Universidade do Minho
Escola de Ciências

Sara Meira Costa

Determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais

novembro de 2021

Sara Meira Costa **Determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais**

UMinho | 2021

Universidade do Minho
Escola de Ciências

Sara Meira Costa

Determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Ana Paula Bettencourt
e da
Engenheira Maria José Rego

novembro de 2021

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição
CC BY

https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Agradecimentos

Não poderia terminar o meu trabalho sem agradecer a todas as pessoas que me ajudaram direta ou indiretamente ao longo deste percurso, permitindo, a conclusão do meu grande objetivo, terminar mais uma etapa da minha formação académica. Desta forma, deixo apenas algumas palavras de agradecimento.

À minha orientadora na empresa e colega de trabalho, Engenheira Maria José Rego, o meu agradecimento por se ter disponibilizado para me orientar ao longo da elaboração da tese, por me ter ajudado a superar as dificuldades que foram surgindo no decorrer do trabalho, pelo conhecimento transmitido, pela simpatia e pela disponibilidade demonstrada.

Ao Engenheiro Davide Gameiro que sempre me ajudou nas dificuldades que foram surgindo quer de laboratório quer de pesquisa. Agradeço por me transmitir um pouco dos muitos conhecimentos que possui, e espero que continue a transmitir.

Ao Engenheiro Nuno Costa agradeço pela preocupação e simpatia que demonstrou ao logo dos meses.

À orientadora Professora Doutora Ana Paula Bettencourt, o meu sincero agradecimento por ter aceitado o meu pedido de orientação. Agradeço o apoio, a ajuda, a simpatia, a atenção e disponibilidade demostrada diariamente. Agradeço também o conhecimento transmitido ao longo deste Mestrado, o que permitiu a conclusão com enorme satisfação deste meu objetivo.

À empresa Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. pela oportunidade e pela disponibilização das instalações para realizar este trabalho. Agradeço aos colaboradores desta, pelo carinho demonstrado diariamente e por me terem recebido e tratado tão bem.

Um agradecimento muito especial à Engenheira Isabel Faria e a Ângela Rodrigues e aos que sempre me apoiaram ao longo deste percurso. Agradeço o carinho, a vontade de me ajudar, a amizade, a companhia diária e por me terem acolhido tão bem!

Não podia deixar o meu agradecimento e profunda gratidão à minha família e amigos que me acompanharam nesta jornada. Este foi um período desafiador, mas o vosso apoio e paciência muito necessários tornaram tudo mais fácil. Aos que nunca me deixaram desistir nos momentos mais difíceis e sempre me ajudaram a ser persistente, muito obrigada.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

Resumo

A resina natural é a substância orgânica resultante do metabolismo secundário de várias espécies vegetais do género *Pinus*. Por destilação, obtém-se colofónia e terebentina que são os principais responsáveis pelo valor económico da resina, uma vez que são utilizados como matérias-primas numa vasta gama de aplicações. A colofónia é utilizada no fabrico dos derivados de resina que, posteriormente, são incorporados em aplicações de diversas indústrias químicas, como por exemplo na indústria alimentar, dos adesivos, das tintas, dos cosméticos, entre outras.

Com o mercado extremamente exigente e competitivo, o controlo de qualidade dos produtos desenvolvidos é essencial, por isso foi desenvolvimento e otimizado um novo método para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais com objetivo principal a caracterização da eficiência da síntese de resinas e o controlo da qualidade de matérias-primas com grupos hidroxilo livres.

O método desenvolvido tem como base a reação entre o anidrido maleico e os grupos hidroxilo da resina. A temperaturas elevadas ocorre a abertura do anel do anidrido maleico, reação com o grupo OH da resina e esterificação dos grupos hidroxilo livres da resina. Após a reação, o anidrido que não reagiu (hidrolisado) é convertido em ácido. Os grupos COOH são determinados por titulação com solução aquosa de hidróxido de potássio, usando fenolftaleína como indicador. O desenvolvimento deste método permite complementar o estudo na inovação, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos da empresa.

O método foi otimizado considerando duas resinas, uma de baixo índice de hidroxilo e outra de alto índice de hidroxilo. Para ambas as resinas as condições experimentais otimizadas são um tempo de reação de 30 minutos à temperatura de 150 °C. Para a resina de baixo índice de hidroxilo são utilizadas 20 g de resina e 5 g de anidrido maleico e para a resina de alto índice de hidroxilo são utilizadas 20 g de resina e 14 g de anidrido maleico.

Foi avaliada a repetibilidade e a precisão intermédia do método desenvolvido que mostrou apresentar a precisão adequada ao controlo da qualidade das resinas produzidas na empresa.

Os objetivos inicialmente propostos foram alcançados, tendo sido possível desenvolver um método para a determinação de índice de hidroxilo em resinas naturais, com sucesso.

Palavras-chave: Resina natural; derivados resínicos; anidrido maleico; índice de hidroxilo; otimização.

Abstract

Natural resin is an organic substance resulting from the secondary metabolism of various plant species of the *Pinus* genus. By distillation, rosin and turpentine are obtained, which are mainly responsible for the economic value of the resin, since they are used as raw materials in a wide range of applications. Rosin is used in the manufacture of resin derivatives, which are later incorporated into applications in various chemical industries, such as food, adhesives, paints, cosmetics, among others.

With an extremely demanding and competitive market, quality control of the developed products is essential, so a new method for determination the hydroxyl value in natural resins was developed and optimized with the main objective of characterizing the efficiency of resin synthesis and the quality control of raw materials with free hydroxyl groups.

The method developed is based on the reaction between maleic anhydride and the resin. At elevated temperatures the maleic anhydride ring opens, reacts with the OH group of the resin and, by hydrolysis, carboxyl groups are formed. The determination of the number of carboxyl groups and thus the hydroxyl number is determined by acid-base volumetry using a standard KOH solution as the titrant and phenolphthalein as an indicator. The determination of the study allows to complement the study in innovation, research, and development of new products in the company.

Two resins were analyzed using the volumetric method, one with a low hydroxyl value and the other with a high hydroxyl value. For both resins the optimized experimental conditions are a reaction time of 30 minutes at a temperature of 150 °C. For the low hydroxyl value resin 20 g of resin and 5 g of maleic anhydride are weighed while for the high hydroxyl value resin 20 g of resin and 14 g of maleic anhydride are weighed.

It was possible to evaluate the repeatability and intermediate precision of the developed method, which proved to be accurate for quality control of resins produced in the company.

The initially proposed objectives were achieved, and it was possible to determine a method for the determination of the hydroxyl value in natural resins, with success.

Keywords: Natural resin; resin derivates; maleic anhydride; hydroxyl value; optimization.

Índice

Resumo v

Abstract vi

Lista de abreviaturas e símbolos x

Lista de figuras xii

Lista de tabelas xiv

1. Introdução 2

1.1. Apresentação do local do estágio 2

1.2. Conceito e objetivos 3

1.3. Estrutura da tese 3

2. Estado da arte 7

2.1. Género *Pinus* 7

2.1.1. *Pinus pinaster* 8

2.1.2. *Pinus elliottii* 9

2.2. Resina natural 10

2.2.1. História 11

2.2.2. Goma e extração 12

2.2.3. Processo da extração da goma 12

2.2.4. Transformação da goma 13

2.3. Terebentina 15

2.4. Colofónia 16

2.4.1. Propriedades 16

2.4.2. Composição química 17

2.4.3. Aplicações 19

2.5. Esterificação de ácidos resínicos em colofónias 19

2.6. Análises realizadas no controlo de qualidade na Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. 22

2.6.1. Viscosidade 23
2.6.2. Ponto de amolecimento 24
2.6.3. Cor 25
2.6.4. Ponto de nuvem 25
2.6.5. Índice de acidez 26
2.7. Índice de hidroxilo (IOH) 27
2.7.1. Métodos normativos disponíveis para a determinação do IOH 29
3. Parte experimental 32
3.1. Reagentes 32
3.2. Equipamento 33
3.3. Método desenvolvido para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais 33
3.3.1. Princípio do método 33
3.3.2. Procedimentos 35
3.3.3. Determinação do índice de hidroxilo teórico da resina 37
3.3.4. Determinação da massa de anidrido maleico 38
4. Apresentação e discussão dos resultados 40
4.1. Método baseado no Procedimento 1 40
4.2. Desenvolvimento e otimização do método baseado no Procedimento 2 42
4.2.1. Ensaio em branco 43
4.2.2. Resina de baixo índice de hidroxilo 45
i. Estudo da temperatura e tempo de reação 46
ii. Estudo da massa de amostra 48
iii. Estudo da massa de resina 49
iv. Ensaios com vários lotes de resina 50
4.2.3. Ensaios com resina de alto índice de hidroxilo 51
i. Estudo do tempo de reação 51

ii. Estudo da massa de anidrido maleico 52
4.2.4. Ensaios com a adição de butanol 54
4.2.5. Ensaios com adição de catalisador, iodeto de potássio 56
4.3. Validação do método 58
4.3.1. Precisão intermédia e repetibilidade 59
4.3.2. Justeza 62
4.4. Avaliação do método desenvolvido 64
5. Conclusões e perspetivas futuras 66
6. Bibliografia 68
Anexo 1 - Análise de variância (ANOVA) 75
Anexo 2 – Ensaios em branco 77
Anexo 3 –Ensaios com a resina de baixo índice de hidroxilo 79
i. Estudo de temperaturas e tempos de reação 79
ii. Estudo da massa de resina 81
iii. Ensaios de vários lotes de resina 82
Anexo 4 –Ensaios de resina de alto índice de hidroxilo 83
i. Estudo de tempos de reação 83
ii. Estudo da massa de anidrido maleico 84
Anexo 5 – Ensaios com a adição de butanol 85
Anexo 6 – Ensaios com a adição de catalisador 87
Anexo 7 – Ensaios para a avaliação da precisão intermédia e repetibilidade 89
Anexo 8 – Ensaios com TEG 91

Lista de abreviaturas e símbolos

A	Volume da solução de KOH gasto na titulação da amostra
ANOVA	Análise de variância
ASTM	Sociedade americana para testes e materiais, do inglês, *American Society for Testing and Materials*
a	Massa de anidrido maleico presente na amostra
b	Número de ligações possíveis de ocorrer no anidrido maleico
B	Volume da solução de KOH gasto na titulação do branco
C	Percentagem de colofónia
CTO	Do inglês, *Crude Tall Oil*
$\mathbf{CV}$	Coeficiente de variação
$\mathbf{CV_I}$	Coeficiente de variação da precisão intermédia
$\mathbf{CV_I}$	Coeficiente de variação da repetibilidade
$\mathbf{E_R}$	Erro relativo
FTIR	Espetroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*
G	Percentagem de glicerina
$\mathbf{IA}$	Índice de acidez
$\mathbf{I_{OH}}$	Índice de hidroxilo
$\mathbf{IOH_X}$	Índice de hidroxilo do reagente em estudo
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*
ISO	Organização internacional de normalização, do inglês *International organization for standardization*
$\mathbf{M_{glicerina}}$	Massa molar da glicerina
$\mathbf{M_{KOH}}$	Massa molar do hidróxido de potássio
$\mathbf{M_{maléico}}$	Massa molar do anidrido maleico
$\mathbf{m_{maléico}}$	Massa do anidrido maleico
$\mathbf{m_{resina}}$	Massa da resina
$\mathbf{m_X}$	Massa do reagente em estudo

$\mathbf{M_X}$	Massa molar do reagente em estudo
$\mathbf{N_{KOH}}$	Concentração da solução de hidróxido de potássio (em normalidade)
OHSAS	Série de avaliações de saúde e segurança ocupacional, do inglês *Occupational Health and Safety Assessments Series*
$\mathbf{S_I}$	Desvio padrão de precisão intermédia
$\mathbf{S_r}$	Desvio padrão de repetibilidade
TEG	Trietilenoglicol
THF	Tetra-hidrofurano
TSI	Isocianato de p-toluenossulfonilo, do inglês *p-toluenesulfonyl isocyanate*
VM	Validação do método
x	Diferentes massas/volumes a estudar
$\mathbf{x_i}$	Valor medido
$\mathbf{x_v}$	Valor aceite como verdadeiro

Lista de figuras

Figura 1 - Fluxograma resumido do funcionamento da empresa Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A.. 5

Figura 2 - Morfologia do *Pinus pinaster*[17] 8

Figura 3 - Distribuição geográfica do *Pinus pinaster* em Portugal: A - em 1999, B – em 2007[19,21]. 9

Figura 4 – Aspeto da goma escorrendo pelo tronco de um pinheiro[25]. 10

Figura 5 - Selo português de 1977 com método de resina *Hugues*[6]. 11

Figura 6 - Exemplo do processo de extração da goma[30]. 12

Figura 7 - Fases do processamento da resina: A – Colofónia; B - Terebentina; C – Derivados de resina. 14

Figura 8 - Estruturas químicas dos principais terpenos constituintes da terebentina. Adaptado[35]. 15

Figura 9 - Aspeto da colofónia proveniente de três fontes: A - Colofónia de *tall oil*; B – Colofónia de cepos; C - Colofónia de gema. 16

Figura 10 - Numeração dos átomos de carbonos num ácido resínico e identificação dos três anéis, proposta de Rowe. Adaptado[42]. 17

Figura 11 - Estrutura molecular dos ácidos do tipo abiético. Adaptado[8]. 18

Figura 12 - Estrutura molecular dos ácidos do tipo pimárico. Adaptado[37] 18

Figura 13 - Mecanismo de Diels-Alder[48] 19

Figura 14 – Reação geral de esterificação. Adaptado[8]. 20

Figura 15 - Mecanismo geral da esterificação. Adaptado[8]. 20

Figura 16 - Reação de esterificação de ácidos carboxílicos dos ácidos resínicos de colofónias com grupos hidroxilo da glicerina. Adaptado[8,51]. 20

Figura 17 - Configuração experimental para a esterificação numa escala de laboratório. Adaptado[40]. .. 22

Figura 18 - Equipamento utilizado para determinação da viscosidade A - Viscosímetro RV DVE acoplado a controlador de temperatura e forno termosel; B - Cuba metálica (onde é colocada a resina), *spindle* utilizado em resinas de menor viscosidade, *spindle* utilizado em resinas de maior viscosidade, da esquerda para a direita, respetivamente. 23

Figura 19 - Equipamento utilizado para determinar o ponto de amolecimento, equipamento Normalab NBA440. A corresponde ao início do ensaio e C corresponde ao fim do ensaio. 24

Figura 20 - Equipamento utilizado para determinar a cor de um produto por comparação com os padrões também mostrados na mesma figura. 25

Figura 21 – Exemplo de resultado experimental de determinação de ponto de nuvem e respetiva legenda. 26
Figura 22 – Reação ácido-base que ocorre durante a titulação de uma amostra de derivado de resina com solução alcoólica de KOH. 27
Figura 23 – Exemplo do mecanismo de reação química entre o anidrido maleico e um álcool em presença do catalisador trietilamina. (1) – anidrido maleico, (2) – trietilamina, (3) - intermediário tetragonal zwitteriónico, (4) – álcool, (5) – ácido resultante.Adaptado[61] 28
Figura 24 – Reação de hidrólise do anidrido maleico. (1) – anidrido maleico, (2) – água e (3) – ácido maleico. Adaptado[62]. 28
Figura 25 - Esquema da reação que ocorre entre o anidrido maleico e o éster de glicerina; 1 – anidrido maleico, 2 – éster de glicerina (resina), 3- Ácido resultante. Adaptado[61]. 34
Figura 26 - – Fotografia da montagem do procedimento experimental utilizado para fazer o refluxo.... 37
Figura 27 - Ensaios relativos à titulação com o indicador de azul de bromofenol (Procedimento 1). A corresponde ao branco (anidrido maleico) após a titulação com solução de KOH e B corresponde à amostra após a titulação, onde se observa uma pequena alteração da cor da solução para azul ténue na parte superior do copo. 41
Figura 28 - Ensaio de uma amostra antes e depois de titulada, da esquerda para a direita depois de realizado o Procedimento 2. 42
Figura 29 - Representação gráfica do índice de acidez do anidrido maleico (mg KOH/g) determinado em função da massa de anidrido maleico utilizada no ensaio (em g), com indicação do índice de acidez teórico do anidrido maleico (1149 mg KOH/g). 44
Figura 30 - Representação gráfica do índice de hidroxilo (mg KOH/g) em função do tempo de reação (minutos). É também indicado o índice de acidez teórico da resina (31 mg KOH/g). 47
Figura 31 – Esquema da reação de descarboxilação que ocorre a elevadas temperaturas, havendo libertação de dióxido de carbono[76]. 48

Lista de tabelas

Tabela 1 - Algumas espécies do género *Pinus* produtoras de resinas e respetivo país de produção[12,13]... 7

Tabela 2 - Reagentes utilizados no trabalho e respetivas características. 32

Tabela 3 - Equipamento utilizado no trabalho e respetivas características. 33

Tabela 4 - Valores médios do índice de acidez do anidrido maleico ($IA_{anidrido\ maléico}$) obtidos para ensaios realizados utilizando massas diferentes deste composto e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e respetivos desvios padrão. 43

Tabela 5 - Valores médios dos índices de hidroxilo (IOH) e respetivos desvios padrão obtidos nos ensaios para a otimização da temperatura (°C) e do tempo de reação (min) utilizando 20 g de resina de baixo índice de hidroxilo. 46

Tabela 6 - Valores médios dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados utilizando diferentes massas de amostra (g), e respetivos desvios padrão. 48

Tabela 7 - Valores médios dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da variação da massa de resina (g) e respetivos desvios padrão. 49

Tabela 8 - Valores da média dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados com os diferentes lotes de resina e desvio padrão respetivo. 50

Tabela 9 - Valores médios dos índices de hidroxilo (IOH) e respetivos desvios padrão obtidos para os ensaios realizados considerando os dois tempos de reação estudados (min), a 150 °C. 52

Tabela 10 - Valores da média dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos para os ensaios realizados com 20 g de resina e diferentes massas de anidrido maleico e respetivo desvio padrão. 53

Tabela 11 - Valores médios dos índices de hidroxilo obtidos nos ensaios com a adição de diferentes quantidades de butanol, para as resinas de baixo índice de hidroxilo e alto índice de hidroxilo, com respetivos desvios padrão. os índices de hidroxilo teóricos ($IOH\ teórico$) e os desvios dos valores de $IOH\ c/butanol$ relativamente aos $IOH\ teórico$.(Er). 55

Tabela 12 - Valores dos índices de hidroxilo médios obtidos nos ensaios sem e com catalisador (iodeto de potássio) para as resinas de baixo índice de hidroxilo e alto índice de hidroxilo e respetivo desvio padrão. 56

Tabela 13 - Valores dos índices de hidroxilo médios (IOH) obtidos para ensaios realizados com adição de diferentes massas de butanol na presença e ausência de catalisador (iodeto de potássio), para a resina de alto índice de hidroxilo e respetivos desvios padrão. 57

Tabela 14 - Valores médios dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos e respetivo desvio padrão no estudo da precisão. 60
Tabela 15 - Desvios padrão da repetibilidade (Sr) e da precisão intermédia (SI) e coeficientes de variação da repetibilidade (CVr) e da precisão intermédia (CVI) obtidos no estudo da ANOVA. 61
Tabela 16 – Valores do índice de hidroxilo teórico ($IOH_{teórico}$) e índice de hidroxilo obtido (IOH) para as resinas de baixo índice de hidroxilo e alto índice de hidroxilo e erro relativo obtido (Er) 62
Tabela 17 - Valores do índice de hidroxilo (IOH) obtidos com respetivo desvio padrão, do índice de hidroxilo teórico ($IOH_{teórico}$) e o correspondente erro relativo (Er). 63
Tabela A1 - Anatomia de uma tabela para uma ANOVA unilateral. 75
Tabela A2 - Valores do índice de acidez do anidrido maleico ($IA_{anidrido\ maleico}$) obtidos para ensaios realizados com as diferentes massas de anidrido maleico e volume de KOH (B) médio gasto na titulação do branco, em mL. 78
Tabela A3 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos para os ensaios realizados à diferentes temperaturas testadas (°C), tempo reação estudado (min) e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco e da amostra, em mL. 79
Tabela A4 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios de estudo da massa de resina e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL. 81
Tabela A5 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios com os diferentes lotes de resina de glicerina e o volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL. 82
Tabela A6 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados para os diferentes tempos reação estudados (min) e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação branco (B) e da amostra (A), em mL. 83
Tabela A7 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da massa de anidrido maleico, em g, e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL. 84
Tabela A8 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da adição de butanol, e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, para a resina de baixo índice de hidroxilo. 85
Tabela A9 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da adição de um padrão, butanol, e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, para a resina de alto índice de hidroxilo. 86

Tabela A10 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da adição do catalisador (iodeto de potássio) e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, para a resina de baixo índice de hidroxilo e de alto índice de hidroxilo. 87
Tabela A11 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da adição de um padrão e catalisador e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, para a resina de alto índice de hidroxilo. 88
Tabela A12 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados para o estudo dos desvios padrão da precisão intermédia e da repetibilidade para a resina de baixo índice de hidroxilo.. 89
Tabela A13 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados por outro operador e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, para a resina de baixo índice de hidroxilo..... 89
Tabela A14 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados para o estudo dos desvios padrão da precisão intermédia e da repetibilidade e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, para a resina de alto índice de hidroxilo..... 90
Tabela A15 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizados por outro operador e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, para a resina de alto índice de hidroxilo. 90
Tabela A16 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos nos ensaios realizado para o estudo do TEG e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL. 91
Tabela A17 - Valores dos índices de hidroxilo (IOH) obtidos para ensaios realizado do estudo da resina líquida de TEG e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL. 91

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

O projeto conducente à elaboração desta dissertação no âmbito do Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química da Universidade do Minho foi realizado na empresa Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A., nomeadamente, no Laboratório da Qualidade e no Laboratório de Investigação e Desenvolvimento.

1.1. Apresentação do local do estágio

A Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. é uma empresa com atividade na indústria química que se dedica ao fabrico de produtos resinosos e dos seus derivados. As suas instalações encontram-se localizadas no concelho de Viana do Castelo em São Romão do Neiva.

A empresa foi fundada em 1970, como Sociedade Portuguesa Resina Dismutada S.A., com a atividade única de produção de resina dismutada. Em 1987, foi adquirida pelo grupo italiano ENI, mudando o nome para: EniChem Portugal Indústria Química S.A. e iniciando a produção de derivados de resina. Em 2003, mudou a sua denominação para Polimeri Europa Portugal S.A. e obteve a certificação ISO 9001:2000. A certificação ISO 14001:2004 e a licença ambiental foram obtidas em 2008. Depois de todas as alterações, quer ao nível dos produtos fabricados, quer ao nível das instalações, em 2011 foi adquirida por capital 100% português, dando origem à Eurochemicals Portugal S.A.. Em 2014 obteve a certificação OHSAS 18001:2007 e integrou o Sistema de Gestão (Qualidade, Ambiente, Segurança e Saúde no Trabalho). Em 2016 foi criado a *joint venture* Pine Rosins e fez-se a transição para os referenciais de 2015 das normas ISO 9001:2015 e ISO 14001:2015. Todas as certificações obtidas pela Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. são mantidas até aos dias de hoje.

A Eurochemicals dedica-se ao processamento e transformação química de resinas naturais, de acordo com os requisitos e necessidades de cada cliente. Atualmente, produz diversos produtos, sendo a colofónia (pez) a principal matéria-prima. A partir dessa matéria-prima, são obtidos diversos derivados de resinas para variadas aplicações das indústrias como borracha, tintas, adesivos, cosméticos e vernizes.

Ao longo do processo produtivo e sempre que uma matéria-prima entra na empresa, são realizadas diversas análises físicas e químicas, de acordo com normas internacionais, que garantem o controlo de qualidade e segurança do produto final.

O fluxograma apresentado na **Figura 1** mostra as principais etapas/procedimentos realizados na Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A..

1.2. Conceito e objetivos

A goma ou gema é a designação genérica de substâncias orgânicas resultantes do metabolismo secundário de várias espécies do género *Pinus*, como o pinheiro-português ou pinheiro-bravo (*Pinus pinaster ait.*). O pinheiro tem uma forte relevância na economia nacional, onde Portugal já foi um dos maiores produtores mundiais[1,2].

Com o mercado extremamente exigente e competitivo, o controlo da qualidade dos produtos desenvolvidos é essencial, por isso o desenvolvimento e otimização de um novo método para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais é de grande importância. O seu objetivo principal é a caracterização da eficiência na síntese de resinas e controlo de qualidade de matérias-primas com grupos hidroxilo livres[3]. A determinação deste parâmetro permite complementar o estudo na inovação, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos.

O objetivo desta dissertação é o desenvolvimento de um novo método para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais, assim como a sua validação. Este desenvolvimento vem oferecer um importante auxílio ao Laboratório de Investigação e Desenvolvimento da Eurochemicals.

1.3. Estrutura da tese

Esta tese está dividida em cinco capítulos principais.

Este capítulo (**Capítulo 1 - Introdução**) apresenta uma descrição da empresa onde o estágio decorreu, a Eurochemicals Pine Rosins S.A., o objetivo da dissertação e a estrutura da tese.

O **Capítulo 2** (Estado da arte) contém os conteúdos teóricos que apoiaram o trabalho desenvolvido experimentalmente, bem como outros importantes no âmbito deste projeto. O estado da arte começa com a informação sobre os tipos de extração existentes para obter a goma e a sua transformação em derivados de resina. A seguir, são discutidos os tipos e a composição da terebentina e da colofónia. O processo de esterificação da colofónia também é exposto. Este capítulo apresenta ainda algumas das análises de controlo da qualidade realizadas na Eurochemicals Pine Rosins S.A.. Por fim, são apresentados os métodos descritos na literatura para a determinação do índice de hidroxilo e um método alternativo que foi desenvolvido na empresa num trabalho anterior.

O **Capítulo 3** (Parte experimental) é dedicado à descrição do trabalho experimental, onde são apresentados os reagentes e equipamentos utilizados.

O procedimento desenvolvido para determinar o índice de hidroxilo em derivados de resina é também explicado. Os resultados experimentais obtidos no processo de desenvolvimento e otimização do método e a sua discussão são apresentados no **Capítulo 4** (Apresentação e discussão dos resultados).

O **Capítulo 5** (Conclusões e perspetivas futuras) resume as conclusões mais importantes desta tese e algumas sugestões para pesquisas futuras.

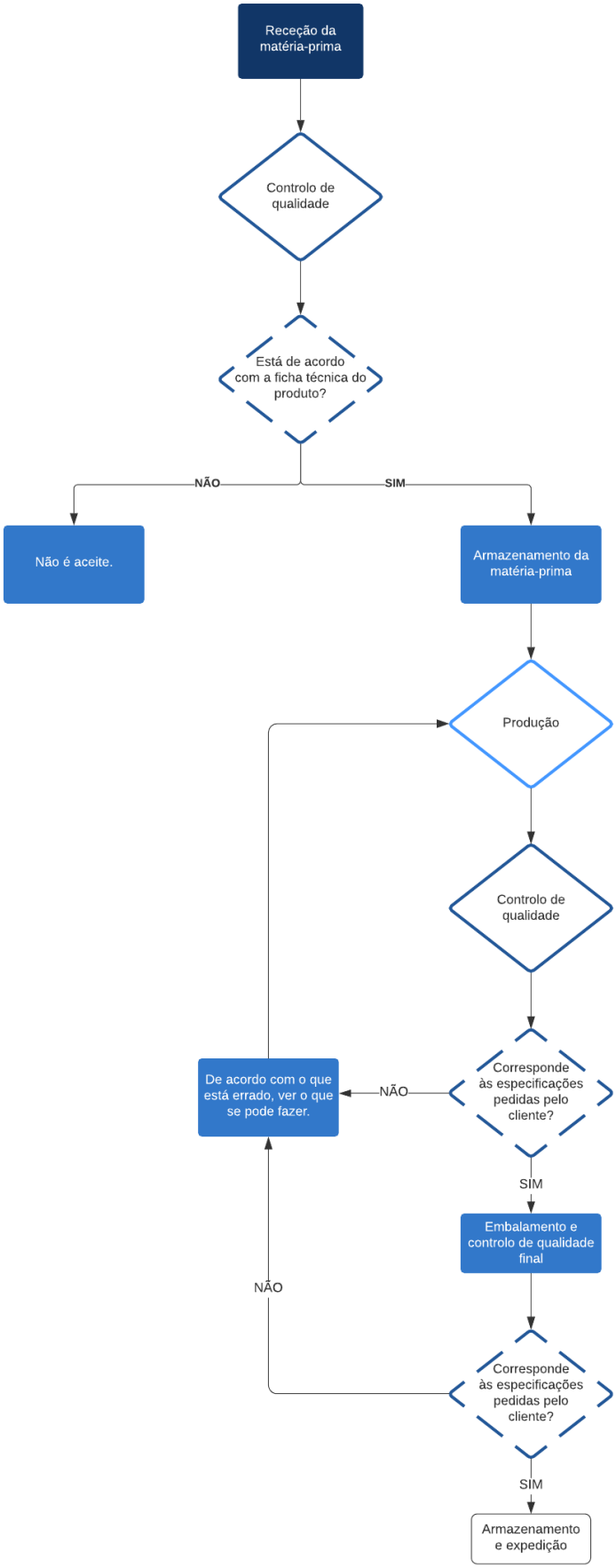


Figura 1 - Fluxograma resumido do funcionamento da empresa Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A..

Capítulo 2

ESTADO DA ARTE

2. Estado da arte

2.1. Género *Pinus*

As coníferas são plantas pertencentes à ordem Coniferales[4,5]. Uma das famílias pertencentes a esta ordem é Pinacaea, incluindo o género *Pinus*, comumente conhecido como pinheiro, que existe em abundância nas florestas, locais de clima temperado e tropical e em locais onde as condições climáticas são severas[4–7].

Entre os produtos derivados, destaca-se a madeira, no entanto, o pinheiro não nos fornece apenas este e durante muitos séculos o homem utilizou bem as suas propriedades e explorou o fabrico de produtos resinosos. A goma é um produto resultante do metabolismo secundário do pinheiro que foi muito explorado ao longo do século XX, nomeadamente nos anos 50, 60 e 70, onde Portugal já foi o maior produtor mundial desta matéria-prima[8,15].

O género *Pinus* possui cerca de 100 espécies produtoras de goma[10]. Esta é um fluido viscoso composto por uma mistura complexa de ácidos resínicos e terpenos, como monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos. Esses terpenóides são secretados por dutos de resina cortados quando a árvore está sob ataque biótico, agindo como protetores[11].

A **Tabela 1** mostra algumas espécies resinosas do género *Pinus* e o respetivo país de produção. A negrito encontram-se as duas espécies resinosas mais utilizadas na Eurochemicals.

Tabela 1 - Algumas espécies do género *Pinus* produtoras de resinas e respetivo país de produção[12,13].

Espécie	País
Brútia	Chipre, Grécia, Turquia
Caribaea	Brasil, China, Venezuela
Elliottii	**Argentina, Brasil, África do Sul**
Halapensis	Grécia
Kesiya	China
Merkussi	China, Indonésia, Vietnam
Oocarpa	Honduras, México
Pinaster	**Espanha, Itália, França, Portugal**
Radiata	Quénia
Roxburghii	India, Nepal, Paquistão
Sylvestris	Lituânia, Polónia, Rússia

2.1.1. *Pinus pinaster*

Uma das espécies do género *Pinus* mais utilizada na Eurochemicals é o *Pinus pinaster*, também conhecido como pinheiro-bravo, espécie de rápido crescimento, resistente à seca, que pode ser encontrado em vastas áreas da Itália, França, Portugal e Espanha[14,15].

Esta espécie é considerada uma espécie estruturante, possibilitando a construção de sistemas multifuncionais de alto valor ecológico, económico e paisagístico[15]. O pinheiro-bravo pode atingir 20 a 40 metros de altura, 40 a 50 centímetros de diâmetro, e dura em média cerca de 100 anos, podendo chegar a 200 anos[16]. Na **Figura 2**, pode-se observar a morfologia do *Pinus pinaster*.



Figura 2 - Morfologia do *Pinus pinaster*[17].

Os pinhais são a segunda formação florestal em Portugal, com uma área aproximadamente de 1 milhão de hectares, sendo os ecossistemas florestais onde se observou a maior redução da área ocupada devido aos incêndios e pragas, superando a área de pinhal de pinheiro-manso (20,7 mil hectares; 12% entre 2010 e 2015)[18]. Apesar de ter relevância económica, a área florestal de pinhal que alimenta a indústria está em decadência no país. Em meio século, mais da metade do pinhal desapareceu. A área de pinheiro-bravo diminuiu fortemente de 1453 quilograma/hectare em 1990 para 1175 quilograma/hectare em 2017. Grande parte das áreas perdidas foram convertidas noutros tipos de floresta, nomeadamente eucaliptos e carvalhos, mas algumas também foram convertidas (degradadas) em matagais, geralmente este abandono é consequência de incêndios[19].

Atualmente a espécie *Pinus pinaster* ocupa 713,3 mil hectares (22%) da floresta nacional, de acordo com o último Inventário Florestal Nacional, que já incorpora a avaliação de áreas, volumes e biomassa afetados pelos incêndios rurais de 2016 a 2018[20]. Na **Figura 3**, é possível observar a distribuição geográfica do *Pinus pinaster* em Portugal, em 1999 e 2007.

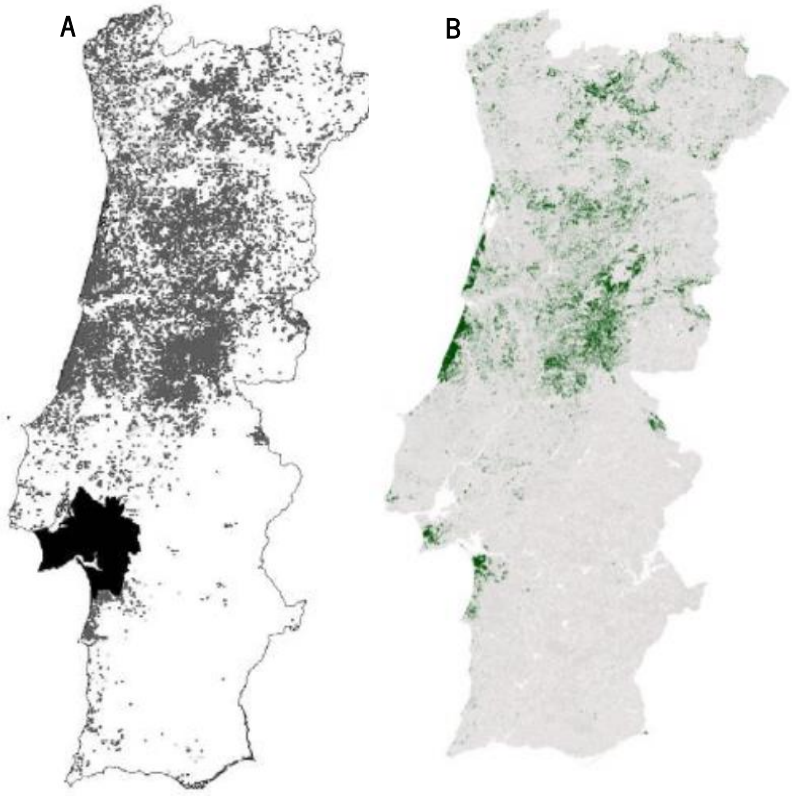


Figura 3 - Distribuição geográfica do *Pinus pinaster* em Portugal: **A -** em 1999, **B –** em 2007[19,21].

2.1.2. *Pinus elliottii*

A *Pinus elliottii* é uma conífera pertencente à família Pinaceae, que é explorada comercialmente pela sua goma. É uma espécie originária do sudeste dos Estados Unidos, sendo amplamente encontrada na Argentina e regiões subtropicais do Brasil[22].

O Brasil tem grandes extensões de plantações de florestas de pinheiros (7 milhões de hectares em 1994-1995), que produzem goma (60.000-65.000 toneladas por ano em meados do ano de 1990), colofónia (36.000 toneladas por ano em 1987-1989) e terebentina (8.000 toneladas por ano em 1987-89) além de produtos de madeira[23].

A Eurochemicals consome maioritariamente colofónia proveniente do *Pinus elliotti*, e *Pinus pinaster*, uma vez que são as atualmente mais abundantes e disponíveis no mercado.

2.2. Resina natural

A goma de pinheiro, comumente chamada de resina, pertence à gama de produtos florestais não madeireiros, que inclui uma vasta variedade de produtos que podem ser obtidos a partir de raízes, tronco, folhas, sementes, frutos, entre outros. Desde os tempos antigos que a goma tem sido usada para diversos fins. A indústria que trabalha com esta foi denominada *Naval Stores* (Produtos de Resina) já que esta matéria-prima antigamente era utilizada na construção naval, para pequenas reparações em barcos de madeira[8].

A goma é uma secreção de espécies vegetais e atua como mecanismo de defesa das árvores. A sua função é protegê-las das agressões ambientais, estimular a cicatrização, regular o crescimento e também atuar como repelente de insetos[24]. É um líquido viscoso, pegajoso e translúcido, de cor amarelo-acastanhada (**Figura 4**) e com odor característico[13].



Figura 4 – Aspeto da goma escorrendo pelo tronco de um pinheiro[25].

Esta é uma mistura complexa de componentes orgânicos incluindo terpenos, ácidos gordos e óleos essenciais, insolúveis em água, visto que as grandes cadeias de ácidos e terpenos são apolares, mas solúveis em solventes orgânicos como etanol, hidrocarbonetos e éter[8,26]. Possui um importante valor económico, pois a colofónia e a terebentina apresentam propriedades químicas que podem ser utilizadas em uma ampla gama de aplicações, como na fabricação de perfumes, adesivos, vernizes e aditivos alimentares[27].

2.2.1. História

Nos séculos XV e XVI, os ingleses colonizaram a América e, por meio do contacto com povos indígenas, descobriram a arte de extrair a goma de pinheiro, das espécies *Pinus elliotii* e *Pinus palustris*[4,26,28]. Este novo produto passou a ser comercializado em portos marítimos, em Inglaterra, e nas províncias da Carolina e Geórgia, devido à sua alta qualidade para vedação e conserto de fissuras em embarcações, sendo também utilizada para a iluminação de barcos[4,29,30]. Nas primeiras décadas do século XVII, a Europa começou a trabalhar com resina e, na segunda metade do mesmo século, na Carolina do Norte, um novo patamar foi alcançado com a extração de *tall oil* em bruto e de colofónia[4].

Em 1840 existia uma vasta plantação de pinheiros na Europa e grande parte da população colaborava para o sucesso desta indústria. Em 1855, a França começou a investir na plantação de árvores e ainda hoje parte dessa plantação existe. A Espanha em 1862 começou a extrair colofónia e terebentina da goma[8].

Portugal, com os seus relativamente pequenos pinhais localizados na costa oeste, sempre teve um certo impacto no mercado mundial. Aqui, como em Espanha, o sistema de recolha de resina *Hugues* (**Figura 5**) com pote de barro foi usado desde o início[8].



Figura 5 - Selo português de 1977 com método de resina *Hugues*[6].

2.2.2. Goma e extração

Em Portugal, as principais espécies produtoras de goma de interesse comercial são o pinheiro-bravo (*Pinus pinaster*) e o pinheiro-manso (*Pinus pinea*), mas a espécie que mais se destaca é o pinheiro-bravo. As principais regiões produtoras de goma em Portugal são o Litoral Centro (Distritos de Leiria e Coimbra) e o Interior Norte e Centro (Distritos de Viseu e Vila Real)[2].

A extração é uma atividade que inclui diversas operações de obtenção e recolha da goma das árvores, pois esta consiste em fazer alguns cortes na casca do tronco, estimulando a árvore a produzir e libertar goma que é imediatamente recolhida num recipiente preso à árvore, conforme mostrado na **Figura 6**[6].

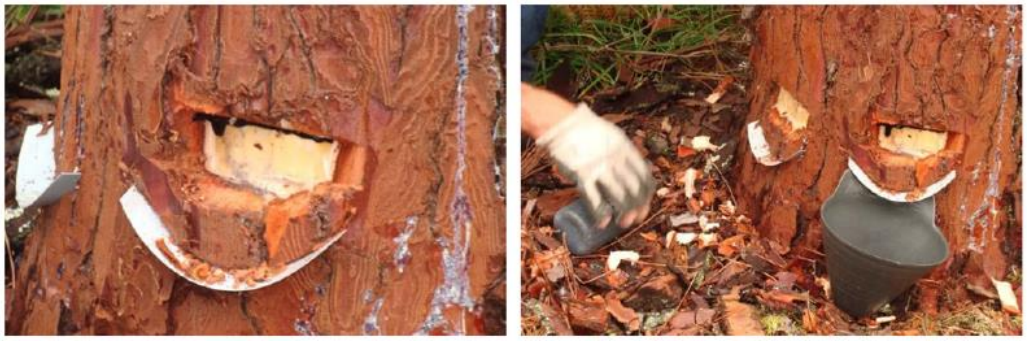


Figura 6 - Exemplo do processo de extração da goma[30].

Existem vários fatores que podem afetar a produção da goma, tanto em quantidade quanto em qualidade, nomeadamente a espécie do pinheiro e o meio ambiente, o diâmetro e a altura do tronco, as características do pinheiro, a temperatura que pode afetar diretamente o escoamento da goma, o solo, ar, precipitação, humidade e a técnica de extração[5,6].

2.2.3. Processo da extração da goma

A resinagem é a atividade praticada manualmente pelo resineiro. Inclui várias operações e tem como objetivo extrair, recolher, limpar e acondicionar a goma de pinheiros, que posteriormente segue para a fábrica de 1ª transformação. Consiste em fazer cortes na casca do tronco (feridas, renovas), fazendo com que a árvore produza e liberte goma, que é recolhida num recipiente preso à árvore (saco ou púcaro)[27,29,32].

Existe outro método de obtenção de goma de pinheiro, no qual, após a retirada da casca externa da árvore, são aplicados produtos químicos irritantes na madeira para estimular a extração. Por regra, o

irritante mais utilizado é a pasta de ácido sulfúrico por ter um preço mais reduzido e ser eficiente no estímulo à produção de goma. Esta pasta tem capacidade estimulante até quatro semanas[29,31,32].

Após a extração da goma e da sua recolha (*Crude Gum Rosin*,), segue-se um processo de destilação a vapor obtendo-se duas frações. A primeira fração destilada é chamada de aguarrás ou terebentina, que é uma fração mais leve, essencialmente constituída por compostos terpénicos, sesquiterpenos, entre outros. Na fração pesada, temos colofónia, composta essencialmente por ácidos resínicos, contendo alguns (poucos) ácidos gordos, compostos neutros, entre outros[4–6,26,33,34].

2.2.4. Transformação da goma

Após a extração da goma de espécies resinosas, esta contém uma grande quantidade de impurezas como casca de pinheiro e agulhas e até uma certa percentagem de água, por isso é enviada para a indústria da primeira transformação onde ocorre a malaxagem, seguida de filtração, produzindo a goma limpa. A goma utilizada como matéria-prima nas fábricas é composta, em média, por 20% de terebentina, 70% de colofónia e 10% de impurezas, dependendo da espécie de pinheiro e da sua região[8].

A goma é submetida a um processo de destilação (separação baseada nos diferentes pontos de ebulição dos seus constituintes) que permite separar a colofónia da terebentina. A goma é aquecida num destilador a uma temperatura na faixa de 150 - 200 °C e, ao mesmo tempo, é injetado vapor de água de modo a arrastar a terebentina. O condensado (água+terebentina) é separado por decantação, visto que os dois líquidos são imiscíveis e têm densidades diferentes. Logo após, faz-se passar a terebentina por um purificador contendo cloreto de sódio, o que eliminará possíveis vestígios de água. No final do processo, a colofónia é recolhida do fundo do destilador[8].

A terebentina ou aguarrás é o componente volátil, enquanto que a colofónia é a parte não volátil da goma e também a que está presente em maior quantidade. A colofónia e a terebentina são enviadas para uma segunda indústria de processamento, onde podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção de uma ampla gama de produtos[8]. A **Figura 7** mostra as principais etapas para a obtenção dos derivados de resina.

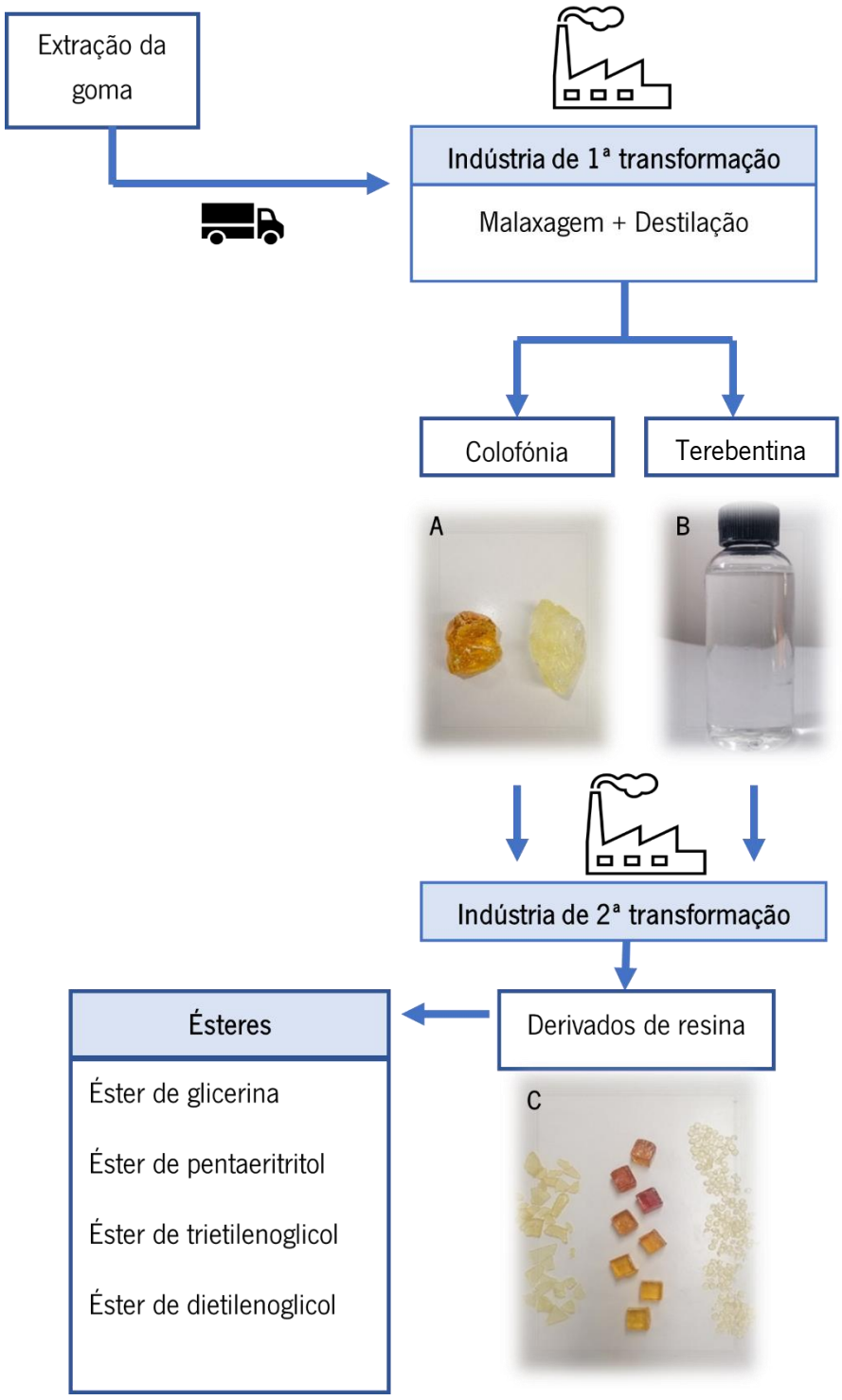


Figura 7 - Fases do processamento da resina: A – Colofónia; B - Terebentina; C – Derivados de resina.

2.3. Terebentina

A terebentina ou aguarrás é o componente volátil obtido após o processo de destilação. É uma mistura de compostos orgânicos, principalmente terpenos, e a sua composição varia consideravelmente consoante as espécies de pinheiros de onde foi extraído, o que influencia muito o seu valor económico e a sua aplicação final. É um líquido incolor, oleoso, inflamável, de odor intenso, imiscível em água e com ponto de ebulição entre 150-160 °C[8].

A aguarrás é usada em algumas aplicações, como solventes para tintas, vernizes e agentes de limpeza, e pode ser submetida a destilação fracionada para isolar e separar produtos químicos desejáveis, como α-pineno e β-pineno, uma vez que esses terpenos são os principais responsáveis pelo uso da terebentina em diversas indústrias: alimentar (produção de vitaminas), cosmética (produção de fragrâncias) e na produção de resinas politerpénicas[13]. Além disso, estes terpenos são os que estão presentes na terebentina em maior quantidade, cerca de 64 e 21%, respetivamente[8]. A **Figura 8** apresenta a estrutura química dos principais terpenos constituintes da terebentina.

Óleo de pinheiro sintético, desinfetantes, agentes de limpeza e aromas naturais com odor de pinheiro também são alguns exemplos de aplicações de derivados de terebentina[13].

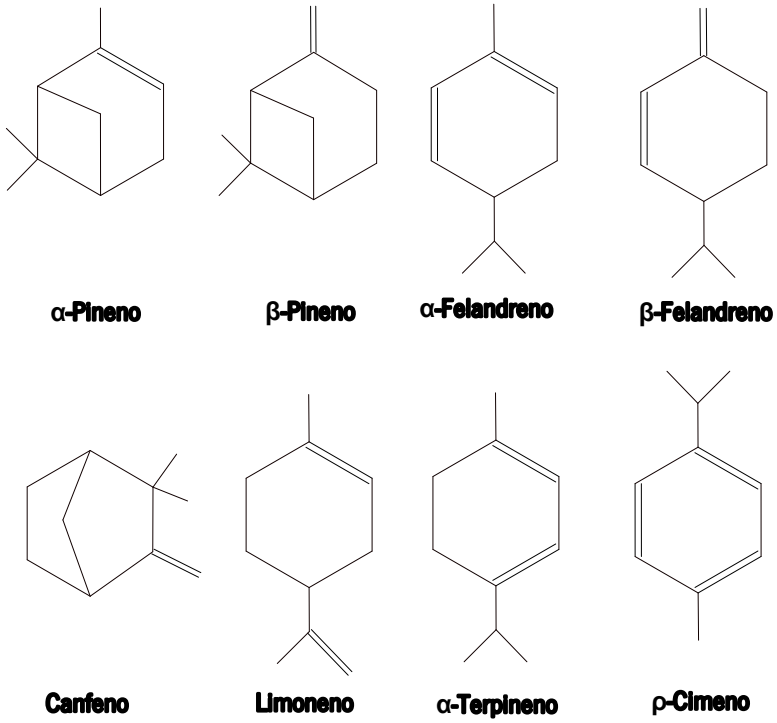


Figura 8 - Estruturas químicas dos principais terpenos constituintes da terebentina. Adaptado[35].

2.4. Colofónia

A colofónia ou pez é o produto que existe em maior quantidade na goma e, geralmente, o mais valioso para a indústria, com uma produção anual que ultrapassa um milhão de toneladas[4,33,36].

A colofónia pode ter três designações diferentes, dependendo de sua origem. Assim, colofónia de gema é aquela que provém da destilação da goma (colhida diretamente das árvores resinosas vivas, após a raspagem vertical dos troncos). A colofónia de cepos (em inglês *wood rosin*), resultante da extração com solvente orgânico da estilha dos cepos de árvores resinosas virgens (ou seja, nunca antes resinadas), seguida de destilação. E a colofónia do *Tall Oil* que provém da destilação do *crude tall oil* (CTO), um subproduto do fabrico da pasta de papel pelo método *Kraft*[3,37]. Na **Figura 9** apresenta-se uma imagem das colofónias obtidas pelas três fontes de extração.



Figura 9 - Aspeto da colofónia proveniente de três fontes: A - Colofónia de *tall oil*; B – Colofónia de cepos; C - Colofónia de gema.

2.4.1. Propriedades

À temperatura ambiente, a colofónia é geralmente um material sólido, de aspeto vítreo e quebradiço, variando a cor de amarelo-claro a amarelo-acastanhado em função da sua composição e do grau de oxidação. É insolúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos, como o etanol[8,13,38].

Por se tratar de uma matéria-prima amorfa e complexa do ponto de vista da composição, não possui um ponto de fusão específico, mas sim uma ampla faixa de temperaturas, acima de 15 °C, antes de atingir o estado líquido. O ponto de amolecimento da colofónia (temperatura à qual uma substância adquire a capacidade de fluir, não necessariamente no estado totalmente líquido) está associado a um processo químico, onde a fração ácida está sujeita a mudanças sucessivas pela ação do calor[38].

2.4.2. Composição química

A composição da colofónia e as percentagens dos seus constituintes variam consoante o local de origem, uma vez que a biossíntese de diferentes ácidos depende não só da espécie mas também do solo, do clima, dos processos de extração, da localização e do tipo de armazenamento[8,39].

Esta matéria-prima consiste principalmente numa mistura de ácidos resínicos diterpénicos monocarboxílicos, com fórmula molecular típica $C_{20}H_{30}O_2$, uma fração variável de ácidos gordos, compostos neutros (aldeídos, álcoois e ésteres), não voláteis e insaponificáveis[8,39,40].

Os ácidos resínicos que compõem a colofónia podem ser divididos em duas classes principais de ácidos: o tipo abiético e o tipo pimárico[41]. Os dois tipos de ácidos diferem um do outro no grupo substituinte ligado ao carbono 13, no número e na localização das ligações duplas[7]. A proposta de J.W. Rowe (incorporada na IUPAC) da numeração dos carbonos é baseada na estrutura do ácido abiético[42]. Na **Figura 10**, está delineada a mencionada numeração dos carbonos, bem como a identificação dos três anéis, a seguir utilizados neste documento.

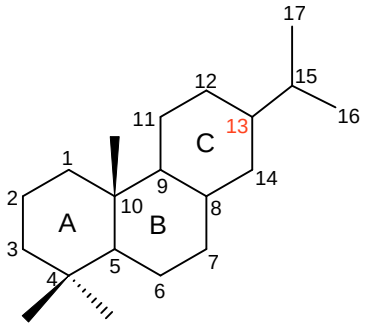


Figura 10 - Numeração dos átomos de carbonos num ácido resínico e identificação dos três anéis, proposta de Rowe. Adaptado[42].

Os ácidos resínicos do tipo abiético são: ácido abiético, palústrico, neoabiético, levopimárico e desidroabiético (**Figura 11**), sendo o ácido desidroabiético a forma desidrogenada do ácido abiético[8,43].

Os ácidos abiético, neoabiético, palústrico e levopimárico possuem estrutura semelhante, a diferença é a posição do sistema de dupla ligação conjugada e um grupo isopropilo no carbono da posição 13[36,37,44]. A dupla ligação conjugada torna estes ácidos quimicamente reativos, o que é bastante benéfico para diversas aplicações industriais[5,37,45]. Estes ácidos estão mais sujeitos a polimerizações oxidativas[5,37]. A polimerização aumenta o peso molecular e causa um aumento no ponto de amolecimento e uma diminuição na solubilidade de compostos não aromáticos[36].

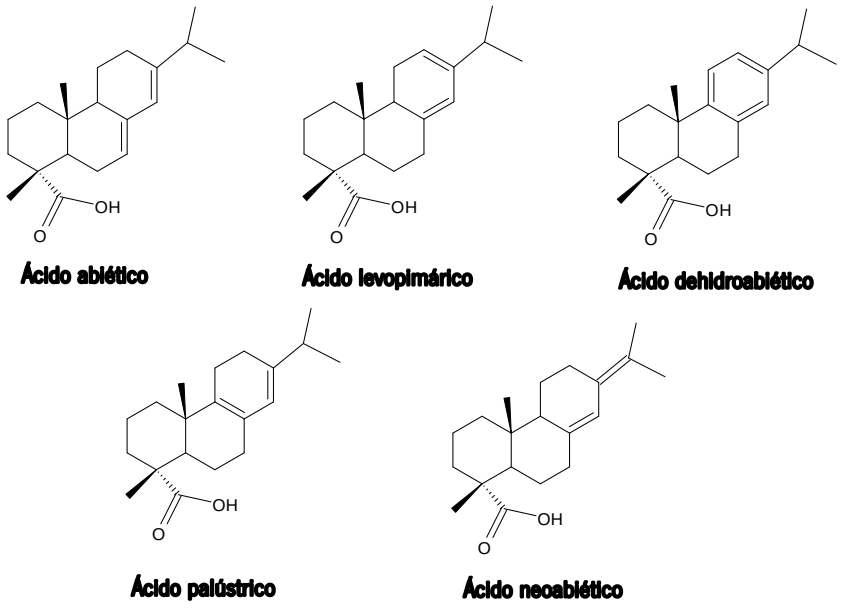


Figura 11 - Estrutura molecular dos ácidos do tipo abiético. Adaptado[8].

Os principais constituintes da família dos ácidos do tipo pimárico são: os ácidos isopimárico, pimárico e sandaropimárico, que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferem entre si na localização das ligações duplas não conjugadas no carbono 13, (**Figura 12**)[8,37]. O facto de não possuírem ligação dupla conjugada faz com que não sejam tão reativos como os do abiético, sendo menos procurados para aplicações[37].



Figura 12 - Estrutura molecular dos ácidos do tipo pimárico. Adaptado[37]

Os ácidos resínicos contêm duas zonas reativas: o grupo do ácido carboxílico e as ligações duplas. Os derivados da resina resultam de reações químicas em um ou ambos os locais. As reações no grupo carboxílico são processos de esterificação, dando origem a ésteres de colofónia[8,54]. Nas ligações duplas conjugadas podem ocorrer reações de hidrogenação, reações de Diels-Alder, dimerização/polimerização e reações com formaldeído[47].

A **Figura 13** mostra o esquema geral da reação de Diels-Alder.

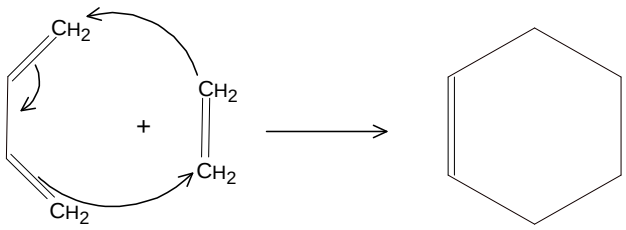


Figura 13 - Mecanismo de Diels-Alder[48].

2.4.3. Aplicações

Geralmente, a colofónia é usada na sua forma quimicamente modificada, em vez de ser aplicada no estado bruto, visto que a acidez intrínseca da colofónia, juntamente com outras propriedades químicas, permite que ela seja convertida em muitos derivados que são usados numa ampla gama de aplicações. Os derivados podem incluir ésteres, resinas hidrogenadas e polimerizadas[39].

A colofónia tem um amplo espetro de aplicações e é uma matéria-prima de grande importância na produção de adesivos, tintas de impressão, vernizes, ceras, agentes impregnantes e enchimento de papel, fluxos de soldagem, bem como na produção de materiais isolantes para a indústria eletrónica e revestimento de superfície. Também é aplicada na fabricação de borracha sintética, pastilhas elásticas, sabões e detergentes[8,39,49,50].

As propriedades biológicas da colofónia, a biocompatibilidade e a capacidade de polimerização têm também despertado grande interesse em aplicações farmacêuticas e biomédicas, na aplicação em sistemas de libertação controlada de fármacos e implantes ósseos artificiais[38].

2.5. Esterificação de ácidos resínicos em colofónias

A esterificação de ácidos resínicos na colofónia consiste numa reação química reversível entre um ácido carboxílico e um álcool (como glicerina ou pentaeritritol). Consiste na reação entre os grupos carboxílicos (COOH) dos ácidos resínicos e os grupos hidroxilo (OH) dos poliálcoois, produzindo um éster e água. Esses álcoois são chamados de poliálcoois porque possuem mais de um grupo hidroxilo[8].

As **Figuras 14** e **15** mostram a reação geral e o mecanismo geral do processo de esterificação, respetivamente.[8].



Figura 14 – Reação geral de esterificação. Adaptado[8].

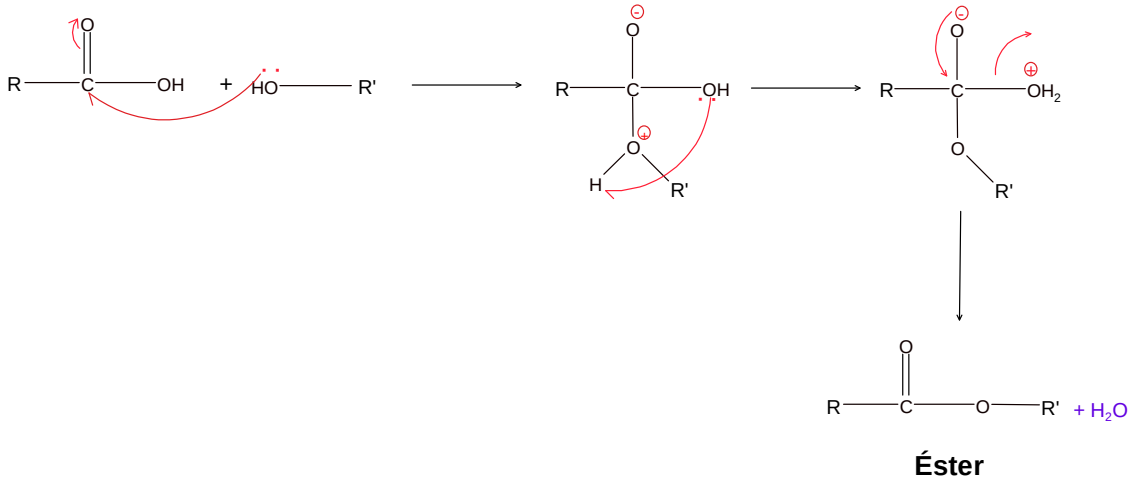


Figura 15 - Mecanismo geral da esterificação. Adaptado[8].

A **Figura 16** mostra a reação de esterificação do ácido abiético com os grupos hidroxilo da glicerina, obtendo-se como produto final um éster de glicerina (ou resina).

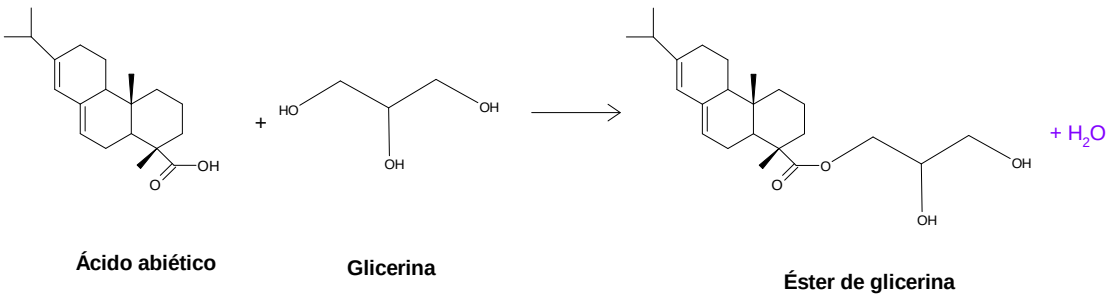


Figura 16 - Reação de esterificação de ácidos carboxílicos dos ácidos resínicos de colofónias com grupos hidroxilo da glicerina. Adaptado[8,51].

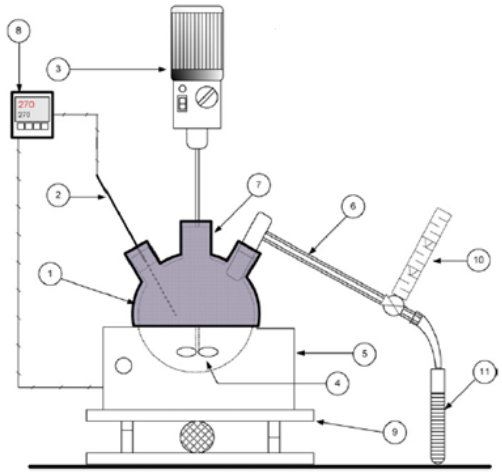
O tipo de álcool utilizado na reação de esterificação é decisivo para as propriedades físicas e químicas do produto final, pois causará variações na estrutura, massa molecular (propriedades químicas), viscosidade, ponto de amolecimento, cor e índice de acidez (propriedade física)[8,51].

A esterificação da colofónia tem sido uma operação comercial importante há mais de um século devido à simplicidade do processo[8].

Os ésteres de colofónia são formados pela reação de colofónias com álcoois a temperaturas elevadas. A água é um subproduto da reação que é removida ao longo do processo. A esterificação com álcool deve ser realizada a temperaturas elevadas, uma vez que o grupo carboxilo dos ácidos resínicos pode ser impedido pela ligação de um carbono terciário. Quando esterificada a temperaturas elevadas (e, consequentemente, sob pressão) com metanol, a colofónia forma um éster metílico líquido que pode ser usado como plastificante em lacas. As colofónias são, no entanto, mais combinadas com poliálcoois, entre eles etilenoglicol, dietilenoglicol, glicerina e pentaeritritol[8].

Entre 160 - 190 °C, os poliálcoois são adicionados à colofónia e a temperatura é aumentada lentamente para 270 - 280 °C. O aumento gradual da temperatura permite obter um produto final com uma cor clara e aumenta a eficiência da reação, evitando a perda de álcoois por evaporação. A faixa de temperatura utilizada depende do poliálcool adicionado, porém, as temperaturas devem ser elevadas para permitir o máximo possível de reações entre os grupos carboxílicos e os grupos hidroxilo. Normalmente, os ésteres de colofónia são produzidos numa atmosfera inerte (nitrogénio) para prevenir a oxidação, uma vez que a presença de oxigénio, mesmo em baixas concentrações, contribui para a deterioração da cor[8]. Na **Figura 17**, é possível observar a configuração experimental utilizada para efetuar a esterificação em escala de laboratório.

Ao longo da reação, podem ser adicionados catalisadores e antioxidantes à base de fenóis, sulfitos e fosfitos para evitar a oxidação e, consequentemente, a degradação da cor dos ésteres. Embora os catalisadores não sejam necessários para a esterificação, o seu uso resulta numa reação mais rápida, reduzindo o tempo de exposição do produto a altas temperaturas. Impurezas metálicas, como concentrações vestigiais de alumínio, dissolvidos nas colofónias podem ter um efeito catalítico. Os antioxidantes também previnem a oxidação e a degradação da cor. No final, é necessário remover componentes indesejados do produto final, como álcoois, água e óleo de colofónia, para este intuito, são passados nitrogénio ou vapor de água[8].



Legenda:

1. Reator (250 mL, 1L);
2. Sonda de temperatura;
3. Motor IKA RW 20;
4. Agitador helicoidal;
5. Manta de aquecimento;
6. Condensador Liebig;
7. Material isolante (lã de vidro);
8. Controlador de temperatura;
9. Plataforma;
10. Condensador Dimroth;
11. Tubo de ensaio graduado.

Figura 17 - Configuração experimental para a esterificação numa escala de laboratório. Adaptado[40].

Durante o processo de preparação dos derivados de resina, são retiradas amostras para o controlo da qualidade do processo. No Laboratório da Qualidade da Eurochemicals são realizadas análises físico-químicas, como determinação da viscosidade, ponto de amolecimento, cor, ponto de nuvem e índice de acidez.

2.6. Análises realizadas no controlo de qualidade na Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A.

Os derivados de resina possuem diversas características físicas e químicas com diferentes especificações ou especificações exigidas pelos clientes. Durante o processamento de derivados de resina, são retiradas várias amostras e são realizadas diversas análises.

No Laboratório de Qualidade da Eurochemicals, as análises físico-químicas mais realizadas são a determinação da viscosidade, do ponto de amolecimento, da cor, do ponto nuvem e do índice de acidez. Além dessas análises, por vezes é necessário analisar amostras por espetroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ou por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

2.6.1. Viscosidade

A viscosidade do produto final é especificada por um procedimento interno adaptado da norma ASTM D 2196-99. Este método é usado para determinar a viscosidade aparente a uma velocidade de rotação, para a temperatura desejada, e é aplicado em amostras com viscosidade inferior a 2.000.000 mPa.s[52].

Para determinar a viscosidade a amostra (8 g) é colocada no viscosímetro que possui um termopar acoplado, no qual um *spindle* é escolhido, dependendo da faixa de viscosidade da amostra. A **Figura 18** mostra o equipamento usado para determinar a viscosidade de uma amostra.

Inicia-se a leitura da viscosidade numa velocidade menor que deve ser aumentada gradualmente até que a faixa de trabalho se adapte ao valor de viscosidade lido. Este é considerado estabilizado quando a viscosidade não varia por pelo menos 10 minutos[52].

O resultado é apresentado tal como aparece no visor do viscosímetro, em centipoise (cP ou mPa.s), a uma temperatura definida[52].

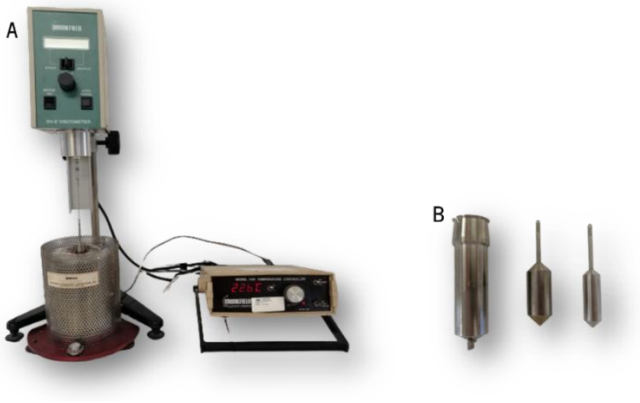


Figura 18 - Equipamento utilizado para determinação da viscosidade **A -** Viscosímetro RV DVE acoplado a controlador de temperatura e forno termosel; **B -** Cuba metálica (onde é colocada a resina), *spindle* utilizado em resinas de menor viscosidade, *spindle* utilizado em resinas de maior viscosidade, da esquerda para a direita, respetivamente.

2.6.2. Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento corresponde à temperatura de deformação da resina, à qual um anel de resina se deforma até atingir a flecha de 25,4 mm, devido à ação do peso de uma bola de aço sob certas condições[53].

À medida que a temperatura aumenta, a resina muda gradualmente de um material quebradiço ou excessivamente espesso e de fluxo lento para um líquido mais macio e menos viscoso. O ponto de amolecimento deve ser determinado por um método fixo e bem definido para que os resultados obtidos sejam comparáveis. Este, normalmente, está diretamente relacionado com a viscosidade, ou seja, quanto maior o ponto de amolecimento, maior a viscosidade[53]. Esta análise foi adaptada da norma ASTM E28. A **Figura 19** mostra o equipamento usado para determinar o ponto de amolecimento de uma amostra.

Para determinar o ponto de amolecimento, funde-se cerca de 5 gramas de resina que em seguida é vertida para dois anéis de tamanho padrão colocados numa superfície lisa horizontal e deixada arrefecer. Depois, nivela-se os anéis e coloca-se sobre eles uma esfera de aço, de peso e diâmetro calibrados e padronizados (**Figura 19 - A**). O anel com a bola é colocado numa moldura e imerso num copo com um líquido não solvente (glicerina ou água, dependendo se se espera um ponto de amolecimento maior ou menor, respetivamente) (**Figura 19 - B**). Após isso, o equipamento aumenta a temperatura em 5 °C/min até atingir a temperatura de deformação da amostra, ou seja, quando a esfera atinge a placa metálica, correspondendo ao seu ponto de amolecimento (**Figura 19 - C**)[53].

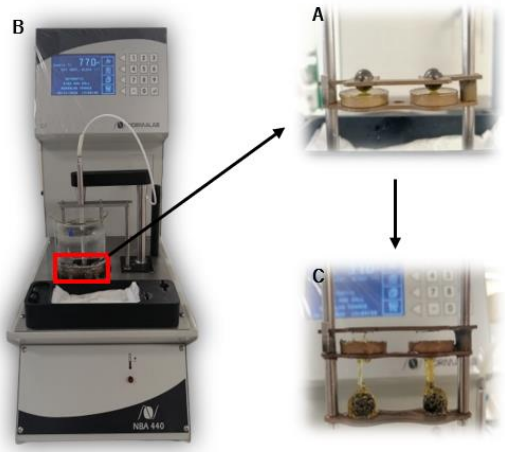


Figura 19 - Equipamento utilizado para determinar o ponto de amolecimento, equipamento Normalab NBA440. **A** corresponde ao início do ensaio e **C** corresponde ao fim do ensaio.

2.6.3. Cor

A determinação da cor de líquidos transparentes é realizada por um procedimento interno adaptado da norma ASTM D1544[54].

A avaliação da cor de líquidos transparentes é feita por comparação com padrões de referência numerados de 1 a 18 de acordo com a escala de Gardner, onde Gardner corresponde a uma unidade de medida[54]. Neste método, é determinada cor de amostras líquidas de produtos ou soluções de resina, incluindo colofónia e os seus derivados, cuja tonalidade varia entre o amarelo-claro e castanho[54]. A **Figura 20** mostra o equipamento utilizado para a determinação da cor de uma amostra em comparação com os padrões também mostrados na mesma figura.

A preparação da amostra consiste em misturar tolueno com a amostra de resina, (50:50), num tubo de ensaio para que se dissolva completamente. Em seguida, é colocado no comparómetro e é realizada a análise da cor. A cor do Gardner é aquela que faz referência ao número padrão que mais se assemelha a amostra[54].



Figura 20 - Equipamento utilizado para determinar a cor de um produto por comparação com os padrões também mostrados na mesma figura.

2.6.4. Ponto de nuvem

O ponto de nuvem ou ponto de turvação é uma análise que determina a temperatura na qual a mistura homogénea de resina e um terminado solvente inicia a sua precipitação, causando a turbidez da amostra[55].

Para determinar o ponto nuvem é utilizado um procedimento interno adaptado da norma ASTM D6038. O procedimento de teste padrão para determinar o ponto de turvação de resinas naturais ou sintéticas é o seguinte: 20 % de resina e 80 % de solvente são pesados num tubo de ensaio de vidro no qual um agitador magnético é inserido. Sob condições controladas de aquecimento e agitação, a amostra

é aquecida até 230 °C e permanece nesta temperatura por 2 minutos, durante os quais a resina é completamente dissolvida. Esta solução nítida e homogénea é então arrefecida até que a temperatura do ponto nuvem seja atingida. O resultado é mostrado arredondado para a décima de grau mais próximo no software do equipamento[55].

Na **Figura 21** é possível observar um exemplo de resultado da determinação de ponto de nuvem.



Figura 21 – Exemplo de resultado experimental de determinação de ponto de nuvem e respetiva legenda.

2.6.5. Índice de acidez

O índice de acidez de uma resina é expresso como a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os grupos ácidos livres num grama de amostra. Esta análise refere-se ao número de grupos ácido livres no produto final. Um número reduzido de funções ácido geralmente corresponde a um produto esterificado[56].

Para determinar o índice de acidez é usado um método interno adaptado da norma ASTM D465. É realizada uma titulação ácido-base usando fenolftaleína como indicador. Para a titulação, são dissolvidos numa solução de tolueno/etanol (1:1) previamente neutralizada, cerca de 2 g de amostra (dependendo do índice de acidez que se espera, ou seja, se esperarmos um índice de acidez alto pesa-se menos resina), e titulada com solução alcoólica de KOH, com concentração de aproximadamente 0,1 N, quando se observa a mudança de cor do indicador (fenolftaleína) para cor-de-rosa, a titulação está concluída. A **Figura 22** mostra a equação da reação química que ocorre durante a titulação[56].

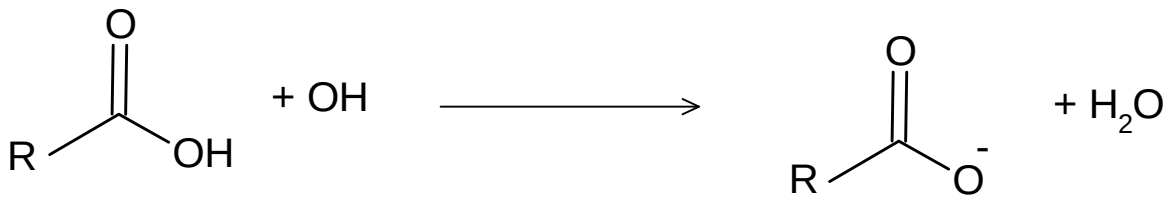


Figura 22 – Reação ácido-base que ocorre durante a titulação de uma amostra de derivado de resina com solução alcoólica de KOH.

2.7. Índice de hidroxilo (I_{OH})

A determinação do índice de hidroxilo de resinas naturais tem como objetivo principal a caracterização da eficiência da síntese de polímeros e o controlo da qualidade de matérias-primas como polióis, óleos vegetais, poliuretanos e resinas com grupos hidroxilo livres. O índice de hidroxilo (I_{OH}) é dado pela quantidade de hidróxido de potássio (KOH), expressa em miligramas, necessário para neutralizar o ácido formado pela acetilação dos grupos hidroxilo presentes num grama de amostra[57].

Existem vários métodos para quantificação de grupos hidroxilos livres, como procedimentos normalizados (métodos espetroscópicos ou derivatização), ou fruto de investigação[58].

As determinações espetroscópicas têm como base a espetroscopia de infravermelho ou de ressonância magnética nuclear. Requerem equipamentos caros, técnicos especializados e padrões certificados para correlacionar os espetros da amostra com a concentração de hidroxilo usando abordagens de calibração multivariadas. Na análise de ressonância magnética nuclear, a sobreposição de deslocamentos químicos pode dificultar a integração e, assim, fornecer valores imprecisos[58]. Ao usar a espetroscopia de infravermelho, as regiões de deformação da banda O–H podem-se sobrepor a outros sinais, como os dos grupos C–H e N–H, o que causa incerteza na medição da banda selecionada[59].

Os métodos de derivatização são baseados da derivatização dos grupos hidroxilo com excesso de anidrido, mais frequentemente anidrido acético ou ftálico, na presença de bases de amina, ácidos (orgânicos ou minerais) ou óxidos de metais de transição como catalisadores[3,60]. Na **Figura 23** é apresentado um exemplo de mecanismo de reação entre o anidrido maleico e um álcool na presença do catalisador trietilamina[61]. Após a reação do anidrido maleico com o álcool, os grupos COOH são determinados por titulação. O anidrido maleico em excesso, é hidrolisado ao ser titulado com a **solução aquosa** padronizada de KOH, gerando o ácido maleico (**Figura 24**). Como o ácido maleico apresenta grupos COOH é também realizado um branco de modo a calcular os grupos COOH que não reagiram. O I_{OH} é calculado a partir da diferença entre os volumes da solução básica padronizada utilizada para titular o branco e a amostra[58].

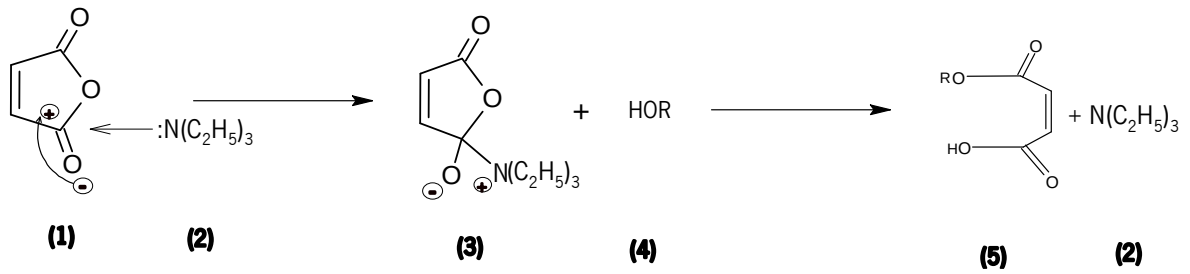


Figura 23 – Exemplo do mecanismo de reação química entre o anidrido maleico e um álcool em presença do catalisador trietilamina. **(1)** – anidrido maleico, **(2)** – trietilamina, **(3)** - intermediário tetragonal zwitteriónico, **(4)** – álcool, **(5)** – ácido resultante.Adaptado[61].

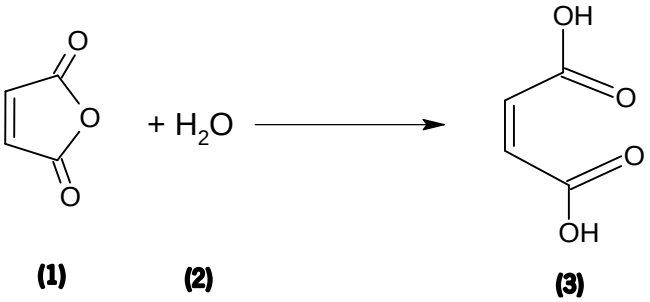


Figura 24 – Reação de hidrólise do anidrido maleico. **(1)** – anidrido maleico, **(2)** – água e **(3)** – ácido maleico. Adaptado[62].

A acidez da amostra pode alterar o valor de I_{OH} determinado ao consumir mais titulante, pelo que geralmente é necessário corrigir o valor obtido[3].

Neste trabalho pretende-se desenvolver e otimizar um método de determinação de grupos hidroxilo livres em resinas naturais para auxiliar no desenvolvimento de novos produtos, bem como no controlo da qualidade dos produtos. O método desenvolvido para essa determinação é um método baseado na reação entre os grupos OH do éster de glicerina com o anidrido maleico, seguido de uma titulação volumétrica, utilizando uma solução aquosa de KOH como titulante.

Seguidamente serão apresentadas e descritas algumas das normas existentes na literatura para a determinação do índice de hidroxilo. Na literatura não existe nenhum método normativo para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais.

2.7.1. Métodos normativos disponíveis para a determinação do I_{OH}

O método mais divulgado para a determinação do I_{OH} é baseado na norma ASTM D1957-86:2001[63]. Este método quantifica os grupos de hidroxilo livres do óleo de rícino, óleo de rícino desidratado e derivados. Também pode ser usado para outros produtos gordos, como álcoois gordos, mono e diglicerídeos e ácido ricinoléico[64].

A determinação do índice de hidroxilo baseia-se na derivatização dos grupos hidroxilo na presença de excesso de anidrido ftálico e piridina e de um produto com grupos hidroxilo, como o álcool. Em seguida ocorre a hidrólise do excesso de anidrido ftálico em ácido ftálico, que é determinado através de uma titulação com uma solução básica, como KOH ou NaOH. O papel principal da piridina é solubilizar o anidrido ftálico e promover a reação de esterificação através da formação do complexo líquido piridina-anidrido ftálico, o que aumenta a velocidade de ftalação e limita a hidrólise do ftalato formado[64].

Este procedimento apresenta várias desvantagens[3,65,66], como:

- → A alta toxicidade da piridina, que pode causar danos à saúde humana e ao meio ambiente;
- → A piridina é incapaz de dissolver alguns analitos;
- → Determinação pouco precisa para baixos níveis de hidroxilo livre;
- → Análise demorada (tempo de refluxo > 1hora).

A alta toxicidade da piridina levou a que esta norma fosse descontinuada em 2007[64].

As normas DIN EN ISO 4629-1:2016 e DIN EN ISO 4629-2:2016 são normas disponíveis na literatura para a determinação de índice de hidroxilo em ligantes para tintas e vernizes, baseadas na acetilação (com anidrido acético) dos grupos hidroxilos, onde após hidrólise do produto intermédio, o ácido acético remanescente é titulado com uma solução alcoólica de KOH[67,68].

O método volumétrico sem o uso de um catalisador, descrito na norma ISO 4629-1:2016, especifica um método titulométrico para determinar os grupos hidroxilo livres em ligantes e soluções de ligantes para tintas e vernizes. Os grupos hidroxilo podem estar presentes como álcoois poli-hídricos, ésteres parciais, grupos terminais de poliéster ou ácidos gordos hidroxilados. Este método não é aplicável a resinas que contêm grupos hidroxilo e grupos epóxi, porque o último também será incluído no resultado. Além disso, o método não é aplicável à nitrocelulose ou às resinas fenólicas. No caso de soluções de ligante, apenas o valor de hidroxilo do ligante deve ser determinado, a possibilidade de outros constituintes da solução do ligante poderem conter grupos hidroxilo deve ser levada em consideração[67].

O método titulométrico usando um catalisador, descrito na norma ISO 4629-2:2016, especifica um método para determinar o índice de hidroxilo de resinas, ligantes para tintas e vernizes, álcoois primários, glicóis e gorduras. Dependendo do caso pode ser aplicado a ácidos hidrocarboxílicos, grupos

hidroxilo fenólicos, polióis como trimetilpropano e substâncias contendo grupos aromáticos ativados por acilação de Friedel-Crafts. Nas condições certas, o método também é aplicável para determinar o valor de hidroxilo do óleo de rícino e seus derivados[68].

Os procedimentos descritos nas duas normas anteriores apresentam como vantagens o facto de não requererem preparação da amostra e por isso poderem ser totalmente automatizadas. Além disso, para determinar o índice de grupos hidroxilo é usado um sistema titulométrico totalmente automático que pode ser usado em várias amostras industriais, minimizando assim os solventes tóxicos. No entanto este método também apresenta limitações, como o facto de ser um método demorado, a análise demora cerca de 40 minutos, e o facto de se manusear reagentes tóxicos, como o anidrido acético[69].

Por último, outra norma disponível é a ASTM E 1899, baseada na reação de grupos hidroxilo primários e secundários com excesso de isocianato de p-toluenossulfonila (TSI)[3,70].

Este método quantifica os grupos hidroxilo ligados a átomos de carbono primários e secundários em compostos alifáticos, cíclicos e fenóis. Não é adequado para a determinação de grupos hidroxilo ligados a átomos de carbono terciários. Este pode ser aplicado em poliacetais, materiais sensíveis à temperatura, polióis poliméricos de alto teor de sólidos e polióis rígidos[71].

De acordo com Manser, et al, o grupo hidroxilo reage com excesso de TSI, formando ácido carbâmico. É adicionada água para converter o isocianato que não reagiu em sulfonamida, seguido por titulação potenciométrica direta do ácido carbâmico com hidróxido de tetrabutilamónio em meio não aquoso[70].

Atualmente, esta norma é recomendada para produtos refinados neutros. No entanto foi aplicada com sucesso a algumas amostras em processo que contêm um excesso de espécies ácidas. Deve ser realizada uma validação adequada para mostrar que a espécie ácida não interfere ou que a interferência da espécie ácida foi evitada[71].

Este método tem as seguintes vantagens sobre outros métodos: é rápido (10 min), não utiliza piridina, pode ser realizado à temperatura ambiente, não é necessária grande quantidade de amostra, e pode ser aplicado em amostras com I_{OH} extremamente baixos (<1). Porém, este método também possui muitos interferentes, por exemplo, altos níveis de água na amostra podem interferir no gasto de reagente, a solubilidade do analito pode afetar o desempenho do método, entre outros[70].

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3. Parte experimental

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar um procedimento para determinar o índice de hidroxilo de uma resina.

Neste capítulo, serão descritos os reagentes e equipamentos utilizados ao longo do trabalho experimental, o princípio dos métodos estudados, os procedimentos experimentais testados durante o desenvolvimento desta dissertação, assim como o esquema da montagem utilizada.

3.1. Reagentes

Na **Tabela 2** estão apresentados os reagentes utilizados nos ensaios realizados para o desenvolvimento do método.

Tabela 2 - Reagentes utilizados no trabalho e respetivas características.

Reagente	Fórmula química	Massa molar (g/mol)	Pureza (%)	Produtor
Acetona	C_3H_6O	58,1	99,8	Fisher Chemical
Anidrido acético	$C_4H_6O_3$	102	99,0	Alfa Aesar
Anidrido ftálico	$C_8H_4O_3$	148	99,0	Brenntag
Anidrido maleico	$C_4H_2O_3$	98,1	-	Qixiang Tengda
Azul de bromofenol	$C_{19}H_{10}Br_4O_5S$	670	-	Panreac Química
Butanol	$C_4H_{10}O$	74,1	99,5	Chem-Lab NV
Dimetilcarbonato	$C_3H_6O_3$	90,1	-	Quimidroga
Etanol	C_2H_5OH	46,1	96,0	Valente & Ribeiro
Fenolftaleína	$C_{20}H_{14}O_4$	318	98,0	LabKem
Hidróxido de potássio	KOH	56,1	86,8	Fisher Chemical
Iodeto de potássio	KI	166	99,5	Chem-Lab NV
Resina de baixo índice de hidroxilo	-	-	-	Eurochemicals Pine Rosins
Resina de baixo índice de hidroxilo	-	-	-	Eurochemicals Pine Rosins
Synperonic™ PE/F 108	-	-	-	Croda
Trietilamina	$C_6H_{15}N$	101	99,5	Fisher Chemical
Trietilenoglicol	$C_6H_{14}O_4$	150	-	Quimidroga
Tetra-hidrofurano	C_4H_8O	72,1	99,8	Fisher Chemical
Xileno	C_8H_{10}	106	99,9	Fisher Chemical

3.2. Equipamento

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão presentes na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Equipamento utilizado no trabalho e respetivas características.

Equipamento	Marca	Modelo	Incerteza
Balança analítica	Mettler Toledo	AB 204 – S	± 0,0001 g
Medidor de pH	HANNA instruments	edge	± 0,01 pH
Elétrodo de vidro	HANNA instruments	HI11310	-
Placa de aquecimento com agitação	VELP Scientifica	AREC	-
Placa de aquecimento com agitação	LBX Instruments	H20SQC series	-

3.3. Método desenvolvido para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais

3.3.1. Princípio do método

O método desenvolvido na Eurochemicals para a determinação do índice de hidroxilo é baseado na reação entre o anidrido maleico e os grupos hidroxilo da resina (éster da glicerina). O anidrido maleico é um dos reagentes mais reativos quando em contacto com grupos hidroxilo, por isso, este foi o reagente utilizado para o desenvolvimento deste método[61].

A temperaturas elevadas ocorre a abertura do anel do anidrido maleico, reação com o grupo OH da resina e esterificação dos grupos hidroxilo livres da resina Na **Figura 25** é apresentada o esquema desta reação. Após a reação, os grupos ácidos são determinados por titulação. O anidrido maleico em excesso, é hidrolisado ao ser titulado com a **solução aquosa** padronizada de KOH, gerando o ácido maleico (**Figura 24** da **secção 2.7**). O ácido maleico apresenta grupos COOH, por isso é realizado um branco de modo a calcular os grupos COOH que não reagiram.

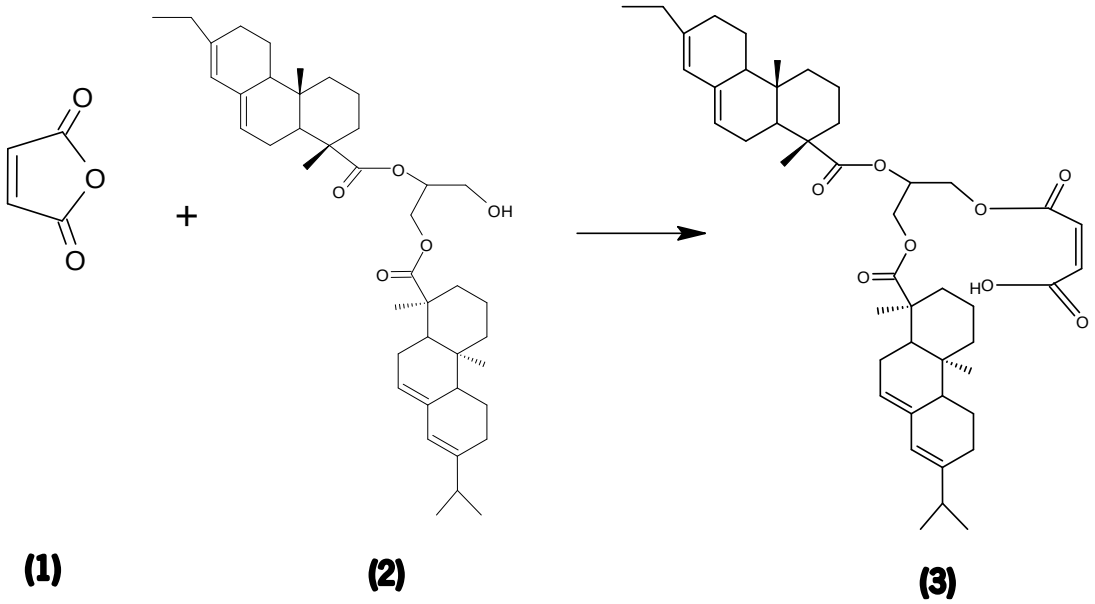


Figura 25 - Esquema da reação que ocorre entre o anidrido maleico e o éster de glicerina; **1 –** anidrido maleico, **2 –** éster de glicerina (resina), **3-** Ácido resultante. Adaptado[61].

Uma vez que o valor dos grupos carboxílicos formados é igual ao valor dos grupos hidroxilo presentes nos derivados de colofónia, é possível determinar o índice de hidroxilo a partir da diferença entre os volumes da solução básica padronizada utilizada para titular o branco e a amostra (**Equação 1**)[3,61].

Uma das reações secundárias que pode ocorrer é a reação de Diels-Alder entre os ácidos resínicos e o anidrido maleico, que iria consumir também anidrido maleico e assim alterar o índice de hidroxilo determinado.

O índice de hidroxilo da resina, $\mathrm{I_{OH}}$, é calculado utilizando a **Equação 1**[3]:

$$\mathrm{I_{OH}} = \frac{(\mathrm{B} - \mathrm{A}) \times \mathrm{N_{KOH}} \times \mathrm{M_{KOH}}}{\mathrm{m_{resina}}} + \mathrm{IA_{resina}} \qquad (1)$$

Onde B e A correspondem ao volume da solução de KOH gasto na titulação do branco (anidrido maleico) e da amostra, em mL, respetivamente; $\mathrm{N_{KOH}}$ corresponde à concentração da solução de KOH usada nas titulações, em normalidade, $\mathrm{M_{KOH}}$ corresponde à massa molecular do KOH, em g/mol, $\mathrm{m_{resina}}$ corresponde à massa de resina utilizada no ensaio, em g e $\mathrm{IA_{resina}}$ corresponde ao índice de acidez da resina, em mg KOH/g.

Como solvente foi usado o tetra-hidrofurano (THF), visto que não reage com o anidrido maleico. O facto de ser um solvente apolar faz com que consiga dissolver facilmente a resina[72,73]. De modo a minimizar as perdas por possível evaporação do anidrido maleico é adicionado THF no início da reação.

3.3.2. Procedimentos

De modo a estabelecer um método para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais foram estudados dois procedimentos, designados neste trabalho de **Procedimento 1** e **Procedimento 2**. Os dois procedimentos diferem no facto de no **Procedimento 1** ser necessário realizar refluxo e utilizar catalisador (trietilamina), enquanto no **Procedimento 2** isso não é necessário. Foram variados os solventes, reagentes de derivatização (anidridos), alterando as suas quantidades, entre outras condições experimentais estudadas. Seguidamente encontram-se descritos os procedimentos testados para a determinação de índice de hidroxilo em resinas naturais. Foram obtidos melhores resultados com o **Procedimento 2**, sendo este o procedimento que foi validado e otimizado neste trabalho.

- **Procedimento 1**

1. Pesar 20 g de resina na balança analítica, adicionar x g de anidrido e 0,1 g de dispersante;
2. Adicionar 20 mL de solvente e aguardar até solubilização;
3. Adicionar 0,120 mL de trietilamina (catalisador);
4. Colocar a mistura sob refluxo durante 45 minutos, em agitação e temperatura controlada;
5. Após o refluxo, aguardar que a solução fique à temperatura ambiente, adicionar x mL de água destilada e agitar durante cerca de 15 minutos;
6. Titular a mistura com solução padrão de KOH de concentração 0,5 N. A solução padrão de KOH é sempre padronizada com solução padrão de H_2SO_4 de concentração de 0,100 N quando preparada.
7. É efetuado um ensaio em branco em que é realizado todo o procedimento anterior sem adição de resina.

Onde x corresponde às diferentes massas/volumes que foram testadas. Os anidridos estudados foram o anidrido maleico, o anidrido ftálico e o anidrido acético e os solventes utilizados foram o xileno, o dimetilcarbonato, e o tetra-hidrofurano.

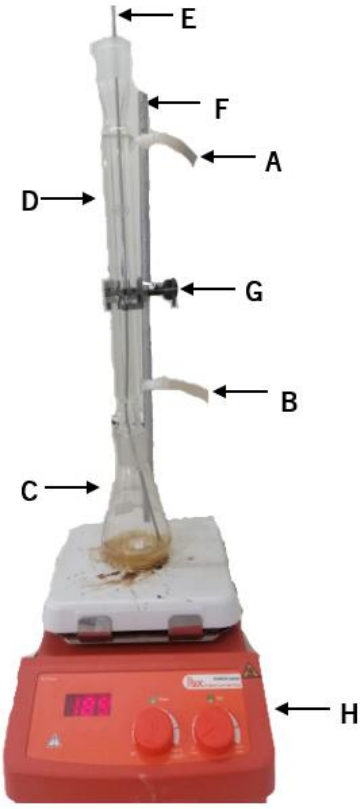
O índice de hidroxilo é determinado utilizando a **Equação 1** da **secção 3.3.1**.

- **Procedimento 2**

1. Pesar 20 g de resina numa balança analítica, colocar num erlenmeyer com agitador magnético, sonda de temperatura e condensador e ligar o aquecimento. Na **Figura 26** pode ser observada uma fotografia da montagem utilizada;
2. Ligar o agitador magnético quando a resina estiver fundida e deixar a temperatura subir até cerca de 150 °C;
3. Adicionar y^* g de anidrido maleico.
4. Pesar 10 g de tetra-hidrofurano (THF).
5. Adicionar cerca de 2 mL de THF (pelo condensador), de modo a não haver perdas de anidrido maleico. Deixar em agitação durante 30 minutos a cerca de 150 °C;
6. No final da reação resina/anidrido maleico (com o material ainda a 150°C), deve-se desligar o aquecimento, mantendo a agitação e introduzir lentamente o restante THF pelo condensador - de maneira que não saiam vapores de THF e desse modo não haja perdas. Deixar arrefecer até atingir a temperatura ambiente.
7. Retirar uma pequena subamostra ** do material, pesar na balança analítica, e dissolver em 10 mL de THF.
8. Titular usando uma solução **aquosa** de KOH padronizada (de concentração 0,5 N) e com indicador a fenolftaleína, até observar a mudança de cor de amarelo para cor-de-rosa. Sempre que é preparada uma solução aquosa de KOH esta é padronizada com uma solução de ácido sulfúrico de concentração de 0,1 N.
9. É também realizado um ensaio em branco, para isso pesa-se rigorosamente cerca de 1 g de anidrido maleico, dissolve-se em 10 mL de THF e titula-se com a solução aquosa de KOH de concentração 0,5 N.

* Onde y corresponde à massa de anidrido maleico utilizada, que varia de acordo com as características da resina em análise. Para uma resina de baixo índice de hidroxilo pesa-se 5 g enquanto para uma de alto índice de hidroxilo se pesa 14 g.

** Amostra corresponde à junção da resina com anidrido maleico e tetra-hidrofurano.



Legenda:

A – Entrada de água;

B – Saída de água;

C – Erlenmeyer;

D – Condensador;

E – Sonda de temperatura;

F – Suporte;

G – Garra;

H – Placa de aquecimento e de agitação.

Figura 26 - – Fotografia da montagem do procedimento experimental utilizado para fazer o refluxo.

3.3.3. Determinação do índice de hidroxilo teórico da resina

O índice de hidroxilo teórico de uma resina depende muito do tipo de resina, embora não haja um índice na literatura, através de informação prévia fornecida pela empresa é possível fazer uma estimativa do seu valor através da **Equação 2**.

$$I_{OH\ da\ resina} = \frac{\left(\left(\frac{G}{M_{glicerina}} \times 3\right) - \left(\frac{C \times (IA_{colofónia} - IA_{resina})}{M_{KOH}}\right)\right) \times M_{KOH}}{100} \qquad (2)$$

Onde G corresponde à percentagem de glicerina adicionada para a reação da resina, $M_{glicerina}$ corresponde à massa molar de glicerina em g/mol, C corresponde à percentagem de colofónia da resina, $IA_{colofónia}$ corresponde ao índice de acidez da colofónia (160 mg KOH/g), IA_{resina} corresponde ao índice de acidez da resina (10 mg KOH/g) e M_{KOH} corresponde à massa molar do hidróxido de potássio em mg/mol.

3.3.4. Determinação da massa de anidrido maleico

A massa de anidrido maleico a ser pesada depende da resina (ou analito) em estudo. Uma resina com maior quantidade de grupos hidroxilo livres, precisará de uma maior quantidade de anidrido maleico para ocorrer reação completa.

A massa de anidrido maleico necessária para realizar o procedimento de determinação de índice de hidroxilo é calculada através da **Equação 3**.

$$m_{maleico} = \frac{m_X \times IOH_X}{M_{KOH}} \times M_{maleico} \qquad (3)$$

Onde m_X corresponde à massa de analito em estudo, IOH_X corresponde ao índice de hidroxilo do analito em estudo que pode ser calculado pela **Equação 2**, M_{KOH} corresponde à massa molar do hidróxido de potássio e $M_{maleico}$ corresponde à massa molar do anidrido maleico.

Capítulo 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4. Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados com os dois procedimentos testados neste trabalho para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais, designados como **Procedimento 1** e **Procedimento 2.** Serão analisadas e discutidas detalhadamente as variações das condições experimentais efetuadas para otimizar o método de determinação do índice de hidroxilo utilizando o **Procedimento 2**.

4.1. Método baseado no Procedimento 1

Para determinar o índice de hidroxilo em resinas naturais foi testado um primeiro procedimento (**Procedimento 1**) baseado na derivatização dos grupos hidroxilo da resina com um excesso de anidrido maleico (ou anidrido ftálico, ou anidrido acético), na presença de um catalisador, trietilamina, sob refluxo[3,60]. Após a reação do anidrido maleico com a resina, os grupos ácidos são determinados por titulação. O anidrido maleico em excesso, é hidrolisado ao ser titulado com a **solução aquosa** padronizada de KOH, gerando o ácido maleico (**Figura 24, secção 2.7**). Como o ácido maleico apresenta grupos COOH é também realizado um branco de modo a calcular os grupos COOH que não reagiram. O I_{OH} é calculado a partir da diferença entre os volumes da solução básica padronizada utilizada para titular o branco e a amostra[58]. Este método é baseado na reação apresentada na **Figura 23** (**Secção 2.7**).

Para avaliar este procedimento foram variados mais de 20 parâmetros experimentais. Alguns dos parâmetros estudados para o desenvolvimento do método para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais foram:

- Tempos de refluxo (30, 45 e 60 minutos);
- Massa de resina (1, 2, 5 e 7 g);
- Massa do anidrido maleico (0,5 e 1 g);
- Adição de trietilamina, que atua como catalisador. Realizou-se o procedimento sem e com adição de trietilamina, antes e depois do refluxo;
- Solvente (xileno, dimetilcarbonato e tetra-hidrofurano);
- Reagente de derivatização (anidrido maleico, anidrido ftálico e anidrido acético);
- Adição de acetona (antes e depois do refluxo);
- Adição de água destilada (antes e depois do refluxo);
- Indicador utilizado na titulação (azul de bromofenol e fenolftaleína);

- Substituição da solução de KOH aquosa por uma solução alcoólica de KOH;
- Adição de dispersante (antes e depois do refluxo);
- Titulação potenciométrica em alternativa ao indicador.

Realizaram-se cerca de 270 ensaios, excluindo os brancos.

Para o **Procedimento 1** os resultados obtidos não foram satisfatórios, ocorrendo vários problemas como:

1. Os resultados obtidos em réplicas dos ensaios não são concordantes, não se observando repetibilidade nos resultados;
2. Não há variação no volume de titulante consumido na titulação quando se varia a massa de resina utilizada no ensaio;
3. Em alguns ensaios o volume de titulante gasto no ensaio com o branco é idêntico ao volume gasto na titulação da amostra.

Adicionalmente verificou-se que o I_{OH} obtido com este método não se aproxima do valor do I_{OH} esperado.

O método de determinação do índice de hidroxilo baseado no **Procedimento 1** apresenta outras desvantagens, como: o tempo de refluxo demorado, a formação de duas fases e de precipitado durante a titulação, e a dificuldade na observação da mudança de cor no indicador (como é possível observar na fotografia da **Figura 27**). Sendo assim, este procedimento foi abandonado e estudou-se e otimizou-se o **Procedimento 2** que será descrito na próxima secção.

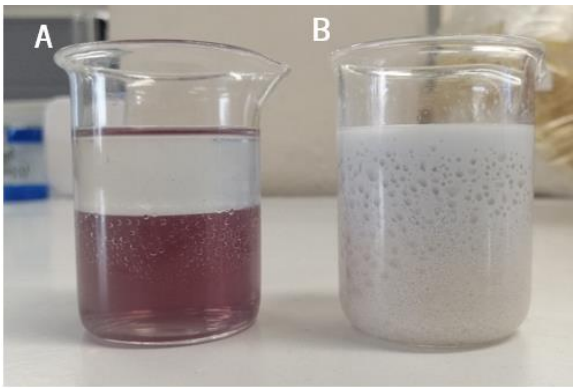


Figura 27 - Ensaios relativos à titulação com o indicador de azul de bromofenol (**Procedimento 1**). **A** corresponde ao branco (anidrido maleico) após a titulação com solução de KOH e **B** corresponde à amostra após a titulação, onde se observa uma pequena alteração da cor da solução para azul ténue na parte superior do copo.

4.2. Desenvolvimento e otimização do método baseado no Procedimento 2

Foi desenvolvido o método, para a determinação do índice de hidroxilo (I_{OH}) em resinas naturais, utilizando o **Procedimento 2** descrito na parte experimental (**Secção 3.3.2**).

Este método baseia-se na reação entre o anidrido maleico e a resina (apresentada na **Figura 26** da **Secção 3.3.1**). A temperaturas elevadas ocorre a abertura do anel do anidrido maleico e a reação com o grupo OH da resina (reação de esterificação). A reação é semelhante à reação que ocorre no método descrito no **Procedimento 1**, no entanto, neste procedimento não é usado refluxo ou catalisador. A determinação do índice de hidroxilo, ocorre através de uma volumetria ácido-base usando uma solução padrão de KOH, como titulante e a fenolftaleína como indicador, havendo uma mudança de cor de amarelo para cor-de-rosa (**Figura 28**).

Para a otimização deste procedimento (**Secção 3.3.2**) foram estudados vários parâmetros experimentais, nomeadamente: temperatura do ensaio, tempo de reação, massa de amostra e ensaios na presença de iodeto de potássio (KI) utilizado como catalisador. O método foi otimizado para duas resinas, dois ésteres de glicerina, (uma de baixo índice de hidroxilo e outra de alto índice de hidroxilo) Para verificar o método foram realizados ensaios com adição de butanol e ensaios com trietilenoglicol (TEG).

A repetibilidade e a precisão intermédia do método foram avaliadas nas duas resinas estudadas. Nas secções seguintes do presente capítulo serão apresentados e discutidos detalhadamente os ensaios realizados para estabelecimento das condições experimentais do método. Os resultados obtidos nos diferentes ensaios são apresentados nos **Anexos**.



Figura 28 - Ensaio de uma amostra antes e depois de titulada, da esquerda para a direita depois de realizado o **Procedimento 2**.

4.2.1. Ensaio em branco

O ensaio em branco é um ensaio em que é realizado todo o procedimento, mas sem adição de resina de modo a obter o volume de solução de KOH gasto na titulação dos grupos COOH livres do ácido maleico formado pela hidrólise do anidrido maleico. Foram realizados vários ensaios variando as massas entre 0,1 e 3 g de anidrido maleico. Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A2** (**Anexos 2**).

O IA do anidrido maleico é calculado utilizando a **Equação 4**.

$$IA_{\text{anidrido maleico}} = \frac{B \times N_{KOH} \times M_{KOH}}{m_{\text{anidrido maleico}}} \qquad (4)$$

Onde, B corresponde ao volume de KOH gasto na titulação do branco, N_{KOH} corresponde à concentração da solução de KOH usada na titulação; M_{KOH} corresponde à massa molecular do KOH e $m_{\text{anidrido maleico}}$ corresponde à massa de anidrido maleico.

Na **Tabela 4** é possível observar os valores de índice de acidez médio ($IA_{\text{anidrido maleico}}$) obtidos para os ensaios realizado com as diferentes massas testadas ($m_{\text{anidrido maleico}}$), com o respetivo desvio padrão. Para cada massa de anidrido maleico estudada foram realizados entre 1 a 7 ensaios.

Tabela 4 - Valores médios do índice de acidez do anidrido maleico ($\mathbf{IA_{anidrido\ maléico}}$) obtidos para ensaios realizados utilizando massas diferentes deste composto e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e respetivos desvios padrão.

$\mathbf{m_{anidrido\ maléico}}$ (g)	B (mL)	$\mathbf{IA_{anidrido\ maléico}}$ (mg KOH/g)
0,1024 ± 0,0004	3,925± 0,035	1094,5 ± 3,8
0,3040 ± 0,0090	11,66 ± 0,36	1095,9 ± 6,9
0,5009 ± 0,0006	19,525± 0,035	1113,2 ± 0,6
1,018 ± 0,029	39,9 ± 1,0	1121,1 ± 1,8
2,012	78,9	1120,7
3,005	118,0	1120,7

Os índices de acidez presentes na **Tabela 4** foram obtidos em vários dias consecutivos, observando-se que os valores médios do índice de acidez aumentam com o aumento das massas de anidrido maleico, mantendo-se constante para massas superiores a 1 g. Na **Figura 29** é apresentado o gráfico do índice de acidez do anidrido maleico obtido em função da massa de anidrido maleico utilizada em cada ensaio.

O anidrido maleico apresenta um índice de acidez (IA) teórico de 1149 mg KOH em 1 g de amostra, para o calcular utiliza-se a **Equação 5**.

$$\mathrm{IA_{teórico}} = \frac{1\ \mathrm{g}}{\frac{\mathrm{M_X}}{\mathrm{b}}} \times\ \mathrm{M_{KOH}} \qquad (5)$$

Onde $\mathrm{M_X}$ corresponde a massa molar do analito em estudo, $\mathrm{M_{KOH}}$ corresponde a massa molar de KOH, e b corresponde ao número de ligações possíveis de ocorrer no anidrido maleico com os grupos OH.

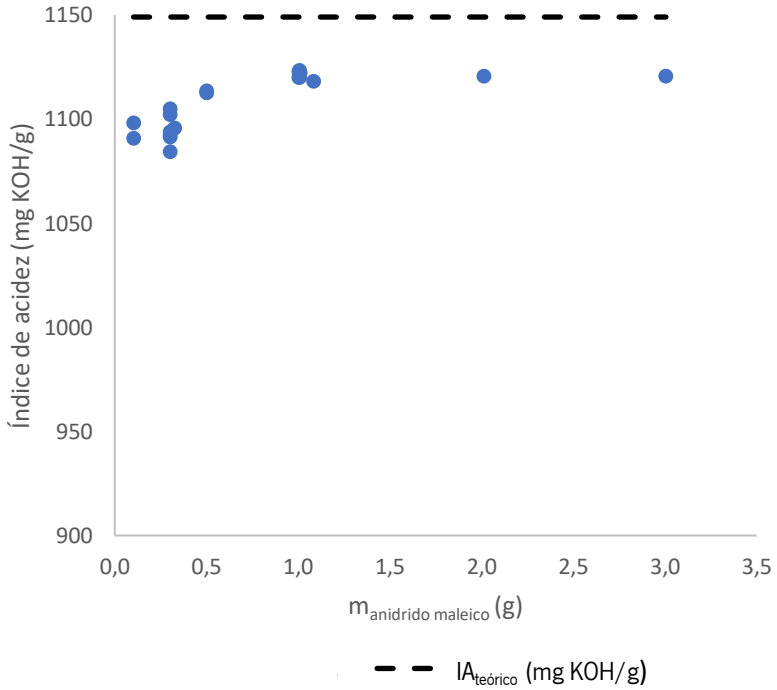


Figura 29 - Representação gráfica do índice de acidez do anidrido maleico (mg KOH/g) determinado em função da massa de anidrido maleico utilizada no ensaio (em g), com indicação do índice de acidez teórico do anidrido maleico (1149 mg KOH/g).

Analisando os resultados da **Figura 29** é possível observar que os índices de acidez médios do anidrido maleico obtidos nos diferentes ensaios são ligeiramente inferiores ao $IA_{teórico}$ (1149 mg KOH/g), sendo o desvio de 2,4 %. Esta diferença pode ser atribuída ao facto de para pesar pequenas quantidades de anidrido maleico ser necessário reduzi-lo a pó e como este tem uma alta capacidade higroscópico quando em locais húmidos, pequenas massas de anidrido maleico apresentam um maior erro[74].

Com base nos resultados obtidos, optou-se por utilizar 1 g de anidrido maleico nos ensaios em branco, pois a partir desta massa o valor de índice de acidez mantém-se constante e é mais próximo do teórico.

4.2.2. Resina de baixo índice de hidroxilo

A resina de baixo índice de hidroxilo é uma resina que apresenta uma baixa percentagem de glicerina, possuindo assim poucos grupos hidroxilos livres.

Utilizando a **Equação 3** (**secção 3.3.4.**) foi determinada a quantidade de anidrido maleico a utilizar nos ensaios. Assim, para 20 g da resina de baixo índice de hidroxilo é necessário utilizar 1,2 g de anidrido maleico.

O $I_{OH\ teórico}$ desta resina foi determinado pela **Equação 2** (**secção 3.3.3.**) e é de 31 mg KOH/g.

Foi sempre calculado o índice de acidez da resina (IA_{resina}) pois esta apresenta grupos ácido que também são titulados, logo a sua contribuição tem de ser subtraída quando se determina o índice de hidroxilo. Este foi obtido utilizando o procedimento do índice de acidez descrito na **secção 2.6.5.** e é de 8,40 mg KOH/g.

Foram estudados os seguintes parâmetros experimentais: temperatura e tempo de reação, massa da amostra (resina + anidrido maleico + THF) e massa da resina. Foram também utilizados diferentes lotes de resina.

Os resultados obtidos em todas as condições experimentais testadas estão apresentados no **Anexo 3**. Exceto quando indicado o contrário, os ensaios foram realizados com 20 g de resina e 5 g de anidrido maleico, de modo a haver anidrido maleico em excesso.

O índice de hidroxilo da resina é calculado através da **Equação 1** (**secção 3.3.1**).

i. Estudo da temperatura e tempo de reação

Um dos primeiros estudos que foram realizados para o desenvolvimento do método foi a otimização da temperatura e do tempo de reação entre a resina e o anidrido maleico. Esta reação dá-se a temperaturas elevadas, sendo importante estudar o efeito da temperatura na extensão da reação. O tempo de reação é outro parâmetro relevante a estudar, de modo a estabelecer qual a tempo ótimo para ocorrer a reação completa entre a resina e o anidrido maleico.

Foram realizados ensaios a 140, 150 e 170 °C durante 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Na **Tabela 5** estão apresentados os valores médios dos índices de hidroxilo (I_{OH}) com o respetivo desvio padrão, para as diferentes temperaturas e tempos de reação testadas. Os resultados obtidos para este ensaio encontram-se na **Tabela A3** do **Anexo 3**.

Tabela 5 - Valores médios dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) e respetivos desvios padrão obtidos nos ensaios para a otimização da temperatura (°C) e do tempo de reação (min) utilizando 20 g de resina de baixo índice de hidroxilo.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
140,0	20	15,4 ± 2,0
	30	15,1 ± 1,9
	45	25,6 ± 3,2
	60	27,3 ± 1,9
	90	32,77 ± 0,41
	120	39,2 ± 1,4
150,0	20	20,9 ± 1,7
	30	22,0 ± 1,9
	45	29,5 ± 1,1
	60	34,8 ± 1,2
170,0	20	29,8 ± 1,6
	30	40,7 ± 1,4
	45	43,5 ± 1,2
	60	46,6 ± 1,4
	90	56,3 ± 3,7
	120	62,9 ± 1,1

Para facilitar a análise dos resultados foi traçado um gráfico do índice de hidroxilo da resina em função do tempo de reação, para cada uma das temperaturas utilizadas (**Figura 30**).

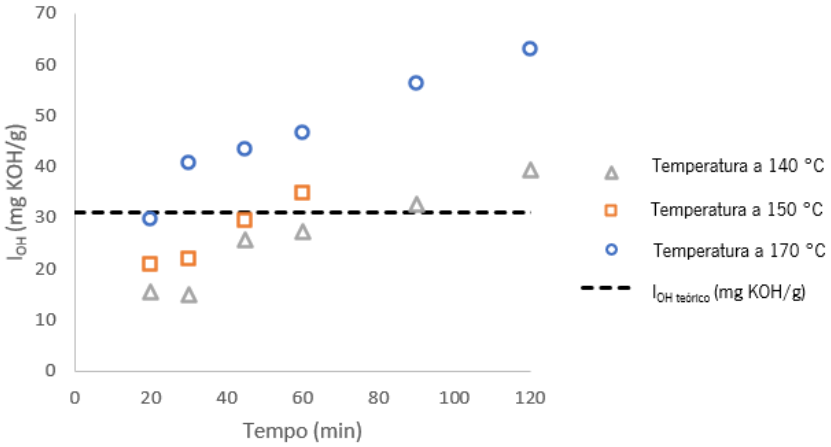


Figura 30 - Representação gráfica do índice de hidroxilo (mg KOH/g) em função do tempo de reação (minutos). É também indicado o índice de acidez teórico da resina (31 mg KOH/g).

Analisando a **Figura 30** é possível observar que o I_{OH} aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de reação, de forma gradual. É possível verificar que para certas condições os valores do I_{OH} determinado são superiores ao $I_{OH\ teórico}$ (31 mg KOH/g) o que pode indicar que está a ocorrer um processo de descarboxilação[75]. Para o ensaio realizado a 170 °C, independentemente do tempo de reação, o I_{OH} é sempre superior ao $I_{OH\ teórico}$. O mesmo acontece para 140 °C a partir dos 90 min de reação e para 150 °C a partir dos 60 min. Na **Figura 31** é apresentado o esquema da reação de descarboxilação que pode ocorrer.

Para temperaturas e tempos de reação mais baixos (140 °C durante 20 minutos, 140 °C durante 30 minutos e 150 °C durante 20 minutos), os I_{OH} são mais baixos que o $I_{OH\ teórico}$ (**Figura 30** e **Tabela 5**), o que pode indicar que, nestas condições, a reação entre a resina e o anidrido maleico não é completa.

Com base nos resultados da **Tabela 5** e da **Figura 30** e de modo que o procedimento apresente a melhor relação entre tempo de ensaio e temperatura de reação, decidiu-se realizar os ensaios seguintes a 150 °C durante 30 minutos.

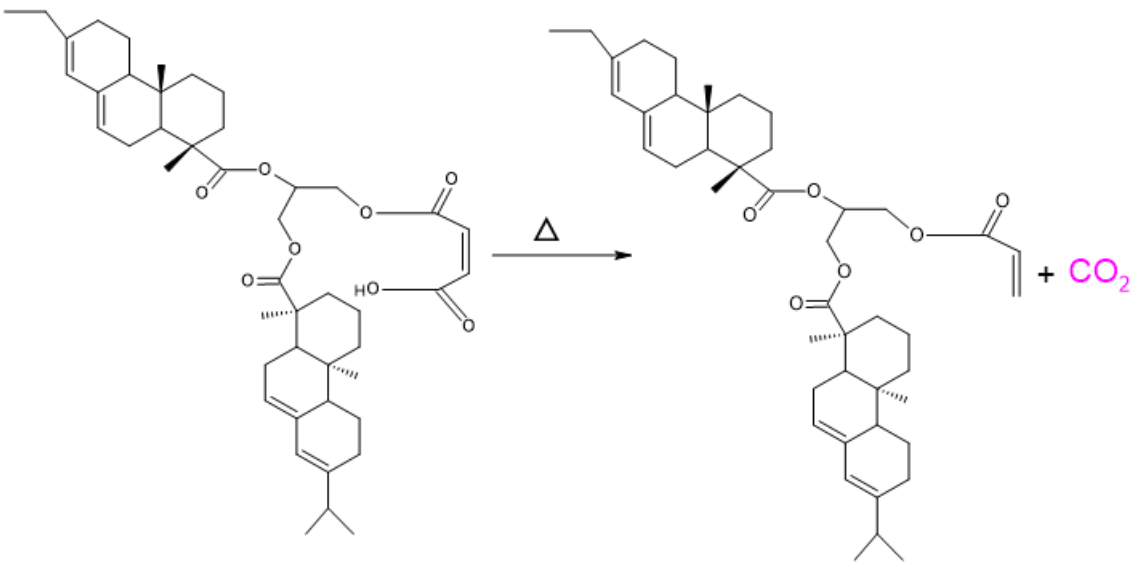


Figura 31 – Esquema da reação de descarboxilação que ocorre a elevadas temperaturas, havendo libertação de dióxido de carbono[76].

ii. Estudo da massa de amostra

Foram testadas diferentes massas de amostra (resina + anidrido maleico + THF) entre 1 e 5 g, de modo a verificar se afeta o índice de hidroxilo obtido e também com o intuito de usar a menor quantidade de amostra de forma a minimizar os recursos necessários para a realização deste procedimento.

Os valores médios dos índices de hidroxilo obtidos nos ensaios realizados ($\mathbf{I_{OH}}$) encontram-se na **Tabela 6**, assim das massas de amostra ($\mathbf{m_{amostra}}$) com os respetivos desvios padrão.

Tabela 6 - Valores médios dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados utilizando diferentes massas de amostra (g), e respetivos desvios padrão.

$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
1,059 ± 0,064	23,6 ± 1,5
2,20 ± 0,26	22,0 ± 3,6
3,20 ± 0,15	24,0 ± 4,2
5,13 ± 0,15	20,8 ± 1,4

Os resultados apresentados na **Tabela 6** mostram que independentemente da massa de amostra o índice de hidroxilo se mantém praticamente constante, o que significa que a variável em estudo não interfere com o índice de hidroxilo (ao contrário do que se tinha verificado quando foi utilizado o **Procedimento 1**, **Secção 4.1**). Visto isto, optou-se por pesar 2 a 3 g de amostra, em todos os ensaios, otimizando assim a quantidade de amostra e de titulante gastos.

iii. Estudo da massa de resina

Após otimizar a temperatura, o tempo de reação e a massa de amostra, estudou-se o efeito da variação da massa de resina para 2,5 e 5 g de anidrido maleico, de modo a verificar se uma menor massa de resina e de anidrido maleico pode afetar a reação. Os ensaios realizados foram para10 g de resina com 2,5 g de anidrido maleico, 20 g de resina com 2,5 g de anidrido maleico e 20 g de resina com 5 g de anidrido maleico. A média dos índices de hidroxilo obtidos e respetivos desvios padrão encontram-se na **Tabela 7**. Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A4** (**Anexos 3**).

Tabela 7 - Valores médios dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da variação da massa de resina (g) e respetivos desvios padrão.

Condição	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
10 g de resina + 2,5 g de anidrido maleico	26,3 ± 3,0
20 g de resina + 2,5 g de anidrido maleico	20,14 ± 0,65
20 g de resina + 5 g de anidrido maleico	22,2 ± 1,9

Através dos resultados obtidos (apresentados na **Tabela 7**), é possível constatar que quando se utiliza 20 g de resina os resultados ($\mathbf{I_{OH}}$) são semelhantes com 2,5 g e com 5 g de anidrido maleico, sugerindo que a reação é completa com apenas 2,5 g de anidrido maleico.

Quando se utilizou 10 g de resina com 2,5 g de anidrido maleico, o índice aumentou para 26 mg KOH/g face ao ensaio com o dobro das massas dos dois reagentes (I_{OH} = 22 mg KOH /g). Para avaliar se os valores dos índices de hidroxilo médios obtidos nos dois ensaios são equivalentes, realizou-se um teste *t-student* de comparação de médias. O valor de o t-estatístico calculado, ($t_{calculado}$ = 2,942) é inferior ao crítico, para uma probabilidade de 95 % ($t_{crítico}$ = 4,303), podendo-se concluir que não há diferença nos resultados obtidos quando são usadas massas diferentes, tendo assim duas condições utilizáveis, ou seja, é possível realizar o ensaio com 10 g de resina + 2,5 g de anidrido maleico ou o ensaio com 20 g de resina + 5 g de anidrido maleico.

Através dos resultados obtidos optou-se por pesar sempre 20 g de resina e 5 g de anidrido maleico, de modo a haver massa suficiente para determinar o índice de hidroxilo de várias amostras.

iv. Ensaios com vários lotes de resina

Foram também realizadas análises a diferentes lotes de resina, com uma formulação idêntica ao lote estudado anteriormente, para avaliar se o método tem um bom desempenho. Atendendo que nos lotes de fábrica é utilizada a mesma formulação e procedimentos, é expectável que o índice de hidroxilo seja similar.

Foram analisados 4 lotes de resina. Na resina do lote 4, para além do produto final, ainda se analisou uma porção do produto retirada durante o processo de produção (designada com 4*).

Os valores médios dos índices de hidroxilo obtidos e os respetivos desvios padrão estão apresentados na **Tabela 8**.

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A5** (**Anexos 3**).

Tabela 8 - Valores da média dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados com os diferentes lotes de resina e desvio padrão respetivo.

Lote	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{E_r}$ (%)
1	25,4 ± 1,3	18
2	22,9 ± 2,1	26
3	27,2 ± 2,7	12
4*	57,0 ± 3,3	-
4	28,2 ± 1,1	9

* Porção do produto retirada durante o processo de produção da resina.

Os resultados (I_{OH}) obtidos nestes lotes de resina (**Tabela 8**) são semelhantes aos do lote estudado anteriormente (I_{OH} = 22 mg KOH/g), com exceção do obtido para a porção do produto retirada a meio do processo de produção. Neste é possível notar que o índice de hidroxilo é elevado, indicando que há muitos mais grupos hidroxilo livres, explicado pela presença de glicerina por reagir, isto porque a porção testada foi retirada pouco depois da adição de glicerina no processo produtivo.

Através do erro relativo é possível observar que existe um desvio entre o índice de hidroxilo determinado e o teórico, visto que o erro relativo é elevado. No entanto, o método é adequado para

resinas de baixo índice de hidroxilo, pois é possível comparar o índice de hidroxilo entre resinas de baixo índice de hidroxilo.

4.2.3. Ensaios com resina de alto índice de hidroxilo

Na empresa são também produzidas resinas de alto índice de hidroxilo que são resinas que apresentam uma alta percentagem de glicerina, possuindo assim muitos grupos hidroxilos livres. Assim, foi também necessário otimizar as condições experimentais do método com esta resina.

O $I_{OH\ teórico}$ desta resina foi determinado pela **Equação 2** (**secção 3.3.3.**) e é de 97 mg KOH/g. O índice de acidez foi obtido utilizando o procedimento do índice de acidez descrito na **secção 2.6.5.** e é de 0,87 mg KOH/g. Utilizando a **Equação 3** (**secção 3.3.4.**) foi determinada a quantidade de anidrido maleico a utilizar nos ensaios. Assim, para 20 g da resina de baixo índice de hidroxilo é necessário utilizar 3,6 g de anidrido maleico.

Foram estudados os seguintes parâmetros experimentais: estudo do tempo de reação e estudo da quantidade de anidrido maleico

Os resultados obtidos em todas as condições experimentais testadas estão apresentados no **Anexo 4**.

Os índices de hidroxilos da resina são calculados através da **Equação 1** (**secção 3.3.1**).

i. Estudo do tempo de reação

Um dos primeiros estudos que foram realizados para o desenvolvimento do método em resina de alto índice de hidroxilo foi a otimização do tempo de reação. Embora o tempo de reação tenha sido otimizado para a resina de baixo índice de hidroxilo, a de alto índice apresenta uma maior quantidade de grupos de hidroxilo livres, sendo necessário mais tempo para reagir completamente como o anidrido maleico.

A temperatura utilizada nos ensaios da resina de alto índice de hidroxilo foi de 150 °C, tal como tinha sido otimizado para a de baixo índice de hidroxilo. Estudou-se dois tempos de reação, 30 e 60 minutos.

Na **Tabela 9**, estão apresentados os valores médios dos índices de hidroxilo (I_{OH}) com o respetivo desvio padrão, para os diferentes tempos de reação testados. Para este estudo foram utilizadas 20 g de resina e 5 g de anidrido maleico.

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A6** (**Anexos 4**).

Tabela 9 - Valores médios dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) e respetivos desvios padrão obtidos para os ensaios realizados considerando os dois tempos de reação estudados (min), a 150 °C.

Tempo de reação (min)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
30	42,1 ± 1,6
60	67,4 ± 2,0

Após analisar os resultados de índice de hidroxilo obtidos na **Tabela 9,** é possível notar que estes são muito mais baixos do que o $I_{OH\ teórico}$ (97 mg KOH/g), correspondendo a um erro relativo de 57% para um tempo de reação de 30 minutos e um erro relativo de 31% para um tempo de reação de 60 minutos.

É possível notar que quanto maior o tempo de reação maior o índice de hidroxilo, podendo significar que:

- O tempo de reação é insuficiente para ocorrer uma reação completa;
- O anidrido maleico adicionado não é suficiente para a quantidade de grupos hidroxilo livres.

De forma a tentar manter as condições que foram otimizadas para a resina de baixo índice de hidroxilo, nomeadamente, o tempo de reação de 30 minutos a uma temperatura de 150 °C, decidiu-se estudar se a variação da quantidade de anidrido maleico afeta o valor do I_{OH} .

ii. Estudo da massa de anidrido maleico

Após o estudo do tempo de reação, foi testado o efeito da quantidade de anidrido maleico de modo a entender como esta afeta a extensão da reação com a resina.

Foram analisadas duas massas de anidrido maleico, 10 g e 14 g sempre para 20 g de resina.

Os ensaios foram realizados a 150 °C durante 30 minutos. A média dos índices de hidroxilo e desvio padrão obtidos encontram-se na **Tabela 10**.

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A7** (**Anexos 4**).

Tabela 10 - Valores da média dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos para os ensaios realizados com 20 g de resina e diferentes massas de anidrido maleico e respetivo desvio padrão.

$\mathbf{m_{anidrido\ maleico}}$(g)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{E_r}$ (%)
5,0	42,1 ± 1,6	57
10,1	67,26 ± 0,67	31
14,2	72,1 ± 2,5	26

Através dos resultados presentes na **Tabela 10** é possível observar que os índices obtidos aumentaram em relação ao que se estava a obter para 5 g de anidrido maleico, indicando que a quantidade de anidrido maleico não estava a ser suficiente para os 20 g de resina.

Devido à diferença nos índices de hidroxilo obtidos para 10 e 14 g de anidrido maleico, efetuou-se um teste *t-student* para avaliar se as médias destes são equivalentes. Foram obtidos um $t_{calculado}$ de 2,221 e um $t_{crítico}$ de 3,182, para uma probabilidade de 95 %, logo o $t_{estatístico}$ (calculado) é inferior ao crítico. Pode-se concluir que as médias são equivalentes, o que significa que ambos as condições dos ensaios podem ser utilizadas, ou seja, pode-se utilizar 10 ou 14 g de anidrido maleico.

O ensaio que apresenta um desvio menor entre o índice de hidroxilo obtido e o teórico é para 14 g, pois exibe um erro relativo menor em relação a 5 e 10 g.

A condição 150 °C durante 30 minutos, com 14 g de anidrido maleico foi a aceite para a determinação do índice de hidroxilo em resinas de alto índice de hidroxilo, de modo a haver certeza que existe sempre anidrido maleico em excesso para que a reação seja completa.

4.2.4. Ensaios com a adição de butanol

O estudo da adição de butanol foi realizado para analisar a resposta do método aquando da adição de um padrão de concentração conhecida. Neste método são adicionadas quantidades conhecidas do analito (que apresenta grupos de hidroxilo livres) à amostra e a matriz permanece quase inalterada após cada adição. Quanto maior a quantidade de butanol adicionada maior será o índice de hidroxilo obtido.

O estudo foi realizado utilizando as duas resinas, a de baixo índice de hidroxilo e a de alto índice de hidroxilo e as condições foram as otimizadas anteriormente, ou seja, para a resina de baixo índice de hidroxilo pesou-se 20 g de resina e 5 g de anidrido maleico, e para a de alto índice de hidroxilo pesou-se 20 g de resina e 14 g de anidrido maleico. A reação foi realizada a 150 °C durante 30 minutos. Os índices de hidroxilo médios obtidos encontram-se na **Tabela 11**.

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A8** e **Tabela A9** (**Anexos 5**).

Nesta análise, deve-se ter em atenção a quantidade de anidrido maleico a adicionar, de modo a ser suficiente para reagir com o butanol. Através da **Equação 5** presente na **secção 4.2.1.** foi determinado o $I_{OH\ teórico}$ do butanol e através da **Equação 3** presente na **secção 3.3.4.** foi determinada a quantidade de anidrido maleico a adicionar. O $I_{OH\ teórico}$ do butanol é de 757 mg KOH/g e para 1 g de butanol são necessários 1,33 g de anidrido maleico. Os ensaios foram realizados com a adição de 0,5, 0,75 e 1 g de butanol, para 5 g de anidrido maleico.

O $I_{OH\ teórico}$ corresponde ao índice de hidroxilo esperado para a resina em presença do butanol e corresponde ao somatório das **Equações 6** e **7**.

$$I_{OH\ butanol\ esperado} = \frac{m_{butanol}}{m_{butanol} + m_{resina}} \times I_{OH\ butanol} \qquad (6)$$

$$I_{OH\ resina\ esperado} = \frac{m_{resina}}{m_{butanol} + m_{resina}} \times I_{OH\ resina} \qquad (7)$$

Onde, $m_{butanol}$ corresponde a massa de butanol, m_{resina} corresponde a massa da resina, em, $I_{OH\ butanol\ esperado}$ corresponde ao índice de hidroxilo esperado para o butanol, e $I_{OH\ resina\ esperado}$ corresponde ao índice de hidroxilo esperado para a resina.

Na **Tabela 11** encontram-se os valores médios dos índices de hidroxilo obtidos das resinas ($I_{OH\ s/butanol}$), os índices de hidroxilo teóricos para a resina em presença de butanol ($I_{OH\ teórico}$) e os

valores médios dos índices de hidroxilo obtidos após a adição do butanol ($I_{OH\ c/butanol}$) com os respetivos desvios padrão. São também apresentados os desvios dos valores de $I_{OH\ c/butanol}$ relativamente aos $I_{OH\ teórico}$ (erros relativos).

Tabela 11 - Valores médios dos índices de hidroxilo obtidos nos ensaios com a adição de diferentes quantidades de butanol, para as resinas de baixo índice de hidroxilo e alto índice de hidroxilo, com respetivos desvios padrão. os índices de hidroxilo teóricos ($\mathbf{I_{OH\ teórico}}$) e os desvios dos valores de $\mathbf{I_{OH\ c/butanol}}$ relativamente aos $\mathbf{I_{OH\ teórico}}$ ($\mathbf{E_r}$).

Resina	$\mathbf{m_{butanol}}$ (g)	$\mathbf{I_{OH\ s/butanol}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{I_{OH\ teórico}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{I_{OH\ c/butanol}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{E_r}$ (%)
Baixo índice de hidroxilo	0,50	22,2 ± 1,9	46,6	36,81 ± 0,38	21
	0,75		58,4	48,22 ± 0,89	18
	1,0		67,4	54,6 ± 1,8	19
Alto índice de hidroxilo	0,50	72,1 ± 2,5	114,1	86,2 ± 2,2	24
	0,75		121,4	100,1 ± 4,0	18
	1,0		128,3	98,1 ± 2,7	24

Analisando os resultados obtidos (**Tabela 11**) é visível o aumento do índice de hidroxilo com o aumento da massa de butanol adicionada e que o índice de hidroxilo da resina com butanol é superior ao obtido sem o butanol. É também possível notar que os erros relativos são elevados, mostrando que existe um desvio do valor do índice de hidroxilo determinado relativamente ao teórico, no entanto são todos semelhantes entre si.

Com este estudo podemos afirmar que o método consegue determinar o índice de hidroxilo em resinas quando testado outras condições. O método mostra responder bem ao aumento da concentração do butanol, aumentando também os índices de hidroxilo.

4.2.5. Ensaios com adição de catalisador, iodeto de potássio

Foram realizados ensaios com catalisador de modo a analisar se o tempo de reação otimizado (30 minutos) é suficiente para que ocorra reação completa entre a resina e o anidrido maleico. Este estudo foi efetuado para as duas resinas, a de baixo índice de hidroxilo e a de alto índice de hidroxilo.

Um **catalisador** é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação. Estas substâncias não se consomem nas reações, logo a massa dos catalisadores é a mesma no início e no fim das reações, no entanto, estas, podem perder a sua atividade. Ao processo de aumento da velocidade de reação mediante a ação de um catalisador, dá-se o nome de **catálise**[77].

O iodeto de potássio, KI, tem vindo a demonstrar ao longo dos anos um bom desempenho no uso como catalisador em sínteses, como a síntese de biodiesel, sendo por isso escolhido para testar nestes ensaios[78–80].

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A10** (**Anexos 6**).

As análises foram realizadas seguindo o procedimento descrito anteriormente, adicionando 0,1 g de iodeto de potássio. Na **Tabela 12** encontram-se os resultados obtidos neste estudo, os valores médios dos índices de hidroxilo sem adição de catalisador ($I_{OH\ s/catalisador}$) e com a adição de catalisador ($I_{OH\ c/catalisador}$) com os respetivos desvios padrão.

Tabela 12 - Valores dos índices de hidroxilo médios obtidos nos ensaios sem e com catalisador (iodeto de potássio) para as resinas de baixo índice de hidroxilo e alto índice de hidroxilo e respetivo desvio padrão.

Resina	$I_{OH\ s/catalisador}$ (mg KOH/g)	$I_{OH\ c/catalisador}$ (mg KOH/g)	$I_{OH\ teórico}$ (mg KOH/g)
Baixo índice de hidroxilo	22,2 ± 1,9	41,0 ± 1,4	31,1
Alto índice de hidroxilo	72,1 ± 2,5	96,3± 2,8	97,0

Através dos resultados obtidos é explícito que os índices de hidroxilo obtidos nos ensaios realizados na presença de iodeto de potássio aumentaram em relação aos ensaios realizados sem catalisador. Para a resina de baixo índice de hidroxilo o I_{OH} obtido (41 mg KOH/g) é superior ao teórico (31 mg KOH/g) e na resina de alto índice de hidroxilo o I_{OH} obtido (96 mg KOH/g) é muito semelhante ao teórico (97 mg KOH/g). Os resultados obtidos sugerem que com o uso do catalisador a reação pode completar-se

em menos de 30 minutos. levando a que depois comece a ocorrer descarboxilação, observando-se um aumento do I_{OH} para a resina de baixo índice de hidroxilo.

Com base nos resultados obtidos, decidiu-se estudar a adição do butanol para a resina de alto índice de hidroxilo, com adição de catalisador, de modo a avaliar se o índice de hidroxilo também iria aumentar em presença de catalisador, como aumentou para as resinas de baixo e alto índice de hidroxilo.

Na **Tabela 13** encontram-se os valores médios dos índices de hidroxilo da resina de alto índice de hidroxilo em presença de diferentes quantidades de butanol, sem adição de catalisador ($I_{OH\ s/catalisador}$) e com a adição de catalisador ($I_{OH\ c/catalisador}$) com respetivos desvios padrão e os índices de hidroxilo teóricos ($I_{OH\ teórico}$) para a resina em presença de butanol. São também apresentados os erros relativos de modo a comparar os índices de hidroxilo obtidos com os teóricos.

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A11** (**Anexos 6**).

Tabela 13 - Valores dos índices de hidroxilo médios ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos para ensaios realizados com adição de diferentes massas de butanol na presença e ausência de catalisador (iodeto de potássio), para a resina de alto índice de hidroxilo e respetivos desvios padrão.

$\mathbf{m_{butanol}}$ (g)	$\mathbf{I_{OH\ s/catalisador}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{I_{OH\ teórico}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{I_{OH\ c/catalisador}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{E_r}$ (%)
0,25	-	129,1	95,9 ± 3,6	25,7
0,50	86,2 ± 2,2	136,9	100,8 ± 2,2	26,3
0,75	100,1 ± 4,0	143,8	126,5 ± 3,0	12,0
1,00	98,1 ± 2,7	153,6	140,0 ± 2,7	8,9
1,25	-	165,6	144,11 ± 0,61	13,0

Através da análise da **Tabela 13**, pode-se constatar que os índices de hidroxilo obtidos na presença de catalisador são superiores aos conseguidos sem o catalisador, sugerindo que a adição de KI diminui o tempo de reação. Pode-se notar que mais uma vez os erros relativos são elevados, mostrando um desvio do índice de hidroxilo obtidos em relação ao índice de hidroxilo teórico.

Seria importante estudar diferentes tempos de reação com a adição do KI de modo a entender melhor se está ou não a ocorrer descarboxilação dos grupos carboxílicos, e otimizar o tempo de reação.

4.3. Validação do método

De acordo com a Norma NP EN ISO / IEC 17025, a validação é a confirmação, por meio de exame e apresentação de evidência objetiva, que os requisitos para um determinado uso são atendidos[81].

A validação do método (VM) é o processo de provar que um método analítico é aceitável para o propósito pretendido, ou seja, o objetivo do processo de VM é fornecer evidências de que o método está pronto para obter resultados confiáveis. Esta é realizada para garantir que todas as medições futuras na análise de rotina serão próximas o suficiente do valor verdadeiro (desconhecido) para o conteúdo do analito na amostra[82].

A validação de um método é demonstrada a partir da análise de padrões e com uma matriz semelhante ou idêntica que serão analisadas posteriormente. Nos laboratórios é necessário estabelecer um bom procedimento de validação do método, mas ao mesmo tempo conciliar tempo e qualidade. É necessária uma validação rápida, sem perda de qualidade dos resultados, devido às limitações de tempo num laboratório, devido às análises de rotina e outras funções do analista[83,84].

Deve-se ter em consideração que é necessário equipamento adequado, material calibrado, o operador deve ter boas práticas laboratoriais e conhecimento suficiente para saber o que deve fazer na preparação do método[82]. É importante validar um método porque mostra resultados corretos e o porquê de estarem corretos, garantindo resultados de qualidade, consistentes e confiáveis[83,85,86]. No entanto, é um processo muito caro porque requer um grande número de análises, consequentemente também é demorado porque requer um tratamento estatístico muito completo, mas é um custo que será compensado tendo em vista as possíveis perdas obtidas com erros nos resultados[82].

Os parâmetros analíticos normalmente analisados são: seletividade, precisão, exatidão, limite de deteção, limite de quantificação e robustez. Esses parâmetros também são conhecidos como parâmetros de desempenho[83].

O método foi desenvolvido na Eurochemicals Pine Rosins S.A. sendo necessário garantir que é adequado ao fim em vista, para isso foram avaliados como parâmetros do método a precisão e a exatidão.

4.3.1. Precisão intermédia e repetibilidade

A precisão é uma medida de quão próximos os resultados estão uns dos outros. É geralmente expresso por parâmetros estatísticos que descrevem a dispersão dos resultados, normalmente o desvio padrão (ou desvio padrão relativo), calculado a partir dos resultados obtidos pela realização de medições replicadas num material adequado sob condições especificadas[83,85,87].

Repetibilidade de medição e reprodutibilidade de medição representam as duas medidas extremas de precisão que podem ser obtidas. A repetibilidade, que deve fornecer a menor variação nos resultados, é uma medida da variabilidade nos resultados quando uma medição é realizada por um único analista usando o mesmo equipamento num curto período de tempo. A reprodutibilidade, que deve dar a maior variação nos resultados, é uma medida da variabilidade nos resultados entre laboratórios[83,87].

Entre esses dois extremos, a precisão intermediária fornece uma estimativa da variação nos resultados quando as medições são feitas num único laboratório, mas sob condições que são mais variáveis do que as condições de repetibilidade. As condições exatas usadas devem ser indicadas em cada caso. O objetivo é obter uma estimativa de precisão que reflita todas as fontes de variação que ocorreram num único laboratório sob condições de rotina (analistas diferentes, escala de tempo estendida, equipamentos diferentes, entre outros)[83].

A avaliação da precisão requer medições replicadas suficientes para serem feitas em materiais adequados. Os materiais devem ser representativos das amostras de teste em termos de matriz e concentração de analito, homogeneidade e estabilidade[83].

As réplicas também devem ser independentes, ou seja, todo o processo de medição, incluindo quaisquer etapas de preparação da amostra, deve ser repetido. É recomendado um número mínimo de réplicas, entre 6 e 15 para cada material usado no estudo. Deve-se ter em mente que é difícil estimar um desvio padrão confiável de conjuntos de dados com poucas repetições. Se admissível, os valores calculados a partir de vários pequenos conjuntos de medições replicadas podem ser combinados (agrupados) para obter estimativas com graus de liberdade suficientes[83,87].

Para minimizar o número de réplicas e de modo a estimar a repetibilidade e precisão intermédia pode ser realizada a análise de variância (ANOVA). A ANOVA é uma técnica estatística que avalia as medições que sofrem por vários efeitos em simultâneo, para decidir as causas mais importantes e estimar a amplitude dos efeitos. O propósito desta técnica é determinar a significância estatística das diferenças das médias nos diferentes conjuntos de dados agrupados. Isto é obtido pela análise da variância dos dados, pela separação da variância total em um componente, devido à variação aleatória dentro dos grupos e um componente devido às diferenças entre as médias dos grupos[83].

No **Anexo 1** encontra-se descrito o procedimento utilizado para obter os coeficientes de variação de repetibilidade e precisão intermédia.

Para estudar a precisão em condições de repetibilidade deve-se analisar o mesmo procedimento de medição, com mesmos operadores, no mesmo local, com o mesmo equipamento, durante um curto período de tempo. Para avaliar o método em condições de precisão intermédia deve-se analisar o mesmo procedimento de medição, no mesmo local, com o mesmo equipamento, ao longo dum período extenso de tempo, podendo incluir outras condições que envolvam mudanças.

De modo a avaliar a precisão, o **Procedimento 2** foi realizado 1 a 2 vezes por dia (manhã e tarde), durante 4 dias. Foram estudados 6 ensaios (cada ensaio com 4 réplicas), seguindo as condições que foram otimizadas nas secções anteriores, ou seja, os ensaios foram realizados a 150 °C, durante 30 minutos, para a resina de baixo índice de hidroxilo foram pesadas 20 g de resina e 5 g de anidrido maleico, enquanto que para a resina de alto índice de hidroxilo se pesou 20 g de resina e 14 g de anidrido maleico.

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A12** e **A14** (**Anexos 7**).

Os índices de hidroxilo médios obtidos encontram-se na **Tabela 14**.

Tabela 14 - Valores médios dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos e respetivo desvio padrão no estudo da precisão.

Dia	Resina de baixo índice de hidroxilo	Resina de alto índice de hidroxilo
	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
1	21,9 ± 2,0	70,7 ± 3,9
1	22,5 ± 2,3	74,28 ± 0,57
2	21,09 ± 0,83	73,5 ± 1,7
2	29,24 ± 0,89*	72,91 ± 0,94
3	22,31 ± 0,81	72,3 ± 1,1
4	24,0 ± 2,6	68,9 ± 1,6

***NOTA** – O I_{OH} correspondente ao ensaio 4 da resina de baixo índice de hidroxilo é um *outlier*, por isso não foi considerado para o estudo da precisão. Foi realizado o teste de Grubbs.

Através da **Tabela 14** é possível notar que os índices de hidroxilo não apresentam grande variabilidade, para ambas as resinas, nos diferentes dias estudados.

Foram determinados os desvios padrão da repetibilidade (S_r) e da precisão intermédia (S_I) e os coeficientes de variação da repetibilidade (CV_r) e da precisão intermédia (CV_I) que estão apresentados na **Tabela 15**. Estes foram estimados através da ANOVA.

Tabela 15 - Desvios padrão da repetibilidade ($\mathbf{S_r}$) e da precisão intermédia ($\mathbf{S_I}$) e coeficientes de variação da repetibilidade ($\mathbf{CV_r}$) e da precisão intermédia ($\mathbf{CV_I}$) obtidos no estudo da ANOVA.

	S_r (mg KOH/g)	S_I (mg KOH/g)	CV_r(%)	CV_I(%)
Baixo índice	1,5	1,7	6,5	7,8
Alto índice	2,0	2,7	2,7	3,7

Para a resina de baixo índice de hidroxilo constata-se que os coeficientes de variação da repetibilidade (CV_r) e o coeficiente de variação da precisão intermédia (CV_I) são de 7 e 8 %, respetivamente. No caso da resina de alto índice de hidroxilo verifica-se que o coeficiente de variação da repetibilidade (CV_r) e o coeficiente de variação da precisão intermédia (CV_I) são de 3 e 4 %, respetivamente.

O CV dá-nos informação acerca da precisão dos resultados obtidos com o método. Assim sendo, tendo em conta todos os fatores que podem afetar os resultados, a empresa considerou um CV máximo aceitável de 10 %.

Através da **Tabela 15** conclui-se que os resultados são precisos, pois apresentam um coeficiente de variação inferior a 10 %. A precisão em condições de repetibilidade (CV_r) é superior à precisão em condições de precisão intermédia (CV_I), pois existem mais diferenças nos resultados quando o método é realizado em dias diferentes do que em ensaios realizados no mesmo dia.

Outro operador realizou o **Procedimento 2** para verificar se influencia os resultados obtidos nas secções anteriores, conseguindo um I_{OH} = 23 mg KOH/g para a resina de baixo índice de hidroxilo e I_{OH} = 70 mg KOH/g para a resina de alto índice de hidroxilo. O procedimento foi realizado uma vez, para cada resina. É possível notar que o facto de o procedimento ser realizado por outro operador não influencia os resultados do método, pois o I_{OH} obtido estava a ser de 22 mg KOH/g para a resina de baixo índice de hidroxilo e de 72 mg KOH/g para a resina de alto índice de hidroxilo.

4.3.2. Justeza

A justeza corresponde ao grau de concordância entre um valor medido médio e um valor aceite convencionalmente como verdadeiro de uma mensurada. Esta não é uma grandeza e não lhe é atribuído um valor numérico. Uma medição é dita exata quando proporciona um erro de medição menor. Para determinar a justeza também é possível efetuar ensaios de recuperação, participar em ensaios interlaboratoriais e usar materiais de referência certificados[83,85].

Como valor de referência foram utilizados dois, um para a resina de baixo índice de hidroxilo que corresponde ao I_{OH}= 31 mg/KOH g e para a resina de alto índice de hidroxilo foi utilizado o I_{OH}= 97 mg/KOH g (índices de hidroxilo teóricos calculados pela **Equação 2** da **secção 3.3.3**). Para ambas as resinas foram feitas 6 réplicas para determinar a justeza.

Na **Tabela 16** podem ser consultados os erros relativos dos índices de hidroxilo da resina de baixo índice e de alto índice de hidroxilo, assim como o índice de hidroxilo teórico calculado pela **Equação 2** (**secção 3.3.3.**).

O erro relativo deve ser determinado considerando um material de referência (valor aceite como verdadeiro), no entanto, o índice de hidroxilo teórico utilizado neste trabalho não é um verdadeiro valor de referência, visto que não é obtido por um material de referência, é um valor calculado de acordo com a formulação da resina e que poderá ter alguns erros associados uma vez que a amostra provém de uma produção industrial, o que significa que não há garantia no resultado.

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A13** e **A15** (**Anexos 7**).

Tabela 16 – Valores do índice de hidroxilo teórico ($\mathbf{I_{OH\ teórico}}$) e índice de hidroxilo obtido ($\mathbf{I_{OH}}$) para as resinas de baixo índice de hidroxilo e alto índice de hidroxilo e erro relativo obtido ($\mathbf{E_r}$).

	$\mathbf{I_{OH\ teórico}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{E_r}$ (%)
Baixo índice de hidroxilo	31,1	22,3 ± 1,1	28
Alto índice de hidroxilo	97,0	72,1 ± 2,0	27

Através dos resultados obtidos na **Tabela 16** é possível notar que o erro relativo é elevado mostrando, mais uma vez, que existe um desvio entre o índice de hidroxilo obtido e o teórico. Embora o erro seja elevado é adequado para o método, visto que é possível a determinação do índice de hidroxilo e a comparação deste entre resinas.

- Ensaios com trietilenoglicol

Como não existem resinas disponíveis que possam ser utilizados como padrão para avaliar o desempenho do novo método de determinação do índice de hidroxilo, o método foi aplicado para a determinação do índice de hidroxilo do trietilenoglicol (TEG) e de um éster de trietilenoglicol.

O procedimento foi idêntico ao descrito da parte experimental (**Secção 3.3.2**), sendo a resina substituída pelo TEG ou éster de trietilenoglicol. Deve-se ter em consideração a quantidade de anidrido maleico a adicionar.

Através da **Equação 5** (**secção 4.2.1.**) foi determinado o $I_{OH\ teórico}$ do trietilenoglicol e do éster e através da **Equação 3** (**secção 3.3.4.**) foi determinada a quantidade de anidrido maleico a adicionar. O $I_{OH\ teórico}$ do TEG é de 747 mg KOH/g e para 10 g de TEG são necessários 13,1 g de anidrido maleico. Para o éster de trietilenoglicol o $I_{OH\ teórico}$ é de 44 mg KOH/g e verifica-se que para 20 g de éster de TEG são necessários 1,5 g de anidrido maleico.

Nos ensaios com TEG foram utilizados 10 g de TEG e 20 g de anidrido maleico, enquanto para os ensaios com o éster se utilizou 20 g de éster e 5 g de anidrido maleico. Os ensaios foram realizados a 150 °C durante 30 minutos. Na **Tabela 17** encontram-se os índices de hidroxilo obtidos com respetivo desvio padrão e o erro relativo.

Os resultados obtidos neste estudo encontram-se, na **Tabela A16** e **Tabela A17** (**Anexos 8**).

Tabela 17 - Valores do índice de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos com respetivo desvio padrão, do índice de hidroxilo teórico ($\mathbf{I_{OH\ teórico}}$) e o correspondente erro relativo ($\mathbf{E_r}$).

	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{I_{OH\ teórico}}$ (mg KOH/g)	$\mathbf{E_r}$(%)
TEG	615 ± 17	747,2	18
Éster de TEG	36,9 ± 2,6	44,5	17

Através dos resultados obtidos presentes na **Tabela 17** é possível notar que os erros relativos são elevados, mostrando que existe um desvio do valor do índice de hidroxilo determinado relativamente ao teórico. No entanto, para ambos os ensaios, ou seja, tanto para o ensaio com TEG como para os ensaios com resina de TEG os erros relativos são semelhantes.

O erro relativo, apesar de elevado, é adequado ao fim que se destina, ou seja, é adequado para os estudos efetuados na empresa, visto que vai permitir a comparação de índices de hidroxilo de diferentes resinas.

4.4. Avaliação do método desenvolvido

Após o desenvolvimento e otimização do **Procedimento 2** verifica-se que os melhores resultados são obtidos para uma temperatura de 150 °C com um tempo de reação de 30 minutos, devendo-se ter em atenção a massa de anidrido maleico, ou seja, caso uma resina apresente maior número de grupos hidroxilo livres, deve-se adicionar maior quantidade de anidrido maleico.

O método desenvolvido apresenta várias vantagens comparativamente ao método do **Procedimento 1**: é um método fácil de executar, que requer poucos reagentes, não forma duas fases ou precipitado, sendo facilmente visível a mudança de cor do indicador de amarelo para cor-de-rosa (**Figura 27** da **secção 4.2**) e não são usados reagentes com toxicidade elevada. Como desvantagens este método é demorado e é necessário variar as massas de anidrido maleico dependendo da resina que é estudada

É possível afirmar que os resultados obtidos com este método são precisos (o coeficiente de variação é inferior a 10%), e que não diferem aquando realizados por diferentes operadores.

Para ambas as resinas observa-se um desvio do índice de hidroxilo obtido relativamente ao teórico, com erros relativos elevados (28 e 27 % para a resina de baixo e alto índices de hidroxilo, respetivamente). No entanto, apresenta um erro relativo adequado para o destino em vista, ou seja, é possível usar este método para comparar o índice de hidroxilo de diferentes resinas produzidas na empresa.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

5. Conclusões e perspetivas futuras

Os objetivos propostos pela Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. para este estágio curricular foram focados no desenvolvimento e otimização de um novo método para a determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais, com o objetivo principal: a caracterização da eficiência da reticulação na síntese de resinas e controlo de qualidade de matérias-primas com grupos hidroxilo livres[3]. A determinação com este método permite complementar o estudo na inovação, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos.

Foram testados dois procedimentos designados **Procedimento 1** e **Procedimento 2**, este último foi o procedimento desenvolvido e otimizado.

O método foi desenvolvido para duas resinas, uma de baixo índice de hidroxilo e outra de alto índice de hidroxilo. Para ambas as resinas foram otimizadas o tempo de reação (30 minutos) e a temperatura de realização do ensaio (150 °C).

Foi também otimizada a quantidade de anidrido maleico e de resina a utilizar, para a resina de baixo índice de hidroxilo utiliza-se 5 g de anidrido maleico para 20 g de resina e 14 g de anidrido maleico para 20 g na de resina de alto índice de hidroxilo.

Foi avaliada a precisão do método em condições de repetibilidade e precisão intermédia, tendo-se verificado um coeficiente de correlação inferior a 10 %, que corresponde a um método preciso.

Não existe um material de referência disponível que permite avaliar o método, por isso foi avaliada a justeza do método através do erro relativo. Verificou-se um erro relativo de 28 e de 27 % para as resinas de baixo e alto índices de hidroxilo, respetivamente. Embora as resinas apresentem um erro elevado, é um erro adequado para o fim em vista, uma vez que é possível a comparação de índice de hidroxilo entre resinas.

Pode-se concluir que o método desenvolvido neste trabalho apresenta várias vantagens, como: é um método de fácil execução, com poucos reagentes, não se formam duas fases na etapa da titulação, a mudança de cor do indicador na titulação é facilmente visível e não são usados reagentes de toxicidade elevada. Como desvantagens: é um método demorado e onde não é possível utilizar sempre a mesma quantidade de anidrido maleico, pois deve-se ter em atenção aos grupos hidroxilo livres do analito em estudo, quanto mais grupos de hidroxilo livres, maior a quantidade de anidrido maleico a adicionar.

Embora o método desenvolvido neste trabalho apresente um desvio entre os índices de hidroxilo obtidos e os teóricos é um método preciso, sendo possível a comparação dos índices de hidroxilo entre resinas.

Pode-se concluir que os objetivos propostos pela empresa para este trabalho foram alcançados, visto que foi possível desenvolver um método para a determinação de índice de hidroxilo em resinas naturais, com precisão elevada.

Numa perspetiva futura será interessante dar continuidade a este projeto, estudando outros reagentes (anidridos) como o anidrido acético e o anidrido ftálico de modo a entender se afeta os resultados do índice de hidroxilo. O estudo da adição de catalisadores como iodeto de potássio também deveria ter uma continuidade de modo a otimizar um tempo de reação.

6. Bibliografia

(1) Morais, M. C.; Cabral, J. A.; Gonçalves, B. Seasonal Variation in the Leaf Physiology of Co-Occurring Invasive (Hakea Sericea) and Native (Pinus Pinaster) Woody Species in a Mediterranean-Type Ecosystem. *For. Ecol. Manage.* **2021**, *480* (October 2020), 118662. https://doi.org/10.1016/j.foreco.2020.118662.

(2) Dias, A. C.; Arroja, L. Environmental Impacts of Eucalypt and Maritime Pine Wood Production in Portugal. *J. Clean. Prod.* **2012**, *37*, 368–376. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.07.056.

(3) Fernandes, E.; Vicente, J.; Cruz, R.; Nele, M.; Nunes, É.; Costa-Félix, R. A Methodology Free of Pyridine for Measuring Hydroxyl Value in Polymers and Oils. *Polym. Test.* **2014**, *33* (February), 16–20. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.10.015.

(4) Ciesla, W. M. *Non-Wood Products From Conifers*; Institute, E. F., Ed.; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, 1998; Vol. 12.

(5) Phillips, M. A.; Croteau, R. B. Resin-Based Defenses in Conifers. *Trends Plant Sci.* **1999**, *4* (5), 184–190. https://doi.org/10.1016/S1360-1385(99)01401-6.

(6) Rodrigues-Corrêa, K. C. da S.; de Lima, J. C.; Fett-Neto, A. G. Pine Oleoresin: Tapping Green Chemicals, Biofuels, Food Protection, and Carbon Sequestration from Multipurpose Trees. *Food Energy Secur.* **2012**, *1* (2), 81–93. https://doi.org/10.1002/fes3.13.

(7) Franceschi, V. R.; Krokene, P.; Christiansen, E.; Krekling, T. Anatomical and Chemical Defenses of Conifer Bark against Bark Beetles and Other Pests. *New Phytol.* **2005**, *167* (2), 353–376. https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2005.01436.x.

(8) Zinkel, D. F.; Russell, J. *Naval Stores: Production, Chemistry and Utilization*; Pulp Chemicals Association, I., Ed.; 1989.

(9) Palma, A.; Pestana, M.; Azevedo, A. Pine Rosin Sector in Portugal - Weaknesses and Challenges. *For. Ideas* **2012**, *18* (1), 10–18.

(10) Izumi Wakamiya , Ronald J . Newton , J . Spencer Johnston, H. . J. Genome Size and Environmental Factors in the Genus Pinus. *Bot. Soc. Am.* **1993**, *80* (11), 1235–1241.

(11) Oliveira Junkes, C. F.; Araújo Júnior, A. T.; Lima, J. C.; Costa, F.; Füller, T.; Almeida, M. R.; Neis, F. A.; Rodrigues-Corrêa, K. C. S.; Fett, J. P.; Fett-Neto, A. G. Resin Tapping Transcriptome in Adult Slash Pine (Pinus Elliottii Var. Elliottii). *Ind. Crops Prod.* **2019**, *139* (July), 12. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111545.

(12) Chupin, L.; Motillon, C.; Charrier-El Bouhtoury, F.; Pizzi, A.; Charrier, B. Characterisation of Maritime Pine (Pinus Pinaster) Bark Tannins Extracted under Different Conditions by Spectroscopic Methods, FTIR and HPLC. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *49*, 897–903. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.045.

(13) Coppen, J, J, W., Hone, G, A. *Gum Naval Stores:Turpentine and Rosin from Pine Resin.*; Institute, N. R., Ed.; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, 1995.

(14) Frances, M.; Gardere, Y.; Duret, E.; Leroyer, L.; Cabaret, T.; Rubini, M.; Bi Athomo, A. B.; Charrier,

B. Effect of Heat Treatment on Pinus Pinaster Rosin: A Study of Physico Chemical Changes and Influence on the Quality of Rosin Linseed Oil Varnish. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *155* (August), 112789. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112789.

(15) Berthier, S.; Kokutse, A. D.; Stokes, A.; Fourcaud, T. Irregular Heartwood Formation in Maritime Pine (Pinus Pinaster Ait): Consequences for Biomechanical and Hydraulic Tree Functioning. *Ann. Bot.* **2001**, *87* (1), 19–25. https://doi.org/10.1006/anbo.2000.1290.

(16) Alegria, C. Simulation of Silvicultural Scenarios and Economic Efficiency for Maritime Pine (Pinus Pinaster Aiton) Wood-Oriented Management in Centre Inland of Portugal. *Inst. Nac. Investig. y Tecnol. Agrar. y Aliment.* **2011**, *20* (3), 361–378. https://doi.org/10.5424/fs/20112003-11070.

(17) Serralves. *Pinus Pinaster Aiton.*; p 9.

(18) ICNF - Instituto de Conservação da Natureza. 6.◦ Inventário Florestal Nacional. **2015**, 284.

(19) MITECO. National Forestry Accounting Plan (NFAP). **2018**, No. December, 2018.

(20) ICNF - Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas. 6.◦ Inventário Florestal Nacional - Notas Interpretativas. **2015**, 6.

(21) Sousa, E.; Rodrigues, J. M.; Bonifácio, L. F.; Naves, P. M.; Rodrigues, A. Management and Control of the Pine Wood Nematode, Bursaphelenchus Xylophilus, in Portugal. *Nematodes Morphol. Funct. Manag. Strateg.* **2012**, No. January 2015, 157–178.

(22) Gonçalves, M. D.; Bortoleti, B. T. S.; Tomiotto-Pellissier, F.; Miranda-Sapla, M. M.; Assolini, J. P.; Carloto, A. C. M.; Carvalho, P. G. C.; Tudisco, E. T.; Urbano, A.; Ambrósio, S. R.; et al. Dehydroabietic Acid Isolated from Pinus Elliottii Exerts in Vitro Antileishmanial Action by Pro-Oxidant Effect, Inducing ROS Production in Promastigote and Downregulating Nrf2/Ferritin Expression in Amastigote Forms of Leishmania Amazonensis. *Fitoterapia* **2018**, *128* (May), 224–232. https://doi.org/10.1016/j.fitote.2018.05.027.

(23) Rodrigues, K. C. S.; Azevedo, P. C. N.; Sobreiro, L. E.; Pelissari, P.; Fett-Neto, A. G. Oleoresin Yield of Pinus Elliottii Plantations in a Subtropical Climate: Effect of Tree Diameter, Wound Shape and Concentration of Active Adjuvants in Resin Stimulating Paste. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *27* (3), 322–327. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.11.010.

(24) Cabaret, T.; Gardere, Y.; Frances, M.; Leroyer, L.; Charrier, B. Measuring Interactions between Rosin and Turpentine during the Drying Process for a Better Understanding of Exudation in Maritime Pine Wood Used as Outdoor Siding. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *130*, 325–331. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.080.

(25) Figueiredo, A. C.; Pedro, L. G.; Barroso, J. G.; Trindade, H.; Sanches, J.; Oliveira, C.; Correia, M. Pinus Pinaster Aiton e Pinus Pinea L. *Agrotec Silvic.* **2014**, *12*, 14–18.

(26) Ciesla, W. M. Products of Resin Processing. *For. For. Plants* **2009**, *II*, 344.

(27) Portugal, I.; Vital, J.; Lobo, L. S. Resin Acids Isomerization: A Kinetic Study. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47* (model I), 2671–2676.

(28) Zas, R.; Quiroga, R.; Touza, R.; Vázquez-González, C.; Sampedro, L.; Lema, M. Resin Tapping

Potential of Atlantic Maritime Pine Forests Depends on Tree Age and Timing of Tapping. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *157* (April), 112940. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112940.

(29) Rodrigues-Corrêa, K.; Lima, J.; Fett-Neto, A. Oleoresins from Pine: Production and Industrial Uses. *Nat. Prod. Phytochem. Bot. Metab. Alkaloids, Phenolics Terpenes* **2013**, 4037–4060. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6_175.

(30) Pereira, J. M. R. Estimativa Do Potencial Produtivo de Resina Em Pinheiro-Bravo No Concelho de Castro Daire. Mestre Em Engenharia Florestal e Dos Recursos Naturais, Universidade de Lisboa, 2015.

(31) Pio, C. A.; Valente, A. A. Atmospheric Fluxes and Concentrations of Monoterpenes in Resin-Tapped Pine Forests. *Atmos. Environ.* **1998**, *32* (4), 683–691. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00327-0.

(32) Rodríguez-García, A.; López, R.; Martín, J. A.; Pinillos, F.; Gil, L. Resin Yield in Pinus Pinaster Is Related to Tree Dendrometry, Stand Density and Tapping-Induced Systemic Changes in Xylem Anatomy. *For. Ecol. Manage.* **2014**, *313*, 47–54. https://doi.org/10.1016/j.foreco.2013.10.038.

(33) Wilbon, P. A.; Chu, F.; Tang, C. Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (1), 8–37. https://doi.org/10.1002/marc.201200513.

(34) Hanahan, D.; Weinberg, R. A. Hallmarks of Cancer: The next Generation. *Cell* **2011**, *144* (5), 646–674. https://doi.org/10.1016/j.cell.2011.02.013.

(35) Lara-Romero, J.; Calva-Yañez, J. C.; López-Tinoco, J.; Alonso-Nuñez, G.; Jiménez-Sandoval, S.; Paraguay-Delgado, F. Temperature Effect on the Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis of Botanical Carbon Feedstocks: Turpentine, α-Pinene and β-Pinene. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **2011**, *19* (6), 483–496. https://doi.org/10.1080/1536383X.2010.494785.

(36) Fiebach, K.; Grimm, D. Resins, Natural. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **2012**, *31*, 477–494. https://doi.org/10.1002/14356007.a23_073.

(37) Silvestre, A. J. D.; Gandini, A. Rosin: Major Sources, Properties and Applications. *Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour.* **2008**, 67–88. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00004-1.

(38) Gaillard, Y.; Mija, A.; Burr, A.; Darque-Ceretti, E.; Felder, E.; Sbirrazzuoli, N. Green Material Composites from Renewable Resources: Polymorphic Transitions and Phase Diagram of Beeswax/Rosin Resin. *Thermochim. Acta* **2011**, *521* (1–2), 90–97. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.010.

(39) Souto, J. C.; Yustos, P.; Ladero, M.; Garcia-Ochoa, F. Disproportionation of Rosin on an Industrial Pd/C Catalyst: Reaction Pathway and Kinetic Model Discrimination. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (3), 3504–3511. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.022.

(40) Ladero, M.; de Gracia, M.; Tamayo, J. J.; Ahumada, I. L. de; Trujillo, F.; Garcia-Ochoa, F. Kinetic Modelling of the Esterification of Rosin and Glycerol: Application to Industrial Operation. *Chem. Eng. J.* **2011**, *169* (1–3), 319–328. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.012.

(41) Scalarone, D.; Lazzari, M.; Chiantore, O. Ageing Behaviour and Pyrolytic Characterisation of Diterpenic Resins Used as Art Materials: Colophony and Venice Turpentine. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *64* (2), 345–361. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00046-3.

(42) Nisula, L. Wood Extractives in Conifers : A Study of Stemwood and Knots of Industrially Important Species, 2018.

(43) Pathak, Y. V.; Nikore, R. L.; Dorle, A. K. Study of Rosin and Rosin Esters as Coating Materials. *Int. J. Pharm.* **1985**, *24* (2–3), 351–354. https://doi.org/10.1016/0378-5173(85)90033-X.

(44) Rigol, A.; Lacorte, S.; Barceló, D. Sample Handling and Analytical Protocols for Analysis of Resin Acids in Process Waters and Effluents from Pulp and Paper Mills. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2003**, *22* (10), 738–749. https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01011-2.

(45) Zeiss, H. H. The Chemistry of the Resin Acids. *Chem. Rev.* **1948**, *42* (1), 163–187. https://doi.org/10.1021/cr60131a004.

(46) Ladero, M.; de Gracia, M.; Trujillo, F.; Garcia-Ochoa, F. Phenomenological Kinetic Modelling of the Esterification of Rosin and Polyols. *Chem. Eng. J.* **2012**, *197*, 387–397. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.053.

(47) Karlberd, A.-T. Kanerva's Occupational Dermatology. In *Kanerva's Occupational Dermatology*; 2012; Vol. 1–3, pp 467–479. https://doi.org/10.1007/978-3-642-02035-3.

(48) Mahendra, V. Rosin Product Review. *Appl. Mech. Mater.* **2019**, *890*, 77–91. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.890.77.

(49) Wang, L.; Chen, X.; Liang, J.; Chen, Y.; Pu, X.; Tong, Z. Kinetics of the Catalytic Isomerization and Disproportionation of Rosin over Carbon-Supported Palladium. *Chem. Eng. J.* **2009**, *152* (1), 242–250. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.052.

(50) Liu, J. L.; Liu, X. M.; Li, W. G.; Ma, L.; Shen, F. Kinetics of Gum Rosin Oxidation under 365 Nm Ultraviolet Irradiation. *Monatshefte fur Chemie* **2014**, *145* (1), 209–212. https://doi.org/10.1007/s00706-013-1014-7.

(51) Donker, C. The Chemistry of Trackifying Resins. *Prod. Appl. Manag.* **2002**, 149–164.

(52) ASTM D2196 - 99 Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational (Brookfield type) Viscometer https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2196-99.htm (acessado Dec 4, 2020).

(53) ASTM E28 - 18 Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Pine Chemicals and Hydrocarbons, by Ring-and-Ball Apparatus https://www.astm.org/Standards/E28.htm (acessado Dec 4, 2020).

(54) ASTM D1544 - 04(2018) Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale) https://www.astm.org/Standards/D1544.htm (acessado Dec 4, 2020).

(55) ASTM D6038 - 14 Standard Test Methods for Determining the Compatibility of Resin/Solvent Mixtures by Precipitation Temperature (Cloud Point) https://www.astm.org/Standards/D6038.htm (acessado Dec 4, 2020).

(56) ASTM D465 - 15(2020) Standard Test Methods for Acid Number of Pine Chemical Products

Including Tall Oil and Other Related Products https://www.astm.org/Standards/D465.htm (acessado Dec 4, 2020).

(57) Padilha de Paula, J.; Farago, P. V.; Binhara, P. B.; Silva, S. A.; Zawadzki, S. F. Determination of Hydroxyl Number in Aliphatic Polyesters and Polyethers Using a Colorimetric Method. *Polym. Test.* 2008, *27* (6), 675–678. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.05.007.

(58) Silverstein, R. W.; Bassler, G. C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. *J. Chem. Educ.* 1962, *39* (11), 546–553. https://doi.org/10.1021/ed039p546.

(59) Marengo, E.; Bobba, M.; Robotti, E.; Lenti, M. Hydroxyl and Acid Number Prediction in Polyester Resins by near Infrared Spectroscopy and Artificial Neural Networks. *Anal. Chim. Acta* 2004, *511* (2), 313–322. https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.01.053.

(60) Chandra, K. L.; Saravanan, P.; Singh, R. K.; Singh, V. K. Lewis Acid Catalyzed Acylation Reactions: Scope and Limitations. *Tetrahedron* 2002, *58* (7), 1369–1374. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)01229-7.

(61) Evtushenko, Y. M.; Zaitsev, B. E.; Ivanov, V. M.; Khalturinskii, N. A.; Evtushenko, G. Y. Determination of Hydroxyl Groups in Epoxy Resins by Potentiometric Titration Using a Reaction with Maleic Anhydride. *J. Anal. Chem.* 2001, *56* (11), 1035–1037. https://doi.org/10.1023/A:1012508809030.

(62) Kopf, A. H.; Koorengevel, M. C.; Walree, C. A. Van; Da, T. R.; Killian, J. A. A Simple and Convenient Method for the Hydrolysis of Styrene-Maleic Anhydride Copolymers to Styrene-Maleic Acid Copolymers. 2019, *218* (November 2018), 85–90. https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2018.11.011.

(63) ASTM D1957 - 86(2001) Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids (Withdrawn 2007) https://www.astm.org/Standards/D1957.htm (acessado Oct 11, 2021).

(64) ASTM D1957 - 86(1995)e1 Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D1957-86R95E1.htm (acessado Feb 3, 2021).

(65) Cateto, C. A. B. Lignin-Based Polyurethanes: Characterisation, Synthesis and Applications. *Tese de Doutoramento,* Doutoramento em Engenharia Química e Biológica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto 2008.

(66) Zhong, Y.; Jing, X.; Wang, S.; Jia, Q. X. Behavior Investigation of Phenolic Hydroxyl Groups during the Pyrolysis of Cured Phenolic Resin via Molecular Dynamics Simulation. *Polym. Degrad. Stab.* 2016, *125*, 97–104. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.017.

(67) ISO 4629-1:2016(en), Binders for paints and varnishes — Determination of hydroxyl value — Part 1: Titrimetric method without using a catalyst https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:4629:-1:ed-1:v1:en (acessado Jun 21, 2021).

(68) ISO 4629-2:2016(en), Binders for paints and varnishes — Determination of hydroxyl value — Part 2: Titrimetric method using a catalyst https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:4629:-2:ed-1:v1:en (acessado Jun 21, 2021).

(69) Bulletin, A. Automated Titration of the Hydroxyl Number According to ASTM E1899 and DIN EN

ISO 4629-2. 1–8.

(70) Tsi, I.; Titration, P.; Hydroxide, T. Standard Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with p -Toluenesulfonyl. **1998**, *06* (July), 1–5.

(71) ASTM E1899 - 16 Standard Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with <emph type=ital>p</emph >-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and Potentiometric Titration with Tetrabutylammonium Hydroxide https://www.astm.org/Standards/E1899.htm (acessado Jun 21, 2021).

(72) Ong, C. N.; Chia, S. E.; Phoon, W. H.; Tan, K. T. Biological Monitoring of Occupational Exposure to Tetrahydrofuran. *Br. J. Ind. Med.* **1991**, *48* (9), 616–621. https://doi.org/10.1136/oem.48.9.616.

(73) Tetrahydrofuran | (CH2)3CH2O-PubChem https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetrahydrofuran#section=UN-Number (acessado Jun 1, 2021).

(74) VTI. Fichas de Segurança CE Anidrido Maléico. **2016**, 1–13.

(75) Sundqvist, S.; Turunen, S.; Paatero, E. Decarboxylation of Rosin Acids in Fusion of Ca-Resinates - Thermogravimetric Studies. *Can. J. Chem. Eng.* **2000**, *78* (5), 928–934. https://doi.org/10.1002/cjce.5450780510.

(76) Glein, C. R.; Gould, I. R.; Lorance, E. D.; Hartnett, H. E.; Shock, E. L. Mechanisms of Decarboxylation of Phenylacetic Acids and Their Sodium Salts in Water at High Temperature and Pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2019**. https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.11.003.

(77) Laidler, K. J. A Glossary of Terms Used in Chemical Kinetics, Including Reaction Dynamics (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* (1), 149–192. https://doi.org/10.1351/pac199668010149.

(78) Shahbakhsh, Y.; Habibi-Khorassani, S. M.; Shahraki, M. Potassium Iodide as a New Nucleophilic Catalyst for the Novel Synthesis of Ionic Vinyl Compounds: Experimental and Theoretical Kinetic Approaches. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (28), 8806–8813. https://doi.org/10.1002/slct.202002224.

(79) Darehkordi, A.; Kazemi, E. Iodine/Potassium Iodide Catalyst for the Synthesis of Trifluoromethylated Quinazolines via Intramolecular Cyclization of 2,2,2-Trifluoro-N-Benzyl-N′-Arylacetimidamides. *Mol. Divers.* **2020**, *24* (1), 131–139. https://doi.org/10.1007/s11030-019-09933-8.

(80) Kaneko, S.; Shirakawa, S. Potassium Iodide-Tetraethylene Glycol Complex as a Practical Catalyst for CO2 Fixation Reactions with Epoxides under Mild Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (4), 2836–2840. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00324.

(81) CT-05, C. T. de Q. Doq-Cgcre-008 - Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos. *Inst. Nac. Metrol. Qual. e Tecnol.* **2016**, 31.

(82) Raposo, F.; Ibelli-Bianco, C. Performance Parameters for Analytical Method Validation: Controversies and Discrepancies among Numerous Guidelines. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2020**, *129*, 115913. https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115913.

(83) Eurachem. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, 2ª.; 2014. https://doi.org/10.1016/S0014-2999(99)00500-2.

(84) Taylor, J. K. Validation of Analytical Methods. *Anal. Chem.* 1983, *55* (6), 600A-608A. https://doi.org/10.1021/ac00257a001.

(85) Huber.L. *Validation of Analytical Methods*; Agilent Technologies: Germany, 2007; Vol. 2.

(86) Gustavo González, A.; Ángeles Herrador, M. A Practical Guide to Analytical Method Validation, Including Measurement Uncertainty and Accuracy Profiles. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2007, *26* (3), 227–238. https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.01.009.

(87) Eurachem. *Planning and Reporting Method Validation Studies*, 1ª.; 2019.

Anexos

Anexo 1 - Análise de variância (ANOVA)

A ideia central por de trás da análise de variância (ANOVA) é aquela em que um conjunto de dados replicados pode ser agrupado de alguma forma, por exemplo, por analista, instrumento, dia, laboratório, método, a variação total em todo o conjunto pode ser representada como a combinação das variâncias (s^2) entre e dentro dos grupos. Nesta análise, medições replicadas (normalmente obtidas em condições de repetibilidade) são repetidas em diferentes execuções de medição para fornecer p grupos de dados. Para estimar a precisão intermediária de estudo, deve haver variação máxima nas condições entre as execuções (dias diferentes, analistas, etc)[83].

A forma geral de uma tabela para ANOVA unilateral, para um total de N resultados em p grupos de n observações, e com ν graus de liberdade, é mostrada na **Tabela A1**. Cada linha da tabela relaciona-se com uma fonte diferente de variação. A primeira linha refere-se à variação entre as médias dos grupos, a segunda descreve a variação dentro dos grupos e a terceira descreve a variação do conjunto de dados como um todo. O software estatístico fornece os valores de F e $F_{crítico}$, para a probabilidade correspondente[83].

Tabela A1 - Anatomia de uma tabela para uma ANOVA unilateral.

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SS)	ν	Quadrado médio (MS)
Entre-grupos	$SS_b = n_i \sum_i (\overline{x_i} - \overline{x})^2$	p-1	$MS_b = \frac{SS_b}{(p-1)}$
Intra-grupos	$SS_w = n_i \sum_i (\overline{x_{ij}} - \overline{x})^2$	N-p	$MS_w = \frac{SS_w}{(N-p)}$
Total	$SS_{tot} = SS_b + SS_w$	N -1	-

Onde SS_b corresponde à soma total entre grupos, SS_w corresponde à soma total dentro de grupos, SS_{tot} corresponde à variação total de grupos, MS_b corresponde ao quadrado médio entre grupos, MS_w corresponde ao quadrado médio dentro dos grupos, p corresponde ao número de grupos e N corresponde ao número de grupos multiplicado pelo número de réplicas.

Os valores relacionados à variação entre os grupos são quase sempre referidos como termos "entre os grupos" ou são identificados pelo fator de agrupamento (por exemplo, analista, dia ou laboratório).

1. O desvio padrão de repetibilidade, S_r, é obtido através da **Equação 8** que representa a variância dentro do grupo[83]:

$$S_r = \sqrt{MS_w} \qquad (8)$$

2. A contribuição para a variação total do fator de agrupamento, $S_{between}$, é obtida pela **Equação 9**[83]:

$$S_{between} = \sqrt{\frac{MS_b - MS_w}{n}} \qquad (9)$$

3. A precisão intermediária, S_I, pode ser calculada combinando os componentes de variância dentro e entre o grupo, **Equação 10**[83]:

$$S_I = \sqrt{S_r^2 + S_{between}^2} \qquad (10)$$

Anexo 2 – Ensaios em branco

Neste anexo serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios em branco durante o desenvolvimento do método de determinação do índice de hidroxilo em resinas naturais. Na **Tabela A2** estão apresentados os valores do índice de acidez do anidrido maleico ($IA_{\text{anidrido maleico}}$) para ensaios realizados com diferentes massas de anidrido maleico ($m_{\text{anidrido maleico}}$), o volume gasto na titulação (B) e a razão entre o volume gasto e a massa de anidrido maleico ($\frac{B}{m_{\text{anidrido maleico}}}$).

Tabela A2 - Valores do índice de acidez do anidrido maleico ($\mathbf{IA_{anidrido\ maleico}}$) obtidos para ensaios realizados com as diferentes massas de anidrido maleico e volume de KOH (**B**) médio gasto na titulação do branco, em mL.

	$\mathbf{m_{anidrido\ maléico}}$ (g)	**B** (mL)	$\mathbf{IA_{anidrido\ maléico}}$ (mg KOH/g)	$\frac{\mathbf{B}}{\mathbf{m_{anidrido\ maléico}}}$ (mL/g)
	0,1021	3,900	1091	38,20
	0,1027	3,950	1098	38,46
	0,3002	11,50	1094	38,31
	0,3002	11,40	1084	37,97
	0,3005	11,60	1102	38,60
	0,3006	11,50	1092	38,26
	0,3009	11,50	1091	38,22
	0,3011	11,65	1105	38,69
	0,3245	12,45	1096	38,37
	0,5004	19,50	1113	38,97
	0,5013	19,55	1114	39,00
	1,003	40,15	1123	40,02
	1,005	39,10	1120	38,92
	1,007	39,50	1120	39,23
	1,008	39,65	1123	39,34
	1,008	39,60	1121	39,27
	1,009	39,35	1122	39,00
	1,083	42,10	1118	38,86
	2,012	78,95	1121	39,25
	3,005	118,0	1121	39,25
Média	0,7737	30,24	1108	-

Anexo 3 –Ensaios com a resina de baixo índice de hidroxilo

Neste anexo serão apresentados os resultados obtidos nos estudos de otimização do método com a resina de baixo índice de hidroxilo.

i. Estudo de temperaturas e tempos de reação

Na **Tabela A3** estão apresentados os índices de hidroxilo obtidos para os ensaios realizados às diferentes temperaturas testadas (°C), tempo de reação estudado (min), volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL. É também indicada a massa de amostra pesada e a massa de anidrido maleico e de resina presentes em g, $m_{amostra}$, $m_{maleico}$ e m_{resina}, respetivamente.

Tabela A3 - Valores dos índices de hidroxilo (I_{OH}) obtidos para os ensaios realizados à diferentes temperaturas testadas (°C), tempo reação estudado (min) e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco e da amostra, em mL.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	$m_{amostra}$ (g)	$m_{maléico}$ (g)	m_{resina} (g)	B (mL)	A (mL)	I_{OH} (mg KOH/g)
140	20	2,068	0,2954	1,181	11,54	11,30	14,19
		2,211	0,3158	1,263	12,34	11,90	18,21
		3,023	0,4319	1,728	16,88	16,45	15,37
		3,480	0,4972	1,989	19,43	19,05	13,79
140	30	2,091	0,2987	1,195	11,67	11,50	12,46
		2,688	0,3840	1,536	15,01	14,70	14,03
		3,069	0,4385	1,754	17,14	16,60	16,98
		3,065	0,4379	1,751	17,11	16,60	16,60
		3,252	0,4645	1,858	18,16	17,70	15,27
140	45	2,095	0,2993	1,197	11,70	10,95	25,85
		2,285	0,3264	1,305	12,76	11,75	29,92
		3,033	0,4332	1,733	16,93	15,95	24,24
		3,398	0,4854	1,942	18,97	18,00	22,40
140	60	1,715	0,2449	0,9798	9,57	8,85	29,02
		2,079	0,2970	1,188	11,61	10,85	26,21
		2,445	0,3493	1,397	13,65	12,80	25,44
		3,233	0,4618	1,847	18,05	16,65	29,58
		3,791	0,5415	2,166	21,17	19,80	26,01
140	90	2,002	0,2860	1,144	11,18	10,20	32,49
		2,056	0,2938	1,175	11,48	10,45	33,12
		3,030	0,4329	1,732	16,92	15,40	33,11
		3,168	0,4526	1,811	17,69	16,15	32,35
140	120	2,101	0,3001	1,201	11,73	10,35	40,77
		2,228	0,3183	1,273	12,44	11,10	38,02
		3,041	0,4344	1,737	16,98	15,15	37,99
		3,138	0,4483	1,793	17,52	15,50	40,14
150	20	1,807	0,2582	1,033	10,09	9,60	21,71
		2,106	0,3008	1,203	11,76	11,20	21,36
		2,407	0,3439	1,376	13,44	12,75	22,44

		3,259	0,4656	1,863	18,20	17,55	18,14
		3,6434	0,5205	2,082	20,34	19,40	21,05
150	30	1,013	0,1448	0,5790	5,66	5,300	25,66
		1,032	0,1474	0,5898	5,76	5,450	23,07
		1,132	0,1617	0,6466	6,32	6,000	22,15
		2,008	0,2869	1,147	11,21	10,70	20,87
		2,011	0,2983	1,182	11,66	10,85	28,07
		2,029	0,2898	1,159	11,33	10,90	18,70
		2,037	0,2905	1,162	11,35	10,70	24,62
		2,079	0,2970	1,188	11,61	11,00	22,68
		2,093	0,2991	1,196	11,69	11,10	22,14
		2,102	0,3003	1,201	11,74	11,20	21,02
		2,107	0,3004	1,206	11,74	11,20	21,28
		2,117	0,3019	1,208	11,80	11,15	23,90
		2,154	0,3194	1,266	12,49	11,55	29,66
		2,157	0,3082	1,232	12,04	11,45	21,97
		2,180	0,3114	1,246	12,17	11,45	24,56
		2,182	0,3110	1,248	12,15	11,55	22,33
		2,190	0,3128	1,251	12,23	11,50	24,64
		2,195	0,3135	1,254	12,25	11,55	24,06
		2,467	0,3524	1,410	13,77	13,10	21,75
		2,888	0,4118	1,647	16,10	15,40	20,54
		2,985	0,4255	1,708	16,63	15,80	22,39
		3,045	0,4516	1,790	17,65	16,30	30,14
		3,080	0,4401	1,760	17,20	16,50	19,50
		3,082	0,4404	1,761	17,21	16,40	21,37
		3,169	0,4527	1,811	17,70	16,95	19,99
		3,188	0,4545	1,818	17,77	16,60	26,85
		3,201	0,4747	1,881	18,55	17,20	29,11
		3,286	0,4694	1,877	18,35	17,45	21,71
		3,516	0,5012	2,012	19,59	18,55	23,26
		5,017	0,7168	2,867	28,02	26,90	19,26
		5,050	0,7214	2,885	28,20	27,00	19,96
		5,108	0,7298	2,919	28,52	27,15	21,54
		5,342	0,7631	3,052	29,83	28,30	22,36
150	45	2,017	0,2881	1,152	11,26	10,35	30,45
		3,075	0,4392	1,757	17,17	15,90	28,53
		3,450	0,4929	1,972	19,26	17,70	30,56
		4,178	0,5968	2,387	23,33	21,60	28,61
150	60	2,238	0,3198	1,279	12,50	11,30	34,55
		2,361	0,3373	1,349	13,18	11,95	33,95
		3,084	0,4406	1,763	17,22	15,60	34,10
		3,314	0,4735	1,894	18,51	16,60	36,49
170	20	2,204	0,3148	1,259	12,31	11,30	30,69
		2,304	0,3291	1,317	12,86	11,80	30,97
		3,341	0,4773	1,909	18,66	17,35	27,52

		3,558	0,5083	2,033	19,87	18,30	29,92
170	30	2,086	0,2979	1,192	11,64	10,20	42,24
		2,009	0,2870	1,148	11,22	9,900	40,44
		3,480	0,4971	1,989	19,43	17,20	39,72
		3,124	0,4463	1,785	17,44	15,30	41,91
		3,228	0,4611	1,845	18,02	16,00	39,03
170	45	2,081	0,2973	1,189	11,62	10,10	44,10
		2,118	0,3026	1,210	11,83	10,25	44,78
		3,274	0,4678	1,871	18,28	16,00	42,47
		3,275	0,4678	1,871	18,29	16,00	42,50
170	60	2,038	0,2911	1,164	11,38	9,850	45,30
		2,071	0,2959	1,184	11,57	10,00	45,62
		3,103	0,4433	1,773	17,33	14,85	47,69
		3,304	0,4720	1,888	18,45	15,80	47,88
170	90	2,044	0,2920	1,168	11,41	9,550	53,27
		2,275	0,3249	1,300	12,70	10,60	53,86
		3,085	0,4407	1,763	17,22	14,20	56,66
		3,360	0,4800	1,920	18,76	15,15	61,31
170	120	2,028	0,2897	1,159	11,32	9,100	62,35
		2,250	0,3214	1,286	12,56	10,10	62,30
		3,060	0,4372	1,749	17,09	13,60	64,49
		3,933	0,5618	2,247	21,96	17,65	62,34

ii. Estudo da massa de resina

Na **Tabela A4** encontram-se os valores dos índices de hidroxilo obtidos nos ensaios realizados para o estudo da massa de resina e volumes de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL. Apresentam-se também a massa de amostra pesada e a massa de anidrido maleico e de resina lá presentes em g, $\mathbf{m_{amostra}}$, $\mathbf{m_{maleico}}$ e $\mathbf{m_{resina}}$, respetivamente.

A condição 1 corresponde a 20 g de resina com 2,5 g de anidrido maleico, e a condição 2 a 10 g de resina com 2,5 g de anidrido maleico.

Tabela A4 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios de estudo da massa de resina e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL.

Condição	$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
1	2,008	0,1545	1,236	6,038	5,500	20,56
	2,044	0,1572	1,258	6,146	5,600	20,51
	2,131	0,1639	1,311	6,406	5,900	19,18
	2,205	0,1696	1,357	6,629	6,050	20,31
2	2,015	0,2879	1,152	11,25	10,50	26,66
	2,045	0,2921	1,168	11,42	10,55	29,12
	2,064	0,2948	1,179	11,52	10,90	23,16

iii. Ensaios de vários lotes de resina

Na **Tabela A5** estão apresentados os valores dos índices de hidroxilo obtidos nos ensaios com os diferentes lotes de resina de glicerina e o volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e de resina lá presentes em g, $m_{amostra}$, $m_{maleico}$ e m_{resina}, respetivamente.

Tabela A5 - Valores dos índices de hidroxilo (I_{OH}) obtidos nos ensaios com os diferentes lotes de resina de glicerina e o volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL.

Lote	$m_{amostra}$ (g)	$m_{maléico}$ (g)	m_{resina} (g)	B (mL)	A (mL)	I_{OH} (mg KOH/g)
1	2,078	0,2958	1,190	11,56	11,10	24,22
	2,247	0,3199	1,287	12,51	11,90	26,57
	3,125	0,4450	1,790	17,39	16,70	24,20
	3,143	0,4475	1,800	17,49	16,65	26,46
2	2,043	0,2915	1,168	11,39	11,10	21,40
	2,143	0,3057	1,225	11,95	11,65	21,20
	3,086	0,4404	1,764	17,21	16,50	25,76
	3,205	0,4573	1,832	17,88	17,30	23,17
3	2,034	0,2902	1,163	11,34	10,60	28,68
	2,056	0,2933	1,176	11,46	10,65	30,21
	3,090	0,4408	1,767	17,23	16,35	24,68
	3,143	0,4484	1,797	17,52	16,60	25,14
4*	2,101	0,3004	1,201	11,74	9,80	60,42
	2,152	0,3076	1,230	12,02	10,15	57,76
	3,069	0,4388	1,754	17,15	14,80	52,54
	3,436	0,4913	1,964	19,20	16,25	57,19
4	2,041	0,2907	1,167	11,36	10,60	29,73
	2,051	0,2921	1,173	11,42	10,75	27,34
	3,063	0,4362	1,752	17,05	16,05	27,41

Anexo 4 –Ensaios de resina de alto índice de hidroxilo

Neste anexo serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados com a resina de alto índice de hidroxilo.

i. Estudo de tempos de reação

Na **Tabela A6** encontram-se os índices de hidroxilo obtidos para o estudo do tempo de reação (min) e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, respetivamente. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e de resina lá presentes em g, $m_{amostra}$, $m_{maleico}$ e m_{resina}, respetivamente.

Tabela A6 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados para os diferentes tempos reação estudados (min) e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL.

Tempo (min)	$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
30	2,028	0,2896	1,159	11,32	9,600	42,34
	2,032	0,2903	1,161	11,35	9,650	41,69
	2,039	0,2913	1,165	11,38	9,650	42,42
	2,287	0,3267	1,307	12,77	10,70	45,11
	2,721	0,3886	1,555	15,19	12,95	41,10
	3,026	0,4323	1,729	16,90	14,25	43,58
	3,034	0,4334	1,734	16,94	14,50	40,15
	3,156	0,4509	1,803	17,62	15,05	40,69
60	2,016	0,2880	1,152	11,26	8,500	67,66
	2,133	0,3047	1,219	11,91	8,950	68,65
	3,242	0,4632	1,853	18,10	13,60	68,73
	3,317	0,4738	1,895	18,52	14,20	64,48

ii. Estudo da massa de anidrido maleico

Na **Tabela A7** pode-se encontrar o índice de hidroxilo obtido nos ensaios realizados no estudo da massa de anidrido maleico e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, respetivamente. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e de resina lá presentes em g, $m_{amostra}$, $m_{maleico}$ e m_{resina}, respetivamente.

Tabela A7 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da massa de anidrido maleico, em g, e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL.

Massa (g)	$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
10	2,025	0,5077	1,012	19,84	17,45	67,43
	2,062	0,5169	1,030	20,20	17,74	68,13
	3,099	0,7769	1,548	30,37	26,75	66,60
	3,246	0,8138	1,622	31,81	28,00	66,90
14	2,013	0,5832	0,8170	22,92	20,80	75,45
	2,031	0,5875	0,8262	23,09	20,90	77,10
	2,039	0,5907	0,8284	23,22	21,00	77,83
	2,115	0,6127	0,8591	24,08	21,75	78,82
	2,137	0,6190	0,8672	24,33	22,00	78,07
	2,138	0,4860	0,6805	19,10	17,30	76,31
	2,164	0,6259	0,8802	24,60	22,30	76,02
	2,211	0,5024	0,7035	19,74	17,80	79,79
	2,211	0,6405	0,8973	25,17	22,80	76,91
	2,260	0,5910	0,8345	23,23	21,10	72,39
	2,389	0,6246	0,8819	24,55	22,25	73,90
	2,391	0,6253	0,8829	24,57	22,25	74,73
	2,471	0,6460	0,9121	25,39	23,10	71,25
	2,539	0,7345	1,0329	28,87	26,10	77,92
	2,573	0,7452	1,0441	29,29	26,55	76,31
	2,669	0,7704	1,0894	30,28	27,30	79,45
	2,863	0,8262	1,1683	32,47	29,40	76,45
	2,986	0,8617	1,2185	33,86	30,55	79,12
	3,055	0,8838	1,2429	34,73	31,40	78,05
	3,066	0,8849	1,2513	34,77	31,50	76,17
	3,644	0,8282	1,1598	32,55	29,70	71,00
	3,705	1,0733	1,5050	42,18	38,10	78,84
	3,706	1,0737	1,5056	42,20	38,10	79,13
	4,023	0,9143	1,2804	35,93	32,70	72,98

Anexo 5 – Ensaios com a adição de butanol

Nas **Tabelas A8** e **A9** pode-se encontrar o índice de hidroxilo obtido nos ensaios realizados no estudo da adição de butanol e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, respetivamente. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e de resina lá presentes em g, $m_{amostra}$, $m_{maleico}$ e m_{resina}, respetivamente. A **Tabela A8** diz respeito a resina de baixo índice de hidroxilo e a **Tabela A8** diz respeito a resina de alto índice de hidroxilo.

Tabela A8 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da adição de butanol, e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL, para a resina de baixo índice de hidroxilo.

$\mathbf{m_{butanol}}$ (g)	$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{butanol}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
0,5	2,062	0,2908	0,0254	1,164	11,37	10,20	36,26
	2,067	0,2915	0,0254	1,167	11,39	10,20	36,89
	3,204	0,4518	0,0394	1,809	17,66	15,80	37,01
	3,438	0,4849	0,0423	1,941	18,95	16,95	37,10
0,75	2,058	0,2878	0,0450	1,150	11,25	9,60	47,46
	2,233	0,3121	0,0488	1,248	12,20	10,40	47,73
	3,378	0,4722	0,0739	1,888	18,46	15,70	48,21
	3,526	0,4930	0,0771	1,971	19,27	16,30	49,47
1	2,016	0,2796	0,0588	1,118	10,93	9,100	52,42
	2,204	0,3057	0,0643	1,223	11,95	9,750	56,74
	3,674	0,5097	0,1072	2,038	19,92	16,40	54,85
	3,744	0,5193	0,1092	2,077	20,30	16,75	54,35

Tabela A9 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da adição de um padrão, butanol, e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL, para a resina de alto índice de hidroxilo.

$\mathbf{m_{butanol}}$ (g)	$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{butanol}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
0,5	2,461	0,5481	0,0209	0,7844	21,42	19,05	84,13
	2,724	0,6066	0,0231	0,8680	23,71	20,95	88,23
	3,093	0,6889	0,0262	0,9858	26,93	23,80	88,06
	3,400	0,7572	0,0288	1,084	29,60	26,30	84,53
0,75	2,096	0,4654	0,0255	0,6650	18,19	15,80	98,53
	2,294	0,5093	0,0279	0,7276	19,90	17,35	96,27
	3,166	0,7029	0,0385	1,004	27,47	23,60	105,6
	3,265	0,7249	0,0397	1,036	28,33	24,55	100,1
1	2,176	0,4811	0,0343	0,6892	18,80	16,40	94,59
	2,379	0,5259	0,0375	0,7534	20,56	17,85	97,43
	2,878	0,6362	0,0453	0,9114	24,87	21,50	100,2
	3,039	0,6717	0,0479	0,9623	26,26	22,70	100,2

Anexo 6 – Ensaios com a adição de catalisador

Na **Tabela A10** pode-se encontrar o índice de hidroxilo obtido nos ensaios realizados do estudo da adição de catalisador e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, respetivamente. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e de resina lá presentes em g, $m_{amostra}$, $m_{maleico}$ e m_{resina}, respetivamente.

Tabela A10 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da adição do catalisador (iodeto de potássio) e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL, para a resina de baixo índice de hidroxilo e de alto índice de hidroxilo.

Resina	$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
Baixo índice	2,058	0,2926	1,181	11,44	10,15	44,01
	2,061	0,2969	1,178	11,60	10,40	42,07
	2,097	0,2982	1,203	11,66	10,40	42,66
	2,114	0,3046	1,209	11,91	10,75	40,19
	3,030	0,4366	1,733	17,06	15,30	41,95
	3,254	0,4689	1,861	18,33	16,45	41,67
	3,492	0,4966	2,003	19,41	17,20	44,38
	3,719	0,5288	2,133	20,67	18,40	43,24
Alto índice	2,032	0,4557	0,6561	17,81	15,60	97,80
	2,228	0,4995	0,7193	19,52	17,10	97,86
	3,008	0,6745	0,9712	26,36	23,10	97,52
	3,359	0,7532	1,085	29,44	26,00	92,15

Na **Tabela A11** pode-se encontrar o índice de hidroxilo obtido nos ensaios realizados no estudo da adição de um padrão e de catalisador na resina de alto índice de hidroxilo e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, respetivamente. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e de resina lá presentes e a massa de butanol em g, $m_{amostra}$, $m_{maleico}$, m_{resina} e $m_{butanol}$, respetivamente.

Tabela A11 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados para o estudo da adição de um padrão e catalisador e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL, para a resina de alto índice de hidroxilo.

$\mathbf{m_{butanol}}$ (g)	$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{butanol}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
0,25	2,236	0,6490	0,0102	0,9003	25,37	22,20	101,2
	2,322	0,6739	0,0106	0,9350	26,34	23,30	93,69
	3,182	0,9233	0,0146	1,281	36,09	31,85	95,28
	3,339	0,9689	0,0153	1,344	37,87	33,50	93,68
0,5	2,025	0,5875	0,0192	0,8151	22,96	20,10	99,9
	2,321	0,6736	0,0106	0,9345	26,33	22,95	104,0
	3,194	0,9270	0,0146	1,286	36,23	31,80	99,20
	3,380	0,9807	0,0155	1,361	38,33	33,60	100,1
0,75	2,339	0,7053	0,0325	0,9133	27,57	23,35	129,4
	2,431	0,7330	0,0338	0,9492	28,65	24,30	128,5
	2,976	0,8975	0,0413	1,162	35,08	29,90	125,0
	3,633	1,0955	0,0505	1,419	42,82	36,60	123,0
1	2,112	0,6478	0,0425	0,8102	25,32	21,12	142,9
	2,170	0,6656	0,0437	0,8324	26,01	21,75	141,2
	3,347	1,0265	0,0674	1,284	40,12	33,75	136,9
	3,411	1,0460	0,0686	1,308	40,88	34,30	138,8
1,5	2,169	0,6867	0,0599	0,8321	26,84	22,40	144,4
	2,297	0,7270	0,0634	0,8809	28,42	23,75	143,3
	2,778	0,8793	0,0767	1,066	34,37	28,70	144,0
	3,488	1,104	0,0963	1,338	43,16	36,00	144,7

Anexo 7 – Ensaios para a avaliação da precisão intermédia e repetibilidade

Na **Tabela A12** pode-se encontrar o índice de hidroxilo obtido nos ensaios realizados para a avaliação da precisão intermédia e repetibilidade na resina de baixo índice de hidroxilo, nos diferentes dias.

Tabela A12 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados para o estudo dos desvios padrão da precisão intermédia e da repetibilidade para a resina de baixo índice de hidroxilo.

	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4
Dia 1	22,67	22,14	21,75	20,87
Dia 1	24,56	24,06	21,71	19,50
Dia 2	21,02	21,97	21,37	19,99
Dia 2	28,07	29,66	29,10	30,14
Dia 3	21,28	22,33	22,39	23,26
Dia 4	24,61	23,90	20,54	26,85

Na **Tabela A13**. pode-se encontrar o índice de hidroxilo obtido nos ensaios realizados para o estudo de repetibilidade e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, respetivamente. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e de resina lá presentes em g, $\mathrm{m_{amostra}}$, $\mathrm{m_{maleico}}$ e $\mathrm{m_{resina}}$, respetivamente, para a resina de baixo índice de hidroxilo.

Tabela A13 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados por outro operador e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL, para a resina de baixo índice de hidroxilo.

$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
2,015	0,2878	1,151	11,25	10,60	24,17
2,039	0,2912	1,165	11,38	10,80	22,38
2,071	0,2956	1,183	11,56	11,00	21,57
3,055	0,4361	1,745	17,05	16,15	22,81

Na **Tabela A14** pode-se encontrar o índice de hidroxilo obtido nos ensaios realizados para a avaliação da precisão intermédia e repetibilidade na resina de alto índice de hidroxilo, nos diferentes dias.

Tabela A14 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados para o estudo dos desvios padrão da precisão intermédia e da repetibilidade e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL, para a resina de alto índice de hidroxilo.

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Dia 1	71,96	75,44	66,65	68,63
Dia 1	73,46	74,44	74,41	74,76
Dia 2	75,11	72,10	74,78	71,82
Dia 2	72,74	71,65	73,56	73,69
Dia 3	71,07	73,69	72,53	73,69
Dia 4	68,14	69,66	70,49	67,01

Na **Tabela A15** pode-se encontrar o índice de hidroxilo obtido nos ensaios realizados para o estudo de repetibilidade e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, respetivamente. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e de resina lá presentes em g, $\mathrm{m_{amostra}}$, $\mathrm{m_{maleico}}$ e $\mathrm{m_{resina}}$, respetivamente, para a resina de alto índice de hidroxilo.

Tabela A15 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizados por outro operador e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL, para a resina de alto índice de hidroxilo.

$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
2,013	0,5301	0,7413	20,72	18,90	69,71
2,015	0,5305	0,7418	20,73	18,95	68,32
2,030	0,5346	0,7476	20,90	19,10	68,27
2,139	0,5631	0,7875	22,01	20,00	72,50

Anexo 8 – Ensaios com TEG

Na **Tabela A16** encontram-se o índice de hidroxilo obtidos nos ensaios realizados no estudo do TEG e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, respetivamente. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e de TEG lá presentes em g, $m_{amostra}$, $m_{maleico}$ e m_{TEG}, respetivamente.

Tabela A16 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos nos ensaios realizado para o estudo do TEG e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL.

$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{TEG}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
2,021	1,023	0,5005	39,98	29,40	594,9
2,025	1,025	0,5014	40,06	29,20	609,3
3,028	1,532	0,7498	59,89	43,10	630,3
3,447	1,745	0,8536	68,19	49,20	626,0

Na **Tabela A17** pode-se encontrar o índice de hidroxilo obtido nos ensaios realizados no estudo do éster de TEG e volume de KOH (aq) gasto na titulação do branco (B) e da amostra (A), em mL, respetivamente. É possível encontrar também a massa de amostra pesada e a massa de maleico e massa de éster de TEG lá presentes em g, $m_{amostra}$, $m_{maleico}$ e $m_{éster\ TEG}$, respetivamente.

Tabela A17 - Valores dos índices de hidroxilo ($\mathbf{I_{OH}}$) obtidos para ensaios realizado do estudo da resina líquida de TEG e volume de KOH (aq) médio gasto na titulação do branco (**B**) e da amostra (**A**), em mL.

$\mathbf{m_{amostra}}$ (g)	$\mathbf{m_{maléico}}$ (g)	$\mathbf{m_{resina}}$ (g)	**B** (mL)	**A** (mL)	$\mathbf{I_{OH}}$ (mg KOH/g)
2,030	0,2919	1,161	11,41	10,45	39,79
2,084	0,2997	1,192	11,71	10,90	35,73
2,116	0,3044	1,211	11,90	11,10	35,08