

DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS INOVADORES DESTINADOS AO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE ROLHAS DE CORTIÇA

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Setembro 2014



Elodie Marques Melro

Elodie Marques Melro

**DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS INOVADORES
DESTINADOS AO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE
ROLHAS DE CORTIÇA**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em
Controle de Qualidade e Ambiente**

Doutor Filipe Antunes

Mestre Luís Alves

Setembro 2014

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

De diversas formas, várias foram as pessoas que nestes dois anos me ajudaram a que a conclusão deste mestrado fosse possível. Quero aproveitar este espaço para agradecer às pessoas que me ajudaram a superar esta etapa de forma vitoriosa.

Ao professor Doutor Filipe Antunes, na qualidade de orientador, por todo o apoio prestado, por todos os conhecimentos transmitidos, por todas as palavras de motivação, por acreditar e confiar no meu trabalho e por me ter aceitado neste grupo fantástico. É sem dúvida um grande exemplo a seguir.

Ao mestre Luís Alves por todos os conhecimentos transmitidos e apoio prestado em todos os momentos.

À Doutora Sarah Pontes e à Eng^a Lúgia Loureiro, da Amorim & Irmãos, pela motivação por este projeto e por todo o apoio prestado.

Ao fantástico grupo Colling, que nestes dois anos se transformou numa segunda família. Grupo este que tem o lado de trabalho, para uma investigação de excelência e o lado de amizade em que existe uma união, ajuda e compreensão indescritíveis.

Não poderia deixar de salientar a Cláudia, Margarida e Anabela, que entraram na minha vida como colegas de trabalho e rapidamente se tornaram verdadeiras amigas, e à Solange que já entrou na minha vida há 6 anos, que esteve sempre a meu lado na licenciatura e assim continuou no mestrado. Têm a capacidade de ter sempre uma palavra de incentivo, de motivação, de carinho e a capacidade de me colocar sempre um sorriso no rosto.

Ao meu namorado, Gonçalo, por todos os dias me dar forças para continuar, por ouvir os meus desabafos, por acreditar em mim e no meu trabalho e me dar sempre motivos para nunca desistir e lutar sempre até ao fim.

E por fim, mas não menos importante, à minha família, em especial aos meus pais, Elisabete e Geraldo, por me tornarem na pessoa que sou hoje, por me ensinarem a nunca desistir de nada, a lutar sempre até ao fim, mesmo que seja necessário trabalhar arduamente. Pela força diária que me dão, por acreditarem

sempre no meu sucesso e por quererem sempre o melhor para mim. São indiscutivelmente o meu grande orgulho e o meu grande exemplo a seguir.

A todos um MUTTO OBRIGADA!

“A única maneira de fazer um trabalho extraordinário é de amares aquilo que fazes.”

Steve Jobs

"O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário"

Albert Einstein

Índice

Agradecimentos	i
Índice	v
Abreviações	vii
Resumo.....	ix
Abstract.....	xi
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1 A cortiça	1
1.1.1 Propriedades físicas e mecânicas	1
1.1.2 Composição química	2
1.2 Da árvore à rolha	4
1.2.2 Após o descortiçamento	4
1.2.3 Rolha de cortiça.....	5
1.3. Revestimento polimérico para a superfície de rolhas de cortiça	6
1.3.1 Polímeros	6
1.3.2 Dissolução de polímeros.....	8
1.3.3 Deposição de polímeros em superfícies sólidas.....	9
1.3.4 Secagem de filmes: física e química.....	12
1.3.5 Polímeros atualmente utilizados	13
1.3.6 Polímeros em estudo	14
Capítulo 2: Resultados e Discussão	21
2.1 Polímeros atualmente utilizados	21
2.2 Caracterização da superfície da rolha.....	21
2.3 Polímeros acrílicos	24
2.3.1 Rheocare TTA.....	24
2.3.3 Ácido poliacrílico	44
2.4 Polímeros derivados de celulose.....	54
2.4.1 Avicel	54

2.4.2 Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)	56
2.4.3 Carboximetilcelulose (CMC).....	61
2.4.4 Polímero JR	64
2.4.5 Polímero SoftCAT.....	70
2.4.5 Deposição camada por camada	85
2.5. Outros polímeros.....	89
2.5.1	89
2.5.2 Alginato de sódio.....	89
2.5.3 Goma xantana	92
2.5.4 Polidisp DV	94
Capítulo 3: Conclusões.....	97
Capítulo 4: Experimental	99
4.1 Materiais	99
4.1.1 Polímeros	99
4.1.2 Sais	100
4.1.3 Solventes	100
4.2 Métodos.....	100
4.2.1 Caracterização das soluções poliméricas.....	100
4.2.2 Deposição do filme polimérico na rolha de cortiça.....	101
4.2.3. Caracterização do filme polimérico	102
4.3 Técnicas.....	103
4.3.1 Reologia.....	103
4.3.2 Espetroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier de refletância total atenuada.....	105
4.3.3. Ângulo de contacto	106
4.3.4. Espetroscopia UV/Vis	107
4.3.5 Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	107
Bibliografia	109

Abreviações

FTIR-ATR: Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier de refletância total atenuada

UV/Vis: Ultravioleta e visível

SEM: Microscopia Eletrônica de Varrimento

AC: Ângulo de contacto

TTA: Copolímero acrílico modificado hidrofobicamente e reticulado (0,10 mol%)

TTA+: Copolímero acrílico modificado hidrofobicamente e reticulado (0,16 mol%)

TTA++: Copolímero acrílico modificado hidrofobicamente e reticulado (0,32 mol%)

TTA WP WCL: Copolímero acrílico modificado hidrofobicamente linear sem cadeias C12

TTA PO: Copolímero acrílico modificado hidrofobicamente com cadeias hidrofóbicas no exterior

TTA PBO: Copolímero acrílico modificado hidrofobicamente com cadeias e grupos hidrofóbicos no exterior

PAA: Poliacido acrílico

HPMC: Hidroxipropilmetilcelulose

CMC: Carboximetilcelulose

PDMS: Polidimetilsiloxano

M_w: Peso molecular médio ponderado

M_v: Peso molecular viscosimétrico médio

M_n: Peso molecular numérico médio

T_g: Temperatura de transição vítrea do polímero

LFD: *Large Field Detector*

Resumo

A rolha de cortiça é o produto mais famoso da indústria corticeira, mas o crescente desenvolvimento de vedantes alternativos tem vindo a ser uma ameaça a este vedante tradicional. O mercado está cada vez mais exigente, e a margem para defeitos está cada vez menor. Um dos grandes problemas das rolhas de cortiça usadas em bebidas espirituosas tem sido a migração do tratamento de superfície para o gargalo da garrafa, deixando-o com um aspeto gorduroso que não é apreciado pelo cliente final.

Para que a rolha de cortiça não perca o seu prestígio, e para que volte a entrar no mercado das bebidas espirituosas que tem sido “invadido” pelos vedantes alternativos, é de extrema importância o desenvolvimento de produtos inovadores para o tratamento de superfície de rolhas de cortiça, de forma a eliminar as debilidades dos tratamentos tradicionais cuja evolução tem sido praticamente inexistente nas últimas duas décadas. É importante dar valor à cortiça, de forma competitiva, inovadora e diferenciada.

Este projecto visa o estudo de novos revestimentos poliméricos a serem usados como tratamento de superfície nas rolhas de cortiça. Este sistema polimérico deverá ter elevada afinidade com a cortiça, evitando a migração do revestimento para o gargalo e posteriormente para a bebida, deverá ter capacidade de impermeabilização da superfície da rolha, protegendo a rolha do ataque da bebida, deverá possuir inércia química, de forma a minimizar possíveis interações com a bebida e distribuição homogénea, formando uma camada fina sobre toda a rolha.

Numa primeira fase foram estudados os tratamentos de superfície atualmente utilizados e caracterizada a superfície da rolha de cortiça. Posteriormente foi realizado um estudo intensivo da relação entre a arquitetura do polímero e a adesão à superfície da rolha em ambiente alcoólico. Neste estudo foram usados essencialmente dois tipos distintos de polímeros, polímeros à base de celulose e polímeros acrílicos. Para perceber o comportamento destes polímeros na adesão à rolha de cortiça foram realizados testes de migração do revestimento e de matéria corante para a solução etanólica, analisada a hidrofobicidade da superfície e caracterizadas as soluções poliméricas.

De todos os polímeros testados os que apresentam melhor desempenho para serem usados como tratamento de superfície de rolhas de cortiça foram os polímeros celulósicos com substituição catiónica, os SoftCAT, mais especificamente o SoftCAT SL-100 que possui maior número de substituições hidrofóbicas. Este polímero apresentou uma hidrofobicidade adequada e boa adesão à cortiça, mesmo a baixas concentrações.

Abstract

The cork stopper is the most famous product of the cork industry, but the increased development of alternative closures has been a threat to this traditional seal. The market is increasingly demanding, and the margin for defects is dwindling. A major problem of cork stoppers used on spirits has been the migration of surface treatment to the neck of the bottle, leaving a greasy appearance that is not appreciated by the end customer.

So that the cork does not lose its prestige, and to re-enter the market for spirit drinks that have been "invaded" by alternative closures, it is extremely important to develop innovative products for the surface treatment of cork stoppers to eliminate the weaknesses of traditional treatments whose evolution has been virtually nonexistent in the last two decades. It is important to give value to cork, in a competitive, innovative and differentiated way.

This project aims to study a new polymeric coating to be used as surface treatment to the cork stoppers. The polymer system should have high affinity with the cork, preventing migration of the coating to the neck, and subsequently for the drink. Additionally it should be capable of sealing the surface of the cork, must be chemically inert so to minimize possible interactions with the drink and homogeneous distribution, forming a thin layer over the entire stopper.

Initially the surface treatments used were studied and the surface of cork characterized. Subsequently it was carried out an intensive study of the relationship between architecture of the polymer and its adhesion to the surface of the stopper in an alcoholic environment. Two different types of polymers were chose: cellulose based polymers and acrylic polymers. To understand the behavior of these polymers in the adhesion to the cork stopper, migration tests of the coating and of the colored compounds to the ethanolic solution were carried out, and the polymer characterization and hydrophobicity of the surface were focused.

From the information gathered, the most appropriate polymer systems at to be used as the surface treatment of cork stoppers were cellulosic polymers with cationic substitution, the SoftCAT, specifically SoftCAT SL-100 which has a higher number of hydrophobic substitutions. This polymer has shown to develop hydrophobic surfaces, and high adhesion to the cork, even at low polymer concentrations.

Capítulo 1

1. Introdução

1.1 A cortiça

A cortiça é um material celular, polimérico, relativamente complexo, produzido pelo sobreiro, *Quercus suber L.*, e constitui o revestimento exterior do seu tronco e ramos, ou seja, a cortiça trata-se de uma casca, ou capa protetora, que desempenha na árvore uma função de epiderme. O sobreiro cresce nas regiões mediterrâneas como Espanha, Itália, França, Marrocos, Argélia e, sobretudo em Portugal, como ilustrado na Figura 1.1, possuindo uma grande longevidade e uma enorme capacidade de regeneração [1-3]

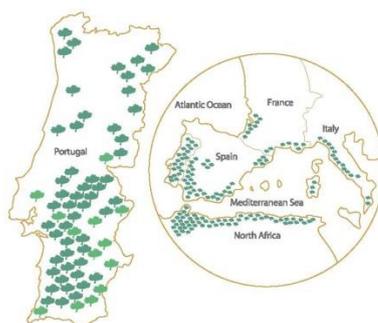


Figura 1.1. Distribuição geográfica do sobreiro [2]

1.1.1 Propriedades físicas e mecânicas

A estrutura celular e a composição química da cortiça natural confere-lhe propriedades especiais, únicas e valiosas, das quais se destaca a sua leveza, elasticidade, impermeabilidade, isolamento e resistência ao fogo, resistência ao uso e propriedades hipoalérgicas [4].

A densidade da cortiça é extremamente baixa, na ordem de 120 a 200 kg/m³, revelando este valor uma grande desproporção entre o volume e o peso, sendo a consequência do tecido suberoso conter 89,7 % de matéria gasosa. Esta densidade faz também com que outra característica muito específica da cortiça seja a sua leveza e flutuabilidade. As membranas celulares são muito flexíveis, fazendo com que a cortiça seja compressível e elástica, ou seja, possui o poder de readquirir a forma inicial depois de ter sofrido uma

pressão. Outra característica importante da cortiça é a sua impermeabilidade aos líquidos e gases devido à presença de suberina (mistura complexa de ácidos gordos e de álcoois orgânicos pesados), de taninos e à escassez de elementos albuminoides. Por possuir esta propriedade a cortiça não apodrece nem sobre alteração pela humidade. A cortiça é um excelente isolante porque possui uma má condutibilidade térmica, acústica e vibratória, devido ao facto do elemento gasoso se encontrar encerrado em minúsculos compartimentos estanques, isolados uns dos outros por um material de baixo peso específico e não higroscópico. Devido à natureza alveolar da superfície suberosa, a cortiça possui grande resistência ao desgaste por atrito e possui um elevado coeficiente de fricção. Outras qualidades da cortiça são o facto de esta não absorver poeiras, o estar dotada de inalterabilidade constitucional e consequentemente eficiência assegurada e o de ser resistente à combustão, sendo retardadora da progressão de incêndios [5].

1.1.2 Composição química

As propriedades especiais da cortiça resultam, em grande parte da sua constituição química, sendo esta constituição dividida em dois tipos de componentes: estruturais e não estruturais. Os componentes estruturais das paredes celulares da cortiça são a suberina, estrutura química ilustrada na Figura 1.2, a lenhina, sendo os seus monómeros ilustrados na Figura 1.3 e os polissacáridos (celulose e hemiceluloses), estruturas químicas ilustradas na Figura 1.4 [3]. Estas macromoléculas, de natureza polimérica, são insolúveis em água e conferem às células a sua forma e grande parte das suas propriedades físicas e químicas. A remoção de um componente estrutural da parede celular só é possível através de ataques químicos ou mecânicos com intensidade suficiente para promover a sua despolimerização parcial e solubilização, e alterar as características e as propriedades das células. Os componentes não-estruturais podem ser divididos em extrativos e componentes inorgânicos, sendo que os extrativos presentes na cortiça são as ceras e os taninos, compostos de pequena massa molecular, que são solúveis e podem ser retirados das células por solubilização com solventes de polaridade adequada, sem afetar as suas propriedades mecânicas. Os componentes inorgânicos presentes na cortiça são as cinzas, ou seja, o resíduo da combustão completa do material [3]. Em termos genéricos e em valores médios podemos afirmar que a cortiça é constituída por 45 % de suberina, 27 % de lenhina, 12 % de polissacarídeos, 6 % de taninos, 5 % de ceróides e 5 % de cinza e outros produtos [5].

Relativamente à hidrofobicidade dos componentes da cortiça, a suberina e a lenhina são biopolímeros hidrofóbicos enquanto os polissacarídeos têm um carácter hidrofílico. Os compostos extrativos são divididos em dois grupos, os compostos alifáticos que são dissolvidos em solventes de baixa polaridade e compostos fenólicos que são extraídos por solventes polares [6].

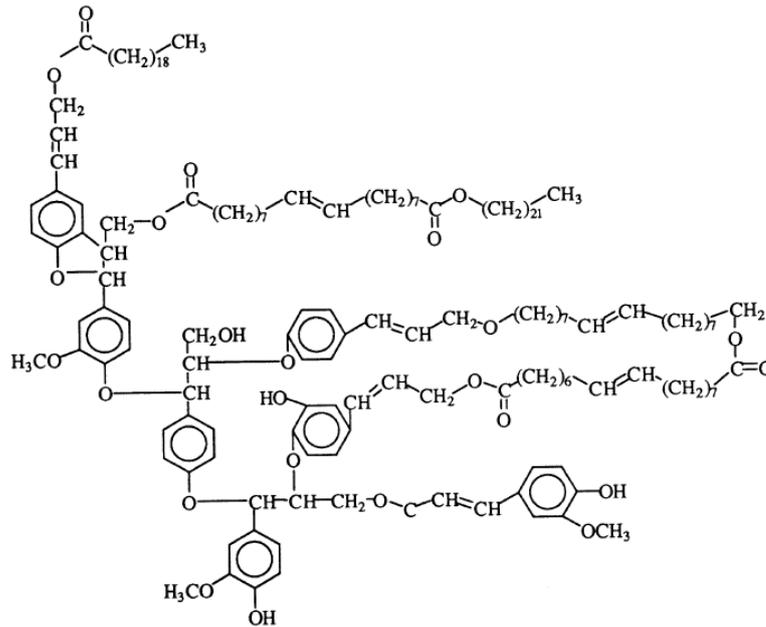


Figura 1.2. Estrutura química da suberina proposta por Kolattinkudy [7]

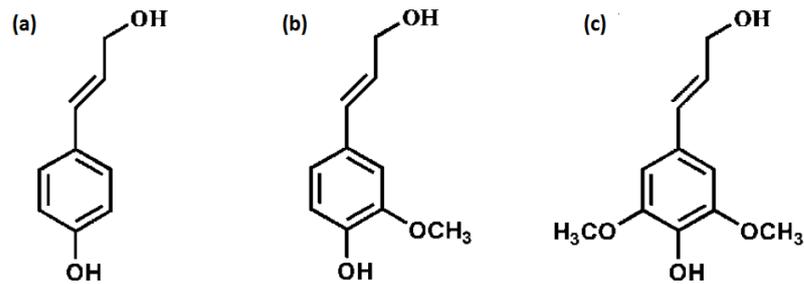


Figura 1.3. Estrutura química dos monómeros precursores da lenhina (a) álcool p-hidroxicinâmico (b) álcool coniferílico (c) álcool sinapílico [8]

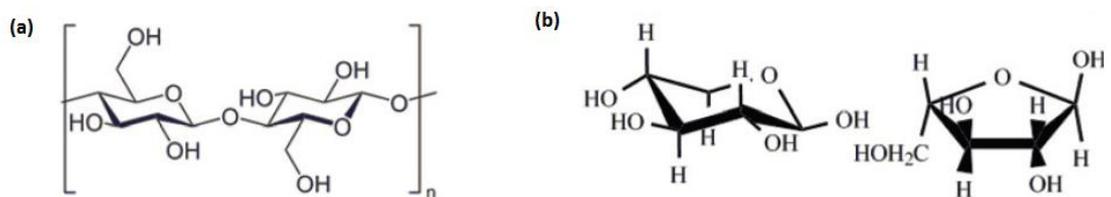


Figura 1.4. Estrutura química dos polissacarídeos (a) celulose (b) hemicelulose [9]

1.2 Da árvore à rolha

1.2.1 O descortiçamento

O descortiçamento é o processo de extração de parte da casca dos sobreiros, ou seja, da cortiça que os reveste. Este descortiçamento é apenas realizado por profissionais experientes, sendo que só a partir do terceiro descortiçamento é que a cortiça possui características ideais para o fabrico de rolhas, o que corresponde a uma idade média do sobreiro de 40 anos. A partir desse momento, o sobreiro passa a produzir cortiça de boa qualidade, a cada nove anos, por um período entre 170 e 200 anos [10].

O processo de descortiçamento é composto por cinco fases: abertura, separação, divisão, extração e remoção, como ilustrado na Figura 1.5 [11].



Figura 1.5. As cinco fases do descortiçamento [11]

1.2.2 Após o descortiçamento

Após a extração das pranchas de cortiça, esta é selecionada e separada em função da sua espessura e aspeto visual, garantindo a sua rastreabilidade e a correta fabricação em função da sua utilização. De seguida procede-se à cozedura de forma a extrair as substâncias hidrossolúveis, em água limpa e fervente, assegurando a espessura e melhorando a maleabilidade e elasticidade da cortiça. O próximo passo é a estabilização em que as pranchas de cortiça ficam a repousar até adquirirem consistência e um teor de humidade homogéneo para que possam sofrer transformação. De seguida procede-se à rabaneação em que a cortiça é cortada em tiras e à brocagem onde se obtém rolhas cilíndricas sem deformação nos limites dimensionais prescritos. Posteriormente a secagem fará com que haja redução da humidade, garantindo um bom comportamento mecânico e uma boa estabilidade microbiana. O passo seguinte é a retificação dimensional que consiste em polir os topos e/ou o corpo das rolhas assegurando as suas especificações técnicas e a lavagem de forma a limpar e desinfetar as rolhas, usando para este efeito o peróxido de hidrogénio, assegurando assim a sua higienização. Posteriormente é aplicada uma camada colorida (ou não) na superfície das rolhas uniformizando a cor e tornando-as mais estanques, sendo depois separadas em classes em função do seu aspeto visual,

eliminado as que possuem defeitos, e é impresso na superfície e/ou no topo das rolhas um texto ou logotipo personalizado. O próximo passo é o tratamento de superfície, ou seja, o depósito de uma película de parafina e/ou silicone na superfície das rolhas assegurando a sua lubrificação e facilitando a sua introdução no gargalo das garrafas e subsequente extração, melhorando também a vedação. Este é o passo fulcral neste trabalho, sendo detalhado com mais pormenor à frente. Por fim, só resta contar as rolhas, garantindo que cheguem ao cliente nas quantidades previstas e em condições de protecção e preservação adequadas [12].

1.2.3 Rolha de cortiça

A rolha é o produto mais famoso da indústria corticeira, existindo diversos calibres e formatos de forma a adaptarem-se à grande diversidade de garrafas e a todo o tipo de vinhos. As rolhas de cortiça podem agrupar-se nas seguintes categorias: naturais, naturais multipeça, naturais colmatadas, de Champanhe, técnicas, aglomeradas e capsuladas, ilustradas na Figura 1.6 [13].



Figura 1.6. Tipos de rolhas produzidas pela indústria corticeira [14]

As rolhas naturais são fabricadas a partir de uma peça única de cortiça. As rolhas naturais multipeça são fabricadas a partir de duas ou mais metades de cortiça natural coladas entre si através de uma cola. As rolhas naturais colmatadas são rolhas de cortiça natural com poros (lenticelas) preenchidas exclusivamente com pó de cortiça resultante da retificação das rolhas naturais. As rolhas de Champanhe podem ser consideradas da família das técnicas visto que são produzidas a partir de um corpo formado por aglomerado de grânulos de cortiça, ao qual, num dos topos é aplicado, um, dois ou três discos de cortiça natural seleccionada. As rolhas técnicas são constituídas por um corpo de cortiça aglomerada muito denso com discos de cortiça natural coladas num ou em ambos os topos. As rolhas aglomeradas são inteiramente fabricadas a partir de grânulos de cortiça provenientes de subprodutos resultantes da produção de rolhas naturais. Por último, as rolhas capsuladas são rolhas de cortiça natural ou colmatada em que no topo é colocada uma cápsula, sendo estas descritas em mais pormenor no subcapítulo seguinte [14].

1.2.3.1 Rolha capsulada

A rolha capsulada é uma rolha constituída por um corpo e uma cápsula. O corpo é a parte da rolha que fica totalmente inserida no gargalo da garrafa após o engarrafamento, sendo este feito de cortiça natural, natural colmatada, aglomerada ou microaglomerada. A cápsula é a parte da rolha que fica situada no exterior do gargalo de uma garrafa após o engarrafamento, sendo esta feita de madeira, plástico, porcelana, metal, vidro ou outro material requerido pelo cliente. Estas rolhas, quando engarrafadas, não são comprimidas, sendo que o engarrafamento é feito por ação de uma força mecânica ou manual na direção longitudinal, no sentido do exterior para o interior do recipiente, que irá introduzir a rolha no gargalo do recipiente até à capsula [12, 15, 16].

Estas rolhas são geralmente usadas em bebidas espirituosas, ou seja, bebidas que contêm teores de álcool superiores a cerca de 14 %, [15] sendo exemplos destas bebidas os licores, aguardentes, whiskies, vinho do Porto, e conhaque. Estas garrafas são sempre armazenadas na posição vertical para que não haja fugas de líquido, sendo que estas não sofrem oxidação devido ao seu alto teor de álcool. Por este motivo estas rolhas são utilizadas com o objetivo de tapar as garrafas e não de as vedar, sendo o objetivo de tapar uma garrafa unicamente o de evitar fugas da bebida para o exterior através do gargalo.

A grande vantagem deste tipo de rolha é o facto de permitir ao utilizador uma manipulação fácil da rolha quando este pretende remover ou inserir a rolha na garrafa. Este tipo de rolha possui então uma reutilização fácil, sendo este um fator de extrema importância visto que geralmente o conteúdo destas garrafas não é consumido de uma só vez [12, 15, 16].

1.3. Revestimento polimérico para a superfície de rolhas de cortiça

1.3.1 Polímeros

Um polímero é uma macromolécula constituída por várias unidades de repetição, os monómeros. Polímeros com apenas um tipo de monómero na sua constituição são designados de homopolímeros enquanto polímeros que possuem diferentes tipos de monómeros são designados de copolímeros [17, 18]. Um polímero pode ser classificado consoante a sua estrutura como linear, ramificado ou com ligações cruzadas (reticulado), sendo estas estruturas ilustradas na Figura 1.7. Copolímeros lineares e ramificados aleatórios possuem monómeros distribuídos aleatoriamente, copolímeros lineares em bloco têm segmentos do mesmo monómero ao longo da cadeia e os copolímeros grafitizados do tipo ramificado possuem um tipo de monómero na cadeia principal e outro nos ramos. O polímero reticulado representado na Figura 1.7 é composto por um homopolímero cruzado com um único agente de ligação. A principal diferença entre estes polímeros e os anteriormente descritos é o facto das moléculas com ligações cruzadas serem estruturas em

rede que podem resultar na criação de uma molécula polimérica gigante enquanto moléculas lineares e ramificadas são separadas e distintas [19]. Os materiais poliméricos são constituídos por moléculas com uma grande variação de distribuições químicas, nas quais se destacam as variações de massa molecular, ramificação, configuração estérica e interconexões e variações físicas como a organização e alinhamento de cadeias vizinhas [20].

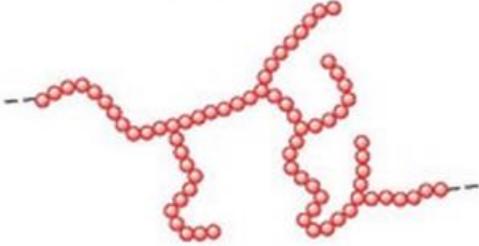
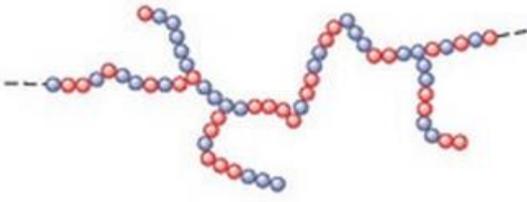
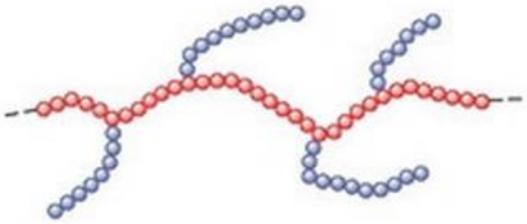
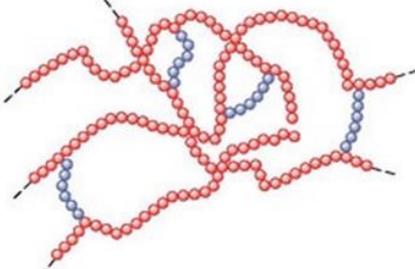
Linear	Ramificado
Homopolímero	
	
Copolímero aleatório	
	
Copolímero em bloco	
	
Polímero reticulado	
	

Figura 1.7. Homopolímeros e copolímeros lineares, ramificados e reticulados [19]

Os polímeros podem também ser divididos em duas outras classes, os naturais e os sintéticos. Os polímeros naturais mais conhecidos no quotidiano são a lã, fibra de proteína, o algodão, fibra vegetal composta por celulose e a borracha natural, obtida a partir das árvores de espécie *Hevea*. Os polímeros sintéticos podem ser divididos em três categorias: as fibras, por exemplo o nylon, as borrachas sintéticas, não só produzidas como substituto à borracha natural, mas também por algumas apresentarem melhores propriedades, e os plásticos, podendo apresentar diversas características e aplicações [21]. As propriedades destes polímeros sintéticos resultam da combinação do seu peso molecular e da sua estrutura química. Sendo as propriedades mecânicas obtidas resultado das forças atractivas entre as moléculas, entre as quais se destacam as interações dipolo-dipolo, mas incluem também pontes de hidrogénio, as forças de indução, dispersão ou forças de London entre moléculas apolares e interações ião-dipolo quando o polímero possui grupos iónicos [18].

Os polímeros modificados hidrofobicamente apresentam características únicas e de elevado interesse para muitas aplicações. Estes polímeros são ativos à superfície, já que possuem segmentos polares e apolares e são utilizados como agentes de controlo reológico, nanocompartimentadores, estabilizantes de formulações, agentes hidrofobizantes de superfícies, etc. Normalmente apresentam cadeias hidrofílicas e hidrofóbicas alternadas. Estes polímeros, na presença de água, possuem uma tendência muito forte para migrar para as interfaces, alterando as propriedades destas e tendem a agregar-se em solução [22].

1.3.2 Dissolução de polímeros

O comportamento das moléculas do polímero depende da concentração deste em solução. Esta concentração pode ser dividida em 3 regimes: diluído, semi-diluído e concentrado. Na Figura 1.8 estão representados os 3 regimes de concentração. Num sistema diluído as cadeias poliméricas individuais movem-se independentemente umas das outras, ou seja, as moléculas estão isoladas. Na transição entre a solução diluída para a solução semi-diluída, todas as moléculas estão em contacto entre si, atingindo-se a concentração crítica, c^* , também conhecida como concentração de entrelaçamento, visto que as cadeias são forçadas a sobrepor-se. Quando existe o entrelaçamento das cadeias do polímero existe a formação de uma rede transitória de polímero, observando-se um drástico aumento da viscosidade da solução. Na região concentrada as cadeias poliméricas estão altamente enredadas, sendo que o aumento da concentração do polímero leva a uma diminuição do espaço entre as moléculas [23].

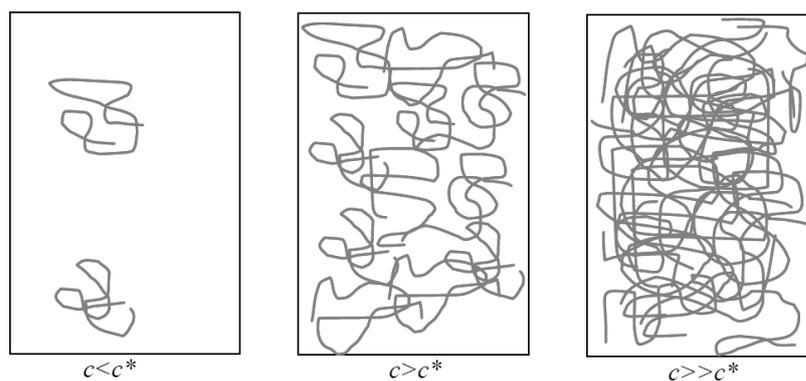


Figura 1.8. Regimes de concentração: solução diluída ($c < c^*$), semi-diluída ($c > c^*$) e concentrada ($c \gg c^*$) [23]

A solubilização de polímeros depende essencialmente da sua massa molecular. Ou seja, quanto maior for a molécula, maiores serão as forças que mantêm as cadeias unidas e maior será a energia necessária para forçar as cadeias a se separarem pelo solvente. Ao dissolver um polímero em concentrações elevadas é frequente a obtenção de soluções muito viscosas devido à interação das cadeias do polímero a um nível tridimensional no meio do solvente. Estes sistemas viscosos interligados são chamados de géis. Um gel pode ser definido como um sistema solvente-polímero que possui uma rede tridimensional de ligações muito estáveis. Se esta rede polimérica é rodeada por um solvente o sistema pode ser obtido pelo inchamento de um polímero sólido ou por redução da solubilidade de um polímero em solução. Este sistema será um gel, independentemente de a rede se formar por ligações químicas ou físicas [24].

Além do conceito de gel, é importante também definir o conceito de microgel. As dispersões de microgel consistem em partículas de polímero reticulado dispersas num bom solvente. As partículas inchadas geralmente possuem tamanhos na gama de 100-1000 nm, sendo que a fração do volume de dispersão ocupada pelas partículas é uma função crescente do grau de inchamento destas. Este grau de inchamento é controlado pela natureza da interação solvente-polímero, sendo sensível às condições da solução [25].

1.3.3 Deposição de polímeros em superfícies sólidas

A adsorção de polímeros é utilizada em inúmeras aplicações, sendo bastante utilizada em tratamentos de superfície. Neste processo, o objetivo da adsorção do polímero é essencialmente modificar as propriedades das superfícies [26]. Do ponto de vista termodinâmico é fulcral a existência de uma interação eficaz entre os segmentos de polímero e a superfície. No caso de estarmos perante um solvente fraco, ou seja, quando a interação entre os segmentos de polímero e as moléculas de solvente é inferior à interação polímero-polímero e solvente-solvente, a interação efetiva polímero-superfície pode ser fortemente atrativa e o polímero deixará de interagir com o solvente, passando a interagir com a superfície, ficando então adsorvido nesta. Sendo assim, quanto menor a interação solvente-polímero, melhor será a adsorção do polímero à superfície [22].

Quando estamos perante espécies de elevado peso molecular estas são mais propensas de adsorver que polímeros com baixo peso molecular. No entanto este fator só é observado quando o polímero adsorve pela frente, ou seja, pelo fim da cadeia polimérica, sendo a quantidade adsorvida diretamente proporcional ao peso molecular. Pelo contrário, quando o polímero é “deitado” sobre a superfície não existe qualquer relação entre a adsorção deste com o peso molecular, Figura 1.9 [27]. Contudo, em situações reais os polímeros normalmente não adsorvem em nenhum destes dois limites, mas sim numa configuração enrolada, podendo afirmar-se que a adsorção polimérica depende sempre do peso molecular. Neste caso, a adsorção também depende da razão entre o volume do polímero e a área de superfície disponível. Isto é, uma pequena área de superfície adsorve apenas espécies de elevado peso molecular, sendo conseqüentemente detetada uma grande adsorção. Pelo contrário, quando estamos perante uma elevada área de superfície disponível, esta vai adsorver até as espécies de baixo peso molecular, sendo posteriormente detetada uma menor adsorção [22].

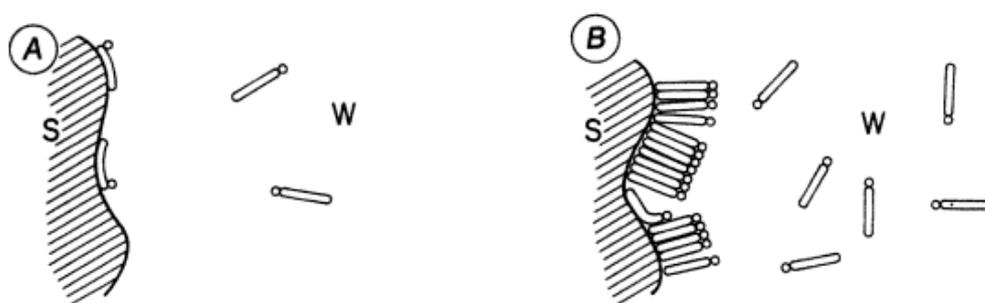


Figura 1.9. Representação esquemática da adsorção do polímero na superfície (a) polímero deitado sobre a superfície (b) polímero a adsorver pela frente [27]

Quando estamos na presença de polieletrólitos existem dois acontecimentos possíveis: quando o polímero e a superfície têm cargas opostas, existe atração eletrostática, devido à libertação de contra iões. Quando um polieletrólito adsorve numa superfície de carga oposta, os contra iões do polímero e da superfície são libertados para a solução, aumentando a entropia do sistema e conseqüentemente, existe passagem do sistema para um estado de energia livre mais baixo. No entanto, ao adicionar sal, a adsorção do polieletrólito irá diminuir [28]. Quando o polímero e a superfície possuem a mesma carga não existe atração eletrostática, a força motriz da adsorção é resultado da força de van der Waals entre o polímero e a superfície. Neste caso a adição de sal faz com que haja um aumento da adsorção [29]. Isto acontece porque em soluções isentas de sal a concentração local de contra iões aumenta após a adsorção, devido à presença de contra iões em torno do polímero adsorvido e na vizinhança para manter a neutralidade. Este acontecimento faz com que haja ordenação no sistema, e conseqüentemente diminuição da entropia e aumento da energia livre [22].

O passo mais importante no processo de revestimento é a formação do filme, que pode ser efetuado de diversas formas, desde por secagem de uma solução polimérica, diminuição de temperatura, etc. A taxa e extensão da formação do filme, tanto em termos de rapidez do processo, como do desempenho do revestimento, são de enorme importância. A explicação do comportamento da formação do filme através da

temperatura é baseada em termos da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g). Esta temperatura marca uma alteração significativa das propriedades do polímero, relacionado com a mobilidade dos segmentos do polímero [30]. À medida que o polímero é arrefecido para temperaturas abaixo da T_g , os movimentos cooperativos responsáveis pelos movimentos de translação e rotação na estrutura do polímero tornam-se essencialmente congelados, e o fluxo macroscópico do material não ocorre. A capacidade do material fluir depende da diferença entre a sua temperatura e a T_g , sendo que quanto maior for esta diferença maior a mobilidade e menor a viscosidade. Se a temperatura do material for igual à T_g , a mobilidade torna-se muito baixa. Os fatores que mais influenciam a T_g do polímero são o seu peso molecular e a distribuição deste e o seu grau de cristalinidade. O material é considerado sólido quando a viscosidade é na ordem de 10^7 a 10^{12} Pa.s [31, 32]. Desta forma, uma das possibilidades de formação do filme é aplicar uma solução polimérica acima da T_g e deixar arrefecer. Outro método é a aplicação de uma solução polimérica e consequente evaporação de solvente e/ou co-polimerização. Existem inúmeras outras tecnologias para a deposição de polímeros, nomeadamente, métodos de evaporação térmica ou em vácuo, processos de descarga luminescente que incluem processos de pulverização e por plasma, processos químicos em fase gasosa, como a deposição química em fase de vapor e processos térmicos e por fim técnicas químicas em fase líquida, que incluem processos eletroquímicos e técnicas mecânicas de modo a verificar qual destes métodos confere melhores características ao filme formado bem como maior uniformidade [33].

Quando a adsorção do polímero é eficiente podemos considerar que o polímero foi irreversivelmente adsorvido, apesar de a adsorção poder ser reversível. Esta contradição baseia-se na dinâmica lenta dos sistemas poliméricos, em que para um polímero deixar de estar adsorvido numa superfície é necessário que todos os segmentos de polímero que estão ligados à superfície a deixem simultaneamente. Se apenas alguns deixarem de estar ligados, existe uma forte probabilidade de outros segmentos adsorverem antes que todo o polímero saia da superfície. Assim sendo, considerando um tempo limitado, podemos afirmar que os polímeros são irreversivelmente adsorvidos, mas considerando um tempo muito longo já temos que aceitar que esta adsorção é reversível [22]. Quando a adsorção do polímero não é eficiente surgem problemas de migração do filme polimérico, sendo este um caso indesejável. No presente trabalho temos como um dos objetivos obter uma adsorção muito eficaz dos polímeros usados no tratamento de superfície.

A eficiente deposição de filmes ocorre principalmente quando temos a presença de polímeros de elevada massa molecular, visto que estes dão uma boa estabilidade e flexibilidade ao filme. A sua temperatura de transição vítrea deve estar acima da temperatura ambiente de forma a garantir a dureza e resistência adequada. A seleção do polímero ou mistura de polímeros é de extrema importância, sendo que esta escolha influencia as propriedades do filme polimérico. No entanto, a adição de aditivos pode alterar estas propriedades, facilitar o processo de deposição e até prolongar a vida útil deste filme [34].

Devido à constante evolução da tecnologia e investigação, tem-se desenvolvido novos revestimentos com diversas funcionalidades. Uma área bastante promissora é o desenvolvimento de revestimentos

inteligentes em que as propriedades do material são alteradas em resposta a estímulos externos ou internos. Ou seja, são criados polímeros com características que podem responder a estímulos mecânicos, elétricos, magnéticos, eletroquímicos, biológicos e a alterações de luz, temperatura, pH e força iônica [35]. Também existem revestimentos que previnem a incrustação de proteínas, bactérias e outros organismos. Este conceito baseia-se em impedir que estes compostos se insiram no revestimento ou fazer com que estes sejam degradados [36]. Outro tipo de revestimento que tem merecido destaque na última década é a criação de superfícies superhidrofóbicas que possuem pouca aderência a gotas de água sobre a superfície, possuindo como consequência um elevado ângulo de contacto com a água. Para este fim, a tecnologia por plasma é bastante promissora, visto que usa espécies de plasma altamente reativas para modificar a funcionalidade do substrato [37].

1.3.4 Secagem de filmes: física e química

No processo de secagem física, a formação do filme ocorre através da perda de solvente, sendo que inicialmente a perda de solvente depende apenas da pressão de vapor de solvente, rapidez com que o vapor do solvente é removido e a relação entre a área de superfície e o volume do revestimento. A formação do filme pode ser acelerada fazendo esta secagem a elevadas temperaturas [31, 38].

Na secagem química existe reticulação dos polímeros adsorvidos nas superfícies. Este mecanismo envolve a reação química entre os grupos funcionais das espécies poliméricas e/ou monoméricas, resultando num aumento de peso molecular [38]. Existe uma vasta gama de polímeros que podem ser usados neste tipo de processos, sendo que pelo menos um dos componentes de partida deve ter mais do que dois grupos funcionais por molécula. A composição do filme é regulada pelas propriedades mecânicas requeridas para o revestimento final [31]. Estas dependem essencialmente da natureza do polímero, temperatura de transição vítrea e densidade de reticulação. Este último parâmetro pode ser expresso como o número de ligações formadas por unidade de volume, dependendo este essencialmente do peso molecular médio das moléculas que formam o filme, funcionalidade média e a proporção das moléculas que já reagiram. A Tg do revestimento é influenciada pela estrutura química dos constituintes deste filme, sendo que a densidade de reticulação e presença de segmentos cíclicos faz aumentar a Tg, enquanto a presença de extremidades livres na cadeia faz diminuir a Tg [39].

Quando temos um baixo e médio teor de sólidos e a secagem é feita à temperatura ambiente, a reticulação inicia-se logo quando há evaporação de solvente. O peso molecular e a densidade de reticulação aumentam à medida que o número de extremidades livres diminui, fazendo com que a Tg aumente. Uma reticulação contínua, faz com que o peso molecular do polímero aumente até que este se torna insolúvel. Visto que a mobilidade das moléculas é ainda suficiente para os grupos funcionais reagirem, a reticulação continua, e a Tg aumenta. Na maioria dos casos a Tg do filme sem solvente é superior à temperatura

ambiente, sendo que quando a T_g está a cerca de 50 °C acima da temperatura de secagem, a reticulação chega ao fim, mesmo que nem todos os grupos funcionais tenham reagido [39].

1.3.5 Polímeros atualmente utilizados

Existem dois tipos de produto que se utilizam atualmente no tratamento de superfície, a parafina (em emulsão aquosa e sólida) e o silicone (óleo ou elastómero). Os tratamentos com parafina têm como finalidade conferir impermeabilização, além de proporcionarem lubrificação, enquanto os tratamentos com silicone têm apenas como objetivo a lubrificação da rolha. No entanto, devido à sua hidrofobicidade, também conferem impermeabilização [40-42].

A parafina é um hidrocarboneto, mais precisamente um alcano, com fórmula geral C_nH_{2n+2} , com n geralmente entre 20 e 40. Este derivado do petróleo, possui uma temperatura de fusão entre os 47 e os 65 °C, pelo que à temperatura ambiente se encontra no estado sólido, geralmente branco, inodoro e insípido. Em termos de solubilidade é insolúvel em água, mas solúvel em éter, benzeno e alguns ésteres [43]. Tradicionalmente aplica-se a parafina como tratamento de superfície das rolhas através de tambores rotativos, onde se colocam blocos de parafina sólida em contacto com as rolhas. Recentemente, a parafina tem sido aplicada na forma de emulsão em água, através de um processo de aplicação por pulverização. A vantagem de usar a emulsão de parafina é que as partículas de parafina estão dispersas num fluido transportador que pode ser usado para o transporte de calor e para a dinâmica de arrefecimento/aquecimento. Visto que a relação superfície/volume é maior para parafinas dispersas, a troca de calor é muito rápida, sendo uma vantagem na aplicação [44].

O polidimetilsiloxano, comumente designado de silicone, pertence ao grupo de polímeros de organo-silício, possuindo cadeias lineares de átomos de silício e oxigénio alternados. A grande energia da ligação da cadeia de átomos de silício e oxigénio proporciona aos silicones uma grande estabilidade. As principais características do silicone são o seu efeito hidrofóbico, resistência contra os raios UV, baixa inflamabilidade, grande elasticidade, alta resistência elétrica e grande estabilidade térmica [45]. Os óleos de silicone são uma mistura depurada de hidrocarbonetos saturados líquidos que permitem uma distribuição fácil e homogénea na superfície da rolha, sendo por isso os mais usados atualmente no tratamento de superfície. Os elastómeros de silicone são substâncias elásticas quem contêm polímeros de silicone lineares reticulados numa rede tridimensional. Na maioria dos casos, esta rede contém um material de enchimento que atua como agente de reforço ou como aditivo para melhorar certas propriedades físicas, químicas e mecânicas, sendo que reticulam à temperatura ambiente, graças à humidade do ar [46]. Apesar dos elastómeros serem mais complexos do que os óleos, o facto de terem vantagens em termos de desempenho, como a lubrificação e a estabilidade térmica, faz com estejam a levar cada vez mais destaque no tratamento de superfície.

O tipo de tratamento a aplicar e a sua dosagem dependem de inúmeros fatores tais como o tipo de bebida e o tipo de garrafa, sendo que o tratamento aplicado deverá ser de excelente qualidade, porque mesmo tendo uma rolha de boa qualidade se esta possuir um acabamento deficiente vai fazer com que a qualidade final da rolha diminua [40]. No entanto, atualmente, a seleção dos produtos de tratamento de superfície é essencialmente baseada em conhecimento empírico, não existindo estudos aprofundados sobre este tema ou suporte técnico-científico por parte dos fornecedores de produtos químicos.

Apesar de todas as vantagens dos tratamentos de superfície já enumeradas, estes apresentam algumas debilidades, nomeadamente fenómenos de migração do tratamento de superfície para o gargalo e para a bebida. Por este motivo é necessário o estudo de novos polímeros que perfaçam os objetivos do tratamento de superfície e que não migrem para o gargalo e para a bebida.

1.3.6 Polímeros em estudo

Na deposição de filmes poliméricos à superfície das rolhas, comumente designado de tratamento de superfície, a escolha do polímero terá de ir de acordo com as leis dos produtos alimentares, sendo fulcral o estudo de polímeros com baixa solubilidade nos sistemas etanol-água e com elevada compatibilidade com a superfície da rolha. Os polímeros usados devem formar filmes transparentes para que a rolha fique com o seu aspeto natural e não deverão causar desvios sensoriais.

A escolha de novos polímeros baseou-se, além das características descritas anteriormente, em polímeros com monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos, polímeros anfílicos [47], de forma a possuírem elevada afinidade com a cortiça e simultaneamente pouca afinidade com a solução alcoólica.

1.3.6.1 Polímeros acrílicos

O monómero do Poliacrílico é obtido a partir de uma mistura de etileno cianidrina e ácido sulfúrico. Geralmente o sal de sódio do ácido acrílico é o produto obtido pela polimerização, sendo posteriormente acidificado e obtido o Poliacrílico [48], representado na Figura 1.10.

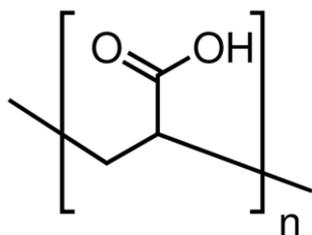


Figura 1.10. Estrutura geral do Poliacrílico [49]

O Poliacrílico possui algumas características interessantes, nomeadamente o facto de ser insolúvel no seu monómero, mas bastante solúvel em água, de existir sobre a forma de um líquido a pH e comportar-se como um gel a pH elevado, dependendo naturalmente da concentração e Mw. É biodegradável e apresenta um comportamento típico de polieletrólito a pH neutro ou ácido. Ou seja, é um polímero com um grupo ionizável presente nas suas unidades de repetição [48, 50]. Devido à sua capacidade de modulação do pH, tem sido amplamente explorado na fabricação de filmes em camadas, fibras ultrafinas e nanotubos e como revestimento de suspensões de nanopartículas. Este polímero tem a capacidade de estabilizar e flocular as partículas, sendo bastante usado no tratamento de águas [51, 52].

O Poliacrílico modificado hidrofobicamente possui propriedades reológicas muito interessantes, como a agregação inter-cadeias seguido do aumento do peso molecular aparente e aumento da viscosidade. O ácido poliacrílico modificado hidrofobicamente é preparado a partir da modificação do ácido poliacrílico na forma ácida por alquilaminas num solvente aprótico na presença de N-N-diciclohexilcarbodiimida [50]. Este polímero é muito utilizado atualmente na área de produtos de higiene pessoal como aditivo reológico, conferindo propriedades espessantes, estabilizantes e de suspensão [53].

1.3.6.2 Derivados de celulose

A celulose é classificada como polissacarídeo, sendo o polímero mais abundante na terra. Este material pode ser encontrado numa ampla variedade de espécies vivas, como animais, plantas e bactérias.[54] Quimicamente, a celulose é um polímero linear constituído por moléculas de β -D-glicose, sendo que estes monómeros estão ligados por ligações 1-4 glicosídicas, como ilustrado na Figura 1.11 [55]. Cada monómero possui três grupos hidroxilo, grupos estes que juntamente com a sua capacidade de formar ligações de hidrogénio, desempenham um papel fundamental nas propriedades da celulose [56].

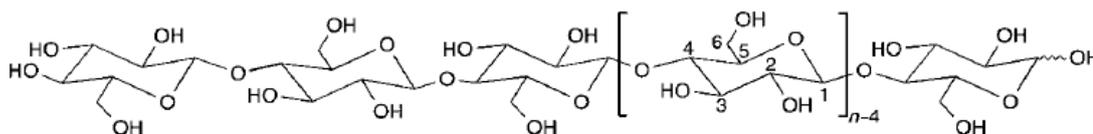


Figura 1.11. Estrutura molecular da celulose [55]

A celulose de alto peso molecular apenas é obtida a partir de recursos naturais visto que não pode ser sintetizada em laboratório. Isto deve-se ao facto da polimerização da glicose apenas resultar em curtos oligómeros, sendo que se tivermos seis unidades de glicose estas não são solúveis em solução aquosa [57].

A celulose possui inúmeras características que a diferem de outros materiais, destacando-se a sua anfifilicidade, quiralidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade, durabilidade, estabilidade dimensional, ampla capacidade de modificação química e a formação de versáteis morfologias das fibras semi-

cristalinas [55, 58]. Além disso, possui a vantagem de ter um baixo custo visto que é um recurso bastante abundante em todo o mundo [59].

Derivados de celulose em que os grupos hidróxido foram substituídos por grupos éter são designados de éteres de celulose [60], Figura 1.12. Estes polímeros são obtidos através de reações com ácidos orgânicos, anidridos ou cloreto de acila [61]. Esta substituição afeta a solubilidade, fazendo com que estes polímeros sejam solúveis em água [62]. Estes polímeros são preparados a partir da polpa de celulose produzida a partir de algodão, linter ou madeira. Esta polpa possui alto teor de alfa-celulose, uniformidade do grau de polimerização de celulose e baixos teores de celulose, hemiceluloses, lenhina, extrativos e compostos inorgânicos degradados [63].

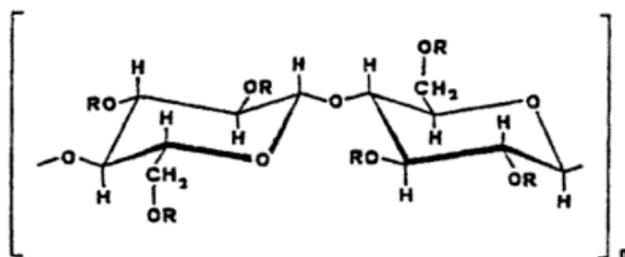


Figura 1.12. Estrutura geral dos polímeros éteres de celulose [62]

O hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) é um éter de celulose em que os grupos hidróxido foram substituídos por grupos hidroxipropil e metil, Figura 1.13 [64]. A ampla utilização deste polímero deve-se à existência de grandes variedades deste, que se classificam consoante a sua viscosidade e proporção entre os grupos substituintes. O HPMC é um polímero hidrofílico linear que possui uma natureza não tóxica e não iônica não apresentando por isso problemas de compatibilidade. Este polímero é muito usado na preparação de comprimidos de liberação controlada, devido à sua capacidade de hidratação e formação de gel [50, 65]. De referir que esta propriedade de formação de um gel é reversível com a temperatura [64].

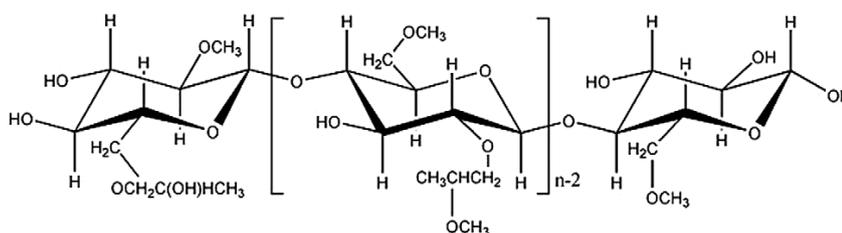


Figura 1.13. Estrutura geral do HPMC [64]

O carboximetilcelulose (CMC) encontra-se geralmente na forma sódica, sendo um polímero aniônico derivado de celulose, muito solúvel em água. O CMC é produzido a partir da celulose, através da reação de Williamson, onde existe substituição parcial dos grupos hidroxilo da glicose pelo grupo $-\text{CH}_2\text{-COOH}$, Figura 1.14 [66]. Este polímero tanto é solúvel em água fria como em água quente, sendo a sua solubilidade

dependente do grau de substituição. O CMC é bastante utilizado na indústria alimentar, como estabilizador de alimentos, na indústria cosmética, como espessante e promotor de aderência, na produção de papel, indústria cerâmica e têxtil devido às suas propriedades como ligante e espessante e em fluidos de perfuração de campos petrolíferos [67]

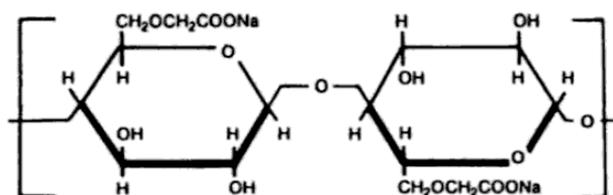


Figura 1.14. Estrutura geral do CMC na forma sódica [66]

O polímero JR, poliquaternário 10, é um polissacarídeo no qual foram introduzidas modificações catiónicas. Este é obtido por quaternização de trimetilamina pelo produto resultante da reação de hidroxietilcelulose com epícloridrina, sendo a estrutura representada na Figura 1.15. Os polímeros catiónicos são um avanço nas formulações de condicionadores dada as suas propriedades específicas, como hidrofiliçidade, biocompatibilidade e propriedades antibacterianas e a compatibilidade com tensoativos aniônicos [68, 69].

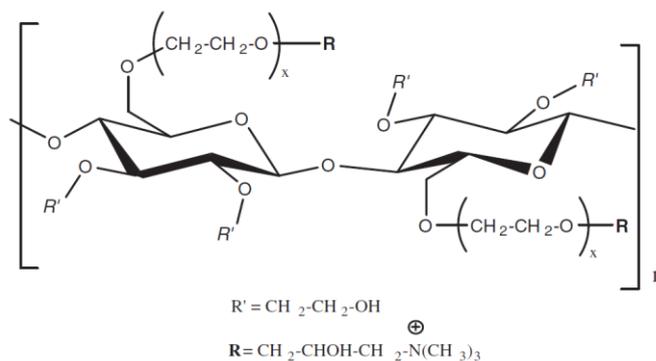


Figura 1.15. Estrutura geral do polissacarídeo catiónico JR [68]

Os polímeros SoftCAT, poliquaternário 67, são polímeros de hidroxietilcelulose quaternizado de alta viscosidade com substituição catiónica de trimetil-amônio e dimetil-dodedil-amônio, como ilustrado na Figura 1.16. Estes polímeros diferem dos polímeros catiónicos convencionais, como os anteriormente descritos, visto que nestes foram incorporados variações de níveis de carga e modificações hidrofóbicas, permitindo um melhor desempenho que os polímeros catiónicos convencionais [70, 71].

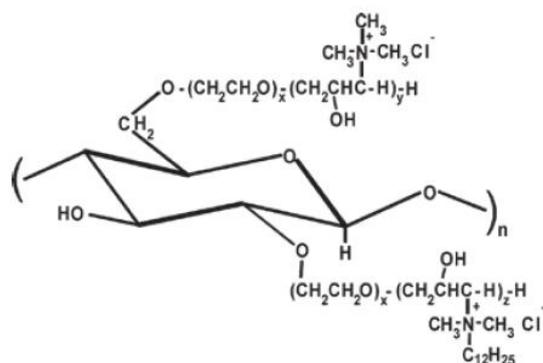


Figura 1.16. Estrutura geral dos polímeros SoftCAT [70]

1.3.6.3

Omitido por conter segredo relativo à propriedade industrial, comercial, artística ou literária, nos termos da legislação aplicável.

1.3.6.4 Alginato de sódio

O alginato de sódio é um polímero extraído de algas marinhas, constituído por várias unidades de sais dos ácidos β-D-manurónico e α-L-gulurónico, unidas por ligações glicosídicas (1→4), Figura 1.17 [74]. O ácido alginico contém um grupo de ácido carboxílico em cada unidade de repetição, sendo que estes interagem uns com os outros por ligações de hidrogénio, tornando o polímero insolúvel em água. Convertendo este polímero para a forma sódica existe uma diminuição das interações entre as cadeias dos polímeros, sendo desta forma solúvel em água [20]. Este polímero é usado numa ampla variedade de fins industriais como agente estabilizante, espessante e gelificante, na indústria alimentar e para imobilizar células nas indústrias farmacêuticas e biotecnológicas [75]

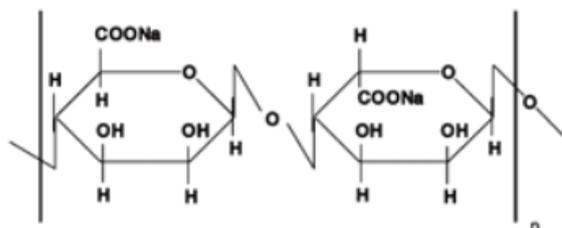


Figura 1.17. Estrutura geral do alginato de sódio [74]

1.3.6.5 Goma xantana

A goma xantana é um polímero natural, heteroexopolissacarídeo aniônico, produzido pelo microorganismo *Xanthomas campestris* a partir de carboidratos extraídos do milho ou cana-de-açúcar [76]. Este biopolímero possui uma cadeia linear formada por duas unidades de glicose e o trissacarídeo das ramificações é composto por duas unidades de manose e uma unidade de ácido glucurônico, Figura 1.18. Em aproximadamente metade das unidades de D-manose terminal, um resíduo de ácido pirúvico está ligado nas posições 4 e 6. A unidade de D-manose não terminal possui um grupo acetil na posição 6 [77]. Este polímero é um espessante e estabilizante muito eficaz, sendo que as soluções de goma xantana possuem alta viscosidade a baixas concentrações e estabilidade numa ampla faixa de temperatura e pH e concentração de sais. Por possuir estas características é bastante utilizada nas indústrias alimentícia, farmacêutica e petrolífera [50, 77].

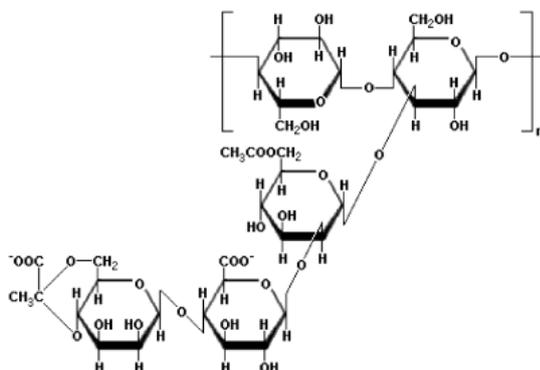


Figura 1.18. Estrutura geral do polissacarídeo de goma xantana [77]

Capítulo 2

2. Resultados e Discussão

2.1 Polímeros atualmente utilizados

Omitido por conter segredo relativo à propriedade industrial, comercial, artística ou literária, nos termos da legislação aplicável.

2.2 Caracterização da superfície da rolha

Antes de iniciar o estudo de deposição polimérica, é de extrema importância o estudo da superfície em que se vai depositar o polímero, neste caso, a rolha de cortiça natural de qualidade superior. Este estudo iniciou-se através da análise de infravermelho da superfície da rolha de forma a perceber os grupos funcionais que compõem esta superfície. Começou-se por analisar a superfície da rolha antes e após o processo de lavagem de forma a perceber se este processo altera os grupos funcionais presentes na superfície.

Na Figura 2.1 estão representados os espectros de infravermelho da superfície da rolha natural antes e depois da lavagem. As principais bandas foram atribuídas comparando os valores obtidos experimentalmente com os da literatura [81-83], Tabela 2.1. Pode-se concluir que o processo de lavagem das rolhas usando peróxido de hidrogénio não altera os grupos funcionais presentes na superfície da rolha, visto que as bandas dos dois espectros são sobreponíveis, sendo a única alteração existente a diminuição de intensidade de algumas bandas.

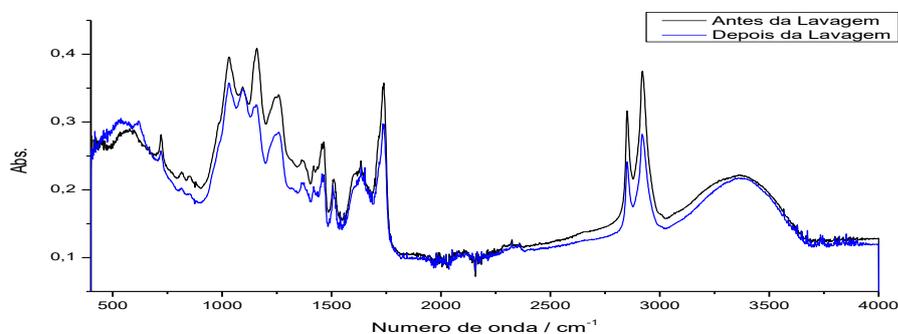


Figura 2.1. Espectro de FTIR-ATR da superfície da rolha de cortiça natural antes e depois da lavagem

Tabela 2.1. Atribuição dos principais modos vibracionais da cortiça com base nos valores experimentais e dados da literatura [81-83]

Número de onda / cm^{-1}	Tentativa de atribuição do modo vibracional
3358	Elongação O-H (carboidratos e lenhina)
2920	Elongação assimétrica C-H (olefinas)
2852	Elongação simétrica C-H (olefinas)
1740	Elongação C=O (ácidos alifáticos e ésteres)
1635	Elongação C=C (grupo éster)
1511	Elongação C=C anel aromático
1464	Flexão C-H (grupo metilo e metileno)
1258	Elongação C-O anel aromático
1159	Elongação C-O-C (grupo éster)
1031	Elongação C-O (álcool primário)

As bandas a 2920, 2852, 1740, 1258, 1159 cm^{-1} são características da suberina, componente maioritário da cortiça, apresentando intensidades elevadas [84], enquanto abaixo dos 1500 cm^{-1} as bandas apresentadas são resultantes da sobreposição de bandas de suberina, lenhina e celulose.[85]

Outra característica importante a analisar numa superfície é a sua molhabilidade, sendo esta determinada através da medição do ângulo de contacto [86]. Na Figura 2.2 e Figura 2.3 pode-se observar o formato que uma gota de água assume em contacto com a superfície da rolha de cortiça antes e depois da lavagem, sendo claramente observado que gota assume uma maior área de superfície quando esta passa pelo processo de lavagem. O ângulo de contacto formado entre o líquido (água) e a superfície antes da lavagem é de $68,73 \pm 7,34$ ($n=10$), diminuindo este valor para $38,93 \pm 5,15$ ($n=10$) quando a rolha passa pelo processo de lavagem. Isto significa que este processo leva a uma diminuição de hidrofobicidade da superfície, ou seja, a superfície da rolha fica mais hidrofílica. Esta diminuição poderá dever-se à remoção de parte das ceras da superfície da rolha durante este processo.

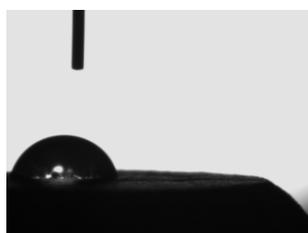


Figura 2.2. Gota de água sobre a superfície da rolha de cortiça antes da lavagem



Figura 2.3. Gota de água sobre a superfície da rolha de cortiça após a lavagem

Analisando a superfície da rolha de cortiça por microscopia eletrônica de varrimento (SEM), usando o sistema de detecção LFD (*Large Field Detector*), é notória a estrutura alveolar desta, Figura 2.4, Figura 2.5 e Figura 2.6

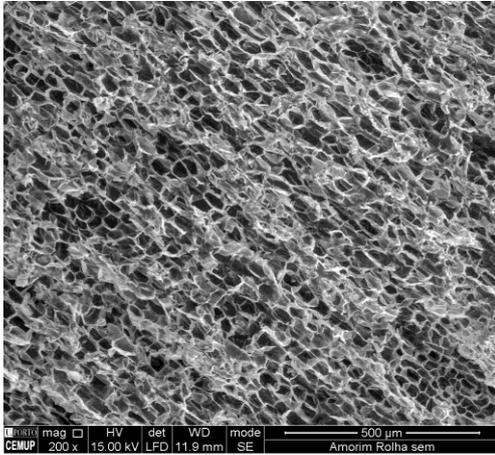


Figura 2.4. Imagem de SEM da superfície da rolha natural com ampliação de 200x

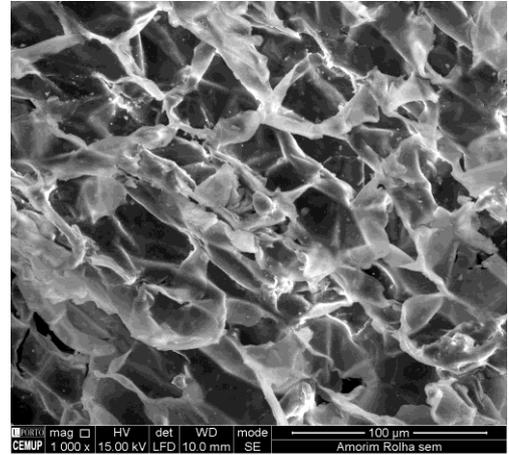


Figura 2.5. Imagem de SEM da superfície da rolha natural com ampliação de 1000x

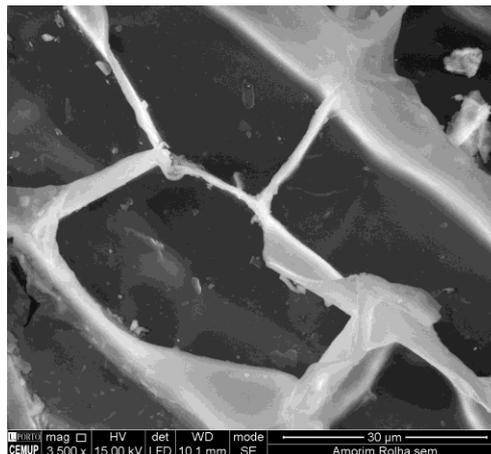


Figura 2.6. Imagem de SEM da superfície da rolha natural com ampliação de 3500x

2.3 Polímeros acrílicos

2.3.1 Rheocare TTA

O Rheocare TTA é um copolímero acrílico modificado hidrofobicamente e reticulado, estando disponível comercialmente numa dispersão líquida branca com uma matéria ativa de 30 %. Existem vários derivados deste polímero, sendo utilizados neste estudo os polímeros com variações de percentagem de reticulação (TTA+ e TTA++), com modificações de localização do grupo hidrofóbico (TTA PO e PBO) e por fim o uso de um derivado sem reticulação nem modificação hidrofóbica (TTA WP WCL). Devido a esta ampla gama de modificações e ao seu elevadíssimo peso molecular todos estes polímeros foram testados como revestimento de rolhas de cortiça. Particularmente, a variação sistemática da arquitectura destes polímeros permite avaliar tendências relativamente ao efeito da reticulação e dos grupos hidrofóbicos na adesão às rolhas em soluções etanólicas.

A viscosidade das soluções poliméricas é um parâmetro de extrema importância visto que soluções demasiado viscosas tornam a aplicação do revestimento mais difícil. De modo a perceber a influência da percentagem de reticulação, da localização do grupo hidrofóbico e do pH na viscosidade das soluções, foram analisadas todas as soluções acima descritas sem alterar o seu pH e alterando este para 5 e 6,5.

As soluções de TTA apresentam viscosidades e comportamentos bastante distintos conforme o pH da solução. Para as soluções com pH mais ácido, abaixo de 6,0, apresentam-se bastante fluidas. No caso das soluções com pH acima de 6,5, as soluções apresentam-se com elevada viscosidade e têm um comportamento pseudoplástico, ou seja, a sua viscosidade é função da força de corte ou da taxa de corte aplicadas, diminuindo com o aumento destas variáveis. Na Tabela 2.2 estão descritos todos os valores de viscosidade das soluções de TTA a diferentes pH's. Observando a tabela é facilmente observado um grande aumento da viscosidade quando o pH passa de 5 para 6,5. Esta alteração deve-se à expansão do polímero devido ao efeito das repulsões eletrostáticas provocadas pelas cargas que adquiriu pela desprotonação dos grupos ácido quando se adiciona hidróxido de sódio à solução. Esta expansão favorece uma maior proximidade entre as cadeias sendo possível uma interação entre as cadeias do polímero num nível tridimensional, formando como consequência um gel. Para além do entrelaçamento, a existência de associações hidrofóbicas inter-partícula são reforçadas com a expansão do polímero, favorecendo a gelificação e o aumento da viscosidade. Os grupos hidrofóbicos no exterior promovem uma associação hidrofóbica interpolimérica mais eficiente fazendo com que a viscosidade da solução seja superior. Também a reticulação tem influência na viscosidade da solução visto que ao aumentar a reticulação do polímero estamos a promover a robustez do entrelaçamento entre as cadeias, ou seja, estamos perante uma rede tridimensional mais forte. A localização dos grupos hidrofóbicos é também crítica: a colocação dos grupos hidrofóbicos na parte mais exterior do

microgel polimérico (TTAPBO) permite uma associação inter-polimérica mais eficiente, o que explica os valores de viscosidade mais elevados.

Tabela 2.2. Viscosidade das soluções de TTA a diferentes pH

Solução	pH	Viscosidade / Pa.s
TTA	2,06	$1,642 \times 10^{-3}$
	5,00	$1,494 \times 10^{-3}$
	6,50	$7,134 \times 10^1$
TTA +	2,30	$3,523 \times 10^{-3}$
	5,00	$1,935 \times 10^{-2}$
	6,50	$2,417 \times 10^6$
TTA ++	2,23	$3,944 \times 10^{-3}$
	5,00	$6,940 \times 10^{-3}$
	6,50	$1,166 \times 10^6$
TTA WP WCL	2,17	$3,569 \times 10^{-3}$
	5,00	$3,549 \times 10^{-3}$
	6,50	$2,226 \times 10^7$
TTA PO	2,23	$4,190 \times 10^{-3}$
	5,00	$1,077 \times 10^{-2}$
	6,50	$5,361 \times 10^5$
TTA PBO	2,27	$4,110 \times 10^{-3}$
	5,00	$4,654 \times 10^{-2}$
	6,50	$1,085 \times 10^7$

As rolhas de cortiça foram revestidas com as soluções de TTA sem alteração de pH, ou seja com o pH de aproximadamente 2, e com o pH de 5. Devido à elevada viscosidade das soluções com o pH de 6,5 foi impossível a aplicação destas soluções. As rolhas revestidas com as diferentes soluções de TTA estão ilustradas na Figura 2.7 à Figura 2.18. Pode-se observar que as rolhas revestidas com as soluções de pH mais baixo apresentam um aspeto mais natural do que as rolhas revestidas com um pH superior. Estas últimas apresentam uma aparência “plastificada”, apresentando maior brilho.



Figura 2.7. Rolhas revestidas com TTA pH 2,06



Figura 2.8. Rolhas revestidas com TTA pH 5



Figura 2.9. Rolhas revestidas com TTA+ pH 2,30



Figura 2.10. Rolhas revestidas com TTA+ pH 5



Figura 2.11. Rolhas revestidas com TTA++ pH 2,23



Figura 2.12. Rolhas revestidas com TTA++ pH 5



Figura 2.13. Rolhas revestidas com TTA WP WCL pH 2,17



Figura 2.14. Rolhas revestidas com TTA WP WCL a pH5



Figura 2.15. Rolhas revestidas com TTA PO pH 2,23



Figura 2.16. Rolhas revestidas com TTA PO pH5



Figura 2.17. Rolhas revestidas com TTA PBO pH 2,27



Figura 2.18. Rolhas revestidas com TTA PBO pH5

Na Tabela 2.3 estão descritos os valores dos teores de tratamento das rolhas revestidas com as diversas soluções de TTA. Pode-se observar uma clara tendência para o aumento da quantidade de tratamento quando o pH das soluções passa de aproximadamente 2,0 para 5,0. Este aumento pode ser explicado pelo aumento da viscosidade das soluções.

Tabela 2.3. Teor de tratamento das rolhas revestidas com as diferentes soluções de TTA

Solução	pH	Teor de tratamento (g/rolha)
TTA	2,06	0,0127 ± 0,0087 (n=35)
	5,00	0,0319 ± 0,0096 (n=10)
TTA +	2,30	0,0436 ± 0,0104 (n=35)
	5,00	0,0721 ± 0,0066 (n=10)
TTA ++	2,23	0,0385 ± 0,0114 (n=35)
	5,00	0,0721 ± 0,0066 (n=10)
TTA WP WCL	2,17	0,0434 ± 0,0112 (n=35)
	5,00	0,1407 ± 0,0227 (n=10)
TTA PO	2,23	0,0462 ± 0,0095 (n=35)
	5,00	0,1018 ± 0,0132 (n=10)
TTA PBO	2,27	0,0416 ± 0,0108 (n=35)
	5,00	0,0826 ± 0,0144 (n=10)

De forma a analisar a hidrofobicidade das superfícies revestidas com os diversos TTA's, foi determinado o ângulo de contacto formado entre a superfície e uma gota de água destilada, Figura 2.19 à Figura 2.30. Pode-se concluir que o aumento da percentagem de reticulação de 0,10 (TTA) para 0,16 mol (TTA+) faz com que a superfície fique bastante mais hidrofóbica, visto que o ângulo de contacto passa de $24,76 \pm 6,15$ para $64,91 \pm 4,74$. No entanto, ao aumentar a reticulação de 0,16 para 0,32 mol (TTA++) já não existe alteração da hidrofobicidade da superfície. Isto deve-se ao facto de haver maior número de grupos hidrofóbicos por unidade de volume quando se aumenta a reticulação do polímero até certo ponto. Em relação ao aumento de grupos hidrofóbicos no exterior, ou seja, o aumento de grupos hidrofóbicos na camada superficial do microgel resultou no aumento da hidrofobicidade da superfície, visto que o ângulo de

contacto passa de $20,40 \pm 7,61$ (TTA PO) para $68,49 \pm 2,93$ (TTA PBO). Este aumento deve-se ao facto do aumento de grupos hidrofóbicos no exterior formar uma barreira mais hidrofóbica. Em relação ao aumento do pH, a maior alteração verificou-se no TTA PO em que o ângulo de contacto passa de $20,40 \pm 7,61$ para $51,56 \pm 3,39$ e no TTA PBO em que este passa de $68,49 \pm 2,93$ para $49,50 \pm 4,30$. As rolhas revestidas com TTA e TTA WP WCL não apresentaram alteração da hidrofobicidade da superfície com a alteração do pH da solução polimérica.

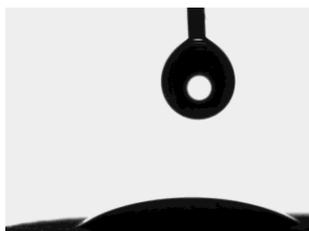


Figura 2.19. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA pH 2,06. AC= $24,76 \pm 6,15$

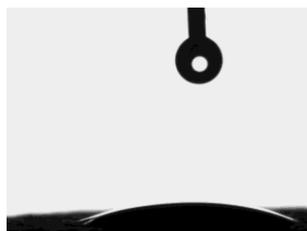


Figura 2.20. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA pH 5. AC= $25,58 \pm 6,23$



Figura 2.21. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA+ pH 2,30. AC= $64,91 \pm 4,74$



Figura 2.22. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA+ pH 5. AC= $56,07 \pm 2,67$



Figura 2.23. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA++ pH 2,23. AC= $63,84 \pm 3,74$

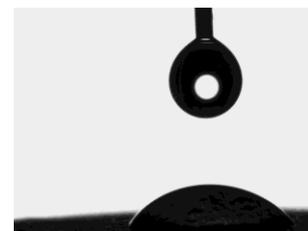


Figura 2.24. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA++ pH 5. AC= $58,30 \pm 3,13$



Figura 2.25. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA WP WCL pH 2,17. AC= $61,37 \pm 12,31$



Figura 2.26. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA WP WCL pH 5. AC= $63,64 \pm 3,52$

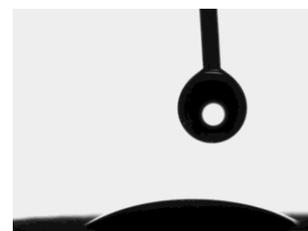


Figura 2.27. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PO pH 2,23. AC= $20,40 \pm 7,61$



Figura 2.28. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA PO a pH 5. AC=51,56 ± 3,39

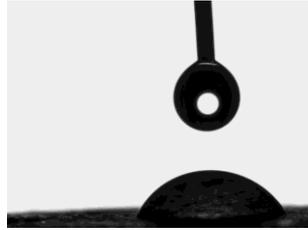


Figura 2.29. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA PBO pH 2,27. AC=68,49 ± 2,93



Figura 2.30. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA PBO pH 5. AC=49,50 ± 4,30

Observando as imagens de SEM da superfície da rolha revestida com TTA, usando o sistema de detecção LFD, Figura 2.31 à Figura 2.34, e comparando com a imagem de SEM da rolha sem tratamento, Figura 2.35, é notório que quando se reveste com estas soluções existe um preenchimento dos poros existentes naturalmente na cortiça.

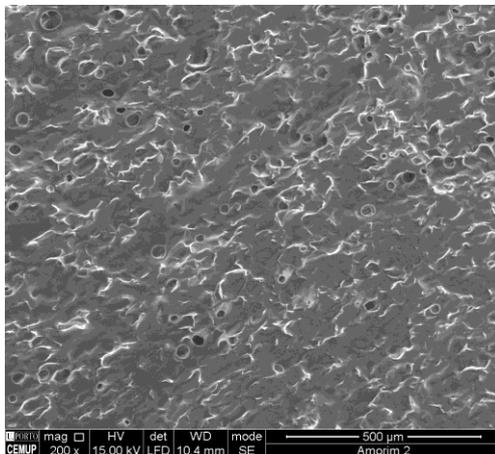


Figura 2.31. Imagem de SEM da superfície da rolha revestida com TTA+

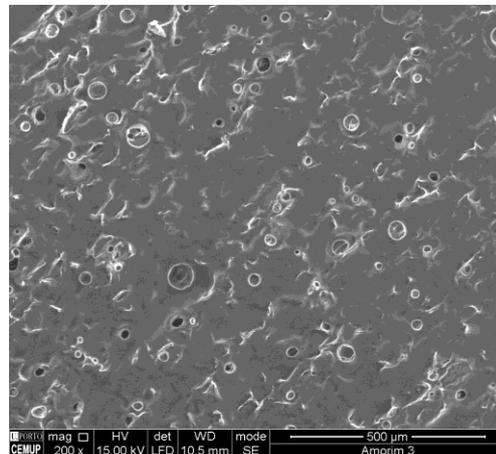


Figura 2.32. Imagem de SEM da superfície da rolha revestida com TTA++

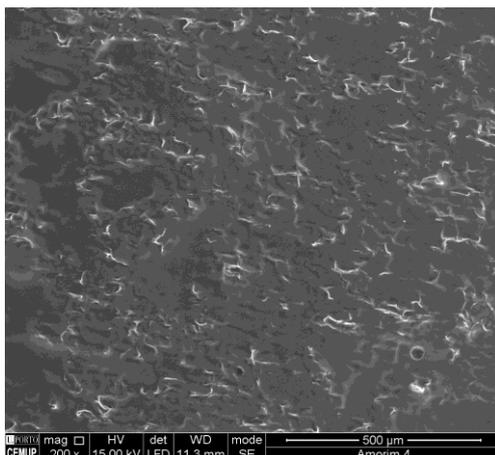


Figura 2.33. Imagem de SEM da superfície da rolha revestida com TTA WP WCL

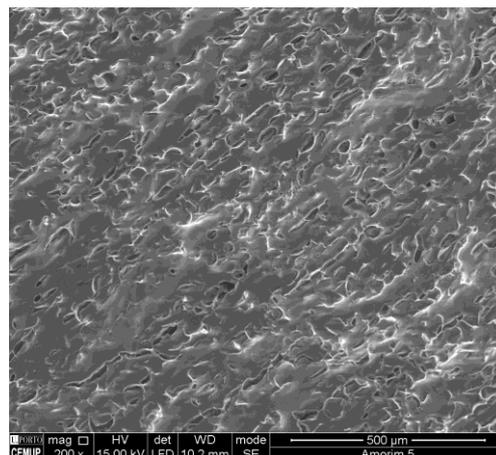


Figura 2.34. Imagem de SEM da superfície da rolha revestida com TTA PO

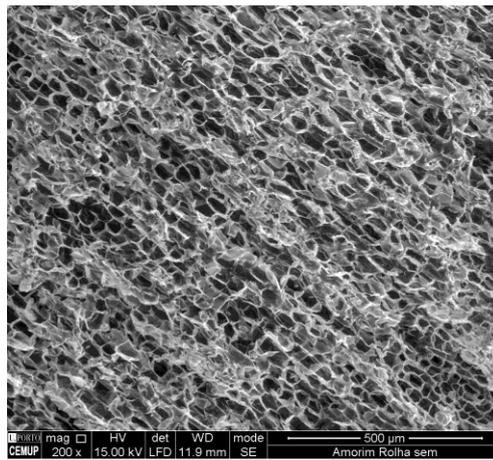


Figura 2.35. Imagem de SEM da superfície da rolha natural com ampliação de 200x

Analisando a migração do revestimento de TTA para a solução etanólica, é notória a migração de matéria corante devido à coloração da solução após permanecer 10 dias na estufa a 60 °C, Figura 2.63. No entanto, através da análise do espectro de FTIR do resíduo de extração é possível concluir que não houve migração do revestimento para a solução etanólica, devido à ausência de bandas características do TTA no espectro do resíduo, Figura 2.64.



Figura 2.36. Rolhas com revestimento de TTA em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

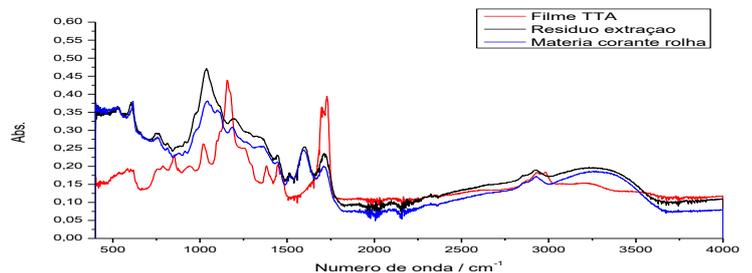


Figura 2.37. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA e da matéria corante da rolha

Analisando o revestimento de TTA+ é possível afirmar que houve migração do revestimento para a solução etanólica. É possível observar partículas brancas depositadas no fundo do gobelé, partículas estas que não são mais que o revestimento que migrou da rolha para a solução, Figura 2.38. Este dado é confirmado através da presença de algumas bandas características do TTA+ no espectro do resíduo da extração, Figura 2.66.



Figura 2.38. Rolhas com revestimento de TTA+ em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

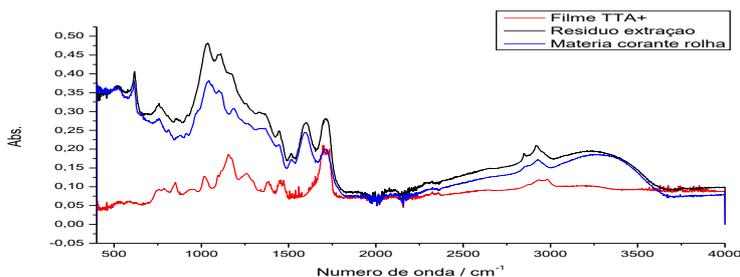


Figura 2.39. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA+ em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA+ e da matéria corante da rolha

No caso do TTA++ é claramente notório um depósito de partículas brancas no fundo do gobelé após os 10 dias, Figura 2.40. Neste caso o espectro de FTIR demonstra que existe uma grande migração do revestimento para a solução etanólica visto que todas as bandas do espectro de FTIR do resíduo de extração coincidem com as bandas do filme polimérico, Figura 2.68. Esta elevada migração pode ser explicada pela reticulação promover uma redução do volume do polímero, ou seja, ele compacta, as cadeias não estão tão entrelaçadas e como consequência o filme é menos robusto, migrando para a solução etanólica.



Figura 2.40. Rolhas com revestimento de TTA++ em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

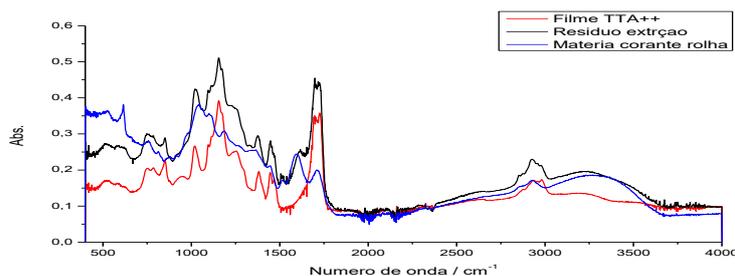


Figura 2.41. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA++ em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA++ e da matéria corante da rolha

Quando se coloca rolhas com revestimento de TTA WP WCL em contacto com a solução etanólica o revestimento deixa de estar homogeneamente distribuído, passando a formar grânulos à superfície da rolha, Figura 2.42. Visto que a maior parte destes grânulos ficam agarrados à superfície, não é notória a presença de bandas características do revestimento no espectro do resíduo de extração, Figura 2.43.



Figura 2.42. Rolhas com revestimento de TTA WP WCL em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

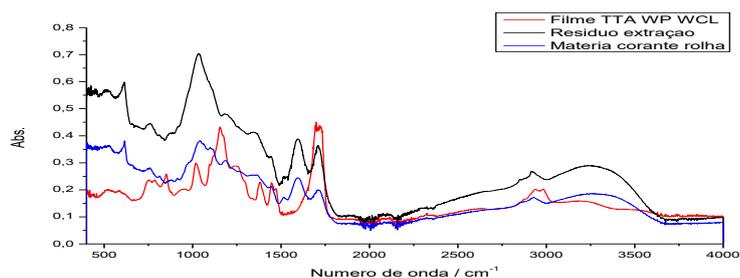


Figura 2.43. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA WPWCL em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA WPWCL e da matéria corante da rolha

O revestimento de TTA PO também apresentou pouca adesão à cortiça visto que além de se observar partículas do revestimento na solução etanólica, Figura 2.44, é claramente notória a presença de bandas características do TTA PO no espectro do resíduo de extração, Figura 2.72.



Figura 2.44. Rolhas com revestimento de TTA PO em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

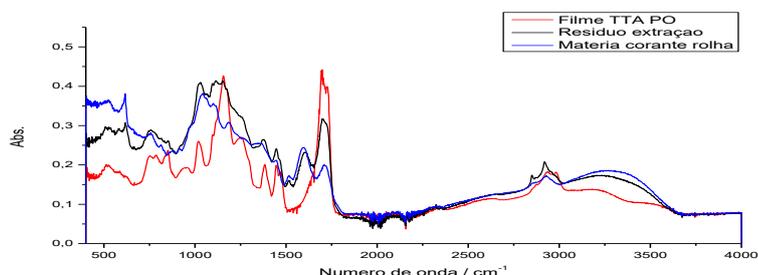


Figura 2.45. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA PO em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA PO e da matéria corante da rolha

À semelhança do que aconteceu com os resultados anteriormente apresentados, é possível observar partículas depositadas na solução etanólica devido à migração do revestimento de TTA PBO, Figura 2.73. Também é possível observar no espectro de FTIR do resíduo de extração algumas bandas características deste revestimento, Figura 2.74.



Figura 2.46. Rolhas com revestimento de TTA PBO em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

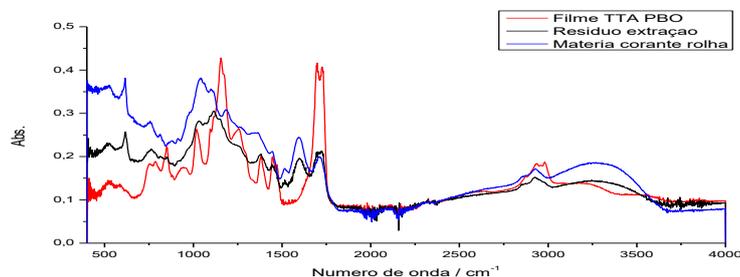


Figura 2.47. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA PBO em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA PBO e da matéria corante da rolha

Na Figura 2.48 está ilustrada a maceração das rolhas revestidas com a solução de TTA a pH 5. Existe migração de compostos corados da rolha para a solução etanólica, sendo que para perceber se existe apenas migração de compostos corados ou também do revestimento de TTA foi analisado o resíduo de extração por FTIR e comparado com os espectros de FTIR do filme polimérico e dos compostos corados, Figura 2.76, pode-se concluir que apenas houve migração de compostos corados, visto que todas as bandas do espectro do resíduo da extração coincidem com as bandas dos compostos corados, não havendo o aparecimento de bandas características do filme polimérico.



Figura 2.48. Rolhas com revestimento de TTA pH5 em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

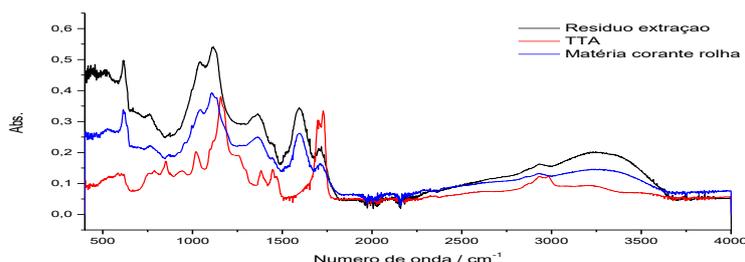


Figura 2.49. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA a pH5 em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA e da matéria corante da rolha

Na Figura 2.50 está representada a maceração das rolhas revestidas com TTA+ a pH 5 em solução etanólica. Após uma semana é notório que a solução etanólica fica com coloração esbranquiçada, devido à presença de TTA+ na solução. Este dado é confirmado pela análise dos espectros de FTIR, sendo que as bandas do espectro do resíduo de extração coincidem, com as bandas do espectro do filme polimérico, Figura 2.51. Pode-se concluir que houve migração do revestimento para a solução etanólica.



Figura 2.50. Rolhas com revestimento de TTA+ pH5 em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

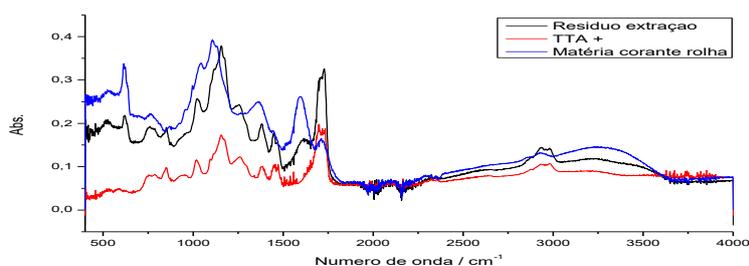


Figura 2.51. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA+ a pH5 em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA+ e da matéria corante da rolha

À semelhança do resultado anterior, as rolhas revestidas com os derivados de TTA a pH 5 apresentam migração do revestimento para a solução etanólica. Além da coloração apresentada na maceração, Figura 2.52, Figura 2.54 e Figura 2.56, observa-se também a presença de bandas características do revestimento no espectro do resíduo de extração, Figura 2.53, Figura 2.55 e Figura 2.57. Ao aumentar o pH do

polímero este fica mais hidrofílico, possuindo maior afinidade com a solução etanólica. Como consequência o filme migra mais facilmente quando está a pH 5 do que quando está a pH ~ 2.



Figura 2.52. Rolhas com revestimento de TTA WP WCL pH5 em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

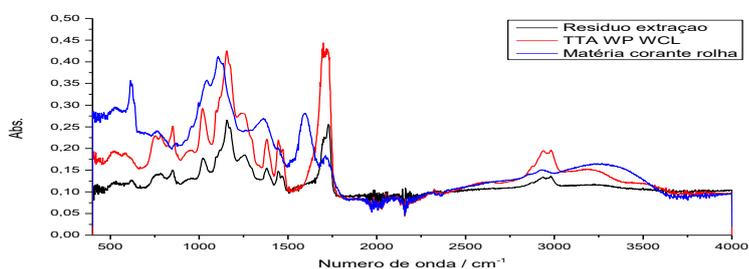


Figura 2.53. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTAWP WCL a pH5 em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA WP WCL e da matéria corante da rolha



Figura 2.54. Rolhas com revestimento de TTA PO pH5 em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

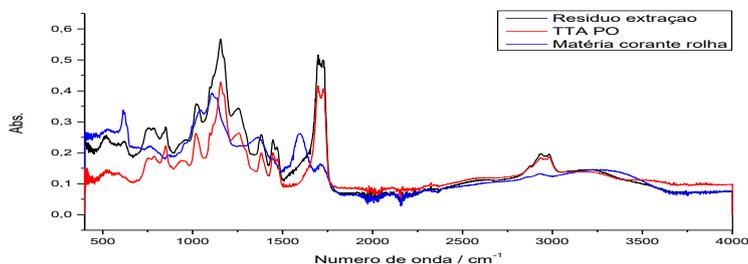


Figura 2.55. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA PO a pH5 em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA PO e da matéria corante da rolha



Figura 2.56. Rolhas com revestimento de TTA PBO pH5 em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

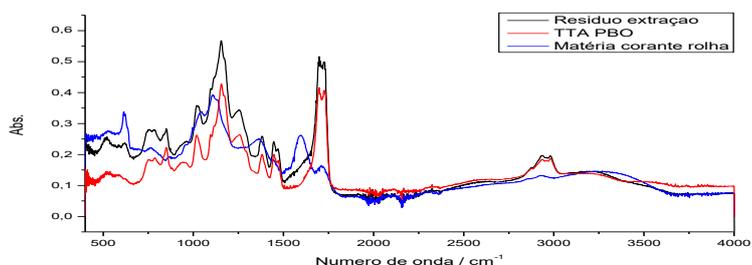


Figura 2.57. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA PBO a pH5 em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA PBO e da matéria corante da rolha

A migração de matéria corante foi quantificada através da espectroscopia de UV/Vis. Verificou-se que a absorvância a 420 nm aumenta ao longo do tempo, Figura 2.58. A solução etanólica que apresenta menor coloração, resultado da menor migração de compostos corados das rolhas para a solução etanólica, é a que contém rolhas revestidas com TTA PBO, resultando numa absorvância inferior quando comparada com

as restantes soluções. Isto deve-se ao facto deste polímero possuir todos os grupos hidrofóbicos na camada superficial do microgel, formando uma barreira mais hidrofóbica e como consequência forma uma barreira para a migração de matéria corante. As rolhas que permitem maior passagem de matéria corante para a solução etanólica são as revestidas com TTA++, resultando numa elevada absorvância. Esta elevada absorvância deve-se ao facto da reticulação do polímero promover uma redução do volume do polímero, existindo uma maior compactação deste e como consequência o filme formado é menos robusto, permitindo a passagem de matéria corante da rolha para a solução etanólica.

Quando as rolhas são revestidas com TTA com pH de 5, existe igualmente um aumento de absorvância ao longo do tempo, Figura 2.59. Em todos os casos, à exceção do TTA, o aumento do pH fez com que aumentasse a absorvância a 420 nm, Figura 2.60. No entanto, este resultado não é só ditado pelo aumento da migração de matéria corante, mas sim, pela grande migração de revestimento para a solução etanólica que torna a solução menos transparente. Como consequência, existe maior dispersão de luz que passa pela solução, apresentando uma maior absorvância.

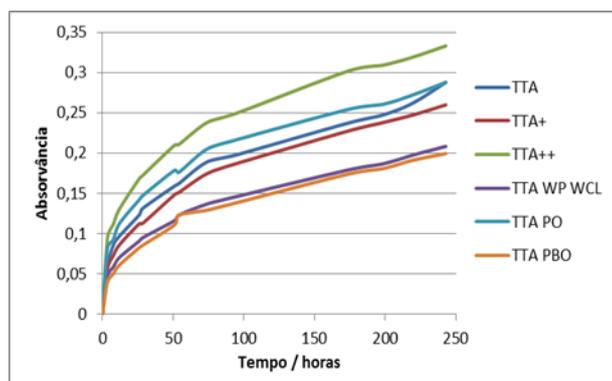


Figura 2.58. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de TTA a pH ~ 2, ao longo de 10 dias

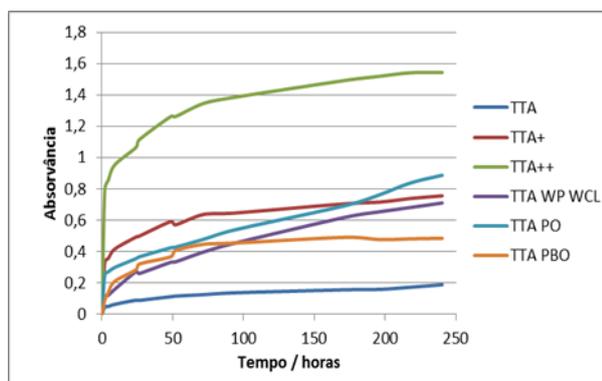


Figura 2.59. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de TTA a pH 5, ao longo de 10 dias

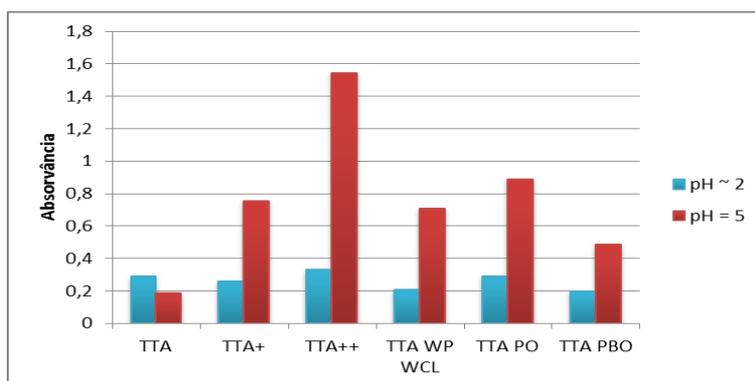


Figura 2.60. Absorvância a 420 nm das soluções contendo rolhas revestidas com os diversos TTA's com e sem alteração de pH, no 10º dia.

Como já se verificou anteriormente, o TTA é extremamente sensível ao pH, mas a partir de 6,5 a sua aplicação na rolha já não é possível devido à sua elevada viscosidade. Para verificar o efeito do pH acima do pH neutro do filme formado, as rolhas de cortiça foram mergulhadas em primeiro lugar numa solução polimérica de TTA, sendo logo de seguida mergulhadas numa solução de NaOH 0,1 % com um pH de 10. Estas rolhas estão apresentadas na Figura 2.61 à Figura 2.66, observando-se um aspeto bastante semelhante às que não passaram pela solução alcalina.



Figura 2.61. Rolhas revestidas com TTA após passagem por uma solução de NaOH



Figura 2.62. Rolhas revestidas com TTA+ após passagem por uma solução de NaOH



Figura 2.63. Rolhas revestidas com TTA++ após passagem por uma solução de NaOH



Figura 2.64. Rolhas revestidas com TTA WP WCL após passagem por uma solução de NaOH



Figura 2.65. Rolhas revestidas com TTA PO após passagem por uma solução de NaOH



Figura 2.66. Rolhas revestidas com TTA PBO após passagem por uma solução de NaOH

Na Tabela 2.4 estão descritos os teores de tratamento das rolhas anteriormente representadas. Não existe uma variação significativa da quantidade de tratamento comparando estas rolhas com as que não passaram pela solução alcalina.

Tabela 2.4. Teor de tratamento das rolhas revestidas com TTA com passagem por uma solução de NaOH

Solução	Teor de tratamento (g/rolha)
TTA e NaOH	0,0330 ± 0,0402 (n=10)
TTA e NaOH	0,0360 ± 0,0039 (n=10)
TTA e NaOH	0,0429 ± 0,0157 (n=10)
TTA WP WCL e NaOH	0,0403 ± 0,0120 (n=10)
TTA PO e NaOH	0,0400 ± 0,0077 (n=10)
TTA PBO e NaOH	0,0579 ± 0,0088 (n=10)

Em todos os casos, o facto de passar a rolha por uma solução alcalina fez com a superfície se tornasse mais hidrofóbica, resultando num aumento do ângulo de contacto de todas as superfícies, Figura 2.67 à Figura 2.72. Este aumento de hidrofobicidade deve-se ao facto da passagem pela solução alcalina promover a extensão do polímero, existindo um maior e mais robusto entrelaçamento entre as cadeias e como consequência o filme torna-se mais hidrofóbico.

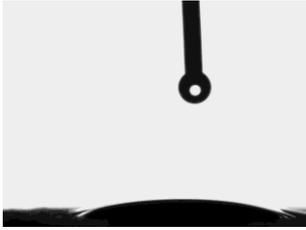


Figura 2.67. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA e NaOH. AC=27,52 ± 7,16

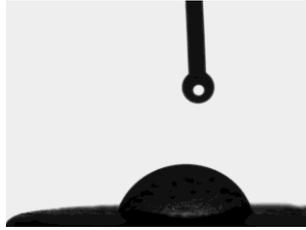


Figura 2.68. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA+ e NaOH. AC=81,69 ± 6,00

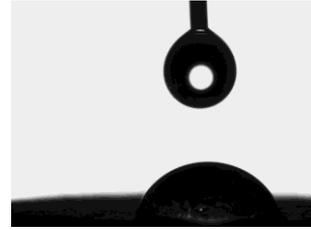


Figura 2.69. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA++ e NaOH. AC=83,53 ± 9,63

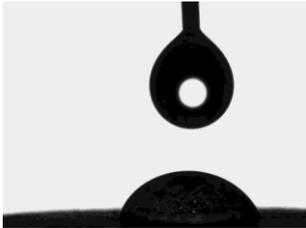


Figura 2.70. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA WP WCL e NaOH. AC=77,91 ± 2,52



Figura 2.71. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA PO e NaOH. AC=46,26 ± 26,03

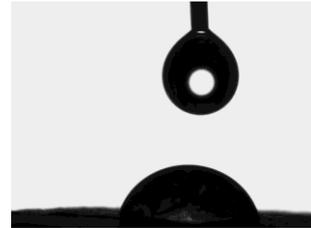


Figura 2.72. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA PBO e NaOH. AC=78,70 ± 15,12

Observando por SEM a superfície da rolha de cortiça quando esta passa inicialmente por uma solução de TTA++ e depois por uma solução alcalina, Figura 2.73, é possível visualizar diferenças significativas em relação à superfície da rolha revestidas apenas com a solução de TTA. Neste caso já é notório a estrutura alveolar da cortiça, tal como se observa na superfície da rolha sem tratamento. É bastante interessante o facto de apesar de não se observar o revestimento como se observa nas rolhas revestidas apenas com TTA, a superfície possuir uma hidrofobicidade superior a estas.

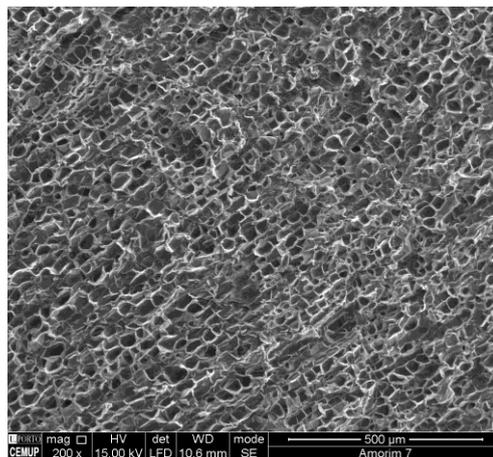


Figura 2.73. Imagem de SEM da superfície da rolha revestida com TTA++ e NaOH

Este processo de passar a rolha numa solução polimérica e depois numa solução alcalina, resultou numa boa adesão do polímero à cortiça, visto que não houve migração do revestimento para a solução etanólica. Este facto foi observado através da análise de FTIR do resíduo de extração, sendo que o espectro deste resíduo não contém bandas características do TTA, apresentando unicamente bandas características da matéria corante. Este dado é também observado pela coloração das soluções etanólicas após permanecerem com as rolhas durante uma semana, Figura 2.101 à Figura 2.112. Apesar do aumento do pH fazer com que o polímero fique mais hidrofílico, o que se torna uma desvantagem visto que este possui maior afinidade com a solução etanólica, este aumento de pH também favorece o aumento das cadeias a um ponto que o entrelaçamento é muito mais forte, formando uma barreira mais eficiente, e como consequência não existe migração do filme polimérico para a solução etanólica.



Figura 2.74. Rolhas com revestimento de TTA e NaOH em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

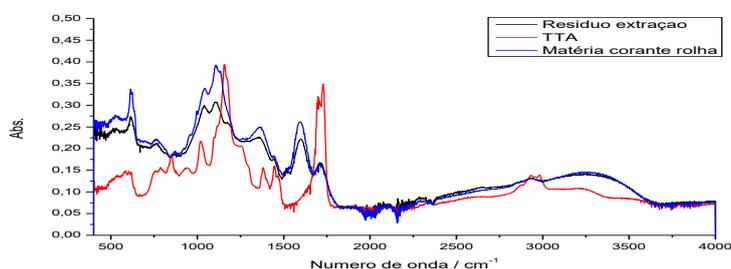


Figura 2.75. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA e NaOH em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA e da matéria corante da rolha



Figura 2.76. Rolhas com revestimento de TTA+ e NaOH em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

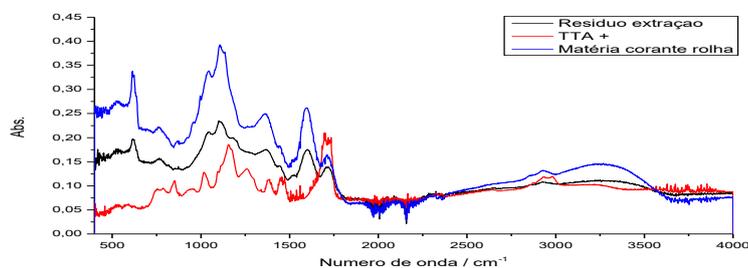


Figura 2.77. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA+ e NaOH em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA+ e da matéria corante da rolha



Figura 2.78. Rolhas com revestimento de TTA ++ e NaOH em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

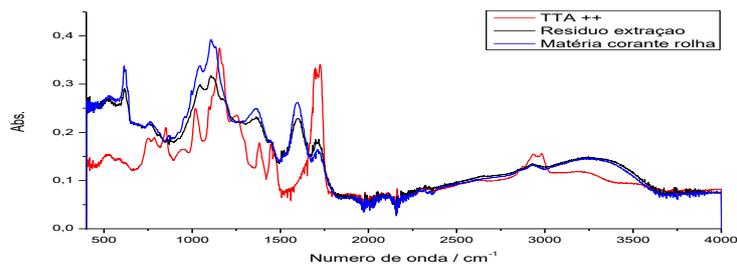


Figura 2.79. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA++ e NaOH em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA++ e da matéria corante da rolha



Figura 2.80. Rolhas com revestimento de TTA WP WCL e NaOH em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

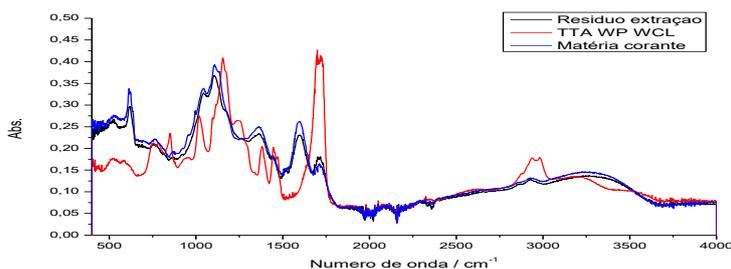


Figura 2.81. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA WP WCL e NaOH em solução etanólica 40 % (v/v) do filme de TTA WP WCL e da matéria corante da rolha



Figura 2.82. Rolhas com revestimento de TTA PO e NaOH em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

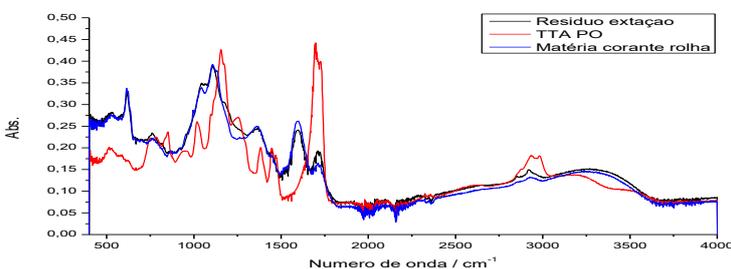


Figura 2.83. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA PO e NaOH em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA PO e da matéria corante da rolha



Figura 2.84. Rolhas com revestimento de TTA PBO e NaOH em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

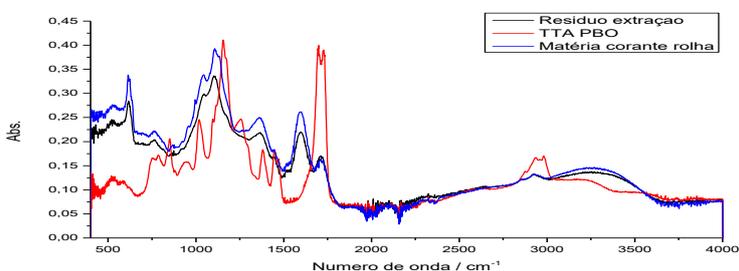


Figura 2.85. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA PBO e NaOH em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de TTA PBO e da matéria corante da rolha

Após determinar a absorvância das soluções etanólicas contendo estas rolhas, verifica-se que a que possui melhor barreira à migração de matéria corante é a revestida com TTA WP WCL, Figura 2.86. Isto deve-se ao facto deste polímero ser linear e como consequência está mais estendido, formando um filme mais eficiente devido à maior proximidade entre as cadeias e consequente entrelaçamento entre eles. À semelhança dos que aconteceu nos casos anteriores (TTA com pH ~ 2 e 5), as rolhas que permitem a passagem de maiores quantidades de matéria corante são as revestidas com TTA++. Tal como referido anteriormente, isto deve-se ao facto da reticulação promover uma redução do volume do polímero, tornando o filme menos robusto visto que as cadeias não estão tão entrelaçadas.

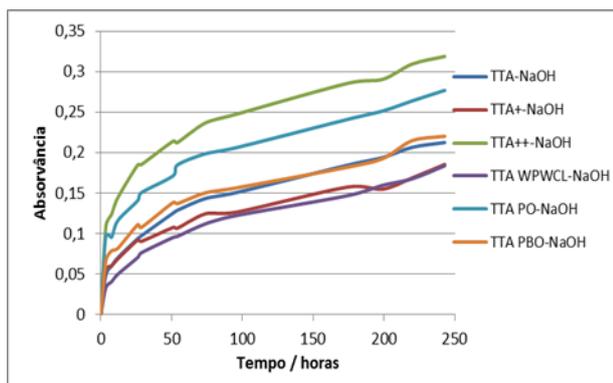


Figura 2.86. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de TTA e NaOH, ao longo de 10 dias

Comparando as rolhas com e sem a passagem pela solução de NaOH, Figura 2.87, observa-se que na maioria dos casos o facto de passar a rolha por uma solução alcalina após passar pela solução polimérica faz com que se forme uma barreira mais eficaz para a retenção de matéria corante, dado que as absorvâncias diminuíram. O único caso que este acontecimento não foi observado foi nas rolhas revestidas com TTA PBO em que houve um ligeiro aumento da migração de matéria corante. Isto deve-se ao facto de ao aumentar o pH do polímero estamos a promover a extensão deste, e como consequência, temos um maior entrelaçamento e uma barreira mais eficiente para a migração de compostos corados.

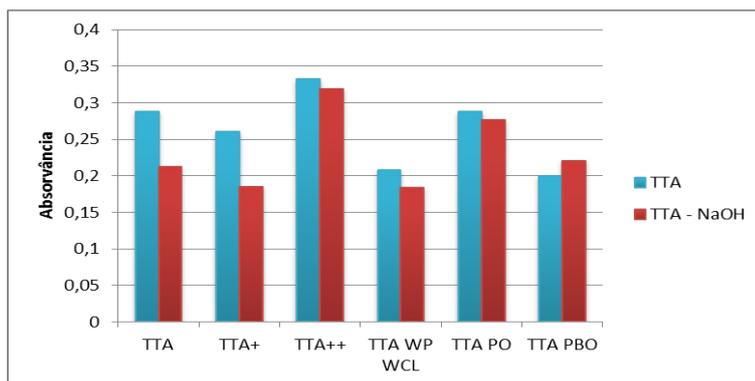


Figura 2.87. Absorbância a 420 nm das soluções contendo rolhas revestidas com TTA a pH ~ 2, com e sem a passagem da rolha na solução de NaOH, no 10º dia.

Com o intuito de tornar a superfície ainda mais hidrofóbica, foram preparadas soluções de TTA com PDMS, numa proporção de 1:1. Foi realizado o estudo reológico destas soluções, sendo que todas as soluções apresentaram o mesmo comportamento, e à semelhança do que aconteceu com as soluções de TTA sem adição de PDMS, apresentam um comportamento newtoniano no intervalo estudado. Aplicando o ajuste newtoniano foi possível determinar a viscosidade destas soluções, Tabela 2.5, sendo também determinado o seu pH. Verifica-se que ao adicionar PDMS às soluções de TTA existe um aumento da viscosidade e do pH. Isto pode dever-se ao facto de os tensoactivos que emulsificam o PDMS expandirem o TTA, fazendo com que a viscosidade aumente.

Tabela 2.5. pH e viscosidade das soluções de TTA-PDMS (1:1)

Solução	pH	Viscosidade / Pa.s
TTA – PDMS (1:1)	4,53	$1,443 \times 10^{-2}$
TTA + - PDMS (1:1)	5,15	$8,603 \times 10^{-3}$
TTA ++ - PDMS (1:1)	5,29	$1,308 \times 10^{-2}$
TTA WP WCL – PDMS (1:1)	5,53	$1,128 \times 10^{-2}$
TTA PO – PDMS (1:1)	5,03	$6,757 \times 10^{-3}$
TTA PBO – PDMS (1:1)	5,22	$6,759 \times 10^{-3}$

As rolhas revestidas estão ilustradas na Figura 2.88 à Figura 2.93, sendo que a quantidade de tratamento das rolhas aumentou para praticamente o dobro com a adição de PDMS às soluções, Tabela 2.7.



Figura 2.88. Rolhas revestidas com TTA-PDMS (50:50)



Figura 2.89. Rolhas revestidas com TTA+-PDMS (50:50)



Figura 2.90. Rolhas revestidas com TTA++-PDMS (50:50)



Figura 2.91. Rolhas revestidas com TTA WP WCL-PDMS (50:50)



Figura 2.92. Rolhas revestidas com TTA PO-PDMS (50:50)



Figura 2.93. Rolhas revestidas com TTA PBO-PDMS (50:50)

Tabela 2.6. Teor de tratamento das rolhas revestidas com TTA-PDMS (50:50)

Solução	Teor de tratamento (g/rolha)
TTA – PDMS	0,0431 ± 0,0127 (n=10)
TTA + - PDMS	0,0784 ± 0,0156 (n=10)
TTA ++ - PDMS	0,0786 ± 0,0184 (n=10)
TTA WP WCL – PDMS	0,0858 ± 0,0123 (n=10)
TTA PO – PDMS	0,0786 ± 0,0184 (n=10)
TTA PBO – PDMS	0,0922 ± 0,0097 (n=10)

Como referido anteriormente, a adição de PDMS tinha como objetivo principal o aumento da hidrofobicidade da superfície. Observando os ângulos de contacto, Figura 2.94 à Figura 2.99, verifica-se que tal aconteceu, visto que em todos os casos houve um aumento do ângulo de contacto e consequentemente um aumento da hidrofobicidade da superfície devido à presença de um segundo polímero hidrofóbico na solução.



Figura 2.94. Gotas de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA-PDMS. AC=83,97 ± 6,46



Figura 2.95. Gotas de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA+-PDMS. AC=72,07 ± 12,80



Figura 2.96. Gotas de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA++-PDMS. AC=85,53 ± 4,67



Figura 2.97. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA WP WCL-PDMS. $AC=66,79 \pm 18,18$



Figura 2.98. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA PO-PDMS. $AC=61,66 \pm 7,62$



Figura 2.99. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com TTA PBO-PDMS. $AC=59,92 \pm 12,25$

Na Figura 2.100 está representada a maceração das rolhas revestidas com TTA e PDMS na solução etanólica. Analisando o resíduo de extração por FTIR é possível verificar que existe a possibilidade de migração do revestimento da rolha para a solução etanólica, mas em quantidades muito pequenas, visto que apenas foi detetado duas pequenas bandas a 2850 e 2917 cm^{-1} , características do revestimento. Todo o restante espectro apenas contém bandas características dos compostos corados, Figura 2.101.



Figura 2.100. Rolhas com revestimento de TTA-PDMS em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

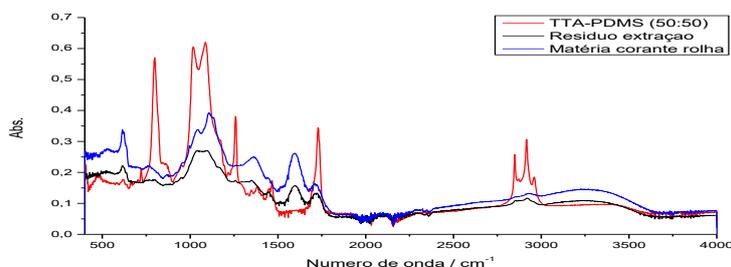


Figura 2.101. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA-PDMS em solução etanólica 40 % (v/v), do filme TTA-PDMS e da matéria corante da rolha

As restantes macerações apresentam após uma semana, algumas partículas brancas na solução etanólica, devido à migração do revestimento para esta, Figura 2.102, Figura 2.104, Figura 2.106, Figura 2.108 e Figura 2.110. Analisando os espectros é possível detetar bandas a 796 , 1259 , 2850 , 2917 e 2960 cm^{-1} , características do revestimento, Figura 2.103, Figura 2.105, Figura 2.107, Figura 2.109 e Figura 2.111. No caso das rolhas revestidas com TTA PBO – PDMS é possível ainda detetar no resíduo bandas a 1015 e 1090 cm^{-1} , sendo que as bandas anteriormente descritas aparecem com maior intensidade comparando com os restantes espectros. Com isto, podemos deduzir que existiu uma maior migração de revestimento neste caso. Uma explicação para este acontecimento poderá ser que o PDMS se associe ao TTA por ter grupos hidrofóbicos distribuídos internamente no microgel.

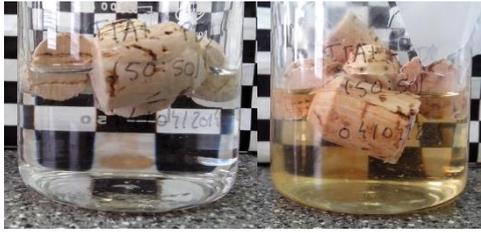


Figura 2.102. Rolhas com revestimento de TTA+-PDMS em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

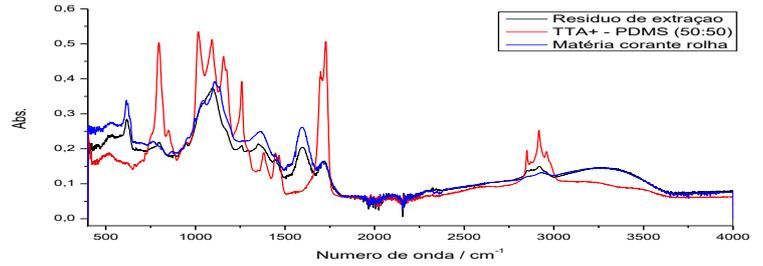


Figura 2.103. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA+-PDMS em solução etanólica 40 % (v/v), do filme TTA+-PDMS e da matéria corante da rolha



Figura 2.104. Rolhas com revestimento de TTA++ - PDMS em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

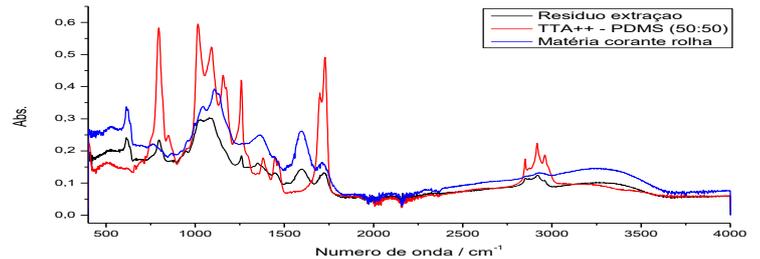


Figura 2.105. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA++- PDMS em solução etanólica 40 % (v/v), do filme TTA++-PDMS e da matéria corante da rolha



Figura 2.106. Rolhas com revestimento de TTA WP WCL-PDMS em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

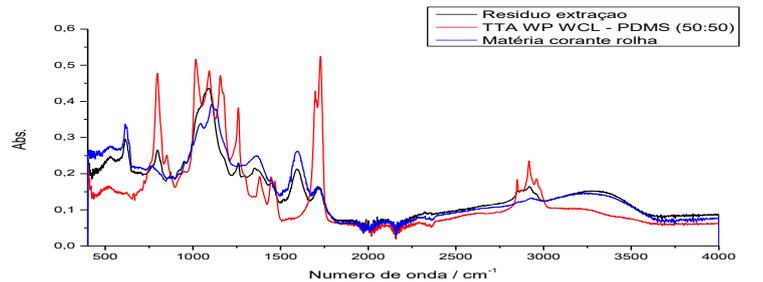


Figura 2.107. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA WP WCL-PDMS em solução etanólica 40 % (v/v), do filme TTA WP WCL-PDMS e da matéria corante da rolha



Figura 2.108. Rolhas com revestimento de TTA PO-PDMS em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

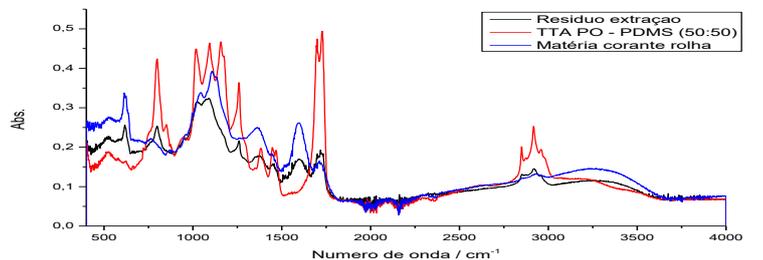


Figura 2.109. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA PO-PDMS em solução etanólica 40 % (v/v), do filme TTA PO-PDMS e da matéria corante da rolha



Figura 2.110. Rolhas com revestimento de TTA PBO-PDMS em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

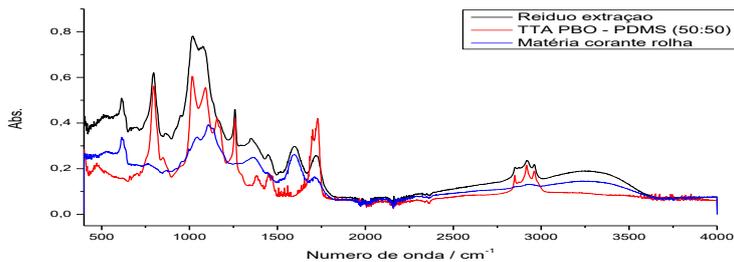


Figura 2.111. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de TTA PBO-PDMS em solução etanólica 40 % (v/v), do filme TTA PBO-PDMS e da matéria corante da rolha

Relativamente à migração de matéria corante, a solução que apresenta menor absorvância a 420 nm é a que contém rolhas revestidas com TTA-PDMS. Este fenómeno pode ser explicado pelo facto de esta solução possuir basicamente matéria corante, não possuindo, pelo menos a olho nú, partículas do revestimento. Em todas as restantes soluções era bem visível a migração do revestimento, tornando a solução mais turva e aumentando a dispersão de luz e conseqüentemente, a absorvância é maior. Dentro destas, o revestimento que possui melhor barreira à migração de matéria corante é o TTA WP WCL – PDMS, devido ao facto do polímero estar mais estendido e formar um melhor filme, sendo que o pior revestimento a este nível é o TTA++-PDMS, Figura 2.112, devido ao facto de este estar mais compactado, formando um filme menos robusto.

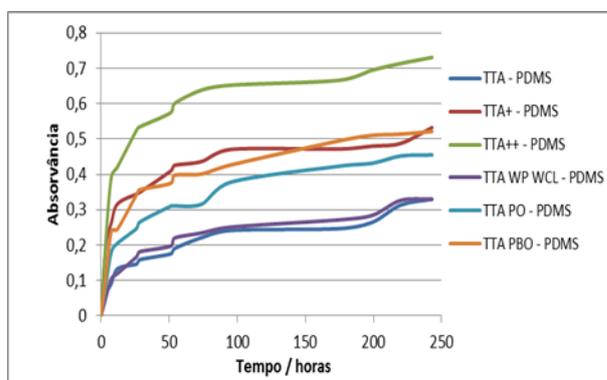


Figura 2.112. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de TTA-PDMS, ao longo de 10 dias

2.3.3 Poliacido acrílico

De forma a perceber a diferença de comportamento do PAA modificado hidrofobicamente (TTA) do PAA sem modificações hidrofóbicas, foi estudado o PAA puro.

Foram usados diferentes ácidos poliacrílicos, nomeadamente Poliacido acrílico Mw 1.080.000 e Mw 4.000.000 (forma ácida) e um na forma de sal de sódio com Mw 2.100, de forma a perceber o efeito da massa molecular no filme formado. Relativamente ao Poliacido acrílico foram preparadas soluções com 0,1, 0,5 e 1 % de polímero, usando água destilada como solvente, sendo que o Poliacido acrílico, na forma de sal de sódio foi preparado com concentrações de 0,1, 1 e 2 %, usando à semelhança das anteriores, água destilada como solvente. Ainda foram preparadas mais duas soluções de Poliacido acrílico Mw 4.000.000 com 0,1 %, em que foi adicionado NaOH até atingir o pH de 5 e 6,5, de forma a perceber a influencia do pH nestas soluções.

Foi realizado o estudo reológico de todas as soluções descritas anteriormente, apresentando todas um comportamento newtoniano, sendo o valor das viscosidades descritas na Tabela 2.7. Além da determinação da viscosidade também foi determinado o pH das soluções, estando descritas nesta mesma tabela. Observando os valores de pH e viscosidade, pode-se concluir que o aumento da percentagem de polímero faz com que haja diminuição do pH e aumento da viscosidade. Ao aumentarmos a percentagem de polímero estamos a favorecer a formação de uma rede tridimensional, sendo esta mais forte quanto maior for a percentagem de polímero, e como consequência a solução será mais viscosa. Em relação ao aumento da massa molecular do polímero, quanto maior a massa molecular do polímero, maior o pH das soluções e maior a viscosidade destas. Isto deve-se ao facto de ser possível a formação de redes tridimensionais a concentrações mais baixas de polímero quando temos massas moleculares mais elevadas, sendo as soluções mais viscosas quanto maior for a massa molecular do polímero. Ao mantermos a percentagem de polímero e aumentarmos o pH da solução, o polímero vai ficar mais estendido e consequentemente a viscosidade aumenta. Relativamente às soluções de Poliacido acrílico na forma de sal de sódio estas apresentam um pH elevado, sendo alcalinas contrariamente às outras soluções que são bastante ácidas. A viscosidade destas soluções apresentou-se bastante baixa devido à baixa massa molecular do polímero em estudo.

Tabela 2.7. pH e viscosidade das soluções de Poliacido acrílico

Solução		pH	Viscosidade / Pa.s
Poliácido acrílico 0,1 %	Mw 1.080.000	3,58	$2,538 \times 10^{-3}$
Poliácido acrílico 0,5 %		3,10	$3,076 \times 10^{-3}$
Poliácido acrílico 1 %		2,49	$3,733 \times 10^{-3}$
Poliácido acrílico 0,1 %	Mv 4.000.000	3,86	$3,520 \times 10^{-3}$
Poliácido acrílico 0,1 %		5,00	$1,166 \times 10^{-2}$
Poliácido acrílico 0,1 %		6,50	$7,029 \times 10^{-2}$
Poliácido acrílico 0,5 %		3,31	$1,295 \times 10^{-2}$
Poliácido acrílico 1 %		3,11	$2,417 \times 10^{-2}$
Poliácido acrílico, sal sódio 0,1 %	Mw 2.100	8,91	$1,337 \times 10^{-3}$
Poliácido acrílico, sal sódio 1 %		8,63	$1,391 \times 10^{-3}$
Poliácido acrílico, sal sódio 2 %		8,53	$1,359 \times 10^{-3}$

Na Figura 2.113 à Figura 2.123 estão ilustradas as rolhas revestidas com as soluções anteriormente descritas. Pode-se verificar que as rolhas com estes tratamentos apresentam um aspeto bastante natural.



Figura 2.113. Rolhas revestidas com PAA, Mw 1.080.000, 0,1%



Figura 2.114. Rolhas revestidas com PAA, Mw 1.080.000, 0,5%



Figura 2.115. Rolhas revestidas com PAA, Mw 1.080.000, 1%



Figura 2.116. Rolhas revestidas com PAA Mw 4.000.000 0,1 %



Figura 2.117. Rolhas revestidas com PAA Mw 4.000.000 0,5 %



Figura 2.118. Rolhas revestidas com PAA Mw 4.000.000 1 %



Figura 2.119. Rolhas revestidas com PAA Mw 4.000.000 0,1 % pH5



Figura 2.120. Rolhas revestidas com PAA Mw 4.000.000 0,1 % pH6.5



Figura 2.121. Rolhas revestidas com ácido poliacrílico, sal sódio, 0,1 %



Figura 2.122. Rolhas revestidas com ácido poliacrílico, sal sódio, 1 %



Figura 2.123. Rolhas revestidas com ácido poliacrílico, sal sódio, 2 %

Os teores de tratamento estão descritos na Tabela 2.7, sendo que as rolhas revestidas com ácido poliacrílico, sal de sódio as que apresentam maiores teores de tratamento.

Tabela 2.8. Teor de tratamento das rolhas revestidas com Poliacido acrílico

Solução		Teor de tratamento (g/rolha)
Poliácido acrílico 0,1 %	Mw 1.080.000	0,0145 ± 0,0074 (n=10)
Poliácido acrílico 0,5 %		0,0144 ± 0,0073 (n=10)
Poliácido acrílico 1 %		0,0159 ± 0,0060 (n=10)
Poliácido acrílico 0,1 %	Mw 4.000.000	0,0073 ± 0,0024 (n=10)
Poliácido acrílico 0,1 % pH 5		0,0073 ± 0,0054 (n=10)
Poliácido acrílico 0,1 % pH 6,5		0,0042 ± 0,0023 (n=10)
Poliácido acrílico 0,5 %		0,0128 ± 0,0040 (n=10)
Poliácido acrílico 1 %	Mw 2,100	0,0122 ± 0,0029 (n=10)
Poliácido acrílico, sal sódio 0,1 %		0,0377 ± 0,0155 (n=10)
Poliácido acrílico, sal sódio 1 %		0,0341 ± 0,0167 (n=10)
Poliácido acrílico, sal sódio 2 %		0,0447 ± 0,0271 (n=10)

Foi analisada a hidrofobicidade das rolhas revestidas com Poliácido acrílico através da medição do ângulo de contacto entre a superfície da rolha e uma gota de água, Figura 2.124 à Figura 2.134. Pode-se concluir que quanto maior a percentagem de polímero, maior a hidrofobicidade da superfície. Em geral, também o aumento da massa molecular do polímero faz com que a superfície se torne mais hidrofóbica, visto que temos o polímero mais estendido, formando um filme mais robusto. Em relação à variação do pH das soluções poliméricas, esta alteração não provoca alterações significativas da hidrofobicidade da superfície. No caso do revestimento das rolhas com ácido poliacrílico, sal de sódio, este tornou as superfícies bastante hidrofílicas. Isto deve-se ao facto das concentrações usadas estarem abaixo da concentração de entrelaçamento do polímero e como consequência não houve formação de uma rede tridimensional e o polímero não ficou estendido. Deste conjunto de revestimentos merece destaque o Poliácido acrílico Mv 4.000.000 que com 1 % de polímero torna a superfície da rolha hidrofóbica, com um ângulo de contacto de $93,15 \pm 1,94$. Neste caso a concentração do polímero já se encontra bem acima da concentração de entrelaçamento e como resultado temos uma rede tridimensional mais forte e uma maior hidrofobicidade.



Figura 2.124. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA 0,1 % Mw 1.080.000. AC= $59,77 \pm 9,22$



Figura 2.125. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA 0,5 % Mw 1.080.000. AC= $79,35 \pm 5,42$

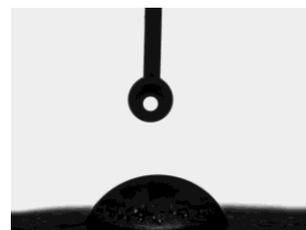


Figura 2.126. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA 1 % Mw 1.080.000. AC= $72,58 \pm 2,85$



Figura 2.127. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA 0,1 % Mv 4.000.000. AC= $73,54 \pm 5,22$

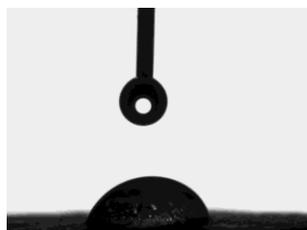


Figura 2.128. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA 0,5 % Mv 4.000.000. AC= $76,09 \pm 2,36$

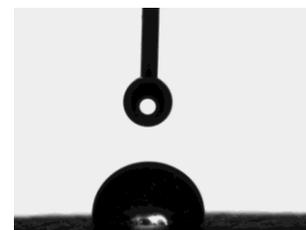


Figura 2.129. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA 1 % Mv 4.000.000. AC= $93,15 \pm 1,94$



Figura 2.130. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA Mw 4.000.000 0,1 % pH5. AC=66,76 ± 10,29



Figura 2.131. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA Mw 4.000.000 0,1 % pH6,5. AC=71,97 ± 9,92

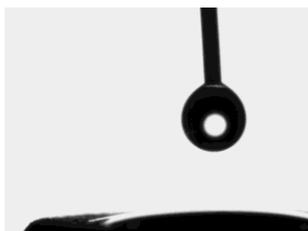


Figura 2.132. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA, sal sódio 0,1 %. AC=19,92 ± 16,08

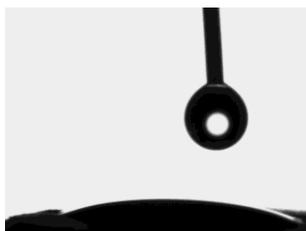


Figura 2.133. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA, sal sódio 1 %. AC=31,83 ± 5,71



Figura 2.134. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com PAA, sal sódio 2 %. AC=36,53 ± 7,98

Apesar da elevada hidrofobicidade da superfície da rolha de cortiça revestida PAA Mw 4.000.000 1 % é possível continuar a observar a estrutura alveolar da cortiça, Figura 2.135. O facto de não vermos um preenchimento dos poros como aconteceu no TTA deve-se ao facto do polímero estar em baixa concentração, não tendo sido o filme detetado por SEM.

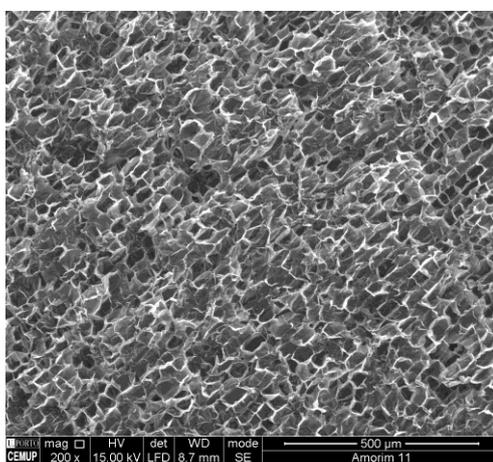


Figura 2.135. Imagem de SEM da superfície da rolha revestida com PAA Mw 4.000.000 1 %

Na Figura 2.136, Figura 2.138, Figura 2.140, Figura 2.142, Figura 2.144, Figura 2.146, Figura 2.148, Figura 2.150, Figura 2.152, Figura 2.154 e Figura 2.156 estão ilustradas as macerações das rolhas revestidas com ácido poliacrílico em solução etanólica, no momento inicial e após uma semana. Pode-se observar que existe migração de compostos corados da rolha para bebida, devido à coloração que as soluções apresentam após uma semana. Analisando os espectros de infravermelho, Figura 2.137, Figura 2.139, Figura 2.141, Figura 2.143, Figura 2.145, Figura 2.147, Figura 2.149, Figura 2.151, Figura 2.153, Figura 2.155 e Figura 2.157, conclui-se que os espectros do resíduo de extração apenas contêm bandas características dos compostos corados, não havendo a presença de bandas características do revestimento, ou seja, do Poliacrílico. Pode-se então concluir que o ácido poliacrílico possui boa adesão à cortiça, não migrando o revestimento para a solução etanólica, pelo menos, em quantidades detetáveis pelo FTIR.



Figura 2.136. Rolhas com revestimento de PAA, Mw 1.080.000, 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

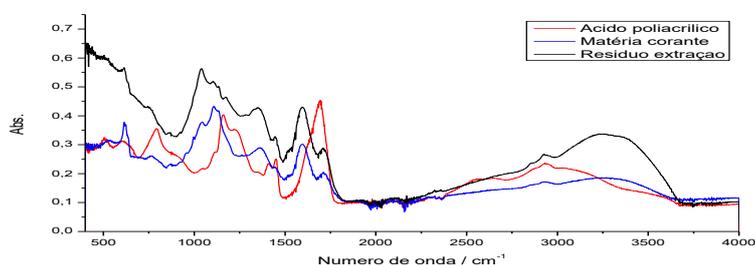


Figura 2.137. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA Mw 1.080.000, 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha



Figura 2.138. Rolhas com revestimento de PAA, Mw 1.080.000, 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

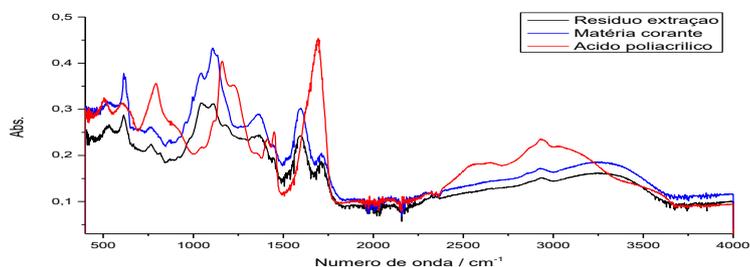


Figura 2.139. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA Mw 1.080.000, 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha



Figura 2.140. Rolhas com revestimento de PAA, Mw 1.080.000, 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

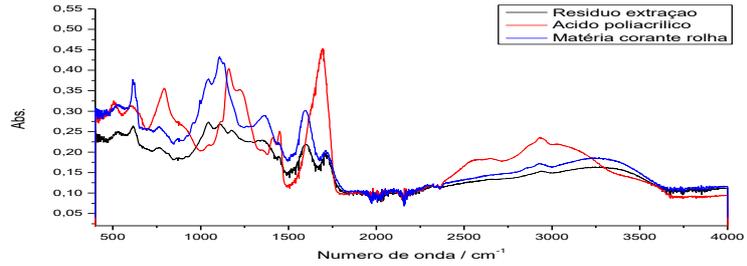


Figura 2.141. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA Mw 1.080.000, 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha



Figura 2.142. Rolhas com revestimento de PAA Mv 4.000.000 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

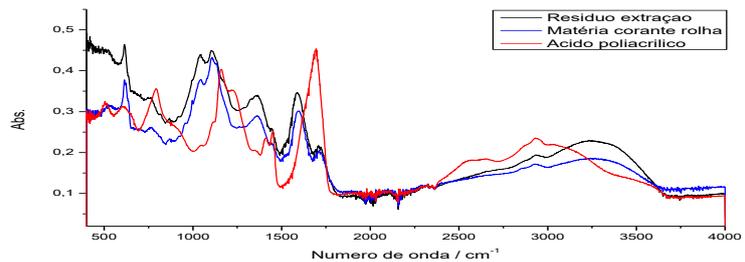


Figura 2.143. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA Mv 4.000.000 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha



Figura 2.144. Rolhas com revestimento de PAA, Mv 4.000.000 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

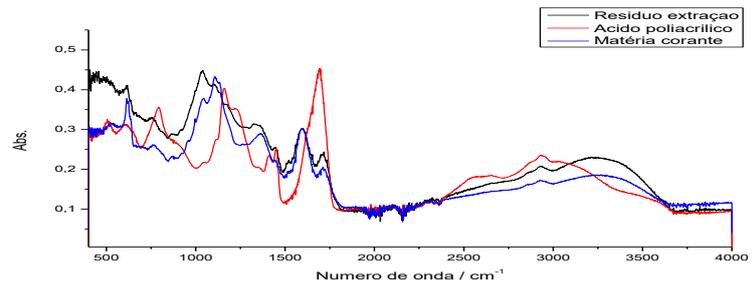


Figura 2.145. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA Mv 4.000.000 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha



Figura 2.146. Rolhas com revestimento de PAA, Mv 4.000.000 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

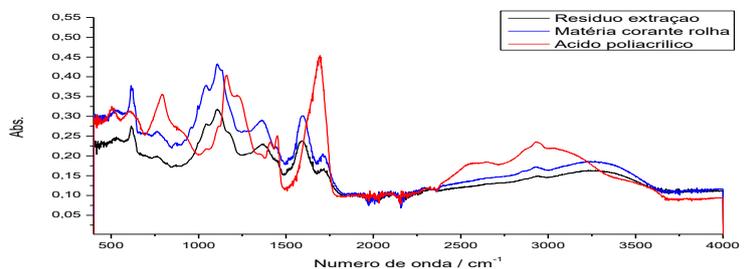


Figura 2.147. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA Mv 4.000.000 1 % em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha



Figura 2.148. Rolhas com revestimento de PAA Mv 4.000.000 0,1 % pH 5 em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente



Figura 2.150. Rolhas com revestimento de PAA, Mv 4.000.000 0,1% pH6,5 em etanol 40% (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente



Figura 2.152. Rolhas com revestimento de PAA, sal sódio 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente



Figura 2.154. Rolhas com revestimento de PAA, sal sódio 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

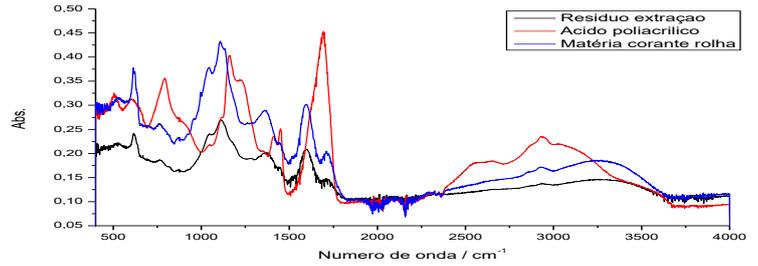


Figura 2.149. Espetro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA Mv 4.000.000 0,1% pH 5 em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha

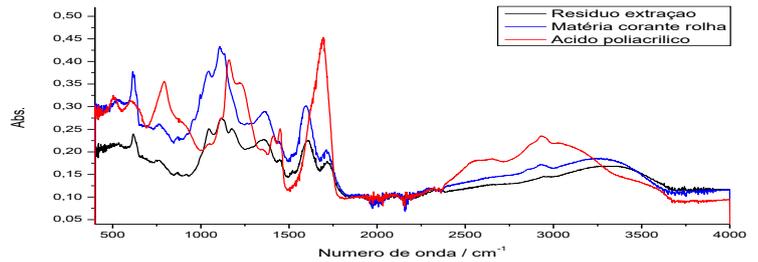


Figura 2.151. Espetro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA Mv 4.000.000 0,1% pH 6,5 em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha

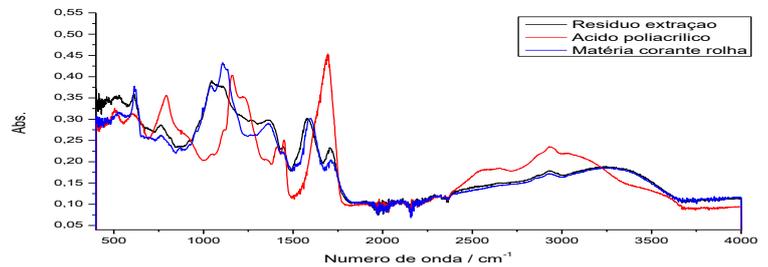


Figura 2.153. Espetro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA, sal sódio 0,1 % em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha

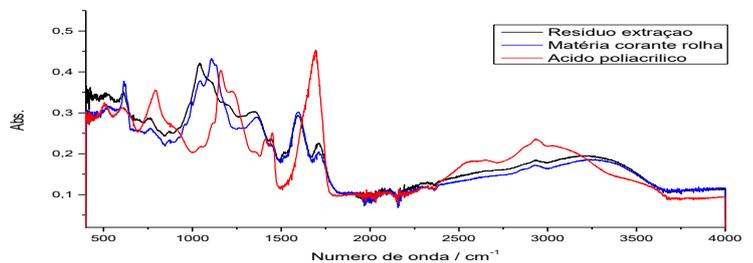


Figura 2.155. Espetro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA, sal sódio 1 % em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha



Figura 2.156. Rolhas com revestimento de PAA, sal sódio 2 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

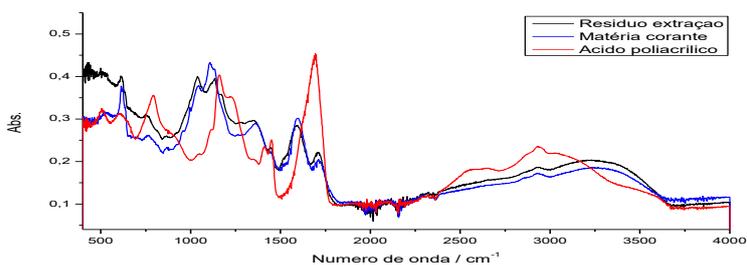


Figura 2.157. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de PAA, sal sódio 2 % em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de PAA e da matéria corante da rolha

Foi analisada a migração de compostos corados através da medição da absorvância a 420 nm no espectrofotómetro de UV/Vis. Na Figura 2.158 pode-se observar a evolução da absorvância ao longo do tempo de uma solução contendo rolhas revestidas com PAA Mw 1.080.000. Através do gráfico pode-se concluir que existe sempre uma tendência para o aumento da absorvância com o aumento do tempo, significando que quanto mais tempo permanecerem as rolhas em solução etanólica, maior será a coloração destas. Observando o gráfico conclui-se que a percentagem ideal neste polímero para minimizar a migração de matéria corante é de 0,5 %, visto que com esta percentagem a solução apresenta uma coloração menos intensa devido à sua baixa absorvância. Quando as rolhas são revestidas com este polímero em percentagem de 0,1 e 1 % já existe um aumento da absorvância e conseqüentemente estamos perante soluções mais coradas. Contudo, o facto de neste polímero não termos atingido a concentração de entrelaçamento, mesmo a 1 %, pode resultar no facto de nenhum dos filmes estar completamente estendido pela rolha, resultando em filmes pouco robustos.

Em relação ao PAA Mw 4.000.000, Figura 2.159, existe uma tendência para que com o aumento de percentagem de polímero exista uma diminuição de matéria corante, visto que quanto maior a percentagem de polímero, menor é a absorvância da solução a 420 nm. Isto acontece porque ao aumentar a concentração de polímero estamos a reforçar a rede tridimensional, obtendo um melhor filme com um melhor desempenho. A alteração de pH da solução também altera a migração de matéria corante. No caso de alterarmos o pH da solução de PAA para pH 5 observa-se um melhor desempenho do filme polimérico visto que ao aumentarmos o pH estamos a fazer com que o polímero fique mais estendido, favorecendo o entrelaçamento e formando um filme mais robusto com melhor desempenho para a retenção de matéria corante.

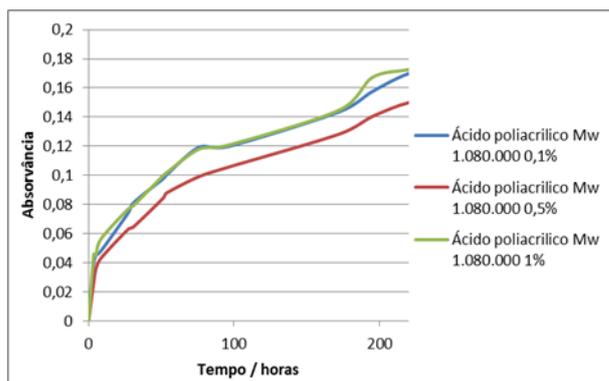


Figura 2.158. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções PAA Mw 1.080.000, ao longo de 10 dias

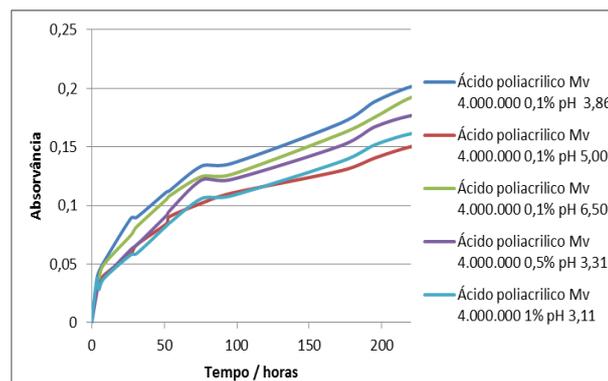


Figura 2.159. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções PAA Mw 4.000.000, ao longo de 10 dias

Revestindo as rolhas com PAA na forma de sal de sódio verifica-se um efeito contrario ao verificado no caso das rolhas revestidas com PAA Mv 4.000.000. Observa-se que as soluções contendo estas rolhas aumentam a absorvância com o aumento da percentagem de polímero, ou seja, quando maior a percentagem de polímero maior a coloração da solução etanólica, Figura 2.160. No entanto, este PAA estando na forma de sal de sódio é hidrofílico, e mesmo a 2 % não é possível atingir a concentração de entrelaçamento. Como resultado, o polímero não está bem estendido pela rolha e permite a passagem de matéria corante para a solução etanólica.

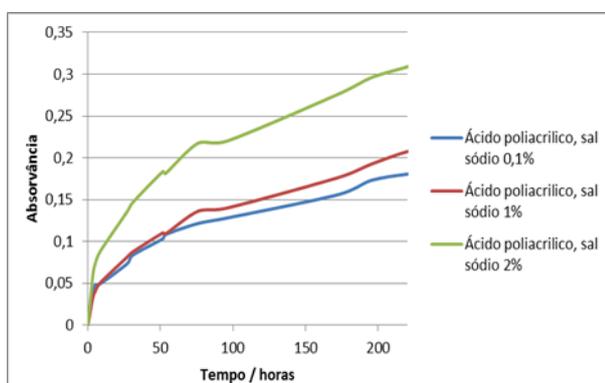


Figura 2.160. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções PAA, sal sódio, ao longo de 10 dias

Comparando todas as soluções que continham rolhas revestidas com PAA no 10º dia, Figura 2.161, é possível concluir que as rolhas revestidas com PAA na forma de sal de sódio apresentam um pior desempenho, visto que além de possuírem uma baixa massa molecular, possuem um pH elevado e são hidrofílicas. Estas não funcionam como um revestimento adequado visto que permitem a passagem de elevadas quantidade de compostos corados. As restantes soluções por terem uma massa molecular mais elevada já formam um filme com melhor desempenho, visto que já temos filmes mais robustos. Destaca-se

neste conjunto o filme de PAA Mw 4.000.000 0,1 % a pH 5 que além de possuir uma elevada massa molecular o facto de aumentar o pH fez com que o polímero ficasse mais estendido e consequentemente o filme mostrou um melhor desempenho.

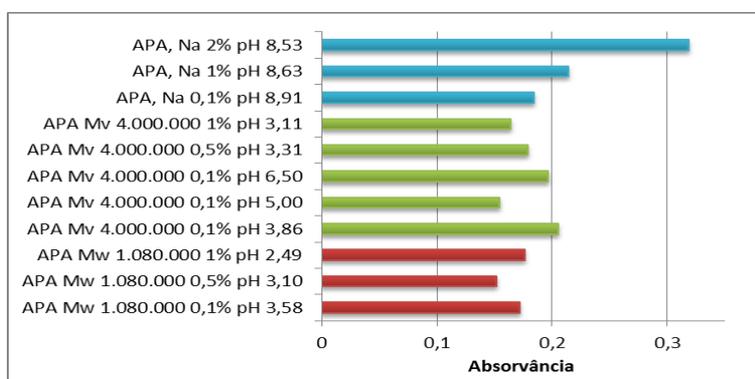


Figura 2.161. Absorvância a 420nm das soluções contendo rolhas revestidas com os diversos PAA no 10º dia

2.4 Polímeros derivados de celulose

2.4.1 Avicel

A avicel é celulose microcristalina e como tal não é solúvel em água. Para ser possível a sua dissolução foi feita uma solução contendo 5 % de avicel, 8 % de NaOH, 12 % de ureia e 75 % de água destilada. Esta solução foi colocada uma hora no congelador, sendo posteriormente agitada até à sua dissolução completa [87]. Esta solução apresentou-se com uma viscosidade bastante elevada, sendo assim difícil a sua aplicação nas rolhas. Para solucionar este problema foi feita uma nova solução, substituindo a ureia por tiureia. Suspeita-se que esta diminuição de viscosidade é resultado de termos na solução agregados mais pequenos, estando o polímero mais disperso em solução, resultando numa dissolução mais eficaz. Ao termos o polímero melhor dissolvido existe maior facilidade em atingir a concentração de entrelaçamento e posteriormente poderá ser formado um filme melhor. Esta solução apresenta um pH bastante elevado, de 12,70 e tem um comportamento newtoniano, cuja viscosidade é de $5,843 \times 10^{-1}$ Pa.s.

Na Figura 2.162 estão ilustradas as rolhas revestidas com esta solução. Estas possuem um teor de tratamento de $0,1001 \pm 0,0381$ g/rolha e apresentam uma coloração diferente das rolhas sem tratamento. A superfície da rolha revestida com avicel fica bastante hidrofílica como se pode observar na Figura 2.163.



Figura 2.162. Rolhas revestidas com Avicel 5 %



Figura 2.163. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com Avicel 5 %

Na Figura 2.164 está ilustrada a maceração destas rolhas em solução etanólica, no momento inicial e após 10 dias na estufa a 60 °C. É notória a migração de muitos compostos da rolha para a solução etanólica pela cor que a solução apresenta. Analisado o espectro de FTIR do resíduo de extração confirma-se a presença de bandas características do revestimento, demonstrando que houve migração do revestimento para a solução etanólica, Figura 2.165.



Figura 2.164. Rolhas com revestimento de Avicel 5 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respectivamente

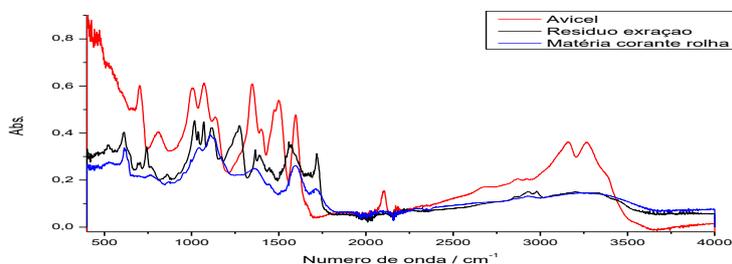


Figura 2.165. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de Avicel 5 % em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de Avicel e da matéria corante da rolha

Analisando a migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica, Figura 2.166, percebe-se que houve um grande aumento da absorvância da solução etanólica logo nas primeiras horas. Isto deve-se ao facto de além da migração de compostos corados também existe migração do revestimento, apresentando a solução uma coloração bastante intensa.

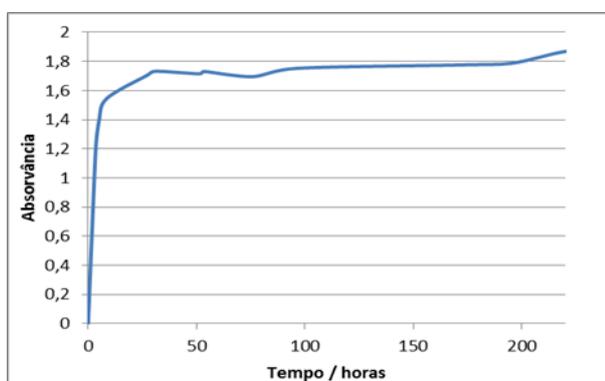


Figura 2.166. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com avicel 5 %, ao longo de 10 dias

2.4.2 Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

Foram usados dois tipos de HPMC, com massas moleculares diferentes, Mn 10.000 e Mw 120.000 e preparadas três soluções de cada, com 0,1, 0,5 e 1 % de polímero e usando água destilada como solvente. Todas as soluções apresentaram o mesmo comportamento reológico, comportamento newtoniano, sendo descrito o valor das suas viscosidades juntamente com o valor do pH na Tabela 2.9. Pode-se concluir que quanto maior a quantidade de HPMC menor é o pH da solução e maior é a viscosidade desta, visto que o aumento da concentração de polímero remete a um fortalecimento da rede tridimensional. O aumento da massa molecular também tem grande influência na viscosidade. Pode-se observar através da tabela que enquanto as soluções de HPMC de baixo peso molecular até 1 % não conseguem atingir a concentração de entrelaçamento, as soluções de elevado peso molecular a partir de 0,5 % já estão acima da concentração de entrelaçamento, resultando num grande aumento da viscosidade, visto que a rede tridimensional está tão mais forte quanto mais polímero lhe for adicionado.

Tabela 2.9. pH e viscosidade das soluções de HPMC

Solução		pH	Viscosidade / Pa.s
HPMC 0,1 %	Mn 10.000	6,74	$1,334 \times 10^{-3}$
HPMC 0,5 %		6,66	$1,747 \times 10^{-3}$
HPMC 1 %		6,55	$2,737 \times 10^{-3}$
HPMC 0,1 %	Mw 120.000	6,54	$2,023 \times 10^{-3}$
HPMC 0,5 %		6,41	$3,339 \times 10^{-2}$
HPMC 1 %		6,35	$1,136 \times 10^{-1}$

Na Figura 2.167 à Figura 2.172 estão ilustradas as rolhas revestidas com HPMC. Estas apresentam um aspeto bastante natural.



Figura 2.167. Rolhas revestidas com HPMC Mn 10.000 0,1 %



Figura 2.168. Rolhas revestidas com HPMC Mn 10.000 0,5 %



Figura 2.169. Rolhas revestidas com HPMC Mn 10.000 1 %



Figura 2.170. Rolhas revestidas com HPMC Mw 120.000 0,1 %



Figura 2.171. Rolha revestidas com HPMC Mw 120.000 0,5 %



Figura 2.172. Rolhas revestidas com HPMC Mw 120.000 1 %

Na Tabela 2.10 estão descritos os teores de tratamento das rolhas revestidas com HPMC.

Tabela 2.10. Teor de tratamento das rolhas revestidas com HPMC

Solução		Teor de tratamento (g/rolha)
HPMC 0,1 %	Mn 10.000	$0,0112 \pm 0,0047$ (n=10)
HPMC 0,5 %		$0,0101 \pm 0,0027$ (n=10)
HPMC 1 %		$0,0151 \pm 0,0058$ (n=10)
HPMC 0,1 %	Mw 120.000	$0,0235 \pm 0,0131$ (n=10)
HPMC 0,5 %		$0,0099 \pm 0,0038$ (n=10)
HPMC 1 %		$0,0132 \pm 0,0040$ (n=10)

Analisando a hidrofobicidade das superfícies revestidas com HPMC Mn 10.000, Figura 2.173 à Figura 2.175, concluiu-se que existe um pequeno aumento da hidrofobicidade quando se aumenta a percentagem de polímero, no entanto a superfície revestida com este polímero é bastante hidrofílica. Isto deve-se ao facto de este polímero possuir uma massa molecular pequena o como resultado era necessário uma concentração muito mais elevada para conseguir atingir a concentração de entrelaçamento. Estando as concentrações abaixo da concentração de entrelaçamento o filme não está completamente estendido, apresentado baixa hidrofobicidade.

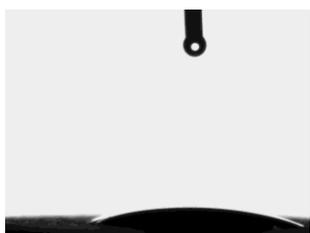


Figura 2.173. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com HPMC Mn 10.000 0,1 %. AC= $25,59 \pm 5,20$

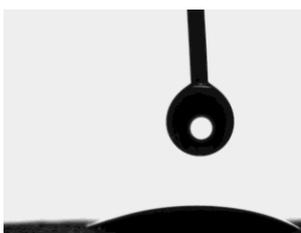


Figura 2.174. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com HPMC Mn 10.000 0,5 %. AC= $31,06 \pm 4,72$

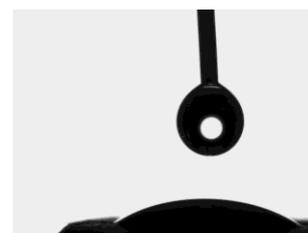


Figura 2.175. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com HPMC Mn 10.000 1 %. AC= $32,43 \pm 6,15$

Ao aumentar a massa molecular do polímero, a superfície da rolha fica muito mais hidrofóbica, Figura 2.176 à Figura 2.178, sendo que com apenas 0,1 % de polímeros obtém-se uma superfície com um ângulo de contacto de $100,70 \pm 15,40$. Isto deve-se ao facto de estarmos perante um polímero de elevada massa molecular e por isso forma redes tridimensionais a concentrações mais baixas, resultando em superfícies hidrofóbicas até a baixas concentrações de polímeros.

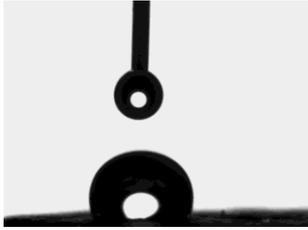


Figura 2.176. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com HPMC Mw 120.000 0,1 %. AC=100,70 ± 15,40

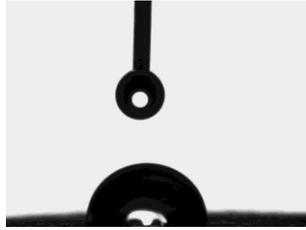


Figura 2.177. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com HPMC Mw 120.000 0,5 %. AC=96,31 ± 7,66

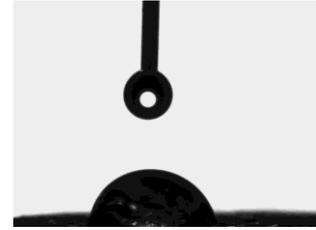


Figura 2.178. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com HPMC Mw 120.000 1 %. AC=81,28 ± 6,73

Na Figura 2.179 é possível observar a imagem de SEM da superfície da rolha revestida com HPMC Mw 120.000 0,5 %. É notório que apesar de a rolha possuir um filme polimérico, a concentração de polímero é demasiado baixa para o filme ser detetado por SEM e como consequência é possível observar a estrutura alveolar da cortiça.

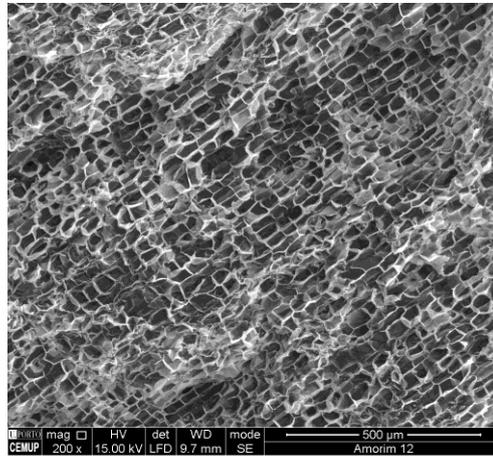


Figura 2.179. Imagem de SEM da superfície da rolha de cortiça revestida com HPMC Mw 120.000 0,5 %

Ao mergulhar rolhas revestidas com HPMC numa solução etanólica, é possível observar que existe migração de compostos corados da rolha para a solução, Figura 2.180, Figura 2.182, Figura 2.184, Figura 2.186, Figura 2.188 e Figura 2.190. Analisando o espectro de FTIR do resíduo de extração é possível verificar que não existe migração do revestimento, visto que o espectro do resíduo da extração apenas contém bandas características da matéria corante, não existindo bandas características do revestimento, Figura 2.181, Figura 2.183, Figura 2.185, Figura 2.187, Figura 2.189 e Figura 2.191.



Figura 2.180. Rolhas com revestimento de HPMC Mn 10.000 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

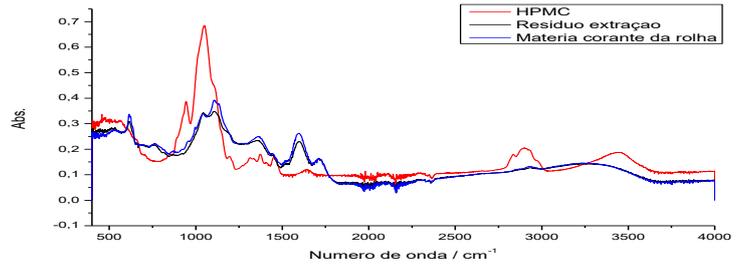


Figura 2.181. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de HPMC Mn 10.000 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de HPMC e da matéria corante da rolha



Figura 2.182. Rolhas com revestimento de HPMC Mn 10.000 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

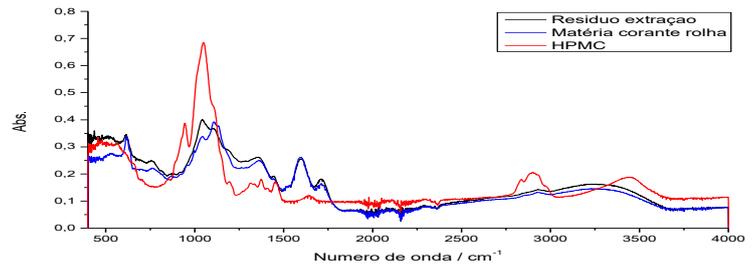


Figura 2.183. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de HPMC Mn 10.000 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de HPMC e da matéria corante da rolha



Figura 2.184. Rolhas com revestimento de HPMC Mn 10.000 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respetivamente

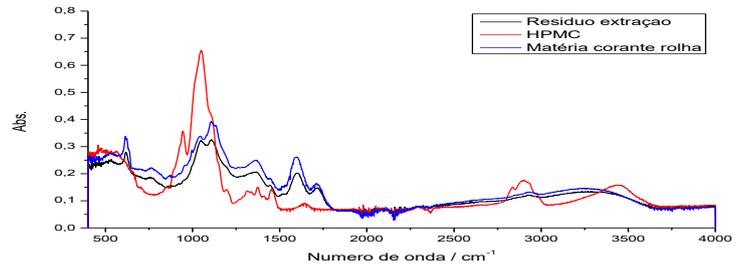


Figura 2.185. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de HPMC Mn 10.000 1 % em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de HPMC e da matéria corante da rolha



Figura 2.186. Rolhas com revestimento de HPMC Mw 120.000 0,1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

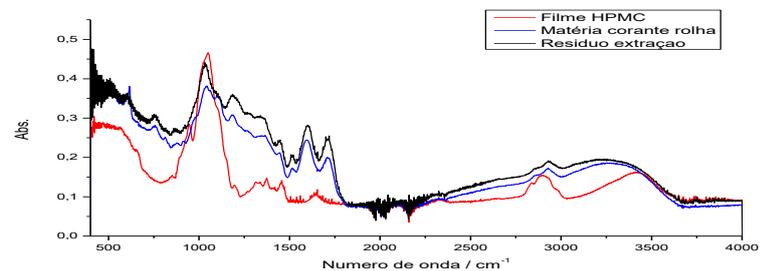


Figura 2.187. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de HPMC Mw 120.000 0,1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de HPMC e da matéria corante da rolha



Figura 2.188. Rolhas com revestimento de HPMC Mw 120.000 0,5 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

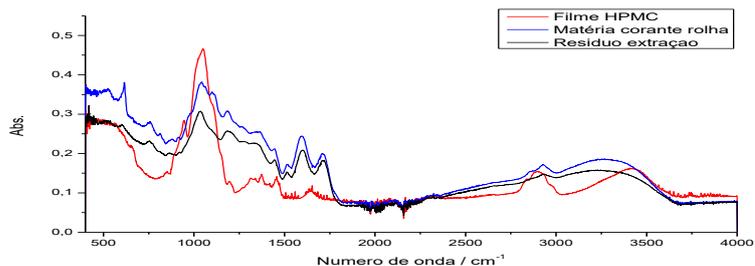


Figura 2.189. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de HPMC Mw 120.000 0,5% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de HPMC e da matéria corante da rolha



Figura 2.190. Rolhas com revestimento de HPMC Mw 120.00 1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

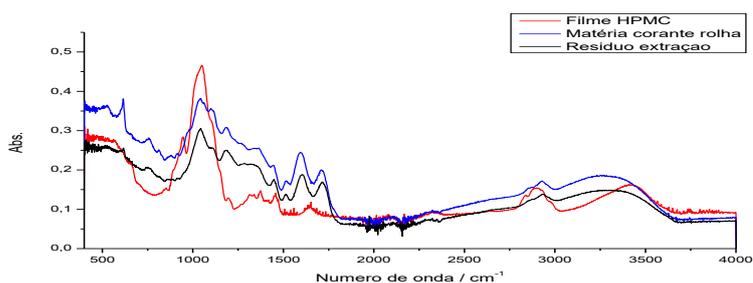


Figura 2.191. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de HPMC Mw 120.000 1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de HPMC e da matéria corante da rolha

Analisando a migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica, concluiu-se que no caso das rolhas revestidas com HPMC Mn 10.000, a solução que contém menos coloração, ou seja, uma absorvância menor é a que contém rolhas revestidas com uma percentagem de polímero de 0,5 %. Pelo contrário, a solução que apresenta uma maior coloração é a que contém rolhas revestidas com uma percentagem de polímero de apenas 0,1 %, Figura 2.192. Relativamente às rolhas revestidas com HPMC Mw 120.000 as que apresentaram melhor barreira para a migração foram as revestidas com 0,5 % de polímero, sendo que o pior revestimento a este nível é o que possui maior percentagem de polímero, ou seja, 1 %, Figura 2.193. No entanto, a diferença de absorvâncias é pequena, podendo não ser estes dados conclusivos.

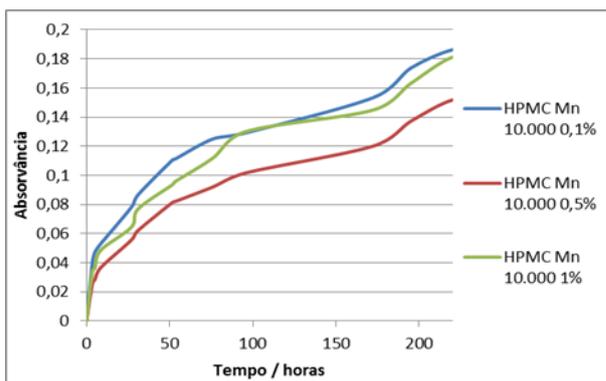


Figura 2.192. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com HPMC Mn 10.000, ao longo de 10 dias

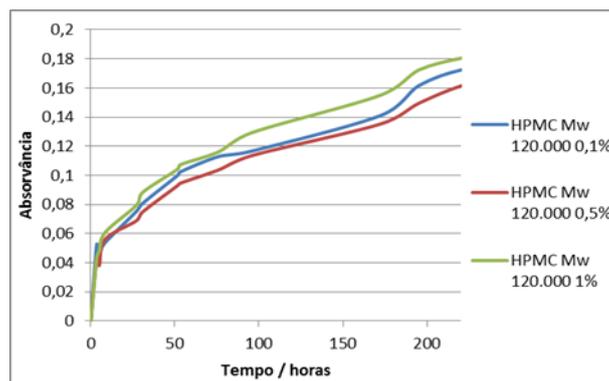


Figura 2.193. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com HPMC Mw 120.000, ao longo de 10 dias

Comparando os dois polímeros, Figura 2.194, conclui-se que o que apresenta melhores resultados na diminuição de migração de matéria corante é o HPMC Mn 10.000 0,5 %. No entanto, com o mesmo polímero também se obteve o pior resultado quando as rolhas foram revestidas com a solução de 0,1 %. Contudo, a diferença de absorvância entre os dois polímeros não foi significativa.

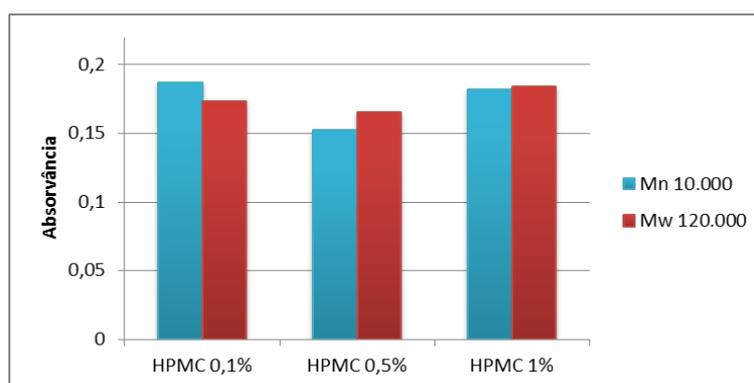


Figura 2.194. Absorvância a 420nm das soluções contendo rolhas revestidas com os diversos HPMC no 10º dia

2.4.3 Carboximetilcelulose (CMC)

Foram preparadas soluções de CMC na forma sódica com diferentes concentrações de polímero, 0,1, 0,5 e 1 %, usando água destilada como solvente. Na Tabela 2.11 está descrito o pH e viscosidade de todas as soluções. Pode-se concluir que o aumento de percentagem de CMC faz com que o pH da solução diminua e a viscosidade desta aumente. Neste caso, com uma concentração de 0,5 % já atingimos a concentração de entrelaçamento, resultando numa elevada viscosidade a esta concentração. A adição de mais polímero faz reforçar a rede tridimensional, aumentando a viscosidade com o aumento da concentração de polímero.

Tabela 2.11. pH e viscosidade das soluções de CMC

Solução	pH	Viscosidade / Pa.s
CMC 0,1%	7,88	$2,530 \times 10^{-2}$
CMC 0,5%	7,55	$1,868 \times 10^{-1}$
CMC 1%	7,42	$2,585 \times 10^0$

As rolhas revestidas com CMC estão ilustradas na Figura 2.195 à Figura 2.197. Não existe uma alteração significativa da aparência destas quando se reveste com CMC, relativamente às rolhas sem tratamento.

**Figura 2.195.** Rolhas revestidas com CMC 0,1 %**Figura 2.196.** Rolhas revestidas com CMC 0,5 %**Figura 2.197.** Rolhas revestidas com CMC 1 %

Os teores de tratamento destas mesmas rolhas estão descritos na Tabela 2.12.

Tabela 2.12. Teor de tratamento das rolhas revestidas com CMC

Solução	Teor de tratamento (g/rolha)
CMC 0,1 %	$0,0074 \pm 0,0018$ (n=10)
CMC 0,5 %	$0,0077 \pm 0,0023$ (n=10)
CMC 1 %	$0,0095 \pm 0,0026$ (n=10)

Relativamente à hidrofobicidade da superfície da rolha de cortiça revestida com CMC, esta aumenta com o aumento da percentagem de polímero, sendo que com 1 % de polímero já se obtém uma superfície hidrofóbica com um ângulo de contacto de $93,74 \pm 3,79$, Figura 2.198 à Figura 2.200. Isto deve-se ao facto de ao aumentar a concentração de polímero este fica mais estendido, formando um melhor filme visto que a rede tridimensional fica mais forte. Como consequência temos um aumento da hidrofobicidade da superfície com o aumento da concentração de polímero.

**Figura 2.198.** Gotas de água sobre a superfície de cortiça revestida com CMC 0,1 %. AC= $74,02 \pm 7,27$ **Figura 2.199.** Gotas de água sobre a superfície de cortiça revestida com CMC 0,5 %. AC= $82,68 \pm 8,06$ **Figura 2.200.** Gotas de água sobre a superfície de cortiça revestida com CMC 1 %. AC= $93,74 \pm 3,79$

Na Figura 2.201, Figura 2.203 e Figura 2.205 estão ilustradas as macerações das rolhas revestidas com CMC em solução etanólica, sendo facilmente observada a migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica. Existe ainda uma forte possibilidade de migração do revestimento para a solução etanólica, devido ao espectro do resíduo possuir um conjunto de bandas da matéria corante e do revestimento Figura 2.202, Figura 2.204 e Figura 2.206.



Figura 2.201. Rolhas com revestimento de CMC 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

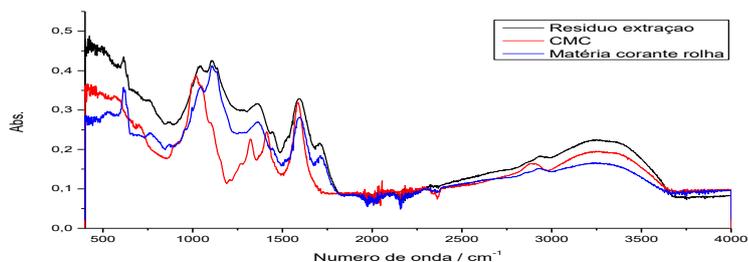


Figura 2.202. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de CMC 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de CMC e da matéria corante da rolha



Figura 2.203. Rolhas com revestimento de CMC 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

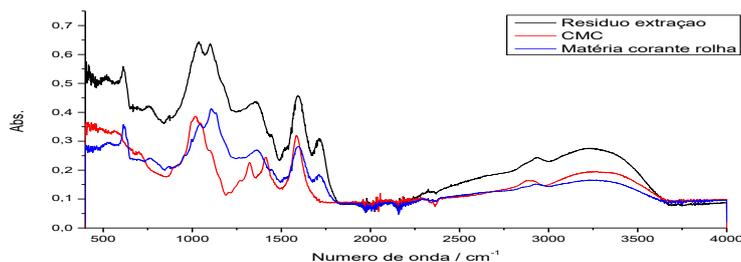


Figura 2.204. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de CMC 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de CMC e da matéria corante da rolha



Figura 2.205. Rolhas com revestimento de CMC 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 1 semana, respectivamente

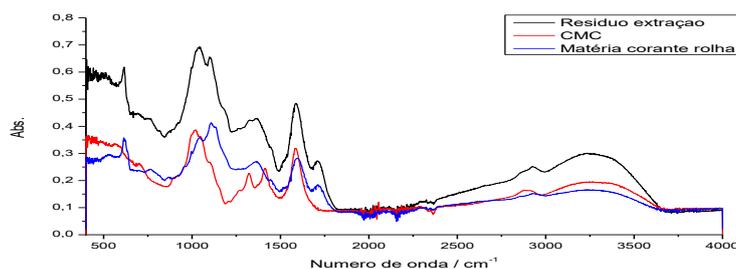


Figura 2.206. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de CMC 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de CMC e da matéria corante da rolha

Analisando a migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica, Figura 2.207, conclui-se que as rolhas revestidas com CMC 1 % permitem a passagem de maior quantidade de compostos corados. As

rolhas revestidas com CMC 0,1 e 0,5 % mostraram um melhor desempenho. Contudo, o facto de este polímero migrar para a solução etanólica não funciona como revestimento adequado.

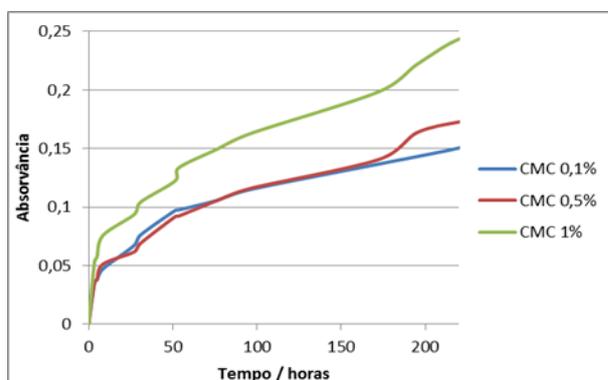


Figura 2.207. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com CMC, ao longo de 10 dias

2.4.4 Polímero JR

Foram usados dois polímeros, o JR 125 e JR 30M, correspondendo a massas moleculares de 250.000 e 600.000, respetivamente [88]. Estes polímeros possuem a mesma densidade de carga [89], sendo preparadas soluções a 0,1, 0,5, 1 e 2 % de polímero, usando água destilada como solvente. Todas estas soluções apresentam um comportamento newtoniano, sendo a suas viscosidades e pH descritos na Tabela 4.14. Pode-se concluir que as soluções de JR 30M apresentam uma viscosidade muito superior às soluções de JR 125, devido à sua elevada massa molecular. Ou seja, como estamos perante uma elevada massa molecular as redes tridimensionais formam-se a concentrações mais baixas e como consequência temos viscosidades mais elevadas. Além do aumento da viscosidade ser proporcional à massa molecular do polímero, também é proporcional à percentagem de polímero. Isto deve-se ao facto de ao aumentar a concentração de polímero estamos a reforçar a rede tridimensional e como consequência a solução fica mais viscosa.

Tabela 2.13. pH e viscosidade das soluções de JR 125 e JR 30M

Solução	pH	Viscosidade / Pa.s
JR 125 0,1 %	4,49	$2,765 \times 10^{-3}$
JR 125 0,5 %	6,17	$8,115 \times 10^{-3}$
JR 125 1 %	6,27	$2,072 \times 10^{-2}$
JR 125 2 %	4,80	$1,116 \times 10^{-1}$
JR 30M 0,1 %	4,49	$5,422 \times 10^{-2}$
JR 30M 0,5 %	5,71	$1,487 \times 10^{-1}$
JR 30M 1 %	6,07	3,089
JR 30M 2 %	5,22	$3,065 \times 10^1$

Na Figura 2.208 à Figura 2.215 estão ilustradas as rolhas revestidas com estas soluções.



Figura 2.208. Rolhas revestidas com JR125 0,1 %



Figura 2.209. Rolhas revestidas com JR125 0,5 %



Figura 2.210. Rolhas revestidas com JR125 1 %



Figura 2.211. Rolhas revestidas com JR125 2 %



Figura 2.212. Rolhas revestidas com JR30M 0,1 %



Figura 2.213. Rolhas revestidas com JR 30 0,5 %



Figura 2.214. Rolhas revestidas com JR30M 1 %



Figura 2.215. Rolhas revestidas com JR30M 2 %

Os teores de tratamento das rolhas revestidas com o polímero JR 125 e JR 30M estão apresentados na Tabela 2.14.

Tabela 2.14. Teor de tratamento das rolhas revestidas com JR

Solução	Teor de tratamento (g/rolha)
JR 125 0,1 %	0,0099 ± 0,0071 (n=10)
JR 125 0,5 %	0,0077 ± 0,0068 (n=10)
JR 125 1 %	0,0055 ± 0,0025 (n=10)
JR 125 2 %	0,0239 ± 0,0141 (n=10)
JR 30M 0,1 %	0,0133 ± 0,0068 (n=10)
JR 30M 0,5 %	0,0128 ± 0,0058 (n=10)
JR 30M 1 %	0,0122 ± 0,0049 (n=10)
JR 30M 2 %	0,0114 ± 0,0034 (n=10)

Analisando a superfície das rolhas revestidas com as soluções de JR, Figura 2.216 à Figura 2.223, é possível concluir que as rolhas revestidas com a solução JR 30M apresentam uma maior hidrofobicidade que as rolhas revestidas com a solução JR 125, devido ao aumento da massa molecular do polímero. Isto deve-se ao facto de no caso das soluções com peso molecular mais elevado, o polímero está mais estendido, temos uma melhor rede tridimensional e consequentemente uma hidrofobicidade superior. Por esta lógica, quando revestimos as rolhas com a solução de JR 30M 2% deveríamos obter um filme mais hidrofóbico, no entanto temos um filme semelhante ao formado com a solução JR 30M 0,1 %. Isto pode dever-se ao facto de, como

estamos perante polímeros carregados, existir uma densidade de carga elevada que torna a superfície menos hidrofóbica.

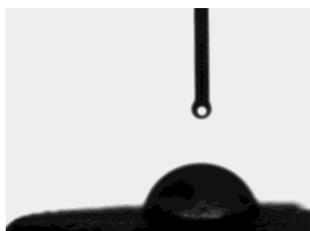


Figura 2.216. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com JR 125 0,1 %. AC=69,07 ± 15,08 (n=7)



Figura 2.217. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com JR 125 0,5 %. AC=74,27 ± 21,11 (n=11)

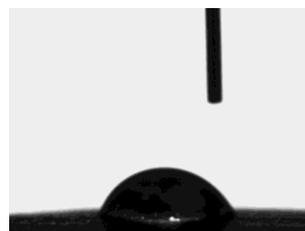


Figura 2.218. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com JR 125 1 %. AC=66,81 ± 4,29 (n=5)

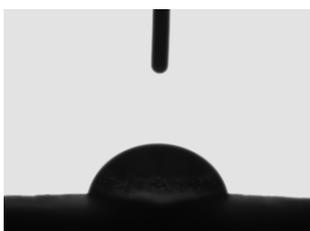


Figura 2.219. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com JR 125 2 %. AC=75,23 ± 10,69 (n=7)

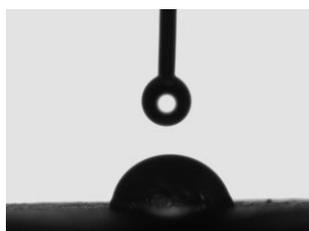


Figura 2.220. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com JR 30M 0,1 %. AC= 79,93 ± 9,98 (n=10)

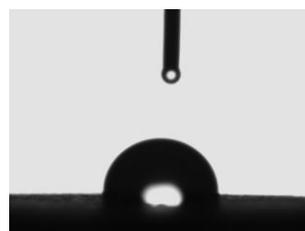


Figura 2.221. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com JR 30M 0,5 %. AC= 96,08 ± 11,89 (n=10)

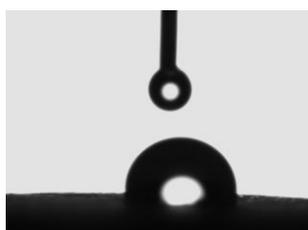


Figura 2.222. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com JR 30M 1 %. AC= 96,30 ± 15,06 (n=10)

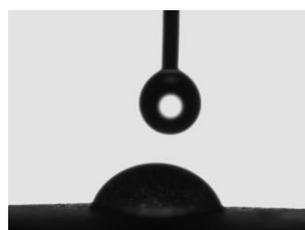


Figura 2.223. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com JR 30M 2 %. AC= 79,92 ± 14,64 (n=12)

Observando a Figura 2.224 à Figura 2.239 é possível concluir que ao colocar as rolhas revestidas com as soluções poliméricas de JR em solução alcoólica, existe migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica, dada a coloração desta após permanecer 10 dias na estufa a 60 °C. Evaporando o solvente das soluções etanólicas e analisando o resíduo da extração por FTIR, pode-se concluir que não houve migração do revestimento para a solução etanólica, dada a ausência de bandas características do revestimento no espectro do resíduo de extração. Comparando o espectro do resíduo de extração com o da matéria corante pode-se concluir que houve apenas migração de matéria corante, dada a semelhança de ambos os espectros.



Figura 2.224. Rolhas com revestimento de JR125 0,1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente



Figura 2.226. Rolhas com revestimento de JR125 0,5 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente



Figura 2.228. Rolhas com revestimento de JR125 1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente



Figura 2.230. Rolhas com revestimento de JR125 2 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

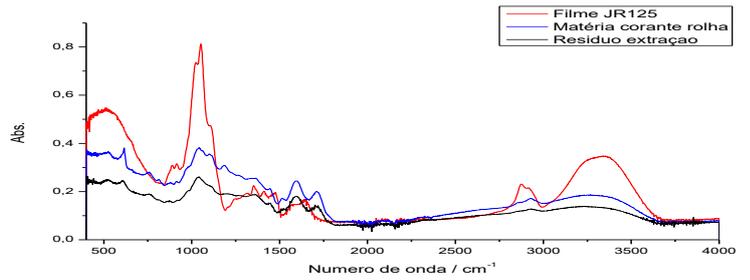


Figura 2.225. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de JR125 0,1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de JR125 e da matéria corante da rolha

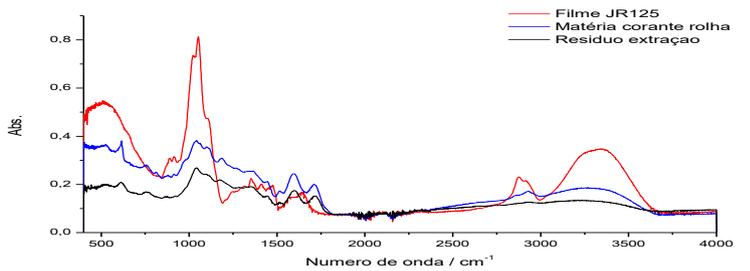


Figura 2.227. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de JR125 0,5% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de JR125 e da matéria corante da rolha

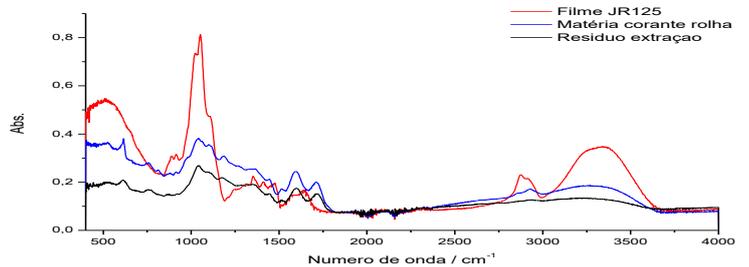


Figura 2.229. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de JR125 1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de JR125 e da matéria corante da rolha

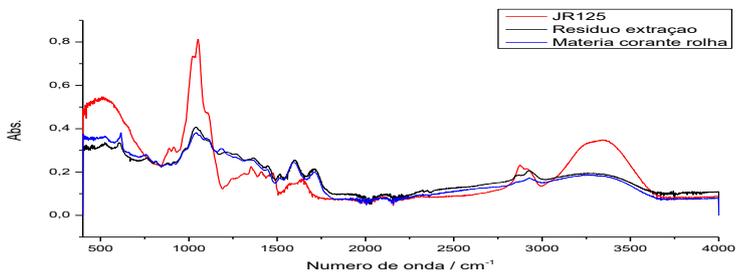


Figura 2.231. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de JR125 2% em solução etanólica 45 % (v/v), do filme de JR125 e da matéria corante da rolha



Figura 2.232. Rolhas com revestimento de JR30M 0,1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

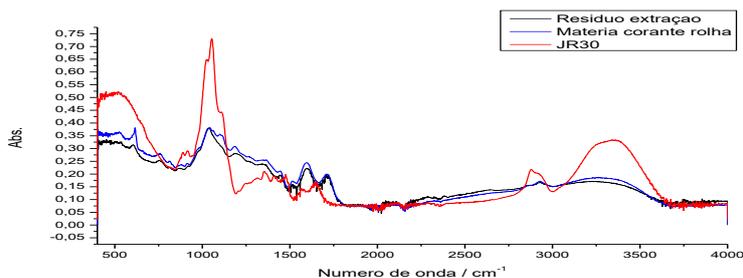


Figura 2.233. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de JR30M 0,1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de JR30M e da matéria corante da rolha



Figura 2.234. Rolhas com revestimento de JR30M 0,5 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

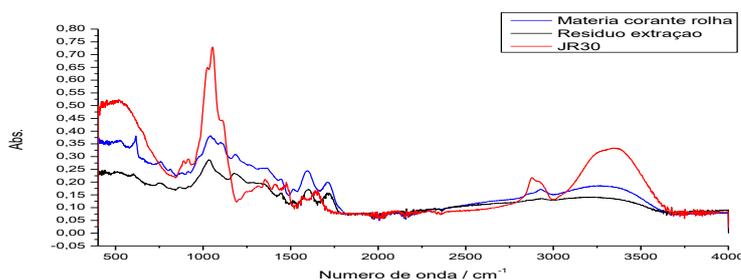


Figura 2.235. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de JR30M 0,5% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de JR30M e da matéria corante da rolha



Figura 2.236. Rolhas com revestimento de JR30M 1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

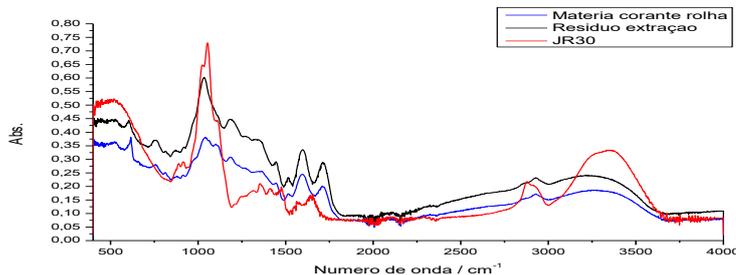


Figura 2.237. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de JR30M 1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de JR30M e da matéria corante da rolha



Figura 2.238. Rolhas com revestimento de JR30M 2 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

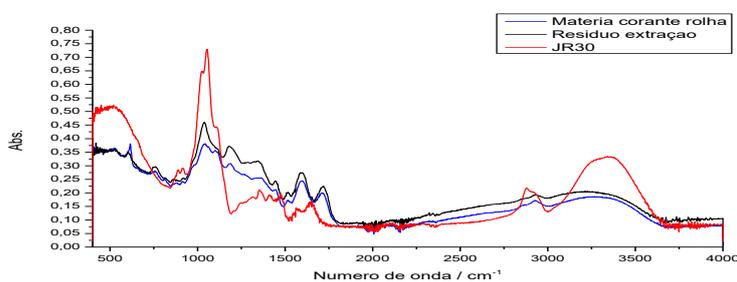


Figura 2.239. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de JR30M 2% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de JR30M e da matéria corante da rolha

Analisando a migração de compostos corados das rolhas revestidas com JR 125, as que foram revestidas com uma percentagem de polímero de 0,5 % apresentam um desempenho muito melhor contra a migração de matéria corante, visto que as soluções que continham rolhas revestidas com 0,1, 1 e 2 % de JR 125 apresentam absorvâncias muito mais elevadas, Figura 2.241. No entanto, nestas houve uma tendência para o aumento da absorvância com a diminuição da percentagem de polímero, significando que os filmes com maior concentração de polímero eram melhores. Em relação ao filme com uma concentração de 0,5 % é de extremo interesse a repetição desta análise de forma a perceber se este resultado é reproduzível.

Em relação às rolhas revestidas com JR 30M, Figura 2.240, concluiu-se as rolhas revestidas com JR 30M a 0,5 e 1 % apresentam melhor barreira contra a migração de matéria corante, coincidindo com as rolhas que possuem maior uma superfície mais hidrofóbica. Isto deve-se ao facto de a partir de 0,5 % já estarmos acima da concentração de entrelaçamento e como consequência temos o polímero mais estendido e a formação de um filme mais robusto, resultando numa melhor barreira para a passagem de compostos corados.

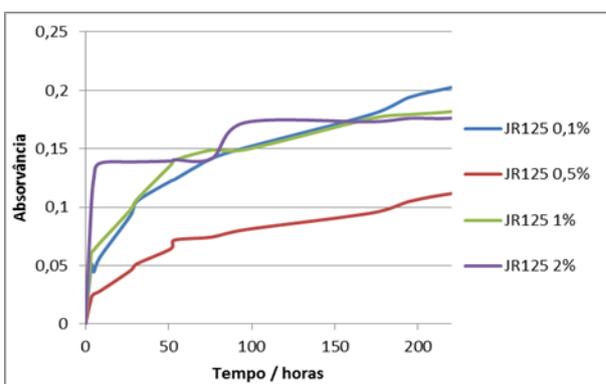


Figura 2.240. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de JR 125, ao longo de 10 dias

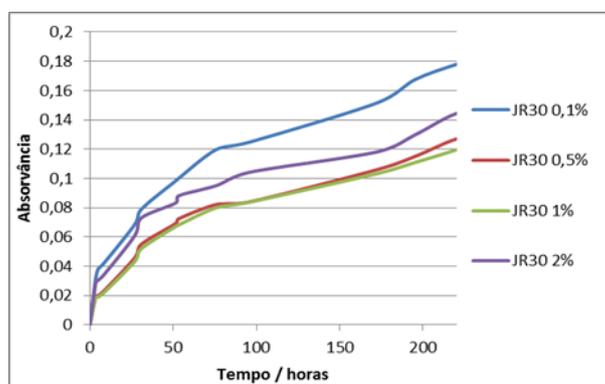


Figura 2.241. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de JR 30M ao longo de 10 dias

Comparando os dois polímeros, existe uma tendência para o melhor desempenho do revestimento de JR 30M em relação ao JR 125, pois para as percentagens de 0,1, 1 e 2 % as soluções que continham rolhas revestidas com JR 30M apresentaram menores absorvâncias e consequentemente menores quantidades de compostos corados, Figura 2.242. Visto que ambos os polímeros possuem a mesma densidade de carga, apenas temos a variação da massa molecular. O facto do polímero JR 30M apresentar uma massa molecular mais elevada tem como consequência a existência de um melhor entrelaçamento das cadeias, formando um filme mais robusto, demonstrando um melhor desempenho como barreira para a matéria corante.

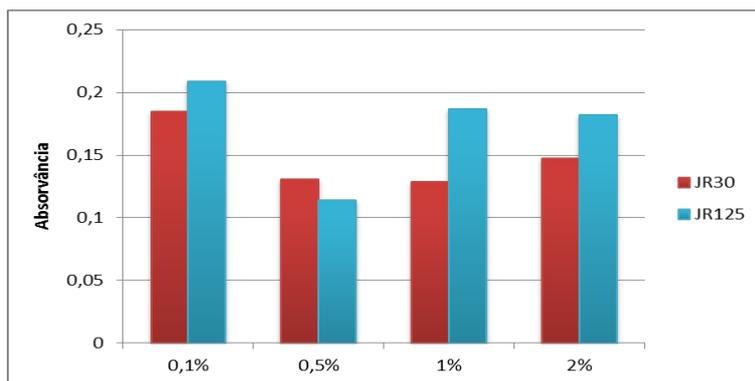


Figura 2.242. Absorbância a 420nm das soluções contendo rolhas revestidas com os diversos JR no 10º dia

2.4.5 Polímero SoftCAT

Foram testados 4 tipos de SoftCAT SK: SK-L, SK-M, SK-H e SK-MH. A primeira letra após o SK refere-se ao nível de substituição catiônica, sendo que o SK-L, SK-M e SK-H têm uma substituição catiônica molar de 0,2, 0,25 e 0,3, respectivamente. Estes três compostos têm o mesmo nível de substituição de dimetil-dodecil-amônio hidrofóbica, sendo que o SK-MH tem seis vezes mais substituição hidrofóbica [70]. Além dos SoftCAT SK também foram testados os SoftCAT SL que possuem um grau de substituição catiônica de aproximadamente 0,2, e a incorporação de níveis variados de substituição de dimetil-dodecil-amônio hidrofóbica gera 4 compostos: SoftCAT SL-5, SL-30, SL-60 e SL-100, em que os números 5, 30, 60 e 100 representam o grau de substituição hidrofóbica [71].

Na Tabela 2.15 estão representados os valores de pH e viscosidade das soluções preparadas. Pode-se concluir que o aumento da percentagem de polímero faz diminuir o pH da solução e aumentar a viscosidade desta. Com uma percentagem de 0,5 % já estamos com uma concentração bem acima da concentração de entrelaçamento, dado que pode ser observado, pela elevada viscosidade da solução a esta concentração. A adição de mais polímero faz com que a rede tridimensional seja reforçada e como consequência de uma rede mais forte temos uma viscosidade da solução superior.

Tabela 2.15. pH e viscosidade das soluções de SoftCAT SK

Solução	pH	Viscosidade / Pa.s
SoftCAT SK-L 0,1 %	7,03	$9,375 \times 10^{-3}$
SoftCAT SK-L 0,5 %	6,90	$1,1401 \times 10^{-1}$
SoftCAT SK-L 1 %	6,82	3,605
SoftCAT SK-M 0,1 %	7,06	$1,032 \times 10^{-2}$
SoftCAT SK-M 0,5 %	6,76	$9,528 \times 10^{-2}$
SoftCAT SK-M 1 %	6,70	2,446
SoftCAT SK-MH 0,1 %	7,15	$1,125 \times 10^{-2}$
SoftCAT SK-MH 0,5 %	6,70	$1,708 \times 10^{-1}$
SoftCAT SK-MH 1 %	6,62	1,532

SoftCAT SK-H 0,1 %	7,59	$1,128 \times 10^{-2}$
SoftCAT SK-H 0,5 %	6,73	$1,085 \times 10^{-1}$
SoftCAT SK-H 1 %	6,58	1,373

As rolhas revestidas com SoftCAT SK estão ilustradas na Figura 2.243 à Figura 2.254



Figura 2.243. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-L 0,1 %



Figura 2.244. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-L 0,5 %



Figura 2.245. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-L 1 %



Figura 2.246. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-M 0,1 %



Figura 2.247. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-M 0,5 %



Figura 2.248. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-M 1 %



Figura 2.249. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-MH 0,1 %



Figura 2.250. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-MH 0,5 %



Figura 2.251. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-MH 1 %



Figura 2.252. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-H 0,1 %



Figura 2.253. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-H 0,5 %



Figura 2.254. Rolhas revestidas com SoftCAT SK-H 1 %

Os teores de tratamento das rolhas revestidas com SoftCAT estão representados na Tabela 2.16.

Tabela 2.16. Teor de tratamento das rolhas revestidas com SoftCAT

Solução	Teor de tratamento (g/rolha)
SoftCAT SK-L 0,1 %	$0,0165 \pm 0,0047$ (n=10)
SoftCAT SK-L 0,5 %	$0,0238 \pm 0,0055$ (n=10)
SoftCAT SK-L 1 %	$0,0175 \pm 0,0042$ (n=10)
SoftCAT SK-M 0,1 %	$0,0280 \pm 0,0115$ (n=10)
SoftCAT SK-M 0,5 %	$0,0086 \pm 0,0066$ (n=10)
SoftCAT SK-M 1 %	$0,0214 \pm 0,0066$ (n=10)
SoftCAT SK-MH 0,1 %	$0,0128 \pm 0,0075$ (n=10)
SoftCAT SK-MH 0,5 %	$0,0074 \pm 0,0022$ (n=10)
SoftCAT SK-MH 1 %	$0,0212 \pm 0,0039$ (n=10)
SoftCAT SK-H 0,1 %	$0,0126 \pm 0,0051$ (n=10)

SoftCAT SK-H 0,5 %	$0,0204 \pm 0,0086$ (n=10)
SoftCAT SK-H 1 %	$0,0094 \pm 0,0018$ (n=10)

Analisando a hidrofobicidade destas rolhas conclui-se que o SoftCAT torna as superfícies mais hidrofóbicas, sendo apenas necessário 0,1 % deste polímero para este efeito, Figura 2.255 à Figura 2.266. A superfície que apresenta menor hidrofobicidade foi a revestida com SoftCAT SK-H. Isto deve-se ao facto de este polímero possui maior substituição catiónica e como consequência de uma densidade de carga superior temos uma hidrofobicidade inferior. O polímero que apresentou maior hidrofobicidade foi SoftCAT SK-MH visto que este possui substituição hidrofóbica.

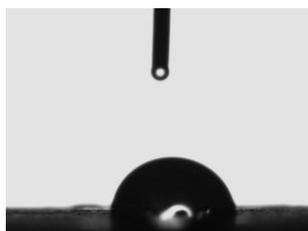


Figura 2.255. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-L 0,1%.
AC = $92,39 \pm 10,78$ (n=8)



Figura 2.256. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-L 0,5%.
AC = $91,35 \pm 9,70$ (n=7)



Figura 2.257. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-L 1%.
AC = $90,67 \pm 12,16$ (n=7)

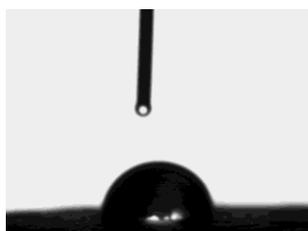


Figura 2.258. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-M 0,1%.
AC = $96,19 \pm 20,68$ (n=8)

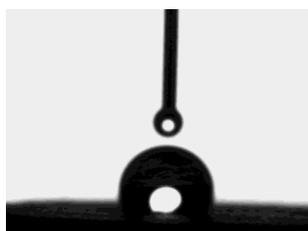


Figura 2.259. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-M 0,5%.
AC = $105,87 \pm 17,61$ (n=6)

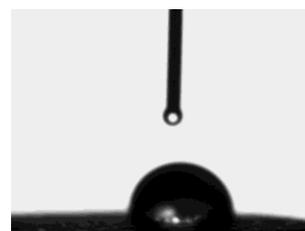


Figura 2.260. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-M 1%.
AC = $101,85 \pm 12,35$ (n=5)



Figura 2.261. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-MH 0,1%.
AC = $96,43 \pm 21,03$ (n=6)

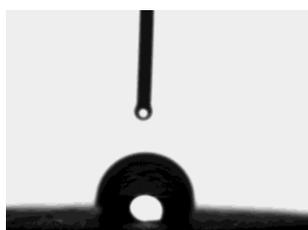


Figura 2.262. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-MH 0,5%.
AC = $112,67 \pm 7,17$ (n=5)

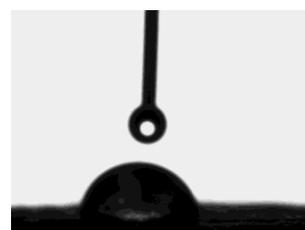


Figura 2.263. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-MH 1%.
AC = $87,99 \pm 15,05$ (n=6)



Figura 2.264. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-H 0,1%.
AC = $84,58 \pm 14,64$ (n=5)

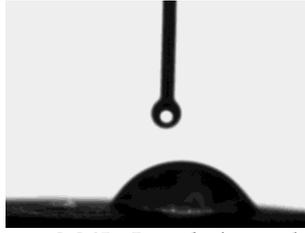


Figura 2.265. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-H 0,5%.
AC = $84,49 \pm 7,88$ (n=6)



Figura 2.266. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SK-H 1%.
AC = $76,58 \pm 9,46$ (n=6)

Ao colocar as rolhas revestidas com SoftCAT SK em maceração observa-se que após a solução permanecer 10 dias a 60 °C apresenta uma coloração acastanhada. Analisando os espectros de FTIR do resíduo de extração conclui-se que esta coloração deve-se apenas à migração de matéria corante, não existindo migração do revestimento para a solução etanólica. Este dado pode ser observado pela ausência de bandas características do filme polimérico no espectro do resíduo de extração, Figura 2.267 à Figura 2.290.



Figura 2.267. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-L 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

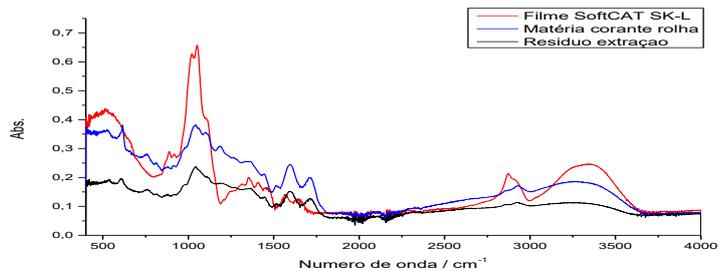


Figura 2.268. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-L 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-L e da matéria corante da rolha



Figura 2.269. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-L 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

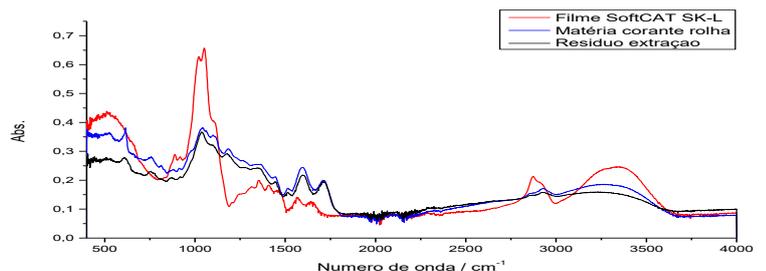


Figura 2.270. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-L 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-L e da matéria corante da rolha



Figura 2.271. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-L 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

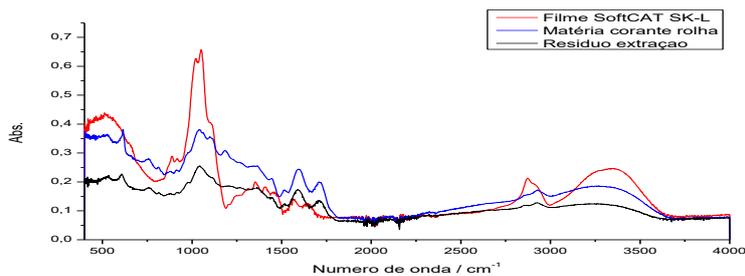


Figura 2.272. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-L 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-L e da matéria corante da rolha



Figura 2.273. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-M 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

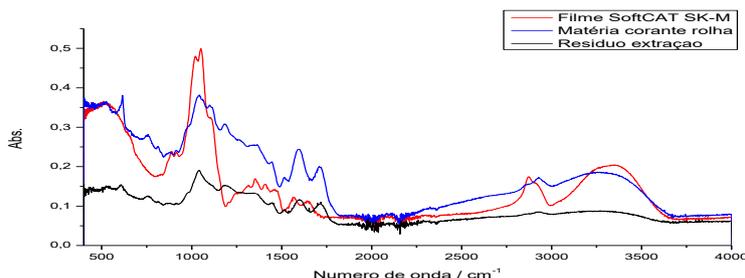


Figura 2.274. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-M 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-M e da matéria corante da rolha



Figura 2.275. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-M 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

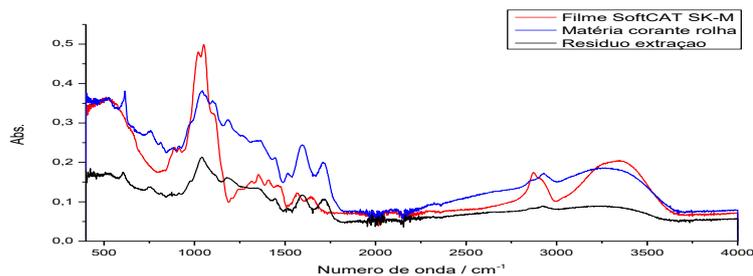


Figura 2.276. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-M 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-M e da matéria corante da rolha



Figura 2.277. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-MH 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

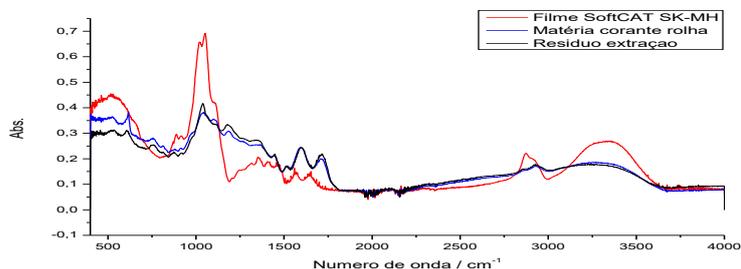


Figura 2.278. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-MH 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-MH e da matéria corante da rolha



Figura 2.281. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-MH 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente



Figura 2.283. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-MH 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente



Figura 2.279. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-M 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente



Figura 2.285. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-H 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

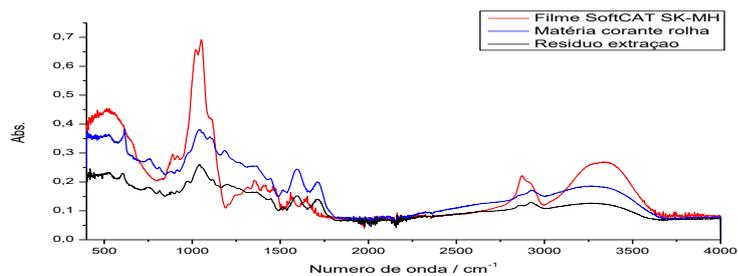


Figura 2.282. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-MH 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-MH e da matéria corante da rolha

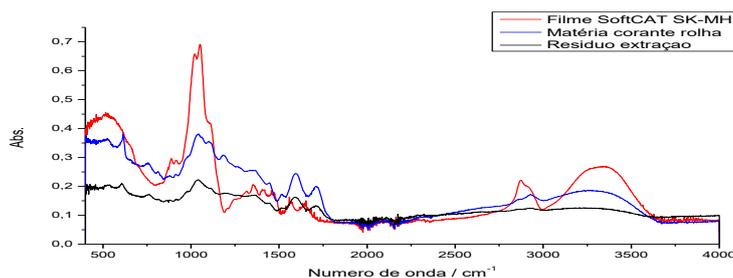


Figura 2.284. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-MH 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-MH e da matéria corante da rolha

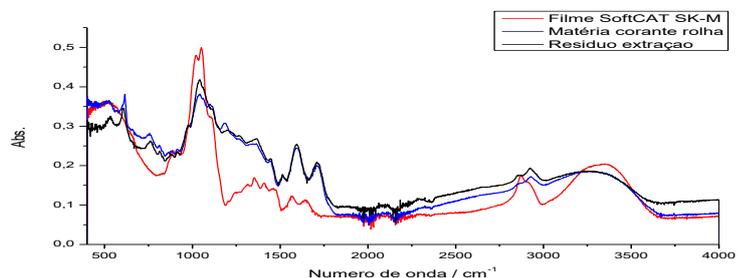


Figura 2.280. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-M 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-M e da matéria corante da rolha

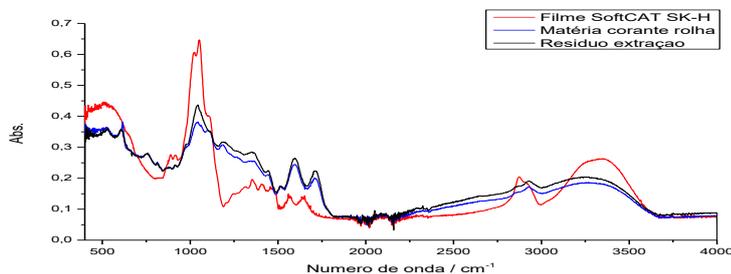


Figura 2.286. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-H 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-H e da matéria corante da rolha



Figura 2.287. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-H 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente



Figura 2.289. Rolhas com revestimento de SoftCAT SK-H 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

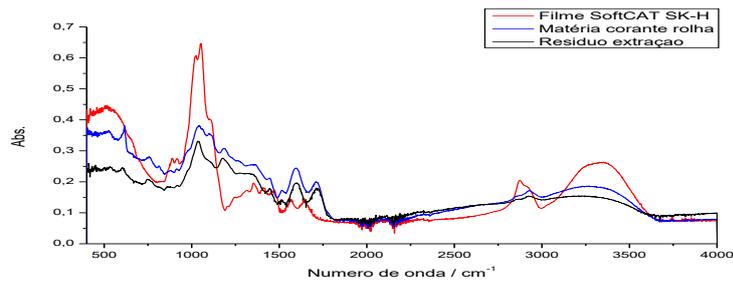


Figura 2.288. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-H 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-H e da matéria corante da rolha

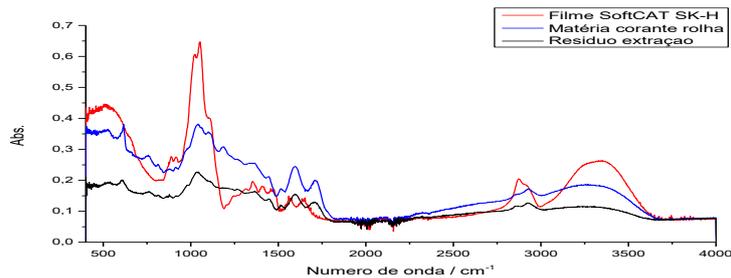


Figura 2.290. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SK-H 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SK-H e da matéria corante da rolha

As rolhas revestidas com SofCAT SK-L, SK-M e SK-MH apresentam um melhor desempenho como barreira contra a migração de matéria corante quando a percentagem de polímero é de 0,5 %, sendo que quando a rolha é revestida com uma percentagem de polímero de 0,1 % existe uma elevada migração de compostos corados, dada a elevada absorvância das soluções etanólicas contendo estas rolhas, Figura 2.291 à Figura 2.293. O facto das rolhas revestidas com 1 % de polímero não possuírem o melhor desempenho pode dever-se ao facto de a esta concentração existir um excesso de cargas não sendo o filme tão robusto como a 0,5 %. As rolhas revestidas com SK-H apresentam um comportamento muito semelhante quando a percentagem é de 0,5 e 1 %, no entanto com o passar do tempo destaca-se um melhor desempenho quando a rolha é revestida com solução contendo 1 % de polímero. À semelhança do que aconteceu nos revestimentos anteriormente descritos, as rolhas revestidas com a solução de 0,1 % apresentam um pior desempenho a este nível, Figura 2.294. O facto de todos os filmes com 0,1 % de polímero apresentarem um pior desempenho deve-se ao facto de a esta concentração ainda não se ter atingido a concentração de entrelaçamento e como consequência o efeito de entrelaçamento perde-se, o filme não ocupa toda a área, permitindo a passagem de compostos corados da rolha para a solução etanólica.

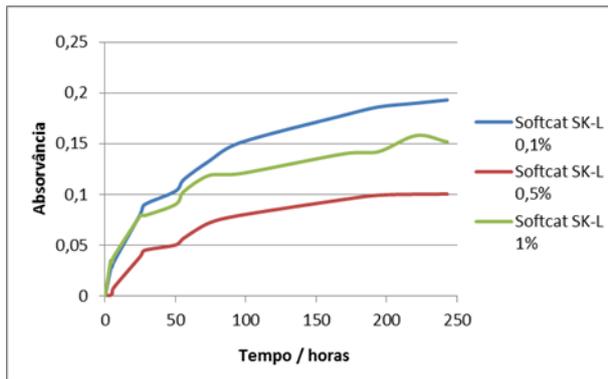


Figura 2.291. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de SoftCAT SK-L, ao longo de 10 dias

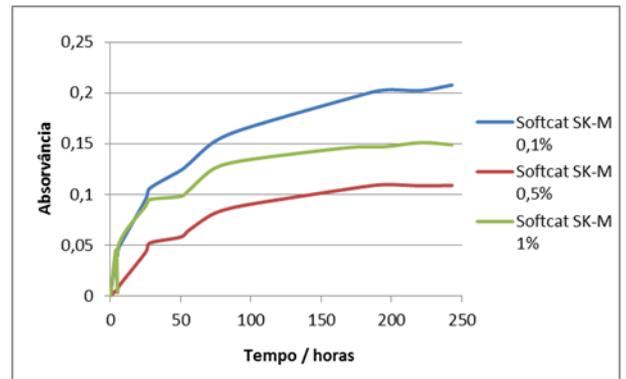


Figura 2.292. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de SoftCAT SK-M, ao longo de 10 dias

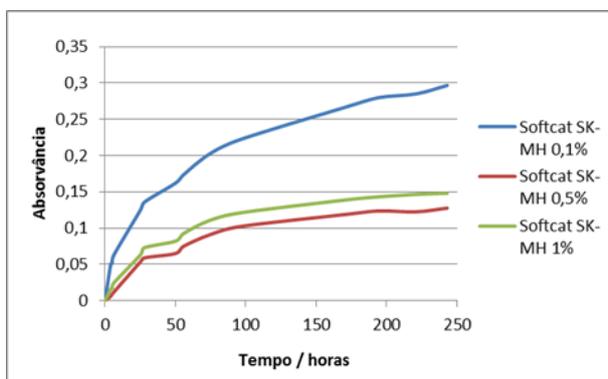


Figura 2.293. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de SoftCAT SK-MH, ao longo de 10 dias

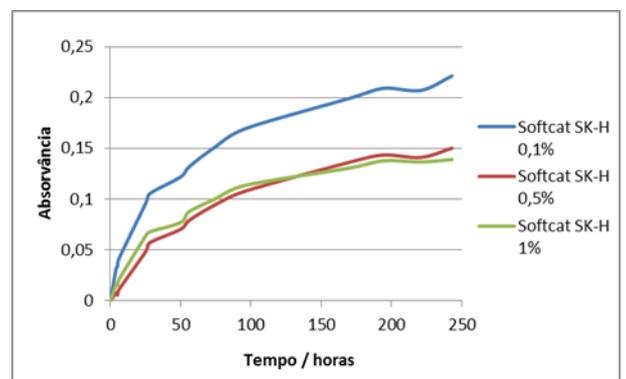


Figura 2.294. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de SoftCAT SK-H, ao longo de 10 dias

Comparando todos os SoftCAT SK, Figura 2.295, conclui-se que o melhor revestimento para diminuir a migração de matéria corante é o SoftCAT SK-L com 0,5 % de polímero. Este é o revestimento que atingindo a concentração de entrelaçamento, ou seja, os 0,5 %, possui menor densidade de carga. A 0,5 e 1 % observa-se uma clara tendência para o aumento de absorvância com o aumento da densidade de carga, ou seja, a absorvância das soluções apresentou a seguinte tendência: SK-H > SK-M > SK-L. A 0,1 % todas as soluções apresentam elevada absorvância que como foi referido anteriormente deve-se ao facto de a esta concentração nenhum polímero ter atingido a concentração de entrelaçamento, sendo o filme formado pouco robusto.

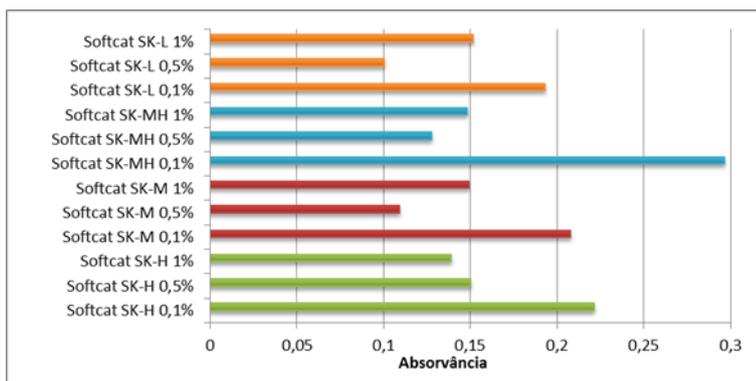


Figura 2.295. Absorvância a 420nm das soluções contendo rolhas revestidas com os diversos SoftCAT no 10º dia

Analisando as soluções de SoftCAT SL pode-se concluir que o aumento da percentagem de polímero faz com que o pH da solução diminua e a viscosidade desta aumente, Tabela 2.18. À semelhança do que acontece nos SoftCAT SK, quando estamos perante uma solução com 0,5 % esta já se apresenta com uma viscosidade bastante elevada, devido ao facto de a esta concentração já estar bem acima da concentração de entrelaçamento. A partir desta concentração a adição de mais polímero faz reforçar a rede tridimensional, resultando no aumento da viscosidade das soluções com o aumento da percentagem de polímero.

Tabela 2.17. pH e viscosidade das soluções de SoftCAT SL

Solução	pH	Viscosidade / Pa.s
SoftCAT SL-5 0,1 %	7,13	$1,031 \times 10^{-2}$
SoftCAT SL-5 0,5 %	6,68	$1,728 \times 10^{-1}$
SoftCAT SL-5 1 %	6,63	1,940
SoftCAT SL-30 1 %	7,04	$3,057 \times 10^{-2}$
SoftCAT SL-30 0,5 %	6,82	$1,144 \times 10^{-1}$
SoftCAT SL-30 1 %	6,80	2,015
SoftCAT SL-60 0,1 %	6,81	$9,582 \times 10^{-3}$
SoftCAT SL-60 0,5 %	6,65	$1,926 \times 10^{-1}$
SoftCAT SL-60 1 %	6,61	2,922
SoftCAT SL-100 0,1 %	6,87	$9,291 \times 10^{-3}$
SoftCAT SL-100 0,5 %	6,82	$1,032 \times 10^{-1}$
SoftCAT SL-100 0,1 %	6,78	2,700

As rolhas revestidas com estas soluções são ilustradas na Figura 2.296 à Figura 2.307



Figura 2.296. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-5 0,1 %



Figura 2.297. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-5 0,5 %



Figura 2.298. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-5 1 %



Figura 2.299. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-30 0,1 %



Figura 2.300. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-30 0,5 %



Figura 2.301. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-30 1 %



Figura 2.302. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-60 0,1 %



Figura 2.303. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-60 0,5 %



Figura 2.304. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-60 1 %



Figura 2.305. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-100 0,1 %



Figura 2.306. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-100 0,5 %



Figura 2.307. Rolhas revestidas com SoftCAT SL-100 1 %

O teor de tratamento destas rolhas foi determinado sendo os resultados expostos na Tabela 2.18.

Tabela 2.18. Teor de tratamento das rolhas revestidas com SoftCAT SL

Solução	Teor de tratamento (g/rolha)
SoftCAT SL-5 0,1 %	0,0229 ± 0,0170 (n=10)
SoftCAT SL-5 0,5 %	0,0135 ± 0,0029 (n=10)
SoftCAT SL-5 1 %	0,0055 ± 0,0020 (n=10)
SoftCAT SL-30 0,1 %	0,0226 ± 0,0095 (n=10)
SoftCAT SL-30 0,5 %	0,0088 ± 0,0032 (n=10)
SoftCAT SL-30 1 %	0,0052 ± 0,0009 (n=10)
SoftCAT SL-60 0,1 %	0,0167 ± 0,0186 (n=10)
SoftCAT SL-60 0,5 %	0,0020 ± 0,0012 (n=10)
SoftCAT SL-60 1 %	0,0056 ± 0,0015 (n=10)
SoftCAT SL-100 0,1 %	0,0334 ± 0,0114 (n=10)
SoftCAT SL-100 0,5 %	0,0330 ± 0,0070 (n=10)
SoftCAT SL-100 1 %	0,0187 ± 0,0061 (n=10)

Analisando a hidrofobicidade das superfícies revestida com as soluções de SoftCAT SL, Figura 2.308 à Figura 2.319, concluiu-se que a hidrofobicidade da superfície aumenta com o aumento da substituição hidrofóbica do polímero. Ou seja, as rolhas que apresentam maior hidrofobicidade são as revestidas com SoftCAT SL-100, e as que apresentam menor hidrofobicidade são as revestidas com SoftCAT SL-5.



Figura 2.308. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-5 0,1%.
AC = $82,18 \pm 21,16$ (n=7)

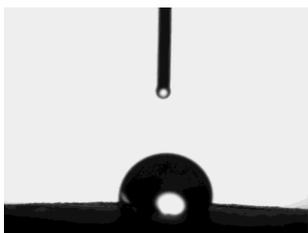


Figura 2.309. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-5 0,5%.
AC = $90,71 \pm 13,17$ (n=10)



Figura 2.310. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-5 1%.
AC = $62,17 \pm 9,29$ (n=8)

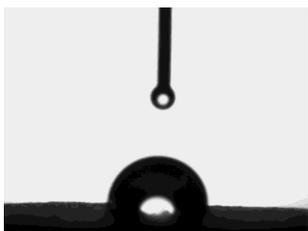


Figura 2.311. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-30 0,1%.
AC = $87,12 \pm 12,89$ (n=12)

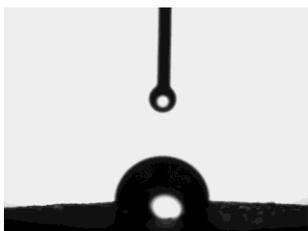


Figura 2.312. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-30 0,5%.
AC = $91,79 \pm 12,09$ (n=12)



Figura 2.313. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-30 1%.
AC = $79,22 \pm 11,55$ (n=13)

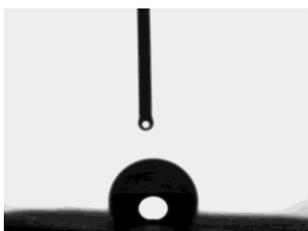


Figura 2.314. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-60 0,1%.
AC = $105,60 \pm 15,02$ (n=10)

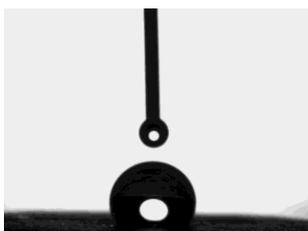


Figura 2.315. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-60 0,5%.
AC = $109,63 \pm 14,25$ (n=8)



Figura 2.316. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-60 1%.
AC = $98,15 \pm 15,84$ (n=10)



Figura 2.317. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-100 0,1%.
AC = $112,24 \pm 22,29$ (n=7)

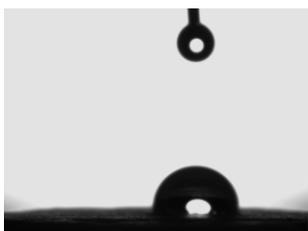


Figura 2.318. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-100 0,5%.
AC = $101,85 \pm 10,80$ (n=9)

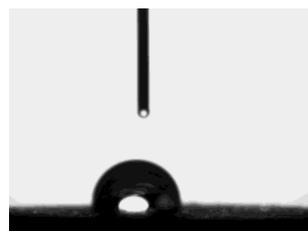


Figura 2.319. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com SoftCAT SL-100 1%.
AC = $107,46 \pm 13,19$ (n=8)

Ao colocar rolhas revestidas com SoftCAT SL em solução etanólica, observa-se que após permanecer 10 dias a 60 °C existe migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica, dada a coloração acastanhada desta. No entanto, apesar de haver migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica,

não existe migração do revestimento, dado que o espectro do resíduo de extração coincide com o espectro da matéria corante, não tendo bandas características do revestimento, Figura 2.320 à Figura 2.343.



Figura 2.320. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-5 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

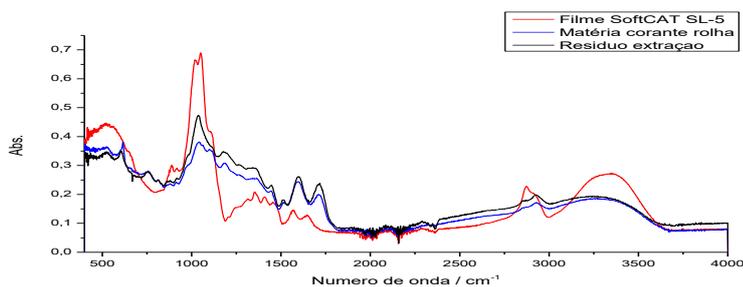


Figura 2.321. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-5 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-5 e da matéria corante da rolha



Figura 2.322. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-5 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

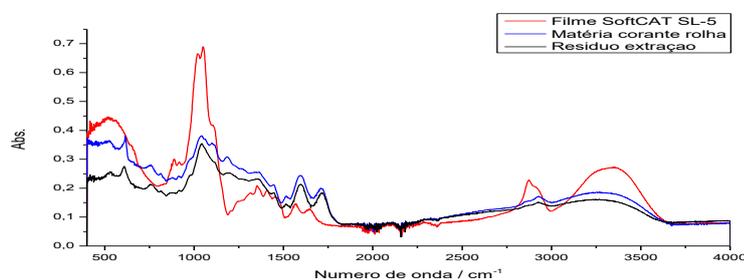


Figura 2.323. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-5 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-5 e da matéria corante da rolha



Figura 2.324. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-5 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respectivamente

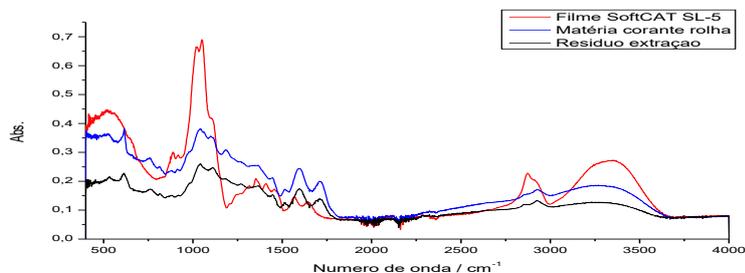


Figura 2.325. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-5 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-5 e da matéria corante da rolha



Figura 2.326. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-30 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

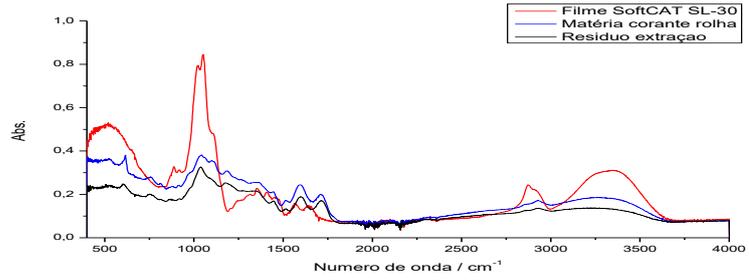


Figura 2.327. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-30 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-30 e da matéria corante da rolha

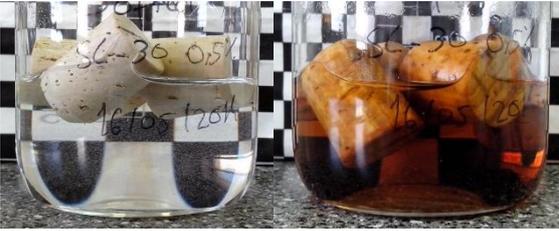


Figura 2.328. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-30 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

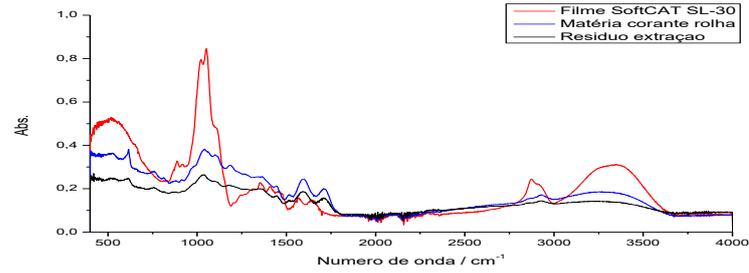


Figura 2.329. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-30 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-30 e da matéria corante da rolha



Figura 2.330. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-30 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

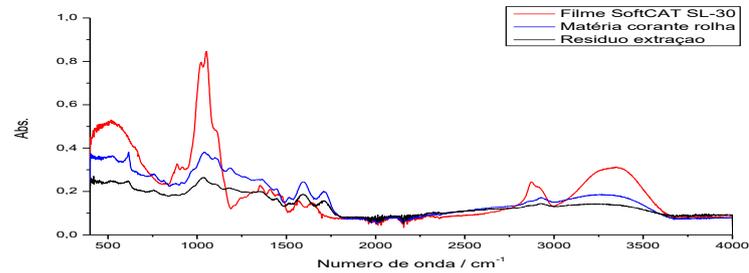


Figura 2.331. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-30 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-30 e da matéria corante da rolha



Figura 2.332. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-60 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

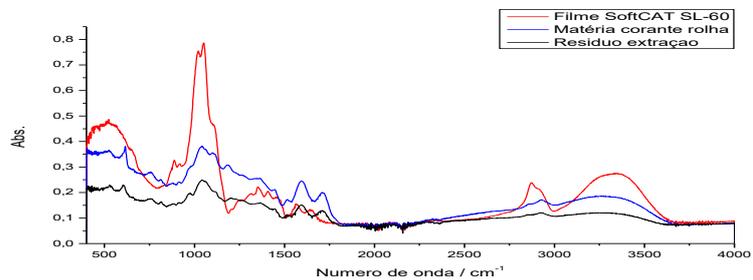


Figura 2.333. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-60 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-60 e da matéria corante da rolha



Figura 2.334. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-60 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

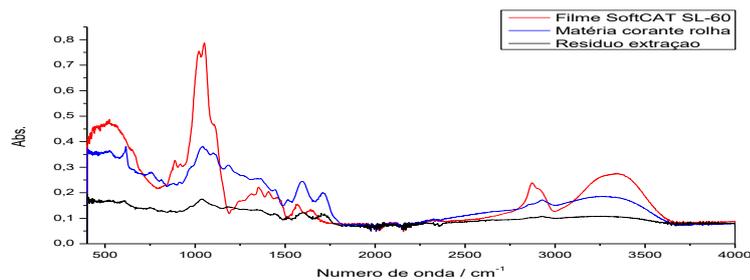


Figura 2.335. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-60 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-60 e da matéria corante da rolha



Figura 2.336. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-60 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

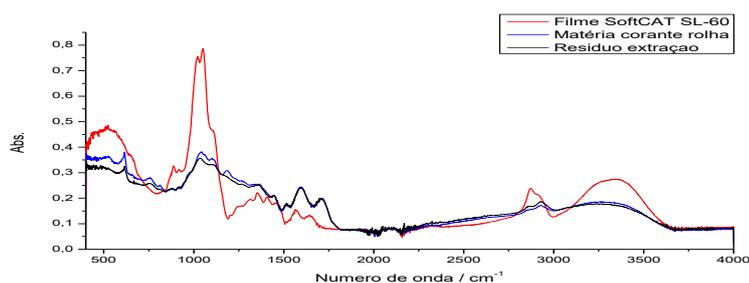


Figura 2.337. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-60 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-60 e da matéria corante da rolha



Figura 2.338. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-100 0,1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

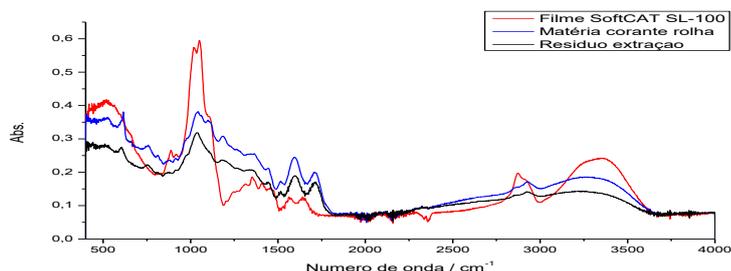


Figura 2.339. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-100 0,1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-100 e da matéria corante da rolha



Figura 2.340. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-100 0,5 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

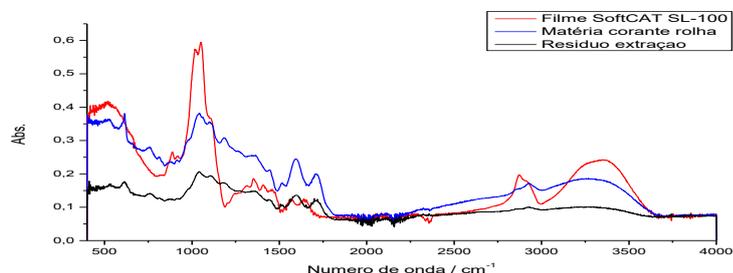


Figura 2.341. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-100 0,5% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-100 e da matéria corante da rolha



Figura 2.342. Rolhas com revestimento de SoftCAT SL-100 1 % em etanol 40 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60 °C, respetivamente

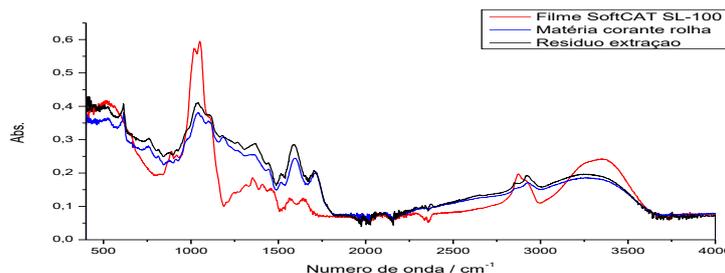


Figura 2.343. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de SoftCAT SL-100 1% em solução etanólica 40 % (v/v), do filme de SoftCAT SL-100 e da matéria corante da rolha

Analisando a migração de matéria corante das rolhas revestidas com SoftCAT SL, conclui-se que as rolhas revestidas com SoftCAT SL-5, SL-60 e SL-100 apresentam um comportamento semelhante, ou seja, quanto maior a percentagem de polímero, menor é a absorvância das soluções contendo estas rolhas. No entanto, o desempenho das rolhas revestidas com 0,5 e 1 % de polímero é muito semelhante, Figura 2.344, Figura 2.346 e Figura 2.347. Isto deve-se ao facto de estas duas concentrações, 0,5 e 1 %, estarem acima da concentração de entrelaçamento, possuindo uma rede tridimensional forte e como consequência formam filmes bastante robustos que preenchem toda a área da rolha, mostrando um bom desempenho como barreira para a migração de compostos corados. Em relação às rolhas revestidas com SoftCAT SL-30 o comportamento com o revestimento de 0,1 e 0,5 % é bastante semelhante, sendo os que apresentam melhor barreira contra a migração de matéria corante. Neste caso as rolhas revestidas com 1 % de polímero apresentaram maior migração de compostos corados, resultando numa elevada absorvância da solução etanólica contendo estas rolhas, Figura 2.345. Uma explicação para este acontecimento poderá ser que ao revestir a rolha com este polímero, a rolha não tenha ficado completamente revestida, permitindo a passagem de maior quantidade de compostos corados nessa zona para a solução etanólica.

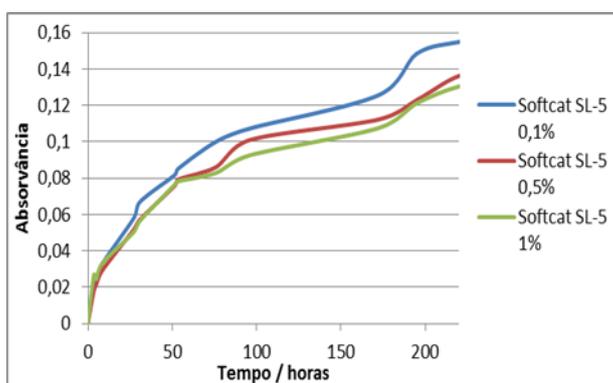


Figura 2.344. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de SoftCAT SL-5, ao longo de 10 dias

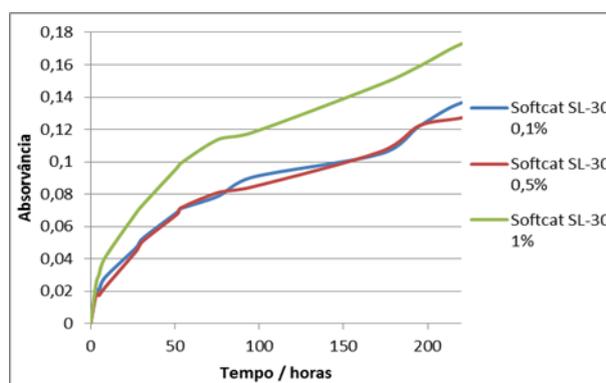


Figura 2.345. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de SoftCAT SL-30, ao longo de 10 dias

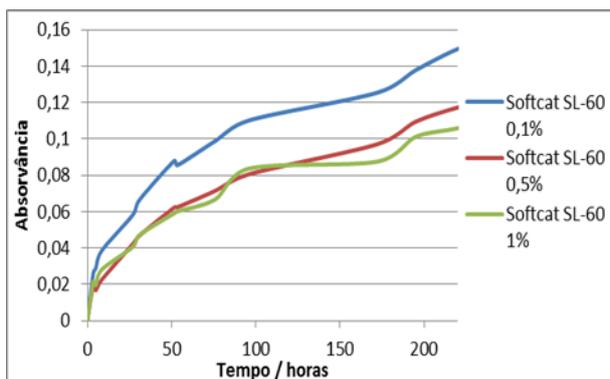


Figura 2.346. Absorbância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de SoftCAT SL-60, ao longo de 10 dias

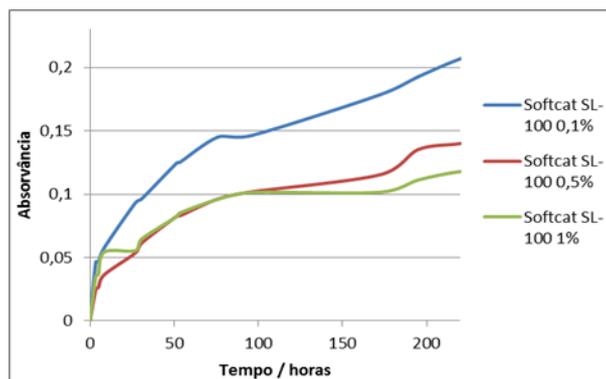


Figura 2.347. Absorbância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de SoftCAT SL-100, ao longo de 10 dias

Comparando todos os revestimentos de SoftCAT SL, Figura 2.348, pode-se concluir que o revestimento que apresenta melhor desempenho é o SoftCAT SL-60 com 1 % de polímero e o que apresenta pior desempenho é o SoftCAT SL-100 0,1%, devido à sua elevada absorbância.

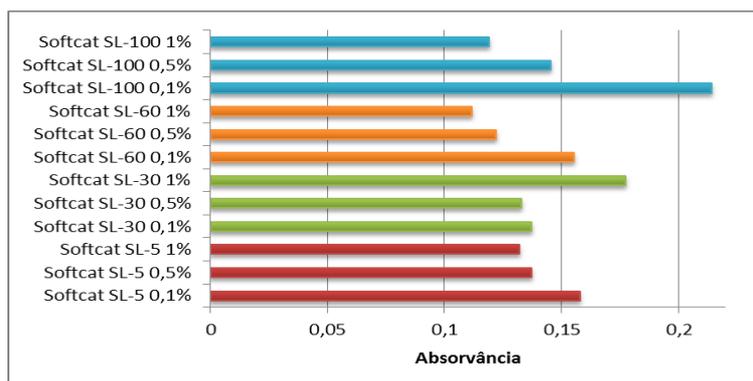


Figura 2.348. Absorbância a 420nm das soluções contendo rolhas revestidas com os diversos SoftCAT SL no 10º dia

2.4.5 Deposição camada por camada

Foi usada a técnica de deposição camada por camada com o objetivo de formar uma dupla camada na superfície da rolha usando dois polímeros de carga oposta, ou seja, um aniônico e outro catiónico, foi depositado numa primeira camada o CMC, polímero aniônico, e posteriormente foi depositada uma segunda camada de JR125, polímero catiónico. Foram usadas as percentagens de 0,1 e 0,5 % de polímero, sendo os teores de tratamento destas rolhas descrito na Tabela 2.19.

Tabela 2.19. Teor de tratamento das rolhas revestidas com CMC e JR125

Soluções	Teor de tratamento (g/rolha)
CMC 0,1 % + JR 125 0,1 %	0,0220 ± 0,0097 (n=10)

CMC 0,5 % + JR125 0,5 %	$0,0314 \pm 0,0095$ (n=10)
-------------------------	----------------------------

Na figura Figura 2.349 e Figura 2.350 estão ilustradas as rolhas revestidas com estes dois polímeros.



Figura 2.349. Rolhas revestidas com CMC 0,1 % + JR 125 0,1 %



Figura 2.350. Rolhas revestidas com CMC 0,5 % + JR 125 0,5 %

As superfícies revestidas com estes dois polímeros apresentam boa hidrofobicidade, sendo esta superior quando se reveste a rolha com os polímeros a 0,5 %, Figura 2.351 e Figura 2.352. Este revestimento apresentou uma hidrofobicidade superior aos revestimentos com estes polímeros individualmente. Pode-se concluir que o facto de usar dois polímeros com cargas opostas existe um entrelaçamento das cadeias mais eficaz e é formado um filme mais robusto.



Figura 2.351. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com CMC 0,1 % e JR 125 0,1 %.
AC= $85,17 \pm 24,09$ (n=6)

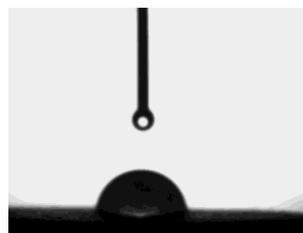


Figura 2.352. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com CMC 0,5 % e JR 125 0,5 %.
AC= $97,45 \pm 13,86$ (n=10)

Ao depositar polímeros com cargas numa superfície, esta fica com um excesso de cargas. Este excesso pode ser removido ao imergir as rolhas em água desionizada. Para verificar o efeito desta redução de cargas foi analisada novamente a hidrofobicidade da superfície das rolhas, podendo concluir que não existem alterações significativas de hidrofobicidade ao alterar a quantidade de cargas à superfície, Figura 2.353 e Figura 2.354.

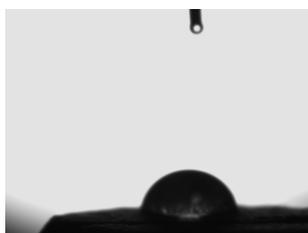


Figura 2.353. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com CMC 0,1 % e JR 125 0,1 %, após passar por água desionizada. AC= $90,01 \pm 8,43$ (n=8)



Figura 2.354. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com CMC 0,5 % e JR125 0,5 % após passar por água desionizada. AC= $96,52 \pm 22,17$ (n=7)

Anteriormente analisou-se o revestimento das rolhas com CMC e com JR 125, onde se concluiu que ao revestir as rolhas com CMC existia migração do revestimento para a solução etanólica enquanto ao revestir estas com JR125 não existia migração do revestimento. Ao revestir as rolhas com uma primeira camada de CMC e uma segunda de JR 125 existe migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica, Figura 2.382 e Figura 2.384, mas não existe migração do revestimento. Ao analisar o espectro de FTIR do resíduo de extração observa-se que não existe bandas características nem do CMC nem do JR125, contendo apenas este espectro bandas características da matéria corante, Figura 2.356 e Figura 2.358.



Figura 2.355. Rolhas com revestimento de CMC 0,1% e JR125 0,1% em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

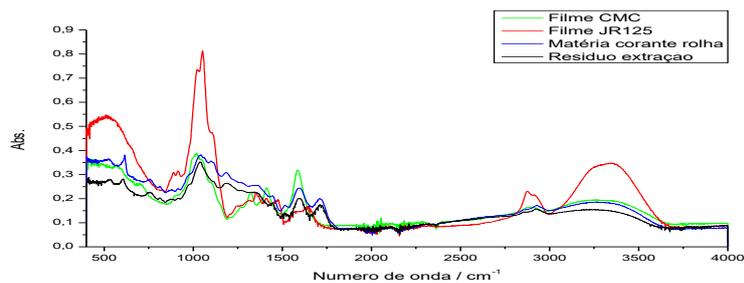


Figura 2.356. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de CMC 0,1% e JR125 0,1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de CMC e JR125 e da matéria corante da rolha



Figura 2.357. Rolhas com revestimento de CMC 0,5% e JR125 0,5% em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

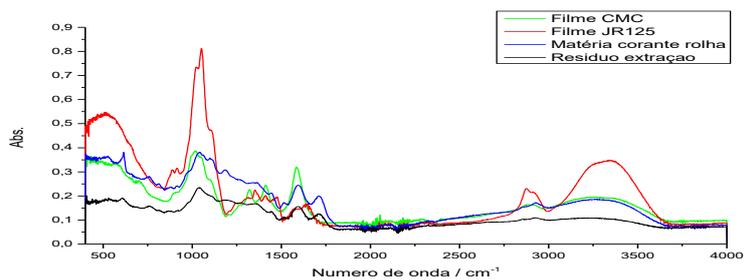


Figura 2.358. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de CMC 0,5% e JR125 0,5% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de CMC e JR125 e da matéria corante da rolha

Analisando a migração de matéria corante das rolhas para a solução etanólica, é possível concluir que existe uma grande diminuição de matéria corante quando se reveste as rolhas com as soluções a 0,5 %. Este dado é facilmente visualizado pelo grande decréscimo de absorvância das soluções que contêm rolhas revestidas com a conjugação dos polímeros a 0,5 %, Figura 2.359. Isto deve-se ao facto de ao usar maiores percentagens de polímero, existe um maior entrelaçamento entre estes, resultando na formação de um filme mais robusto.

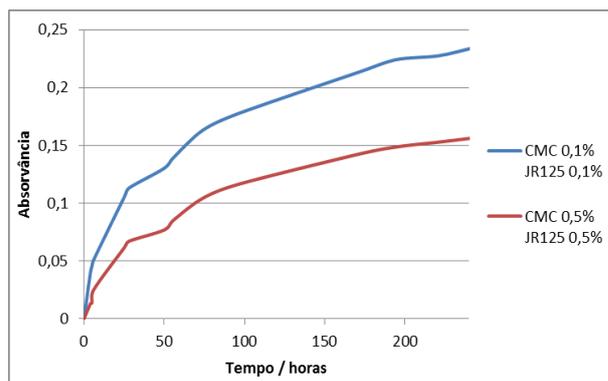


Figura 2.359. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolas revestidas com CMC e JR125, ao longo de 10 dias

No entanto, ao comparar o revestimento contendo CMC e JR 125 com as rolas revestidas com estes polímeros individualmente, conclui-se que é possível obter uma menor migração de matéria corante quando se utiliza apenas CMC ou JR 125 no caso de estarmos perante concentração de 0,1 %. Quando estes mesmos polímeros se encontram com uma concentração de 0,5 % observa-se um melhor desempenho de barreira contra a migração de matéria corante quando se usa JR 125 individualmente, Figura 2.360.

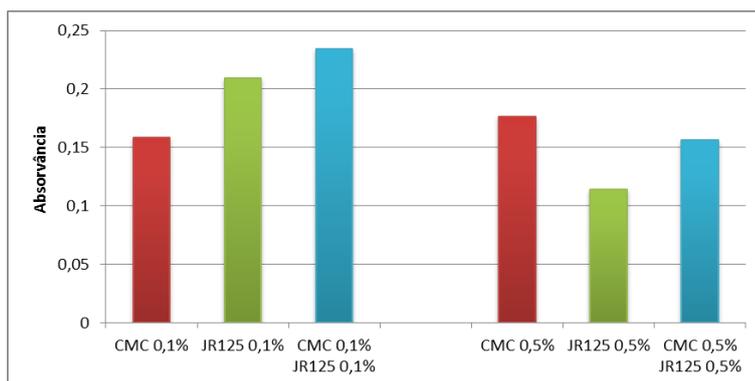


Figura 2.360. Absorvância a 420nm das soluções contendo rolas revestidas com CMC, JR 125 e a junção dos 2, no 10º dia

2.5. Outros polímeros

2.5.1

Omitido por conter segredo relativo à propriedade industrial, comercial, artística ou literária, nos termos da legislação aplicável.

2.5.2 Alginato de sódio

Foram preparadas soluções com 0,1, 0,5 e 1 % de alginato de sódio, usando água destilada como solvente. O pH e viscosidade destas soluções foram determinados, sendo os resultados apresentados na Tabela 2.20. Pode-se observar que existe um aumento da viscosidade com o aumento da concentração de polímero visto que ao aumentar a quantidade de polímero estamos a reforçar a rede tridimensional e consequentemente a aumentar a viscosidade da solução.

Tabela 2.20. pH e viscosidade das soluções de alginato de sódio, 0,1, 0,5 e 1 %

Solução	pH	Viscosidade / Pa.s
Alginato de sódio 0,1 %	7,28	$3,186 \times 10^{-3}$
Alginato de sódio 0,5 %	7,03	$8,192 \times 10^{-3}$
Alginato de sódio 1 %	7,00	$2,401 \times 10^{-2}$

As rolhas revestidas com alginato de sódio estão ilustradas na Figura 2.361 à Figura 2.363.



Figura 2.361. Rolhas revestidas com alginato de sódio 0,1 %



Figura 2.362. Rolhas revestidas com alginato de sódio 0,5 %



Figura 2.363. Rolhas revestidas com alginato de sódio 1 %

Os teores de tratamento destas rolhas estão descritos na Tabela 2.21. É possível observar um aumento deste teor quando se aumenta a concentração da solução de 0,1 para 0,5 %.

Tabela 2.21. Teor de tratamento das rolhas revestidas com alginato de sódio

Solução	Teor de tratamento (g/rolha)
Alginato de sódio 0,1 %	$0,0052 \pm 0,0022$ (n=10)
Alginato de sódio 0,5 %	$0,0246 \pm 0,0117$ (n=10)
Alginato de sódio 1 %	$0,0224 \pm 0,0109$ (n=10)

Analisando a hidrofobicidade das superfícies das rolhas revestidas com alginato de sódio conclui-se que a percentagem de polímero não altera significativamente a hidrofobicidade da superfície, Figura 2.364 à Figura 2.366. Isto deve-se ao facto de, mesmo a 1 %, ainda não estamos acima da concentração de entrelaçamento e como consequência ainda não existe um entrelaçamento das cadeias eficaz que faça com que o filme ocupe toda a área da rolha.



Figura 2.364. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com alginato de sódio 0,1 %.
AC= 71,87 ± 9,79 (n=6)

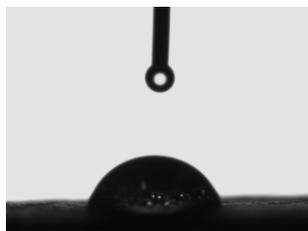


Figura 2.365. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com alginato de sódio 0,5 %.
AC=71,89 ± 25,28 (n=8)

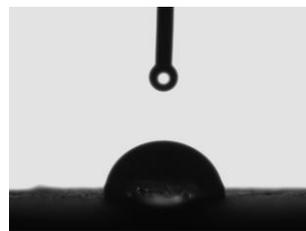


Figura 2.366. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com alginato de sódio 1 %.
AC=72,86 ± 15,51 (n=10)

Ao colocar rolhas revestidas com alginato de sódio em solução etanólica, observa-se que após estas permanecerem 10 dias a 60 °C apresentam uma coloração acastanhada, Figura 2.367, Figura 2.369 e Figura 2.371. Analisando os espectros de FTIR dos resíduos de extração verifica-se que estes não possuem bandas características do revestimento, apresentando-se bastante concordante com o espectro da matéria corante, Figura 2.368, Figura 2.370 e Figura 2.372. Concluiu-se então que usando 0,1, 0,5 e 1 % de polímero, existe uma boa adesão do polímero à superfície da rolha de cortiça, visto que não existem sinais de migração deste para a solução etanólica.



Figura 2.367. Rolhas com revestimento de alginato de sódio 0,1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

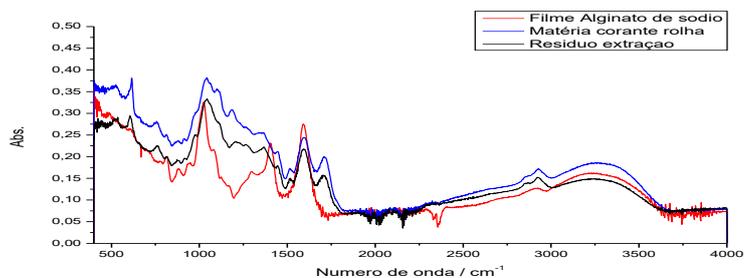


Figura 2.368. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de alginato de sodio 0,1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de alginato de sódio e da matéria corante da rolha



Figura 2.369. Rolhas com revestimento de alginato de sódio 0,5 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

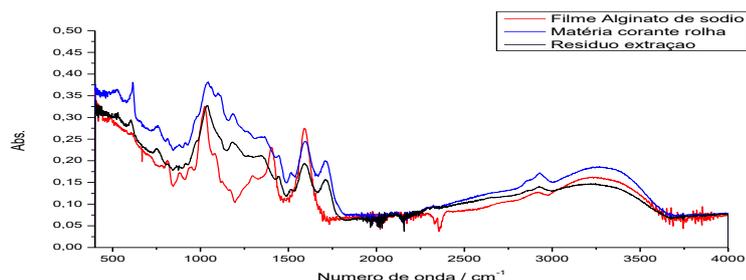


Figura 2.370. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de alginato de sodio 0,5% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de alginato de sódio e da matéria corante da rolha



Figura 2.371. Rolhas com revestimento de alginato de sódio 1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

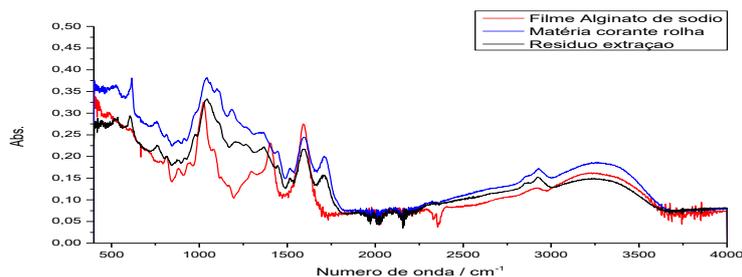


Figura 2.372. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de alginato de sodio 1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de alginato de sódio e da matéria corante da rolha

Foi analisada a migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica, sendo que o aumento da percentagem de polímero de 0,1 para 0,5 % faz com que haja uma diminuição significativa da migração de matéria corante, visto que existe uma diminuição de absorvância quando estamos perante as soluções etanólicas contendo rolhas revestidas com 0,5 e 1 % de alginato de sódio, Figura 2.373. Isto deve-se ao facto de com o aumento da percentagem de polímero, existir uma rede tridimensional mais forte consequentemente é formado um filme melhor.

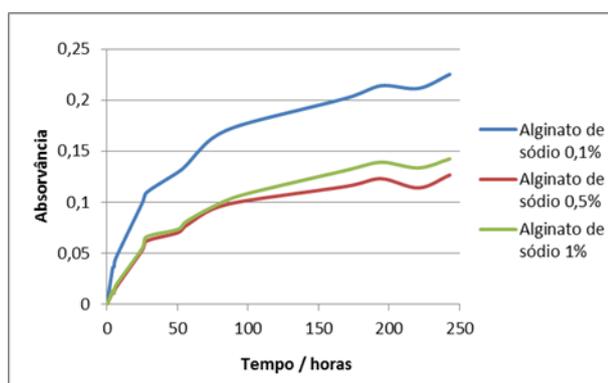


Figura 2.373. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de alginato de sódio, ao longo de 10 dias

2.5.3 Goma xantana

Foram preparadas soluções com 0,1, 0,5 e 1 % de goma xantana, usando água destilada como solvente. O pH e viscosidade newtoniana destas soluções estão expostos na Tabela 2.22. Pode-se observar que o aumento da percentagem de polímero faz com que o pH da solução diminua e promove o aumento da viscosidade. Com uma concentração de 0,5 % já estamos bem acima da concentração de entrelaçamento, apresentando-se a solução com uma viscosidade bastante elevada devido à rede tridimensional estar bastante entrelaçada. A adição de mais polímero faz com que haja um reforço desta rede aumentando ainda mais a viscosidade da solução.

Tabela 2.22. pH e viscosidade das soluções de goma xantana

Solução	pH	Viscosidade / Pa.s
Goma xantana 0,1 %	7,08	$1,229 \times 10^{-2}$
Goma xantana 0,5 %	6,95	$1,599 \times 10^2$
Goma xantana 1 %	6,34	$1,213 \times 10^3$

Na Figura 2.374 à Figura 2.376 estão ilustradas as rolhas revestidas com as soluções de goma xantana.



Figura 2.374. Rolhas revestidas com goma xantana 0,1 %



Figura 2.375. Rolhas revestidas com goma xantana 0,5 %



Figura 2.376. Rolhas revestidas com goma xantana 1 %

Na Tabela 2.23 estão descritos os valores dos teores de tratamento destas rolhas. É possível perceber que o aumento da percentagem de polímero de 0,5 para 1 % faz aumentar significativamente o teor de tratamento das rolhas.

Tabela 2.23. Teor de tratamento das rolhas revestidas com goma xantana

Solução	Teor de tratamento (g/rolha)
Goma xantana 0,1 %	$0,0075 \pm 0,0021$ (n=10)
Goma xantana 0,5 %	$0,0077 \pm 0,0015$ (n=10)
Goma xantana 1 %	$0,0175 \pm 0,0054$ (n=10)

Analisando a hidrofobicidade da rolha revestida com este polímero, Figura 2.377 à Figura 2.379, é possível concluir que a superfície com melhor hidrofobicidade é a revestida com goma xantana com 0,5 % de concentração, possuindo um ângulo de contacto de $86,23 \pm 5,85$. Isto deve-se ao facto de a esta concentração estarmos bastante acima da concentração de entrelaçamento, sendo o filme mais estendido à superfície da rolha e possuindo uma maior hidrofobicidade.

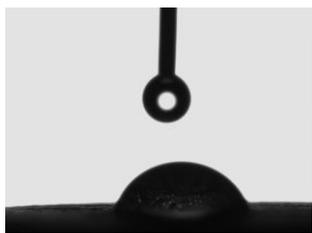


Figura 2.377. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com goma xantana 0,1%. AC= $62,88 \pm 8,05$ (n=8)

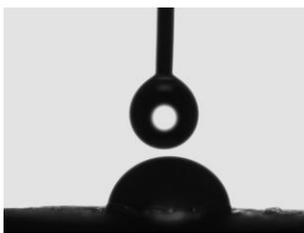


Figura 2.378. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com goma xantana 0,5%. AC= $86,23 \pm 5,85$ (n=10)

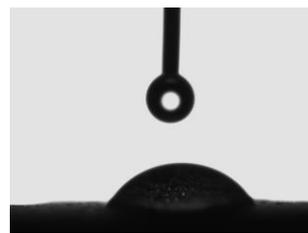


Figura 2.379. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com goma xantana 1%. AC= $75,63 \pm 8,23$ (n=8)

Ao colocar rolhas revestidas com goma xantana em solução etanólica é possível observar a migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica, Figura 2.428, Figura 2.430 e Figura 2.384. Relativamente à análise dos espectros de FTIR do resíduo de extração, este coincide com o espectro da matéria corante, não há migração do revestimento, visto que o espectro do resíduo de extração não contém bandas características do revestimento, Figura 2.381, Figura 2.383 e Figura 2.385.



Figura 2.380. Rolhas com revestimento de xantana 0,1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

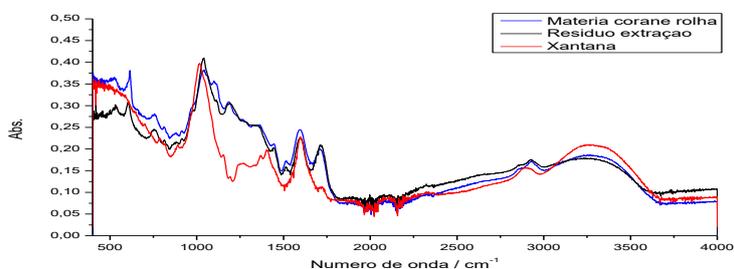


Figura 2.381. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de xantana 0,1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de xantana e da matéria corante da rolha



Figura 2.382. Rolhas com revestimento de xantana 0,5 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

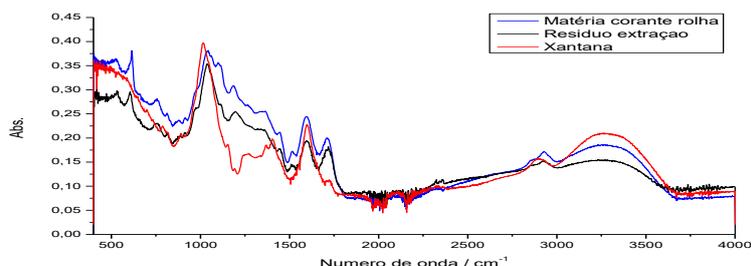


Figura 2.383. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de xantana 0,5% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de xantana e da matéria corante da rolha



Figura 2.384. Rolhas com revestimento de xantana 1 % em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respetivamente

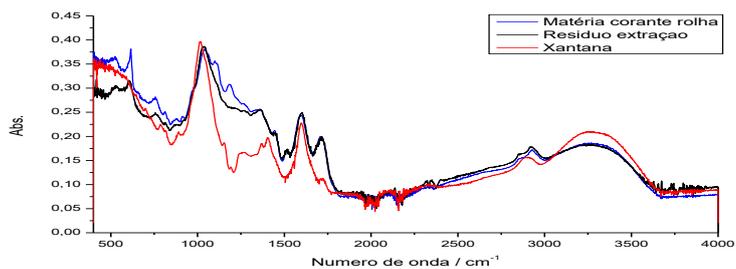


Figura 2.385. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de xantana 1% em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de xantana e da matéria corante da rolha

Foi determinada a migração de matéria corante das rolhas revestidas com goma xantana para a solução etanólica. Observando a Figura 2.386 é possível concluir que ao aumentar a percentagem de polímero existe um aumento da migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica. Assim sendo, as rolhas que obtiveram melhor desempenho como barreira contra a migração foram as revestidas com goma xantana 0,1 % de concentração. No entanto, estamos perante pequenas diferenças de absorvância, podendo não ser esta diferença significativa.

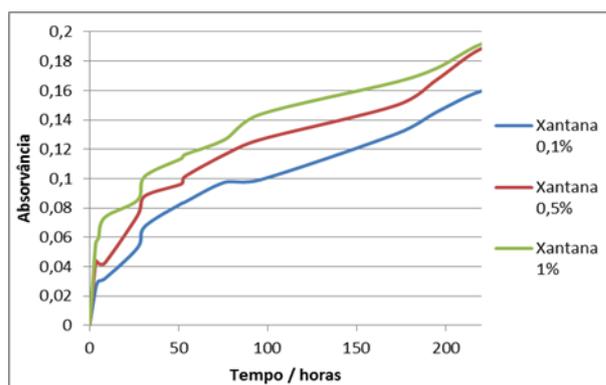


Figura 2.386. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com as diferentes soluções de goma xantana, ao longo de 10 dias

2.5.4 Polidisp DV

O polidisp DV consiste numa dispersão aquosa baseada em acetato de vinilo [90]. Esta solução possui um pH de 4,06 e uma viscosidade de $3,125 \times 10^{-2}$ Pa.s. As rolhas revestidas com polidisp DV apresentaram um aspeto “plastificado”, Figura 2.387, apresentando um teor de tratamento de $0,1080 \pm 0,0226$ g/rolha. Com este revestimento a superfície da rolha ficou bastante hidrofílica, Figura 2.388.



Figura 2.387. Rolhas revestidas com Polidisp DV 0,1%



Figura 2.388. Gota de água sobre a superfície de cortiça revestida com Polidisp DV

Na Figura 2.389 está ilustrada a maceração das rolhas revestidas com polidisp em solução etanólica, no momento inicial e após permanecer 10 dias na estufa a 60 °C. Através da análise do espectro de FTIR do resíduo de extração é possível concluir que houve migração do revestimento para a solução etanólica, visto que este possui bandas correspondentes ao espectro do filme polimérico, Figura 2.390.



Figura 2.389. Rolhas com revestimento de Polidisp em etanol 50 % (v/v), 0 horas e 10 dias a 60°C, respectivamente

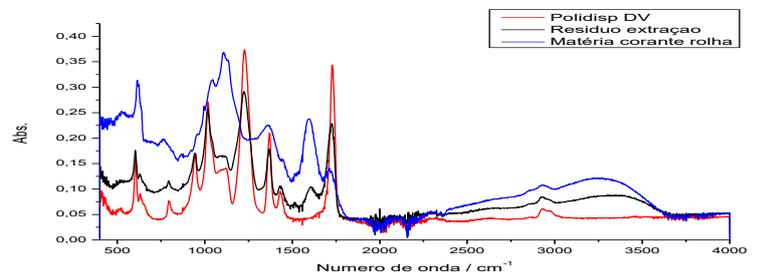


Figura 2.390. Espectro de FTIR-ATR do resíduo seco proveniente da extração das rolhas com revestimento de Polidisp em solução etanólica 50 % (v/v), do filme de Polidisp e da matéria corante da rolha

A solução que continha rolhas com polidisp apresentou um aumento de absorvância ao longo do tempo, apresentando elevada absorvância devido à dispersão de luz causada pelas partículas de revestimento dispersas pela solução etanólica, Figura 2.391.

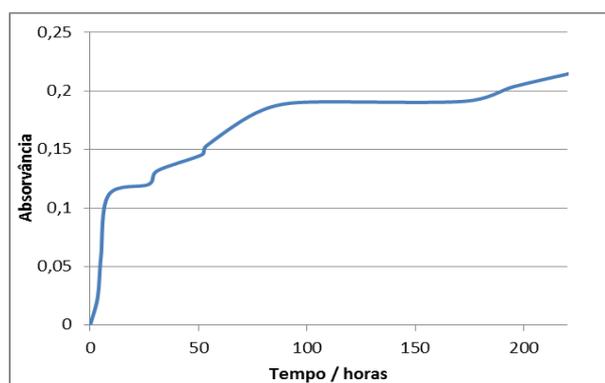


Figura 2.391. Absorvância a 420 nm de uma solução de 500 mL de etanol 40 % (v/v) contendo 10 rolhas revestidas com Polidisp DV, ao longo de 10 dias

Capítulo 3

3. Conclusões

Analisando os produtos usados atualmente para o tratamento de superfície, conclui-se que existe uma clara tendência para que estes migrem quando em contacto com a solução etanólica. Devido a estes resultados é de extrema importância a procura de novos polímeros a serem usados para o tratamento de superfície que não migrem em contacto com a solução etanólica e perfaçam os objectivos deste tratamento de superfície: afinidade com a cortiça, capacidade de impermeabilização, protegendo a rolha do ataque da bebida alcoólica, inércia química, minimizando possíveis interações com a bebida e uma distribuição homogénea em camada fina sobre toda a superfície da rolha.

Esta procura de novos polímeros incidiu inicialmente em polímeros acrílicos, nomeadamente no TTA, copolímero acrílico modificado hidrofobicamente. Este polímero, apesar de possuir uma massa molecular extremamente elevada não torna a superfície da rolha hidrofóbica e em contacto com a solução etanólica migra para esta. Para aumentar a hidrofobicidade da rolha existem vários métodos que se mostraram eficazes para este objetivo, como o aumento do pH da solução polimérica, a adição de um polímero hidrofóbico, o PDMS, à solução de TTA e a passagem da rolha por uma solução alcalina posteriormente à passagem pela solução polimérica. No entanto, apenas este último processo fez aumentar a adesão do polímero à cortiça, visto que o revestimento não migrou para a solução etanólica quando em contacto com esta. Além do poliácido acrílico modificado hidrofobicamente também foi testado o poliácido acrílico puro que apesar de possuir uma massa molecular inferior ao TTA, tornou a superfície da rolha muito mais hidrofóbica. Além disso, mostrou boa adesão à cortiça, visto que não foi detetada a presença de polímero na solução etanólica quando se colocaram as rolhas em contacto com esta. No entanto, ao usar ácido acrílico na forma de sal de sódio, a superfície da rolha já ficou hidrofílica, não sendo um bom polímero para ser usado como tratamento de superfície.

Após o estudo dos polímeros acrílicos, foi testado o uso de celulose pura (avicel) no revestimento das rolhas de cortiça, obtendo-se com este polímero uma superfície bastante hidrofílica, com uma péssima adesão à cortiça. Por este motivo foram usados derivados de celulose, como os éteres de celulose e a celulose catiónica. Ao usar HPMC com Mn 10.000 obteve-se uma superfície hidrofílica, mas ao aumentar a massa molecular para Mw 120.000 o polímero já ocupa toda a superfície da rolha e foi possível, desta forma, obter uma superfície hidrofóbica. A esta concentração é possível atingir a concentração de entrelaçamento a concentrações mais baixas, formando um filme mais robusto, mesmo a baixas concentrações. Outro éter de

celulose testado foi o CMC na forma de sal de sódio. As rolhas revestidas com este polímero conseguiram ficar totalmente revestidas e conseqüentemente hidrofóbicas usando uma concentração de polímero de 1 %, no entanto este polímero apresentou fraca aderência à cortiça. Relativamente aos polissacarídeos com modificações catiónicas, com 0,5 e 1% de polímero JR 30M é possível obter superfícies hidrofóbicas com boa adesão à cortiça. Acima desta concentração houve diminuição da hidrofobicidade, possivelmente devido ao excesso de cargas. Ao usar o polímero JR 125, que possui menor massa molecular, até 2% de concentração não foi possível formar uma superfície hidrofóbica. Os polímeros SoftCAT apresentaram um excelente desempenho para tornar a superfície da rolha de cortiça hidrofóbica, sendo que com apenas 0,1% deste polímero é possível este efeito. Observou-se que o aumento da substituição catiónica do polímero, diminui a hidrofobicidade da superfície, e o aumento da substituição hidrofóbica do polímero aumenta a hidrofobicidade da superfície. Além disso, este polímero apresentou boa aderência à cortiça, mesmo alterando os grupos substituintes do polímero.

Além dos polissacarídeos de celulose, também foram testados outros polissacarídeos: o alginato de sódio e a goma xantana. Estes polímeros apresentaram boa aderência à cortiça mas não tornaram a superfície da rolha de cortiça hidrofóbica, visto que não atingiram um ângulo de contacto de 90°. No entanto, estiveram perto deste valor. Por fim, foi testado um polímero que nada tem em comum com os anteriormente descritos, o Polidisp DV, que consiste numa dispersão aquosa de acetato de vinilo. Este polímero tornou a superfície da rolha bastante hidrofílica e mostrou uma fraca aderência com a cortiça.

Também foi testado o método de deposição camada por camada, usando dois polímeros de carga oposta, o CMC e JR 125. Esta combinação de polímeros torna a superfície muito mais hidrofóbica, comparando com o revestimento destes polímeros individualmente. Futuramente será de extremo interesse, a combinação de outros polímeros, com maiores massas moleculares e o uso de maiores percentagens de polímero de forma a obter superfícies superhidrofóbicas. Além disso, existe ainda um mundo de polímeros por descobrir, podendo estar entre eles os polímeros a serem usados futuramente no tratamento de superfície de rolhas de cortiça.

O estudo da deposição destes polímeros em superfícies de rolhas de cortiça permitiu criar algumas tendências que deverão ser tomadas em atenção na escolha dos próximos polímeros a serem testados. O uso de polímeros de massa molecular elevada remete-nos geralmente a superfícies mais hidrofóbicas, visto que é possível atingir a concentração de entrelaçamento a concentrações de polímero mais baixas. A partir desta concentração temos a formação de um filme mais robusto que fica estendido por toda a superfície da rolha, possuindo boa adesão à cortiça e desempenhando um melhor papel como barreira de migração de compostos corados. Os polímeros carregados podem ter algumas vantagens, mas é necessário ter-se em atenção que o excesso de densidade de carga pode prejudicar as propriedades do filme. Por esta razão, o uso de dois polímeros carregados opostamente pode tornar-se uma boa alternativa para não existir um excesso de carga à superfície.

Capítulo 4

4. Experimental

4.1 Materiais

4.1.1 Polímeros

- Poliacrílico, Mw 1.080.000, Mn 135,000, da Acros Organics, lote: A0246316
- Poliacrílico, Mw 4.000.000, da Sigma-Aldrich, lote: 06830AQ
- Poliacrílico, sal sódio Mw 2.100, da Sigma-Aldrich, lote: 03115PE
- Alginato de sódio extraído de algas castanhas, da Sigma Aldrich, lote: 076K0143
- Avicel PH-101, da Fluka Analytica, lote: 1446334
- Carboximetilcelulose, sal de sódio, Mw 700.000, da Sigma-Aldrich, lote: 02928CE
- Copolímero acrílico - Rheocare TTA, 30%, 0,10 mol% reticulação, da BASF
- Copolímero acrílico - Rheocare TTA+, 30%, 0,16 mol% reticulação, da BASF
- Copolímero acrílico - Rheocare TTA++, 30%, 0,32 mol% reticulação, da BASF
- Copolímero acrílico - Rheocare TTA WP WCL (Linear sem cadeias C12) 30%, da BASF
- Copolímero acrílico - Rheocare TTA PO (com cadeias hidrofóbicas no exterior), 30%, da BASF
- Copolímero acrílico - Rheocare TTA PBO (com cadeias e grupos hidrofóbicos no exterior), 30%, da BASF
- Goma Xantana, da RNM produtos químicos, lote: 11003252
- JR30M
- JR125
- Hidroxipropilmetilcelulose, Mn 10,000, da Sigma-Aldrich, lote: 06926HH
- Hidroxipropilmetilcelulose Mw 120.000 Methocel K15M Premium EP, da Colorcon, Univete, lote: OD18012NO2
- SoftCAT Polymer SK-H, da Amerchol, lote: TC2450GRA2
- SoftCAT Polymer SK-M, da Amerchol, lote: TC2550GRA1
- SoftCAT Polymer SK-MH, da Amerchol, lote: TC2550GRA2
- SoftCAT Polymer SK-L, da Amerchol, lote: TC2650GRA1
- SoftCAT Polymer SL-5, da Amerchol, lote: SK1050GR51

- SoftCAT Polymer SL-30, da Amerchol, lote: SK1050GRS2
- SoftCAT Polymer SL-60, da Amerchol, lote: SK1050GR51
- SoftCAT Polymer SL-100, da Amerchol, lote: SK1050GR54
- Polidisp DV, da Resiquímica, lote: 10058880

4.1.2 Sais

- Hidróxido de sódio pérolas puro, da Vencilab, lote: 003106413
- Tiourea, 99+%, da Acros Organics, lote: A0282113

4.1.3 Solventes

- Ácido clorídrico S.G. ~37%, da Fisher Chemical, lote: 1352676
- Etanol de lavagem
- Água destilada

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização das soluções poliméricas

4.2.1.1. Determinação do pH

Foi determinado o pH das soluções poliméricas a fim de recolher informação acerca da acidez ou alcalinidade destas.

Uma definição aproximada de pH é que este é o logaritmo negativo da concentração de H^+ , ou seja, $pH \approx -\log [H^+]$. Uma solução é ácida se $[H^+] > [OH^-]$ e básica se $[H^+] < [OH^-]$, o que corresponde a um pH abaixo e acima de 7, respetivamente, a uma temperatura de 25°C [91].

O equipamento usado para esta medição foi um medidor de pH InoLab da WTW, Figura 4.1.



Figura 4.1. Medidor de pH inoLab da WTW

4.2.1.2. Estudo reológico

Foi realizado o estudo reológico de todas as soluções poliméricas preparadas. Após a preparação das soluções com diferentes percentagens de polímero, estas foram colocadas no reómetro, e após definir um intervalo de força a ser aplicado (tensão de corte) foi medida a viscosidade e taxa de corte em função deste parâmetro. Quanto mais viscosas forem as soluções, maior será a força que terá de ser aplicada.

4.2.2 Deposição do filme polimérico na rolha de cortiça

Para depositar o filme polimérico na superfície da rolha de cortiça, usou-se a técnica de imersão em solução e evaporação de solvente. Para isso, mergulhou-se a rolha na solução polimérica e de seguida colocou-se esta na estufa a 50-60 °C, a fim de evaporar o solvente e formar uma película sólida. Este processo encontra-se esquematizado na Figura 4.2.

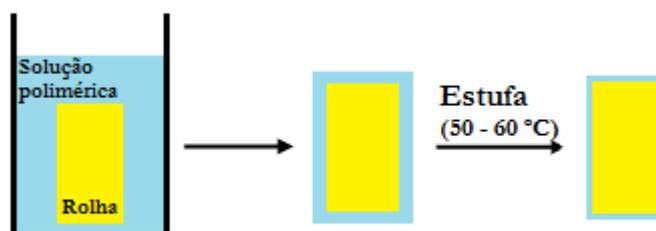


Figura 4.2. Esquematização da deposição polimérica (imersão em solução e evaporação do solvente)

4.2.3. Caracterização do filme polimérico

4.2.3.1 Quantificação do teor de tratamento

A quantidade de tratamento que cada rolha possui foi determinada por pesagem. Para isso, as rolhas foram pesadas antes e após possuírem o revestimento polimérico seco, com uma balança de alta precisão. A diferença destas pesagens corresponde ao teor de tratamento, sendo para cada revestimento calculado a média e respetivo desvio-padrão deste teor.

4.2.3.2 Análise da hidrofobicidade da superfície

A hidrofobicidade da superfície da rolha de cortiça com os diferentes revestimentos foi analisada através da medição do ângulo de contacto. Este parâmetro representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade. Esta análise foi efectuada colocando uma gota de água destilada sobre a superfície da rolha, sendo posteriormente medido o ângulo de contacto formado. Todos os ângulos de contacto apresentados encontram-se em graus.

4.2.3.3 Migração do revestimento para a solução etanólica

Para analisar a migração do revestimento para a solução etanólica, colocou-se 5 rolhas revestidas em 100 mL de etanol a 50% (v/v). Esta maceração foi colocada na estufa a uma temperatura controlada de 60 °C durante 10 dias. Após 10 dias, a maior parte do solvente foi evaporado no evaporador rotativo (temperatura do banho: 55 °C), sendo o restante macerado colocado no liofilizador de forma a obter um resíduo completamente seco. Alguns destes testes foram feitos com o mesmo procedimento mas com uma percentagem de etanol a 40% (v/v), tendo permanecido durante uma semana à temperatura ambiente. Este resíduo foi analisado por FTIR-ATR de forma a verificar através do seu espectro se existem bandas características do revestimento polimérico. Para ser mais perceptível esta comparação foi analisado também por FTIR-ATR o filme polimérico. Visto que durante este processo existe uma forte possibilidade de migração de matéria corante da rolha para a solução etanólica, colocaram-se rolhas sem tratamento numa solução etanólica, e repetindo o processo anteriormente descrito analisou-se o resíduo por FTIR-ATR. Assim sendo, o espectro do resíduo da extração é comparado com dois espectros: solução polimérica e matéria corante.

4.2.3.4 Migração de matéria corante para a solução etanólica

Para determinar o teor de matéria corante que migra da rolha para a solução etanólica, foram colocadas 10 rolhas revestidas num frasco de 500 mL, sendo este completamente preenchido com etanol 40% (v/v). Este frasco foi mantido deitado durante 10 dias, sendo periodicamente medida a absorvância a 420 nm, por espectroscopia de UV/Vis.

4.3 Técnicas

4.3.1 Reologia

A reologia é o estudo das características de deformação e escoamento da matéria, seja ela sólida ou líquida [92]. Todos os fluidos apresentam resistência às forças que promovem o deslizamento de qualquer camada de fluido sobre as suas vizinhas, no entanto, esta resistência só se manifesta enquanto há movimento relativo. Esta resistência ao movimento de cada camada do fluido, sobre outra camada de fluido, é atribuída à viscosidade do fluido. O movimento relativo entre camadas adjacentes só é possível se houver forças tangenciais (forças de corte), ou seja, forças paralelas às superfícies sobre as quais atuam. Segundo o princípio de ação reação, as forças que resistem às forças de corte têm que ter sentido oposto a estas e consequentemente são paralelas a essas mesmas superfícies [93].

Newton postulou que, no movimento retilíneo de um fluido, entre planos paralelos, a tensão de corte (τ) entre duas camadas adjacentes é proporcional ao gradiente de velocidade ($\partial u / \partial y$) na direção perpendicular a essas camadas, $\tau = \mu (\partial u / \partial y)$. Se a força (F) atuar através de uma área de contacto (A), a tensão de corte é dada por: $\tau = F / A$ [93]. A taxa de deformação é obtida dividindo a velocidade da superfície que se movimenta pela distância da superfície superior em relação à superfície inferior, sendo ilustrada na Figura 4.3 uma deformação de um líquido viscoso [92].

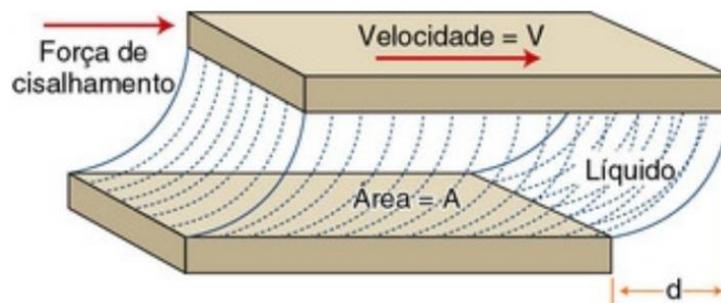


Figura 4.3. Deformação de um líquido viscoso entre duas placas, causada pela translação da placa superior [92]

As curvas de tensão de corte em função da taxa de deformação são usadas para caracterizar o comportamento viscoso dos fluidos. Na Figura 4.4 está ilustrado o comportamento de quatro tipos de fluidos: plástico, dilatante, newtoniano e pseudoplástico. Um fluido “ideal”, designado de newtoniano, possui uma taxa de deformação proporcional à tensão de corte, ou seja, quando maior a força aplicada, mais rápido o fluido escoar, obtendo-se uma linha reta no gráfico. Quando a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação até atingir um valor praticamente constante é designada de pseudoplástica. Os líquidos que apresentam um comportamento oposto a este são designados de dilatantes, sendo que estes tornam-se rígidos

à medida que a taxa de deformação aumenta. Estes fluidos, quanto mais rapidamente são agitados, mais viscosos e resistentes ao escamento se tornam. Os fluidos que se comportam como corpos rígidos até que um valor mínimo de tensão de corte seja atingido, exibem um comportamento inicialmente rígido e em seguida mostram uma velocidade constante, são chamados de plásticos [92].

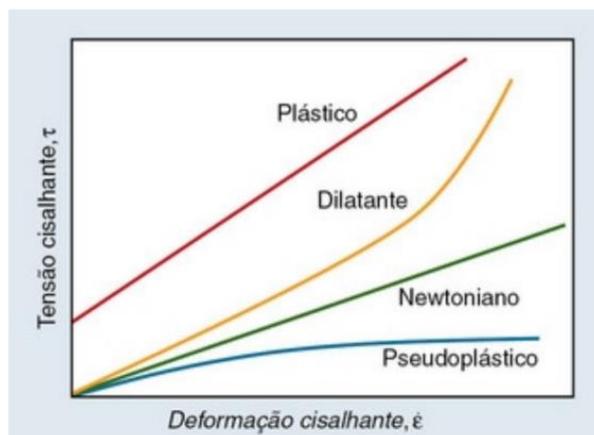


Figura 4.4. Tensão de corte versus deformação para fluidos exibindo diferentes tipos de comportamentos reológicos [92]

Os equipamentos usados para os estudos reológicos foram o reômetro Stress Tech, da Reologica, usando uma geometria de cone e prato, prato C25 1, Figura 4.5, e o reômetro Haake Mars, da Thermo Scientific, usando uma geometria de cone e prato C35 1, Figura 4.6.



Figura 4.5. Reômetro Stress Tech, da Reologica

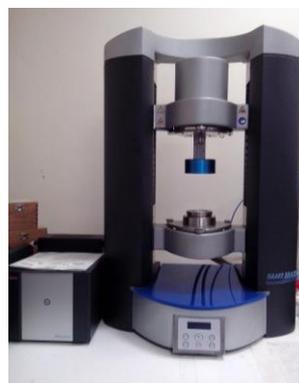


Figura 4.6. Reômetro Haake Mars, da Thermo Scientific

4.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier de refletância total atenuada

A espectroscopia de infravermelho envolve transições moleculares de estados vibracionais de baixa energia (4000 a 400 cm^{-1}). Como o número e o tipo de transições que a molécula experimenta estão relacionados com o número e o tipo de ligações que ela contém, através do espectro pode-se retirar informações que permitem identificar os grupos funcionais que constituem a amostra em estudo [94]. Nesta técnica, todos os comprimentos de onda são detetados e medidos em simultâneo. O uso do interferómetro é essencial para produzir padrões de interferência que contêm a informação espectral do infravermelho. Para se poder obter a potência radiante em função do comprimento de onda, o interferómetro modula o sinal da fonte de maneira que este possa ser decodificado por uma técnica matemática designada de transformada de Fourier [95]. A técnica de refletância total atenuada é muito utilizada quando se pretende obter espectros de infravermelho sem haver grande manipulação da amostra. Este método implica que haja reflexão do feixe de luz de infravermelho através de um sistema de espelhos para um cristal com um índice de refração elevado. Os cristais mais usados são de germânio, cloreto de prata e diamante, sendo que a superfície da amostra é colocada em contacto com a superfície deste cristal. Um feixe de luz de infravermelho que passa através de um prisma feito de um material com um elevado índice de refração sob o ângulo de reflexão total é totalmente refletida internamente. Se o material da amostra está em contacto com a superfície totalmente refletora do prisma, uma onda evanescente será atenuada em regiões do infravermelho e a intensidade desta onda decai exponencialmente com a distância a partir da superfície do cristal ATR. A fração de feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico a reflexão é completa. A radiação é refletida através do cristal, penetrando na amostra a cada reflexão, ao longo da superfície do cristal [96].

O equipamento usado para este estudo foi um espectrómetro Thermo Nicolet 380, com resolução de 2 cm^{-1} e 32 acumulações, acoplado com o acessório de ATR para colocar a amostra, Figura 4.7.



Figura 4.7. FTIR-ATR Thermo Nicolet 380

4.3.3. Ângulo de contacto

O ângulo de contacto é definido como o ângulo entre um plano tangente da gota de líquido e o plano que contém a superfície em que se encontra depositado o líquido. Assim sendo, este valor depende do equilíbrio termodinâmico de três sistemas: sólido, líquido e vapor. [97] A tensão superficial do sólido ($\gamma_{S/A}$) favorece a expansão do líquido enquanto a tensão interfacial sólido-líquido ($\gamma_{S/L}$) e a componente horizontal da tensão superficial do líquido ($\gamma_{L/A} \cos \Theta$) opõem-se à expansão, como ilustrado na Figura 4.8. Equacionando estas forças, obtêm-se a equação de Young: $\gamma_{S/A} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/A} \cos \Theta$, em que o ângulo Θ é o ângulo de contacto[24].

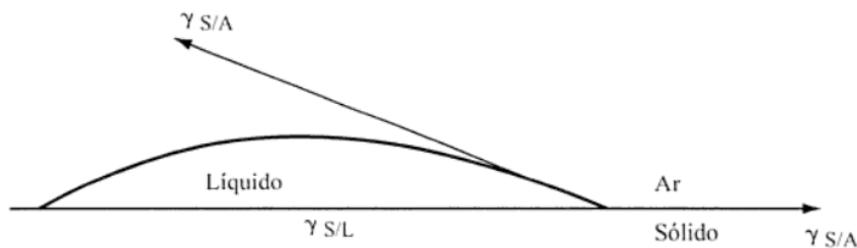


Figura 4.8. Equilíbrio entre as forças que atuam na gota de líquido sobre a superfície sólida [24]

O equipamento usado para a medição do ângulo de contacto foi OCA da Dataphysics, Figura 4.9. Este aparelho dispensa uma gota de água destilada através de uma seringa na superfície a analisar, sendo de seguida fotografada a gota em contacto com a superfície e usando um software adequado é determinado o ângulo de contacto médio. Valores baixos remetem-nos para superfícies hidrofílicas enquanto valores elevados significam que estamos perante uma superfície hidrofóbica. [86]

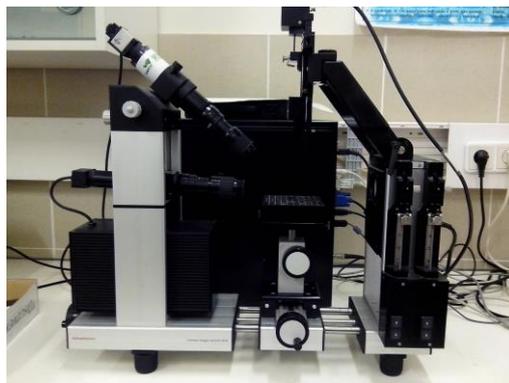


Figura 4.9. Equipamento para medição do ângulo de contacto – OCA Dataphysics

4.3.4. Espectroscopia UV/Vis

A espectroscopia de absorção molecular é bastante útil para identificação de grupos funcionais na molécula assim como para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos adsorventes. A região ultravioleta do espectro é considerada na faixa de 200 a 400 nm, enquanto a região do visível encontra-se entre 400 a 800 nm [98]. A absorção nestas regiões depende essencialmente do número e arranjo dos elétrons nas moléculas ou iões absorventes [99]. De salientar que cada espécie molecular é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação electromagnética. Este processo transfere energia para a molécula e resulta num decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente. A lei de Beer-Lambert diz-nos quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes (c) e da extensão do caminho sobre o qual ocorre absorção (b), sendo expressa pela equação: $A = abc$, em que a é a constante de proporcionalidade designada de absorvidade. A lei de Beer-Lambert também descreve a relação entre a intensidade de luz que incide na solução (I_0) e a intensidade da luz que sai da solução (I), através da expressão: $A = \log (I_0/I)$ [98]. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, ocorre um decréscimo na intensidade na proporção em que o analito é excitado.[95]

Neste estudo foi usado o espectrofotómetro Shimadzu UV-2450, Figura 4.10, usando células de quartzo para colocar a amostra.



Figura 4.10. Espectrofotómetro Shimadzu UV-2450

4.3.5 Microscopia Eletrónica de Varrimento

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for pequeno para tal. O SEM utiliza um feixe de electrões, sendo que estes, devido às suas cargas, podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos, sendo capazes de formar imagens. Com esta técnica é possível obter informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Com o

SEM é possível a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos, devido à sua alta resolução quando as amostras são observadas, sendo possível observar-se na gama de 2 a 5 nm quando se usam equipamentos comerciais e com resoluções menores a 1 nm quando se usam equipamentos de pesquisa avançada. Além disso, com esta técnica é possível obter uma aparência tridimensional da imagem das amostras, devido à grande profundidade de campo [100].

O princípio de funcionamento do SEM consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, geralmente usando um filamento de tungstênio aquecido, para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detetor a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. Através de um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra. O sinal da imagem resulta na interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detetor é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. O feixe de elétrons é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo, e posteriormente é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. O feixe interage com a amostra, produzindo elétrons e fótons que posteriormente são convertidos em sinal de vídeo.[100]

Neste trabalho as imagens de SEM foram obtidas utilizando um microscópio Eletrônico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X e Análise de Pedrões de Difração de Elétrons Retrodondidos: Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.

Bibliografia

1. disponível em <http://apcor.pt/artigo/o-que-e-cortica.htm>, última consulta: 2 de Maio de 2014.
2. disponível em <http://apcor.pt/artigo/271.htm>, última consulta: 3 de Maio de 2014.
3. Fortes, M.A., Rosa, M.E., e Pereira, H., *A cortiça*, 2004, Instituto Superior Técnico.
4. disponível em <http://apcor.pt/artigo/267.htm>, última consulta: 4 de Maio de 2014.
5. Oliveira, M.A. e Oliveira, L., *A cortiça*, 2000, Rio de Mouro: Corticeira Amorim.
6. Olivella, M.A., Fernandez, I., Cano, L., Jove, P., e Oliveras, A., *Role of Chemical Components of cork on Sorption of Aqueous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. International Journal of Environmental Research, 7 (2013) 225-234.
7. Cordeiro, N., Belgacem, N.M., Gandini, A., e Neto, C.P., *Cork suberin as a new source of chemicals: 2. Crystallinity, thermal and rheological properties*. Bioresource Technology, 63 (1998) 153-158.
8. Yuan, T.Q., Xu, F., e Sun, R.C., *Role of lignin in a biorefinery: separation characterization and valorization*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 88 (2013) 346-352.
9. Wang, T., Nolte, M.W., e Shanks, B.H., *Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical*. Green Chemistry, 16 (2014) 548-572.
10. *Manual Técnico Rolhas*, Apcor, Editor 2011.
11. disponível em <http://apcor.pt/artigo/236.htm>, última consulta: 9 de Maio de 2014.
12. disponível em <http://www.frankcork.com/3.swf>, última consulta: 10 de Maio de 2014.
13. disponível em <http://apcor.pt/artigo/rolhas-cortica.htm>, última consulta: 16 de Maio de 2014.
14. APCOR, *Kit técnico sobre rolhas de cortiça*, 2004.
15. Amorim & Irmãos, S.A., Rolha de inserção e remoção fácil para vinhos tranquilos, 2011, Portugal, Patente N°: 104894.
16. Amorim & Irmãos, S.A., Rolha vedante de remoção e reinserção manual, 2009, Portugal, Patente N°: 10482 A.
17. Peacock, A.J. e Calhoun, A., *Polymer Chemistry*. (2006).
18. Stevens, M.P., *Polymer chemistry—an introduction*, 1999, Oxford University Press, New York.
19. Sakaguchi, R.L. e Powers, J.M., *Craig's Materiais Dentários: Restauradores*, 2013, Elsevier Health Sciences Brazil.
20. Teegarden, D.M., *Polymer chemistry: introduction to an indispensable science*, 2004, NSTA Press.
21. Misra, G.S., *Introductory polymer chemistry*, 1993, New Age International.
22. Jounsson, B., Lindman, B., Holmberg, K., e Kronberg, B., *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 1998, John Wiley & Sons, Chichester.

23. Karlson, L., *Hydrophobically Modified Polymers Rheology and Molecular Associations*, in *Center for Chemistry & Chemical Engineering* 2002, Lund University.
24. Attwood, D., Florence, A.T., e ROTHSCCHILD, Z., *Princípios Físico-Químicos em Farmácia Vol. 4*, 2003, EDUSP.
25. Somasundaran, P., *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2006, Taylor & Francis.
26. Abdel-Bary, E., *Handbook of plastic films*, 2003, iSmithers Rapra Publishing.
27. Remington, J.P., Troy, D.B., e Beringer, P., *Remington: The science and practice of pharmacy*, 2006, Lippincott Williams & Wilkins.
28. Fler, G.J., *Polymers at interfaces*, 1993, Springer.
29. Knoll, W. e Advincula, R.C., *Functional polymer films*, 2012, John Wiley & Sons.
30. Robeson, L.M., *Polymer blends*. Hanser, Munich, (2007) 109-210.
31. Marrion, A., *The chemistry and physics of coatings*, 2004, Royal society of chemistry.
32. Sepe, M.P., *Thermal analysis of polymers*, 1997, iSmithers Rapra Publishing.
33. Seshan, K., *Handbook of Thin Film Deposition*, 2012, Elsevier Science.
34. Holme, I., *Advances in the science and technology of paints, inks and related coatings: 2006*. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 89 (2006) 343-363.
35. Liu, F. e Urban, M.W., *Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers*. Progress in Polymer Science, 35 (2010) 3-23.
36. Banerjee, I., Pangule, R.C., e Kane, R.S., *Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms*. Adv Mater, 23 (2011) 690-718.
37. Jafari, R., Asadollahi, S., e Farzaneh, M., *Applications of Plasma Technology in Development of Superhydrophobic Surfaces*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 33 (2013) 177-200.
38. Freitag, W. e Stoye, D., *Paints, Coatings and Solvents*, 2008, Wiley.
39. Brock, T., Groteklaes, M., e Mischke, P., *European Coatings Handbook*, 2000, Vincentz.
40. disponível em <http://apcor.pt/artigo/243.htm>, última consulta: 23 de Maio de 2014.
41. Amorim & Irmãos, S.A., Processo de aplicação de revestimento polimérico em rolas de cortiça, 2012, Portugal, Patente Nº: 105500.
42. disponível em <http://www.docstoc.com/docs/136758249/HACCP>, última consulta: 24 de Maio de 2014.
43. disponível em <http://www.chemistrydaily.com/chemistry/Paraffin>, última consulta: 31 de Maio de 2014.
44. Golemanov, K., Tcholakova, S., Denkov, N.D., e Gurkov, T., *Selection of surfactants for stable paraffin-in-water dispersions, undergoing solid-liquid transition of the dispersed particles*. Langmuir, 22 (2006) 3560-9.
45. AG, W.C., *Soluções para a tecnologia de média e alta tensão*, 2012.
46. Jerschow, P., *Silicone Elastomers*, 2002, iSmithers Rapra Publishing.

47. Alexandridis, P. e Lindman, B., *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, 2000, Elsevier Science.
48. Gowariker, V.R., Viswanathan, N.V., e Sreedhar, J., *Polymer Science*, 1986, Wiley.
49. disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/323667?lang=pt®ion=PT>, última consulta: 18 de Julho de 2014.
50. Kadajji, V.G. e Betageri, G.V., *Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications*. *Polymers*, 3 (2011) 1972-2009.
51. Board, N., *Detailed Project Profiles On Chemical Industries (Vol II) (2nd Revised Edition)*, 2012,
52. Chieng, Y.Y. e Chen, S.B., *Interaction between poly(acrylic acid) and phospholipid vesicles: effect of pH, concentration, and molecular weight*. *J Phys Chem B*, 114 (2010) 4828-35.
53. disponível em <http://www.innovadex.com/pt/eu/PersonalCare/Detail/804/79731/Rheocare-TTA>, última consulta: 6 de Julho de 2014.
54. Tingaut, P., Zimmermann, T., e Sebe, G., *Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials*. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 20105-20111.
55. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., e Bohn, A., *Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44 (2005) 3358-3393.
56. Siqueira, G., Bras, J., e Dufresne, A., *Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications*. *Polymers*, 2 (2010) 728-765.
57. Kim, S.H., Lee, C.M., e Kafle, K., *Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30 (2013) 2127-2141.
58. Cranston, E.D. e Gray, D.G., *Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose*. *Biomacromolecules*, 7 (2006) 2522-2530.
59. Miao, C.W. e Hamad, W.Y., *Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review*. *Cellulose*, 20 (2013) 2221-2262.
60. Alger, M.S.M., *Polymer Science Dictionary*, 1997, Chapman & Hall.
61. Salamone, J.C., *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*, 1998, Taylor & Francis.
62. LaPorte, R.J., *Hydrophilic Polymer Coatings for Medical Devices*, 1997, Taylor & Francis.
63. da Costa, M.M., Colodette, J.L., Gomide, J.L., e Foelkel, C.E.B., *AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO POTENCIAL DE QUATRO MADEIRAS DE EUCALIPTO NA PRODUÇÃO DE POLPA SOLÚVEL BRANQUEADA PELA SEQUÊNCIA OA (ZQ) P'*. *Revista Arvore*, 21 (1997) 385.
64. Silva, S.M.C., Pinto, F.V., Antunes, F.E., Miguel, M.G., Sousa, J.J.S., e Pais, A.A.C.C., *Aggregation and gelation in hydroxypropylmethyl cellulose aqueous solutions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327 (2008) 333-340.

65. Lopes, C.M., Lobo, J.M.S., e Costa, P., *Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos*. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, 41 (2005) 143-154.
66. *Hydrocolloid Applications: Gum Technology in the Food and Other Industries*, 1997, Springer US.
67. *Purified Carboxymethylcellulose from Finland, Mexico, Netherlands, and Sweden*, DIANE Publishing.
68. Ballarin, B., Galli, S., Mogavero, F., e Morigi, M., *Effect of cationic charge and hydrophobic index of cellulose-based polymers on the semipermanent dyestuff process for hair*. Int J Cosmet Sci, 33 (2011) 228-33.
69. Baran, R. e Maibach, H.I., *Textbook of Cosmetic Dermatology*, 1998, Taylor & Francis.
70. DOW, *SoftCAT SK. Polímeros de Condicionamento*, 2012.
71. DOW, *SoftCAT SL. Polímeros de Condicionamento.*, 2012.
72. Janegitz, B.C., Lourenção, B.C., Lupetti, K.O., e Fatibello-Filho, O., *Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias*. Química Nova, 30 (2007) 879-884.
73. Tagliari, M.P., Granada, A., Kuminek, G., Stulzer, H.K., e Silva, M.A.S., *Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para determinação de ácido glicirrízico, ácido salicílico e cafeína em nanopartículas de quitosana e alginato*. Química Nova, 35 (2012) 1228-1232.
74. Souza, K.V.d., Peralta-Zamora, P., e Zawadzki, S.F., *Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton*. Química Nova, 31 (2008) 1145-1149.
75. Garcia-Cruz, C.H., Foggetti, U., e Silva, A.N.d., *Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção*. Química Nova, 31 (2008) 1800-1806.
76. Magrini, A., *Impactos ambientais causados pelos plásticos: uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos*, 2012, e-papers.
77. Nery, T.B.R., Brandão, L.V., Esperidião, M.C.A., e Druzian, J.I., *Biossíntese de goma xantana a partir da fermentação de soro de leite: rendimento e viscosidade*. Química Nova, 31 (2008) 1937-1941.
78. Zhou, X., Xiao, H., Feng, J., Zhang, C., e Jiang, Y., *Preparation and thermal properties of paraffin/porous silica ceramic composite*. Composites Science and Technology, 69 (2009) 1246-1249.
79. Lee, J., Kim, J., Kim, H., Bae, Y.M., Lee, K.H., e Cho, H.J., *Effect of thermal treatment on the chemical resistance of polydimethylsiloxane for microfluidic devices*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 23 (2013) 7.
80. Ortega-Fernandez, C., Gonzalez-Adrados, J.R., Garcia-Vallejo, M.C., Calvo-Haro, R., e Caceres-Esteban, M.J., *Characterization of surface treatments of cork stoppers by FTIR-ATR*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54 (2006) 4932-4936.
81. Pereira, H., *Cork: Biology, Production and Uses: Biology, Production and Uses*, 2011, Elsevier Science.
82. Miranda, I., Gominho, J., e Pereira, H., *Cellular structure and chemical composition of cork from the Chinese cork oak (Quercus variabilis)*. Journal of Wood Science, 59 (2013) 1-9.

83. Kline, L.M., Hayes, D.G., Womac, A.R., e Labbe, N., *SIMPLIFIED DETERMINATION OF LIGNIN CONTENT IN HARD AND SOFT WOODS VIA UV-SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF BIOMASS DISSOLVED IN IONIC LIQUIDS*. *Bioresources*, 5 (2010) 1366-1383.
84. Ferreira, R., Garcia, H., Sousa, A.F., Petkovic, M., Lamosa, P., Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Rebelo, L.P.N., e Pereira, C.S., *Suberin isolation from cork using ionic liquids: characterisation of ensuing products*. *New Journal of Chemistry*, 36 (2012) 2014-2024.
85. Gonzalez-Gaitano, G. e Ferrer, M.A.C., *Definition of QC Parameters for the Practical Use of FTIR-ATR Spectroscopy in the Analysis of Surface Treatment of Cork Stoppers*. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 33 (2013) 217-233.
86. Mittal, K.L., *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, 2009, Taylor & Francis.
87. Cai, J., Kimura, S., Wada, M., Kuga, S., e Zhang, L., *Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution*. *ChemSusChem*, 1 (2008) 149-54.
88. Goddard, E.D. e Gruber, J.V., *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*, 1999, Taylor & Francis.
89. Huisinga Lisa, R. e Lochhead Robert, Y., *Investigation of the Structure of Polyelectrolyte-Based Complex Coacervates and the Effects of Electrolyte Order of Addition*, en *Cosmetic Nanotechnology* 2007, American Chemical Society. p. 97-122.
90. disponível em <http://www.innovadex.com/pt/eu/Coatings/Detail/1780/65142/Polidisp-DV>, última consulta: 20 de Julho de 2014.
91. Harris, D.C., *Análise química quantitativa*, 2008, LTC.
92. Anusavice, K.J., *Phillips Materiais Dentários*, 2013, Elsevier Health Sciences Brazil.
93. Massey, B.S., *Mecânica dos fluidos*, 2002, Fundação Calouste Gulbenkian.
94. Tozetto, A., Demiate, I.M., e Nagata, N., *Análise exploratória de adoçantes de mesa via espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise por componentes principais (ACP)*. *Food Science and Technology (Campinas)*, 27 (2007) 723-728.
95. Skoog, D.A., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 2004, Thomson-Brooks/Cole.
96. Jung, G., *Combinatorial Chemistry: Synthesis, Analysis, Screening*, 2008, Wiley.
97. Shaw, D.J., *Introdução a química dos colóides e de superfícies*, 1975, E. Blücher.
98. Anderson, R.J., Bendell, D.J., Groundwater, P.W., e Chemistry, R.S.o., *Organic Spectroscopic Analysis*, 2004, Royal Society of Chemistry.
99. Silverstein, R.M., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 2007, LTC.
100. Berenice Anina Dedavid, C.I.G.G.M., *Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*, Edipucrs.