas reações indesejadas podem ser eliminadas, para tal, recorre-se a processos de desidrogenação ou de hidrogenação. <sup>[5]</sup>

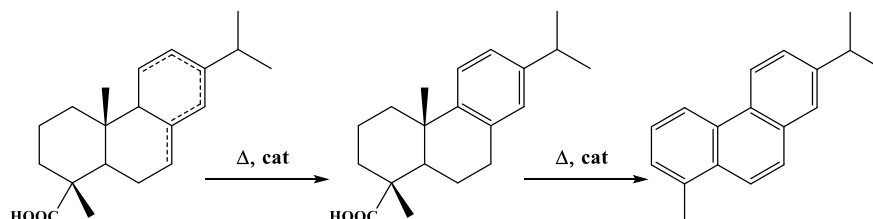
### 3. Reatividade Química dos Ácidos Resínicos



**Figura 3-1** – Formação de endoperóxido através da oxidação do ácido levopimárico.<sup>1</sup>

A desidrogenação da colofónia leva à remoção de hidrogénio que, na presença de catalisadores como Pd, Ni, enxofre ou iodo e a temperaturas entre 200 – 300 °C, levam ao rearranjo das ligações duplas, convertendo os ácidos tipo abiético, em ácido desidroabiético. O hidrogénio libertado da reação reage, *in situ*, juntando-se aos ácidos do tipo pimárico e aos ácidos tipo abiético, contribuindo para a estabilização da resina, sendo este tipo de resinas denominadas de resinas desproporcionadas.

Contudo, a ocorrência da reação de desidrogenação a temperaturas extremas, ou por tempos de reação maiores, favorece reações paralelas de descarboxilação. Estas formam reteno, um composto aromático neutro, estando a reação ilustrada na figura 3-2.<sup>[5]</sup>



**Figura 3-2** – Conversão dos ácidos tipo abiético em ácido desidroabiético e, consequentemente, em reteno.<sup>1</sup>

#### 3.1.2 Funcionalização do Anel Aromático do Ácido Desidroabiético

O ácido desidroabiético pode sofrer algumas reações de substituição no seu anel aromático, como acilação, clorosulfonação, sulfonação e nitração, com preferencial funcionalização na posição 12, seguida da posição 14, em alguns casos. A reação de nitração, representada na figura 3-3, foi uma das primeiras reações a serem estudadas, uma vez que o grupo nitro é versátil na sua síntese, sendo um precursor de grupos amino.<sup>[5]</sup>

### 3. Reatividade Química dos Ácidos Resínicos

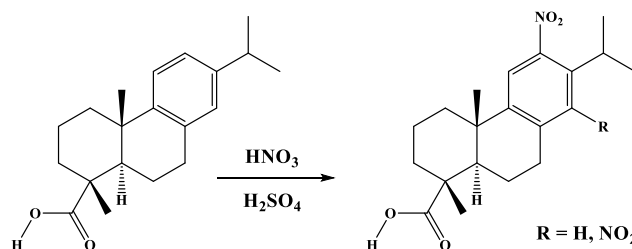


Figura 3-3 – Reação de nitração do ácido desidroabiético.<sup>1</sup>

#### 3.1.3 Isomerização

Na modificação dos ácidos do tipo abiético através do sistema de ligações duplas conjugadas é necessário dar alguma atenção às reações de isomerização, formadas devido à acidez e à temperatura do meio reacional. Quando a temperatura do meio reacional ronda os 200 °C<sup>[1]</sup>, os ácidos do tipo abiético sofrem isomerização atingindo um equilíbrio, cuja mistura apresenta cerca de 81 % de ácido abiético, 14 % de ácido palústrico e 5 % de ácido neoabiético (figura 3-4). Contudo, também é produzido ácido levopimárico, mas em quantidades vestigiais.<sup>[5]</sup> O mecanismo geral de isomerização dos ácidos do tipo abiético, catalisados devido à acidez do meio reacional, é representado na figura 3-5.

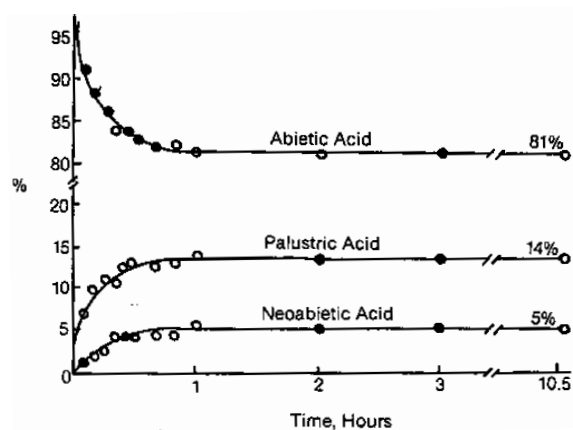
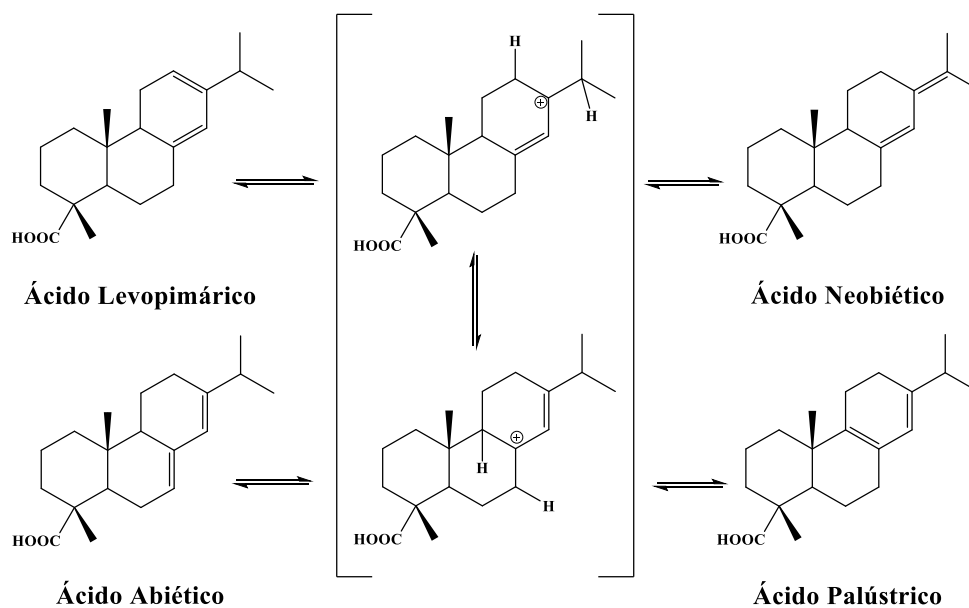


Figura 3-4 – Evolução da percentagem de ácidos resínicos na isomerização de ácido abiético a 200 °C.

[1]

### 3. Reatividade Química dos Ácidos Resínicos

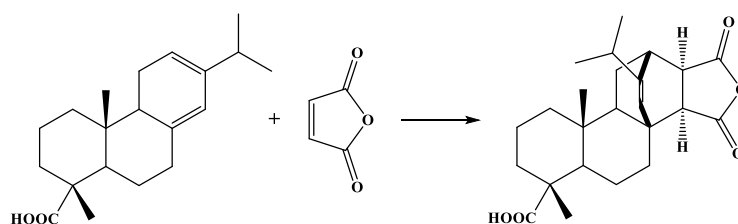


**Figura 3-5** – Mecanismo geral de isomerização dos ácidos do tipo abiético, catalisados devido à acidez do meio reacional.<sup>1</sup>

#### 3.1.3 Reações de *Diels-Alder*

A reação de *Diels-Alder* corresponde à adição de um dienófilo, ou um composto  $\alpha,\beta$ -carbonilo insaturado, a um dieno insaturado, tal como os encontrados nos ácidos do tipo abiético. O ácido levopimárico é o único, neste grupo de ácidos, que reage com um dienófilo à temperatura ambiente e sem catálise.<sup>[1]</sup> Desta forma o equilíbrio mostrado na figura 3-5 é deslocado e, assim, todo ácido é progressivamente consumido. Apesar de a reação de *Diels-Alder* ocorrer essencialmente com o ácido levopimárico é também possível, em alguns casos, de ter a participação do ácido palústrico.

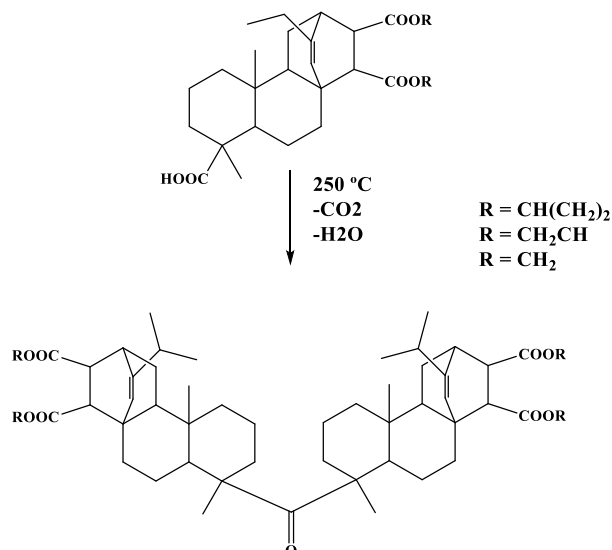
O ácido maleopimárico, produto da reação entre ácido levopimárico e o anidrido maleico, cuja reação é representada na figura 3-6, é o principal derivado deste tipo de reações e tem diversas aplicações. O ácido levopimárico, para além de reagir com o anidrido maleico, também pode reagir com ácido fumárico, acrilonitrilo, ácido acrílico, acetato de vinilo e tetra-cianoetileno.<sup>[5]</sup>



**Figura 3-6** - Reação de Diels-Alder entre o ácido levopimárico e anidrido maleico.<sup>1</sup>

### 3. Reatividade Química dos Ácidos Resínicos

Quando a reação de *Diels-Alder* é realizada a temperaturas elevadas, na ordem dos 250 °C, ocorrem reações paralelas, nomeadamente descarboxilação parcial, com formação de cetonas diméricas. [5] A figura 3-7 representa a formação de cetonas diméricas a partir de adutos do tipo maleopimárico.



**Figura 3-7** – Formação de cetonas diméricas a partir de adutos do tipo maleopimárico.<sup>1</sup>

## 3.2 Contribuição do Grupo Carboxílico

O grupo carboxílico dos ácidos resínicos é responsável por vários tipos de reações, como a formação de sais, esterificação, formação de anidridos, formação de derivados de azoto e descarboxilação [1]. Estas reações são importantes na indústria das *Naval Stores*.

### 3.2.1 Formação de Sais

Os ácidos resínicos tendem a formar sais com sódio, cálcio, zinco, magnésio e alumínio. Os sais de sódio dos ácidos abiético, neoabiético, isopimárico, pimárico e levopimárico, são parcialmente solúveis em água, ainda que estes dois últimos sejam significativamente menos solúveis. Estes sais de sódio são usados, principalmente, na indústria papeleira. [1]

Apesar de serem parcialmente solúveis em água, os sais de sódio, potássio e amónio, foram usados extensivamente como sabões e detergentes devido à sua natureza anfifílica, ou seja, as moléculas possuem regiões hidrofílicas, compostas pelo grupo carboxílico e regiões hidrofóbicas, compostas pela cadeia carbonatada. [1]

Outros sais metálicos, ou resinatos, tais como os de bário, cálcio, zinco, cobalto e magnésio têm larga aplicação em formulações de tintas.

### 3. Reatividade Química dos Ácidos Resínicos

#### 3.2.2 Esterificação

A esterificação da colofónia tem sido uma operação industrial de importância ao longo do último século. As resinas de éster são formadas pela reação, a elevadas temperaturas (260-300 °C [5]) dos ácidos resínicos, presentes na colofónia, com álcoois, originando água como subproduto, devendo esta ser removida totalmente. Todos os ésteres de colofónia são solúveis em solventes orgânicos [1].

Existem vários ésteres resínicos disponíveis no mercado, sendo os ésteres de etilenoglicol, dietilenoglicol, glicerol e pentaeritritol os mais abundantes. Os ésteres de glicerol foram os primeiros a ter aplicações em revestimentos protetivos, enquanto os ésteres de pentaeritritol têm aplicações em vernizes, uma vez que são mais resistentes. [5] A figura 3-8 representa a reação de esterificação da colofónia com pentaeritritol.

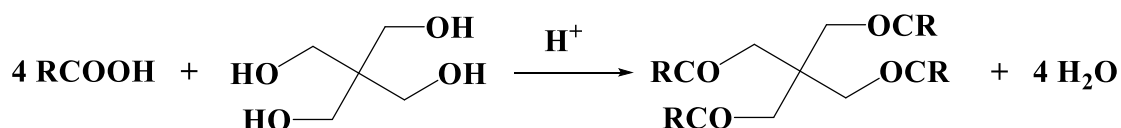


Figura 3-8 – Reação de esterificação da colofónia com pentaeritritol.<sup>4</sup>

#### 3.2.3 Descarboxilação

No processamento da colofónia a temperaturas de 300 °C ou superiores, os ácidos resínicos rapidamente descarboxilam, dando origem a um líquido neutro denominado *rosin oil*. A reação de descarboxilação é, normalmente, uma reação secundária indesejável que ocorre em diversos processos que envolvem o grupo carboxílico dos ácidos resínicos, uma vez que estes ocorrem a altas temperaturas. Quando a descarboxilação é desejada, a taxa de descarboxilação pode ser aumentada a temperaturas entre 120-280°C, na presença de catalisadores, tais como cloretos de cobre, zinco e ferro, ácidos sulfónicos ou pentóxido de fósforo.



## 4. Ésteres Fortificados

Os ésteres fortificados são muito utilizados na produção de adesivos. São obtidos através de duas etapas reacionais principais, esterificação e fortificação. A reação de esterificação dos ácidos resínicos ocorre, neste tipo de ésteres, principalmente com pentaeritritol ou glicerol. A fortificação corresponde à reação de *Diels-Alder*, que envolve um composto  $\alpha,\beta$ -carbonilo insaturado, como anidrido maleico, ácido maleico ou ácido fumárico, com uma ligação dupla conjugada, presente nos ácidos resínicos. Esta fortificação, representada na figura 4.1, tem como objetivo aumentar o ponto de amolecimento da resina formada. <sup>[1]</sup>

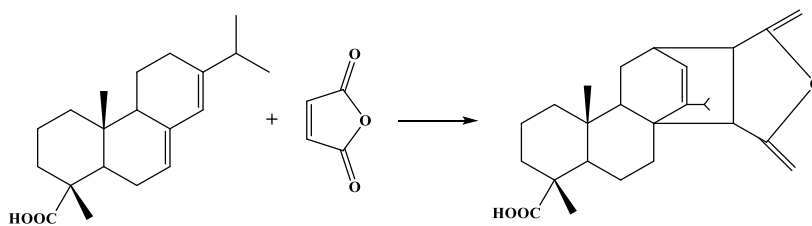


Figura 4-1 – Fortificação de colofónia com anidrido maleico.<sup>4</sup>

### 4.1 Características Essenciais

As características dos ésteres fortificados variam consoante a sua aplicação, mas estas assentam nas mesmas propriedades de qualquer éster: ponto de amolecimento, índice de acidez, cor, odor, solubilidade, compatibilidade e estabilidade química. <sup>[1]</sup>

#### 4.1.1 Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento de um éster tem forte influência na formulação final de adesivos. Ao variar o ponto de amolecimento da resina do éster e mantendo constante o rácio resina-polímero, é possível verificar algumas tendências gerais nas propriedades do adesivo final. Por exemplo, em alguns tipos de adesivo, com o abaixamento do ponto de amolecimento este

## 4. Ésteres Fortificados

---

torna-se mais pegajoso, mas a sua força de coesão é reduzida. Noutros casos, o mesmo abaixamento no ponto de amolecimento, provoca um aumento da elongação e da flexibilidade do adesivo, prejudicando a sua resistência à tração. Desta forma, para se obter uma formulação eficiente, para o adesivo final, pode ser necessário recorrer a vários tipos de resinas e polímeros.

[1]

### 4.1.2 Índice de Acidez

O índice de acidez de um éster é a medida da concentração de grupos carboxílicos presentes no mesmo. O valor desta propriedade é importante, na medida em que estabelece o uso e o desempenho do éster na formulação do adesivo, tendo os ésteres um índice de acidez típico entre 5 a 15, podendo variar mediante a aplicação final desejada. [1]

### 4.1.3 Cor

A cor dos ésteres, em algumas aplicações em adesivos, não é muito relevante, uma vez que estes podem não estar à vista, como acontece com as colas para azulejos, ou quando a cor pode ser modificada pelo uso de pigmentos. Contudo, para a generalidade dos casos e por uma questão estética, a cor dos adesivos é uma propriedade apreciada, sendo que a cor das resinas e de outros ingredientes são importantes, como por exemplo nas colas de encadernação. [1]

A cor inicial das resinas é extremamente importante, mas a retenção e a estabilidade da mesma são fatores críticos. A retenção de cor da resina está associada à sua estabilidade química, que aumenta com a diminuição de insaturações nas moléculas constituintes. Desta forma, altos níveis de ácidos do tipo abiético levam a um éster mais instável. A redução destes ácidos reativos tem sido o principal objetivo para melhorar a estabilidade química dos ésteres. [1]

### 4.1.4 Odor

Os ésteres de colofónia são reconhecíveis devido ao seu odor característico, uma vez que podem ter pequenas quantidades de terpenos, conferindo ao éster odor a “pinho”. Os ésteres de TOR, durante muito tempo, não eram muito utilizados devido ao seu odor “azedo” como o da resina em bruto. Contudo a partir de 1980, através da melhoria nas técnicas de processamento de TOR e consequente redução significativa no odor, os ésteres provenientes desta matéria-prima passaram a ser aceites em diversos mercados. [1]

Nos dias de hoje, a procura de ésteres com cor cada vez mais clara, principalmente para produtos descartáveis, como as fraldas para bebês, aumentou a importância dos produtos com baixo odor ou, preferivelmente, com ausência deste. <sup>[1]</sup>

### 4.1.5 Solubilidade

Os primeiros adesivos, com base em borracha, modificados com derivados resínicos usavam um solvente para dissolver tanto a resina, como o elastômero, numa solução homogênea. Este tipo de adesivo tornou-se bastante útil ao longo dos anos e, conseqüentemente com o avanço tecnológico, a gama de materiais disponíveis para a produção de adesivos também. Assim, os elastômeros sintéticos modificados com ésteres permitem uma maior versatilidade e aplicação dos adesivos. Com fim de serem usados novos tipos de solventes, para além dos tradicionais (solventes orgânicos), foi necessário modificar os parâmetros de solubilidade, tanto dos elastômeros, como dos ésteres, através de alterações na sua composição química. <sup>[1]</sup>

Um fator importante que influencia a solubilidade dos ésteres é a tendência a cristalizar. Inicialmente, os derivados da colofônia, tendem a ser solúveis num dado solvente, mas quando estes se mantêm em repouso, tendem a cristalizar. <sup>[1]</sup>

### 4.1.6 Compatibilidade

O contínuo aumento na quantidade de matérias-primas para a produção de adesivos, pode desenvolver inúmeros problemas relacionados com a compatibilidade entre elas. A compatibilidade é definida, com base na formulação de adesivos, e corresponde à capacidade de coexistirem dois ou mais compostos, em permanente associação, durante um período de tempo indefinido, sem que haja separação de fases.

### 4.1.7 Estabilidade Química

A resistência química dos *tackifiers* à oxidação é um aspeto importante em qualquer formulação de adesivos. A oxidação afeta a cor, torna a resina mais frágil e altera as suas características de solubilidade e compatibilidade. Esta falta de estabilidade deve-se, como já foi referido, à presença de insaturações presentes nos ácidos do tipo abiético. A estabilidade pode ser melhorada através de reações de hidrogenação, desproporcionação ou dimerização. Contudo, o uso de antioxidantes é, também, uma prática recorrente.

## 4. Ésteres Fortificados

---

### 4.2 Aplicações dos Ésteres Fortificados

Os ésteres fortificados têm grande aplicação na indústria de adesivos. Estes atuam na formulação final, como agentes adesivos (*tackifiers*), na produção de *Pressure Sensitive Adhesives* (PSA) e *Hot-Melt Adhesives*.

#### 4.2.1 *Pressure Sensitive Adhesives*

*Pressure Sensitive Adhesives* são materiais viscoelásticos que na ausência de solvente são permanentemente pegajosos. Possuem propriedades que lhes conferem a capacidade de se ligar à superfície de outro material após aplicação de uma leve pressão. Os PSA são, normalmente, baseados em polímeros de borracha ou elastômeros, sendo posteriormente modificados com ésteres.

Estes adesivos são fundamentais na produção de etiquetas, fita-cola, decalques, etc. As etiquetas podem ser divididas em dois grupos: etiquetas permanentes, ou etiquetas removíveis. A aplicação em fita-cola requer que o adesivo tenha forças de coesão e de corte elevadas. <sup>[1]</sup>

#### 4.2.2 *Hot-Melt Adhesives*

*Hot-Melt Adhesives* são tipicamente materiais completamente termoplásticos, não voláteis, que à temperatura ambiente permanecem no estado sólido. Após aquecimento, estes adesivos tornam-se líquidos à temperatura aproximada de 150 °C, onde atingem viscosidades ótimas para a sua utilização. Após arrefecimento voltam ao estado sólido, revelando a sua natureza termoplástica. Um *hot-melt adhesive* pode ser composto unicamente por um polímero, mas pode ter limitações a nível da adesão e da pegajosidade. Estas limitações são ultrapassadas pela incorporação de *tackifiers* na sua formulação. A escolha do *tackifier* pode ser determinada pelo uso final do adesivo. <sup>[1]</sup>

O uso mais comum dos *hot-melt adhesives* é colagem direta. O adesivo derretido é aplicado numa superfície, de seguida uma segunda superfície é colocada por cima do adesivo. Após solidificar, a colagem está completa. O principal copolímero utilizado no sistema resina-copolímero é etileno-acetato de vinilo (EVA). <sup>[1]</sup>

## 5. Técnicas de Análise

A presente dissertação tem por base a análise de diversas amostras de ésteres fortificados, bem como das matérias-primas de onde provêm. Desta forma, é importante conhecer as técnicas de análise utilizadas, sendo o objetivo deste capítulo resumir cada uma delas.

### 5.1 Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) de uma resina, expresso em  $\text{mgKOH.g}^{-1}$ , é a medida da concentração de grupos carboxílicos presentes na mesma, tal como descrito no subcapítulo 4.1.2. É obtido através da titulação de uma solução de KOH cuja concentração é conhecida e uma solução com a amostra de resina. O índice de acidez será o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar 1g de resina. O valor é obtido através da aplicação da equação 1: [21]

$$IA = \frac{V \times C \times 56.1}{m} \quad (1)$$

Em que  $V$  corresponde ao volume de KOH titulado, em mL;  $C$  corresponde à concentração da solução de KOH, em eq-g/L;  $m$  corresponde à massa de amostra utilizada, em g.

### 5.2 Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento (PA) de uma resina, expresso em graus Celcius ( $^{\circ}\text{C}$ ), é determinado pelo método *Ring-and-Ball*. Geralmente, neste tipo de materiais, o amolecimento não acontece a uma temperatura definida, sendo a temperatura elevada gradualmente. Com este aumento de temperatura a resina passa do estado sólido para o estado líquido, sendo este viscoso. O ponto de amolecimento define-se como a temperatura à qual a amostra contida num anel metálico atinge a base do suporte (25.4 mm abaixo do anel) com recurso a uma força exercida por uma esfera metálica, a uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  num banho de água,

## 5. Técnicas de Análise

---

glicerina ou óleo de silicone. <sup>[22]</sup> Este valor está empiricamente relacionado com a temperatura de transição vítrea (Tg), sendo o valor de PA cerca de 40-45 °C mais elevado que a Tg. Este mede a temperatura acima da qual o material começa a fluir. Por Tg entende-se a temperatura acima da qual um material amorfo é fluido ou abaixo da qual este apresenta-se numa fase rígida. <sup>[23]</sup>

### 5.3 Ponto de Turvação e Compatibilidade

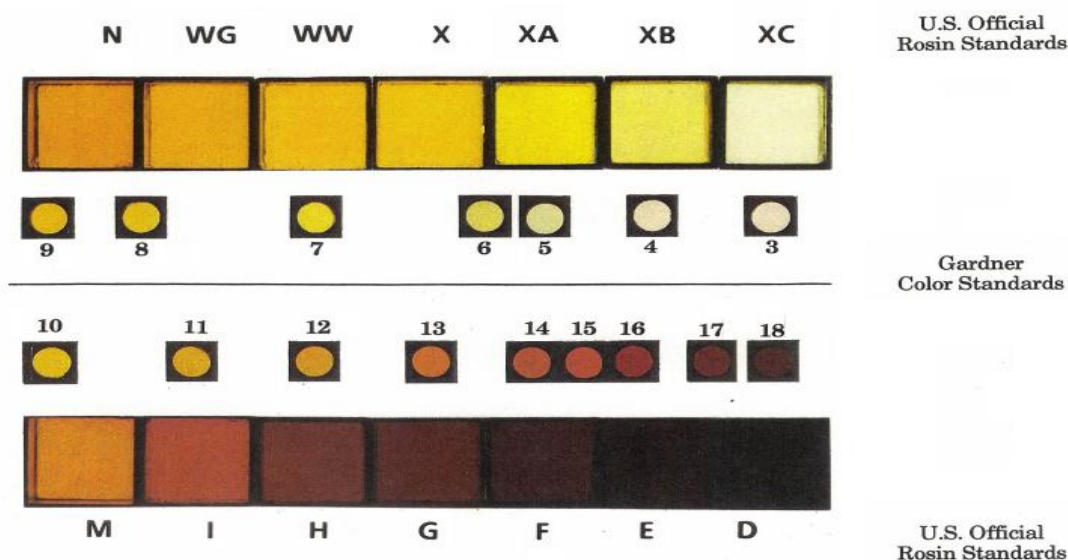
O ponto de turvação (PT) é a temperatura, em °C, à qual uma mistura de resina e um óleo mineral apresenta turvação ou uma consistência sólida, após aquecimento e homogeneização. <sup>[1]</sup> Esta análise determina a compatibilidade/solubilidade de uma resina com um determinado solvente com ponto de ebulição elevado, podendo este ser um derivado do petróleo com cadeia carbónica entre 12 a 16 átomos. A mistura a 10% de resina/solvente é aquecida num tudo de ensaio e agitada até se obter uma solução límpida. De seguida a solução é arrefecida, sendo o PT a temperatura à qual se atinge o nível de turvação predefinido, no caso de medições automáticas, ou a última temperatura à qual é possível ler o termómetro colocado por trás da solução, no caso manual.

A compatibilidade de um éster com um determinado copolímero faz com que seja possível produzir um determinado adesivo com as propriedades desejadas. Entende-se por compatibilidade de uma resina-solvente, a temperatura à qual a mistura forma uma solução límpida, homogénea e estável. Esta análise é uma adaptação da determinação do ponto de turvação manual. A amostra a analisar é composta por 50% de resina e 50% de solvente, neste caso EVA. A mistura é aquecida até 200°C e homogeneizada até à solução ficar límpida. De seguida é deixada arrefecer naturalmente, medindo-se a temperatura à qual começa a haver alguma turvação. A última temperatura à qual é possível ler o termómetro é a temperatura de turvação em EVA. A compatibilidade de uma resina aumenta para pontos de turvação mais baixos. <sup>[24]</sup> A compatibilidade depende do tipo de resina, do seu peso e distribuição molecular, da estrutura e configuração da resina. <sup>[25]</sup>

### 5.4 Cor

A Cor é uma propriedade importante a controlar em resinas, uma vez que estas têm aplicação em revestimentos e adesivos e está relacionada com a estabilidade química. Esta pode ser expressa na escala Gardner ou na escala oficial do Departamento da Agricultura dos EUA

[1], (figura 6-1). As amostras são preparadas usando o rácio 1:1 de resina e tolueno. Após dissolução e homogeneização uma *cuvette* é enchida até cerca de três quartos da sua capacidade e colocada no colorímetro para a medição da sua cor. [26]



**Figura 5-1** – Comparação entre as escalas Gardner e do Departamento da Agricultura dos EUA.<sup>4</sup>

### 5.5 Cromatografia Gasosa

A cromatografia e separação de misturas de componentes, designados solutos. Através da separação da amostra em componentes individuais, é mais fácil identificar e medir a quantidade destes.

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica que mede os componentes gasosos presentes numa amostra líquida e é executada num instrumento analítico designado cromatógrafo. A amostra é injetada no cromatógrafo e é vaporizada e transportada por uma corrente de gás inerte para uma coluna, onde a concentração de compostos separados é medida, enquanto estes saem da mesma. Estima-se que cerca de 10-20% dos compostos conhecidos possam ser analisados por GC. Só é possível analisar um composto se este possuir volatilidade e estabilidade térmica suficiente para se encontra na fase gasosa e sem se decompor às temperaturas de 400 a 450 °C. [27]

Um ou mais gases altamente puros são utilizados na GC, sendo que um deles (gás de transporte) flui desde um injetor, para uma coluna e, então, para o detetor. A amostra é introduzida no injetor através de uma seringa. O injetor está, geralmente, à temperatura de 120-250 °C o que vaporiza os compostos voláteis do soluto, sendo estes arrastados pelo gás de transporte

## 5. Técnicas de Análise

---

até à coluna aquecida. O soluto atravessa a coluna a uma velocidade imposta tanto pelas suas propriedades físicas, bem como pela temperatura e composição da coluna. Os vários componentes atravessam a coluna em tempos diferentes, sendo os compostos mais rápidos a deixarem a coluna primeiro e de seguida os mais lentos. Estes quando deixam a coluna entram num detetor aquecido, gerando um sinal eletrónico que é guardado e posteriormente apresentado na forma de um cromatograma. O cromatograma apresenta picos para um determinado tempo de retenção (tempo que o componente demora a atravessar a coluna), estes correspondem a um determinado componente da amostra. O tamanho do pico corresponde à quantidade de composto presente na amostra. [27]

### 5.6 Cromatografia de Permeação em Gel

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma das técnicas analíticas mais versáteis que existem para perceber e prever a *performance* de um polímero. É a técnica mais conveniente para caracterizar a distribuição de pesos moleculares de um polímero. [28] Este tipo de cromatografia permite determinar vários parâmetros importantes, tais como o peso molecular numérico médio ( $M_n$ ), o peso molecular médio ( $M_w$ ) e o índice de polidispersividade (PD). Estes valores são importantes na medida em que afetam as características físicas de um polímero, tais como o ponto de amolecimento, força adesiva, viscosidade aparente, etc. [28]

A GPC separa as moléculas em solução pelo seu tamanho efetivo. Para preparar uma amostra para ser analisada por GPC é necessário dissolver a resina num solvente apropriado. Dentro do cromatógrafo, a amostra dissolvida é injectada numa corrente de solvente (fase móvel), esta atravessa partículas porosas (fase estacionária) agregadas numa coluna. [28] Os compostos mais pequenos deslocam-se livremente nos poros, pelo que o seu tempo de retenção será maior que os compostos maiores da amostra, tendo as colunas uma gama de pesos moleculares que conseguem separar. [29]

A curva de distribuição de pesos moleculares resultante irá apresentar picos. Estes refletem a distribuição do tamanho das moléculas, sendo que a altura máxima do pico indica a quantidade de componentes com um determinado peso molecular, enquanto que a sua largura representa a gama de pesos moleculares que engloba.

### 5.7 Viscosidade Aparente

O objetivo desta técnica é a medição e distinção da viscosidade aparente (VA) das várias resinas produzidas. O valor é calculado num viscosímetro e expresso em milipascal segundo



(mPa.s) ou centipoise (cP), pode ser correlacionado com o desempenho da resina na sua aplicação final em termos de facilidade de espalhamento. Esta análise cobre uma gama de viscosidades aparentes até os 200000 mPa.s e de temperaturas até 170°C. [30]

A viscosidade pode ser influenciada por vários fatores, tais como temperatura e peso molecular, contudo não apresentam a mesma relação. A viscosidade tende a diminuir, com o aumento da temperatura, o que não acontece com o peso molecular, pois o aumento do peso molecular faz aumentar a viscosidade. [31]

### 5.8 Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

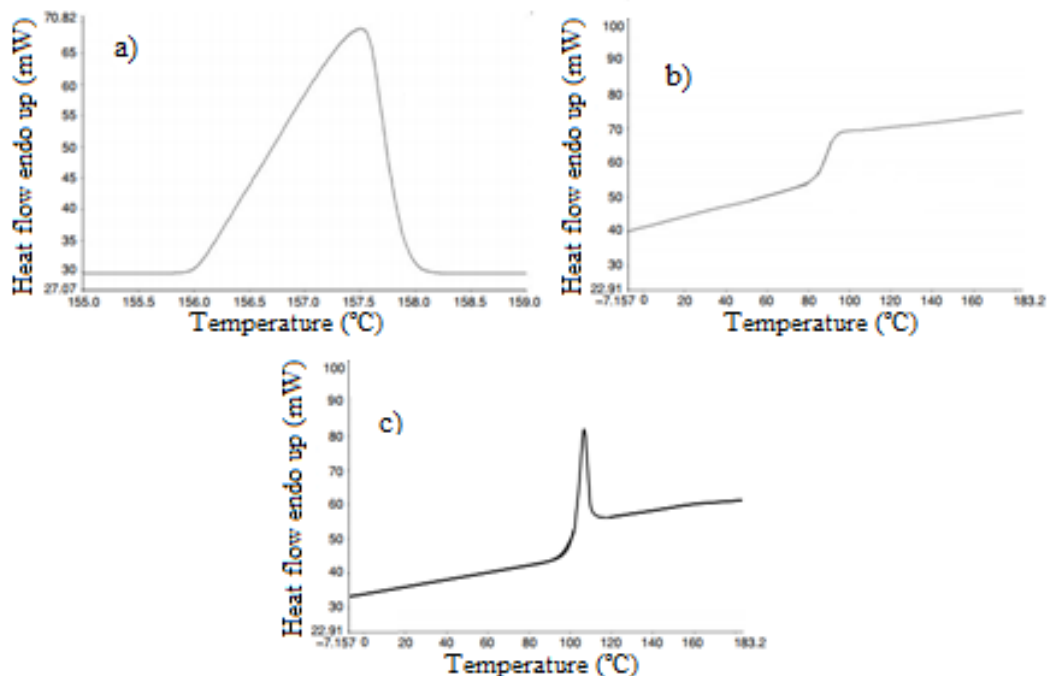
A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica experimental na qual é medida a massa da amostra em função da temperatura da mesma. A temperatura da amostra pode ser aumentada a uma taxa de aquecimento constante (medição dinâmica), ou mantida a uma temperatura constante (medição isotérmica) da amostra. A escolha do programa de aquecimento depende das características da amostra. As variações de massa produzem degraus na curva termogravimétrica, ou picos na sua curva derivada. Estes fenómenos podem ser originados por evaporação de constituintes voláteis, oxidação de metais, decomposição oxidativa de compostos orgânicos, reações químicas entre a amostra e a atmosfera de análise, etc. [32]

Para melhorar a resolução do TGA tradicional é possível selecionar novas abordagens, tais como o uso de taxas de aquecimento baixas (2 °C/min), aumentar a área de superfície da amostra através de moagem, ou o uso de hélio como atmosfera de modo a aumentar as propriedades de transferência de calor. Infelizmente, o uso de taxas de aquecimento baixas provoca um aumento significativo no tempo experimental e o uso de hélio como atmosfera, encarece o custo da análise. Como alternativa a estas novas abordagens, foram criados pacotes de *software*, de modo a que os instrumentos de TGA possam trabalhar em modos de alta resolução. A TGA de alta resolução (Hi-Res TGA) foi desenvolvida de modo a melhorar a qualidade de resolução da análise em sistemas complexos, tais como borrachas termoplásticas. O princípio de operação assenta, não numa política de taxa de aquecimento fixa, mas numa taxa de aquecimento variável controlada pela perda de massa da amostra. Ou seja, quanto maior a velocidade de perda de massa, menor é a taxa de aquecimento. Isto permite uma melhor resolução dos resultados, bem como uma diminuição acentuada no tempo experimental. [32]

### 5.9 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de Varrimento (DSC) é a técnica de análise térmica mais usada, uma vez que proporciona uma maneira rápida e eficiente de obtenção de informação relativa a uma dada amostra. Essa informação é, normalmente, a o fluxo de calor em função da temperatura da amostra. Estas variações de energia habilitam o analista a encontrar e medir quantitativamente, as transições que ocorrem na amostra, bem como a temperatura a que ocorrem e assim caracterizar o material quanto a processos de fusão, medição de Tg e uma gama de eventos mais complexos. [32]

Pela observação da curva de DSC, é possível distinguir vários eventos, tal como a fusão do material, sendo uma das transições mais comuns e aparece como um pico endotérmico. A temperatura de transição vítrea é possível de detetar através da variação em degrau da curva de DSC, esta é afetada por vários fatores, tais como a humidade, que pode levar à perda de estabilidade estrutural da amostra a uma dada temperatura. Por vezes ocorre um pico na zona da Tg, o que dificulta a sua determinação. Este evento, geralmente é associado a relaxação entálpica, resultante de um arrefecimento lento do material, aquando a sua produção, o que o leva a relaxar para um estado entálpico mais baixo. [32] A figura 5-2 apresenta os vários eventos mencionados.



**Figura 5-2** – Representação dos eventos de fusão (a), transição vítrea (b) e relaxação entálpica (c).<sup>7</sup>

<sup>7</sup> Adaptado de [32]

### 5.10 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

A maioria dos compostos que contêm ligações covalentes, que sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Para fins químicos, só a região vibracional da região infravermelha (comprimentos de onda entre 2.5 e 25  $\mu\text{m}$ ) possui interesse prático. Esta é representada nos espectros vibracionais como número de onda ( $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]), sendo calculada como o inverso do comprimento de onda ( $\lambda$ ).<sup>[33]</sup>

A absorção de radiação infravermelha, tal como outros processos de absorção, é um processo quantificado, uma vez que uma molécula absorve somente certas frequências de radiação infravermelha. De notar que nem todas as ligações numa molécula são capazes de absorver energia no infravermelho. Somente ligações que tenham momento dipolar que se altere em função do tempo são capazes de absorver tal radiação. Ligações simétricas como as existentes nas moléculas de  $\text{H}_2$  e  $\text{Cl}_2$  não absorvem radiação infravermelha.<sup>[33]</sup>

Os instrumentos utilizados para obtenção dos espectros de absorção no infravermelho denominam-se espectrofotômetros. Os espectrofotômetros mais recentes produzem um padrão chamado interferograma. Este é um sinal complexo que contém todas as frequências que compõem o espectro infravermelho. Uma operação matemática designada transformada de Fourier (FT) separa as frequências de absorção individual do interferograma, obtendo-se o espectro de absorção da amostra no infravermelho. Este tipo de espectroscopia é designado de *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). Quando a transformada de Fourier é aplicada a uma acumulação de interferogramas, o espectro resultante apresenta melhores resultados.<sup>[33]</sup>



### 6. Tratamento e Discussão de Resultados

As amostras utilizadas para análise provêm da empresa *United Resins, SA*, sendo estas divididas em dois conjuntos: um primeiro (Fase I), composto por 5 amostras de matérias-primas (colofónias) e 3 amostras de ésteres fortificados com pentaeritritol; o segundo conjunto (Fase II), composto por 3 colofónias e 3 ésteres fortificados com pentaeritritol. Os ésteres da Fase I derivam de combinações de colofónias de origem diferente estando estes produtos já em produção, enquanto que os ésteres da Fase II são produto de uma única colofónia desenvolvidos no âmbito desta dissertação.

As tabelas 6-1 e 6-2 descrevem as amostras da Fase I e Fase II, respetivamente, bem como a nomenclatura atribuída.

**Tabela 6-1** – Nomenclatura atribuída às amostras da Fase I.

<b>Amostra</b>	<b>Nomenclatura Adotada</b>
<b>Colofónia <i>P. Ellioti</i> – B01</b>	AM1
<b>Colofónia <i>P. Pinaster</i> – S01</b>	AM2
<b>Tall Oil Rosin – T01</b>	AM3
<b>Colofónia <i>P. Massoniana</i> – C01</b>	AM4
<b>Colofónia <i>P. Merkussi</i> – I01</b>	AM5
<b>Rosin Ester – IC01</b>	AM9
<b>Rosin Ester – IS02</b>	AM10
<b>Rosin Ester – IS01</b>	AM11

Como foi já referido, os ésteres da Fase I (AM9, AM10 e AM11), resultam de combinações de colofónias. A amostra AM9 tem por base uma mistura das colofónias das amostras AM5 e AM4, a amostra 7 e 8 têm por base misturas das colofónias AM5 e AM2, sendo as percentagens destas diferentes em cada éster (cabe referir que os valores dessas percentagens não foram disponibilizados).

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

**Tabela 6-2** – Nomenclatura atribuída às amostras da Fase II.

<b>Amostra</b>	<b>Nomenclatura Adotada</b>
<b>Colofónia <i>P. Ellioti</i> – B02</b>	AM6
<b><i>Tall Oil Rosin</i> – T02</b>	AM7
<b>Colofónia <i>P. Merkussi</i> – I02</b>	AM8
<b>Rosin Ester – EB01</b>	AM12
<b>Rosin Ester – ET01</b>	AM13
<b>Rosin Ester – EI01</b>	AM14

Por seu lado, os ésteres da Fase II, AM12, AM13 e AM14, foram produzidos com base em apenas uma colofónia, AM6, AM7 e AM8, respetivamente. As colofónias das fases I e II, apesar de serem da mesma espécie, são de lotes diferentes, facto que possibilita a verificação de eventuais diferenças na sua composição.

As amostras de ambas as fases foram sujeitas a diversos tipos de análise, cujo plano se encontra representado na tabela 6-3.

**Tabela 6-3** – Plano de análise das amostras estudadas.

<b>Amostra</b>	<b>IA</b>	<b>PA</b>	<b>PT</b>	<b>CG</b>	<b>VA</b>	<b>COMP</b>	<b>HiRes-TGA</b>	<b>DSC</b>	<b>FTIR</b>	<b>GPC</b>	<b>GC</b>
<b>AM1</b>	×	×	×	×			×		×		×
<b>AM2</b>	×	×	×	×			×		×		×
<b>AM3</b>	×	×	×	×			×		×		×
<b>AM4</b>	×	×	×	×			×		×		×
<b>AM5</b>	×	×	×	×			×		×		×
<b>AM6</b>	×	×	×	×					×		×
<b>AM7</b>	×	×	×	×					×		×
<b>AM8</b>	×	×	×	×					×		×
<b>AM9</b>	×	×	×	×			×	×	×		
<b>AM10</b>	×	×	×	×			×	×	×		
<b>AM11</b>	×	×	×	×			×	×	×		
<b>AM12</b>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
<b>AM13</b>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
<b>AM14</b>	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

Nem todas as amostras foram sujeitas ao mesmo tipo de análise. No caso dos ésteres, a análise por GC não foi possível realizar uma vez que estes apresentam pesos moleculares elevados, pelo que as colunas utilizadas para esta análise não eram as indicadas. Além desta não se realizaram as análises de VA, de compatibilidade em EVA e de GPC, para os ésteres AM9, AM10 e AM11, uma vez que estes se encontram em produção e os resultados não foram divulgados. No caso das colofónias, a análise por GPC não é necessária pois o peso molecular médio destas encontra-se na literatura. Para o caso das análises de viscosidade aparente e DSC, estas não se realizaram uma vez que os valores destas não serem relevantes para o objetivo principal da dissertação. A análise de compatibilidade não foi realizada pois é exclusiva dos ésteres.

### 6.1 Cromatografia Gasosa

Os estudos de cromatografia gasosa das colofónias foram efetuados num cromatógrafo *Dani Master GC*, utilizando uma coluna FS, Valcobond VB-5. As amostras foram preparadas dissolvendo cerca de 0.1 g de colofónia em 5 mL de solução de tolueno e metanol (1:1 w/w) e posterior titulação com hidróxido de tetrametilamónio (HTMA).<sup>[34]</sup> A tabela 6-4 resume o teor de ácidos resínicos para cada amostra de colofónia em estudo. As tabelas de atribuições dos cromatogramas<sup>8</sup> das colofónias, bem como os respetivos cromatogramas apresentam-se no anexo A.

Tabela 6-4 – Teor de ácidos resínicos nas colofónias.

Amostra	Teor de Ácido (%)			
	Abiético	Desidroabiético	Mercúsico	Comúnico
AM1	20.4	4.8	0.0	3.6
AM2	14.9	6.0	0.0	0.0
AM3	41.0	34.5	0.0	0.0
AM4	51.8	2.5	0.0	0.0
AM5	31.5	4.1	10.5	0.0
AM6	24.6	3.5	0.0	3.5
AM7	40.3	30.3	0.0	0.0
AM8	33.7	3.1	8.7	0.0

Estes resultados mostram que as colofónias AM1 e AM6 apresentam teores de ácido comúnico idênticos, o que era de esperar uma vez que ambas são colofónias de *P. Elliottii*. Apesar de serem espécies iguais, apresentam teores de ácido abiético e desidroabiético um

<sup>8</sup> As atribuições foram geradas automaticamente pelo *software* do cromatógrafo.

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

pouco diferentes. As amostras AM3 e AM7 (TOR) apresentam teores de ácido abiético similares, enquanto no caso do ácido desidroabiético diferem em cerca de 5%. Como seria de esperar, as colofónias AM5 e AM8 (*P. Merkusii*) contêm ácido mercúrico, pois só nesta espécie é possível detetá-lo. A diferença dos ácidos em estudo, nestas duas amostras, varia entre 1 a 2%.

Com estes resultados é possível concluir que o ácido abiético é o ácido resínico mais abundante (entre 15 a ~50%) nas colofónias. Conclui-se também que excetuando as amostras de TOR (AM3 e AM7), que apresentam teores elevados de ácido desidroabiético, o teor deste está na gama de 2.5-6%. O ácido comúrico, apesar de ser considerado um ácido resínico comum, não se encontra em muitas colofónias. Estes resultados vão ao encontro da tendência descrita na secção 2.3.1.

### 6.2 Cromatografia de Permeação em Gel

A análise dos pesos moleculares dos ésteres AM12, AM13 e AM14 foi elaborada num equipamento *PL-GPC 50 plus* da *Polymer Laboratories*, equipado com uma coluna *PLgel 5 µm MIXED-C* (300 x 7.5 mm). Para a preparação das amostras foram necessários 30 mg de éster, dissolvidos em tetrahydrofurano e usado tolueno como *flowmarker*. Na tabela 6-5 estão resumidos os valores da massa molecular média numérica (Mn) e em massa (Mw), e de polidispersividade (PD) dos ésteres AM12, AM13 e AM14.

**Tabela 6-5** – Distribuição dos pesos moleculares dos ésteres AM12, AM13 e AM14.

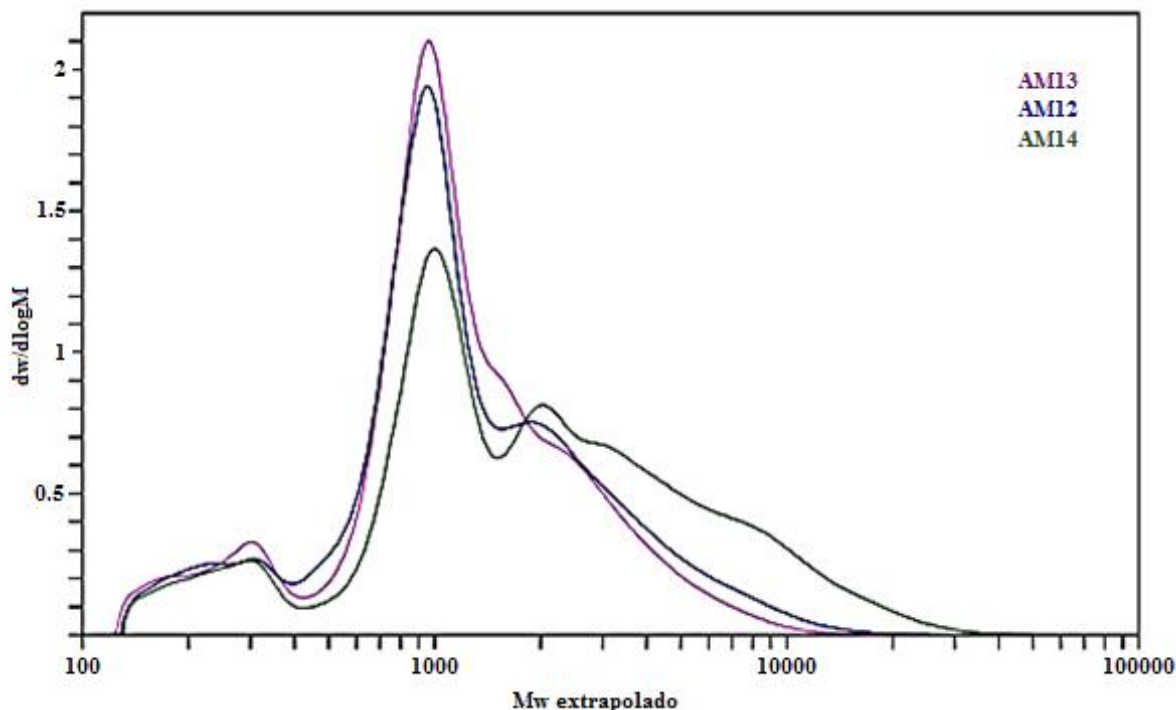
<b>Amostra</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>PD</b>
<b>AM12</b>	823	1744	2,1
<b>AM13</b>	798	1533	1,9
<b>AM14</b>	1024	3193	3,1

Estes resultados mostram que tanto o éster AM12 como o éster AM13 apresentam valores muito próximos de Mn, Mw e PD. Contudo, o éster AM14 apresenta valores de Mn e Mw muito superiores, sendo este último aproximadamente o dobro dos outros ésteres. Por seu lado, a distribuição de pesos moleculares (PD~3) é mais larga que nas amostras AM12 e AM13, como se pode observar na figura 6-2. A tabela 6-6 resume os pesos moleculares dos reagentes utilizados, bem como da colofónia e dos ésteres que poderão ser formados.



**Tabela 6-6** – Peso molecular das matérias primas e dos potenciais produtos de reação formados.

Composto	Mw	Composto	Mw <sup>9</sup>
Colofónia [35]	302.5	Monoéster	518.6
Pentaeritritol [36]	136.1	Diéster	901.1
Anidrido maleico [37]	98.1	Triéster	1283.6
Ácido maleopimarico [38]	400.5	Tetraéster	1666.1



**Figura 6-1** – Distribuição dos pesos moleculares dos ésteres AM12, AM13 e AM14.

Da análise da figura 6-1 e da tabela 6-6 verifica-se, em todas as amostras, a existência de colofónia não reagida ( $M_w \sim 300$ ) e uma maior percentagem de diésteres formados ( $M_w$  entre 900 e 1000). Também se verifica que o éster AM14, apresenta um pico para pesos moleculares na ordem de 2000, podendo estar associado à formação de tetraésteres.

### 6.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

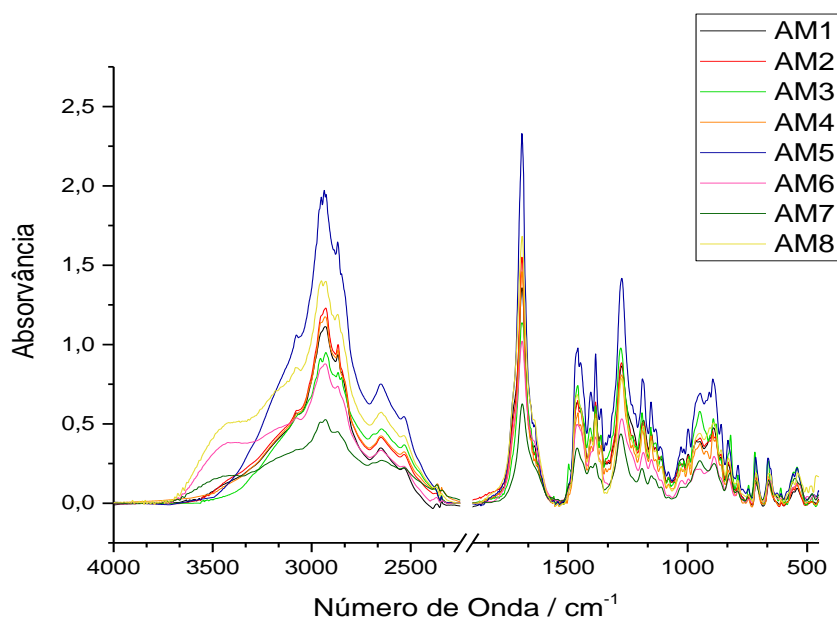
Os espectros de FTIR dos compostos puros em fase sólida (em KBr) foram obtidos à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) e registados num espectrómetro *Jasco FTIR 4200*, equipado com

<sup>9</sup> Valores calculados admitindo que apenas uma molécula de ácido maleopimarico reagiu com um grupo OH do pentaeritritol, pela equação:  $M_w(\text{pentaeritritol}) + n \times M_w(\text{ácido maleopimarico}) - n \times M_w(\text{água})$ , com  $n = 1$  para monoéster;  $n = 2$  para diéster;  $n = 3$  para triéster e  $n = 4$  para tetra éster.

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

um detetor *DLaTGS* e um divisor de feixe de KBr. O registo dos espectros foi efetuado com resolução  $4.0\text{ cm}^{-1}$  e 128 acumulações.

Os espectros de FTIR das amostras de colofónia (figura 6-2) apresentam grandes semelhanças entre si. Todas as colofónias exibem bandas intensas a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração da ligação O-H (ver tabelas de atribuições do anexo B)<sup>10</sup>. É possível observar também bandas a  $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 2860\text{ cm}^{-1}$ , resultantes de distensões do grupo  $\text{CH}_3$  presente em hidrocarbonetos insaturados, tais como os ácidos resínicos. Entre  $1690\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda intensa resultante da distensão da ligação C=O proveniente do grupo carboxílico. Na região espectral centrada em  $1270\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda característica da torção dos grupos  $\text{CH}_2$ . Estas bandas podem ser associadas à estrutura dos ácidos resínicos. Por fim, a banda a  $860\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a uma vibração de flexão da ligação C-C em anéis aromáticos. Este tipo de vibração deve-se ao ácido desidroabiético, presente nas colofónias, que incorpora um anel aromático.



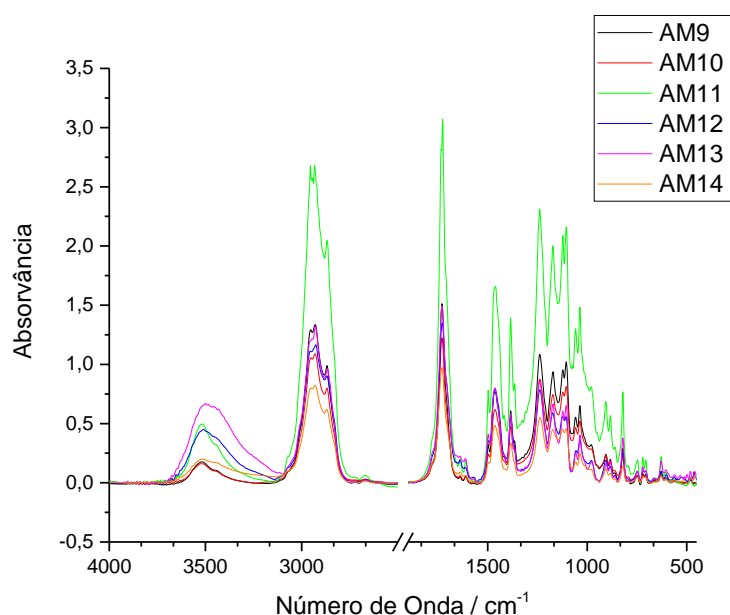
**Figura 6-2** – Espectros experimentais de FTIR das amostras AM1, AM2, AM3, AM4, AM5, AM6, AM7 e AM8.

Os espectros de FTIR das amostras dos ésteres (figura 6-3) são igualmente muito idênticos entre si. Apresentam uma banda intensa na região espectral de  $3550\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  correspondente a distensões nas ligações O-H livres, dos ácidos resínicos que não reagiram, e a distensão das ligações O-H envolvidas em ligações de hidrogénio intramoleculares. Tal como

<sup>10</sup> Tabelas elaboradas através de comparação de dados já publicados <sup>[39]</sup>

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

acontece nas colofónias, outras duas bandas são observáveis a  $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 2860\text{ cm}^{-1}$ , resultantes de distensões do grupo  $\text{CH}_3$  presente nos ácidos não reagidos. As bandas intensas a  $1720\text{ cm}^{-1}$  (distensão da ligação  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1460\text{ cm}^{-1}$  (vibração de deformação angular no plano das ligações do grupo  $\text{CH}_3$ ) e  $1240\text{ cm}^{-1}$  (modo de vibração  $\nu_{\text{C-O}}$ ), correspondem aos ésteres formados pela reação de esterificação dos ácidos resínicos com pentaeritritol. Por fim, a existência de uma banda na região de  $900\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a uma distensão da ligação  $\text{C-O}$  em álcoois, tal como pentaeritritol não reagido.



**Figura 6-3** – Espectros experimentais de FTIR das amostras AM9, AM10, AM11, AM12, AM13, AM14.

Com esta análise é possível concluir que tanto para as colofónias, como para os ésteres, os espectros apresentam grandes semelhanças entre si. Prevê-se, também, que nem todos os reagentes foram consumidos na sua totalidade, comprovando a informação fornecida pela análise de GPC (cf. Secções 6.2).

### 6.4 Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

Para a determinação das curvas termogravimétricas de alta resolução das amostras foi utilizado um equipamento *TA Instruments Q500* (sensibilidade da termobalança:  $0.1\ \mu\text{g}$ ) em modo dinâmico sob uma taxa de aquecimento nominal máxima de  $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , um período de modulação de 200 s e uma amplitude de temperatura de  $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ . A calibração da temperatura foi realizada na gama  $25\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  por medição do ponto de Curie de um padrão de níquel, usando

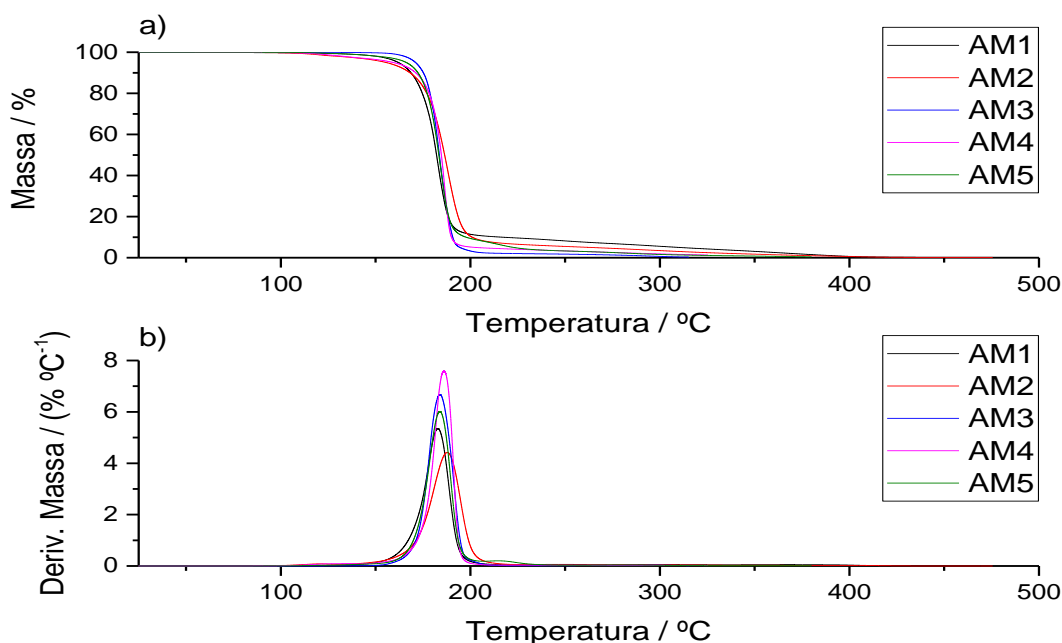
## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

cadinhos de platina abertos e azoto seco como gás de purga a um caudal de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . As amostras, com massas entre 20 e 25 mg, foram estudadas nas condições usadas na calibração. A tabela 6-7 resume alguns dados relevantes extraídos das curvas termoanalíticas (figura 6-4).

**Tabela 6-7** – Resultados da temperatura à qual a variação de massa ( $\Delta m$ ) atinge 5% ( $T_{5\%}$ ) e da temperatura de *onset* ( $T_{on}$ ) das amostras de colofónia.

Amostra	$T_{5\%}/ ^\circ\text{C}$	$T_{on}/ ^\circ\text{C}$
AM1	161.87	173.63
AM2	155.33	176.49
AM3	171.02	177.83
AM4	159.51	179.83
AM5	166.11	175.71

Todas as colofónias apresentam valores  $T_{on}$  de decomposição comparáveis (entre 173 e  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Contudo, é observável a variação dos valores de  $T_{5\%}$  (entre 159 e  $171 \text{ }^\circ\text{C}$ ), podendo haver alguma contribuição por parte de água presente nas amostras, bem como algum tipo de impurezas presentes, pois uma característica da colofónia é esta ser um sistema complexo de compostos.



**Figura 6-4** – Curvas de perda de massa (a) e respectivas curvas derivadas (b) das diferentes colofónias da Fase I.

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

O perfil das curvas de termogravimétricas revela que a decomposição das colofónias ocorre essencialmente num passo único, na gama de temperaturas ca. 150-200°C, em que cerca de 90% do material é decomposto. Estes resultados mostram que apesar destas exibirem diferentes composições químicas, as colofónias apresentam estabilidades térmicas idênticas. As curvas termogravimétricas individuais destas amostras encontram-se no anexo C.

No caso dos ésteres AM9, AM10, AM11, AM12, AM13 e AM14, os dados relevantes deduzidos das curvas termogravimétricas representadas na figura 6-5 encontram-se resumidos na tabela 6-8.

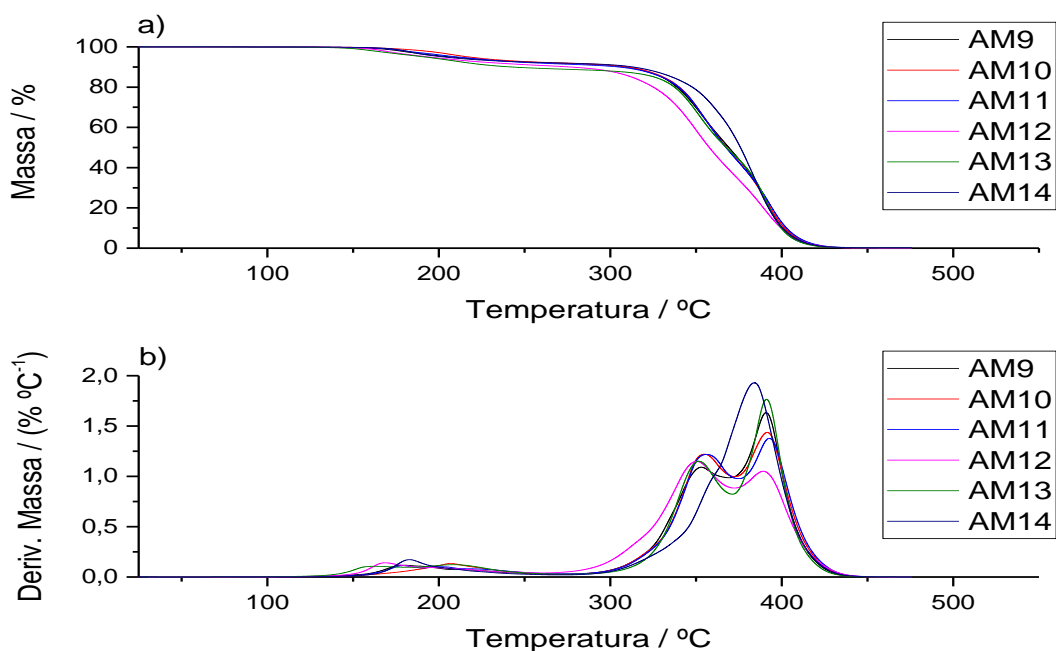
**Tabela 6-8** – Resultados (média e desvio padrão) da temperatura à qual a variação de massa atinge 10% ( $T_{5\%}$ ) e das temperaturas de *onset* ( $T_{on}$ ) das amostras de éster.

Amostra	$T_{10\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{on,1} / ^\circ\text{C}$	$T_{on,2} / ^\circ\text{C}$
AM9	308.39±0.19	159.70±0.19	340.64±0.76
AM10	309.43±0.03	171.89±4.71	340.64±0.06
AM11 <sup>11</sup>	210.83	163.26	340.33
AM12	277.91±1.37	155.26±0.20	332.7±0.80
AM13	242.00±0.86	151.49±3.85	340.59±0.24
AM14	313.48±0.71	169.46±0.15	362.08±0.21

O perfil de perda de massa dos ésteres apresenta dois estádios (que se destacam nas curvas da derivada da perda de massa, anexo C), com valores de  $T_{on,1}$  entre 150 e 170°C e de  $T_{on,2}$  a rondar os 340°C, com exceção dos ésteres AM12 e AM14. O primeiro, com uma perda de massa de cerca de 10% é atribuído à decomposição da colofónia que não reagiu, pois por comparação com a figura 6-3 bem como com a tabela 6-7, verifica-se que se trata da gama de temperaturas típica da decomposição da colofónia, o que vai de encontro com os resultados das análises por GPC e FTIR (cf. secção 6.2 e secção 6.3, respetivamente).

<sup>11</sup> Executado um só ensaio.

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados



**Figura 6-5** – Curvas de perda de massa (a) e respectivas curvas derivadas (b) dos diferentes ésteres em estudo.

Observando a figura 6-5, é possível concluir que todos os ésteres apresentam perfis de decomposição semelhantes e têm todos colofónia não reagida na sua composição. Comparativamente com as colofónias, os ésteres, com valores de  $T_{on}$  superiores a 340°C, têm uma estabilidade térmica bastante mais elevada, resultante da reação de fortificação (cf. secção 4).

### 6.5 Calorimetria Diferencial de Varrimento

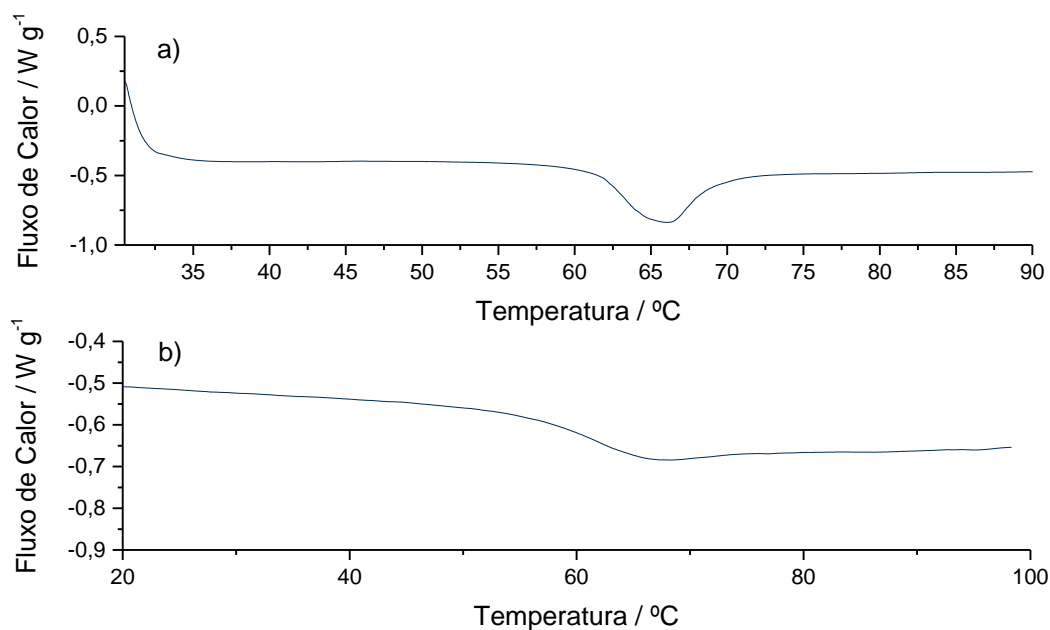
A análise por DSC, foi levada a cabo num equipamento *TA Instruments Q100*. A calibração calorimétrica e da temperatura foi realizada mediante a fusão do índio a 2 °C min<sup>-1</sup>, em cadinhos de alumínio hermeticamente fechados e sob atmosfera de azoto seco, a um caudal de 50 mL min<sup>-1</sup>, condições usadas nos ensaios realizados. O programa de temperaturas consistiu em duas rampas de aquecimento, uma primeira na gama 25-300°C de modo a eliminar qualquer história térmica das amostras. De seguida procedeu-se ao arrefecimento da amostra desde os 300 °C até -20°C. E por fim um reaquecimento dos -20°C até aos 100 °C a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> de modo a detetar quaisquer fenómenos térmicos existentes. Foram utilizadas cápsulas de alumínio e medidos aproximadamente 5 mg de amostra, para cada ensaio. A tabela 6-9 resume os eventos relativos às curvas de DSC dos ésteres estudados.

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

**Tabela 6-9** – Resultados (média e desvio padrão) da análise às curvas de DSC das amostras de éster.

Amostra	$T_{rel}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{rel}H/(\text{J g}^{-1})$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
AM9	66.18± 0.14	5.49±0.89	61.69±0.38
AM10	67.68±0.18	5.20±0.10	64.99±0.07
AM11	66.98±0.23	5.54±0.26	66.11±0.94
AM12	63.15±0.07	5.44±0.01	61.95±2.09
AM13	48.88±0.05	3.86±0.23	43.85±0.42
AM14	72.33±0.43	4.59±1.04	72.76±20.5

Como resultado do primeiro ciclo de aquecimento, verifica-se que a perto dos 65 °C ( $T_{rel}$ ) ocorre uma relaxação entálpica com ( $\Delta_{rel}H \sim 5 \text{ J g}^{-1}$ ) para os ésteres AM9-12. O éster AM13 apresenta uma relaxação entálpica a temperaturas mais baixas ( $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ), enquanto a amostra AM14 esse evento ocorre a  $\sim 70^{\circ}\text{C}$ . Este fenómeno ocorre devido à amostra se encontrar armazenada e as suas moléculas se rearranjarem de modo a atingirem o menor estado energético possível. A temperatura de transição vítrea é claramente identificada no segundo aquecimento, sendo a figura 6-6 representativa do tipo de curvas obtidas para as amostras da tabela 6-9. As curvas das restantes amostras podem ser consultadas no anexo D.



**Figura 6-6** – Curvas de DSC do primeiro aquecimento (a) e do segundo aquecimento (b) da amostra AM9.

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

### 6.6 Índice de Acidez

Para a determinação do índice de acidez (IA), que mede a quantidade de grupos carboxílicos presentes na amostra <sup>[21]</sup>, as amostras de colofónia foram preparadas a partir da diluição de cerca de 1g de colofónia em cerca de 100 ml de uma mistura de solventes neutralizados (tolueno, isopropanol e acetona) com 3 gotas de uma solução de fenolftaleína. As amostras de éster foram preparadas de maneira semelhante às de colofónia. Contudo, a massa de amostra utilizada foi cerca de 3g. A concentração da solução de KOH utilizada foi de 0.206 N. Os resultados obtidos para o IA estão na tabela 6-10.

**Tabela 6-10** – Resultados da determinação do Índice de Acidez.

Amostra	IA (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	Amostra	IA (mg KOH.g <sup>-1</sup> )
AM1	162.48	AM8	191.66
AM2	165.26	AM9	9.44
AM3	172.19	AM10	11.13
AM4	173.35	AM11	10.98
AM5	188.80	AM12	10.34
AM6	165.34	AM13	10.22
AM7	176.75	AM14	15.71

Com os resultados obtidos, é possível verificar que as amostras correspondentes às colofónias (AM1, AM2, AM3, AM4, AM5, AM6, AM7 e AM8), apresentam valores de IA elevados, entre 160-190 mg KOH.g<sup>-1</sup>. Este resultado era esperado, na medida em que a colofónia é composta na sua maioria por ácidos resínicos. Comparando as colofónias de ambas as fases é possível verificar que, apesar de serem de espécies diferentes, as amostras AM1 (*P. Elliotii*), AM2 (*P. Pinaster*) e AM6 (*P. Elliotii*) têm teor de ácidos carboxílicos idênticos (na gama 162-165 mg KOH.g<sup>-1</sup>), sendo os mais baixos deste conjunto. As amostras AM3 (TOR), AM4 (*P. Massoniana*) e AM7 (TOR) também têm um teor de ácidos carboxílicos idênticos (172-177 mg KOH.g<sup>-1</sup>). Por fim, as amostras AM5 e AM8, ambas da espécie *P. Merkussi*, apresentam valores de IA de 188.80 e 191.66 mg KOH.g<sup>-1</sup>, respetivamente, sendo os mais elevados das colofónias sob análise. No caso do TOR o valor de IA não é devido apenas aos ácidos resínicos, uma vez que este é formado também por ácidos gordos (cf. secção 2.5.1). Face a estes resultados para as colofónias é possível confirmar que para espécies diferentes, o teor de ácidos resínicos varia ligeiramente, bem como na própria espécie, como é o caso das amostras de *P. Elliotii*, *P. Merkussi* e TOR.



## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

No caso dos ésteres, as amostras AM9, AM10, AM11, AM12 e AM13 apresentam valores de IA muito idênticos (na gama 9-11 mg KOH.g<sup>-1</sup>) e relativamente baixos (baixo teor em grupos carboxílicos), o que sugere que a reação de esterificação foi extensa. O éster AM14 apresenta um valor de IA de 15.71 mg KOH.g<sup>-1</sup>, sendo o éster com maior valor de IA. O facto de apresentar o maior índice de acidez pode estar relacionado com as características da colofónia de partida (AM8), que, de resto, é a que apresenta o IA mais elevado.

### 6.7 Ponto de Amolecimento

A determinação do ponto de amolecimento (PA) foi realizada num equipamento *Ring & Ball Tester RKA 5* da *Petrotest*. Os ensaios foram preparados através da liquefação da amostra para sua posterior colocação nos respetivos anéis metálicos.<sup>[22]</sup> Os resultados obtidos para o PA apresentam-se na tabela 6-11.

**Tabela 6-11** – Resultados da determinação do ponto de amolecimento

Amostra	PA/°C	Amostra	PA/°C
AM1	76.3	AM8	81.7
AM2	78.3	AM9	107.5
AM3	70.2	AM10	111.0
AM4	79.4	AM11	110.0
AM5	83.5	AM12	106.6
AM6	79.8	AM13	91.9
AM7	73.1	AM14	118.1

Este estudo revela que as colofónias têm pontos de amolecimento relativamente mais baixos que os ésteres. Isto deve-se ao facto de os ésteres serem fortificados, pois a reação de *Diels-Alder* tende em aumentar o ponto de amolecimento do éster, tornando-o termicamente mais estável. As colofónias AM1, AM2, AM4, AM5, AM6 e AM8 apresentam pontos de amolecimento muito próximos (entre 70 e 84 °C). As amostras AM3 e AM7 apresentam os valores mais baixos das matérias-primas em estudo. Este ponto de amolecimento baixo poderá dever-se ao facto de o TOR não conter a mesma quantidade de ácidos de cadeia fechada, tais como o ácido abiético, uma vez que na sua composição existem mais compostos com cadeias lineares, o que provoca um abaixamento do ponto de amolecimento. Com efeito, o ponto de amolecimento, para o caso das colofónias, aumenta com o aumento da quantidade de compostos de cadeia fechada presentes.<sup>[23]</sup> Esta tendência é observada na análise do ponto de amolecimento

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

do éster AM13, proveniente da utilização de TOR como matéria-prima, que pela diminuição destes compostos apresenta o ponto de amolecimento mais baixo dos ésteres. Os ésteres da Fase I apresentam pontos de amolecimento idênticos (na gama 107-111 °C). Os ésteres provenientes de uma só colofónia apresentam uma variação no valor de PA significativa (entre 91 e 118 °C), pelo que se postula que a amostra AM14 deverá apresentar maior teor de compostos aromáticos comparativamente com as outras duas amostras, sendo o éster com maior ponto de amolecimento.

Na tabela 6-12 estão representados os valores médios dos pontos de amolecimento, das temperaturas de transição vítrea, bem como a sua diferença, para os ésteres analisados. Pela análise da tabela 6-12 possível verificar que a temperatura de transição vítrea é cerca de 40-50°C inferior ao ponto de amolecimento dos ésteres estudados, o que vai de encontro com a relação empírica mencionada na secção 5.2.

**Tabela 6-12** – Relação ponto de amolecimento/temperatura de transição vítrea dos ésteres analisados.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_{PA}/^{\circ}C</math></b>	<b><math>T_g/^{\circ}C</math></b>	<b><math>(T_{PA}-T_g)/^{\circ}C</math></b>
<b>AM9</b>	107.5	61.7	45.8
<b>AM10</b>	111.0	65.0	46.0
<b>AM11</b>	110.0	66.1	43.9
<b>AM12</b>	106.6	62.0	44.7
<b>AM13</b>	91.9	43.9	48.0
<b>AM14</b>	118.1	72.8	45.3

### 6.8 Cor

A determinação da cor foi executada num colorímetro Lovibond PFX 195, tendo por base a escala Gardner, (CG<sup>12</sup>). As amostras utilizadas nesta análise são soluções a 50% w/w de colofónia/éster e tolueno, tendo sido utilizado 5 g de solução. <sup>[26]</sup> A tabela 6-13 resume os resultados obtidos para a CG.

<sup>12</sup> Cor Gardner

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

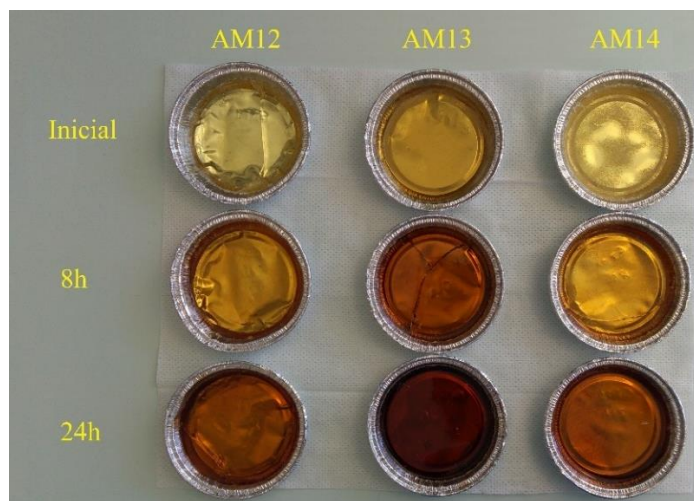
**Tabela 6-13** – Resultados da determinação da cor gardner.

<b>Amostra</b>	<b>CG</b>	<b>Amostra</b>	<b>CG</b>	<b>Amostra</b>	<b>CG</b>
<b>AM1</b>	5.4	<b>AM6</b>	5.5	<b>AM11</b>	4.5
<b>AM2</b>	4.2	<b>AM7</b>	5.3	<b>AM12</b>	3.3
<b>AM3</b>	5.3	<b>AM8</b>	5.3	<b>AM13</b>	5.4
<b>AM4</b>	6.3	<b>AM9</b>	3.8	<b>AM14</b>	3.7
<b>AM5</b>	5.7	<b>AM10</b>	3.2		

A cor das resinas está relacionada com a estabilidade química das mesmas e com o teor de ácido abiético presente <sup>[1]</sup>. Desta forma, pela observação da tabela 6-13 verifica-se que a amostra AM4 é a colofónia que apresenta um valor de CG mais elevado, sendo esta a menos estável quimicamente. A colofónia que apresenta melhor cor é a AM2, com um valor de CG de 4.2, sendo a mais estável quimicamente. É de esperar que os ésteres apresentem um valor de CG inferior ao das colofónias de origem, uma vez que o ácido abiético reage na reação de esterificação. Isto é sustentado pelos valores de CG dos ésteres AM9, AM10, AM11, AM12 e AM14 (na gama 3-4.5). Contudo, o éster AM13 apresenta um valor de cor Gardner de 5.4, ligeiramente superior à colofónia de que provém, a amostra AM7. Este resultado pode dever-se ao facto de o ácido abiético presente no TOR não ter sido consumido na mesma percentagem que nos outros ésteres em estudo. Comparando os valores de CG para os ésteres da Fase II, verifica-se que o éster AM13 é aquele com pior cor, sendo, em tese, o éster quimicamente menos estável.

De modo a comprovar esta tendência, os ésteres AM12, AM13 e AM14 foram sujeitos a um teste de envelhecimento forçado, em que duas amostras de cada éster foram colocadas numa estufa a 150°C, sendo uma retirada após 8h e outra após 24h (figura 6-1).

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados



**Figura 6-7** – Diferença de cores entre os vários estágios de envelhecimento.

Após envelhecimento procedeu-se à sua análise de cor, cujos resultados se apresentam na tabela 6-14.

**Tabela 6-14** – Representação das cores dos ésteres após dois estágios de envelhecimento.

Amostra	Estado Inicial	Estagio 1 - 8h	Estágio 2 - 24h
AM12	3.3	5.8	8.4
AM13	5.4	8.4	12.1
AM14	3.7	5.8	8.4

Observa-se que os ésteres AM12 e AM13, apesar de terem valores de CG que diferem em 0.4, apresentam níveis de oxidação idênticos, pois tanto para o envelhecimento de 8h, como para o de 24h apresentam valores de CG iguais. O éster AM13 apresenta valores de CG muito superiores às outras amostras, tanto na cor de partida, como nas cores dos restantes estágios de envelhecimento. Isto reforça a tendência segundo a qual a estabilidade química do éster diminui para valores de CG mais elevados.

### 6.9 Viscosidade Aparente

A determinação da viscosidade aparente (VA) foi realizada num reómetro *Brookfield DV-II Pro Extra* [29]. As amostras com cerca de 8g de sólidos foram aquecidas a 150 °C e 160 °C, sendo medida a sua viscosidade após estabilização da temperatura. A tabela 6-15 apresenta os valores da viscosidade aparente dos ésteres AM12, AM13 e AM14.

**Tabela 6-15** – Resultados obtidos para a viscosidade aparente dos ésteres AM12, AM13 e AM14.

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

Amostra	VA a 150 °C (cP)	VA a 160 °C (cP)
AM12	3617	1550
AM13	1027	509
AM14	25900	9700

Observando os valores de VA para ambas as temperaturas, é notória a sua diminuição de 150 °C para 160°C (entre 50 a 60%). Comparando os valores de VA entre os ésteres, verifica-se que o éster com maior viscosidade é o AM14, enquanto o éster AM13 apresenta o menor valor de VA. Este resultado pode explicar-se pelo facto de o éster AM13 apresentar o menor peso molecular médio e o éster AM14 o peso molecular médio mais elevado. Reforçam-se, portanto, as tendências relativas aos fatores que influenciam a viscosidade (temperatura e peso molecular), apresentados na secção 5.7.

### 6.10 Ponto de Turvação e Compatibilidade

A determinação do ponto de turvação foi realizada num equipamento *Chemotronic Cool* da *Novomatics*. As amostras utilizadas nesta análise consistem numa mistura de 2 g de colofónia/éster e 18 g de óleo mineral. <sup>[24]</sup> Os valores de PT obtidos estão resumidos na tabela 6-16.

Tabela 6-16 – Resultados da determinação do ponto de turvação.

Amostra	PT (°C)	Amostra	PT (°C)	Amostra	PT (°C)
AM1	32,2	AM6	38,2	AM11	40,1
AM2	8,8	AM7	6,3	AM12	83,0
AM3	10,4	AM8	9,8	AM13	16,3
AM4	31,7	AM9	44,8	AM14	120,9
AM5	10,6	AM10	64,8		

É possível verificar que as colofónias apresentam valores de PT relativamente mais baixos que os ésteres que originam. Em relação aos ésteres verifica-se que as amostras AM9-11, formadas a partir de mistura de colofónias, apresentam valores de PT inferiores aos ésteres formados por uma só colofónia, com exceção do éster AM13 cuja base é TOR. Este éster apresenta o valor de ponto de turvação mais baixo dos ésteres, enquanto o éster AM14 apresenta um valor de PT mais elevado. Como complemento a esta análise, realizou-se o teste de compatibilidade dos ésteres AM12 a AM14 com o copolímero EVA, utilizando para o efeito 30g de éster e 30g de EVA, obtendo-se os dados da tabela 6-17. Esta análise é importante uma vez que

## 6. Tratamento e Discussão de Resultados

---

este tipo de éster é utilizado no fabrico de PSA, e uma das características de venda é a sua compatibilidade com EVA, copolímero usado na formulação de adesivos.

**Tabela 6-17** – Resultados da análise de compatibilidade e ponto de turvação em EVA.<sup>13,14</sup>

Amostra	COMP (180 °C)	COMP (105 °C)	PT (°C)
AM12	C	C	50
AM13	C	C	40
AM14	NC	NC	-

Observando a tabela 6-17, verifica-se que ambos os ésteres AM12 e AM13 são compatíveis com o polímero a 180°C e 105°C, o que não acontece com o éster AM14. Em termos de pontos de turvação em EVA, a tendência observada para PT em óleo mantém-se, uma vez que o éster AM13 apresenta, também, menor valor que a amostra AM12. Sabendo que a compatibilidade de uma resina depende de vários fatores (tipo de resina, peso e distribuição molecular, estrutura e configuração da resina), prevê-se que no caso do éster AM14 o seu grande peso molecular (cf secção 6.5) contribuiu para a incompatibilidade em EVA, bem como para o seu ponto de turvação elevado. O aspeto dos ensaios de compatibilidade pode ser consultado no anexo E.

---

<sup>13</sup> C - Compatível

<sup>14</sup> NC – Não Compatível

## 7. Conclusões

O objetivo desta dissertação foi o estudo de ésteres fortificados provenientes de diversas colofónias. Procurou-se identificar as diferenças nos ésteres sintetizados em função da alteração da matéria-prima de origem, tendo sido estudados seis ésteres – três provenientes de mistura de colofónia e outros três provenientes de uma só colofónia – e oito colofónias.

As análises de GC demonstram que as amostras de colofónia apresentam teores de ácido abiético e desidroabiético diferentes em cerca de 5%, para a mesma espécie de *Pinus*, sendo o ácido abiético o mais abundante nas colofónias (entre 15 a ~50%). Também se verifica uma maior percentagem de ácido desidroabiético nas amostras de TOR (entre 30 a 35%), o que não acontece nas restantes cujo teor deste ácido varia entre 3.5 e 6%. As amostras de *P. Merkusii* são as únicas a apresentarem ácido mercúscico na sua composição, o que era de esperar uma vez que este é exclusivo desta espécie. O ácido comúncico, apesar de ser considerado comum nas colofónias, só se detetou nas amostras de *P. Ellioti*. Estes resultados são consistentes com as tendências descritas na literatura a respeito desta classe de compostos.

As análises de GPC demonstram que os ésteres produzidos (AM12, AM13 e AM14 apresentam valores de Mn, Mw e PD muito próximos), com exceção da amostra AM14. Esta apresenta valores de Mn e Mw muito superiores, em particular no caso de Mw, que é aproximadamente o dobro dos outros ésteres. Por seu lado, a distribuição de pesos moleculares (PD~3) é a mais larga das três amostras. Também é possível verificar a existência de colofónia não consumida (Mw~300) para os três ésteres. Presume-se, também, a formação de uma percentagem maior de diésteres nas amostras AM12 e AM13 em comparação com a AM14, apresentando esta um pico na ordem de 2000 que poderá estar associado à formação de tetraésteres.

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras de colofónia apresentam semelhanças entre si. Em todas as amostras de colofónia foram detetadas bandas intensas a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração da ligação O-H. Observam-se, ainda, bandas a  $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 2860\text{ cm}^{-1}$ ,

## 7. Conclusões

---

resultantes de distensões do grupo  $\text{CH}_3$  presente em hidrocarbonetos insaturados, tais como os ácidos resínicos. Também é visível uma banda intensa entre  $1690\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , resultante da distensão da ligação  $\text{C}=\text{O}$  proveniente do grupo carboxílico. Na região espectral centrada a  $1270\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda característica da torção dos grupos  $\text{CH}_2$ . A banda detetada a  $860\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a uma vibração de flexão da ligação  $\text{C}-\text{C}$  em anéis aromáticos. Este tipo de vibração deve-se ao ácido desidroabiético, presente nas colofónias, que incorpora um anel aromático. No caso dos ésteres, espectros de FTIR são igualmente muito idênticos entre si. Apresentam uma banda intensa na região espectral de  $3550\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  correspondente a distensões nas ligações  $\text{O}-\text{H}$  livres, dos ácidos resínicos que não reagiram, e a distensão das ligações  $\text{O}-\text{H}$  envolvidas em ligações de hidrogénio intramoleculares. São observáveis a  $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 2860\text{ cm}^{-1}$  duas bandas resultantes de distensões do grupo  $\text{CH}_3$  presente nos ácidos não reagidos, tal como acontece nas colofónias. A presença de ésteres formados pela reação de esterificação dos ácidos resínicos com pentaeritritol é observada através das bandas intensas a  $1720\text{ cm}^{-1}$  (distensão da ligação  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1460\text{ cm}^{-1}$  (vibração de deformação angular no plano das ligações do grupo  $\text{CH}_3$ ) e  $1240\text{ cm}^{-1}$  (modo de vibração  $\nu_{\text{C-O}}$ ). Por fim, a existência de uma banda na região de  $900\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a uma distensão da ligação  $\text{C}-\text{O}$  em álcoois, tal como pentaeritritol não reagido. Com esta informação, conclui-se que tanto para os ésteres, como para as colofónias, os espectros apresentam grandes semelhanças entre si e, também, é possível comprovar a existência de reagentes não consumidos.

Através das curvas de TGA das amostras de colofónia verifica-se a existência de valores de  $T_{\text{on}}$  de decomposição comparáveis (entre  $173$  e  $180^\circ\text{C}$ ) e a possível existência de humidade e impurezas nas amostras, comprovada pela perda de massa de  $5\%$  (entre  $159$  e  $171^\circ\text{C}$ ). A decomposição das colofónias ocorre essencialmente num passo único, na gama de temperaturas de  $150$  a  $200^\circ\text{C}$ , onde aproximadamente  $90\%$  do material é decomposto. Conclui-se que, apesar de apresentarem composições diferentes, as colofónias exibem estabilidades térmicas idênticas. No caso dos ésteres, estes apresentam dois estádios de perda de massa, com valores de  $T_{\text{on},1}$  entre  $150$  e  $170^\circ\text{C}$  e de  $T_{\text{on},2}$  a rondar os  $340^\circ\text{C}$ , com exceção dos ésteres AM12 e AM14. O primeiro, com uma perda de massa de cerca de  $10\%$  é atribuído à decomposição de colofónia não reagida. Conclui-se também que os ésteres apresentam perfis de decomposição semelhantes, todos têm colofónia não reagida na sua composição e apresentam uma estabilidade térmica bastante mais elevada que as colofónias, resultante da reação de fortificação.

Pela análise de DSC é possível verificar que, para um primeiro aquecimento, os ésteres apresentam uma relaxação entálpica, no caso dos ésteres AM9-12, esta ocorre perto dos  $65^\circ\text{C}$  ( $\Delta_{\text{rel}}H \sim 5\text{ J g}^{-1}$ ). No caso dos ésteres AM13 e AM14, este fenómeno ocorre perto dos  $50$  e  $70^\circ\text{C}$



respetivamente. A temperatura de transição vítrea é claramente identificada no segundo aquecimento, correndo na mesma gama de temperaturas que a relaxação entálpica.

A análise ao índice de acidez das amostras apresentou um valor entre 160 e 190 mg KOH.g<sup>-1</sup>, no caso das colofónias e entre 10 a 15 mg KOH.g<sup>-1</sup> para os ésteres. Este resultado era esperado, na medida em que a colofónia é composta na sua maioria por ácidos resínicos e os ésteres apresentam baixo teor em grupos carboxílicos, o que sugere que a reação de esterificação foi extensa.

A análise ao ponto de amolecimento das amostras revela que as colofónias apresentam pontos de amolecimento visivelmente mais baixos (entre ~70 a ~85°C) que os ésteres (entre ~90 a ~120°C). Esta diferença está relacionada com a reação de *Diels-Alder*, uma vez que esta tende em aumentar o ponto de amolecimento do éster, tornando-o termicamente mais estável. Também foi possível verificar que a temperatura de transição vítrea obtida pela análise de DSC é cerca de 40 a 50°C inferior ao ponto de amolecimento, o que é consistente com a relação empírica conhecida entre essas duas quantidades.

A análise à cor das amostras revela que, no geral, as colofónias apresentam índices de cor mais elevados que os ésteres, o que era de esperar, uma vez que a cor está relacionada com a estabilidade química e com o teor de ácido abiético. Este, sendo consumido na reação de esterificação faz com que os ésteres tendam a apresentar valores de cor mais baixos. Assim, dos ésteres da Fase II, aquele que apresenta maior valor para a cor e consequentemente o menos estável dos três, é o AM13, com um valor de CG de 5.4. Para comprovar esta tendência, os ésteres AM12, AM13 e AM14 foram sujeitos a um teste de envelhecimento forçado durante 8h e 24h à temperatura de 150°C, tendo os resultados comprovado a tendência inicial, uma vez que a amostra AM13 voltou a apresentar o valor de CG mais elevado (CG=12.1).

Da análise à viscosidade aparente dos ésteres da série AM12-14, verificou-se que a sua viscosidade diminuiu cerca de 20 a 50% desde o primeiro teste a 150°C para o segundo teste a 160°C. Também se verifica que para ésteres com maior peso molecular médio, como o caso da amostra AM14 (da análise por GPC) apresentam maior viscosidade aparente, (25900 cP a 150°C), reforçando as tendências relativas aos fatores que influenciam a viscosidade (temperatura e peso molecular).

A análise ao ponto de turvação revela que as colofónias apresentam valores de PT relativamente mais baixos que os ésteres. Como complemento a esta análise, realizou-se o teste de compatibilidade dos ésteres AM12 a AM14 com o copolímero EVA. Esta análise é importante na medida em que este tipo de éster é utilizado no fabrico de PSA, e uma das características de venda é a sua compatibilidade com EVA, copolímero usado na formulação de adesivos. Da

## 7. Conclusões

---

análise de compatibilidade observa-se que tanto a amostra AM12, como a amostra AM13, são compatíveis com EVA às temperaturas de 180 e 105°C. Sabendo que a compatibilidade de uma resina depende de vários fatores (tipo de resina, peso e distribuição molecular, estrutura e configuração da resina), prevê-se que no caso do éster AM14 o seu grande peso molecular contribuiu para a incompatibilidade com EVA, bem como para o seu ponto de turvação elevado.

A realização desta dissertação levou a conclusões interessantes, e deixa a porta aberta a próximas investigações. Por isso, num próximo projeto, seria interessante obter mais informação acerca da composição química dos ésteres, uma vez que por motivos de logística, tal não foi possível. Para tal, uma análise através de pirolise dos ésteres com metilação dos compostos, seguida de uma análise de GC/MS <sup>[40]</sup>, seria um fator importante a considerar.

## 8. Referências

- [1] Zinkel, D.E. and Russel, J., Naval Stores, Production, Chemistry, utilization, Pulp Chemical Association, New York, 1989.
- [2] Coppen, J.J.W. and Hone, G.A., 1995. Non-wood forest products. Vol. 2. Natural Resources Institute, FAO, Rome, Italy.
- [3] <http://www.icnf.pt/portal/agir/resource/doc/sab-ma/florest/resin-cartazes-2016> (consultado em 23 de fevereiro de 2016).
- [4] <https://www.americanchemistry.com/2009-year-in-review> (acedido em 23 de abril de 2016).
- [5] Belgacem, M.N and Gandini, A., 2008. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier.
- [6] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10569#section=Top> (consultado em 04 de março de 2016).
- [7] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/94391> (consultado em 04 de março de 2016).
- [8] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/221118#section=Top> (consultado em 04 de março de 2016).
- [9] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16040#section=Top> (consultado em 04 de março de 2016).
- [10] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/221062> (consultado em 04 de março de 2016).
- [11] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/220338#section=Top> (acedido em 04 de março de 2016).
- [12] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/442048#section=Top> (consultado em 04 de março de 2016).

## 8. Referências

---

- [13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5316148#section=Top> (consultado em 04 de março de 2016).
- [14] <http://www.pinechemicals.cn/chemicals-catalog/rosin-resins/gum-rosin/> (consultado em 24 de fevereiro de 2016).
- [15] <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/forestry/4G.pdf> (acedido em 24 de fevereiro de 2016).
- [16] [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/palmitic\\_acid#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/palmitic_acid#section=Top) (consultado em 04 de março de 2016).
- [17] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/445639#section=Top> (consultado em 04 de março de 2016).
- [18] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5280450#section=Top> (consultado em 04 de março de 2016).
- [19] <https://foreverest.cn/products/cto-distillation-products/tall-oil-rosin-wg.html> (consultado em 24 de fevereiro de 2016).
- [20] [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/\\_\\_\\_-Dehydroabietylamine#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/___-Dehydroabietylamine#section=Top) (consultado em 06 de março de 2016).
- [21] Adaptado da Norma ASTM D 1639-90 – Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating.
- [22] Adaptado da Norma ASTM E 28-99 – Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus.
- [23] Benedek, I. and Feldstein, M.M., Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products – Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products, CRS Press, Taylor and Francis Group, 2009.
- [24] Adaptado da Norma ASTM D 6030-05 – Standard Test Methods for Determining the Compatibility of Resin/Solvent Mixtures by Precipitation Temperature (Cloud Point).
- [25] Chaudhury, M. and Pocius, A.V., Adhesion Science and Engineering – 2 – Surfaces, Chemistry & Applications, Elsevier, 2002.
- [26] Adaptado da Norma ASTM D 1544-80 – Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale).
- [27] <http://delloyd.50megs.com/moreinfo/gaschrom.html> (consultado a 24 de julho de 2016).
- [28] [http://www.waters.com/waters/pt\\_PT/GPC---Gel-Permeation-Chromatography-Beginner%27s-Guide/nav.htm?cid=10167568&locale=pt\\_PT](http://www.waters.com/waters/pt_PT/GPC---Gel-Permeation-Chromatography-Beginner%27s-Guide/nav.htm?cid=10167568&locale=pt_PT) (consultado a 24 de julho de 2016).

- [29] <http://www.ru.nl/bio-orgchem/instrumentation/chromatography/gel-permeation-gpc/> (consultado a 24 de julho de 2016).
- [30] Adaptado da Norma ASTM D 3236-88 – Standard Test Method of Hot Melt Adhesives and Coating Materials.
- [31] <https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/reologia/P%C3%A1ginas/9.%20Outros%20Fatores.html> (consultado em 20 de julho de 2016).
- [32] Gabbot, P., Principles and Applications of Thermal Analysis, Blackwell Publishing, 2008.
- [33] Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Introduction to Spectroscopy, Third Edition, Thomsnos Learning, 2001.
- [34] Adaptado de PCA-Test Method PCTM 27 – Method for Characterization of Gum Rosin by Capillary Gas Chromatography, 2004.
- [35] <http://www.chemnet.com/cas/en/8050-09-7/Rosin-Esters.html> (consultado em 20 de julho de 2016).
- [36] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7984.html> (consultado em 20 de julho de 2016).
- [37] [http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7635.html?rid=9\\_e554b3ad5ef-435c-985e-2e71a5d881fd](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7635.html?rid=9_e554b3ad5ef-435c-985e-2e71a5d881fd) (consultado em 20 de julho de 2016).
- [38] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/92120#section=Top> (consultado em 20 de julho de 2016).
- [39] Socrates, G., Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts, Third Edition, 2001, John Wiley & Sons, LTD.
- [40] Challinor, J. M., Characterization of rosin-based commercial resins by pyrolysis and simultaneous pyrolysis methylation-gas chromatography/mass spectrometry techniques, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1993, Elsevier Science Publishers.



**ANEXOS**





# Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

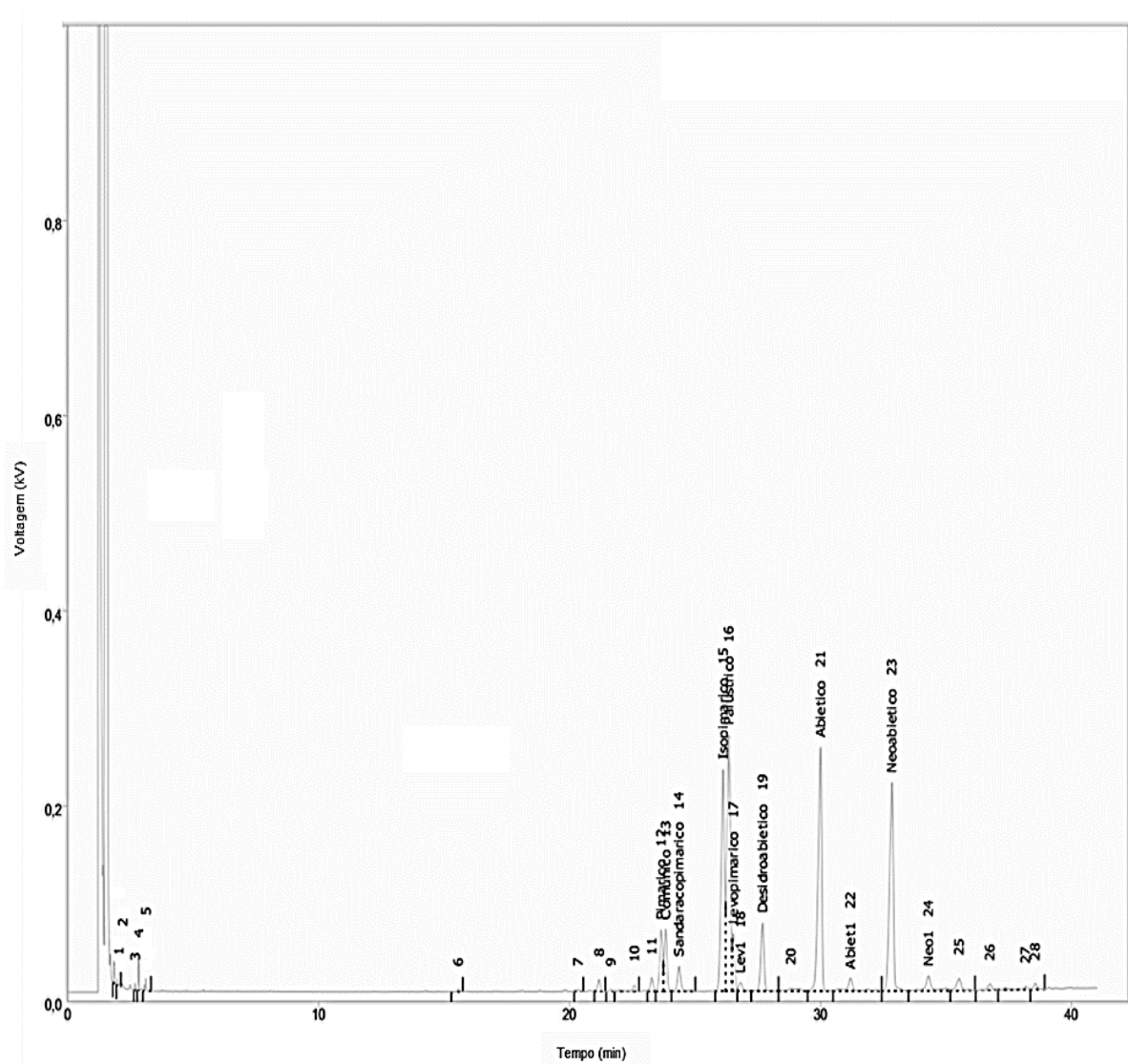


Figura A-1 - Cromatograma da amostra AM1.

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

Tabela A-1 - Atribuições do cromatograma da amostra AM1.

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
1.843	59.101	22.186	0.4	
1.977	24.602	6.759	0.2	
2.687	15.392	6.956	0.1	
2.823	74.022	30.604	0.6	
3.117	45.484	12.445	0.3	
15.567	18.484	2.493	0.1	
20.33	15.278	1.909	0.1	
21.177	91.913	11.993	0.7	
21.64	16.532	2.176	0.1	
22.59	80.224	6.421	0.6	
23.27	102.36	14.009	0.8	
23.643	530.644	62.821	4.0	Pimárico
23.827	487.695	63.675	3.6	Comúnico
24.36	250.552	25.574	1.9	Sandaracopimárico
26.117	2113.828	226.844	15.8	Isopimárico
26.34	2534.692	262.185	18.9	Palústrico
26.52	436.88	58.738	3.3	Levopimárico
26.807	96.644	8.525	0.7	Levopimárico 1
27.693	641.956	69.476	4.8	Desidroabiético
28.82	96.907	2.807	0.7	
30.003	2512.485	249.402	18.8	Abiético
31.183	220.821	12.874	1.6	Abiético 1
32.843	2291.278	213.346	17.1	Neoabiético
34.303	258.519	15.138	1.9	Neoabiético 1
35.513	176.821	12.313	1.3	
36.753	81.173	6.343	0.6	
38.17	66.063	3.291	0.5	
38.553	58.225	6.127	0.4	

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

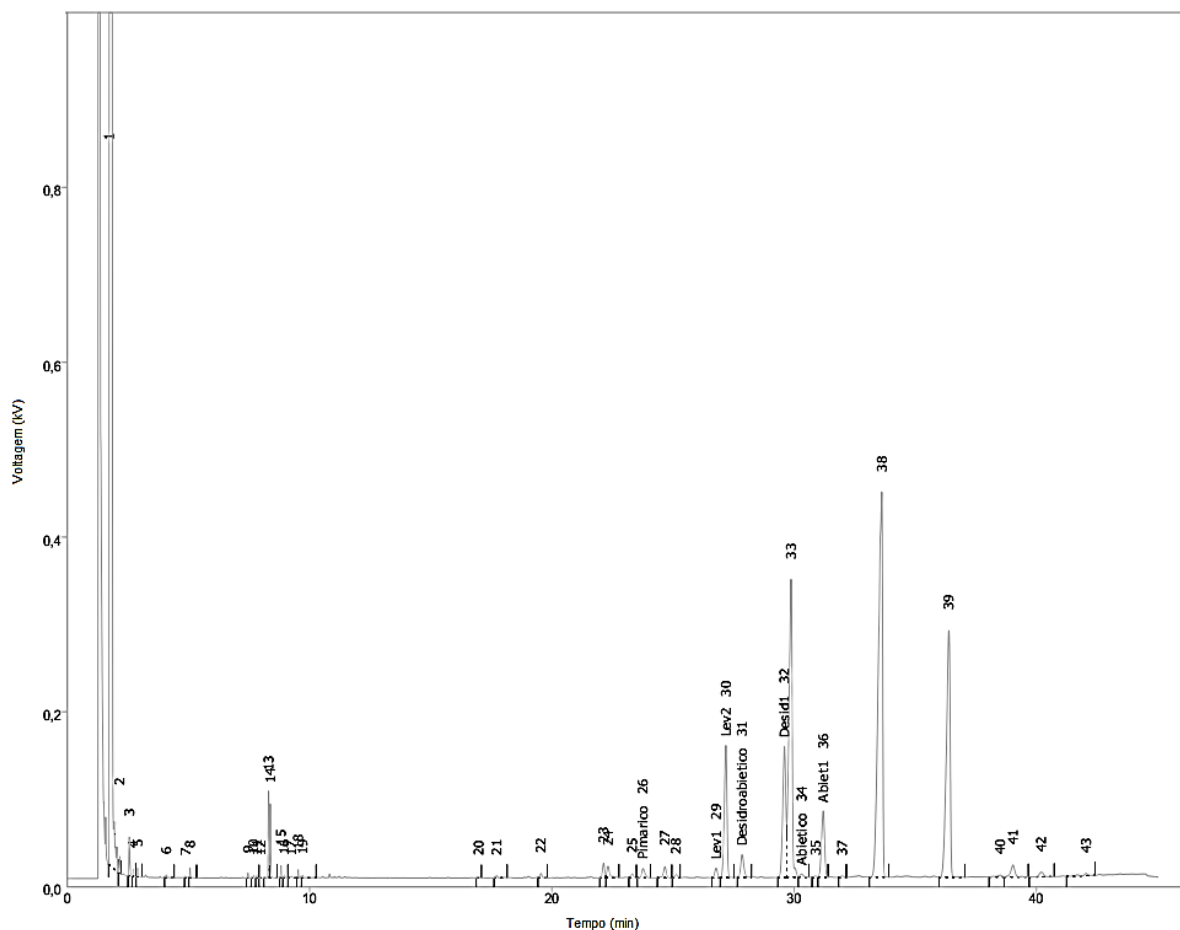


Figura A-2 - Cromatograma da amostra AM2.

Tabela A-2 - Atribuições do cromatograma da amostra AM2.

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
1.723	8876.797	974.652	34.5	
2.163	57.803	19.346	0.2	
2.557	115.738	44.342	0.4	
2.713	23.843	8.213	0.1	
2.900	25.360	10.097	0.1	
4.083	13.669	3.237	0.1	
4.877	9.163	2.198	0.0	
5.060	28.654	11.248	0.1	
7.457	15.120	5.622	0.1	
7.687	10.285	3.190	0.0	
7.820	7.554	2.997	0.0	
7.990	5.391	2.128	0.0	
8.303	231.543	99.290	0.9	
8.377	207.007	84.759	0.8	

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

Tabela A-3 - Atribuições do cromatograma da amostra AM2 (continuação).

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
8.817	32.240	13.753	0.1	
8.957	10.259	3.333	0.0	
9.247	12.074	2.001	0.0	
9.523	26.868	9.106	0.1	
9.707	15.021	3.049	0.1	
16.970	7.859	1.685	0.0	
17.717	18.121	2.569	0.1	
19.550	29.351	4.922	0.1	
22.133	103.693	16.699	0.4	
22.317	105.858	13.114	0.4	
23.320	30.724	4.513	0.1	
23.753	99.719	10.545	0.4	Pimárico
24.670	106.593	12.669	0.4	
25.130	27.797	3.787	0.1	
26.777	83.004	10.759	0.3	Levopimárico
27.180	1169.523	151.012	4.5	Levopimárico 1
27.850	230.333	25.910	0.9	Desidroabiético
29.600	1316.232	149.54	5.1	Desidroabiético 1
29.873	3171.893	340.905	12.3	
30.307	37.699	3.642	0.1	Abiético

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

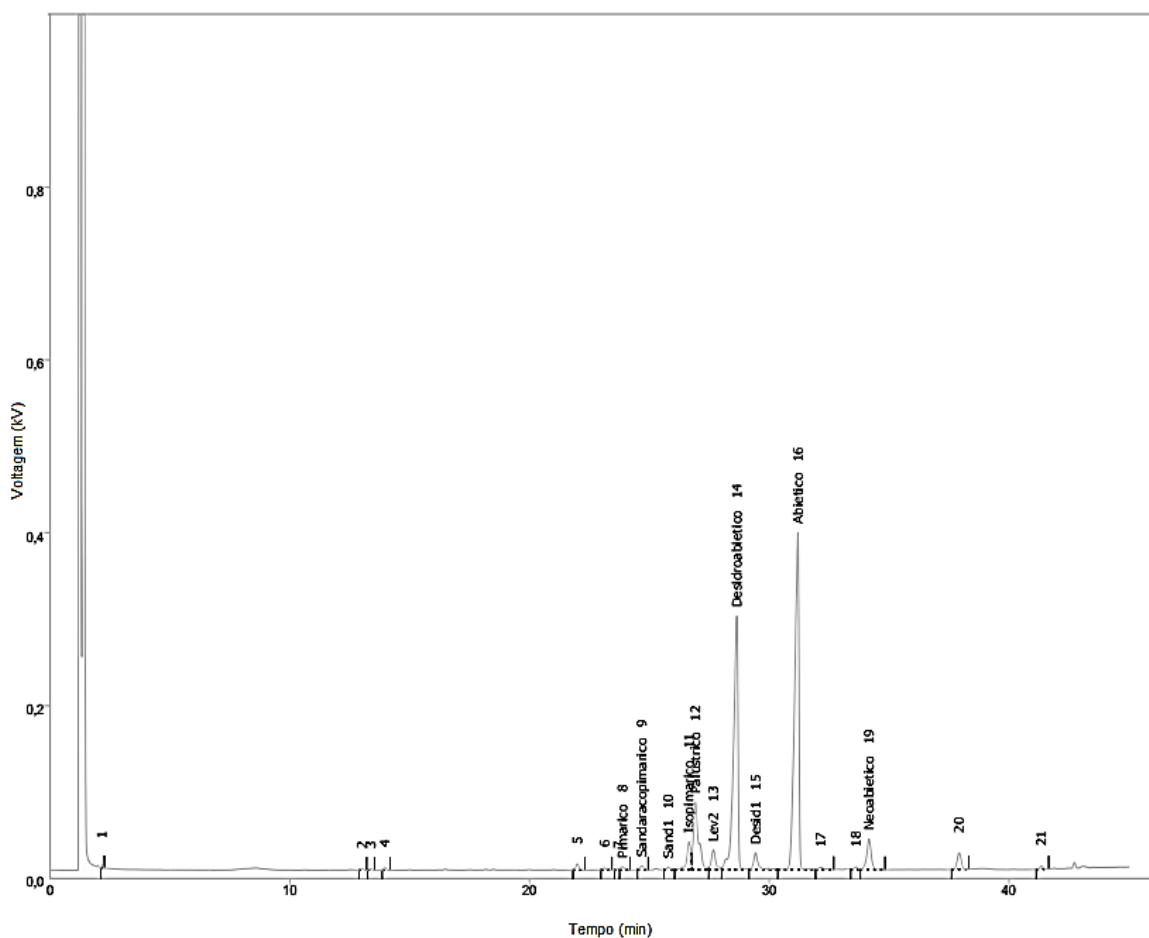


Figura A-3 -Cromatograma da amostra AM3.

Tabela A-4 - Atribuições do cromatograma da amostra AM3.

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
2.16	9.627	3.491	0.1	
13.010	13.993	1.848	0.1	
13.380	13.660	2.287	0.1	
13.977	19.576	3.068	0.2	
21.990	62.581	7.087	0.5	
23.133	21.417	2.324	0.2	
23.697	12.739	1.694	0.1	
23.873	39.124	3.825	0.3	Pimarico
24.687	44.725	4.619	0.4	Sandaracopimarico
25.780	27.333	2.525	0.2	Sandaracopimarico 1
26.653	384.242	32.038	3.3	Isopimarico
26.917	1163.186	77.920	9.9	Palústrico
27.670	287.54	22.961	2.4	Levopimarico

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

Tabela A-5 - Atribuições do cromatograma da amostra AM3 (continuação).

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
28.643	3805.389	293.352	32.3	Desidroabiético
29.430	253.590	19.444	2.2	Desidroabiético 1
31.197	4828.290	389.505	41.0	Abiético
32.137	42.007	2.507	0.4	
33.620	29.630	2.878	0.3	
34.160	450.768	35.39	3.8	Neoabiético
37.920	224.572	18.973	1.9	
41.347	32.949	3.719	0.3	

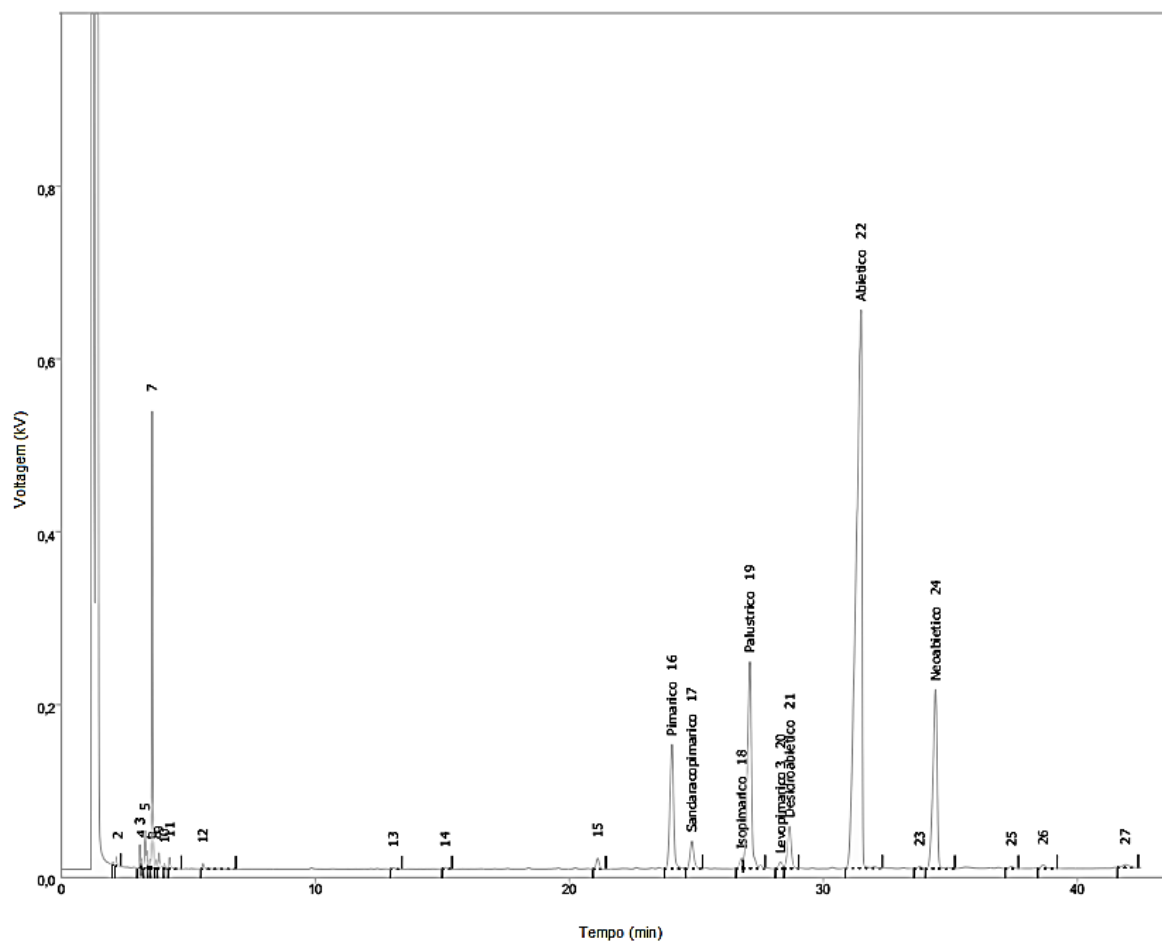


Figura A-4 - Cromatograma da amostra AM4.

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

Tabela A-6 - Atribuições do cromatograma da amostra AM4.

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
2.027	8.114	3.658	0.0	
2.163	30.848	9.915	0.2	
3.087	70.932	26.908	0.3	
3.173	34.946	11.331	0.2	
3.300	167.657	43.571	0.8	
3.473	38.435	10.288	0.2	
3.570	1413.994	528.752	6.9	
3.733	31.615	10.190	0.2	
3.840	79.231	17.818	0.4	
4.063	26.754	5.653	0.1	
4.260	53.948	12.703	0.3	
5.573	45.017	5.959	0.2	
13.067	16.992	1.733	0.1	
15.107	12.788	1.778	0.1	
21.117	104.102	12.326	0.5	
24.037	1458.021	143.668	7.1	Pimárico
24.827	324.803	31.486	1.6	Sandaracopimárico
26.787	96.841	11.822	0.5	Isopimárico
27.107	2678.881	239.076	13.1	Palústrico
28.317	77.410	7.410	0.4	Levopimárico
28.667	506.115	48.893	2.5	Desidroabiético
31.487	10557.23	645.611	51.8	Abiético
33.787	25.304	2.264	0.1	
34.413	2397.318	207.002	11.8	Neobiético
37.400	25.592	2.131	0.1	
38.647	45.641	3.814	0.2	
41.900	66.912	3.491	0.3	

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

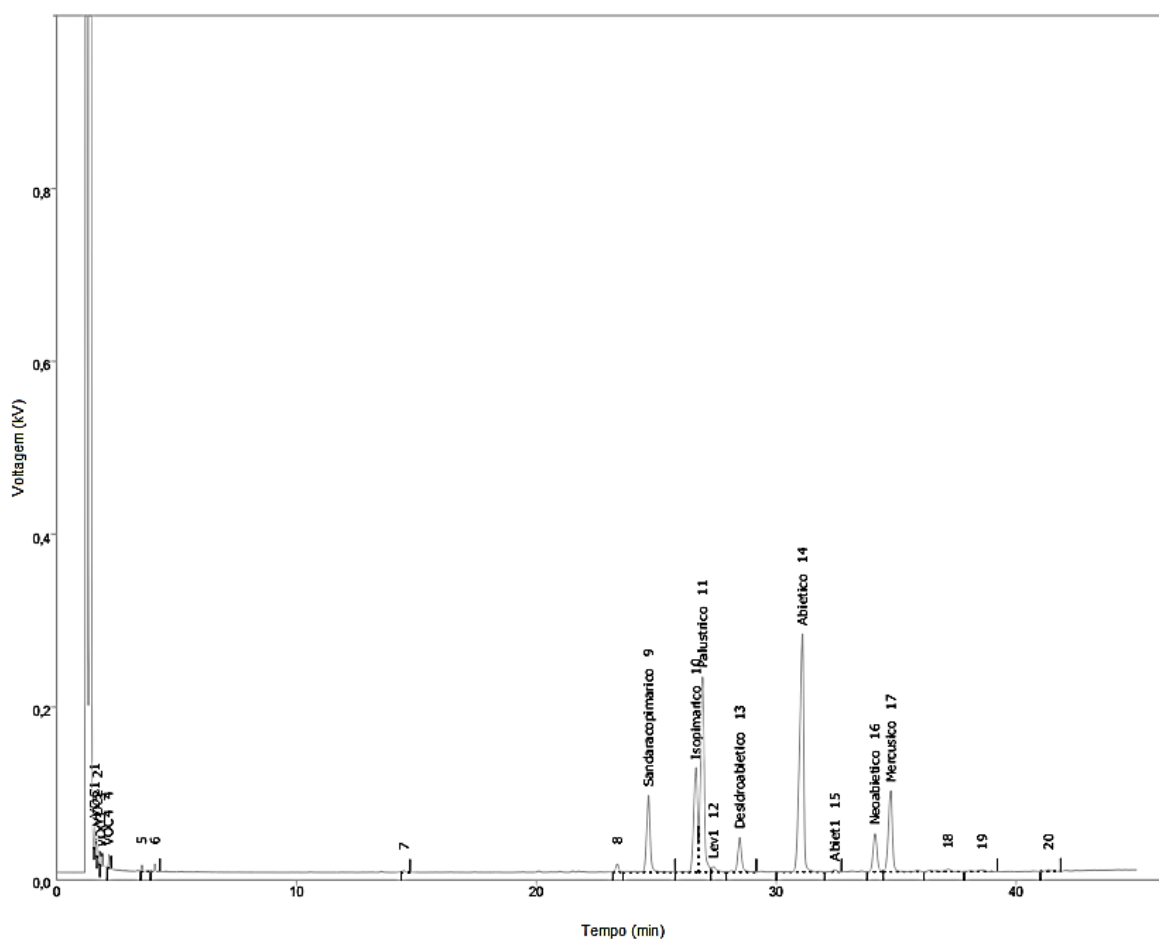


Figura A-5 - Cromatograma da amostra AM4.

Tabela A-7 - Atribuições do cromatograma da amostra AM5.

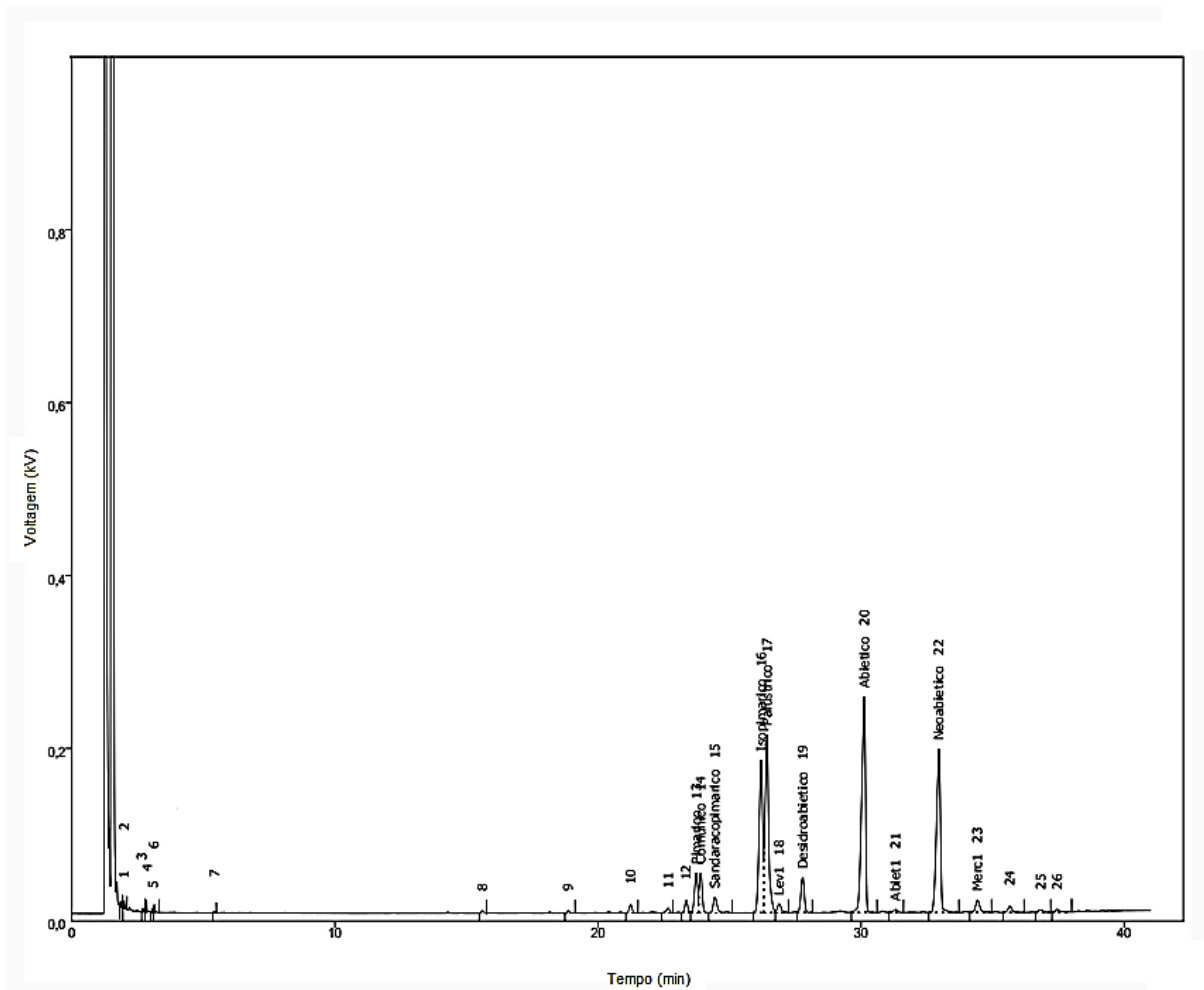
Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
1.583	69.274	26.476	0.6	
1.703	70.048	27.434	0.7	
1.847	25.039	10.203	0.2	
2.160	41.888	15.373	0.4	
3.553	26.654	7.352	0.2	
4.090	27.500	8.901	0.3	
14.480	14.219	2.364	0.1	
23.373	80.140	9.073	0.7	
24.670	932.160	88.440	8.7	Sandaracopimárico
26.653	1319.171	120.821	12.3	Isopimárico
26.920	2418.175	225.663	22.5	Palústrico
27.383	92.721	6.164	0.9	Levopimárico
28.473	438.255	39.784	4.1	Desidroabiético
31.090	3357.581	275.189	31.2	Abiético



## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

**Tabela A-8** - Atribuições do cromatograma da amostra AM5 (continuação).

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
32.443	31.881	2.629	0.3	Abiético 1
34.113	509.314	43.930	4.7	Neobiético
34.770	1124.213	93.534	10.5	Mercúxico
37.160	96.102	2.871	0.9	
38.587	53.321	2.120	0.5	
41.343	30.291	1.972	0.3	



**Figura A-6** - Cromatograma da amostra AM6.

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

Tabela A-9 - Atribuições do cromatograma da amostra AM6.

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
1.850	12.249	5.856	0.1	
1.990	24.493	8.849	0.2	
2.697	8.757	4.120	0.1	
2.837	31.009	13.188	0.3	
3.063	9.446	4.25	0.1	
3.130	21.384	8.785	0.2	
5.430	6.065	1.960	0.1	
15.597	19.289	2.783	0.2	
18.863	17.062	2.621	0.2	
21.243	73.486	9.420	0.7	
22.663	48.308	5.642	0.5	
23.357	107.876	14.421	1.0	
23.737	387.804	46.304	3.8	Pimárico
23.900	361.187	46.073	3.5	Comúnico
24.440	195.935	17.960	1.9	Sandaracopimárico
26.203	1656.806	176.45	16.1	Isopimárico
26.427	1978.915	205.941	19.2	Palústrico
26.887	104.725	10.080	1.0	Levopimárico
27.787	365.041	40.656	3.5	Desidroabiético
30.120	2538.897	249.531	24.6	Abiético
31.310	36.067	3.509	0.3	Abiético 1
32.957	2004.736	188.986	19.4	Neoabiético
34.427	155.422	14.195	1.5	
35.650	76.599	7.212	0.7	
36.823	33.195	2.735	0.3	
37.450	32.523	3.228	0.3	

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

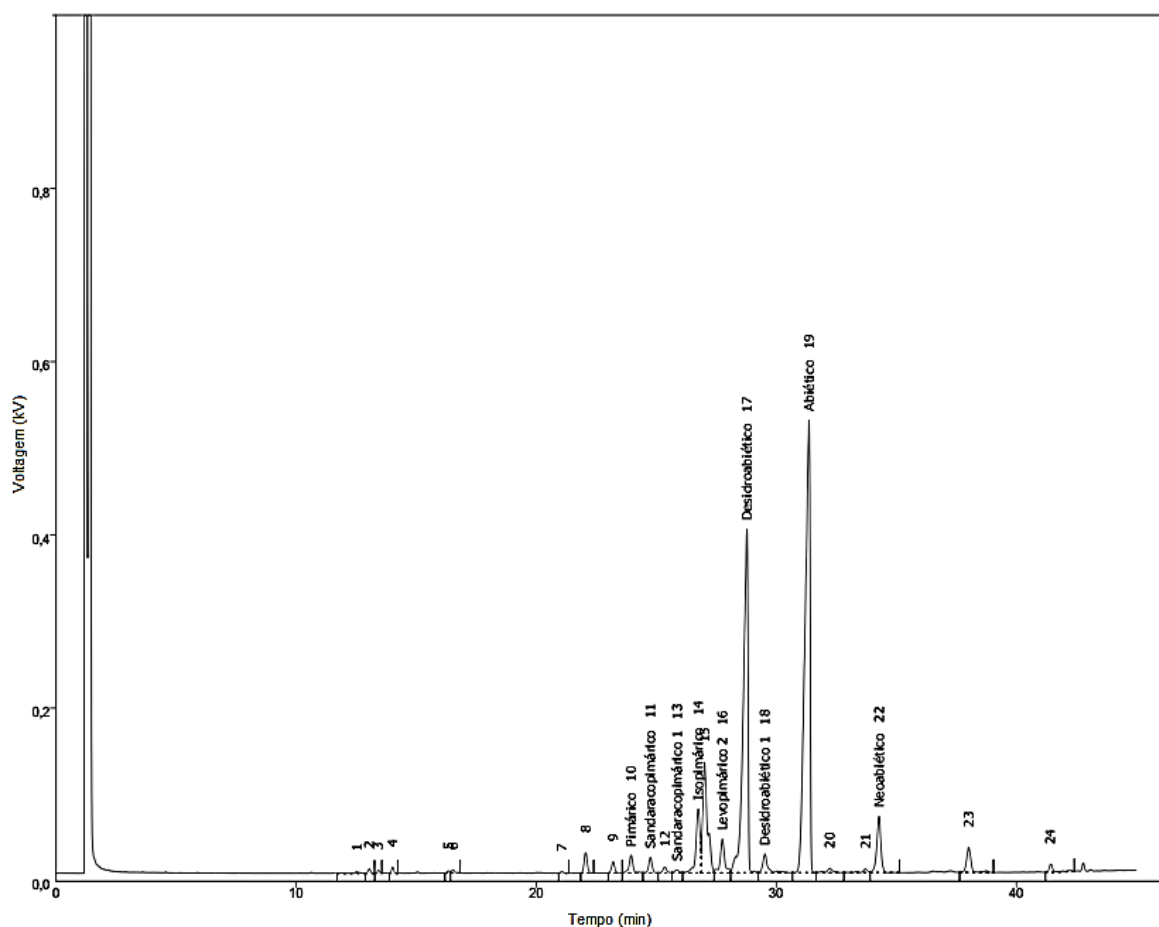


Figura A-7 - Cromatograma da amostra AM7.

Tabela A- 10 - Atribuições do cromatograma da amostra AM7.

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
12.520	22.434	2.250	0.1	
13.047	39.868	5.136	0.2	
13.42	23.807	3.948	0.1	
14.017	45.256	6.976	0.2	
16.333	19.050	2.582	0.1	
16.53	32.421	3.762	0.2	
21.063	14.147	1.677	0.1	
22.06	216.253	23.537	1.1	
23.207	117.739	12.954	0.6	
23.95	230.016	20.452	1.2	Pimárico
24.753	174.054	17.875	0.9	Sandaracopimárico
25.353	75.374	6.695	0.4	
25.87	44.850	3.460	0.2	Sandaracopimárico 1
26.747	885.703	73.919	4.6	Isopimárico

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

Tabela A-11 - Atribuições do cromatograma da amostra AM7.

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
27.01	1741.792	127.361	9.1	
27.753	497.768	39.060	2.6	Levopimárico
28.777	5485.263	396.474	28.7	Desidroabiético
29.527	311.602	21.925	1.6	Desidroabiético 1
31.36	7688.000	522.388	40.3	Abiético
32.23	96.258	5.134	0.5	
33.707	70.594	4.443	0.4	
34.28	772.989	65.017	4.0	Neoabiético
38.01	369.481	29.080	1.9	
41.413	113.308	8.917	0.6	

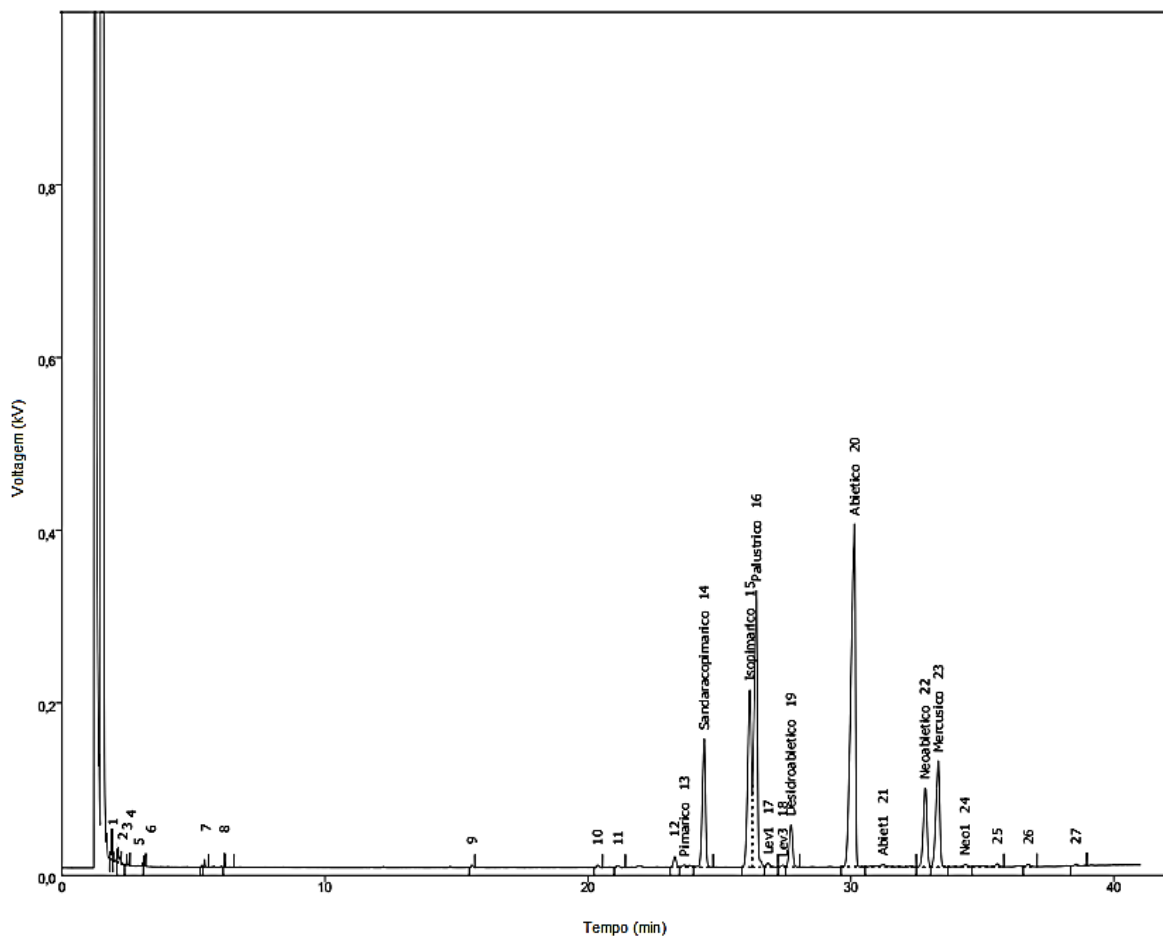


Figura A-8 - Cromatograma da amostra AM8.

## Anexo A – Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa

Tabela A-12 - Tabela de atribuições do cromatograma da amostra AM8.

Tempo de retenção (min)	Área (mV.s)	Altura (mV)	Área (%)	Composto
33.707	70.594	4.443	0.4	
1.897	94.845	35.777	0.7	
1.977	30.047	10.176	0.2	
2.140	74.721	27.447	0.5	
2.463	30.744	12.381	0.2	
3.123	22.586	11.169	0.2	
5.320	6.979	2.505	0.0	
5.423	23.878	8.858	0.2	
6.180	37.615	16.000	0.3	
15.583	15.026	3.003	0.1	
20.37	19.033	2.665	0.1	
21.147	16.270	1.945	0.1	
23.307	93.437	12.207	0.7	
23.667	46.098	2.572	0.3	Pimárico
24.420	1241.799	148.574	8.8	Sandaracopimárico
26.153	1977.247	205.157	14.0	Isopimárico
26.403	2853.481	320.595	20.1	Palústrico
26.857	49.847	4.705	0.4	Levopimárico
27.42	20.179	2.333	0.1	Levopimárico 1
27.717	445.256	48.566	3.1	Desidroabiético
30.140	4694.220	397.223	33.1	Abiético
31.230	85.163	2.593	0.6	Abiético 1
32.820	902.742	91.337	6.4	Neoabiético
33.327	1236.313	122.874	8.7	Mercúsico
34.343	39.963	2.784	0.3	Neoabiético 1
35.560	61.211	3.560	0.4	
36.747	27.371	2.578	0.2	
38.547	17.957	2.121	0.1	



## Anexo B - Resultados da Análise por Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Tabela B-1 - Atribuição dos espectros vibracionais das amostras AM1, AM2 e AM3 em pastilhas de KBr.

AM1			AM2			AM3		
Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>	Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>	Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>
$\nu(\text{O-H})$	3447.7(Sh)	f	$\nu(\text{O-H})$	3427.9(Sh)	m	$\nu(\text{O-H})$	3298.6	m
$\nu(\text{O-H})$	3205.6	m	$\nu(\text{O-H})$	3209.9	m	$\nu(\text{CH}_3)$	3067.2	F
$\nu(\text{CH}_3)$	3077.7	m	$\nu(\text{CH}_3)$	3078.8	m	$\nu(\text{CH}_3)$	2956.3	MF
$\nu(\text{CH}_3)$	2930.9	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2931.3	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2926.5	MF
$\nu(\text{CH}_3)$	2867.4	F+	$\nu(\text{CH}_3)$	2867.6	F	$\nu(\text{CH}_3)$	2867.6	MF
$\nu(\text{C-H})$	2651.0	m	$\nu(\text{C-H})$	2651.6	m	$\nu(\text{CH}_3)$	2849.3	MF
$\nu(\text{C-H})$	2534.2	m	$\nu(\text{C-H})$	2534.0	m	$\nu(\text{C-H})$	2688.3	F
$\nu(\text{C=O})$	1692.7	MF	$\nu(\text{C=O})$	1694.2	MF	$\nu(\text{C-H})$	2646.8	F
$\nu(\text{C=O})$	1640.6	m	$\nu(\text{C=O})$	1637.3	m-	$\nu(\text{C-H})$	2531.1	F
$\delta(\text{CH}_3)$	1461.0	m	$\delta(\text{CH}_3)$	1459.9	m	$\nu(\text{C=O})$	1691.3	MF
$\delta(\text{CH}_3)$	1448.3	m	$\delta(\text{CH}_3)$	1448.3	m	$\delta(\text{CH}_3)$	1457.9	F
$\delta(\text{CH}_2)$	1403.8	m	$\delta(\text{CH}_2)$	1403.0	m	$\delta(\text{CH}_2)$	1407.8	m
$w(\text{CH}_2)$	1384.9	m	$w(\text{CH}_2)$	1385.6	m	$w(\text{CH}_2)$	1385.6	F
$w(\text{CH}_2)$	1364.7	m	$w(\text{CH}_2)$	1364.4	m	$w(\text{CH}_2)$	1362.5	m
$tw(\text{CH}_2)$	1275.8	F	$tw(\text{CH}_2)$	1276.7	F	$tw(\text{CH}_2)$	1278.6	MF
$\delta(\text{COH})$	1184.8	m	$\delta(\text{COH})$	1185.0	m	$\delta(\text{COH})$	1189.9	F
$\gamma(\text{CH}_3)$	1151.9	m	$\gamma(\text{CH}_3)$	1153.2	m	$\gamma(\text{CH}_3)$	1153.2	m
$\gamma(\text{CH}_3)$	1131.1	m	$\gamma(\text{CH}_3)$	1131.1	m	$\gamma(\text{CH}_3)$	1135.9	m
$\delta(\text{C-H})$	1114.7	f	$\delta(\text{C-H})$	1114.7	f	$\delta(\text{C-H})$	1108.9	m
$\nu(\text{C-C})$	1079.0	f	$\nu(\text{C-C})$	1079.0	f	$\nu(\text{C-C})$	1079.9	m
$\nu(\text{C-C})$	1020.4	f+	$\nu(\text{C-C})$	1020.2	f	$\nu(\text{C-C})$	1032.7	m
$\delta(\text{C-H})$	997.5	m-	$\delta(\text{C-H})$	997.0	m	$\delta(\text{C-H})$	994.1	m
$\delta(\text{C-H})$	948.7	m	$\delta(\text{C-H})$	949.8	m	$\delta(\text{C-H})$	949.8	F
$\delta(\text{C-H})$	881.4	m	$\delta(\text{C-H})$	895.8	m	$\delta(\text{C-H})$	891.9	m
$\delta(\text{C-C})_{\text{ring}}$	860.2	m-	$\delta(\text{C-C})_{\text{ring}}$	861.0	m-	$\delta(\text{C-C})_{\text{ring}}$	861.1	m
$\gamma(\text{C-H})$	830.0	f	$\gamma(\text{C-H})$	829.2	f	$\gamma(\text{C-H})$	820.6	m
$\gamma(\text{O=C-O})$	789.6	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	787.8	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	787.8	m-
$\gamma(\text{CH}_2)$	746.3	f	$\gamma(\text{CH}_2)$	745.4	f	$\gamma(\text{CH}_2)$	745.4	f
$\gamma(\text{C-C})$	713.5	f	$\gamma(\text{C-C})$	713.5	f	$\gamma(\text{C-C})$	717.4	m
$\delta(\text{C-C-C})$	654.6	f	$\delta(\text{C-C-C})$	661.5	f	$\delta(\text{C-C-C})$	661.5	f+
$\delta(\text{O-C-C})$	541.7	f	$\delta(\text{O-C-C})$	559.3	f	$\nu(\text{O=C-O})$	611.3	f
$\delta(\text{CC=O})$	481.5	f	$\delta(\text{O-C-C})$	542.9	f	$\delta(\text{O-C-C})$	559.3	f
$\tau(\text{COH})$	450.3	f	$\delta(\text{CC=O})$	482.1	f	$\delta(\text{O-C-C})$	542.9	f
$\delta(\text{C-O-C})$	415.3	f	$\tau(\text{COH})$	450.3	f	$\delta(\text{CC=O})$	482.1	f
						$\tau(\text{COH})$	447.4	f
						$\tau(\text{COH})$	433.9	f
						$\delta(\text{CC=O})$	411.7	f

## Anexo B – Resultado da Análise por Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>a</sup>  $\nu$ , distensão;  $\delta$ , deformação angular no plano; w, wagging; tw, twisting;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano (rocking);  $\tau$ , torção.

<sup>b</sup> Frequência em  $\text{cm}^{-1}$ ; Sh, Shoulder.

<sup>c</sup> MF, Muito Forte; F, Forte; m, médio; f, fraco

**Tabela B-2** - Atribuição dos espectros vibracionais das amostras AM4 e AM5 em pastilhas de KBr.

AM4			AM5		
Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>	Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>
$\nu(\text{O-H})$	3451.0 (Sh)	f	$\nu(\text{O-H})$	3442.3 (Sh)	f
$\nu(\text{O-H})$	3208,0	m	$\nu(\text{O-H})$	3209.0	m
$\nu(\text{CH}_3)$	3078.8	m	$\nu(\text{CH}_3)$	3077.8	m
$\nu(\text{CH}_3)$	2931.3	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2937.1	MF
$\nu(\text{CH}_3)$	2867.6	F	$\nu(\text{CH}_3)$	2869.6	F
$\nu(\text{C-H})$	2649.7	m	$\nu(\text{C-H})$	2654.5	m
$\nu(\text{C-H})$	2534.0	m	$\nu(\text{C-H})$	2536.9	m
$\nu(\text{C=O})$	1694.2	MF	$\nu(\text{C=O})$	1693.2	MF
$\nu(\text{C=O})$	1637.3	f	$\nu(\text{C=O})$	1639.2	m
$\delta(\text{CH}_3)$	1457.9	m	$\delta(\text{CH}_3)$	1459.9	m
$\delta(\text{CH}_3)$	1448.3	m	$\delta(\text{CH}_3)$	1449.2	m
$\delta(\text{CH}_2)$	1401.0	m	$\delta(\text{CH}_2)$	1405.9	m
w( $\text{CH}_2$ )	1385.6	m	w( $\text{CH}_2$ )	1383.7	m
w( $\text{CH}_2$ )	1362.5	m	w( $\text{CH}_2$ )	1362.5	m
tw( $\text{CH}_2$ )	1276.7	F	tw( $\text{CH}_2$ )	1274.7	F
$\delta(\text{COH})$	1187.9	m	$\delta(\text{COH})$	1186.0	m
$\gamma(\text{CH}_3)$	1153.2	m	$\gamma(\text{CH}_3)$	1152.3	m
$\gamma(\text{CH}_3)$	1133.9	m	$\gamma(\text{CH}_3)$	1132.0	m
$\delta(\text{C-H})$	1110.8	f	$\delta(\text{C-H})$	1114.7	f
$\nu(\text{C-C})$	1079.0	f	$\nu(\text{C-C})$	1080.0	f
$\nu(\text{C-C})$	1024.0	f	$\nu(\text{C-C})$	1027.9	f
$\delta(\text{C-H})$	997.0	f	$\delta(\text{C-H})$	997.0	f
$\delta(\text{C-H})$	949.8	m	$\delta(\text{C-H})$	945.9	m
$\delta(\text{C-H})$	921.8	m	$\delta(\text{C-H})$	893.8	m
$\delta(\text{C-H})$	892.9	m	$\delta(\text{C-C})_{\text{ring}}$	860.1	f+
$\delta(\text{C-C})_{\text{ring}}$	863.0	f	$\gamma(\text{C-H})$	833.1	f
$\gamma(\text{C-H})$	829.2	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	789.7	f
$\gamma(\text{O=C-O})$	785.9	f	$\gamma(\text{CH}_2)$	746.3	f
$\gamma(\text{CH}_2)$	747.3	f	$\gamma(\text{C-C})$	712.6	f
$\gamma(\text{C-C})$	715.5	f	$\delta(\text{C-C-C})$	662.4	f
$\delta(\text{C-C-C})$	663.4	f	$\delta(\text{O-C-C})$	542.9	f
$\delta(\text{O-C-C})$	559.3	f	$\delta(\text{CC=O})$	481.2	f
$\delta(\text{O-C-C})$	542.9	f	$\tau(\text{COH})$	450.3	f
$\tau(\text{COH})$	447.4	f	$\delta(\text{C-O-C})$	418.5	f
$\delta(\text{C-O-C})$	420.4	f			

<sup>a</sup>  $\nu$ , distensão;  $\delta$ , deformação angular no plano; w, wagging; tw, twisting;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano (rocking);  $\tau$ , torção.

<sup>b</sup> Frequência em  $\text{cm}^{-1}$ ; Sh, Shoulder.

<sup>c</sup> MF, Muito Forte; F, Forte; m, médio; f, fraco



# Anexo B – Resultado da Análise por Fourier Transform Infrared Spectroscopy

**Tabela B-3** - Atribuição dos espectros vibracionais das amostras AM9, AM10 e AM11 em pastilhas de KBr.

AM9			AM10			AM11		
Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>	Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>	Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>
$\nu(\text{O-H})$	3410.5 (Sh)	m	$\nu(\text{O-H})$	3416.3 (Sh)	f+	$\nu(\text{O-H})$	3412.4 (Sh)	m
$\nu(\text{CH}_3)$	3077.8	m	$\nu(\text{CH}_3)$	3073.0	m+	$\nu(\text{CH}_3)$	3077.8	m
$\nu(\text{CH}_3)$	2935.1	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2932.2	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2949.6	MF
$\nu(\text{CH}_3)$	2872.5	F	$\nu(\text{CH}_3)$	2872.5	F	$\nu(\text{CH}_3)$	2931.3	MF
$\nu(\text{C-H})$	2648.8	m	$\nu(\text{C-H})$	2643.0	m+	$\nu(\text{CH}_3)$	2870.5	F
$\nu(\text{C-H})$	2534.0	f	$\nu(\text{C-H})$	2532.1	m+	$\nu(\text{C-H})$	2647.8	m
$\nu(\text{C=O})$	1692.2	MF	$\nu(\text{C=O})$	1692.2	MF	$\nu(\text{C-H})$	2531.1	f+
$\delta(\text{CH}_3)$	1463.7	m	$\delta(\text{CH}_3)$	1459.9	F-	$\nu(\text{C=O})$	1690.3	MF
$w(\text{CH}_2)$	1385.6	m	$\delta(\text{CH}_2)$	1403.9	m	$\delta(\text{CH}_3)$	1460.8	m
$tw(\text{CH}_2)$	1276.7	m	$w(\text{CH}_2)$	1389.5	m	$\delta(\text{CH}_2)$	1407.8	f
$\delta(\text{COH})$	1187.0	m-	$tw(\text{CH}_2)$	1280.5	F	$w(\text{CH}_2)$	1384.6	m
$\gamma(\text{CH}_3)$	1151.3	f	$\delta(\text{COH})$	1187.9	m	$w(\text{CH}_2)$	1364.4	m
$\delta(\text{C-H})$	1112.7	f	$\gamma(\text{CH}_3)$	1147.4	f+	$tw(\text{CH}_2)$	1272.8	m-
$\nu(\text{C-C})$	1080.9	f	$\delta(\text{C-H})$	1108.9	f	$\delta(\text{COH})$	1185.0	f
$\nu(\text{C-C})$	1025.0	f	$\nu(\text{C-C})$	1023.0	f	$\gamma(\text{CH}_3)$	1152.3	f
$\delta(\text{C-H})$	997.0	f	$\delta(\text{C-H})$	946.9	m	$\gamma(\text{CH}_3)$	1133.9	f
$\delta(\text{C-H})$	955.6	f	$\delta(\text{C-H})$	885.2	m	$\delta(\text{C-H})$	1113.7	f
$\delta(\text{C-H})$	889.0	f+	$\delta(\text{C-C})_{\text{ring}}$	862.0	f	$\nu(\text{C-C})$	1078.0	f
$\delta(\text{C-C})_{\text{ring}}$	861.1	f	$\gamma(\text{C-H})$	824.4	f+	$\nu(\text{C-C})$	1026.9	f
$\gamma(\text{C-H})$	827.3	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	791.6	f	$\delta(\text{C-H})$	998.0	f+
$\gamma(\text{O=C-O})$	789.7	f	$\gamma(\text{CH}_2)$	744.4	f	$\delta(\text{C-H})$	950.7	m
$\gamma(\text{CH}_2)$	746.3	f	$\gamma(\text{C-C})$	717.4	f	$\delta(\text{C-H})$	891.0	f
$\gamma(\text{C-C})$	711.6	f	$\delta(\text{C-C-C})$	661.5	f	$\delta(\text{C-C})_{\text{ring}}$	859.1	f
$\delta(\text{C-C-C})$	657.6	f	$\delta(\text{C-C-C})$	611.3	f	$\gamma(\text{C-H})$	829.2	f
$\delta(\text{O-C-C})$	559.3	f	$\delta(\text{O-C-C})$	551.5	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	788.7	f
$\delta(\text{O-C-C})$	539.0	f	$\delta(\text{O-C-C})$	530.3	f	$\gamma(\text{CH}_2)$	743.4	f
$\delta(\text{CC=O})$	472.5	f	$\delta(\text{CC=O})$	479.2	f	$\gamma(\text{C-C})$	712.6	f
			$\tau(\text{COH})$	452.2	f	$\delta(\text{C-C-C})$	656.6	f
						$\delta(\text{C-C-C})$	627.7	f
						$\delta(\text{O-C-C})$	557.3	f
						$\delta(\text{O-C-C})$	539.0	f
						$\delta(\text{CC=O})$	482.1	f
						$\tau(\text{COH})$	459.9	f

<sup>a</sup>  $\nu$ , distensão;  $\delta$ , deformação angular no plano;  $w$ , wagging;  $tw$ , twisting;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano (rocking);  $\tau$ , torção.

<sup>b</sup> Frequência em  $\text{cm}^{-1}$ ; Sh, Shoulder.

<sup>c</sup> MF, Muito Forte; F, Forte; m, médio; f, fraco

# Anexo B – Resultado da Análise por Fourier Transform Infrared Spectroscopy

**Tabela B-4** - Atribuição dos espectros vibracionais das amostras AM6, AM7 e AM8 em pastilhas de KBr.

AM9			AM10			AM11		
Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>	Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>	Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>
$\nu(\text{O-H})$	3516.6	m-	$\nu(\text{O-H})$	3521.4	m-	$\nu(\text{O-H})$	3511.7	m-
$\nu(\text{O-H})$	3448.1(Sh)	f+	$\nu(\text{O-H})$	3446.2(Sh)	f+	$\nu(\text{O-H})$	3437.5(Sh)	f+
$\nu(\text{CH}_3)$	2956.3	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2949.6	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2953.5	MF
$\nu(\text{CH}_3)$	2931.3	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2932.2	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2931.3	MF
$\nu(\text{CH}_3)$	2867.6	F+	$\nu(\text{CH}_3)$	2869.6	F	$\nu(\text{CH}_3)$	2867.6	F
$\nu(\text{C-H})$	2720.1	f	$\nu(\text{C-H})$	2719.1	f	$\nu(\text{C-H})$	2724.9	f
$\nu(\text{C-H})$	2672.0	f	$\nu(\text{C-H})$	2672.9	f	$\nu(\text{C-H})$	2673.8	f
$\nu(\text{C=O})$	1729.8	MF	$\nu(\text{C=O})$	1729.8	MF	$\nu(\text{C=O})$	1726.9	MF
$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1639.2	f	$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1640.2	f	$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1640.2	f
$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1610.3	f	$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1608.3	f	$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1611.2	f
$\delta(\text{CH}_3)$	1497.4	m	$\delta(\text{CH}_3)$	1497.5	m-	$\delta(\text{CH}_3)$	1495.5	m
$\delta(\text{CH}_3)$	1465.6	F	$\delta(\text{CH}_3)$	1459.9	F	$\delta(\text{CH}_3)$	1461.8	F
$\delta(\text{COH})$	1384.6	m	$\delta(\text{COH})$	1384.6	m+	$\delta(\text{COH})$	1384.6	m+
$\delta(\text{COH})$	1364.4	m	$\delta(\text{COH})$	1364.4	m	$\delta(\text{COH})$	1364.4	m
$\nu(\text{C-O})_{\text{eFter}}$	1238.1	F+	$\nu(\text{C-O})_{\text{eFter}}$	1236.2	F+	$\nu(\text{C-O})_{\text{eFter}}$	1237.1	F+
$\gamma(\text{O-C})$	1171.6	F	$\gamma(\text{O-C})$	1171.5	F	$\gamma(\text{O-C})$	1172.5	F
$\gamma(\text{O-C})$	1122.5	F	$\gamma(\text{O-C})$	1124.3	F	$\gamma(\text{O-C})$	1124.3	F
$\gamma(\text{CH}_3)$	1105.2	F	$\gamma(\text{CH}_3)$	1105.0	F	$\gamma(\text{CH}_3)$	1104.1	F
$\gamma(\text{CH}_3)$	1058.7	m	$\gamma(\text{CH}_3)$	1056.8	m	$\gamma(\text{CH}_3)$	1059.7	m
$\nu(\text{C-C})$	1036.6	m	$\nu(\text{C-C})$	1037.5	F	$\nu(\text{C-C})$	1036.6	F
$\text{tw}(\text{CH}_2)$	979.7	m-	$\text{tw}(\text{CH}_2)$	977.7	m	$\text{tw}(\text{CH}_2)$	978.7	m
$\nu(\text{O-C})$	951.7	f	$\nu(\text{O-C})$	951.7	f	$\nu(\text{O-C})$	951.7	f
$\nu(\text{C-O})_{\text{alcohol}}$	906.0	f	$\nu(\text{C-O})_{\text{alcohol}}$	905.4	m-	$\nu(\text{C-O})_{\text{alcohol}}$	906.4	m
$\gamma(\text{O=C-O})$	883.6	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	884.2	f+	$\gamma(\text{O=C-O})$	884.2	f
$\gamma(\text{O=C-O})$	820.9	f+	$\gamma(\text{O=C-O})$	819.6	m-	$\gamma(\text{O=C-O})$	819.6	m
$\gamma(\text{CH}_2)$	748.0	f	$\gamma(\text{CH}_2)$	750.2	f	$\gamma(\text{CH}_2)$	748.2	f
$\gamma(\text{C=O})$	720.0	f	$\gamma(\text{C=O})$	721.2	f	$\gamma(\text{C=O})$	721.2	f
$\gamma(\text{C=O})$	706.0	f	$\gamma(\text{C=O})$	706.8	f	$\gamma(\text{C=O})$	705.8	f
$\nu(\text{C-C})$	628.5	f	$\nu(\text{C-C})$	629.6	f	$\nu(\text{C-C})$	627.7	f
$\delta(\text{O-C-C})$	560.1	f	$\nu(\text{C-C})$	603.6	f	$\nu(\text{C-C})$	603.6	f
$\delta(\text{C-C-C})$	480.8	f	$\delta(\text{O-C-C})$	565.0	f	$\delta(\text{O-C-C})$	566.0	f
$\tau(\text{COH})$	460.6	f	$\delta(\text{C-C-C})$	481.2	f	$\delta(\text{C-C-C})$	483.1	f

<sup>a</sup>  $\nu$ , distensão;  $\delta$ , deformação angular no plano; w, wagging; tw, twisting;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano (rocking);  $\tau$ , torção.

<sup>b</sup> Frequência em  $\text{cm}^{-1}$ ; Sh, Shoulder.

<sup>c</sup> MF, Muito Forte; F, Forte; m, médio; f, fraco

# Anexo B – Resultado da Análise por Fourier Transform Infrared Spectroscopy

**Tabela B-5** - Atribuição dos espectros vibracionais das amostras AM12, AM13 e AM14 em pastilhas de KBr.

AM12			AM13			AM14		
Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>	Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>	Descrição aproximada <sup>a</sup>	Frequência <sup>b</sup>	Intensidade <sup>c</sup>
$\nu(\text{O-H})$	3507.9	m	$\nu(\text{O-H})$	3490.5	m	$\nu(\text{O-H})$	3519.5	f
$\nu(\text{CH}_3)$	2923.6	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2923.6	MF	$\nu(\text{O-H})$	3452.0 (Sh)	f
$\nu(\text{CH}_3)$	2866.7	F	$\nu(\text{CH}_3)$	2864.7	F	$\nu(\text{CH}_3)$	2953.5	F+
$\nu(\text{C-H})$	2666.1	f	$\nu(\text{C-H})$	2666.1	f	$\nu(\text{CH}_3)$	2928.4	F+
$\nu(\text{C=O})$	1726.9	MF	$\nu(\text{C=O})$	1726.9	MF	$\nu(\text{CH}_3)$	2868.6	F+
$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1639.2	f	$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1640.2	f	$\nu(\text{C-H})$	2671.9	f
$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1615.1	f	$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1610.3	f	$\nu(\text{C=O})$	1729.8	MF
$\delta(\text{CH}_3)$	1495.5	f	$\delta(\text{CH}_3)$	1495.5	f	$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1640.2	f
$\delta(\text{CH}_3)$	1461.8	F	$\delta(\text{CH}_3)$	1460.8	m	$\nu(\text{C=C})_{\text{ring}}$	1615.1	f
$\delta(\text{COH})$	1382.7	m	$\delta(\text{COH})$	1384.6	m	$\delta(\text{CH}_3)$	1489.7	f
$\nu(\text{C-O})_{\text{eFter}}$	1238.1	F	$\delta(\text{COH})$	1365.4	f	$\delta(\text{CH}_3)$	1462.7	m
$\gamma(\text{O-C})$	1171.5	m	$\nu(\text{C-O})_{\text{eFter}}$	1239.0	m	$\delta(\text{COH})$	1382.7	m
$\gamma(\text{O-C})$	1122.4	m	$\gamma(\text{O-C})$	1169.6	m	$\nu(\text{C-O})_{\text{eFter}}$	1238.1	F-
$\gamma(\text{CH}_3)$	1107.9	m	$\gamma(\text{O-C})$	1122.4	m	$\gamma(\text{O-C})$	1173.5	m
$\gamma(\text{CH}_3)$	1056.8	f	$\gamma(\text{CH}_3)$	1106.9	f	$\gamma(\text{O-C})$	1123.3	m
$\nu(\text{C-C})$	1037.5	f	$\gamma(\text{CH}_3)$	1058.7	f	$\gamma(\text{CH}_3)$	1107.9	m
$\text{tw}(\text{CH}_2)$	976.8	f	$\nu(\text{C-C})$	1036.6	f	$\gamma(\text{CH}_3)$	1057.8	f
$\nu(\text{C-O})_{\text{alcohol}}$	904.5	f	$\text{tw}(\text{CH}_2)$	980.6	f	$\nu(\text{C-C})$	1035.6	f+
$\gamma(\text{O=C-O})$	886.1	f	$\nu(\text{O-C})$	949.8	f	$\text{tw}(\text{CH}_2)$	981.6	f
$\gamma(\text{O=C-O})$	821.5	f	$\nu(\text{C-O})_{\text{alcohol}}$	903.5	f	$\nu(\text{C-O})_{\text{alcohol}}$	904.5	f
$\gamma(\text{CH}_2)$	748.2	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	881.3	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	884.2	f
$\gamma(\text{C=O})$	717.4	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	821.5	f	$\gamma(\text{O=C-O})$	821.5	f
$\gamma(\text{C=O})$	705.8	f	$\gamma(\text{CH}_2)$	750.2	f	$\gamma(\text{CH}_2)$	747.3	f
$\nu(\text{C-C})$	629.6	f	$\gamma(\text{C=O})$	720.3	f	$\gamma(\text{C=O})$	718.4	f
$\nu(\text{C-C})$	602.6	f	$\gamma(\text{C=O})$	704.9	f	$\nu(\text{C-C})$	628.7	f
$\delta(\text{O-C-C})$	562.1	f	$\nu(\text{C-C})$	629.6	f	$\nu(\text{C-C})$	605.5	f
$\delta(\text{O-C-C})$	523.6	f	$\nu(\text{C-C})$	605.5	f	$\delta(\text{O-C-C})$	563.1	f
$\delta(\text{C-C-C})$	462.8	f	$\delta(\text{O-C-C})$	566.0	f	$\delta(\text{O-C-C})$	511.0	f
$\tau(\text{COH})$	454.2	f	$\delta(\text{C-C-C})$	484.0	f	$\delta(\text{C-C-C})$	478.3	f
			$\tau(\text{COH})$	459.0	f	$\tau(\text{COH})$	454.2	f

<sup>a</sup>  $\nu$ , distensão;  $\delta$ , deformação angular no plano; w, wagging; tw, twisting;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano (rocking);  $\tau$ , torção.

<sup>b</sup> Frequência em  $\text{cm}^{-1}$ ; Sh, Shoulder.

<sup>c</sup> MF, Muito Forte; F, Forte; m, médio; f, fraco



## Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

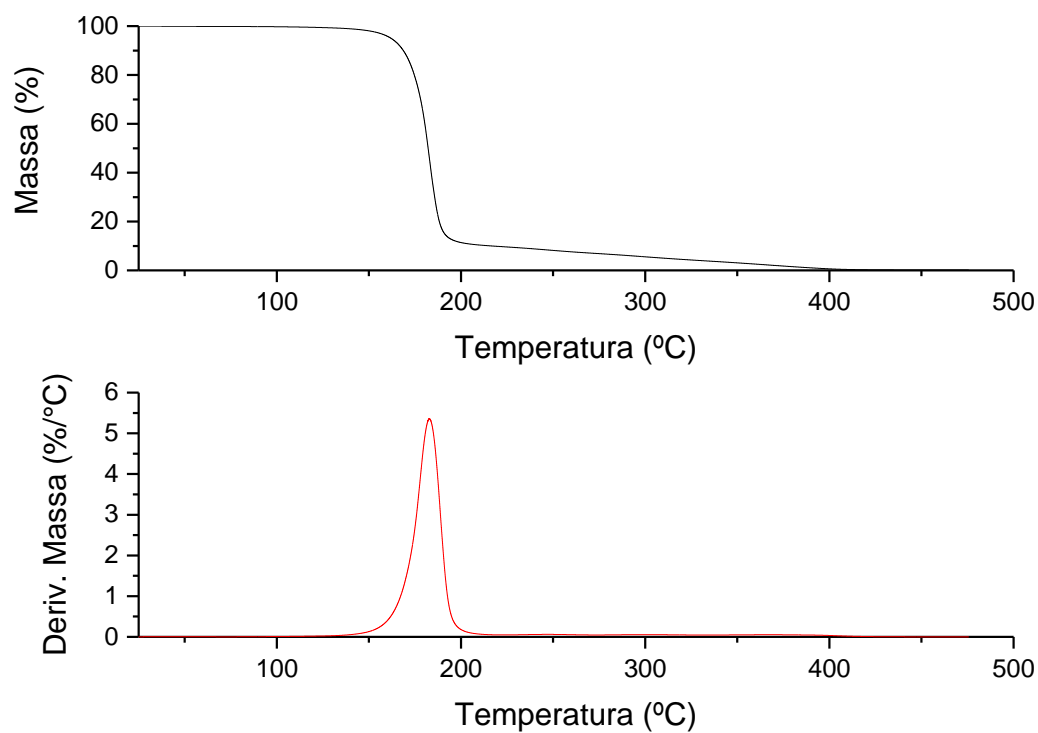
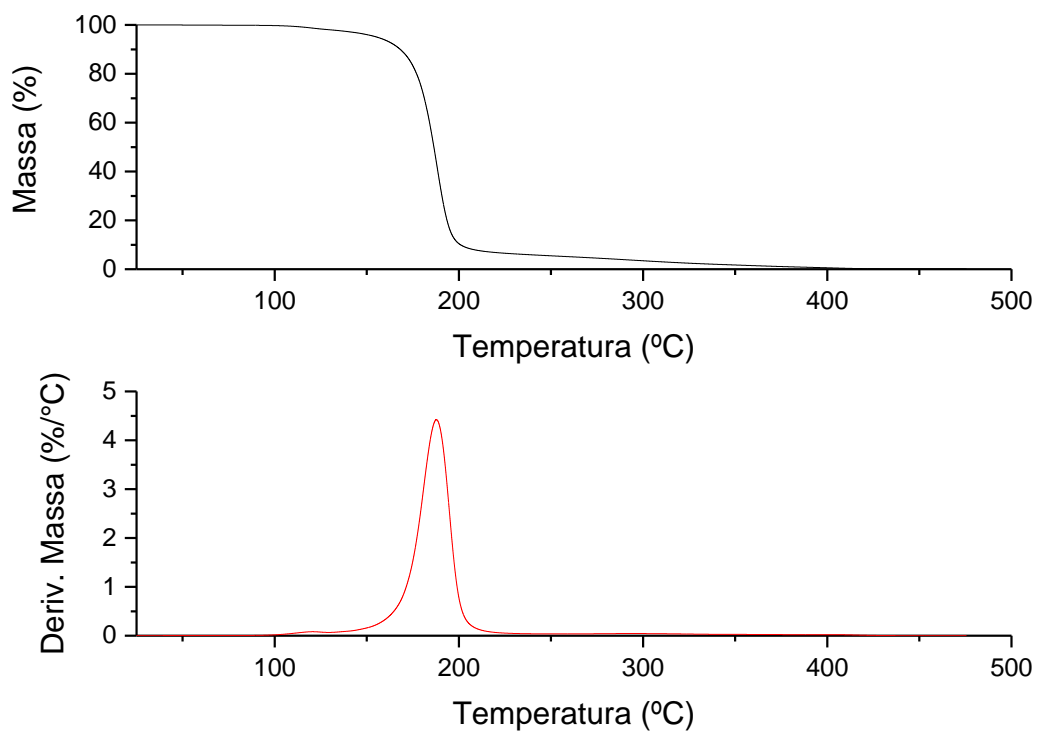


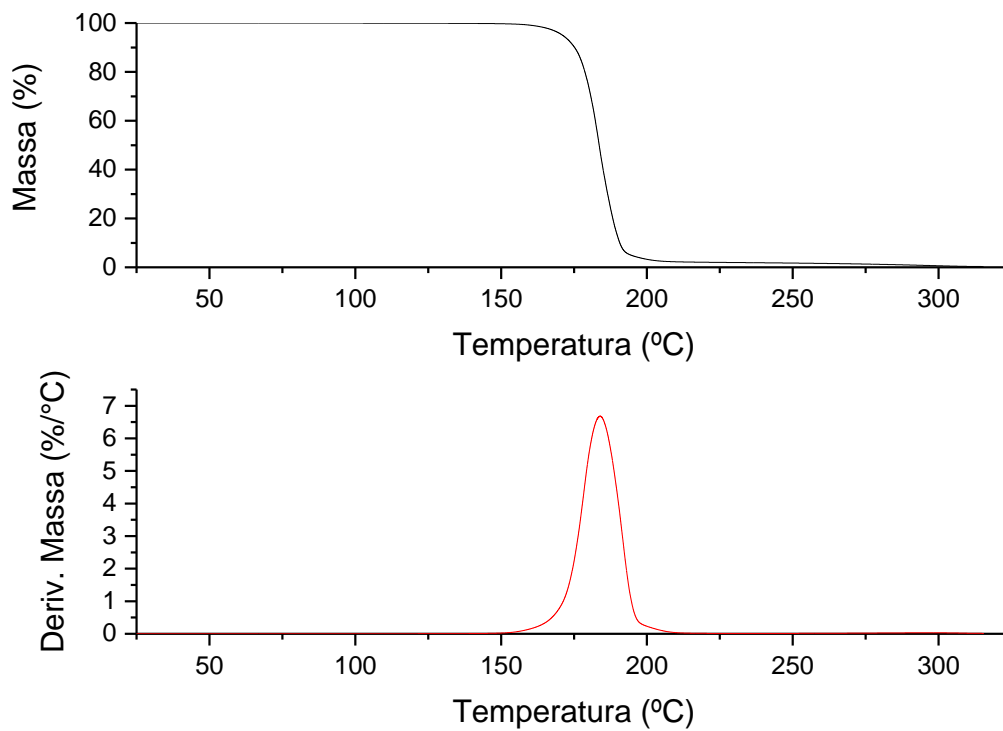
Figura C-1 - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM1, com 23.358 mg.

## Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

---



**Figura C-2** - Curva termogravimétrica e respectiva derivada da amostra AM2, com 23.384 mg.



**Figura C-3** - Curva termogravimétrica e respectiva derivada da amostra AM3, com 25.356 mg.

## Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

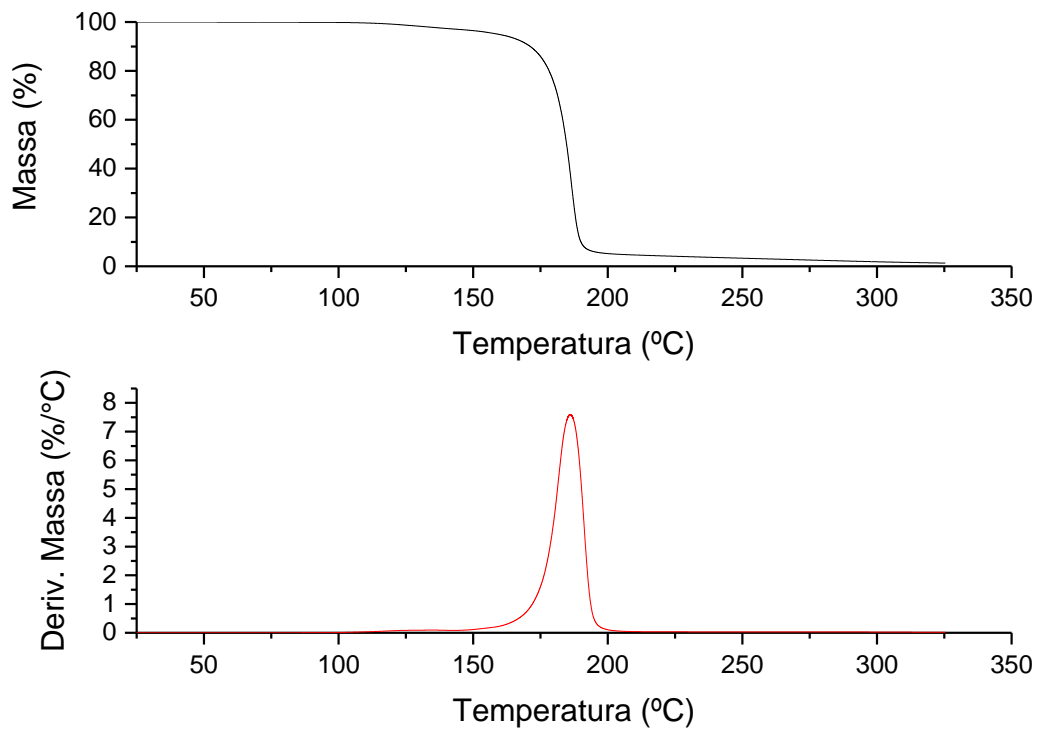


Figura C-4 - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM4, com 23.111 mg.

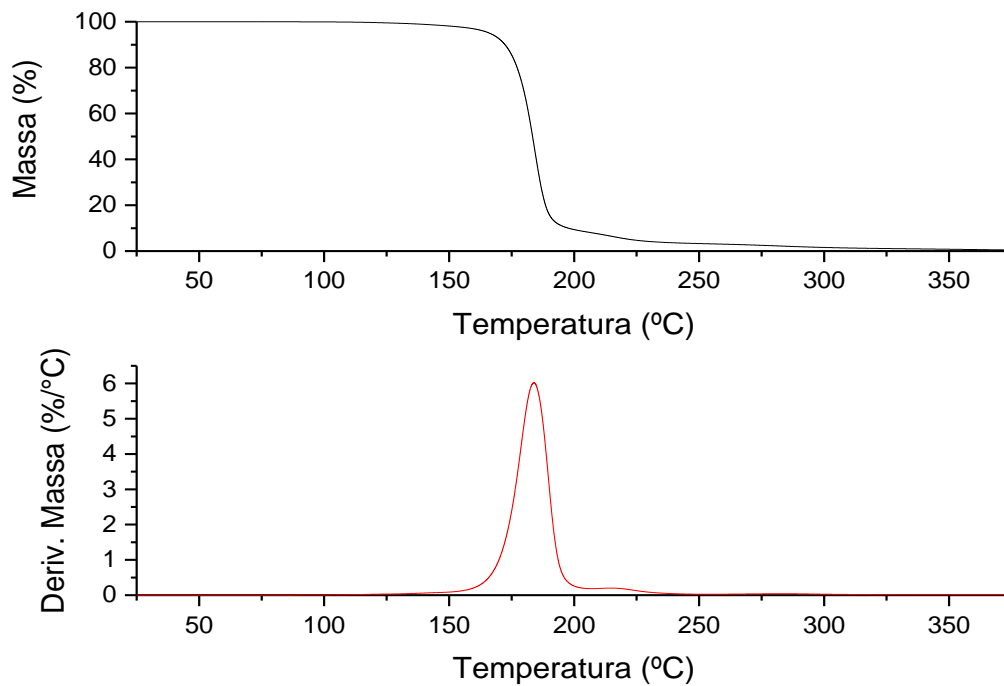
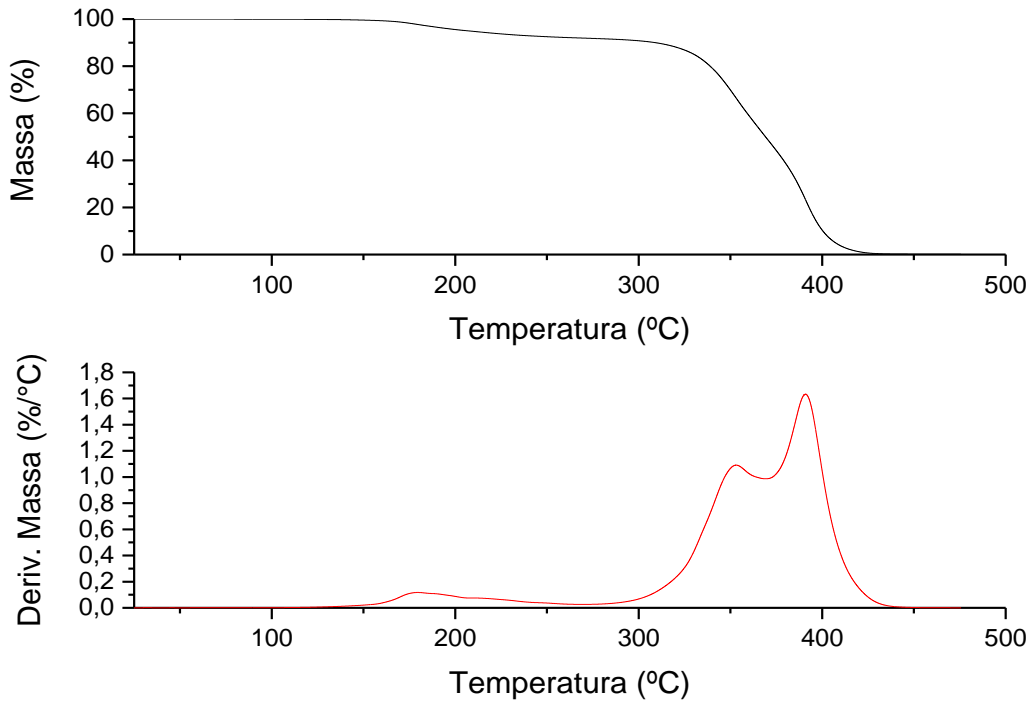


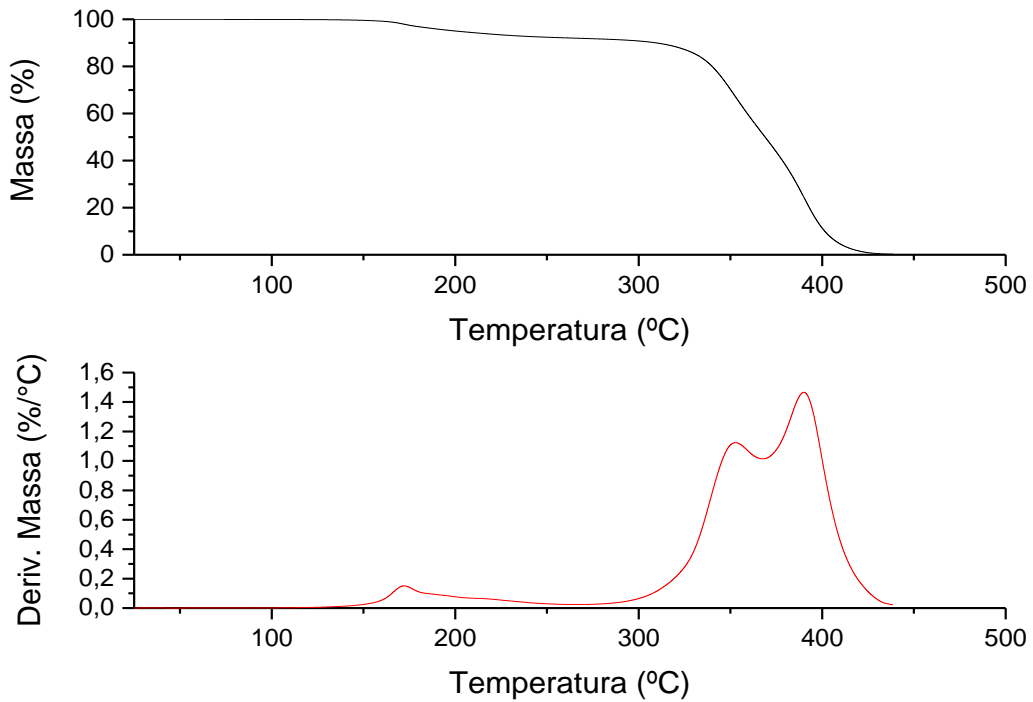
Figura C-5 - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM5, com 24.644 mg.

## Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

---



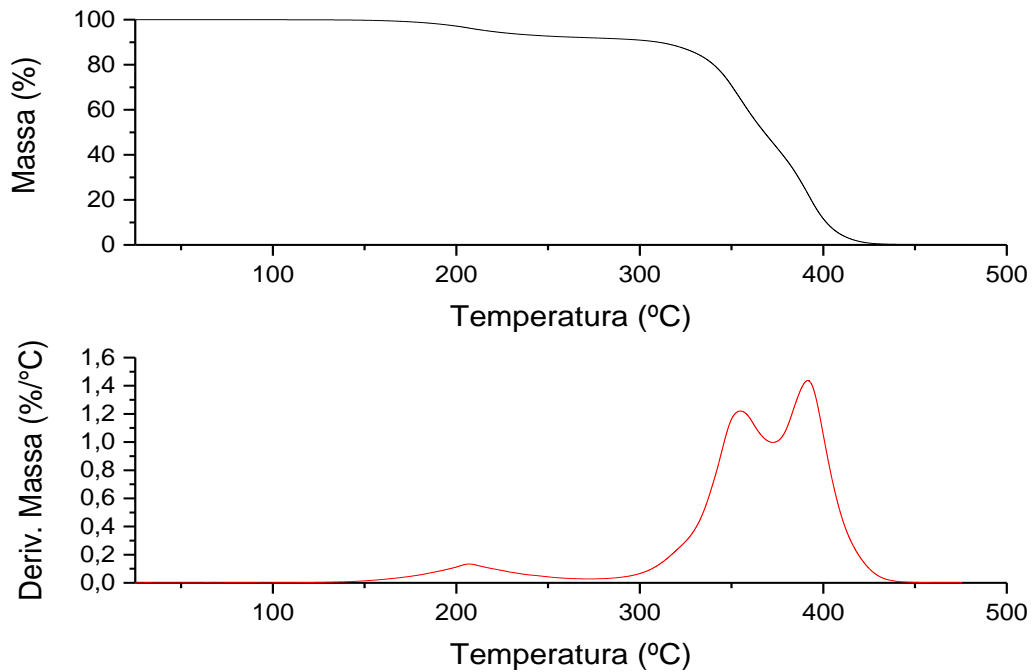
**Figura C-6** - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM9, ensaio 1, com 24.476 mg.



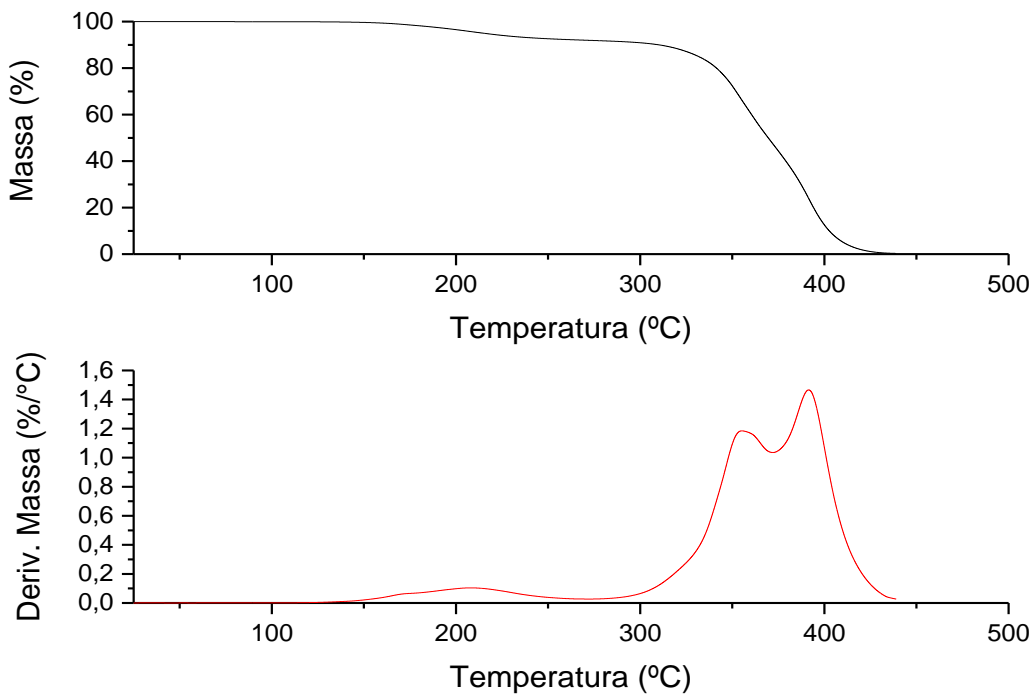
**Figura C-7** - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM9, ensaio 2, com 20.452 mg.



# Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução



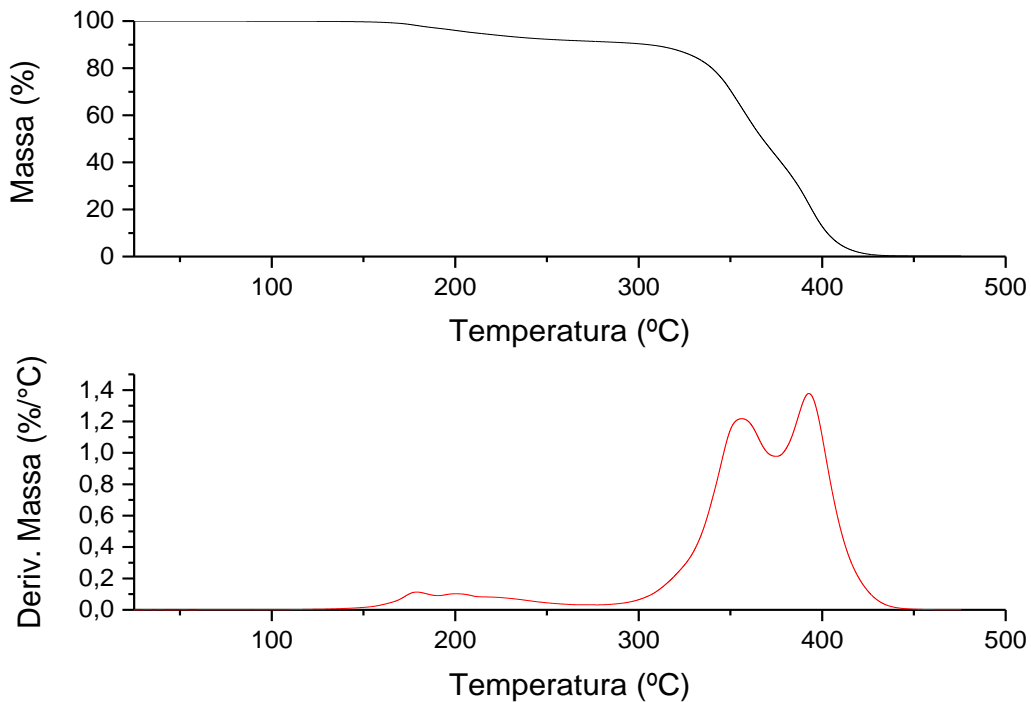
**Figura C-8** - Curva termogravimétrica e respectiva derivada da amostra AM10, ensaio 1, com 23.813 mg.



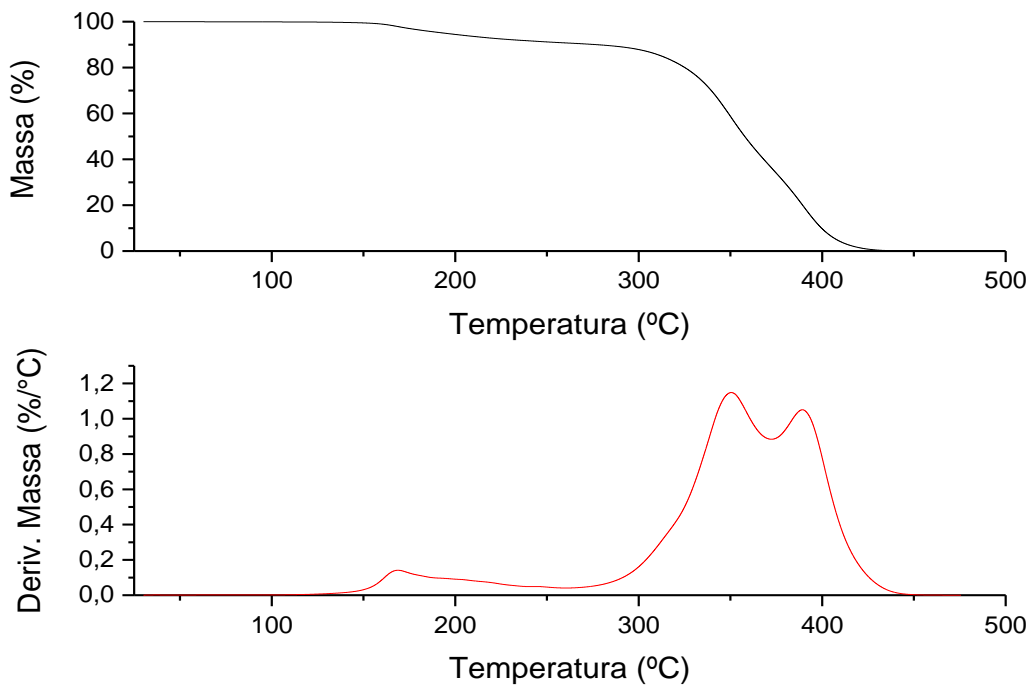
**Figura C-9** - Curva termogravimétrica e respectiva derivada da amostra AM10, ensaio 2, com 22.943 mg.

## Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

---



**Figura C-10** - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM11, com 27.118 mg.



**Figura C-11** - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM12, ensaio 1, com 24.564 mg.

## Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

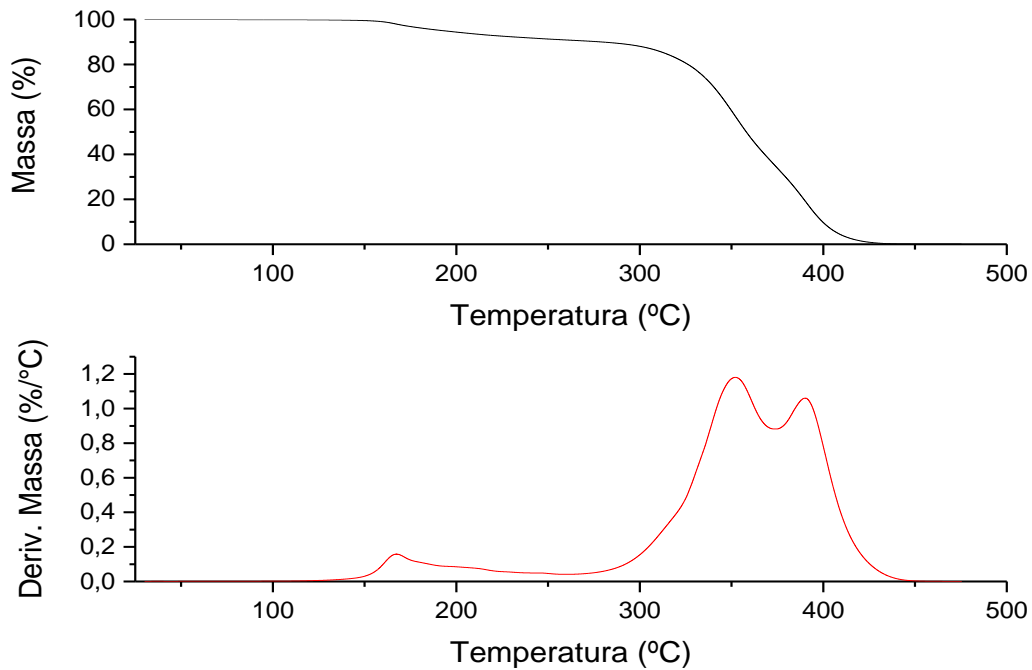


Figura C-12 - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM12, ensaio 2, com 28.596 mg.

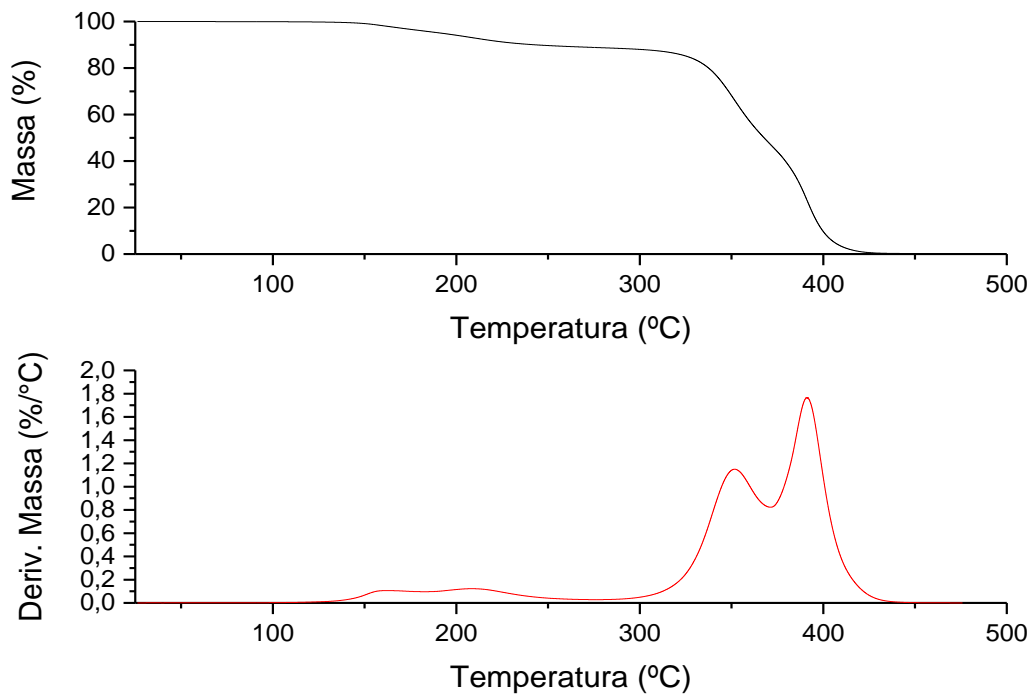
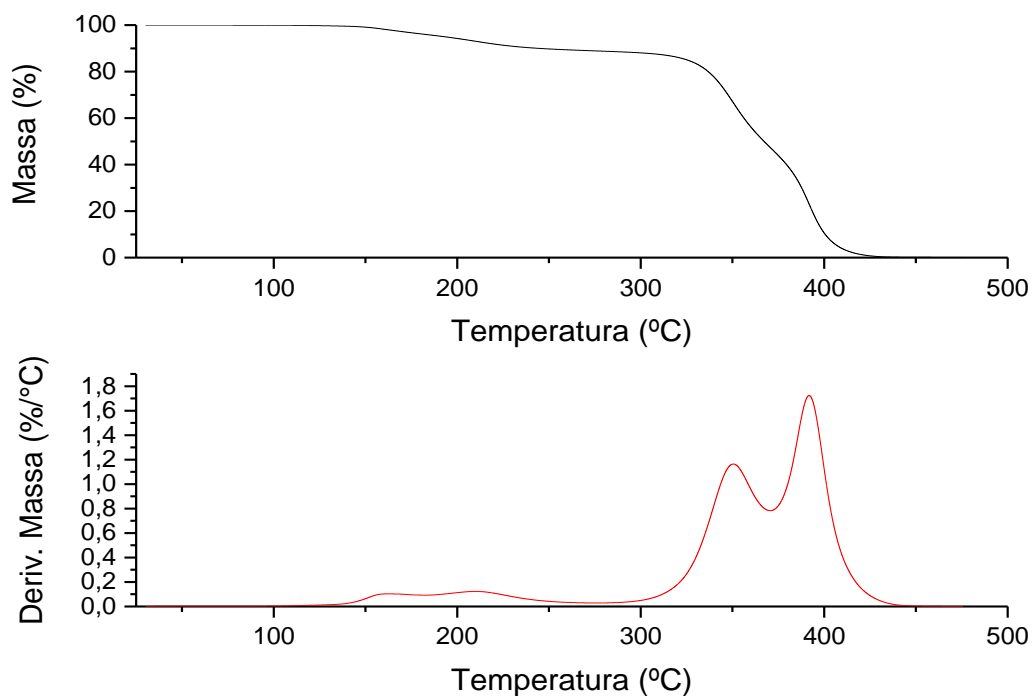


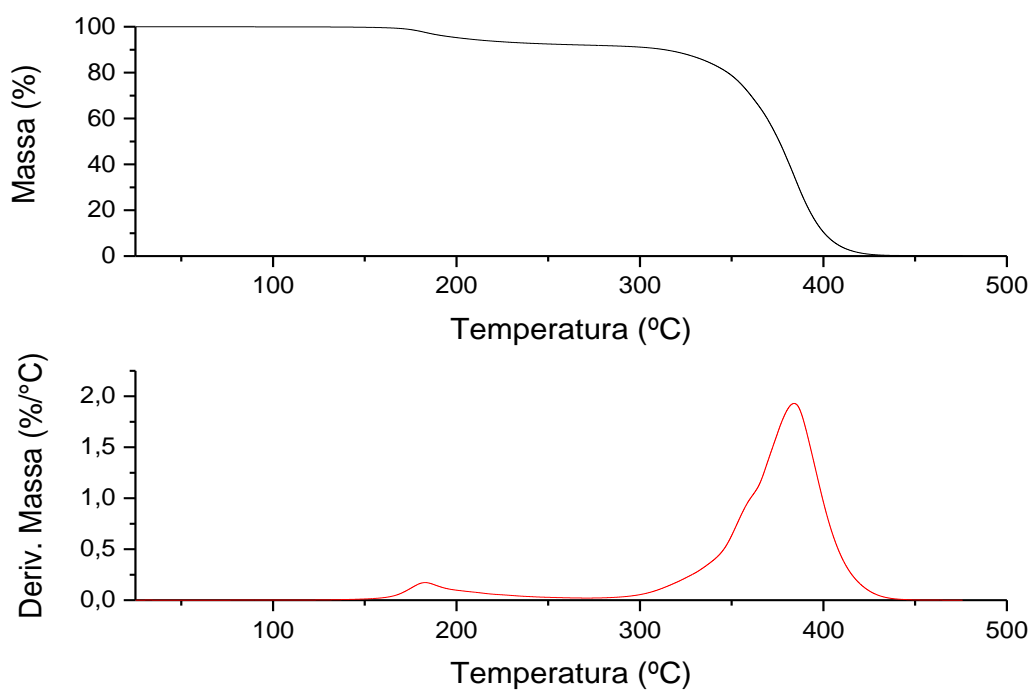
Figura C-13 - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM13, ensaio 1, com 31.446 mg.

## Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

---



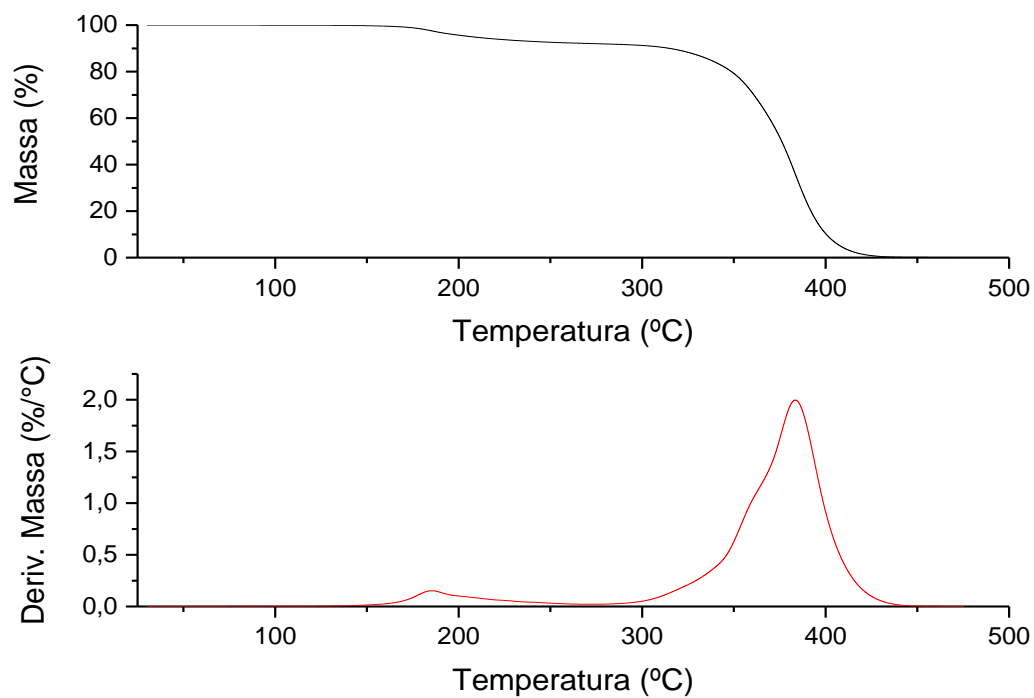
**Figura C-14** - Curva termogravimétrica e respectiva derivada da amostra AM13, ensaio 2, com 35.032 mg.



**Figura C-15** - Curva termogravimétrica e respectiva derivada da amostra AM14, ensaio 1, com 24.749 mg.

## Anexo C – Resultados da Análise Termogravimétrica de Alta Resolução

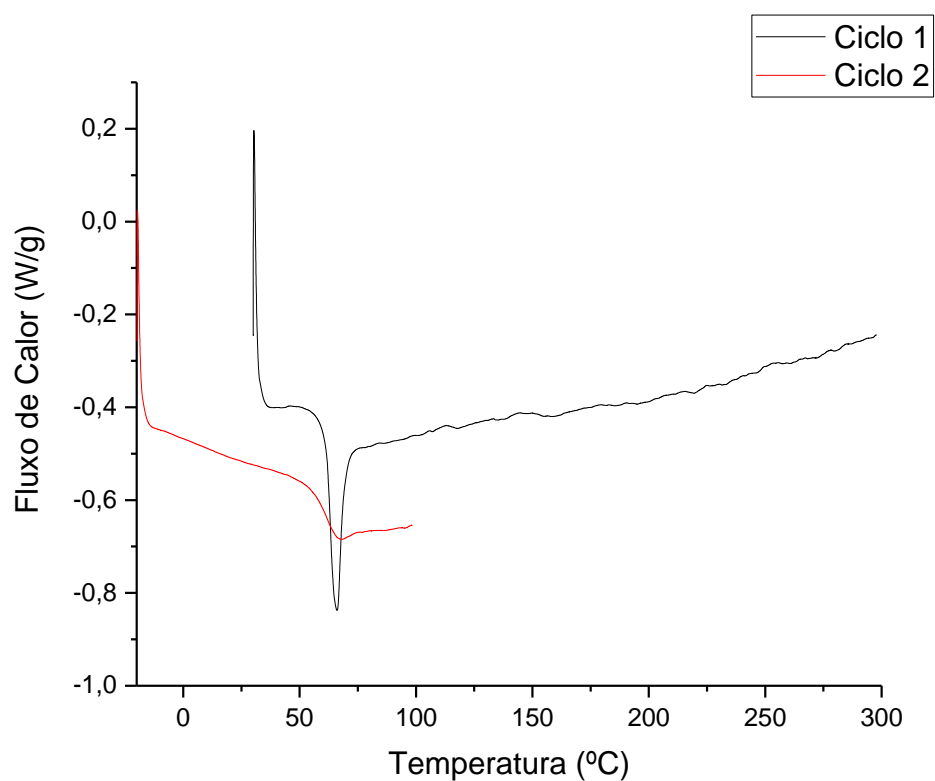
---



**Figura C-16** - Curva termogravimétrica e respetiva derivada da amostra AM14, ensaio 2, com 30.446 mg.



## Anexo D – Resultados da Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento



**Figura D-1** - Curvas de DSC da amostra AM9, ensaio 1, com 5.13 mg.

## Anexo D – Resultados da Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento

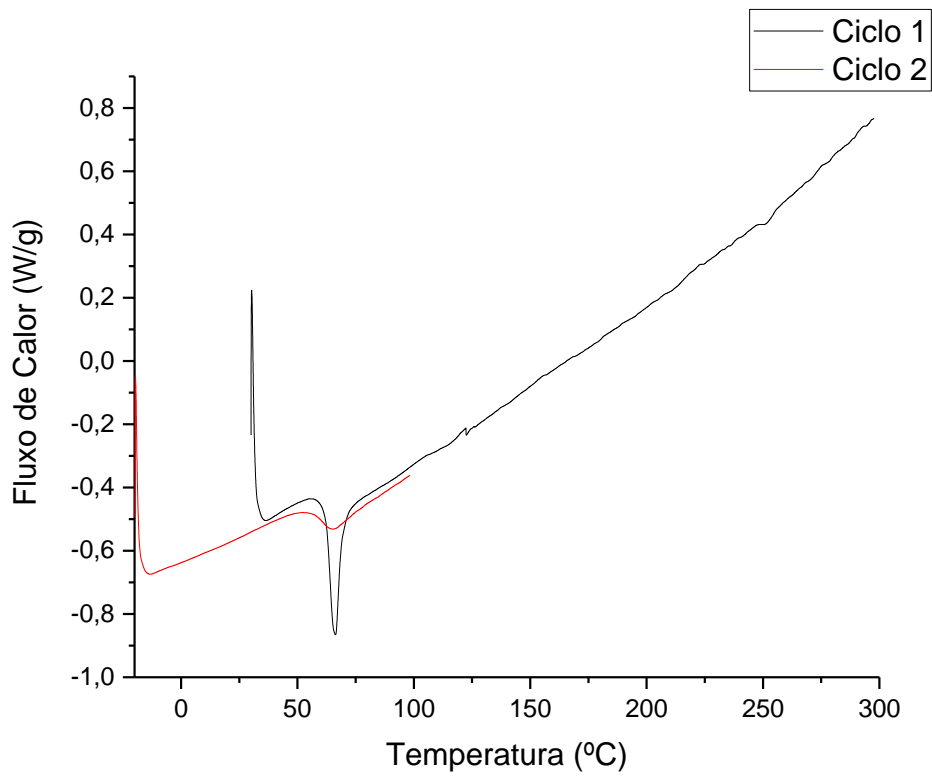


Figura D-2 – Curvas de DSC da amostra AM9, ensaio 2, com 6.04 mg.

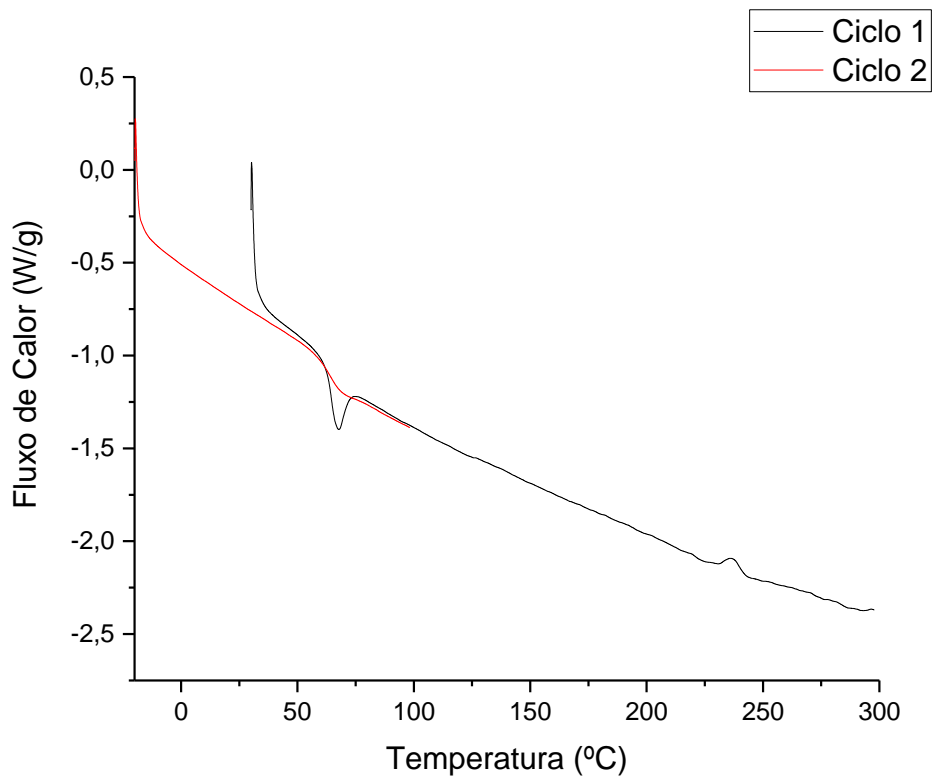


Figura D-3 - Curvas de DSC da amostra AM10, ensaio 1, com 5.12 mg.



# Anexo D – Resultados da Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento

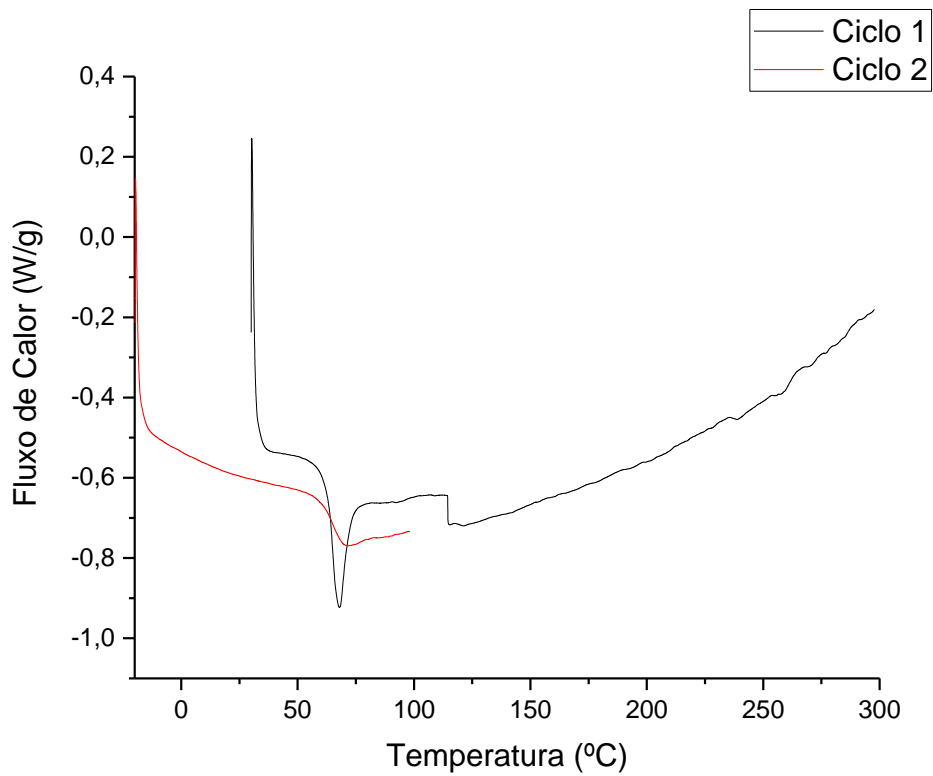


Figura D-4 - Curvas de DSC da amostra AM10, ensaio 2, com 5.12 mg.

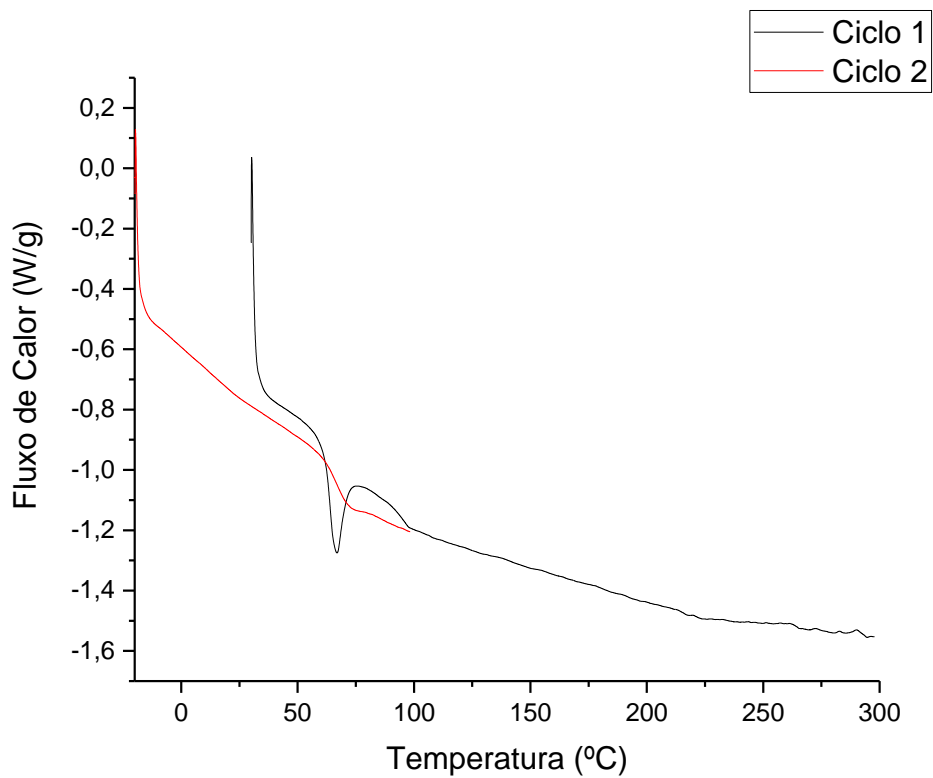
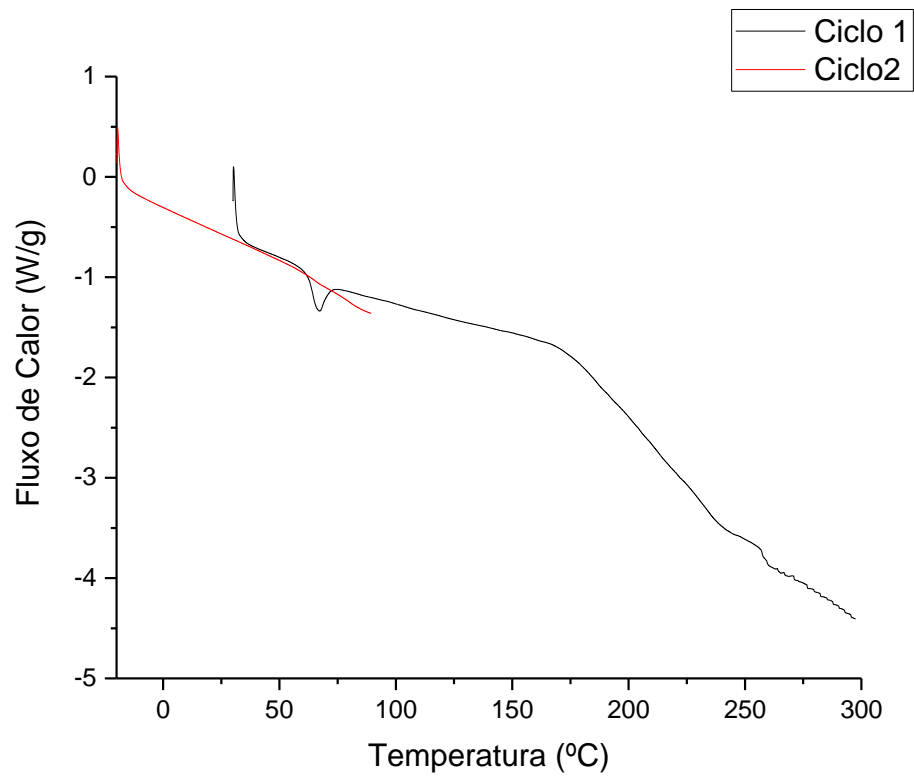
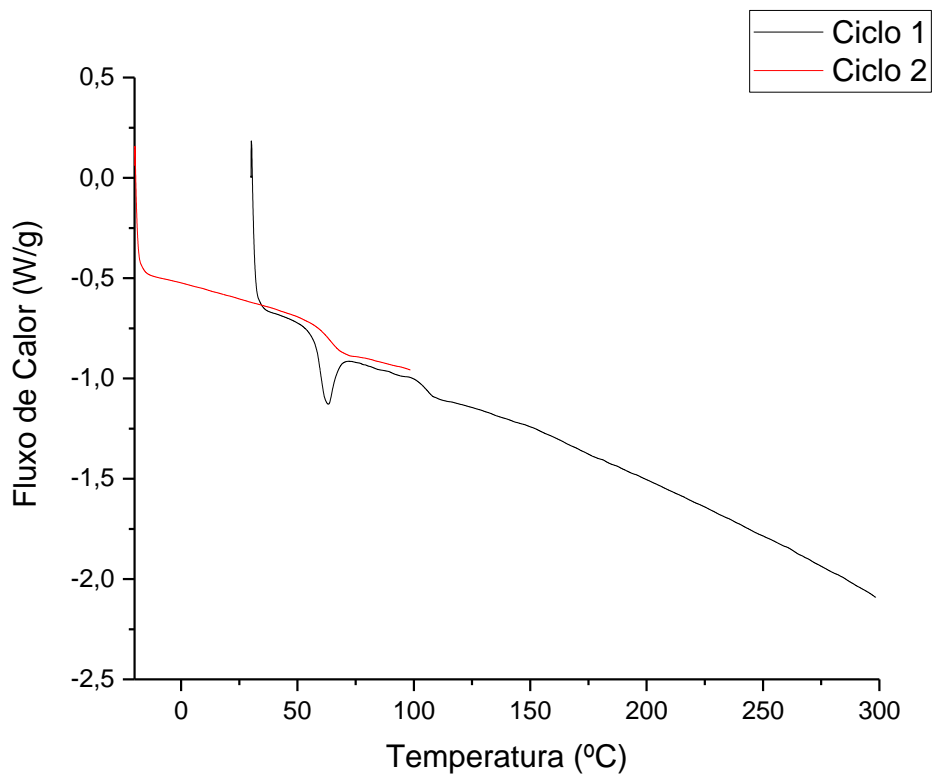


Figura D-5 - Curvas de DSC da amostra AM11, ensaio 1, com 5.09 mg.

## Anexo D – Resultados da Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento

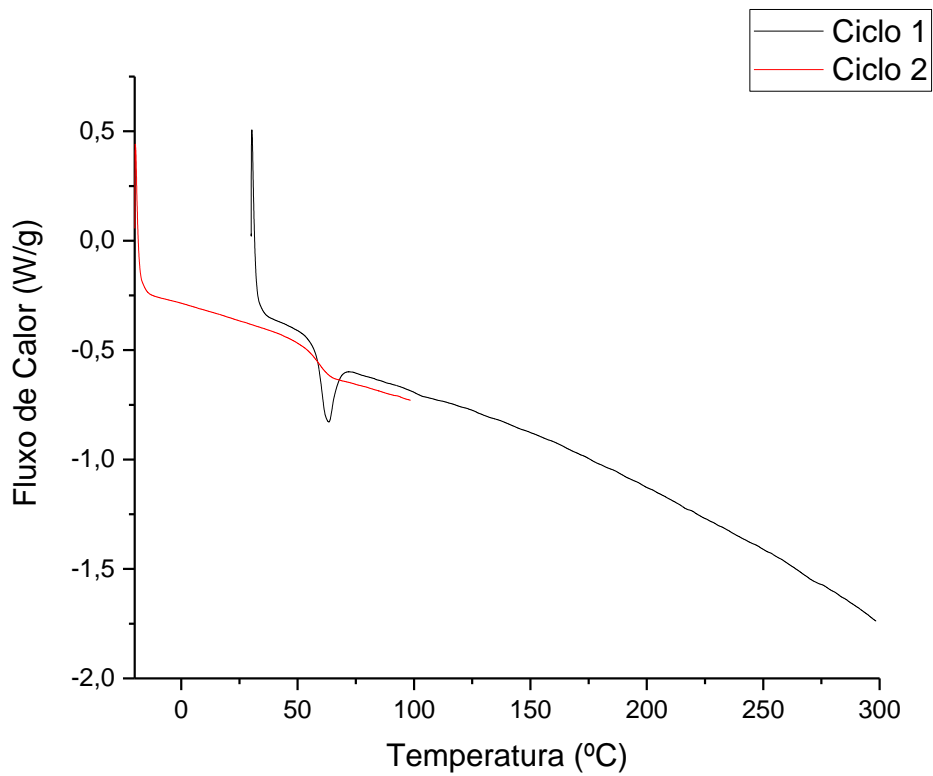


**Figura D-6** - Curvas de DSC da amostra AM11, ensaio 2, com 5.10 mg.

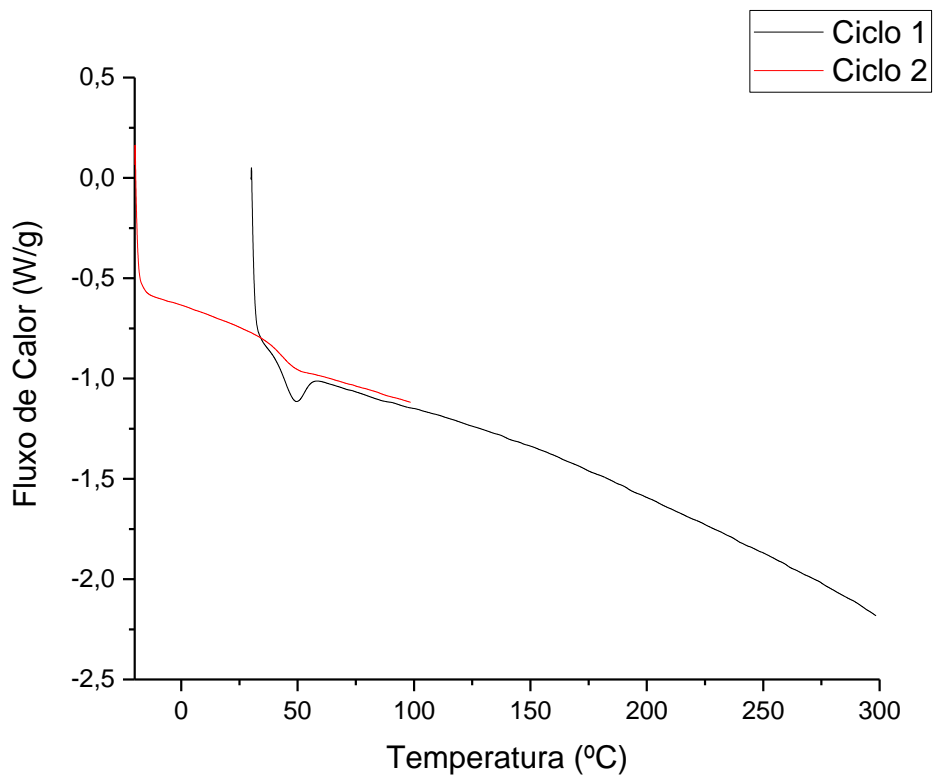


**Figura D-7** - Curvas de DSC da amostra AM12, ensaio 1, com 5.05 mg.

# Anexo D – Resultados da Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento

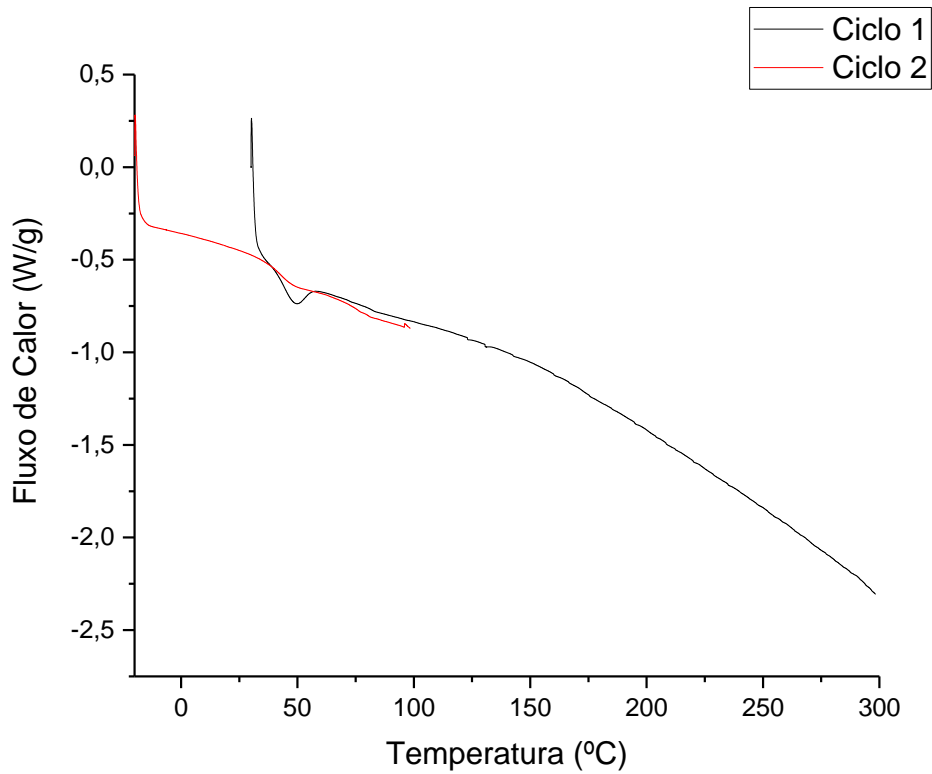


**Figura D-8** - Curvas de DSC da amostra AM12, ensaio 2, com 5.07 mg

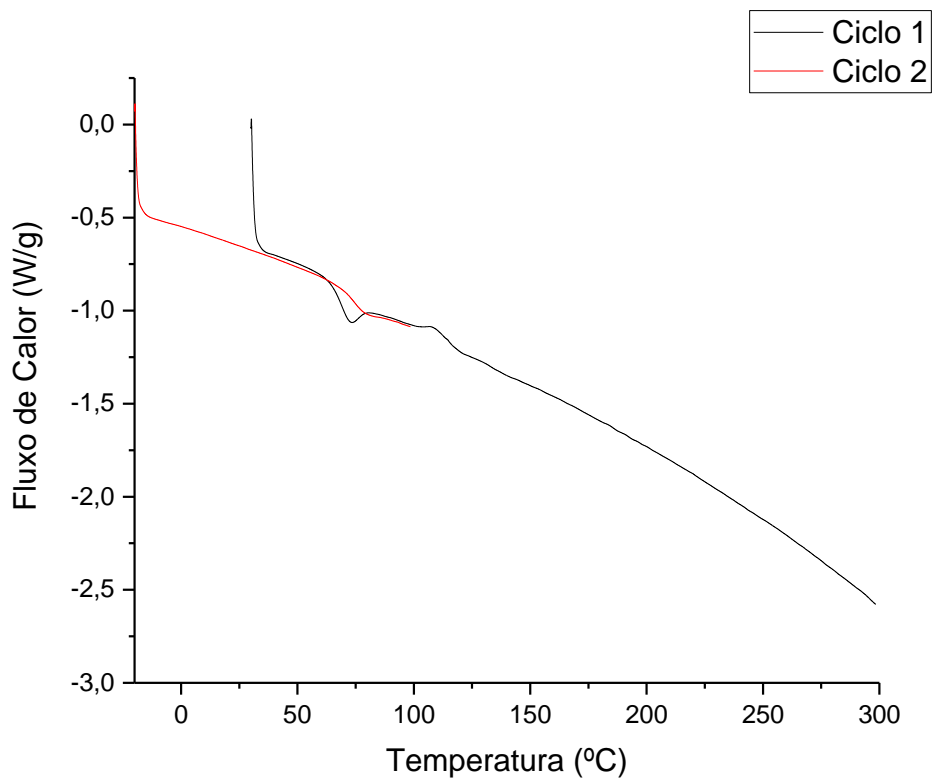


**Figura D-9** - Curvas de DSC da amostra AM13, ensaio 1, com 5.05 mg.

## Anexo D – Resultados da Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento



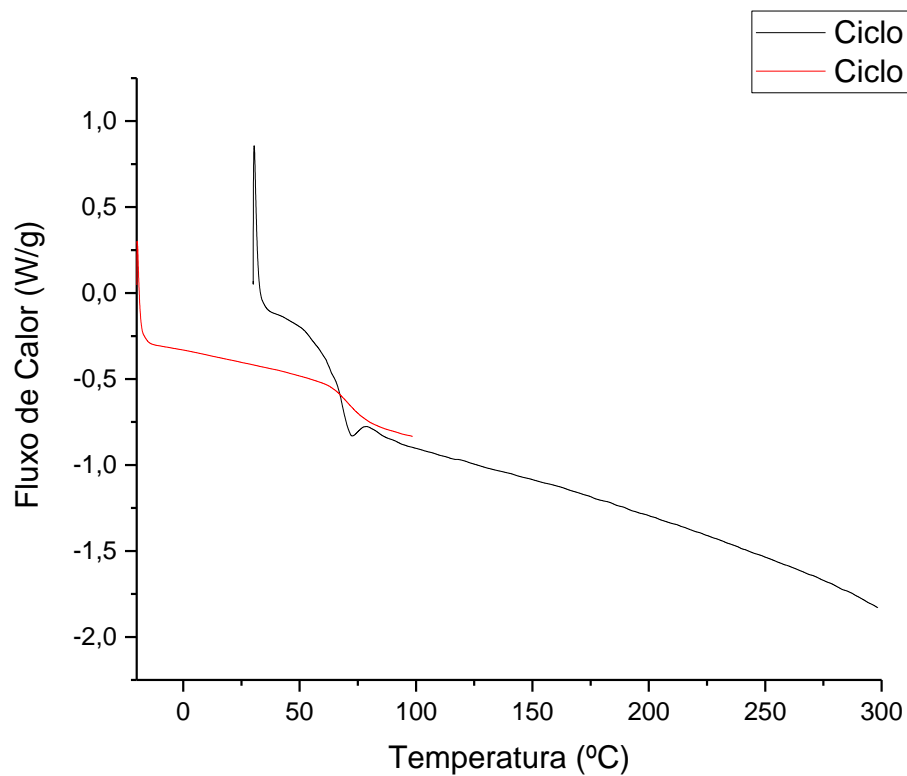
**Figura D-10** - Curvas de DSC da amostra AM13, ensaio 2, com 5.04 mg.



**Figura D-11** - Curvas de DSC da amostra AM14, ensaio 1, com 5.00 mg.

## Anexo D – Resultados da Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento

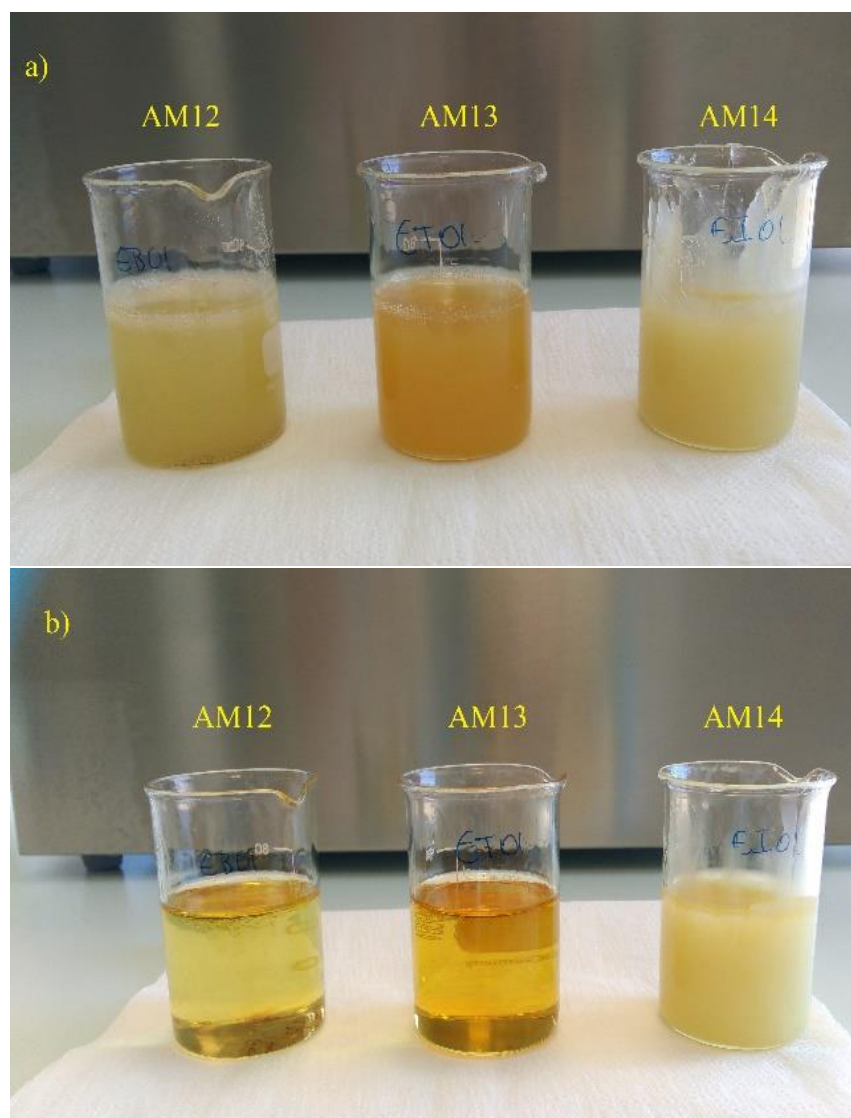
---



**Figura D-12** - Curvas de DSC da amostra AM14, ensaio 2, com 5.13 mg



## **Anexo E - Compatibilidade das Amostras AM12, AM13 e AM14.**



**Figura E-1** - Aspeto do ensaio de compatibilidade das amostras AM12, AM13 e AM14 à temperatura ambiente (a) e à temperatura de 150°C (b).