



I Análise crítica ao controlo de qualidade e estabilidade de Aglomerantes à base de poliuretano.

II Desenvolvimento e investigação de um aglomerante à base de Polifenóis de Origem Vegetal para produção de rolhas aglomeradas.

Desenvolvimento e Síntese:
Cláudio Manuel Teixeira Vilela

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em:
Engenharia Química

Orientadores: Prof. João Carlos Moura Bordado e
Eng^a José Santos Pereira

Júri:
Presidente: Prof. Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves
Orientador: Eng. José Santos Pereira
Vogais: Prof^a. Ana Paula Duarte, Prof^a e Ana Paula Vieira Soares Dias

Abril de 2015.

Agradecimentos

A finalidade académica, baseia-se num trabalho individual, embora existam contributos que directamente ou indirectamente, ajudaram na realização desta dissertação e por isso devem ser realçados.

Por esse motivo o presente trabalho não seria possível sem o apoio e colaboração de vários intervenientes, aos quais não poderia deixar de dirigir uma palavra de agradecimento.

Em primeiro lugar à entidade FabriRes e todos os seus colaboradores não só pela experiência técnica e profissional que adquiri durante os meses de estágio, mas também pela amizade construída com todos os trabalhadores.

Aos meus orientadores Prof. Dr. João Bordado e Eng.º Santos Pereira pelo apoio prestado e sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

Ao Eng. Miguel Santos Pereira e Eng. José Santos Pereira pelas suas dicas e críticas construtivas em relação ao trabalho desenvolvido.

Ao Eng. Miguel Santos Pereira, Eng. Orlando Marques e novamente ao Eng. José Santos Pereira pelos seus conselhos de vida que para além de contribuírem para o meu desempenho neste trabalho, irão ser muito úteis na minha vida profissional.

À Inês Saiote que me ajudou na elaboração técnica de alguns ensaios, e ao Jorge de Carvalho, engenheiro ambiental que me auxiliou e apoiou em todos os momentos do meu trabalho.

E a todos os colaboradores da FabriRes – Produtos Químicos SA., pela amizade, pelas dúvidas esclarecidas e pela atenção que sempre me deram.

Queria por fim deixar um especial agradecimento, aos meus pais e namorada que sempre me apoiaram e incentivaram em alturas de desmotivação, dando-me forças e alento para este período difícil de qualquer percurso académico.

Resumo

O trabalho efetuado dividiu-se em duas componentes em que numa primeira fase, se efetuou uma análise crítica e melhoria do controlo de qualidade da FabriRes (empresa), e numa segunda parte a investigação e desenvolvimento de uma cola “natural” á base de extratos vegetais tânicos para aglomerado de cortiça.

Após uma introdução á química dos poliuretanos, analisou-se a estabilidade dos três maiores produtos Fabricol AG produzidos na citada empresa, bem como possíveis problemas causadores de produções não conformes, recorrendo a diagramas causa-efeito, gráficos de controlo, e análise de tendências.

Desenvolveram-se modelos matemáticos com base num sistema previsional que permitam melhorar a “performance” do controlo da viscosidade, calculando a energia de ativação viscosa, através de uma modelação do tipo Arrhenius

Após a observação de resultados procedeu-se, uma análise crítica, indicando potenciais formas de melhoria do sistema de controlo, nomeadamente ajustando os testes e análises a matérias-primas, e ao produto acabado.

A parte de investigação teve como objetivo o desenvolvimento um aglomerante natural, mono-componente, e termo-endurecido, para a produção de rolhas de cortiça aglomeradas. Testes efetuados demonstraram o bom comportamento da gelatina e da polietilenimina como agentes reticulantes, dos extratos tânicos.

Conseguiu-se sintetizar um adesivo com cerca de 40% a 48%, de matéria adesiva, um teor em sólidos entre os 50% a 60%, e uma viscosidade entre os 500 cP e os 5000 cP, parâmetros definidos para este tipo de aglomerante.

Palavras-chave: Controlo de qualidade, Poliuretanos, Aglomerante Natural, Taninos, Hexamina Polietilenimina, Gelatina.

Abstract

This work has been divided into two big parts, being the first a critical analysis and the improvement of the quality control of the FabriRes Company, and in a second part, the research and development of a "natural" glue composed of vegetable tannic extracts.

After a small introduction of polyurethane chemistry, we analyzed the stability of the three major products Fabricol AG produced by the Company with a trade mark Fabricol AG.

We analyzed potential problems generating non-compliant production, using cause-effect diagrams, control charts, and trend analysis.

Mathematical models have been developed based on a forward system to improve the 'performance' of the viscosity control, calculating the viscous activation energy through a modulation type Arrhenius

After observation of the results, has been performed a critical analysis, indicating potential methods to improve the control system, adjusting the tests and analysis to raw materials and finished products.

In investigation stage, we developed a natural binder, one-component, thermo-cured, to produce agglomerate cork stoppers. Tests carried out have shown good behavior of gelatin and polyethylenimine as crosslinking agents.

It has been possible to synthesize an adhesive with 40% to 48% of adhesive material, a solids content between 50% to 60%, and a viscosity between 500 cP and 4000 cP, whose were, in principle, the main "goals" to be achieved.

Key words: Quality control, Polyurethane, Natural Binder, Tannins, Hexamine, Polyethylenimine, Gelatin.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Lista de símbolos e abreviaturas	xii
I	1
1. Introdução à Empresa.	1
2. Química dos Poliuretanos.	2
2.1 Reação de polimerização.	3
2.2. Reatividade dos Isocianatos.	4
2.3. Reatividade.	6
3. Produtos Fabricol AG e respetivos métodos de caracterização.	8
4. Controlo de Qualidade.	9
4.1 Gráficos de controlo.	10
4.2. Diagrama Causa-efeito.	12
4.3 Análises de tendências.	13
4.4 Ajustes no processo.	16
4.5 Variação das viscosidades com a temperatura para os produtos Fabricol AG 210, AG 201 e AG 202.	17
4.6 Análises relativas ao controlo de qualidade.	20
Conclusões	25
II	28
1. Introdução á investigação.	28
1.1 Produção de rolhas de cortiça.	29
1.1.1 Rolhas Aglomeradas.	29
1.1.2 Rolhas naturais.	30
2. Introdução aos taninos.	32
2.1 Processo de extração de taninos.	32
2.2 Aplicações e mercado.	33
2.3 Mercado alvo.	34

3. A estrutura dos taninos.	36
3.1 Taninos hidrolisáveis.	36
3.2 Taninos condensados do tipo flavonóides.	38
3.3 Reação de policondensação.	39
3.4 Agente de Reticulação	40
3.5 Sulfitação, Hidrólise ácida e básica dos taninos	46
4. Método de desenvolvimento da cola á base de extratos tânicos	49
4.1 Objetivos	49
4.2. Testes experimentais e equipamentos.	50
4.3. Matérias-primas e cálculos estequiométricos.	50
5. Processo de síntese dos Adesivos e resultados	57
5.1 Parâmetros relativos á fabricação de rolhas de aglomerados por moldagem.	57
5.2 Ensaio de Torção.	59
5.3 Estabilidade	61
6. Considerações finais.	64
7. Investigação e desenvolvimentos futuros.	66
Referências Bibliográficas	69
Anexo I	73
I.A	73
I.B	77
I.D	82
Anexo II	84

Índice de tabelas

Tabela 1- Velocidade relativa de reações (*não catalisadas a 25°C) típicas dos isocianatos.....	7
Tabela 2- Especificações dos produtos Fabricol AG.	11
Tabela 3- Dados relativos ao controlo dos parâmetros Viscosidade e teor em NCO (%), com o tempo de armazenagem do produto Fabricol AG 210, os índices i (referente ao valor dos boletins de análise), e f (referente ao valor ao final do tempo de armazenagem).	14
Tabela 4- Valores da energia de ativação viscosa para cada lote e viscosidade com a temperatura a tender para infinito, para o produto Fabricol AG 210.	19
Tabela 5- Constantes do polinómio.....	20
Tabela 6- Testes de controlo aos Isocianatos, segundo o método de análise ASTM.	21
Tabela 7- Testes de controlo aos Polióis, segundo o método de análise ASTM.....	22
Tabela 8- Testes de controlo ao produto acabado segundo o método de análise ASTM.	23
Tabela 9- Tabela resumo de testes de controlo.....	24
Tabela 10- Constituição dos extratos tânicos vegetais mais utilizados ⁶¹	32
Tabela 11- Propriedades físico-químicas dos extratos tânicos.....	50
Tabela 12- Propriedades físico-químicas da água destilada.	51
Tabela 13- Propriedades físico-químicas do dietilenoglicol.	51
Tabela 14- Propriedades físico-químicas da polietilenimina.....	52
Tabela 15- Propriedades físico-químicas da gelatina.	53
Tabela 16- Propriedades físico-químicas da hexamina.	53
Tabela 17- Propriedades físico-químicas do metanol.....	54
Tabela 18- Propriedades físico-químicas do sulfito de sódio.....	55
Tabela 19- Propriedades físico-químicas do Hidróxido de Sódio.	56
Tabela 20- Razões mássicas estequiométricas em função da quantidade de taninos usados na formulação.....	57
Tabela 21-Produção laboratorial de várias rolhas com diferentes quantidades de catalisador, e de cola, para uma quantidade de 7-8 g de granulado em cada rolha.	58
Tabela 22- Tabela comparativa das características das rolhas fabricadas em laboratório, (D= diâmetro, L=cumprimento).	60
Tabela 35- Dados relativos ao controlo dos parâmetros Viscosidade e teor em NCO (%), com o tempo de armazenagem do produto Fabricol AG 201, os índices i (referente ao valor dos boletins de análise), e f (referente ao valor ao final do tempo de armazenagem).	74
Tabela 36 -Dados relativos ao controlo dos parâmetros Viscosidade e teor em NCO (%), com o tempo de armazenagem do produto Fabricol AG 202, os índices i (referente ao valor dos boletins de análise), e f (referente ao valor ao final do tempo de armazenagem).	76
Tabela 37- Variação da viscosidade com a temperatura para diferentes lotes de fabrico do produto Fabricol AG 210.....	77
Tabela 38- Variação da viscosidade com a temperatura para diferentes lotes de fabrico do produto Fabricol AG 201.....	78
Tabela 39- Valores da energia de ativação viscosa para cada lote e viscosidade com a temperatura a tender para infinito, para o produto Fabricol AG 201.	79
Tabela 40- Variação da viscosidade com a temperatura para diferentes lotes de fabrico do produto Fabricol AG 202.....	80

Tabela 41- Valores da energia de ativação viscosa para cada lote e viscosidade com a temperatura a tender para infinito, para o produto Fabricol AG 202. 81

Índice de figuras

Figura 1- Ligações uretano de um poliuretano.....	2
Figura 2- Reação de polimerização isocianatos com o etileno glicol.	2
Figura 3- Molécula de Polietileno glicol.....	2
Figura 4- Formulas químicas dos diferentes isómeros de MDI e TDI.....	3
Figura 5- Reação de cura de adesivos á base de poliuretanos.....	4
Figura 6- Estruturas de ressonância do grupamento isocianato.....	4
Figura 7- Estrutura química de um Poliól.....	5
Figura 8- Reações de isocianatos com ácidos.....	6
Figura 9- Produção de adesivos de aglomerados relativa ao ano de 2014, perfazendo um total anual de 1592 toneladas.	9
Figura 10- Gráfico de controlo relativo á viscosidade e NCO para o AG 210 relativo ao ano de 2014.	11
Figura 11- Gráfico de controlo relativo á densidade e teor em sólidos para o AG 210 relativo ao ano de 2014.....	11
Figura 12- Diagrama de causa efeito do processo produtivo	12
Figura 13- Variação do Teor em grupos NCO livres no adesivo para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 210.....	14
Figura 14- Variação da viscosidade (cP) para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 210.....	14
Figura 15- Viscosidade correspondente ao valor do boletim de análise (Viscosidade inicial), e Viscosidade correspondente ao tempo em dias de armazenagem (Viscosidade final), para o produto Fabricol AG 210.....	15
Figura 16- Efeito da temperatura sobre a viscosidade para diferentes teores em NCO (%) livres na cola e diferentes lotes de fabrico (Fabricol AG 210).	19
Figura 17- Modelação por uma relação do tipo Arrhenius (eq.2), com as respetivas equações das retas, para o produto Fabricol AG 210.	19
Figura 18- Gráfico tridimensional, da viscosidade, em função da temperatura e dos grupos NCO livres no adesivo.	20
Figura 19- Pranchas de cortiça.	29
Figura 20- Rolha técnica, a) discos; b) corpo, e rolha aglomerada.	30
Figura 21- Rolha natural.....	31
Figura 22- Algumas unidades dos taninos hidrolisáveis ^{18 19}	36
Figura 23- Estrutura química de taninos hidrolisáveis.	37
Figura 24- Estrutura química dos galotaninos.....	37
Figura 25- Estrutura química dos elagitaninos.....	37
Figura 26- Unidade flavonóide.	38
Figura 27- Nomenclatura dos monómeros de flan-3-óis e dos polímeros correspondentes.	38
Figura 28- Estrutura de uma unidade Galotequetina, constituída por um padrão de condensação linear por ligações C4-C8.....	39
Figura 29- Mecanismo reacional da síntese de uma resina fenol-formaldeído.	40
Figura 30- Reação de condensação de formaldeído e resorcinol.	41
Figura 31- Reação de formação da base imino-metileno em meio básico, e posterior polimerização.	42

Figura 32- Centros nucleófilos, e reações das unidades flavonoides com hexamina ou formaldeído.	42
Figura 33- Reação de formação e degradação térmica da hexamina seguida da reação de formação de um hemiacetal.	42
Figura 34- Reação peptídica entre as unidades flavonóides e um grupo amino, seguida por policondensação.	44
Figura 35- Estruturas representativas dos taninos condensados e da polietilenimina ³⁰ .	44
Figura 36- Caracterização DSC dos taninos e da PEI (Mw= 10 000), (rácio mássico 1:1 g/g); (---) Primeiro teste e (—) segundo teste 30.	45
Figura 37- Algumas reações possíveis entre a PEI e os taninos condensáveis ³⁰ .	45
Figura 38- Reação de sulfitação dos taninos condensados.	46
Figura 39- Mecanismo da hidrólise alcalina dos taninos.	47
Figura 40- Mecanismo de hidrólise ácida dos taninos.	47
Figura 41- Fluxograma do método de trabalho.	49
Figura 42- Estrutura química da polietilenimina linear a); ramificada b).	52
Figura 43- reação de decomposição da hexamina.	53
Figura 44- Prensa utilizada para a produção de rolhas aglomeradas em laboratório.	58
Figura 49- Efeito da aplicação de um momento torsor, a) no cilindro; b) relação momento torsor e ângulo.	60
Figura 46-Ensaio de torção: a) torsor; b) início do ensaio; c) momento de rutura; d) final do ensaio.	61
Figura 47-Análise de estabilidade da cola até ao limite máximo de viscosidade definido.	62
Figura 48- Análise de estabilidade até ao ponto de gelificação do adesivo.	62
Figura 53- Reação de carbonatação com substituição de um grupo hidroxilo por um grupo carbonilo.	67
Figura 50- Reação de aminação com a adição da hexametilendiamina.	67
Figura 51- Reação de carbonatação dos grupos amina terminais da hexametilendiamina.	67
Figura 52- Reação de carbonatação do grupo hidroxila e subsequente aminação.	67
Figura 53- Processo de polimerização das unidades flavonóides.	68
Figura 58- Variação do Teor em grupos NCO livres na cola para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 201.	73
Figura 59- Variação da viscosidade (cP) para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 201.	73
Figura 60- Viscosidade correspondente ao valor do boletim de análise (Viscosidade inicial), e Viscosidade correspondente ao tempo em dias de armazenagem (Viscosidade final), para o produto Fabricol AG 201.	74
Figura 61- Variação do Teor em grupos NCO livres na cola para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 202.	75
Figura 62- Variação da viscosidade (cP) para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 201.	75
Figura 63- Viscosidade correspondente ao valor do boletim de análise (Viscosidade inicial), e Viscosidade correspondente ao tempo em dias de armazenagem (Viscosidade final), para o produto Fabricol AG 202.	76
Figura 64- Efeito da temperatura sobre a viscosidade para diferentes teores em NCO (%) livres na cola e diferentes lotes de fabrico (Fabricol AG 201).	79
Figura 65- Modelação por uma relação do tipo Arrhenius (eq.2), com as respetivas equações da retas, para o produto Fabricol AG 201	79

Figura 66- Efeito da temperatura sobre a viscosidade para diferentes teores em NCO (%) livres na cola e diferentes lotes de fabrico (Fabricol AG 202).	80
Figura 67- Modelação por uma relação do tipo Arrhenius (eq. 2), com as respetivas equações das retas, para o produto Fabricol AG 202.	81
Figura 68- Gráfico de controlo, da viscosidade e NCO para o AG 202 relativo ao ano de 2014.	82
Figura 69- Gráfico de controlo, densidade e teor em sólidos para o AG 202 relativo ao ano de 2014.	82
Figura 70- Gráfico de controlo, da viscosidade e NCO para o AG 201 relativo ao ano de 2014.	83
Figura 71- Gráfico de controlo, densidade e teor em sólidos para o AG 201 relativo ao ano de 2014.	83

Índice equações

Equação 1- Relação entre a viscosidade e a temperatura do tipo Arrhenius.....	18
Equação 2- Linearização da equação 1.....	18
Equação 3- Razão mássica estequiométrica entre taninos e hexamina.	54
Equação 4- Razão mássica estequiométrica de metanol em função da hexamina	55
Equação 5- Razão mássica estequiométrica de metanol em função dos taninos.....	55
Equação 6-Razão mássica estequiométrica entre a quantidade de sulfitos e o teor em extratos tânicos.	55
Equação 8- Tensão máxima, em função do momento torsor e do diâmetro da rolha.....	59
Equação 9- Ângulo máximo, em função do comprimento da rolha do diâmetro e do ângulo de deformação.....	60

Lista de símbolos e abreviaturas

MDI- metileno difenil di-isocianato

TDI- di-isocianato de tolueno

DABCO- trietilenodiamina

DBTL- dibutil-estanho dilaurato

PEI- Polietilenimina linear.

DEG- Dietilenoglicol

DMC- Carbonato de dimetilo

GIT- gest in time

E_a - Energia de activação viscosa (KJ/mol)

η_{∞} - Viscosidade quando a temperatura tende para infinito (cP).

η - Viscosidade (cP).

m_H - Massa de hexamina (g)

m_T - Massa de extratos tânicos (g)

m_m - Massa de metanol (g)

m_s - Massa de sulfitos (g)

M_H - Massa molar de hexamina (g/mol)

M_T - Massa molar de uma unidade flavonóide (g/mol)

M_m - Massa molar do metanol (g/mol)

M_s - Massa molar dos sulfitos (g/mol)

z - Fracção de matéria tanante presente nos extratos tânicos

fF - Funcionalidade do formaldeído (metanal)

fT - Funcionalidade dos taninos

R_H - Razão mássica de hexamina em função da quantidade de taninos

R_m - Razão mássica de metanol em função da quantidade de taninos.

R_s - Razão mássica de sulfitos em função da quantidade de taninos.

M_t - Momento torsor (N.m)

θ_{max} - Angulo máximo (°)

θ - Angulo de distorção (°)

L - Comprimento da rolha (m)

D - Diâmetro da rolha (m)

I

1. Introdução à Empresa.

A FabriRes – Produtos Químicos, S.A. é uma empresa que se dedica à produção de colas inócuas e emulsões à base de poliuretanos, que são aplicadas nas indústrias da cortiça, da construção civil e da madeira.

Esta iniciou a sua actividade no ano de 2006, sendo que a capacidade de produção instalada ronda as 18 toneladas, o que se traduz num volume anual de produção de cerca de 2200 toneladas de produto acabado. A maior parte da sua produção abastece o mercado nacional, sendo que 30% corresponde ao volume de exportação.

A FabriRes caracteriza-se por ser uma empresa com um espírito jovem e inovador. Aposta fortemente na investigação e desenvolvimento tecnológico, promovendo o surgimento de ideias criativas e ousadas. Procura igualmente satisfazer as necessidades dos clientes, através de produtos customizados e do constante acompanhamento técnico dos processos de fabrico.

Desta forma efetuou-se uma introdução teórica á química dos poliuretanos, com o objetivo de aprofundar os conhecimentos químicos e tecnológicos relacionados com a produção dos produtos fabricados pela empresa.

2. Química dos Poliuretanos.

Os poliuretanos constituem a família de polímeros mais versáteis que existe. Possuem aplicações em várias indústrias, nomeadamente: espumas flexíveis, semi-rígidas e rígidas; elastómeros como tintas, adesivos e poliuretanos termoplásticos. O nome poliuretano deriva das suas “espinhas dorsais”, que têm por base uma ligação de uretano como demonstra a figura 1 ^{5,7}:

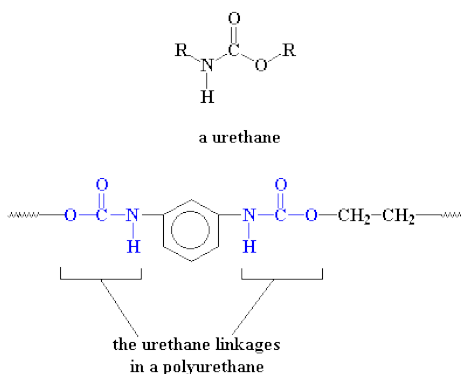


Figura 1- Ligações uretano de um poliuretano.

Os poliuretanos resultam da reação de isocianatos com di-álcoois (poliadição), como o etileno-glicol (figura 2), ou com outros poliglicóis de variados pesos moleculares, como é o caso do polipropilenoglicol, e do polietilenoglicol (figura 3) ^{2,60}.

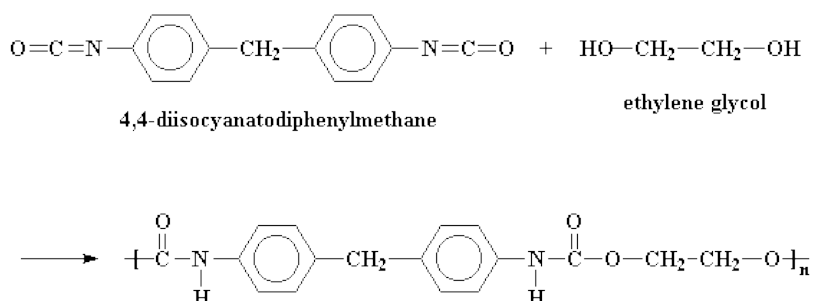


Figura 2- Reação de polimerização isocianatos com o etileno glicol.

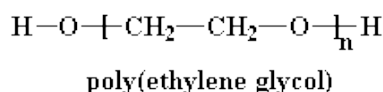
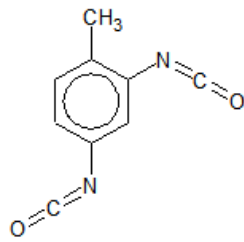


Figura 3- Molécula de Polietileno glicol.

Os isocianatos mais utilizados são os diisocianatos aromáticos, e entre eles o di-isocianato de tolueno (TDI) e metileno difenil di-socianato, (MDI). Ambos apresentam grupos NCO que reagem com compostos que possuam átomos de hidrogênio ativos, como por exemplo os Polióis e a água.

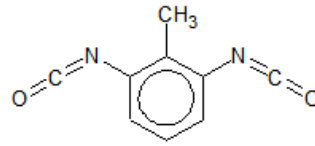
O TDI e MDI são, geralmente, menos dispendiosos e mais reativos do que outros isocianatos, e são estes que compõem a generalidade das colas da empresa ^{1,2,3,5,7}.

2,4-Tolueno Diisocianato (TDI):



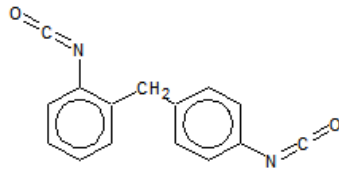
Ponto de ebulição: 121°C
Ponto de fusão: 18,2°C

2,6-Tolueno Diisocianato (TDI):



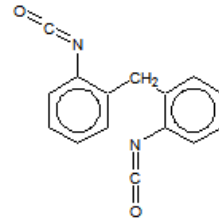
Ponto de ebulição: 124°C
Ponto de fusão: 21,8°C

2,4'-Difenilmetano Diisocianato (MDI):



Ponto de ebulição: 154°C
Ponto de fusão: 46,5°C

2,2'-Difenilmetano Diisocianato (MDI):



Ponto de ebulição: 145°C
Ponto de fusão: 34,5°C

Figura 4- Formulas químicas dos diferentes isómeros de MDI e TDI.

2.1 Reação de polimerização.

A reação de polimerização baseia-se na formação de ligações uretano $-RNHCOOR'$ -, por poliadição entre isocianatos e Polióis, e é catalisada por aminas terciárias, como o DABCO, e outros compostos metálicos, tais como dibutil-estanho dilaurato (DBTL) ou octanoato de estanho.

Numa resina poliuretânica, dá-se uma reação de pré-polimerização de isocianatos com poliól, com gradual aumento da sua massa molecular. Forma-se um pré-polímero, no qual é deixada uma percentagem de isocianato livre, para que o produto se mantenha em estado líquido e que participará posteriormente na reação final.

A mudança do estado líquido do pré-polímero, para o estado sólido, com completa polimerização, é chamada de cura ou reação de cura. Nesta fase ocorrem os fenómenos de propagação, extensão e ramificação da estrutura molecular do polímero, com um elevado grau de conversão final. A formação de uma elevada estrutura polimérica provoca baixas mobilidades moleculares, originando-se assim uma espuma rígida de poliuretano.

No processo de gelificação do pré-polímero, dão-se as reações de isocianato com polióis e/ou com água. Nesta fase dá-se um elevado aumento da viscosidade de acordo com o avanço da reação de polimerização, ocorre então a formação de um gás no seio da mistura reacional, que provoca um aumento do volume e origina domínios rígidos na estrutura tridimensional do polímero. O pré-polímero no final desta fase apresenta uma textura em forma de gel, com elevado poder de agregação ao substrato⁶.

Produtos mais macios ou mais rígidos surgem com o uso de polióis polifuncionais, através da criação de estruturas tridimensionais mais ou menos complexas. Pode-se obter uma espuma mais

rígida, alterando as condições reacionais, nomeadamente a temperatura. Isto também é possível recorrendo a catalisadores de trimerização, que geram estruturas cíclicas no interior da matriz da espuma (anel isocianurato), aumentando assim o grau de ramificação do poliuretano.

A transformação do poliuretano em espuma requer a formação de um gás ao mesmo tempo que a polimerização de uretano ocorre (gelificação). O dióxido de carbono é gerado pela reação de isocianato com água (processo químico), ou por evaporação dos líquidos voláteis, que adicionados à mistura reacional não participam nas reações de polimerização (processo físico). Estes líquidos com baixo ponto de ebulição apresentam teores em fluor, e hidrocarbonetos leves, como o trichlorofluorometano e o n-pentano.

O equilíbrio entre os períodos de gelificação e de cura é sensível aos parâmetros de funcionamento da resina (concentrações de água e catalisador).

No processo de produção das rolas aglomeradas a cortiça usada é humidificada, por forma a acelerar o processo de cura.

A gelificação, envolve a reação da água com um isocianato formando em primeiro lugar um ácido carbâmico instável, que, em seguida se decompõe em dióxido de carbono e uma amina. A amina reage com isocianato para dar mais uma ureia substituída⁶⁰.

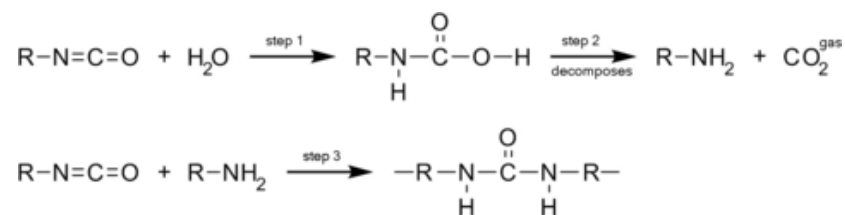


Figura 5- Reação de cura de adesivos à base de poliuretanos.

Em resultado do seu baixo peso molecular, a adição de pequenas quantidades de água, podem levar à formação de grandes quantidades de ureia, tendo em conta as proporções molares. A ureia não é muito solúvel na mistura reacional e tende a formar fases separadas "de segmento duro", que consistem principalmente em poliuréias⁶.

2.2. Reatividade dos Isocianatos.

A observação da estrutura eletrônica do grupo isocianato indica que são possíveis as estruturas de ressonância da Figura 6. A densidade eletrônica é menor no átomo de carbono, intermédia no nitrogénio e maior no oxigénio^{6,7}.

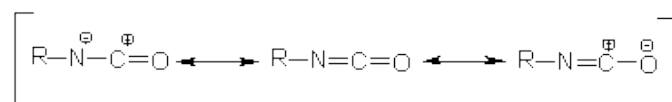


Figura 6- Estruturas de ressonância do grupamento isocianato.

Nos Poliuretanos, a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleófilo contendo um átomo de hidrogénio ativo, que ataca o carbono electrófilo e o átomo de hidrogénio ativo é então adicionado ao nitrogénio.

Os grupos aceitadores de elétrons, ligados ao grupo NCO, aumentam a sua reatividade e os doadores reduzem-na, fato pelo qual, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. A ocorrência de impedimento estereoquímico tanto no grupo isocianato, quanto no composto com hidrogénio ativo provocam uma diminuição na reatividade.

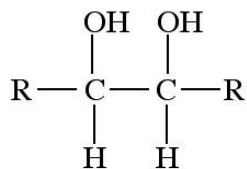
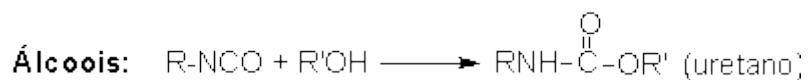


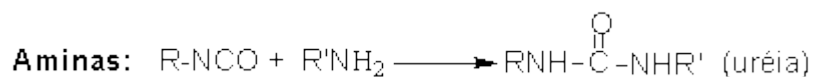
Figura 7- Estrutura química de um Poliól.

Na tecnologia dos Poliuretanos existem quatro reações principais dos isocianatos:

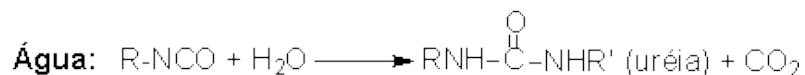
- (1) Polióis formando poliuretanos;



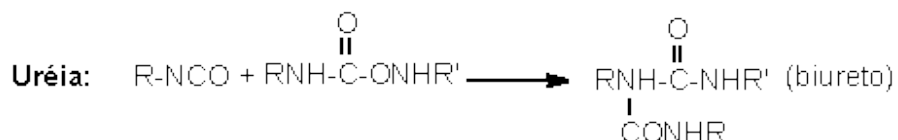
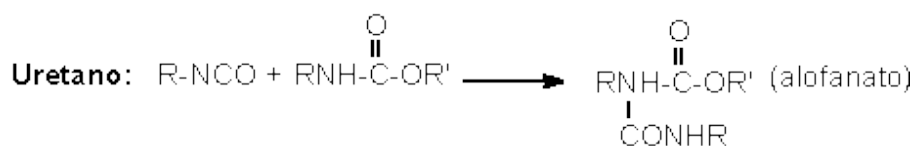
- (2) Aminas formando as poliuréias;



- (3) Água originando poliuréia e liberando gás carbónico que é o principal agente de expansão nas espumas de poliuretano;



- (4) Grupos uretano, ureia ou poliuréias reagindo com isocianatos para originar grupos alofanatos ou biuretos;



2.2.1 Reações com álcoois.

A reação de polimerização (1), dos isocianatos com álcoois é uma reação de velocidade moderada (Tabela 1), sendo normalmente catalisada por bases. A estrutura destes compostos influencia a reatividade, portanto grupos hidroxilos primários, secundários e terciários, apresentam reatividade decrescente devido ao efeito estereoquímico dos grupos vizinhos.

2.2.2 Reações com aminas.

A reação (2) dos isocianatos com aminas, formando poliuréias, é muito rápida (Tabela 1) e não necessita de catálise. As aminas alifáticas reagem mais rapidamente do que as aminas, aromáticas de menor basicidade, desde que não haja impedimento estereoquímico muito significativo. As aminas aromáticas serão tão menos reativas quanto maior a eletronegatividade dos substituintes presentes no seu anel aromático. Em adição aos efeitos eletrônicos que influenciam a basicidade do nitrogênio amínico, o efeito estereoquímico é um fator importante⁶.

2.2.3 Reação com a água.

Como já referido anteriormente formam-se ligações de ureia, com a libertação de dióxido de carbono, podemos observar pela tabela 1, que a água é o terceiro composto com maior velocidade reacional.

2.2.4 Reações com ureias e uretanos.

Os grupos uretano e ureia também podem reagir com excesso de isocianato, formando respetivamente ligações cruzadas de alofanato e biureto. Estas reações ocorrem a temperaturas muito elevadas, superiores a 110°C. A temperaturas mais baixas, podem ser classificadas em relação à velocidade reacional como lenta e muito lenta, respetivamente (Tabela 1), quando não catalisadas. Elas ocorrem principalmente na pós-cura dos Poliuretanos, quando estes permanecem por um longo período de tempo a temperaturas elevadas, como por exemplo: 22 horas a 70°C, ou dias à temperatura ambiente, dependendo do sistema empregue.

2.2.5 Reações com ácidos.

Além das cinco reações principais descritas, também ocorrem reações dos isocianatos com ácidos (Figura 1.8), sendo que no caso dos ácidos carboxílicos ocorre libertação de gás carbónico.

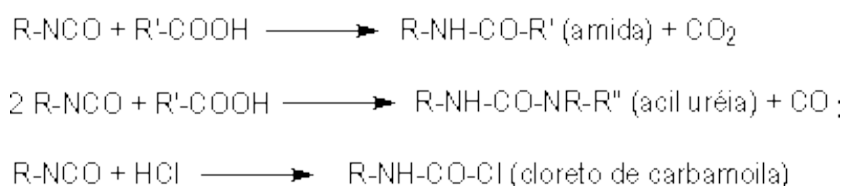


Figura 8- Reações de isocianatos com ácidos.

2.3. Reatividade.

A estrutura do isocianato tem importância na reatividade do grupo NCO, que é aumentada por substituintes que elevem a carga positiva no átomo de carbono.

Assim, isocianatos alifáticos são menos reativos que os aromáticos, os quais serão mais reativos quanto maior for a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático, em adição, ao efeito eletrónico, e aos fatores estereoquímicos que também contribuem para a velocidade da reação.

Substituintes volumosos próximos do centro reativo diminuem a velocidade reacional, fator que influencia a especificidade dos catalisadores, dada a necessidade de eles se aproximarem do centro reativo, para exercer o seu efeito catalítico.

Os grupos NCO apresentam diferentes velocidades reacionais com diferentes compostos que contenham átomos de hidrogênio ativo. As velocidades relativas das principais reações dos isocianatos são mostradas na Tabela 1⁸.

Tabela 1- Velocidade relativa de reações (*não catalisadas a 25°C) típicas dos isocianatos.

Composto	Estrutura típica	Velocidade reativa*
Amina alifática primária	R-NH ₂	100.000
Amina alifática secundária	RR'NH	20.000 – 50.000
Amina aromática primária	Ar-NH ₂	200 – 300
Hidroxilo primária	RCH ₂ -OH	100
Água	H ₂ O	100
Ácido carboxílico	RCOOH	40
Hidroxilo secundária	RR'CH-OH	30
Ureia	R-NH-CO-NH-R	15
Hidroxilo terciário	RR'R''C-OH	0,5
Uretano	R-NH-CO-O-R	0,3
Amida	RCO-NH ₂	0,1

2.3.1 Reatividade dos diferentes grupos NCO dos principais isocianatos usados comercialmente.

No isômero 2,4-TDI o grupo 4-NCO possuiu reatividade em média aproximadamente quatro vezes maior do que a do 2-NCO e é 50% mais reativo do que o 4-NCO do MDI.

No TDI o grupo NCO na posição para reage muito mais rapidamente do que o NCO em posição orto. Na temperatura ambiente, se considerarmos como 100 a reatividade do grupo NCO na posição para do 2,4-TDI, a do grupo NCO em orto seria 12. No 2,6-TDI, a do primeiro grupo NCO a reagir seria 56 e a do segundo cairia para 17. Todavia, quando a temperatura se aproxima de 100°C, os efeitos estereoquímicos são irrelevantes e ambas as posições passam a ter reatividades próximas. Algumas propriedades físicas dos adesivos sofrem a influência da relação entre os isômeros do TDI utilizados, devido a esta diferença de reatividades.

MDI - O 4,4'-MDI puro é uma molécula simétrica possuindo grupos NCO com reatividades iguais. O isômero 2,4'-MDI é assimétrico, sendo o grupo 4'-NCO aproximadamente 4 vezes mais reativo do que o 2-NCO. O MDI polimérico é uma molécula complexa que contém as estruturas 4,4' e 2,4', além de espécies tri, tetra e polifuncionais. No MDI polimérico os grupos NCO apresentam três reatividades diferentes: o 4-NCO na extremidade da cadeia tem reatividade equivalente á do 4,4'-MDI; o 2-NCO possui 25% da reatividade do 4,4'-MDI, enquanto os grupos 2-NCO no meio da cadeia possuem de 15 a 20%^{6 8 60}.

3. Produtos Fabricol AG e respetivos métodos de caracterização.

A empresa produz aglomerante de poliuretano com principal aplicação na grande indústria corticeira presente em Portugal, e que são genericamente identificados pelo nome de Fabricol. O trabalho consistiu num estudo de diversos lotes destes produtos com vista a avaliar a sua reprodutibilidade e garantir que os mesmos saem para o mercado com a constância de propriedades desejável.

Com vista ao estudo dos produtos Fabricol debruçamo-nos sobre as análises a seguir mencionadas:

a) Teor em NCO

O teor de NCO do pré-polímero foi determinado pelo método corrente de titulação da di-n-butylamine, o qual se baseia na capacidade do grupo isocianato reagir prontamente e equitativamente com a di-n-butilamina¹¹.

b) Viscosidade

Os dados da viscosidade foram medidos usando um viscosímetro Brookfield DV-E a diferentes temperaturas¹⁰.

c) Teor em sólidos

O teor de sólidos de uma resina baseia-se na evaporação, que leve à secura de uma dada massa de resina. Supõe-se que a temperatura utilizada é suficiente para a eliminação das matérias voláteis, mas insuficiente para provocar alterações nos constituintes da resina.

Foi utilizada uma estufa com ventilação forçada⁹.

d) Densidade

O presente método destina-se a fixar o processo para determinar a densidade das resinas. A densidade é determinada diretamente por leitura no densímetro de escala 1000 a 1100 Kg/m³¹².

4. Controlo de Qualidade.

A maioria dos adesivos produzidos pela empresa são aglomerantes á base de poliuretano, os quais são utilizados para a produção de rolhas de cortiça aglomerada, através da aglutinação de granulados de cortiça.

Também podem ser usados para a produção de placas de cortiças para o chão, paredes e outras aplicações.

Analisada a produção para o ano de 2014, observou-se que cerca de 68% da mesma correspondeu aos produtos Fabricol AG 210, AG 202 e AG 201 (todos estes adesivos, destinam-se á produção de rolhas aglomeradas).

O controlo e estudo efetuados incidiram sobre estes três maiores produtos, devido ao facto de representarem mais de 50 % da produção total da empresa, e importância dos respetivos clientes, nomeadamente os Grupos AMORIM & IRMÃOS, DIAM CORCHOS (França/Espanha), PIEDADE, e COLOMBIN (Itália).

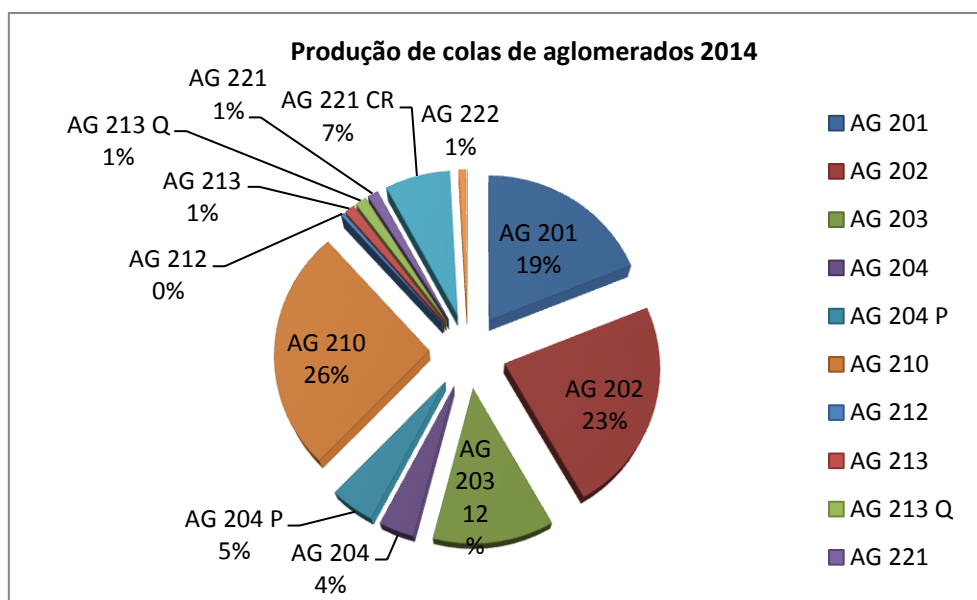


Figura 9- Produção de adesivos de aglomerados relativa ao ano de 2014, perfazendo um total anual de 1592 toneladas.

A empresa tem implementado um sistema de Gestão de Qualidade (*QMS - Quality Management System*), respeitando o referencial normativo ISO 9001:2008, o qual destaca as políticas e procedimentos necessários para a melhoria e controle das diversas 'atividades-chave' e processos desenvolvidos por uma organização. Este tem por norma regular o bom funcionamento do processo produtivo, garantindo a qualidade dos produtos fabricados e levando ao cumprimento das especificações técnicas exigidas pelos clientes.

4.1 Gráficos de controlo.

Sugere-se que sejam implementados, no âmbito do sistema de gestão de qualidade da empresa, gráficos de controlo anuais ou semestrais¹³.

Os gráficos de controlo são gráficos que apresentam os resultados de um processo através do tempo. Eles são utilizados para determinar se o processo está “sob controlo”. Por exemplo, é possível observar na figura 10, que num dos lotes de produção a viscosidade está fora dos limites de especificação. Este erro foi devido a uma má medição ou controlo na pesagem das matérias-primas somado ao erro do operador. Uma formulação com menos teor em isocianatos ou mais teor em poliól irá provocar uma diminuição do excesso de isocianatos do adesivo ficando assim mais perto do ponto de gelificação.

Por outro lado é observável que a densidade do adesivo e o teor em sólidos se mantêm sempre dentro dos limites de especificação, e isto porque são parâmetros relacionados com os constituintes/matérias-primas da cola, e portanto menos suscetíveis de sofrerem grandes variações.

Os gráficos de controlo podem ser usados para identificar erros furtivos, e a frequência desses erros, de forma a evitá-los e a melhorar o processo produtivo. Os gráficos de controlo podem/devem ser acompanhados, por um correto preenchimento das fichas de fabrico. Nelas deverão ser detalhadas: a quantidade pesada de cada matéria-prima; a hora da sua adição na mistura reacional com a uma correta identificação (numero de lote de MP); o tempo de reação; a temperatura reacional; e por fim a anotação de desvios furtivos ao método de fabrico.

Neste trabalho, são apresentados em anexo os gráficos de controlo para os produtos Fabricol AG 201 e AG 202.

No caso da empresa, sugere-se que possam ser efetuados semestralmente gráficos de controlo, para que com recurso á informação obtida pelas fichas de fabrico, e tendo em conta o diagrama causa-efeito, seja possível a identificação dos erros associados aos adesivos fora de especificação. Desta forma é possível proceder-se às respetivas correções do sistema produtivo ou dos intervalos de especificação, caso se justifique.

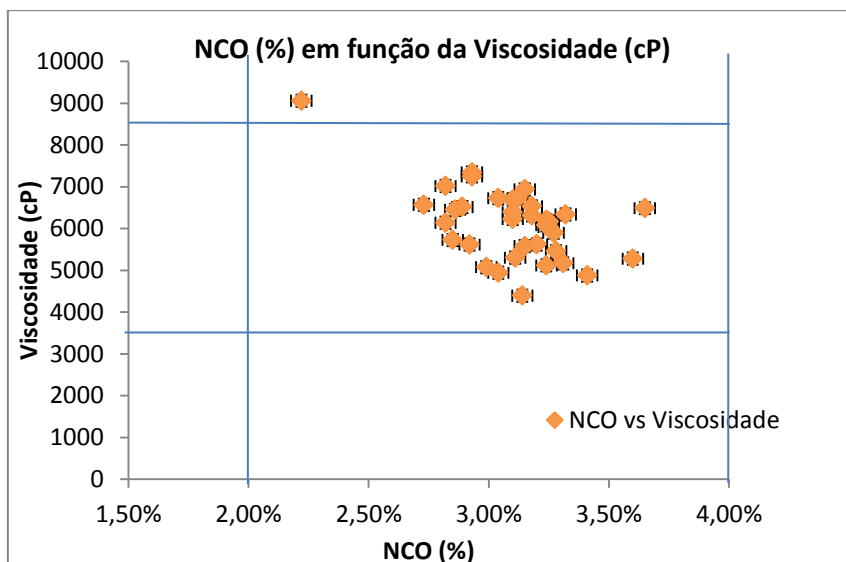


Figura 10- Gráfico de controle relativo á viscosidade e NCO para o AG 210 relativo ao ano de 2014.

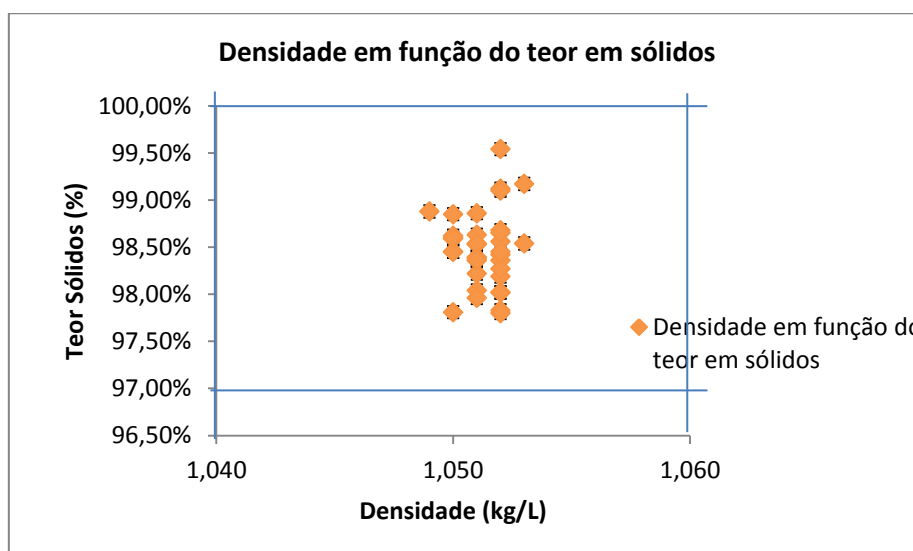


Figura 11- Gráfico de controle relativo á densidade e teor em sólidos para o AG 210 relativo ao ano de 2014.

Tabela 2- Especificações dos produtos Fabricol AG.

Especificações dos produtos Fabricol	Fabricol AG 210		Fabricol AG 201		Fabricol AG 202	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
NCO (%)	2,0%	4,0%	3,0%	5,0%	3,0%	5,0%
Viscosidade (cP)	3500	8500	4000	8000	3500	8500
Teor Sólidos (%)	97%	100%	97%	100%	96%	100%
Densidade (kg/L)	1,04	1,06	1,04	1,06	1,04	1,07

4.2. Diagrama Causa-efeito.

Apresenta-se abaixo o diagrama de causa efeito do processo produtivo. Este diagrama indica-nos as diferentes variáveis, que podem levar a um erro produtivo e á resultante não conformidade do produto.

Quando ocorre uma produção não conforme, são analisadas todas as variáveis de forma a tentar identificar e prevenir erros futuros¹³.

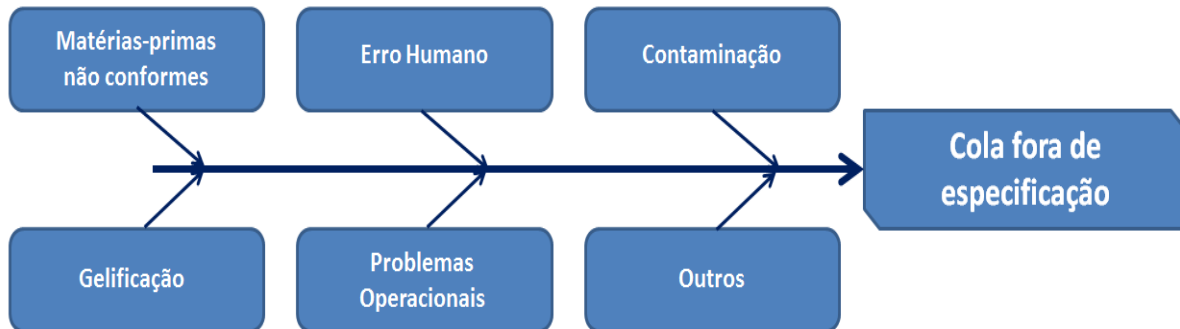


Figura 12- Diagrama de causa efeito do processo produtivo

4.2.1 Matérias-primas não conformes

O uso de matérias-primas não conformes, pode provocar produções fora de especificação ou até gelificação da cola dentro do reator, levando a uma larga paragem para limpeza. São sempre validados todos os parâmetros dos boletins de análise do fornecedor da matéria-prima, nomeadamente índice de hidroxilo, o teor em água, e a acidez dos polióis, e para os isocianatos, a pureza, o conteúdo dos isómeros 2,4/2,6 TDI, o teor de cloro total e a acidez.

De um modo geral e dada a alta qualificação dos fornecedores envolvidos (BASF, Dow e Bayer), não se têm detetado problemas de produções derivados de matérias-primas não conformes.

4.2.2 Erro Humano

Poderá ocorrer erro humano nas pesagens das matérias-primas, no controlo da temperatura do reator, e/ou no tempo de reação.

4.2.3 Contaminação

A contaminação só pode ocorrer na limpeza dos reatores, no caso em que por erro humano possam ficar vestígios dos solventes de lavagem, ou resíduos de água nos reatores. Neste caso pode surgir uma contaminação derivada da presença de vestígios desses solventes.

4.2.4 Gelificação

A produção das colas com base em polióis e isocianatos deveria ocorrer em atmosfera inerte, de azoto de forma a prevenir que vestígios de água ou que a própria humidade ambiente possa ser uma fonte de gelificação do adesivo, dentro do reator ou tanques.

Os IBC's onde são descarregadas as produções, são recondicionados por uma empresa certificada, mas por vezes chegam húmidos á empresa. Neste caso são secos recorrendo ao uso de um secador industrial, de forma a eliminar quaisquer vestígios dessa água.

Ainda assim e após este tratamento é sempre controlado pelos operários, a existência ou não de vestígios de água dentro dos tanques.

4.2.5 Problemas operacionais

Entende-se por problemas operacionais todos os problemas relativos a avarias dos equipamentos de produção, como por exemplo: paragem da caldeira, ou dos agitadores, mau funcionamento das bombas de membrana, e roturas ou deficientes isolamentos de tubagens.

4.2.6 Outros

Entende-se por “outros”, todas os problemas provocadas, por falhas alheias ao controlo da própria empresa, como por exemplo: a falha no fornecimento de energia elétrica, ou do fornecimento de água, e potencialmente causas resultantes de inesperadas catástrofes naturais.

4.3 Análises de tendências.

Foram efetuadas várias análises de tendências, nomeadamente à variação da viscosidade e do teor em NCO (%) no adesivo ao longo do tempo de armazenagem das amostras, para os três principais produtos, produzidos pela empresa, AG 210, AG 201, e AG 202.

É importante estudar a evolução dos parâmetros referidos anteriormente, de forma a concluir se estes cumprem os requisitos técnicos do produto, prevenindo assim uma possível reclamação do cliente.

Considera-se que é problemático qualquer lote, cujos parâmetros analisados estejam próximos dos seus limites máximos de especificação. Este problema é minimizado, controlando a viscosidade e o NCO, no espaço de tempo expectável que os clientes levam a consumir os produtos Fabricol, antecipando assim problemas que venham a aportar não conformidades.

As análises de tendências envolvem na leitura de tendências, relativamente aos parâmetros analisados de forma a elaborar previsões futuras baseadas na utilização de resultados históricos.

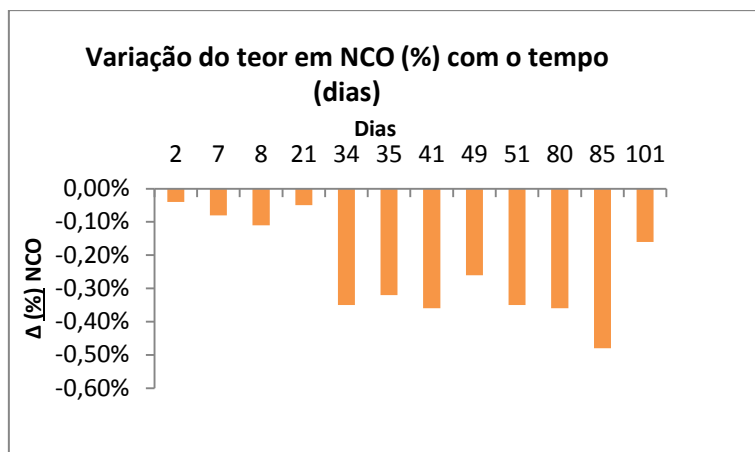


Figura 13- Variação do Teor em grupos NCO livres no adesivo para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 210.

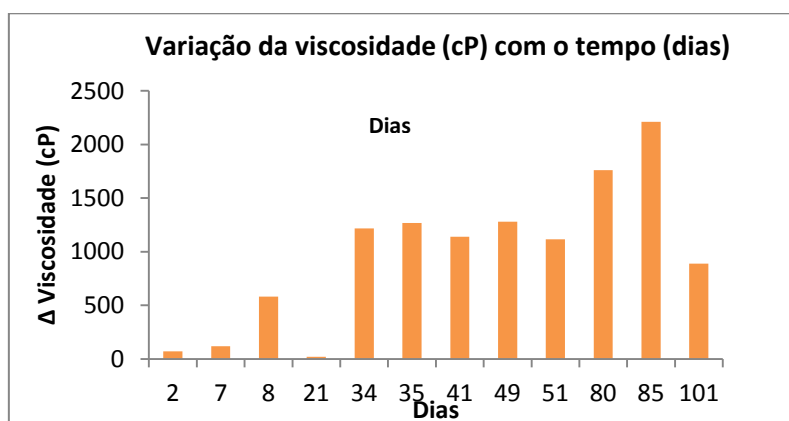


Figura 14- Variação da viscosidade (cP) para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 210.

Tabela 3- Dados relativos ao controlo dos parâmetros Viscosidade e teor em NCO (%), com o tempo de armazenagem do produto Fabricol AG 210, os índices i (referente ao valor dos boletins de análise), e f (referente ao valor ao final do tempo de armazenagem).

Nº de lotes	Tempo (dias)	(%) NCO i	Viscosidade (cP) i	(%) NCO f	Viscosidade (cP) f	Δ Viscosidade (cP)	Δ (%) NCO
141507	2	3,04%	6728	3,00%	6800	72	-0,04%
141491	7	3,18%	6315	3,10%	6435	120	-0,08%
141489	8	3,20%	5622	3,09%	6203	581	-0,11%
141467	21	3,10%	6390	3,05%	6410	20	-0,05%
141448	34	3,24%	6083	2,89%	7300	1217	-0,35%
141445	35	3,25%	6038	2,93%	7305	1267	-0,32%
141436	41	3,15%	5580	2,79%	6720	1140	-0,36%
141417	49	3,12%	6720	2,86%	8000	1280	-0,26%
141414	51	3,24%	6203	2,89%	7320	1117	-0,35%
141373	80	3,15%	6940	2,79%	8700	1760	-0,36%
141365	85	3,27%	5900	2,79%	8110	2210	-0,48%
141348	101	2,96%	6140	2,80%	7030	890	-0,16%

A evolução da viscosidade deriva do teor em grupos NCO livres na cola, conforme é possível observar nas figuras 13 e 14. Um maior ou menor teor em NCO corresponderá a um maior ou menor valor de viscosidade.

A fabricação destes adesivos baseia-se num Sistema Pré-polímero, em que todos os componentes poliól, isocianato, catalisador e opcionalmente um plastificante são misturados. Da reação do poliól com um isocianato, obtém-se um pré-polímero com peso molecular médio e com grupos NCO terminais. Consequentemente é importante identificar quais os fatores que promovem uma maior ou menor velocidade de polimerização, e que possam provocar uma variação acima de 1000 cP. Tal pode resultar de duas situações:

- 1) Uma má agitação, o que provoca uma mistura não uniforme dos componentes, levando a um aumento dos centros ativos nas moléculas de polióis presentes no pré-polímero;
- 2) Aumento da temperatura, acima do valor especificado para a reação.

Destes fatos pode resultar um aumento prematuro das reações de polimerização.

A adição de catalisador em excesso também pode ser um fator influenciador da estabilidade final da resina. Catalisador a mais irá provocar, uma maior velocidade reacional, situação que pode atenuar-se com a incorporação de agentes retardantes da reação, prevenindo o potencial aumento da viscosidade.

Há que ter em atenção as quantidades de catalisador e de agente retardante presentes, pois ambos influenciam o gel time da cola, e poderá obter-se um produto que não se adapte aos processos de fabrico impostos pelo cliente.

Depois de uma análise cuidadosa, propõe-se que não sejam ultrapassadas no produto acabado, valores de viscosidade acima de 5000 cP para os produtos AG 201 e AG 202, e de 6000 cP para o produto AG 210, com o objetivo de criar um intervalo de segurança entre os valores obtidos do produto acabado e o valor relativo ao limite máximo de especificação, para o caso de um possível aumento da viscosidade.

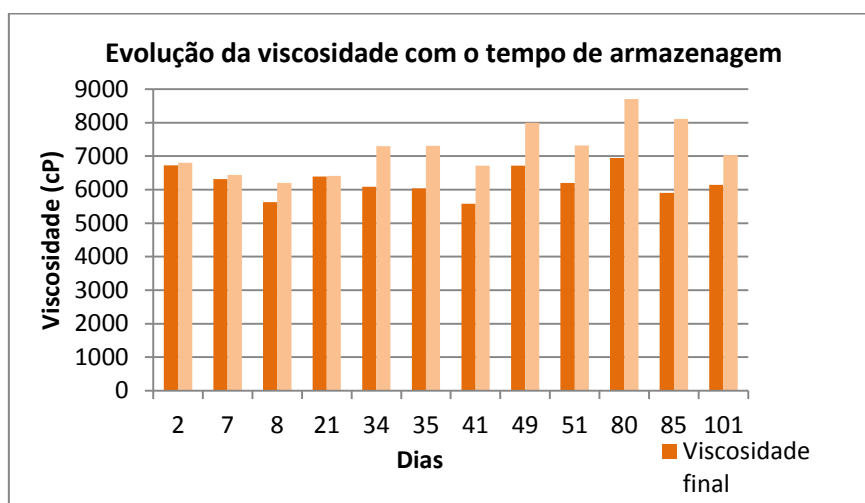


Figura 15- Viscosidade correspondente ao valor do boletim de análise (Viscosidade inicial), e Viscosidade correspondente ao tempo em dias de armazenagem (Viscosidade final), para o produto Fabricol AG 210.

Considerando a figura 15 e a tabela 2, é possível concluir que a variação da viscosidade até à estabilização do adesivo é mais acentuada quando este apresenta um maior teor em NCO livre.

4.3.1 Análise á estabilidade do produto acabado.

Foi também efetuado o estudo ao controlo da Viscosidade da amostra após fabrico e do teor em grupos NCO livres na cola. No processo de cura a altas temperaturas e pressões, o NCO em excesso reage dando-se várias polimerizações sucessivas que provocam uma mudança de estado físico (cura), permitindo assim a adesão do adesivo ao substrato.

É possível observar que quantos mais grupos NCO livres houver no adesivo, menor é a sua viscosidade. Isto deve-se à maior quantidade de TDI ou MDI, em suspensão, produtos menos viscosos que os Polióis.

Reações de polimerização continuam ao longo do tempo após produção, embora as suas velocidades reacionais diminuam substancialmente, permitindo assim às resinas permanecerem semanas, meses ou até anos no seu estado líquido.

O grande problema das resinas à base de poliuretanos é que a reação de polimerização não pára após produção, observando-se assim uma pequena mas perceptível evolução da viscosidade com o aumento da ramificação da cadeia polimérica. A estabilidade é conseguida quando não existe energia térmica dentro da mistura, capaz de superar a energia de activação das reações de poliadição que ocorrem entre as unidades de monómero livres presentes no poliól. Um aumento do conteúdo em TDI ou MDI permite diminuir a viscosidade do adesivo, mas existem regulamentações ambientais, para o teor em TDI e MDI máximos livre na cola. Estas regulamentações existem, devido ao fato dos referidos produtos apresentarem um elevado grau de toxicidade para o ser humano. Considerando que as rolhas de cortiça aglomerada, estão em contacto direto com as bebidas, mesmo tendo passado por vários processos de tratamento e esterilização, corre-se sempre o risco de haver migrações de produtos perigosos.

4.4 Ajustes no processo.

Os ajustes no processo envolvem a tomada de ações corretivas ou preventivas imediatas como um resultado das medidas de controlo de qualidade¹³.

O controlo aos parâmetros medidos ao longo da reação de polimerização, permitiram concluir que algumas das produções estavam fora das especificações, permitindo ainda a tempo uma correção ao processo de fabrico e/ou á quantidade de reagentes presentes no reator.

Um exemplo disso é o ajuste da viscosidade com a adição de mais Poliól ou mais isocionato (TDI/MDI), durante a fabricação.

A produção de adesivos à base de poliuretano deveria ser efetuada em sistema inerte á base de azoto, de forma a evitar a entrada da humidade do ar, dentro do sistema reacional.

Outro ajuste efetuado respeitou às amostragens dos lotes. As amostras para análise eram retiradas do reator após produção, entre os 50°C e os 70°C, durante a descarga. No entanto observou-se que passado um dia, os parâmetros analisados nessas amostras, não correspondiam aos mesmos valores observados em amostras, retiradas dos tanques no dia seguinte. Pressupõe-se que este desvio se deve à velocidade de arrefecimento da cola, pois a amostra recolhida á saída do reator arrefece mais rapidamente dentro de um frasco que a do tanque.

De forma a minimizar este erro, decidiu-se que as amostras seriam recolhidas, sempre que possível nos IBC's, um dia após produção.

4.5 Variação das viscosidades com a temperatura para os produtos Fabricol AG 210, AG 201 e AG 202.

A viscosidade de um fluido, que mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes desse fluido (resistência ao fluxo), é dos parâmetros principais, no controlo de qualidade e o mais passível (provável) de sofrer variações com o tempo.

É de extrema importância este estudo, devido ao facto da empresa trabalhar em sistema JIT (Just in Time), o que leva a uma curta permanência do produto acabado em armazém, podendo mesmo ser enviado para cliente no dia da sua produção. Como é expectável a previsão da viscosidade á temperatura de 25°C permitirá um melhor controlo da mesma. Foi assim possível, desenvolver-se uma análise previsional da viscosidade á temperatura de 25°C dos produtos estudados.

Após estas análises foram utilizados modelos matemáticos com um coeficiente de correlação acima de 0,9 com intuito de descrever estas variações.

Neste sentido, a determinação da viscosidade de líquidos tem como base na Teoria do Estado Ativado, o qual considera que um líquido é constituído por moléculas intercaladas por posições desocupadas (vacâncias), e essas moléculas, mesmo com o líquido em repouso, movem-se com o propósito de ocuparem as vacâncias adjacentes a elas.

A viscosidade está relacionada com a força que tende opor-se a esse movimento, sendo uma medida de fricção interna do fluido. Dessa maneira, quanto maior a barreira potencial que uma molécula terá que vencer a fim de "saltar" para a vacância adjacente, maior é a viscosidade. Essa barreira potencial é conhecida como Energia de Ativação Viscosa (E_a).

A viscosidade é diretamente proporcional com a força de atração entre as moléculas, e esta força aumenta á medida que cresce a massa molecular do polímero (grau de polimerização). Com o aumento da temperatura, a força de atração diminui, diminuindo também a viscosidade.

A redução da viscosidade dos líquidos com o aumento da temperatura é atribuída ao aumento das distâncias intermoleculares provocadas durante o aquecimento, reduzindo as forças atrativas entre as moléculas, e diminuindo a viscosidade¹⁴¹⁵.

Como referido anteriormente os adesivos saem do reator, a cerca de 50 a 70°C, e a variação da viscosidade com a temperatura permite-nos ter uma previsão aproximada da viscosidade final da cola a 25°C.

Este estudo poderá apresentar outra vantagem no processo de aplicação do adesivo. Consegue-se assim definir uma temperatura de trabalho para um melhor ajuste da viscosidade da cola no processo de aglomeração das rolas de cortiça. Uma viscosidade mais baixa permitirá uma melhor uniformidade da cola nos grãos de cortiça.

Foi feita uma análise em diferentes lotes, considerando que o efeito da temperatura sobre a viscosidade é modelado por uma relação do tipo Arrhenius, conforme a Eq. 1.

Equação 1- Relação entre a viscosidade e a temperatura do tipo Arrhenius.

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

Aplicando o logaritmo obtemos:

Equação 2- Linearização da equação 1.

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

A equação 2 indica a dependência da viscosidade de um fluido com a temperatura e a mesma pode ser utilizada com dados experimentais da viscosidade, na determinação da Energia de Ativação Viscosa e da viscosidade com a temperatura a tender para o infinito . O conhecimento destes parâmetros permite verificar os efeitos da temperatura sobre a viscosidade, além de modelar matematicamente um dos comportamentos reológicos deste fluido¹⁴.

A Energia de Ativação Viscosa (E_a) tem unidades de KJ/mol. Esta grandeza indica a sensibilidade da viscosidade devido à mudança de temperatura, de maneira que, quanto maior for a Energia de Ativação Viscosa, maior será a influencia da temperatura na variação da viscosidade.

Calculou-se para cada lote uma energia de ativação viscosa, e a viscosidade quando a temperatura tende para infinito. Considerou-se, para valor final, a média desses valores. Foram comparados os resultados finais entre os diferentes produtos, considerando o valor da energia da ativação viscosa da água (14,82 KJ/mol).

Gráficos e tabelas relativos aos produtos Fabricol AG 201 e AG 202, estão presentes em anexos.

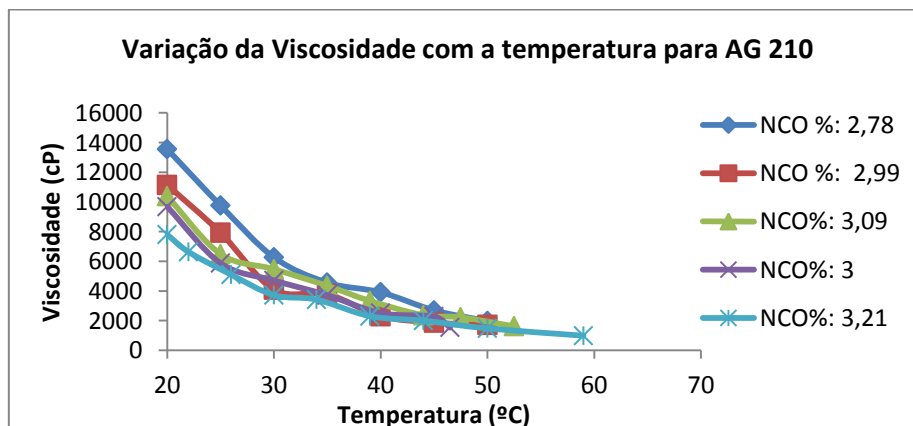


Figura 16- Efeito da temperatura sobre a viscosidade para diferentes teores em NCO (%) livres na cola e diferentes lotes de fabrico (Fabricol AG 210).

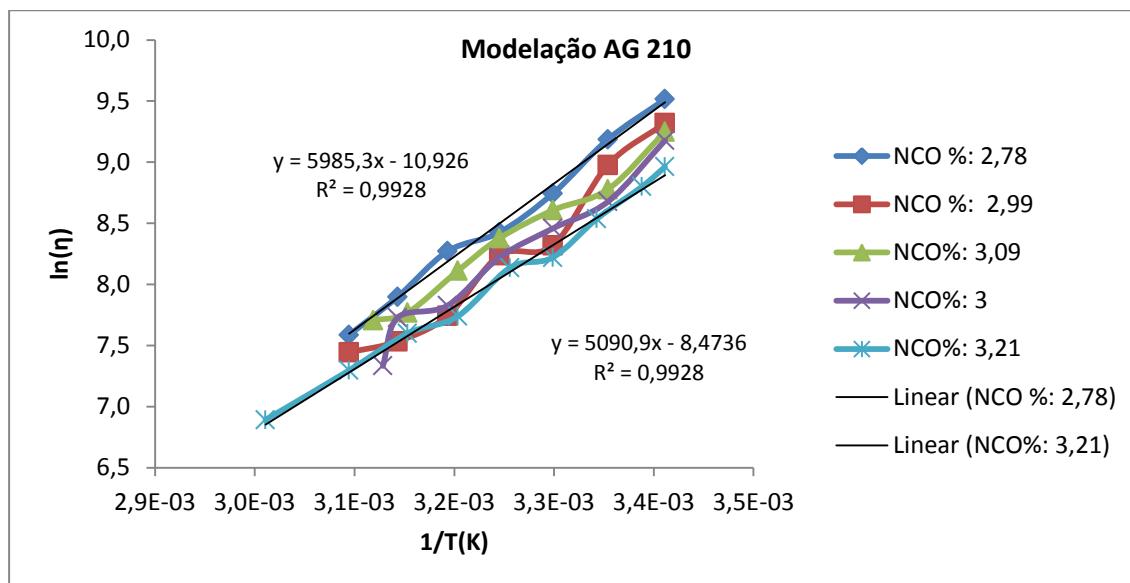


Figura 17- Modelação por uma relação do tipo Arrhenius (eq.2), com as respetivas equações das retas, para o produto Fabricol AG 210.

As tabelas correspondentes aos valores calculados apresentam-se em anexo.

Tabela 4- Valores da energia de ativação viscosa para cada lote e viscosidade com a temperatura a tender para infinito, para o produto Fabricol AG 210.

NCO (%)	E_a (KJ/mol)	η_∞ (Pa.s)
2,78	49,76	0,018
3,09	42,33	0,209
Média	46,05	0,113

Tentou-se desenvolver com dados experimentais a várias temperaturas e a vários índices de NCO, uma equação que descrevesse o comportamento da viscosidade com a temperatura a diferentes teores de NCO livres na cola. Utilizando o programa Table Curve 3D foi possível obter, uma equação polinomial de 3 variáveis com bons resultados, para valores de NCO entre os 2,5% e os 3,2 %, e para uma gama de temperaturas entre os 25°C e os 60°C.

sample.xls : (13)Folha1, Temperatura (°C), NCO (%), Viscosidade (cP)
 Rank 1 Eqn 1069 $z=(a+bx+cx^2+dy+ey^2+fy^3)/(1+gx+hx^2+iy+jy^2)$
 $r^2=0.99974376$ DF Adj $r^2=0.99972656$ F1StdErr=44.679497 Fstat=65026.913
 $a=302329.24$ $b=-11.318616$ $c=0.073055422$ $d=-301515.06$ $e=100241.62$
 $f=-111090.761$ $g=0.00055524031$ $h=1.7585043e-05$ $i=-0.7083051$ $j=0.12636255$

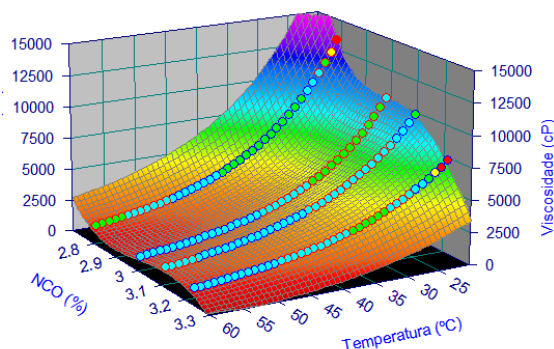


Figura 18- Gráfico tridimensional, da viscosidade, em função da temperatura e dos grupos NCO livres no adesivo. Equação 3-Polinômio de três variáveis.

$$Z = \frac{(a+bx+cx^2+dy+ey^2+fy^3)}{(1+gx+hx^2+iy+jy^2)}$$

Tabela 5- Constantes do polinômio.

Constantes do polinômio	
a	3,02E+05
b	-1,13E+01
c	7,39E-02
d	-3,02E+05
e	1,00E+05
f	-1,11E+04
g	5,55E-04
h	1,76E-05
i	-7,08E-01
j	1,26E-01

4.6 Análises relativas ao controlo de qualidade.

A monitorização das matérias-primas/mercadorias, conforme definido no respetivo Plano de matérias-primas/mercadorias (PPM), pode ser realizada apenas por verificação documental e/ou análise de alguns parâmetros. Neste caso é recolhida uma amostra, como definido no PMM, e são utilizados os Métodos de Análises Internos, estabelecidos. O único controlo efetuado resume-se à viscosidade dos polióis. Concluiu-se que se deve implementar um melhor sistema de controlo às matérias-primas, pois alguns parâmetros fora de especificação das mesmas podem influenciar gravemente o produto final. Os principais testes aplicados a estas matérias-primas, e que deveriam ser implementados para um melhor sistema de controlo, estão descritos nas seguintes tabelas.

Tabela 6- Testes de controlo aos Isocianatos, segundo o método de análise ASTM.

Isocianatos			
Teste de controlo	Significado/Importância	ASTM	Tipo de Análise
Determinação do conteúdo em isómero livre TDI¹⁶	<p>- Este método de teste pode ser utilizado no controlo da qualidade para determinar o conteúdo de isómero de di-isocianatos de tolueno livre na cola. O conteúdo de isómero de di-isocianato de tolueno relaciona-se com a sua reatividade.</p> <p>- Estes métodos de ensaio medem a quantidade de isómero tolueno-2,6-di-isocianato (2,6-TDI), ou do isómero tolueno-2,4-di-isocianato (2,4-TDI), em misturas dos mesmos. Dois métodos diferentes de teste são fornecidos para dar resultados precisos sobre uma ampla gama de concentrações destes isómeros.</p>	D 4660	<p>- Os métodos A e B baseiam-se em espectroscopia de infravermelho com medição quantitativa das bandas de absorção que derivam fora do plano de deformação das vibrações C-H do anel aromático a 810 cm^{-1} e 782 cm^{-1}.</p> <p>- É possível obter resultados precisos para uma gama de concentrações de 5% a 95% do isómero 2,6 (método A); e 0% a 5% do isómero 2,6 (método B)</p>

Tabela 7- Testes de controlo aos Polióis, segundo o método de análise ASTM.







Polióis			
Teste de controlo	Significado/Importância	ASTM	Tipo de Análise
Índice de hidroxilo¹⁶	<p>- O grupo Hidroxilo (OH) é um grupo funcional importante, e o conhecimento do seu conteúdo é necessário em muitas aplicações de uso intermediário e final. Os métodos de ensaio aqui descritos são para a determinação de grupos hidroxilo primários e secundários e pode ser utilizada para o ensaio de compostos que os contêm;</p> <p>- Estes métodos de teste abrangem a determinação de grupos hidroxilo ligados a átomos de carbono primários ou secundários nos compostos alifáticos e alicíclicos.</p>	E 222	Titulação
Determinação do teor em sódio e potássio¹⁶	<p>- O teor máximo de iões Na e K em poliésteres situa-se á volta dos 5 a 10 ppm, e nos polióis poliéster usados na fabricação de pré polímeros, o limite máximo situa-se a volta dos 2 ppm de forma a evitar a trimerização e gelificação do pré-polímero durante o tempo de armazenagem.</p>	D 4668	<p>- O teor em sódio e potássio presente nos Polióis é determinado através de fotometria de chama de soluções aquosas de Polióis previamente desagregados, ou diretamente de Polióis em etanol.</p> <p>- Esta determinação é baseada em curvas de calibração feitas com soluções contendo quantidades conhecidas de iões de sódio e de potássio.</p>
Determinação do teor em água¹⁶	<p>- Este método de teste é adequado no controlo de qualidade, dos Polióis. O teor em água de um Poliól é importante uma vez que os isocianatos reagem com a água.</p>	D 4672	<p>- O teor em água é determinado por um método amperométrico em que é utilizado um condutímetro de Karl Fischer.</p>

Tabela 8- Testes de controle ao produto acabado segundo o método de análise ASTM.

Produto acabado			
Teste de controle	Significado/Importância	ASTM	Tipo de Análise
Teor de TDI livre¹⁶	<p>- Este método de ensaio abrange a determinação de diisocianatos de tolueno livres em pré-polímeros de uretano e soluções de revestimento não pigmentadas.</p> <p>- Este teste também pode ser útil para a determinação de monómeros de isocianato livres de outros tipos com vista a serem tomadas as precauções necessárias derivadas da sua presença.</p>	D 3432	- Método B é aplicável a amostras de TDI contendo 0% a 5% do isômero 2,6. Ambos os métodos são baseados na medição quantitativa das bandas de absorção que derivam de fora do plano de deformação vibrações C-H do anel aromático a 810 cm ⁻¹ e 782 centímetros-1.
Gel time e pico exotérmico¹⁶	<p>- Este método permite a determinação do tempo a partir do qual a mistura inicial dos reagentes de uma composição termo endurecível inicia a sua solidificação, em condições que se aproximam das condições de utilização. Também mede a temperatura máxima atingida pela reação de polimerização, bem como o tempo reacional desde o início da reação até ao momento em que este pico de temperatura exotérmica é atingido.</p>	D 2471	Gel Timer

Apresenta-se na tabela 8 um resumo a todos os testes de controlo que devem ser efetuados para o controlo de adesivos á base de poliuretanos

Tabela 9- Tabela resumo de testes de controlo.

Teste de controlo	Método de análise/equipamento
Determinação do conteúdo em isómero livre de TDI	Espectroscopia de infravermelho 
Teor TDI livre	
Determinação do teor em água	Condutivímetro de Karl Fischer 
Índice hidroxilo	Titulação 
Teor em NCO (%) livre	
Gel time e pico exotérmico	Gel timer 
Teor em sólidos	Evaporação de voláteis em estufa ventilada. 
Viscosidade	Viscosímetro 
Densidade	Densímetro 
Determinação do teor em Sódio e Potássio	Fotometria de chama 

Conclusões

Efetuada uma pesquisa relativa à química dos poliuretanos, prevemos a elevada reatividade dos isocianatos com vários compostos que exibam grupos hidrogenados ativos, nomeadamente por ordem decrescente de reatividade: aminas alifáticas primárias, secundárias, aromáticas primárias, grupos hidroxilo primários, água, ácidos carboxílicos, grupos hidroxilo secundários, ureia, grupos hidroxilo terciários, uretano e amida.

Os polióis apresentam várias funcionalidades, dependendo dos grupos hidroxilo que os constituem. A polimerização dos polióis dá-se através dos grupos OH, primários, secundários e até terciários, com a formação de ligações uretânicas. Os monómeros formam dímeros, ou trímeros, que por sua vez originam oligómeros, dando-se várias reações de polimerização. O peso molecular do poliól usado pode relacionar-se com a rigidez da cadeia polimérica. Um maior peso molecular, originará uma maior elasticidade do produto acabado, devendo-se tal fato ao maior número de ligações metilênicas, que são cadeias simples com maiores ângulos de rotação entre ligações entre carbonos (elastómero), em oposição às ligações uretânicas formadas que são estruturas rígidas e de pouca mobilidade.

O tempo reacional, o tipo de agitação, e a temperatura reacional, influenciam a dispersão das moléculas poliméricas, promovendo as reações de polimerização pretendidas, sendo que as temperaturas reacionais não devem exceder os 100°C. A elevada temperatura poderá provocar a diminuição do impedimento estereoquímico das moléculas, aumentando a velocidade reacional e promovendo uma gelificação prematura do adesivo.

O uso de excesso estequiométrico de isocianatos permite alcançar um líquido viscoso, dentro dos parâmetros necessários de aplicação do adesivo.

Pelo estudo efetuado, observa-se que para “boas produções” (entende-se como boas produções, o cumprimento e execução rigorosa do método de produção), a variação de viscosidade observável até estabilização do adesivo, não ultrapassará os 1000 cP. Para produções associadas a possíveis erros ou problemas de fabrico (como descritos no diagrama causa/efeito, figura 12), observa-se uma possível variação entre os 1000 e 2000 cP, como é caso do AG 210 lote 141373 e para o AG 201 lote 141426. Depois de analisado o diagrama causa-efeito constatou-se que na altura de produção terá ocorrido uma avaria na caldeira, a qual provocou a diminuição da temperatura reacional. Esta situação poderá ter originado uma polimerização incompleta, e desta forma existe a possibilidade da reação progredir durante o seu tempo de armazenagem.

Embora tenha ocorrido uma variação em cerca de 1000 cP até à estabilização do adesivo para o Lote 141426 (AG 201), foi possível cumprir os requisitos técnicos do produto.

Relativamente ao lote 141373 (AG 210), observa-se o desvio para fora do valor de especificação. Quando tal se prevê que aconteça, para uma produção problemática, o produto é monitorizado até se considerar que o adesivo se encontra estável, e caso se encontre fora de

especificação após a sua estabilização, este produto é reprocessado/recuperado dentro da fábrica, evitando assim reclamações por parte dos clientes.

É expectável quanto maior for o teor de TDI livre na cola maior será a variação da viscosidade ao longo do tempo, devido ao facto de haver uma maior quantidade de reagente para atacar os centros ativos das unidades monoméricas passíveis de serem polimerizadas. É possível também constatar este fato analisando as tabelas 2, 34, e 35, que para valores mais elevados de NCO após produção na cola, observou-se uma maior variação da viscosidade até estabilidade da mesma.

O estudo previsional realizado á estabilidade da cola demonstrou que para os três produtos analisados, apenas um lote de um produto não cumpriu as especificações técnicas do produto relativamente ao parâmetro de viscosidade (lote 141373), o qual foi reprocessado dentro da fábrica. O intervalo de segurança definido permite a variação dos parâmetros técnicos do produtos até á sua estabilização, sem este entrar em não conformidade.

Esta variação pode ocorrer num espaço de tempo muito elevado, permitindo ainda assim a conformidade do produto mesmo depois da data de validade ter expirado.

O uso de agentes retardantes ou tensioactivos que são utilizados com o intuito de diminuir a velocidade de reação de polimerização, e a viscosidade, ajudando na estabilização do adesivo, acarretam no entanto, problemas associados ao tempo de cura do adesivo, o qual pode torna-se demasiado longo.

É de extrema importância a monitorização da matéria-prima confirmando os valores referidos nos boletins de análise, como por exemplo, o teor em grupos hidroxilo que irão influenciar a funcionalidade do poliól, podendo aumentar a reatividade deste;

No que diz respeito aos isocianatos, dever-se-á monitorizar, o teor em isómeros do TDI 2,4 e 2,6, devido ao facto de grupo NCO na posição para reagir muito mais rapidamente do que o NCO em posição orto.

O TDI acarreta maiores problemas para produções do que o MDI, como é possível observar na figura 4. O TDI apresenta uma temperatura de solidificação, cerca de 18°C (ao contrário do MDI modificado usado pela empresa que se encontra no estado líquido a cerca de 10°C), ou pode ficar no estado sólido dentro dos tambores que se encontram á temperatura ambiente, sobretudo no Outono e Inverno. Antes de ser utilizado para produções, este terá de ser aquecido, de forma a descongelar. Um mau descongelamento do TDI, poderá ser problemático. O teor em isómeros 2,6 e 2,4, pode variar, devido às respetivas temperaturas de solidificação diferirem 3°C. Como estes isómeros apresentam diferentes velocidades reacionais, que se acentuam a temperaturas abaixo dos 100°C, a concentração indevida de um dos isómeros no pré-polímero, poderá levar a uma maior reatividade após fabrico do teor livre em isocianato, e conseqüente reações de polimerização, com aumento da massa molecular e viscosidade do pré-polímero, diminuindo assim a sua estabilidade.

Todos estes fatores influenciam a produção, e a estabilidade dos adesivos á base de poliuretanos. Estas análises podem prevenir a gelificação do adesivo dentro do reator,

aumentar a qualidade dos produtos, maior segurança para com os clientes, e melhoria do controlo e deteção dos erros de fabrico.

A análise através do gráfico tridimensional (figura 18), foi efetuada apenas ao adesivo Fabricol AG 210, devido ao facto deste requerer um maior controlo; de ser um produto mais susceptível a sofrer maiores variações com o tempo dos parâmetros analisados. Para além disso este produto é aquele que apresenta menor tempo de stocks, para além da elevada exigência do cliente.

Foi calculada a energia de activação viscosa por intermédio da equação 2, sendo que os valores obtidos para os produtos Fabricol AG 210, AG 201 e AG 202, foram de 46,05, KJ/mol, 49,16 KJ/mol, 46,69 KJ/mol, respetivamente. Estes dados obtidos, são muito semelhantes, devido ao fato das propriedades viscosas estarem diretamente ligadas com o tipo de moléculas constituintes dos adesivos, visto que a sua fabricação parte do mesmo tipo de matéria-prima, ou seja polióis e isocianatos.

A influência que a temperatura exerce na viscosidade dos adesivos á base de poliuretanos, é cerca de quatro vezes superior comparativamente com a mesma influencia que a temperatura exerce sobre a viscosidade da água, (14,82 KJ/mol).

Os dados calculados podem ser utilizados como informação para as referentes fichas técnicas dos produtos.

II

1. Introdução á investigação.

O desenvolvimento de novas aplicações de polímeros derivados de fontes biológicas (biopolímeros), ganhou muita atenção nos últimos anos. Este desenvolvimento é impulsionado tanto por excedentes agrícolas, mas também devido a uma pressão do mercado, por parte dos consumidores, governos e, por último, mas não menos importante, das próprias indústrias.

Atualmente há uma consciência crescente dos problemas ambientais associados com a utilização de polímeros petroquímicos, para fabricação de resinas sintéticas.

A pesquisa efetuada visou a procura, de compostos capazes de formarem elevados graus de polimerização, orientando a investigação, para a utilização de taninos condensáveis na produção de polímeros biológicos.

A biodegradabilidade dos polímeros sintéticos é uma questão corrente e de caráter ambiental importante, em contrapartida a utilização de polímeros biológicos permite ultrapassar este problema, embora a maior relevância dada na sua utilização, seja a sua performance e capacidade de processamento. Isto é, a fim de se obter um produto à base de um biopolímero adequado para a aplicação em estudo, este deve:

1. Ser processável no mesmo equipamento que as formulações concorrentes;
2. Mostrar um desempenho comparável aos produtos a substituir;
3. Ter um preço economicamente viável.

Dados estes atributos, prevê-se que biopolímeros podem competir com polímeros sintéticos, a um preço economicamente viável.

Para o desenvolvimento de adesivos, os dois principais requisitos a serem cumpridos são: 1) o adesivo deve ter uma viscosidade e força de aglomeração suficientes, para uma boa aderência a que são destinados, e; 2) o comportamento reológico do adesivo deve permitir a sua boa maquinabilidade⁵⁰.

Na produção de rolas de cortiça aglomerada, para além do adesivo, tem-se como principal matéria-prima a cortiça. Ela é um material de origem vegetal obtida a partir da casca dos sobreiros, que é retirada de nove em nove anos, sempre de Maio a Agosto. É formada por uma colmeia de células microscópicas de suberina, preenchidas com um gás semelhante ao ar.

Das suas principais características destacam-se: a sua baixa densidade; fácil compressão; impermeabilidade a líquidos e a gases; isolante à humidade e ao som. Apresenta também uma “memória elástica” que lhe permite adaptar-se a variações de temperatura e de pressão, para além de outros fatores como a resistência à combustão, ao atrito e ao desgaste do tempo, sendo capaz de não absorver qualquer tipo de poeiras.

A cortiça é um dos materiais mais versáteis ao dispor do homem. Além disso, é um produto completamente natural, biodegradável, renovável e reciclável.

Portugal é responsável por mais de 50% da produção mundial de cortiça, que corresponde a uma área de cerca de 730 mil hectares de montado de sobreiro¹⁷.

1.1 Produção de rolhas de cortiça.

A produção de rolhas de cortiça, consiste na extração da cortiça em grandes pranchas abauladas, muito leves e ainda húmidas da seiva da árvore. De cada sobreiro consegue-se extrair cerca de 40 a 50 Kg de cortiça. As pranchas mais finas destinam-se á produção de discos para rolhas técnicas, sendo que as mais grossas e suaves de melhor qualidade, depois de repousarem meio ano em estaleiros, são submetidas a tratamentos e darão origem a rolhas naturais, (preferidas para selar os vinhos de maior prestígio), enquanto os grânulos produzidos a partir dos subprodutos da cortiça darão origem às chamadas rolhas aglomeradas¹⁷.



Figura 19- Pranchas de cortiça.

1.1.1 Rolhas Aglomeradas.

Dentro das rolhas aglomeradas existem dois tipos de rolhas: as aglomeradas e as técnicas. A rolha aglomerada, é constituída por um corpo de cortiça e produtos aglutinantes, sendo ideal para vinhos de consumo rápido. Responde na perfeição à necessidade de conciliação entre os fatores preço e boa performance.

As rolhas técnicas, ao contrário das rolhas aglomeradas, são constituídas por um corpo aglomerado e por um disco de cortiça natural em cada um dos topos.

Estas respondem com eficácia às exigências mais elevadas dos vinicultores e mantêm todas as propriedades benéficas da rolha de cortiça natural em termos de sustentabilidade. É ideal para vinhos frutados e para vinhos não destinados a um longo período de estágio na garrafa.

A fabricação dos discos consiste na seleção das pranchas delgadas e posterior cozimento, seguindo-se um período de estabilização. Depois de estabilizarem, os dois lados das pranchas são aparados, para a produção de lâminas macias e uniformes com cerca de 6,5 mm de espessura. Estas pranchas são perfuradas por máquinas de brocar ao longo das linhas de crescimento da cortiça, o que permitirá aos discos exercerem uma forte e uniforme pressão no interior do gargalo de uma garrafa de vinho.

Devido ao facto dos discos serem a parte da rolha técnica que está em contacto com o vinho, para assegurar uma higiene em profundidade é utilizado um processo de lavação, que bombeia água purificada sem cloro a 70°C. Este processo provoca a contração e dilatação das células de cortiça, obrigando os contaminantes a sair.

Os grânulos, destinados ao corpo das rolhas técnicas, são pulverizados e filtrados antes da aglomeração. Escolhem-se os que apresentam um diâmetro de 3 mm a 7 mm, por proporcionarem maior força e elasticidade á rolha. Estes são esterilizados por um processo de destilação a vapor, ou por CO₂ a alta pressão (bolhas de CO₂, ao entrarem em contacto com os grãos de cortiça arrastam todos os contaminantes presentes). Posteriormente, o corpo é obtido por processos de extrusão ou moldação.



Figura 20- Rolha técnica, a) discos; b) corpo, e rolha aglomerada.

A colagem entre os discos e corpos é efetuada em máquinas desenvolvidas para o efeito e com o auxílio de pinças. Após a colagem, as rolhas são sujeitas a um processo de secagem da cola num forno durante uma hora, antes de ser estabilizada. Todas as rolhas aglomeradas são sujeitas a um processo de polimento, lavação e acabamento idêntico às rolhas naturais¹⁷.

1.1.2 Rolhas naturais.

Estas rolhas são ideais para vedar vinhos “Premium”, que necessitem de estagiar longos períodos na garrafa, embora possa ser utilizada em todos os tipos de vinho. É um produto 100% natural extraído de um único traço de cortiça. As pranchas destinadas às rolhas naturais são cortadas em tiras, e perfuradas com uma broca extraíndo-se as rolhas cilíndricas. Cada cilindro é uma rolha inteira, resultante de um processo com grande precisão manual ou semiautomático de corte.

As rolhas são separadas mecanicamente e fotografadas por sofisticados computadores que as classificam com base na sua qualidade visual.



Figura 21- Rolha natural.

Muitos dos subprodutos desta fase são aproveitados para o fabrico do granulado de cortiça, utilizado nas rolhas aglomeradas. Apenas cerca de 25% da cortiça utilizada na produção de rolhas, é empregue no fabrico de rolhas naturais, sendo que o restante é usado na produção de rolhas aglomeradas.

Perto da fase final do processo, as rolhas naturais são polidas, lavadas numa solução aquosa de peróxido de hidrogénio e secas em fornos industriais. Todos estes processos têm como objetivo minimizarem a possibilidade de contaminação microbiana.

As rolhas naturais conseguem assegurar uma vedação ideal, desempenhando um papel determinante na correta evolução do vinho, para uma maturação perfeita¹⁷.

2. Introdução aos taninos.

O termo taninos é muito antigo, tendo sido inicialmente introduzido por *Seguin* em 1796 de forma a descrever os constituintes químicos de tecidos vegetais responsáveis pela transformação de pele animal fresca em couro (curtimento/tanning, em inglês)⁴⁰. Estes estão amplamente distribuídas em muitas espécies de árvores, e desempenham um papel na proteção contra a predação, e na regulação do crescimento das mesmas.

O conteúdo de taninos presentes nas espécies vegetais pode ser influenciado por dois fatores: os ambientais, e os inerentes à natureza do próprio vegetal.

A constituição do extrato tânico e as suas propriedades, variam bastante consoante a espécie vegetal. Na tabela seguinte está presente a constituição de alguns extratos tânicos⁴⁰.

Tabela 10- Constituição dos extratos tânicos vegetais mais utilizados⁶¹.

Tipo de Extrato	Matéria Tanante	Matéria Não Tanante	Insolúveis	Água
Acácia Negra	75%	18%	1%	6%
Quebracho	78%	8%	0%	14%
Castanheiro	73%	21%	0%	6%
Mirabolano	70%	18%	2%	10%
Valônea	68%	22%	1%	10%
Sumac	62%	30%	1%	7%
Gambir	50%	17%	12%	21%
Tara Nativa	57%	22%	1%	20%
Tara Cultivada	59%	20%	1%	20%

Os extratos tânicos são normalmente constituídos 65% a 80% por compostos tânicos, sendo o restante carboidratos, gomas hidrocoloidais e frações de aminoácidos.

2.1 Processo de extração de taninos.

A extração aquosa de taninos condensados, em presença de sulfito de sódio, é chamada de sulfitação, podendo ser executada com água quente entre os 70°C e 100°C ou fria com a adição de sulfito ou bissulfito de sódio dependendo da espécie vegetal. Este composto também tem a capacidade de solubilizar e hidrolisar componentes não-tânicos, arrastando-os no solvente. A extração de componentes não tânicos aumenta, conforme o aumento da temperatura de extração, desta forma temperaturas extrativas mais baixas favorecem a riqueza do extrato em matéria tânica^{40 21 32}.

O processo de extração tem uma elevada importância na química dos taninos, pois durante este processo as suas estruturas químicas podem sofrer rearranjos, sendo que a qualidade dos extratos, varia grandemente com o tipo de extração utilizada. Repetidas

extrações permitirão, enriquecer os extratos em matéria tânica, em contrapartida faz aumentar o preço desta matéria-prima²¹.

2.2 Aplicações e mercado.

A variedade de utilizações dos taninos engloba várias indústrias. Estas são numeradas por ordem decrescente de importância na seguinte listagem:

Fabricação de couro.

A aplicação mais antiga dos taninos vegetais consiste no curtimento de peles de animais, aproveitando a sua capacidade de complexação e polimerização com proteínas, nomeadamente o colagénio das peles, para conferir resistência e impermeabilização a estas, de forma a se obter o couro. Os extratos de taninos naturais são aplicados desde a antiguidade nesta atividade. A preferência inicial em relação aos taninos do tipo hidrolisável foi provavelmente ditada pela sua disponibilidade local e pela sua adstringência relativamente baixa em comparação com os taninos condensados.

No entanto, com o advento da industrialização, e devido às necessidades cada vez maiores de matérias-primas de modo a fazer face a produções crescentes, foi dada uma maior ênfase à aplicação de taninos condensados. Este facto deve-se essencialmente à grande abundância de fontes ricas em taninos condensados, tanto a partir de florestas naturais, como de políticas de florestação industrial, e do desenvolvimento de processos de curtimento que permitiram que os problemas relacionados com a adstringência elevada fossem ultrapassados.

A produção de taninos para curtimento de peles atingiu o seu máximo logo após a Segunda Guerra Mundial, diminuindo sempre a partir dessa altura.

No entanto, verifica-se que, apesar do declínio do seu mercado tradicional, esta é de longe a aplicação mais importante para os taninos vegetais. De facto, os taninos condensados mais comuns, do tipo resorcinólico, derivados de extratos de acácia ou quebracho ainda são aplicados no curtimento de peles (70-80% da produção total)^{22 23 24}.

Adesivos, em especial adesivos de madeira.

Outra aplicação para os taninos consiste no seu aproveitamento como fontes de fenóis naturais, na formulação de adesivos. Apesar dos taninos hidrolisáveis também apresentarem propriedades de adesão, que permitem a sua utilização como substitutos parciais do fenol no fabrico de resinas do tipo fenol-formaldeído (com graus de substituição relativamente baixos de forma a não comprometer as propriedades de adesão da resina comercial), os taninos condensados são, no entanto, muito mais interessantes neste tipo de aplicações devido ao facto de:

- a) A sua maior reatividade, resultante do carácter fortemente nucleófilo do anel A, confere-lhes capacidades de policondensação com aldeídos, nomeadamente

formaldeído, ou mesmo de auto-condensação sem a presença de qualquer agente reticulador externo;

- b) A sua maior abundância na natureza faz com que exista uma elevada disponibilidade para aplicações deste tipo. Estas características tornam os taninos condensados muito mais interessantes para a preparação industrial de resinas ou adesivos, tanto do ponto de vista comercial, como químico^{19 20}.

Vinho, cerveja e sumos de fruta aditivos.

A cerveja é um produto de origem vegetal, suscetível a alterações na sua composição e estabilidade físico-química, e que contém gás carbônico (CO₂), álcool etílico, diversos sais inorgânicos e aproximadamente 800 compostos orgânicos. Um método para reduzir a concentração proteica na cerveja é a utilização de taninos hidrolisáveis. O objetivo é reduzir a concentração de proteínas através da precipitação com complexos tanino-proteicos, que são retirados das cervejas através da sedimentação ou centrifugação/filtração.

Na fabricação de vinhos, a aplicação da tanase nos resíduos do tratamento de uva favorece a remoção de compostos fenólicos estabilizando e incrementando a qualidade dos vinhos. Cerca de 50% da coloração do vinho deve-se à presença de taninos. Estes em contacto com o ar oxidam podendo gerar quimonas que causam turbidez indesejável e consequentemente perda de qualidade do produto final. Tal pode ser evitado recorrendo ao uso da tanase (Tanino acil hidrólase, é enzima que hidrolisa ésteres e ligações laterais de taninos hidrolisáveis produzindo glicose e ácido gálico), que impede a reação de oxidação. O ácido tânico é utilizado em todo o mundo como aroma em alguns refrigerantes^{19 20 40}.

Aplicações farmacêuticas.

As altas concentrações em procianidinas das cascas de algumas espécies (especialmente coníferas) possibilitam aplicações destas como fonte de produtos farmacêuticos. Deste modo, reações de adição de nucleófilos a monómeros de taninos durante a despolimerização destes, podem introduzir grupos funcionais no esqueleto flavonóide que (com posteriores modificações estruturais, se necessário), possibilitam a produção de flavonóides com propriedades farmacêuticas conhecidas, relacionadas principalmente com atividade fungicida ou bactericida^{19 20}.

2.3 Mercado alvo.

Historicamente, identificam-se dois momentos cruciais que levaram ao crescimento da tecnologia de adesivos de base tânica.

O apogeu da produção de taninos começou no início do século 19, com a revolução industrial, para a produção de couro, muito provocado pelo fato da sua utilização nas botas e fardas dos soldados durante a segunda guerra mundial, aumentado assim consideravelmente a sua procura. Como era de se prever após o final da segunda guerra, e com o aparecimento de

taninos sintéticos, observou-se o colapso no mercado dos taninos vegetais nas décadas de 1950 e 1960.

Em 1982, a produção comercial de taninos condensados estimava-se ser aproximadamente 300 000 toneladas em todo o mundo, das quais 15 000 toneladas foram aplicadas no fabrico de adesivos.

Um interesse renovado nos taninos reapareceu no ano de 2000 como resultado de três grandes fatores:

- (i) O aumento dos preços do petróleo que elevou de forma desproporcional o preço de todos os adesivos sintéticos, favorecendo, assim, a procura de matérias-primas naturais. Como consequência, o tanino, passou a ser muito mais barato do que o fenol apresentando um preço extremamente competitivo;
- (ii) A mudança da regulamentação ambiental levou a uma diminuição na emissão de formaldeído e isocianatos;
- (iii) O declínio do mercado tradicional dos taninos (ou seja, a indústria de curtumes).

Estes fatores estimularam a investigação neste campo, fazendo com que os taninos se constituíssem como uma fonte viável, barata e natural (e portanto renovável) de compostos fenólicos condensados que poderiam ser aplicados como substitutos do fenol ou outros compostos sintéticos (ex: resorcinol) na formulação de resinas baseadas em formaldeído.

A utilização em formulações de adesivos passou a ser a segunda aplicação industrial mais importante para os taninos vegetais.

O aproveitamento das capacidades de adesão dos extratos pode ser utilizado para promover a ligação entre outros materiais para além dos derivados de madeira. Desse modo, foram igualmente desenvolvidos adesivos de poliuretano/tanino para a ligação de alumínio baseados em taninos de acácia. Outro caso a destacar é o estudo da aplicação de taninos condensados de extratos de miolo de noz pecã, casca de pinheiros do sul e pele de amendoim, como substitutos do resorcinol em agentes de ligação entre nylon e poliéster, e borracha ⁴⁰.

3. A estrutura dos taninos.

Quimicamente os taninos podem-se definir como substâncias que se caracterizam por:

- Serem compostos oligoméricos constituídos por múltiplas unidades, constituídas por grupos hidróxilo, carboxilo e fenólicos livres;
- Apresentarem pesos moleculares que podem ir desde 500 até valores superiores a 20.000 Da;
- Serem solúveis em água, à exceção de algumas estruturas de peso molecular elevado ou caracter hidrofóbico;
- Possuírem a propriedade de se ligarem a proteínas e formarem complexos tanino/proteína que podem ser solúveis ou insolúveis.

Dentro da classe dos taninos vegetais duas grandes classes de compostos químicos principalmente natureza fenólica, ou seja, condensado ou poli taninos flavonóides e taninos hidrolisáveis ⁴⁰.

3.1 Taninos hidrolisáveis.

Os taninos hidrolisáveis, são constituídos de misturas de fenóis simples, como ácidos gálico e elágico e de ésteres de açúcar, principalmente glicose.

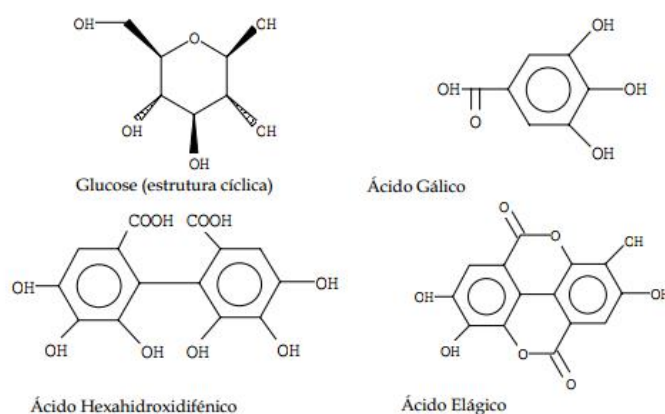


Figura 22- Algumas unidades dos taninos hidrolisáveis ^{18 19}.

Estes são unidos por ligações éster-carboxilo, sendo prontamente hidrolisáveis em condições ácidas ou básicas.

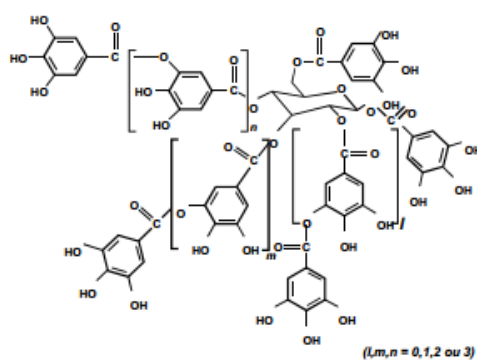


Figura 23-Estrutura química de taninos hidrolisáveis.

A unidade básica estrutural deste tipo de taninos é um poliól (geralmente D-glucose), cujos grupos hidroxilos se encontram parcial ou totalmente esterificados por grupos fenólicos. Devido à natureza diversa do poliól central e dos radicais fenólicos a ele ligados, é possível distinguir vários tipos de taninos hidrolisáveis.

Os dois principais são os galotaninos, constituídos por glucose como núcleo central ligado a unidades de ácido gálico ou seus derivados, e os elagitaninos, constituídos por glucose como núcleo central ligado a unidades de ácido hexahidroxidifênico.

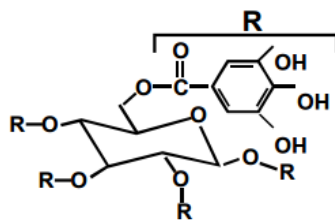


Figura 24- Estrutura química dos galotaninos.

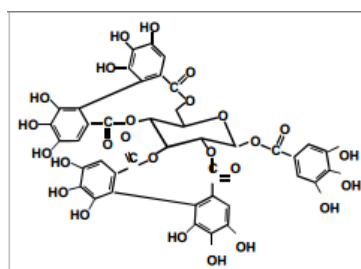


Figura 25- Estrutura química dos elagitaninos.

Embora estes taninos possam reagir com o formaldeído e outros aldeídos, apresentam uma baixa reatividade, devido à sua falta de estrutura macromolecular, ao baixo nível de substituição de fenol, e à sua baixa nucleofilicidade. Estes fatores levam à aversão destes compostos para a preparação de resinas. A limitada produção mundial e preço relativamente alto, diminui o seu interesse químico e econômico, que são outros fatores a ter em conta na escolha dos taninos condensáveis, para este tipo de aplicações.

A sua principal aplicação é para curtimento de couro, onde o seu desempenho, especialmente em termos de clareza de cor e resistência à luz, é realmente excelente^{18 19}.

3.2 Taninos condensados do tipo flavonóides.

As moléculas de taninos condensados são constituídas por oligómeros ou polímeros baseados em unidades monoméricas do tipo flavonóides. Os flavonóides são um grupo de compostos significativamente espalhado pelo reino vegetal, sendo as suas moléculas constituídas por unidades tricíclicas e hidroxilos de 15 carbonos, como é possível observar na figura seguinte:

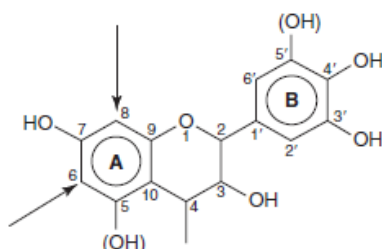


Figura 26- Unidade flavonóide.

Dos vários tipos de monoflavonóides presentes na natureza, apenas os flavan-3-óis e os flavan-3,4-dióis participam na formação dos taninos, já que são os com maior capacidade de sofrerem reações de polimerização. As unidades monoméricas C₁₅ apresentam um anel central de éter, ligado a dois anéis fenólicos que podem ser de: anel A – derivados de resorcinol ou floroglucinol; anel B – derivados de pirogalol ou de catecol (e em alguns casos, de fenol). A nomenclatura dos diversos tipos de estruturas, unidades monoméricas e dos correspondentes polímeros, encontra-se resumida na seguinte figura:

R1	R3	R4	Anel A	Anel B	Monómero	Polímero
-H	-OH	-H	Resorcinol	Catecol	Fisetinidíniol	Profisetinidina
		-OH	Pirogalol	Robinetinidíniol	Prorobinetinidina	
OH	-OH	-H	Floroglucinol	Catecol	Catequina	Procianidina
		-OH	Pirogalol	Galocatequina	Prodelfinidina	

Figura 27- Nomenclatura dos monómeros de flavan-3-óis e dos polímeros correspondentes.

As unidades monoflavonóides encontram-se unidas por ligações C-C que não podem ser degradadas por hidrólise. As ligações interflavonóides são geralmente realizadas através dos centros fortemente nucleófilos do anel A, nos carbonos C₆ e C₈. No caso de extratos de

casca de pinheiro, o padrão de condensação normalmente aceito consiste nesta estrutura linear de ligações C₆ ou C₈.

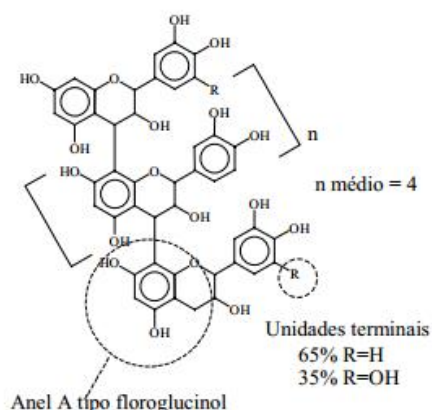


Figura 28- Estrutura de uma unidade Galotequetina, constituída por um padrão de condensação linear por ligações C4-C8.

Os polímeros de taninos condensados podem conter desde 2 até mais de 50 unidades flavonóides, apresentando assim estruturas complexas de características muito variadas. Dependendo da sua estrutura química e do seu grau de polimerização, os taninos condensáveis podem ou não ser solúveis em solventes orgânicos ou aquosos. No entanto, é necessário salientar, que estes constituem-se como uma classe de substâncias extremamente complexas e variada que partilham propriedades químicas semelhantes. As classes e subclasses referidas anteriormente, não representam a totalidade dos taninos existentes na natureza, observando-se uma elevada variedade das suas estruturas^{18 19}.

3.3 Reação de policondensação.

A reação de polimerização das unidades monoméricas dos taninos baseia-se no mesmo princípio adotado na fabricação de resinas de fenol-formaldeído. Ao contrário da reação de síntese de poliuretanos (poliadição), na reação de síntese de resinas fenólicas ocorre policondensação.

As policondensações são polimerizações acompanhadas da eliminação de moléculas pequenas, como H₂O, HCl, NH₃, resultando no desaparecimento rápido de algumas moléculas monoméricas, sem isso acarretar um crescimento imediato da cadeia macromolecular. O crescimento da cadeia polimérica é um passo lento que poderá levar horas ou mesmo dias, devido ao fato da maioria das reações químicas envolvidas neste tipo de polimerização apresentarem elevadas energias de activação. Elevados pesos moleculares são possíveis para altas conversões, e estes compreendem geralmente os 1000 a 2000 g/mol.

É frequente a formação de produtos secundários, como a água, que devem ser retirados na maioria das vezes à medida que a reação decorre, dependendo da quantidade formada.

O mecanismo de síntese de uma resina fenol-formaldeído em meio básico é apresentado na figura seguinte:

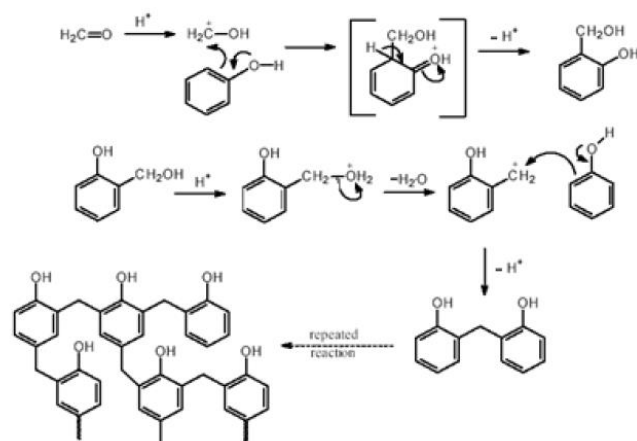


Figura 29- Mecanismo reacional da síntese de uma resina fenol-formaldeído.

Na presença de um ácido (usualmente ácido sulfúrico ou ácido clorídrico) o formaldeído é protonado. O aldeído protonado é atacado pelo fenol através de um mecanismo de substituição eletrofíla originando orto ou para hidroximetil-fenol. Com a protonação do hidroxilo ocorre a libertação de água, gerando-se um carbocátion que reage com outra molécula de fenol dando origem a um dímero ligado por uma ponte de metileno. Adição de fenol e formaldeído repete-se até à formação de um polímero. A densidade da estrutura de cruzamento depende da proporção entre fenol e formaldeído^{47 48}.

As resinas fenólicas são utilizadas como adesivos para madeira devido às ligações que os grupos metilol reactivos estabelecem com outros compostos existentes na madeira, tal como a lignina que contém grupos reactivos de hidroxilo e polifenóis vegetais, estabelecendo-se assim um conjunto de oligómeros de elevado peso molecular com a madeira.

As resinas fenólicas apresentam três fases de cura⁴⁷:

- Resol: Representa o início da condensação do fenol com o formaldeído. A resina nesta fase é composta principalmente de álcoois fenólicos, como o metilfenol, sendo solúvel em água, álcool, éster, cetonas, fenóis e alguns éteres, e é insolúvel em hidrocarbonetos e óleos;
- Resitol: Representa a segunda fase de condensação. A resina deixa de ser solúvel na maior parte dos solventes, devido ao aumento considerável do seu peso molecular. Nesta fase não ocorrem ligações cruzadas, e por isso a resina apresenta uma textura fluida quando aquecida, e um comportamento típico de borracha quando arrefecida;
- Resite: Representa a fase final da polimerização, com um grande número de ligações cruzadas. Nesta fase as resinas são completamente insolúveis e infundíveis.

3.4 Agente de Reticulação

Formaldeído/Hexamina

Formaldeído e outros aldeídos reagem com taninos de forma a induzir a sua polimerização através de ligações metilênicas em posições reativas (carbonos 6 e 8 dos anéis A) nas moléculas flavonóides, como demonstra a figura 30.

O anel A dos taninos de mimosa e quebracho mostram reatividade para formaldeído comparável ao de resorcinol. Assumindo uma reatividade de 10, entre um fenol e um resorcinol, o anel A do grupo flavonóides, tem uma reatividade de 8 a 9.

No entanto, devido ao seu tamanho e forma, as moléculas de tanino perdem a sua mobilidade e flexibilidade a um nível relativamente baixo de condensação com formaldeído, o que leva a que os locais reativos disponíveis, estejam demasiadamente afastados para posterior formação de pontes metilênicas. O resultado pode ser um baixo grau de polimerização ou até uma polimerização incompleta.

Alternativamente, outras técnicas podem ser utilizadas de forma a neutralizar este problema, como por exemplo a sulfitação, e a hidrólise ácida ou básica.

A estrutura química dos taninos condensáveis baseia-se num anel (A) resorcinol, sendo que 70% e 25% apresentam uma estrutura no anel (B) pirogalol e catecol respetivamente. Os restantes 5% são hidratos de carbono, gomas hidrocolóides e frações de pequenos aminoácidos.

Apesar das baixas concentrações presentes nos extratos, todos estes compostos não tânicos, contribuem para uma elevada viscosidade do adesivo devido ao seu carácter hidrofóbico.

Em meio básico a hexamina não se decompõe diretamente em formaldeído e amónia, mas através de um passo de reação muito lenta a hexamina decompõe-se em bases imino-amino metilénicas²⁸.

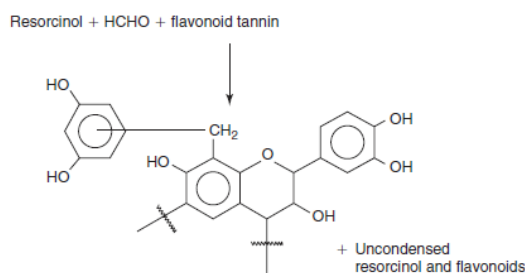


Figura 30- Reação de condensação de formaldeído e resorcinol.

Os fragmentos intermediários da decomposição da hexamina passam num primeiro passo lento na formação de iminas, seguido da sua decomposição para bases imino-metileno em meio básico (bases de Schiff). Os amino-iminas formadas comportam-se como uma amida, que reage rapidamente com os compostos fenólicos dos extratos tânicos, levando à formação de oligómeros mais longos, por um processo de policondensação. Motivo pelo qual, é possível considerar, um nível muito baixo ou mesmo nenhuma emissão de formaldeído por resinas preparadas a partir deste composto.

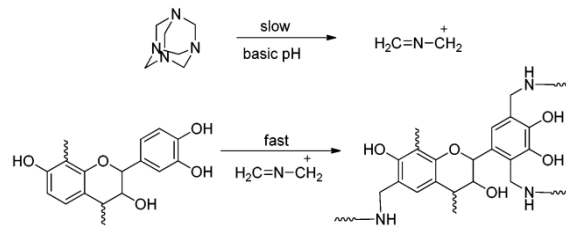


Figura 31- Reação de formação da base imino-metileno em meio básico, e posterior polimerização.

A hexamina torna-se instável em meio ácido, mas mais estável com o aumento do pH. Em contrapartida, a libertação de formaldeído e de bases imino-metileno em condições básicas poderá ser não tão rápida e eficiente como o desejado no processo de cura.

Outro fator é que as ligações de amina terciária, formadas pela hexamina não serão tão resistentes á fervura como as ligações metilênicas formadas com o uso de formaldeído³¹.

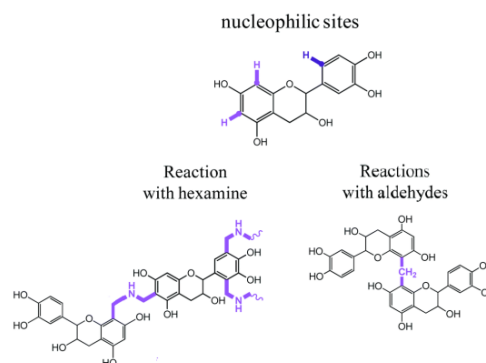


Figura 32- Centros nucleófilos, e reações das unidades flavonoides com hexamina ou formaldeído.

A adição de álcoois ao sistema reacional como por exemplo o etanol e o metanol aumentam a solubilidade dos extratos tânicos, e estabilizam o adesivo. O baixo teor exequível em formaldeído resultante da decomposição da hexamina, reage com estes formando hemiacetais como por exemplo o $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$.

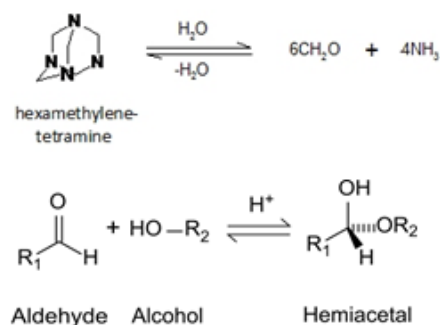


Figura 33- Reação de formação e degradação térmica da hexamina seguida da reação de formação de um hemiacetal.

Quando o adesivo é curado a altas temperaturas os álcoois evaporam a uma velocidade constante, libertando progressivamente o formaldeído do hemiacetal, presente. Este fato garante, que não exista pré-evaporação do catalisador formaldeído, aumentando assim o período de vida do adesivo^{28 29}.

Gelatina, colagénio

As proteínas são compostas por aminoácidos que diferem nos grupos reactivos, tais como $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $(\text{C}=\text{O})-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$. No total, cerca de 20 diferentes monómeros poderão estar presentes.

Devido à elevada quantidade de grupos reactivos, as proteínas são materiais muito adequados a participarem principalmente em transformações químicas.

As transformações podem ser: física (por ação da temperatura e pressão), enzimática ou química. Modificações químicas com recurso a reagentes e a certas condições operatórias (pH, temperatura, pressão), são as mais utilizadas industrialmente pois proporcionam um percurso versátil para ajustar certas propriedades da proteína.

Devido à elevada quantidade de grupos polares, a maioria das proteínas mostram uma boa adesão a uma grande variedade de substratos tais como o plástico, papel, metal e madeira. Com o uso de aditivos, a aderência pode ser ajustada e se necessário, a resistência da ligação pode ser melhorada utilizando a modificação química como método de reticulação.

A viscosidade de formulações proteicas pode ser ajustada utilizando sais como o bissulfito/sulfito de sódio, nitrato de sódio e o perclorato de sódio, ao fazerem variar a solubilidade da proteína^{25 26}.

Alguns estudos efetuados nos últimos anos demonstraram várias ligações hidrofóbicas entre proteínas e polifenóis.

Os polifenóis atuam como agentes ligantes polidentados (ligantes que possuem mais do que um ponto de ligação), nos seus centros reativos⁵⁰.

Apesar de extensas investigações, a natureza das reações que ocorrem entre as proteínas presentes na gelatina e os taninos ainda são alvo de debate. O mecanismo reacional mais conhecido pressupõe a interação entre os taninos vegetais e as poliamidas, formando ligações peptídicas entre o colagénio e os taninos.

As principais reações descobertas entre os taninos e a gelatina são:

- 1- Reações peptídicas, entre os grupos fenólicos dos taninos e os grupos amina (NH) presentes nas proteínas da gelatina;
- 2- Grupos iónicos, tais como o grupo de amino de lisina, o grupo guanidilo de arginina, e os grupos carboxilo dos resíduos de ácidos glutâmico e aspártico;
- 3- Os grupos hidroxilo de resíduos de serina e hidroxiprolina;
- 4- Grupos amina de resíduos de NH_2CO .

Uma série de pesquisas favorecem a visão de que o principal grupo de ligação entre os taninos e os aminoácidos presentes no colagénio é grupo CO-NH (figura 34).

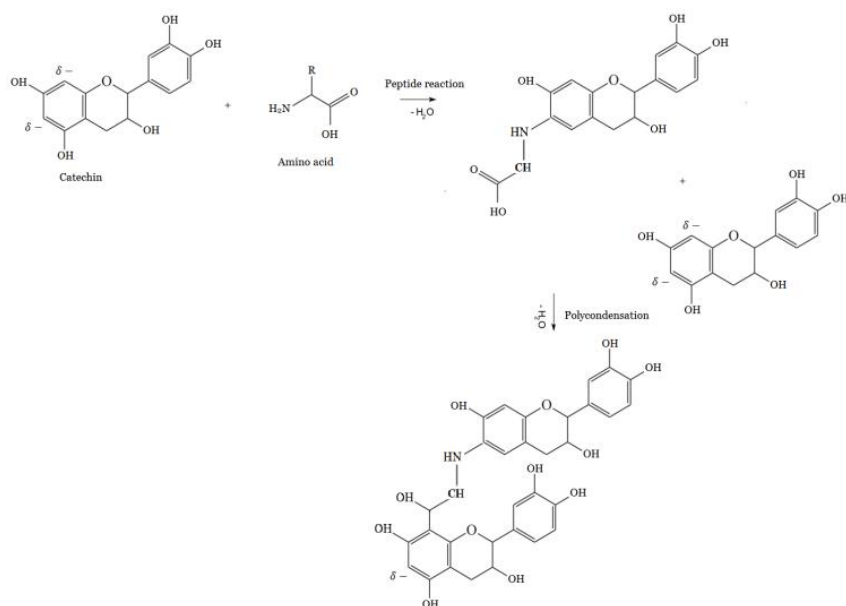


Figura 34- Reação peptídica entre as unidades flavonóides e um grupo amino, seguida por policondensação.

Polietilenimina

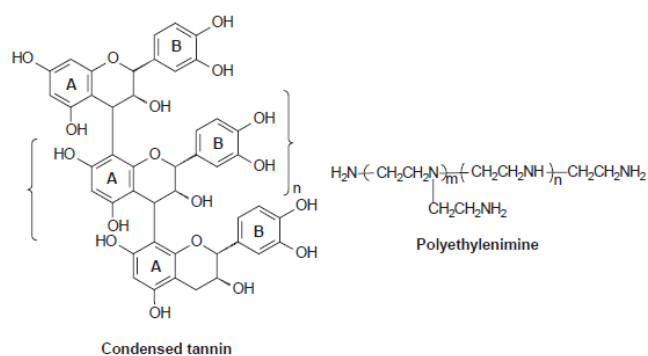


Figura 35- Estruturas representativas dos taninos condensados e da polietilenimina³⁰.

Alguns estudos efetuados pela *Universidade do Estado de Oregon, USA* demonstraram através de uma análise de calorimetria diferencial de varrimento ("differential scanning calorimetry"- DSC)²⁶, um pico de absorção de calor a cerca de 100°C, o que comprova a ocorrência de várias reações entre a polietilenimina e os extratos tânicos a esta temperatura.

Este pico térmico desapareceu quando foi efetuada a análise á mesma mistura uma segunda vez, o que sugere uma cura completa entre as ligações das unidades flavonóides dos taninos e a PEI, como é possível observar na figura seguinte:

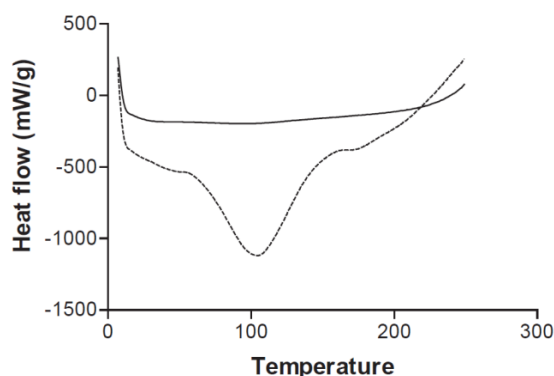


Figura 36- Caracterização DSC dos taninos e da PEI (Mw= 10 000), (rácio mássico 1:1 g/g); (----) Primeiro teste e (—) segundo teste 30.

O mecanismo reacional entre os taninos condensáveis e a polietilenimina, não se encontra completamente desvendado, sugerem-se algumas reações possíveis entre estes dois compostos.

A figura seguinte demonstra alguns mecanismos reacionais considerados:

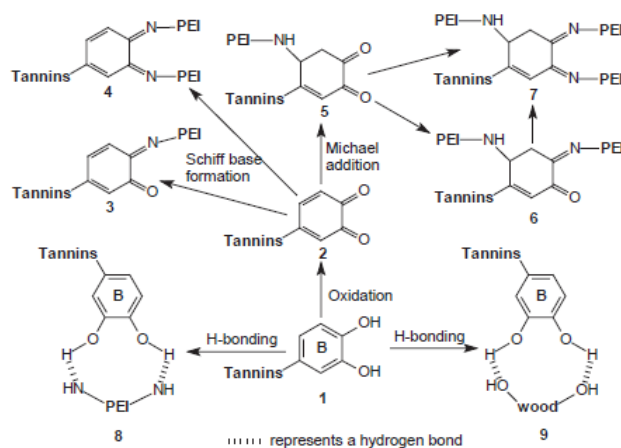


Figura 37- Algumas reações possíveis entre a PEI e os taninos condensáveis³⁰.

Das reações possíveis de polimerização que ocorrem entre os taninos condensados e a polietilenimina destacam-se as seguintes^{30 49}:

- O anel B das unidades flavonóides (1) é bastante susceptível sofrer oxidação, resultando numa orto-quinona (2).
- A orto-quinona pode reagir rapidamente com os grupos amino da PEI, formando bases de Schiff (3) e (4).
- A orto-quinona (2) poderá sofrer uma reação de Michael, formando o composto (5), que reage com os grupos amino da PEI formando as bases de Schiff (6) e (7).

Estas reações irão originar uma diminuição da solubilidade das redes tridimensionais, formadas entre a PEI-taninos. O aumento da cadeia polimérica leva a um aumento da viscosidade da solução. É possível observar ligações mais fracas por pontes de hidrogénio entre os grupos amino e os grupos hidroxilo, pertencente ao grupo catechol das unidades flavonóides dos extratos tânicos.

Devido ao facto do formaldeído ser um derivado de produtos petroquímicos, e não renovável, foram usados estes agentes reticulantes como alternativa.

3.5 Sulfitação, Hidrólise ácida e básica dos taninos

A sulfitação tem como principal objetivo a diminuição da viscosidade dos extratos tânicos e, o aumento da sua solubilidade em água.

Na seguinte figura é apresentada a reação de sulfitação dos taninos condensados.

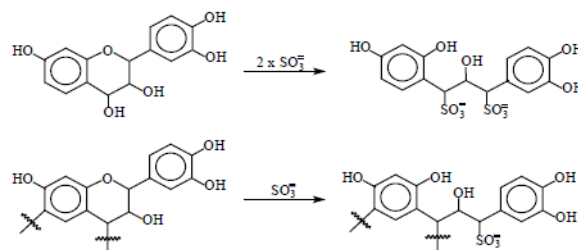


Figura 38- Reação de sulfitação dos taninos condensados.

A diminuição da viscosidade e o aumento da solubilidade devem-se aos seguintes efeitos provocados pelo processo de sulfitação:

- Eliminação do grupo éter no anel heterocíclico, que é hidrofóbico;
- Introdução de grupos sulfonatos e outros grupos hidroxilos nas unidades flavonóides, aumentando o carácter hidrofílico;
- Decréscimo da rigidez das moléculas de taninos, do impedimento estereoquímico e do número de ligações de hidrogénio intermoleculares, através da abertura do anel heterocíclico, acarretando um aumento do número de sítios sujeitos á hidratação;
- Hidrólise dos açúcares e das gomas hidrocoloidais e hidrólise das ligações interflavonóides;
- Segundo *Pizzi* após sulfitação os anéis resorcinólicos ou floriglucínólicos das unidades flavonóides, aumentam o seu carácter nucleófilo.

A sulfitação promove a hidrólise de carboidratos e gomas hidrocoloidais de pesos moleculares relativamente altos e, também, o rompimento das ligações interflavonóides (C4-C6 ou C4 a C8) das unidades poliméricas dos taninos, aumentando assim a quantidade de flavonóides por grama de composto.

Um dos outros métodos usados para o aumento da solubilidade dos extratos tânicos é a hidrólise ácida ou básica. Os efeitos conseguidos com estes dois métodos são os mesmos que no caso da sulfitação. Para um melhor rendimento da quantidade de flavonóides por grama de composto, poderão ser utilizados estes processos em simultâneo.

Na hidrólise ácida, normalmente são utilizados anidrido acético ou ácido acético, e na hidrólise alcalina utiliza-se hidróxido de sódio na maioria das vezes sob refluxo.

A reação de hidrólise ácida e básica são apresentados nas figuras seguintes:

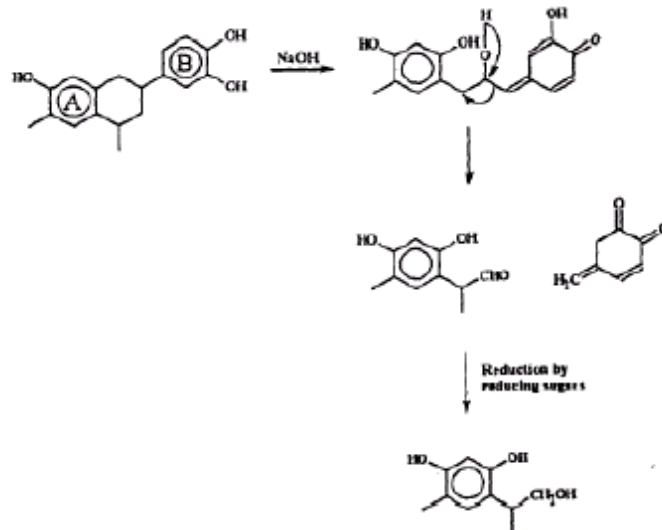


Figura 39- Mecanismo da hidrólise alcalina dos taninos.

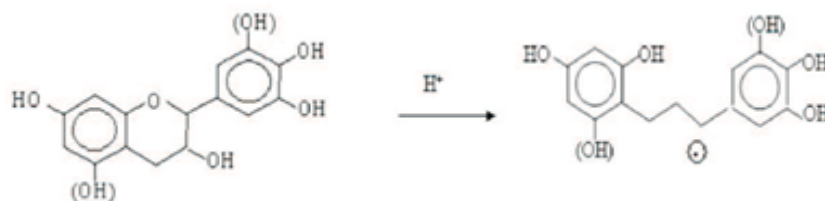


Figura 40- Mecanismo de hidrólise ácida dos taninos.

Conclusões

Considerando os assuntos discutidos no capítulo 2 e em todo o capítulo 3, tendo em conta, o ponto de vista económico quer do processo de produção quer da matéria-prima, optou-se pelo uso em testes laboratoriais de taninos condensáveis do tipo quebracho, pelas seguintes razões:

- Serem a espécie que contém maior quantidade de matéria tanante;
- Menor percentagem em matéria insolúvel, facilitando assim a dissolução dos extratos;
- Serem a matéria tânica com maior abundancia na natureza, levando assim a preços mais competitivos;
- Devido às características moleculares que permitem uma extração mais económica, comparativamente aos taninos hidrolisáveis;
- Devido ao fato das suas características fenólicas, serem as mais apropriadas para a aplicação em causa, podendo sofrer diferentes graus de polimerização;

A quantidade elevada de matéria tanante presente nestes extratos, permitiu a diminuição de transformações físico-químicas necessárias para a eliminação de componentes não solúveis, levando ao desenvolvimento de um adesivo com o menor número de etapas processuais possíveis, que iriam aumentar o custo de produção do adesivo.

No entanto este tipo de extratos apresenta algumas limitações: a concentração em substâncias de alto peso molecular ou com carácter hidrofóbico, favorecem um aumento da

viscosidade do adesivo. Consequentemente não é possível obter um teor em sólidos muito acima dos 50%, sem resultar em viscosidades demasiadamente elevadas para a fabricação de resinas fenólicas.

As ligações metilénicas obtidas com o uso de formaldeído são ligações curtas entre as grandes unidades flavonoides, originando uma baixa mobilidade das cadeias poliméricas obtidas. Em contrapartida as ligações criadas pela hexamina são mais ramificadas, mas não são tão resistentes á fervura como as obtidas pelo uso de formaldeído.

O fato da polimerização dos extratos tânicos ser efetuada por sucessivas reações de policondensação, acarreta algumas desvantagens em relação á poliadição dos adesivos sintéticos, nomeadamente a formação de produtos secundários como H₂O, HCl, NH₃. Os polímeros formados poderão em termos da sua composição, diferir das unidades monoméricas que os constituem (ao contrário da poliadição), e o tempo de polimerização por reações de poliadição é superior ao tempo de polimerização obtido por reações de policondensação devido as respetivas energias de ativação. Por fim, os polímeros obtidos por poliadição, apresentam geralmente, um peso molecular mais baixo do que os polímeros obtidos por policondensação.

Outra limitação a ter em conta, mas com menor relevância que as anteriores, é a cor escura dos extratos tânicos. A sua cor leva á formação de um adesivo de cor acastanhada, conduzindo á fabricação de rolhas muito escuras em comparação com as rolhas fabricadas com resinas sintéticas. O que poderá acarretar uma diminuição da atratividade em relação ao ponto de vista estético/visual da rolha, para o consumidor final.

O uso de Proteínas na fabricação de adesivos é ainda passível de pesquisa e de desenvolvimento. Elas são constituídas por vários grupos reativos, capazes de atuarem como “crosslinkers” ou agentes de polimerização, das unidades flavonóides.

Uma das grandes vantagens do uso de proteínas neste tipo de aplicações, é a sua grande abundancia na natureza, tornando-a numa matéria-prima biodegradável e com um preço bastante competitivo.

Algumas das vantagens conferidas pelas proteínas são:

- a) Capacidade de processamento, em meios aquosos, pois podem obter-se conteúdos de sólidos superiores a 30% ;
- b) Boa formação de película e boas propriedades mecânicas (revestimentos para embalagens, e adesivos);
- c) Adesão a vários substratos (revestimentos, adesivos);
- d) Altas propriedades de barreira para gases, tais como O₂, e CO₂, (elevada importância para a boa vedação do vinho).

As suas principais desvantagens, consistem na grande variedade de estruturas e grupos reativos que as constituem, e algum caracter hidrofóbico presente não permitindo uma dissolução de elevadas concentrações proteicas, obtendo-se assim baixos teores em sólidos.

4. Método de desenvolvimento da cola á base de extratos tânicos

4.1 Objetivos

O principal objetivo da investigação desenvolvida foi a produção de um aglomerante com base em extratos vegetais tânicos, com uma viscosidade compreendendo os 500 e os 6000 cP, e um teor em sólidos o mais elevado possível, capaz de conferir á rolha um elevado poder de aglomeração, passível de poder vir a substituir os aglomerantes sintéticos utilizados atualmente nesta indústria.

Apresenta-se o seguinte fluxograma, do método de trabalho aplicado.

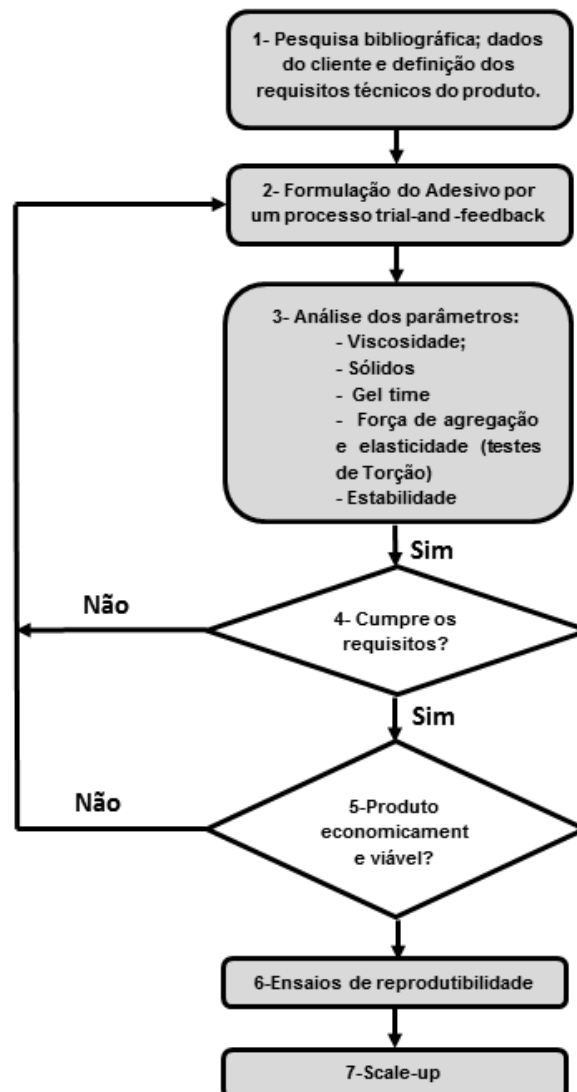


Figura 41- Fluxograma do método de trabalho.

Utilizando os conhecimentos adquiridos nessa primeira fase, definiu-se uma formulação de partida que foi sendo reformulada, através do processo *trial-and-feedback*, de modo a alcançar resultados satisfatórios, nomeadamente uma viscosidade abaixo dos 5000 cP, para um teor em sólidos superiores a 50%.

Para tal realizaram-se os seguintes ensaios: viscosidade, teor de sólidos, testes de colagem, ensaios de torção, ensaios de estabilidade, e densidade.

Todos estes parâmetros analisados demonstraram o bom funcionamento do adesivo para a aplicação em estudo.

No ponto final do trabalho foi avaliado o custo/benefício, obtendo-se as 3 formulações com melhores resultados, considerando a otimização técnico-económica do adesivo.

4.2. Testes experimentais e equipamentos.

Encontram-se descritos em anexo os métodos de análise e equipamentos que compõem todos os testes experimentais efetuados ao aglomerante em estudo.

Apenas não é descrito o método relativo aos ensaios de torção, devido ao fato das rolhas produzidas terem sido enviadas para uma empresa especialista, onde foram efetuados os ensaios. No entanto é demonstrado no referido capítulo, a metodologia por detrás deste teste.

4.3. Matérias-primas e cálculos estequiométricos.

A matéria-prima utilizada no desenvolvimento do adesivo, está subdividida em várias classes consoante a sua função, no aglomerante. As suas propriedades físico-químicas foram obtidas através dos boletins de análise e fichas técnicas do produto, enviado pelos respectivos fornecedores. Consoante o conhecimento do mecanismo reacional entre os reagentes e os extratos tânicos foi possível calcular a quantidade estequiométrica de cada composto.

4.3.1 Matéria adesiva.

Nos testes efetuados, foi utilizado extrato de quebracho da *Sanderma*. Estes extratos tânicos são compostos maioritariamente por taninos condensados²⁷.

Tabela 11- Propriedades físico-químicas dos extratos tânicos.

Tipo de Extrato	Quebracho
Matéria tanante	72 %-78 %
Solubilidade	Solúvel em água fria
Número CAS	1401-55-4
Caracterização Química	Mistura complexa de polímeros flavonóides

4.3.2 Solventes

Os solventes têm como, função solubilizar os extratos tânicos, gelatina e a polietilenimina. Nos ensaios efetuados, deu-se preferência ao uso da água, considerando o ponto de vista ecológico e económico.

A água é um dos solventes industrialmente mais utilizados. O preço baixo, a sua não-toxicidade e o facto de ser um componente natural, permitem conferir ao adesivo um preço competitivo, e quimicamente, consegue-se uma boa dissolução das matérias pretendidas.

Nos ensaios efetuados utilizou-se água destilada, proveniente da *Quimidroga S.A.*

Tabela 12- Propriedades físico-químicas da água destilada.

Formula Química	H₂O
Ponto de fusão (°C)	0
Ponto de ebulição (°C)	100
Densidade (kg/m³)	1000
Massa molar (g/mol)	18
Viscosidade	1 cP

4.3.4 Plastificantes

O plastificante tem como função o ajuste da viscosidade do adesivo, conferindo-lhe também alguma elasticidade. Aglomerantes plastificados permitem uma maior velocidade no processo de extrusão das rolhas, diminuindo o atrito entre a cortiça e as peças dos equipamentos de fabrico de rolhas aglomeradas, causando menos desgaste mecânico às máquinas associadas aos processos de moldação ou extrusão.

No entanto, o elevado uso de plastificante, fará aumentar a quantidade de cola necessária na aglomeração, e poderá originar o aumento do tempo de cura do adesivo. Os plastificantes não devem ser usados numa concentração mássica acima dos 10% de forma a não alterar as características fundamentais do adesivo.

De forma a ajustar a viscosidade, o plastificante utilizado foi o dietilenoglicol, da *Quimidroga, S.A.*

A grande vantagem no uso deste composto é a sua solubilidade em água e compostos polares como álcoois, e as suas características de anticongelante, que diminuem o ponto de fusão e aumentam o ponto de ebulição da solução, conferindo uma maior estabilidade ao adesivo⁴².

Tabela 13- Propriedades físico-químicas do dietilenoglicol.

Formula Química	C₄H₁₀O₃
Ponto de fusão (°C)	-10,45
Ponto de ebulição (°C)	245
Densidade (kg/m³)	1118
Massa molar (g/mol)	106
Viscosidade (cP a 20°C)	33
Número CAS	111-46-6

4.3.5 Catalisadores de polimerização ^[43] ^[44]

Os catalisadores de polimerização, funcionam como agentes reticulantes, na reação de polimerização, onde cadeias poliméricas são interligadas por ligações covalentes, por um processo designado de ligação cruzada (crosslinking), o qual leva à produção de polímeros tridimensionais de alta massa molecular.

Com o aumento da reticulação, a estrutura do polímero torna-se mais rígida. Este fato provoca uma perda de fluidez da cadeia polimérica, o aumento do seu peso molecular, e consequentemente a diminuição da solubilidade em água.

O principal objetivo desta parte do trabalho foi encontrar um agente reticulante, que cumprisse a funcionalidade de uma reticulação termo-ativada, permitindo um elevado grau de polimerização ⁴³ ⁴⁴.

Neste âmbito foram desenvolvidas formulações com os catalisadores seguintes:

Polietilenimina linear

As polietilenimas (PEI) lineares contêm todas as aminas secundárias, em contraste com a PEI ramificada que contêm grupos amino primários, secundários e terciários. As suas características estruturais conferem diferentes pontos de solidificação, por exemplo a PEI linear é sólida à temperatura ambiente, enquanto a PEI ramificada encontra-se no seu estado líquido.

Tabela 14- Propriedades físico-químicas da polietilenimina.

Formula Química	É um polímero, cuja unidade principal é composta por um grupo amina separado por dois carbonos alifáticos CH ₂ CH ₂ .
Ponto de solidificação (°C)	59-68
pH	10-12
Densidade (kg/m ³)	1100
Massa molar média (g/mol)	10 000
Viscosidade (cP a 70°C)	13 000 - 18 000
Número CAS	9002-98-6

A polietilenimina (PEI) encontra muitas aplicações em produtos, como por exemplo detergentes, adesivos, agentes de tratamento de água e cosmética. Graças a capacidade de modificar a superfície de fibras de celulose, PEI é empregue como um agente resistente à humidade no processo de fabrico de papel. Promove a adesão a laminados de madeira, cimentos e tijolos ⁴⁵.

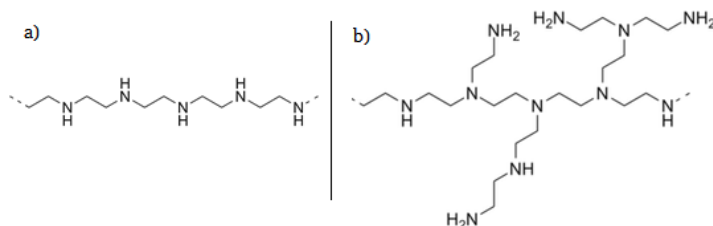


Figura 42- Estrutura química da polietilenimina linear a); ramificada b).

A polietilenimina utilizada é uma polietilenimina linear de massa molecular média 10 000 g/mol obtida da *Polysciences Europe GmbH*.

Gelatina

A gelatina é uma mistura de péptidos e de proteínas produzida por hidrólise parcial do colagénio extraído a partir da pele, ossos e tecidos conjuntivos de animais. A sua composição química é, em muitos aspetos, muito semelhante á do colagénio.

A natureza bio-adesivas da gelatina e a sua não-toxicidade para o corpo humano faz deste produto, uma matéria-prima altamente atraente para fins aglutinantes²⁶.

Tabela 15- Propriedades físico-químicas da gelatina.

Origem	Pele de suíno
Granulação	30 Mesh
Força de gelificação	105 Bloom
Viscosidade (cP) > 35°C	2,13
pH	5,56
Humidade (%)	9,98

O "teste de Bloom" é expresso como índice de Bloom (graus). Varia geralmente entre 30 e 300 Bloom. O índice Bloom está diretamente relacionado com a viscosidade, e por isso quanto maior o índice Bloom maior será a viscosidade da gelatina.

A gelatina utilizada nos testes, foi obtida da *Neoingredientes*.

Hexamina

A hexamina, mais conhecida por hexametileno-tetramina, é um pó branco, com cheiro característico a amónia, e solúvel em água. É utilizada como ingrediente para certos remédios diuréticos, entre outros.

O composto pode ser obtido fazendo-se reagir uma solução aquosa de amónia com formaldeído (formol) e evaporando-se a solução.

Tabela 16- Propriedades físico-químicas da hexamina

Formula Química	C ₆ H ₁₂ N ₄
Ponto de fusão (°C)	Não se aplica o produto sublima a mais de 290°C
Ponto de ebulição (°C)	280°C
Densidade (kg/m ³)	133
Massa molar (g/mol)	140,186
Solubilidade em água	100 g/L
Número CAS	100-97-0

Os produtos provenientes da decomposição da hexamina são o formaldeído e a amónia. Essa decomposição ocorre na presença de calor e em meio ácido (figura 43).

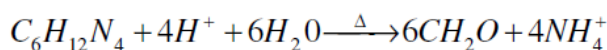


Figura 43- reação de decomposição da hexamina.

Como já referido anteriormente, em meio básico, a hexamina não se decompõe diretamente em formaldeído e amónia. Através de um passo de reação muito lento a hexamina decompõe-se em bases imino-amino metilenas²⁸.

Para efeitos de cálculos estequiométricos, considerou-se que 1 mol de hexamina se decompõe em 6 mol de formaldeído, obtemos a seguinte razão mássica entre a quantidade estequiométrica de taninos e hexamina.

$$R_H = \frac{m_H}{m_T} \times \frac{f_F}{f_T} \times \frac{M_H/6}{z \times M_T}$$

Equação 3- Razão mássica estequiométrica entre taninos e hexamina.

Em que z representa a fração de matéria tanante presente nos extratos tânicos (0,75), f_F e f_T representam a funcionalidade do metanal e dos taninos, e são ambos igual a 2 considerando que os taninos correspondem às unidades flavonóides.

Considerando que os taninos não se apresentam polimerizados, a massa molar dos taninos é de 285 g/mol, que equivale à massa molar de uma unidade flavonóide, e tem uma funcionalidade de 2, pois as ligações com o formaldeído acontecem nos carbonos 6 e 8.

Obteve-se a seguinte razão mássica ($R_H = 0,105$ g hexamina/g Taninos).

4.3.6 Agente retardante

Os agentes retardantes têm como finalidade a estabilização do adesivo, diminuindo as reações de ligações cruzadas prematuras, retardando assim o processo de polimerização, com conseqüente aumento do tempo de vida do adesivo. O que permite conferir á resina um prolongado período de armazenagem.

Os agentes retardantes normalmente utilizados na síntese de adesivos à base de taninos são álcoois. O álcool utilizado neste trabalho experimental foi o metanol obtido da *Quimidroga S.A.*

Tabela 17- Propriedades físico-químicas do metanol.

Formula Química	CH ₄ O
Ponto de fusão (°C)	-98
Ponto de ebulição (°C)	65
Densidade (kg/m ³)	790
Massa molar (g/mol)	32
Viscosidade (cP a 20°C)	0,59
Número CAS	67-56-1

Considerando uma quantidade estequiometria equimolar na reatividade do metanol com o formaldeído para a formação dos amino-emino hacetais. A razão mássica de metanol em função da quantidade de hexamina pode ser obtida através da equação 4, considerando que 1 mol de hexamina se decompõe em 6 moles de formaldeído, e que a reatividade do metanol com o formaldeído é equimolar.

$$\frac{m_m}{m_H} = 6 \times \frac{M_m}{M_H}$$

Equação 4- Razão mássica estequiométrica de metanol em função da hexamina

Esta razão, pode ser obtida em função da quantidade mássica de taninos, multiplicando por R_H .

$$R_m = R_H \times \frac{m_m}{m_H}$$

Equação 5- Razão mássica estequiométrica de metanol em função dos taninos

Segundo a equação 5, obtém-se a razão de 0,144 g de metanol/g de taninos.

4.3.7 Estabilizantes

Considera-se neste trabalho a seguinte definição de estabilizantes: aditivos que adicionados à mistura, promovem uma melhor solubilização de moléculas em suspensão diminuindo assim a viscosidade da mistura.

O estabilizante utilizado foi o sulfito de sódio, que tem como principal aplicação ser um conservante usado em alimentos. Devido ao fato sulfito de sódio ser solúvel em água e porque se oxida prontamente é largamente usado como um agente redutor prático.

Existe sob a forma anídrica e heptahidratado, embora no estudo efetuado foi utilizado sulfito de sódio anídrico da *Quimidroga S.A.*

Tabela 18- Propriedades físico-químicas do sulfito de sódio.

Formula Química	NaSO ₃
Ponto de fusão (°C)	500
Ponto de ebulição (°C)	Decompõe-se
Densidade (kg/m³)	2633
Massa molar (g/mol)	126
Solubilidade	0,3125g/gH ₂ O
Número CAS	7757-83-7

Calculou-se a quantidade de sulfito estequiométrico necessário para quebrar o anel éter das unidades flavonóides, considerando a seguinte equação:

$$R_s = \frac{m_s}{m_T} = z \times \frac{M_s}{M_T}$$

Equação 6-Razão mássica estequiométrica entre a quantidade de sulfitos e o teor em extratos tânicos.

Considerando 1 g de taninos através do cálculo estequiométrico obteve-se, uma razão mássica de 0,345 gramas de sulfitos por grama de taninos em solução.

4.3.8 Ajuste do pH

No ajuste do pH da solução adesiva, foi utilizado hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica. A sua maior utilização baseia-se na fabricação de papel, tecidos, detergentes, alimentos e biodiesel. Trata-se de uma base forte, sendo utilizado como catalisador em reações de hidrólise.

Tabela 19- Propriedades físico-químicas do Hidróxido de Sódio.

Formula Química	NaOH
Ponto de fusão (°C)	322
Ponto de ebulição (°C)	1388
Densidade (kg/m³)	2633
Massa molar (g/mol)	39,997
Solubilidade g/L de água	1090
Número CAS	1310-73-2

5. Processo de síntese dos Adesivos e resultados

O estudo efetuado tem como primordial objetivo o desenvolvimento de um adesivo de alta qualidade, isento de formaldeído livre após cura, com composição a partir de recursos naturais renováveis, sendo particularmente adequado para uso em materiais à base de madeira, e cujo método de aplicação se assemelhe o máximo possível às colas de poliuretano.

Este terá como principal característica ser um bioadesivo não-tóxico, forte na força de aderência à madeira, na presença de humidade e ambiente aquoso.

Os testes efetuados compreendem, pelo menos, os seguintes componentes principais^{39,40}.

- a) Matéria tânica;
- b) Pelo menos um biopolímero escolhido de entre o grupo consistindo em gelatina, albumina, caseína, e suas misturas. A composição resultante é particularmente vantajosa do ponto de vista económico, já que ambos os componentes são baratos e apresentam grande disponibilidade comercial;
- c) Pelo menos um polímero catiónico: a polietilenimina;
- d) Hexamina;

Nesta concretização, o biopolímero utilizado foi a gelatina, e o polímero catiónico a polietilenimina.

Começou-se por produzir formulações com quantidades estequiométricas inferiores às apresentadas nos cálculos estequiométricos do capítulo 4.3.

São apresentadas na tabela seguinte as razões mássicas estequiométricas relacionando a quantidade de taninos dissolvidos e os vários compostos utilizados para a produção do adesivo.

Tabela 20- Razões mássicas estequiométricas em função da quantidade de taninos usados na formulação.

Razões mássicas	
R _S (g sulfitos/g taninos)	0,345
R _H (g hexamina/g taninos)	0,105
R _m (g metanol/g taninos)	0,144

5.1 Parâmetros relativos à fabricação de rolhas de aglomerados por moldagem.

Esta análise tem como objetivo otimizar o fabrico de rolhas, considerando dois parâmetros fundamentais, que são a quantidade de catalisador e o rácio entre a massa de adesivo/massa de cortiça, (tabela 34).

Considerando, que o processo de fabrico por moldagem de rolhas técnicas industriais, muito se diferencia do processo de fabrico em laboratório, utilizou-se como modo de comparação dos vários parâmetros inerentes à especificidade das rolhas, nomeadamente o

comprimento, diâmetro, peso, densidade, momento de quebra, e ângulo de torção, uma rolha padrão.



Figura 44- Prensa utilizada para a produção de rolhas aglomeradas em laboratório.

A rolha padrão foi produzida com o produto mais vendido para este tipo de aplicação “Fabricol AG 210”, á base de poliuretano, sendo que o processo de fabrico usado é o descrito pelo método de análise interna MAI 13 versão 03.

Este método destina-se á produção em laboratório de rolhas de cortiça aglomerada a partir de granulado de cortiça e de um aglomerante á base de poliuretano.

Considera-se para a produção da rolha padrão um rácio ($m_{\text{aglomerante}}/m_{\text{cortiça}}$) de 20%, e uma temperatura de cura de 120°C, durante 35 minutos.

Nos testes efetuados foi utilizado granulado de 0,5 a 2 mm.

Tabela 21-Produção laboratorial de várias rolhas com diferentes quantidades de catalisador, e de cola, para uma quantidade de 7-8 g de granulado em cada rolha.

Testes Rolhas	$m_{\text{aglomerante}}/m_{\text{cortiça}}$	Catalisador
Rolha padrão	20%	—
A1	31%	5%
A2	31%	10%
A3	23%	10%
B1	31%	5%
B2	31%	10%
B3	23%	10%
C1	31%	5%
C2	31%	10%
C3	23%	10%

O processo de cura foi efetuado na estufa a 125°C durante 1 hora.

O aumento do tempo de cura, e da temperatura da estufa deve-se aos seguintes fatores: o tempo de gelificação do aglomerante á base de extratos vegetais é consideravelmente mais lento (10-13 min), que a do aglomerante á base de poliuretanos (5-6 min), variável com a humidade presente na cortiça; outra causa do aumento da temperatura e do tempo de cura é o valor do teor em sólidos. No adesivo de poliuretanos ronda os 99 %, e o teor em sólidos do adesivo á base de extratos vegetais ronda os 40%-60%, ou seja o conteúdo em solventes nomeadamente água, é cerca de duas vezes maior no adesivo á base de extratos vegetais. Este fato leva á necessidade de uma maior quantidade de aglomerante na produção das rolhas e mais tempo de estufa, para evaporação total dos solventes.

5.2 Ensaio de Torção.

De forma a verificar a força de agregação das rolhas produzidas pelo aglomerante vegetal foram efetuados ensaios de torção.

Este ensaio consiste na aplicação de forças rotacionais. Durante a aplicação de forças, parte do material encontra-se tracionado e outra parte comprimida, conforme a aplicação da força dá-se, ocorre a deformação angular da rolha.

Breve descrição do ensaio

Quanto ao comportamento do material, verifica-se que para um determinado ângulo θ , o momento torsor, M_t , aumenta proporcionalmente, até um ponto que se denomina limite de proporcionalidade. A partir daí, observa-se uma atenuação do momento do torsor com o aumento do ângulo, (escoamento), até que se atinge um momento máximo. Depois desta fase, o momento torsor diminuirá até um ângulo máximo (θ_{max}) em que se dará a rutura do material^{33 34}.

Na figura 49 encontra-se exemplificado a variação da forma do material, tal como a curva descritiva deste ensaio. Deste modo, definem-se dois parâmetros, o momento torsor M_t (N.m) e o ângulo de distorção, θ , em que os seus máximos são determinados com as seguintes expressões no caso de cilindros³⁷:

$$\tau_{max} = \frac{16M_t}{\pi D^3}$$

Equação 7- Tensão máxima, em função do momento torsor e do diâmetro da rolha.

Observação prática demonstra que o ângulo de distorção θ de uma superfície elementar varia linearmente com o raio, atingindo o valor máximo θ_{max} na borda. Assim, obtêm-se na equação 9, a relação entre o ângulo máximo com o comprimento, diâmetro e ângulo de distorção^{33 34 37}.

$$\theta_{max} = \frac{D\theta}{2L}$$

Equação 8- Ângulo máximo, em função do comprimento da rolha do diâmetro e do ângulo de deformação.

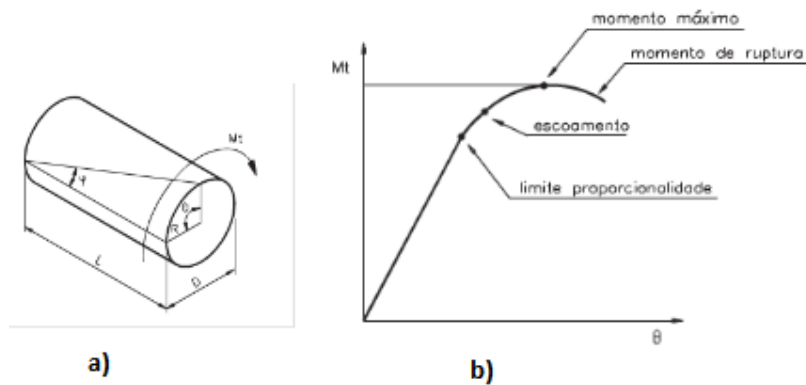


Figura 45- Efeito da aplicação de um momento torsor, a) no cilindro; b) relação momento torsor e ângulo.

Tabela 22- Tabela comparativa das características das rolhas fabricadas em laboratório, (D= diâmetro, L=cumprimento).

Rolha	L (mm)	D (mm)	Peso (g)	Densidade (Kg/m ³)	M _t (N.m)	θ_{max} .
Rolha padrão	45,5	25,92	6,1	254	2,67	52°
A1	44,99	26,01	5,7	238	2,15	27°
A2	44,65	25,96	5,1	214	1,57	20°
A3	44,87	25,91	5,7	240	1,90	16°
B1	44,98	25,88	5,6	238	2,55	20°
B2	42,83	25,77	6,6	296	2,52	15°
C1	45,38	25,99	5,7	235	2,00	25°
C2	44,43	25,62	5,5	241	1,96	23°
C3	45,15	25,84	5,5	233	2,67	21°

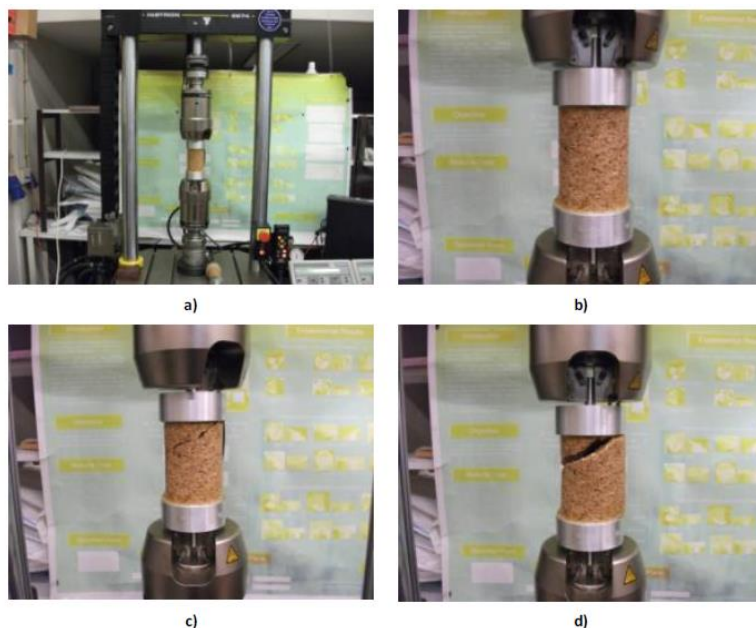


Figura 46-Ensaio de torção: a) tórsor; b) início do ensaio; c) momento de rutura; d) final do ensaio.

A concretização deste ensaio permitiu observar algumas das características que o adesivo confere à rolha, nomeadamente o poder de agregação e a elasticidade mecânica da mesma.

Comparativamente com a rolha padrão, foram obtidas rolhas com bom momento tórsor, mas baixos valores de ângulos máximos (metade do valor observável na rolha padrão). Esta propriedade mecânica confere à rolha as características essenciais para uma boa compressão, facilitando assim a inserção das rolhas nas garrafas, quer a sua extração sem a ruptura ou fragmentação da rolha aglomerada.

A flexibilidade da rolha está associada a dois parâmetros, o tipo de aglomerante, e o tamanho do grão de cortiça utilizado no processo de fabrico.

Seria sugerível testar vários tipos de granulados de forma a verificar a influência do granulado no ângulo máximo obtido, ou o uso de plastificante de forma a tornar o aglomerante mais flexível após cura.

5.3 Estabilidade

Os testes de estabilidade foram efetuados com amostras da formulação final aprovada. Foram colocadas amostras com várias concentrações do catalisador hexamina numa estufa a 60°C e outra amostra à temperatura ambiente. Foram feitas medições de viscosidade diárias de forma a observar, qual a evolução da estabilidade, consoante a polimerização dos taninos.

O adesivo utilizado nos testes de estabilidade corresponde a uma média da formulação A e da formulação B.

Efetuar-se análises de estabilidade para várias concentrações de hexamina no adesivo, tendo em vista a criação de um adesivo mono-componente. É possível aumentar

bastante o tempo de vida do adesivo se a adição do catalisador for feita no momento de aplicação como é o caso de alguns adesivos bi-componentes.

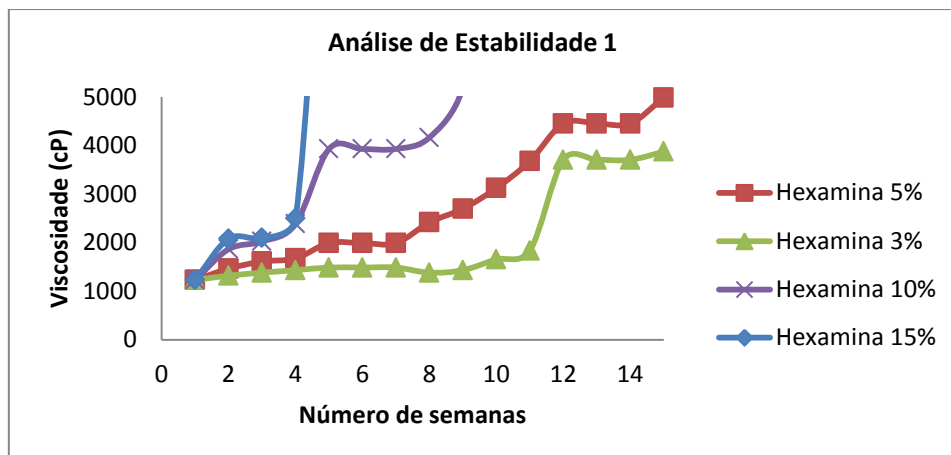


Figura 47-Análise de estabilidade da cola até ao limite máximo de viscosidade definido.

Como seria espectável o aumento da concentração de catalisador produz uma diminuição da estabilidade do adesivo considerando que o limite de viscosidade para aplicação em estudo é de 5000 cP, e considerando os resultados anteriormente obtidos, temos que o adesivo fabricado com 5 % de hexamina produz uma validade de cerca 15 semanas, ou seja aproximadamente 4 meses, e com cerca de 10 % de hexamina concretiza-se numa validade de 9 semanas que corresponderá aproximadamente a 2 meses em armazém.

O teste efetuado demonstra apenas uma estimativa temporal da sua possível validade dentro das especificações técnicas do adesivo, considerando que a velocidade da reação de polimerização, aumenta com o aumento da temperatura.

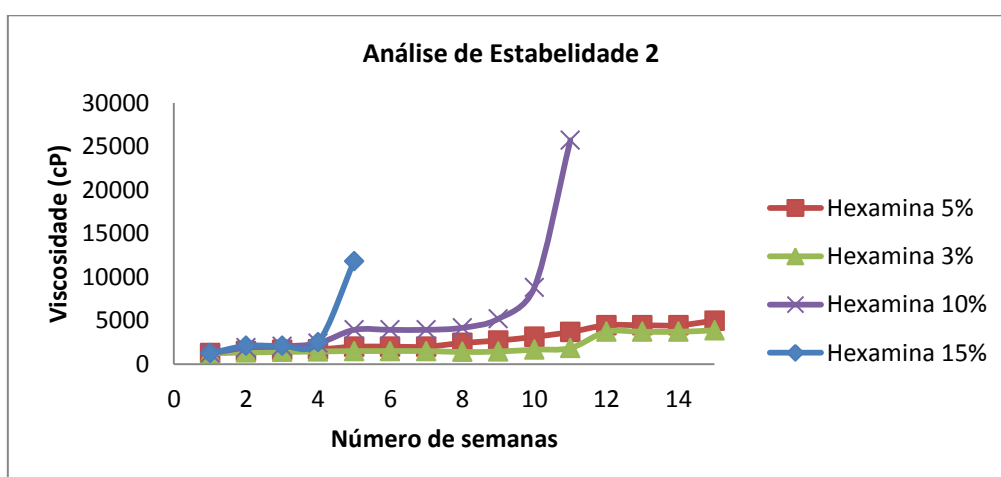


Figura 48- Análise de estabilidade até ao ponto de gelificação do adesivo.

Fora dos limites de especificação técnica, é possível observar o tempo até á gelificação do adesivo. Considerando um teor de 10% de hexamina constata-se que o adesivo ao fim de

11 semanas gelificou. Com um teor de 5% de hexamina, após 15 semanas observa-se apenas um aumento acentuado mas espectável da viscosidade.

Conclusões

O poder expansivo dos poliuretanos, confere uma maior elasticidade e colmatagem às rolhas de cortiça. Este fato deve-se à longa cadeia de unidades orgânicas (grupos hidróxilo), unidas por ligações uretato. Esta longa cadeia de carbonos com ligações a grupos hidroxilo apresenta uma elevada mobilidade, devido à facilidade de rotação entre átomos de carbono.

As unidades flavonóides são unidades com pouca mobilidade espacial devido ao anel benzílico e às ligações metilênicas produzidas entre elas.

A força de extração é um parâmetro de especificação de uma rolha, que se encontra diretamente ligado, com o tipo de aglutinante usado para aglomerar os grãos de cortiça. Outros parâmetros inerentes às especificações técnicas das rolhas são: o comprimento, diâmetro, e a densidade. Todos se encontram dentro dos intervalos de valores expectáveis, com principal reparo, para os valores relativamente baixos da densidade.

A densidade é um parâmetro também variável com o tipo de aglutinante usado na rolha. É possível observar que, embora se tenha usado mais 12% de aglutinante que na rolha padrão, as rolhas apresentaram menores densidades, o que se poderá relacionar com fato da quantidade de solvente presente no adesivo (cerca de 30%), ser água. A qual se irá evaporar no processo de cura.

Devem ainda ser efetuadas análises relativas às performances mecânicas das rolhas, em particular, força de compressão, força de extração, e vedação líquida, para que o adesivo utilizado permita às rolhas, uma certificação dos requisitos da FDA.

6. Considerações finais.

Nos adesivos orgânicos sintéticos, a emissão de substâncias nocivas tem-se como um problema sério e recente. Tais problemas são causados pelo uso de solventes orgânicos voláteis e evaporação de monómeros que não reagiram (VOC's)

Os poliuretanos possuem isocianatos na sua composição. Com pouquíssimas exceções, todas as substâncias deste tipo são muito voláteis quando estão á temperatura ambiente e, por causa disso, oferecem risco á saúde de pessoas a elas expostas. São causadores de irritação nos olhos e mucosas, sendo que a exposição a elevadas concentrações pode levar a bronquites e até a edemas pulmonares.

Cada vez mais a legislação criada para pela FDA, tende para uma diminuição do teor em isocianatos livres na rolha, o que leva as empresas produtoras de adesivos de base poliuretânica, a procurarem alternativas a estes compostos.

Outro ponto importante, é o elevado preço do Poliól, o qual tende a oscilar conforme o preço do crude. Acrescem ainda os fatos deste ser um derivado de fontes não renováveis, e considerado como material não biodegradável.

Muitas empresas têm-se debruçado na procura de alternativas, como por exemplo o uso de óleos vegetais para substituição de derivados do petróleo. No entanto este fato não elimina os problemas causados pelo uso de isocianatos, principais promotores das ligações uretânicas.

Todo o desenvolvimento feito, perspetivou a criação dum adesivo de aglomerado de cortiça de forma a se ultrapassar as dificuldades impostas, conseguindo-se como objetivo fulcral do trabalho efetuado, a sintetização de um adesivo "natural" eficaz no poder de agregação dos aglomerados de cortiça.

Pela análise feita ao capítulo 5.7, observamos momentos de torsão semelhantes a uma resina de base poliuretânica, salvo apresentar ainda um angulo máximo aquém das expectativas.

Um outro objetivo alcançado, e delineado pela empresa foi, a concretização de um adesivo mono-componente, e termocurado.

Este fato foi possível pela diminuição do teor em hexamina no adesivo. Formulações para a fabricação de placas de cortiça utilizavam até 25% de hexamina em relação á massa de extrato tânico, para a polimerização completa dos taninos tornando-o assim num adesivo bi-componente, devido á elevada velocidade reacional entre a hexamina e as unidades flavonoides do extrato tânico.

Além disso devido á decomposição da hexamina em formaldeído com o aumento da temperatura de cura, e devido ao fato de se ter um excesso estequiométrico de catalisador, as rolhas finais poderiam apresentar vestígios deste composto.

Os efeitos nocivos do formaldeído sobre a saúde humana são bem conhecidos. Muitas vezes, o formaldeído é libertado dos adesivos, durante o seu processo de fabrico.

Algumas vezes o mesmo liberta-se das placas onde é usado, pelo que a diminuição do seu teor no adesivo é de extrema relevância.

Considerando a formulação A e B, com o uso de 5 % de hexamina em relação á massa tânica, foi possível a criação do adesivo mono-componente, termocurado, com um período de validade de cerca de 4 meses, tornando-o assim num produto “natural”, composto maioritariamente por materiais biodegradáveis.

Conseguiu-se também do ponto de vista económico, uma independência de derivados petrolíferos, e de maior rentabilidade, fornecendo assim á empresa que o produz uma posição privilegiada, a nível estratégico-económico, na indústria dos adesivos.

Ainda assim o desenvolvimento deste adesivo não está terminado, podendo-se melhorar algumas das suas características, como descrito no capítulo seguinte.

7. Investigação e desenvolvimentos futuros.

Outros tipos de gelatina

Demonstrou-se que o uso de gelatina promove uma melhor adesão do aglomerante na fabricação de rolhas técnicas.

Novos estudos poderão ser efetuados no âmbito de desenvolver cada vez mais o poder de agregação do adesivo, mantendo os requisitos técnicos aqui definidos.

Deverão ser efetuados testes com vários tipos de gelatina com diferentes tamanhos de grão (Mesh 50), facilitando a sua dissolução, e a utilização de vários índices Bloom.

Encontra-se no mercado vários tipos de gelatinas, nomeadamente gelatinas de dissoluções a frio, oferecendo viscosidades mais baixas. (*CRYOGEL e INSTAGEL, da PB Gelatin*).

As gelatinas, que constituídas por péptidos de colagénio, são formadas pela hidrólise enzimática do mesmo, e conclui-se que apresentam um peso molecular substancialmente menor em comparação com gelatinas comuns. (*SOLUGEL e PEPTEIN, da PB Gelatin*)³⁸.

Nova rota química

Carbonato de dimetilo (Dimethyl carbonate, DMC) e hexametilendiamina

Após uma análise conclusiva ao estudo efetuado, demonstrou-se que é possível a fabricação de adesivos para a aglomeração de rolhas de cortiça de base tânica. No entanto, alguns desenvolvimentos podem ainda ser alcançados, nomeadamente a falta de elasticidade que ligações metilênicas entre as unidades flavonóides dos taninos concedem as rolhas de cortiça³⁵.

Outro ponto é a procura de novos catalisadores de natureza ambiental, ou de fontes naturais renováveis, mais estáveis que a hexamina, derivada do formaldeído. No âmbito de ultrapassar estes obstáculos, encontra-se em pesquisa e desenvolvimento o uso de carbonato de dimetilo e uma diamina, tendo em conta o conceito de carbonatação e aminação das unidades flavonóides.

A carbonatação de grupos hidroxilo pelo grupo carbonato de dimetilo é geralmente observada a temperaturas em torno dos 90 °C, perto do ponto de ebulição do carbonato de dimetilo, por substituição nucleófila bimolecular, e acil-clivagem, em catálise básica.

Na figura seguinte é possível observar a carbonatação de grupos hidroxilos dos taninos, pela adição do DMC.

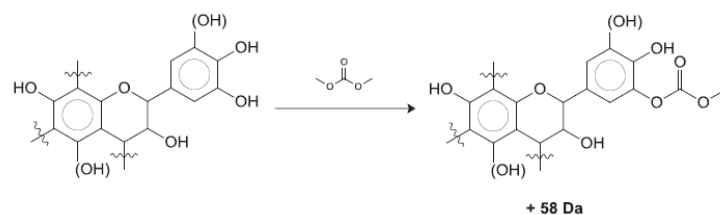


Figura 49- Reação de carbonatação com substituição de um grupo hidroxilo por um grupo carbonilo.

Naturalmente, devido ao fato de os taninos apresentarem cerca de 4 a 6 grupos hidroxilo sobre cada uma das suas unidades flavonóides, muitas configurações são possíveis para a sua carbonatação e em seguida, para a sua subsequente aminação.

Após este passo dá-se a, subsequente aminação com a adição da hexametilenodiamina⁴¹.

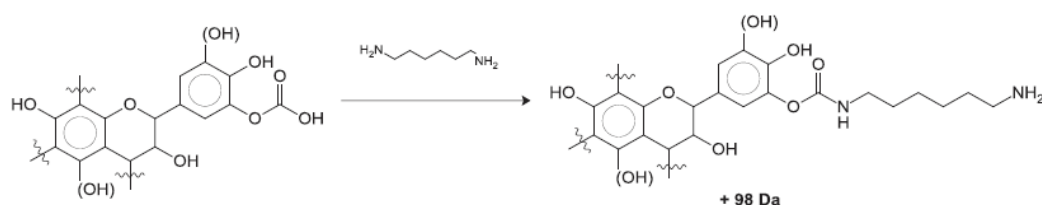


Figura 50- Reação de aminação com a adição da hexametilenodiamina.

A adição de hexametilenodiamina forma ligações uretânicas com o DMC, nos grupos amina terminais⁴¹.

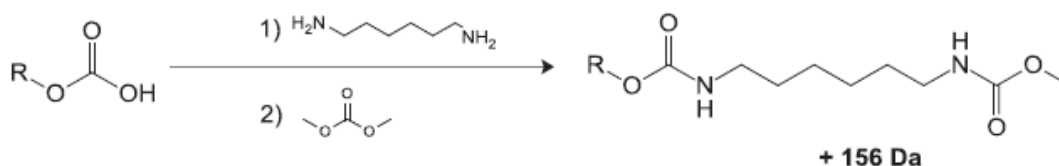


Figura 51- Reação de carbonatação dos grupos amina terminais da hexametilenodiamina.

Ao adicionar-se á reação anterior, um grupo hidroxilo em meio básico podemos obter uma reação de polimerização. A hexametilenodiamina forma uma ligação uretânica com o grupo carbonilo resultante da carbonatação do grupo hidroxila com o DMC.

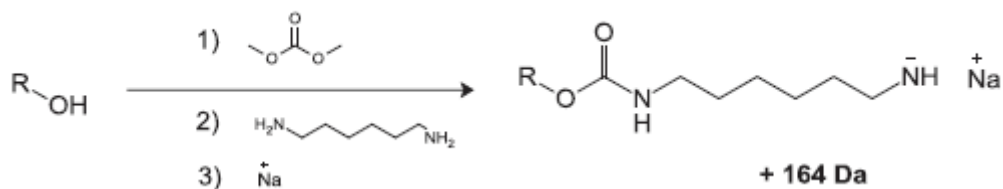


Figura 52- Reação de carbonatação do grupo hidroxila e subsequente aminação.

O outro grupo amina terminal atua como nucleófilo induzindo nova reação de carbonatação e formação de nova ligação uretânica, dando-se assim a polimerização dos

vários monómeros constituídos por unidades flavonóides e um grupo carbonilo.

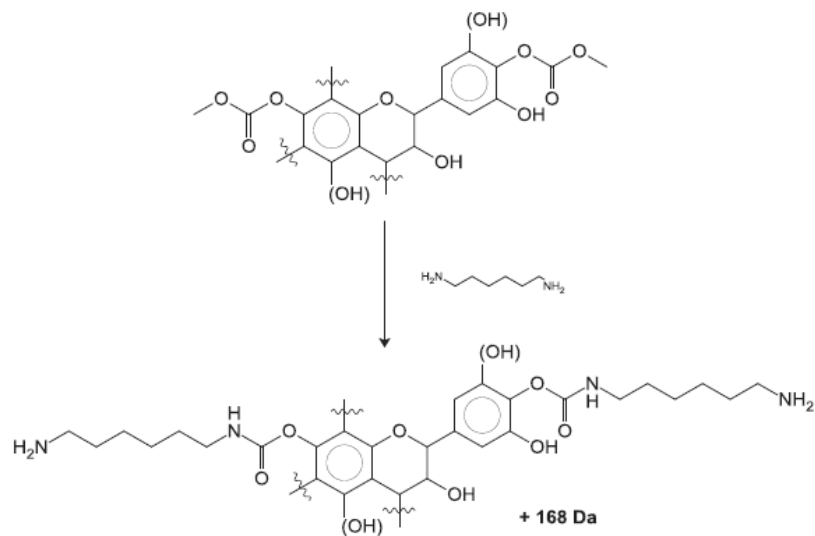


Figura 53- Processo de polimerização das unidades flavonóides.

A grande vantagem desta síntese polimérica é a formação de ligações uretânicas “mais fortes” entre unidades flavonóides em vez de ligações metilênicas, podendo conferir uma maior força de aglomeração do aglutinante. O uso da hexametilenodiamina, permite um aumento das distâncias entre os centros reativos das unidades flavonóides e devido á sua extensão uma maior mobilidade do polímero, efeito das ligações C-C entre os cadeias mais ramificadas, o que poderá conferir um maior poder elástico á rolha⁴¹.

Referências Bibliográficas

- [1]- American chemistry council, disponível em: <http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes/Applications/CASE>, consultado em setembro de 2014.
- [2]- Stanley L. Hager, James E. Knight, Gregory F. Helma, Ben J. Argento, *Patent US5652279 "A Polyether polyols suitable for flexible polyurethane foam prepared by co-initiation of aqueous solutions of solid polyhydroxyl initiators"*, 29 Jul 1997.
- [3]- Mohamed Naceur Belgacem e Alessandro Gandini, *"Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources"* - Elsevier Ltd., First edition 2008, p.g: 135-136.
- [4]- David Cripps, Gurit, Netcomposites, <http://www.netcomposites.com/guide/polyester-resins/8>, consultado em Dezembro de 2014.
- [5]- American Chemistry Council, disponível em: <http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes/Applications/CASE>, consultado em setembro de 2014. [6]- Química dos Poliuretano, Solvay, disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/>, consultado em setembro de 2014.
- [7]- M.J. Forrest- *"Chemical Characterisation of Polyurethanes"*, RAPRA TECHNOLOGY LTD, Volume 9. Number 12, 1999. p. 30-35.
- [8]- Kaushiva, Byran D. "Structure-Property Relationships of Flexible Polyurethane Foams". PhD Thesis. Virginia Polytechnic Institute. (August 15, 1999).
- [9]- Ricardo Spencer, Método de análise interno, MAI01, Versão 2, 15/9/08. (teor em sólidos).
- [10]- Ricardo Spencer, Método de análise interno, MAI02, Versão 2, 15/9/08. (viscosidade).
- [11]- Ricardo Spencer, Método de análise interno, MAI03, Versão 3, 15/9/08. (NCO).
- [12]- Método de análise interno, MAI08, Versão 2, 15/9/08. (densidade).
- [13]-Controlo de qualidade, disponível em: http://www.cin.ufpe.br/~if717/Pmbok2000/pmbok_v2p/wsp_8.3.html, consultado em Outubro de 2015.
- [14]- César Augusto Canciam. *"EFFECT OF TEMPERATURE ON VISCOSITY OF SOME ESTERS: PREDICTION OF ACTIVATION ENERGY FOR VISCOUS FLOW"*, Exacta, (30/7/12).
- [15]- ASTM International, disponível em: <http://pt.astm.org/>, consultado em Setembro de 2014.
- [16]- ISO Standarts Chemical analysis, disponível em: http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_ics/catalogue_ics_browse.htm?ICS1=71&ICS2=40&ICS3=40, consultado em Dezembro de 2014.
- [17]- Matéria Prima e processo produtivo, AMORIM, disponível em <http://www.amorimcork.com/pt/natural-cork/raw-material-and-production-process/>, consultado em Janeiro de 2015.
- [18]-Tannins, Properties and uses, Carla de Souza, disponível em <http://pt.slideshare.net/CarlaSouza1/tannins-33124697?related=1>, consultado em Janeiro de 2015.

- [19]- Fernando Caldeira Jorge, Paulo Brito, Lina Pepino, António Portugal, Helena Gil e Rui Pereira da Costa, “*Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos*”- *Silva Lusitana* 9(2): 225 - 236, 2001, Lisboa. Portugal.
- [20]- Vania BATTESRTIN, Luis Katsumi MATSUDA, Gabriel Aves MACEDO, “*Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos*”- *Alim. Nutr. Araraquara*, v.15 n.1, p.63-72, 2004.
- [21]- Jingge Li, BE (ChEng), MSCENZ Frances Maplesden, BSc(For. Hons), “*Commercial production of tannins from radiata pine bark for wood adhesive*”-*Transactions*, Vol. 25, No. 1/EMCh, 1998.
- [22]- Muller-Harvey I., McAllan A. B. "Tannins: Their biochemistry and nutritional properties"- *Adv. Plant Cell Biochem. And Biotechnol.* n.1: p.151–217, 1992.
- [23]- Fábio Akira Mori, Benedito Rocha Vital, Alexandre Santos Pimenta e Vany Perpetua Ferraz, “*Estudo de taninos de casca de Eucalyptus urophylla S.T. Blake para a produção de adesivos*”- *R. Árvore*, Viçosa-MG, n.25, n.2. p.257-263, 2001.
- [24]- Natural Spicies, disponível em: <http://www.natural-specialities.com/natural-specialities/PDF/Applications/BR02%20overview%20fact%20sheet%20version%202.1.pdf>, consultado em Janeiro de 2015.
- [25]- Xiaoqing Zhang, My Dieu Do, Philip Casey, Adrian Sulistio, Greg G. Qiao, Leif Lundin, Peter Lillford and Shantha Kosaraju, “*Chemical Modification of Gelatin by a Natural Phenolic Cross-linker, Tannic Acid*”- *J. Agric. Food Chem.* **2010**, 58 (11), pp 6809–6815.
- [26] - K. H. GUSTAVSON, Garverinaringens Forskningsinstitut, “*Interaction of Vegetable Tannins with Polyamides as Proof of the Dominant Function of the Peptide Bond of Collagen for its Binding of tannins*”- *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE VOL. XII, PAGES 317-324*, 1954.
- [27]- Sanderma, disponível em: <http://www.sanderma.com/>, consultado em Janeiro de 2015.
- [28]- Hikoji Tada, “*Decomposition Reaction of Hexamine by Acid*”- *Journal of the American Chemical Society*, Volume 82, Number 2, February 3, 1960.
- [29]- Companhia Petroquímica do Nordeste, disponível em: <http://www.copenor.com.br/compos.php?m=site.pagina&pag=166&idioma=br>, consultado em Janeiro de 2015.
- [30]- K. Li, X. Geng, J. Simonsen, J. Karchesy Novel, “*wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine*”- *International Journal of Adhesion & Adhesives* 24, p.327–333, 2004.
- [31]- Julio Marcelino Monteiro; Ulysses Paulino de Albuquerque; Elcida de Lima Araújo; Elba Lúcia Cavalcanti de Amorim, “*Taninos: uma abordagem da química à ecologia*”- *Quím. Nova* vol.28 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2005.
- [32]- Y.B. Hoong, M.T. Paridaha, C.A. Luqmanb, M.P. Kohc, Y.F. Lohd, “*Fortification of sulfited tannin from the bark of Acacia mangium with phenol-formaldehyde for use as plywood adhesive*”- *Industrial Crops and Products* Volume 30, Issue 3, Pages 416-421, November 2009.
- [33]- Torção de peças circulares, disponível em: <http://www.mspc.eng.br/matr/resmat0310.shtml>, consultado em Janeiro de 2015.

- [34]- Egiton, Sistema de Teste de Compressão, Inserção e Relaxação de Rolhas, disponível em <http://www.egitron.pt/client/skins/portuguese/produtos.asp?produto=673>, consultado em Janeiro de 2015. (testes á rolha)
- [35]-Ecycle, “Poliuretano tem efeitos nocivos à natureza, mas alternativas à reciclagem crescem”, disponível em: <http://www.ecycle.com.br/component/content/article/35-atitude/890-poliuretano-tem-efeitos-nocivos-a-natureza-mas-alternativas-para-reciclagem-crescem.html>, consultado em Janeiro de 2015
- [36]- Beer, Johnston & DeWolf – McGraw-Hill, “*Mechanics of Materials*”, p.64-89, 1999.
- [37]- Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, “*Efeito da Hidrólise ácida e sulfitação de taninos de Eucalyptus gradi, nas propriedades dos adesivos*”- Tese apresentada é Universidade Federam de Viçosa, 30 de Janeiro de 2006.
- [38]- PB Gelatins, Sobre gelatinas, disponível em: http://www.pbgelatins.com/pt/sobre_gelatinas/fisico-quimicasal-properties/solubilidade/, consultado em Janeiro de 2015.
- [39]- Omura, Sachikazu, Zürich (CH), “*Adhesive Composition*”- EUROPEAN PATENT APPLICATION, EP 2 738 232 A1,date of publication: 04.06.2014.
- [40]- Antonio Pizzi, “*Tannins: Major Sources, Properties and Applications*”- Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, First edition 2008.
- [41]- Marion Thébault, Antonio Pizzi, Hisham A. Essawy, Ahmed Barhoum, Guy Van Assche, “*Isocyanate free condensed tannin-based polyurethanes*”- European Polymer Journal, 28 October 2014.
- [42]- Química Anastácio, Aplicações disponível em: <http://www.quimicaanastacio.com.br/site/categoria/processos-industriais/2/lubrificantes/8/dietilenoglicol-deg/502/>, consultado em Janeiro de 2015
- [43]- INTERNATIONAL, UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY "Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)", n.68 V:12: p.2287–2311, 1996.
- [44]- Stevens, “*M.P. Polymer chemistry*”: an introduction 3rd ed. Oxford University Press, New York, 1: 3 – 34p. 1999.
- [45]- M. Caplow, J. AM. Chem. Soc.24,p.6795-6803, 1968.
- [46]- K. Li et al. “*International Journal of Adhesion & Adhesives 24*” (2004) 327–333
- [47]- Gusse AC; Miller PD; Volk TJ. “*White-rot fungi demonstrate first biodegradation of phenolic resin*”. Environmental Science and Technology, (2006).
- [48]- Wiley-VCH, Weinheim.Wolfgang Hesse; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry "Phenolic Resins", (2002).
- [49]- Alice Arbenz, Luc Avérous, Green Chemistry Journal “*Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures*”, (2015)
- [50]- Leontine A. de GraaPc, Peter Kolster, “*INDUSTRIAL PROTEINS AS A GREEN ALTERNATIVE FOR ‘PETRO POLYMERS: POTENTIALS AND LIMITATIONS*” Macromol. Symp. 127,pg 51-58, (1998)

[60]- M. Natália da Clara, Clara Santos, João C. Bordado, “O que são os poliuretanos”, P/I.Q (1986).

[61]- ANÁLISE COMPARATIVA DO TANINO DE TARA CULTIVADA x NATIVA, Grupo Mthiesen, consultado em <http://aaqtic.org.ar/congresos/brasil2005/pdf/ANALISE.pdf> (2015)

Anexos I

I.A

Análise á estabilidade do produto acabado Gráficos e tabelas:

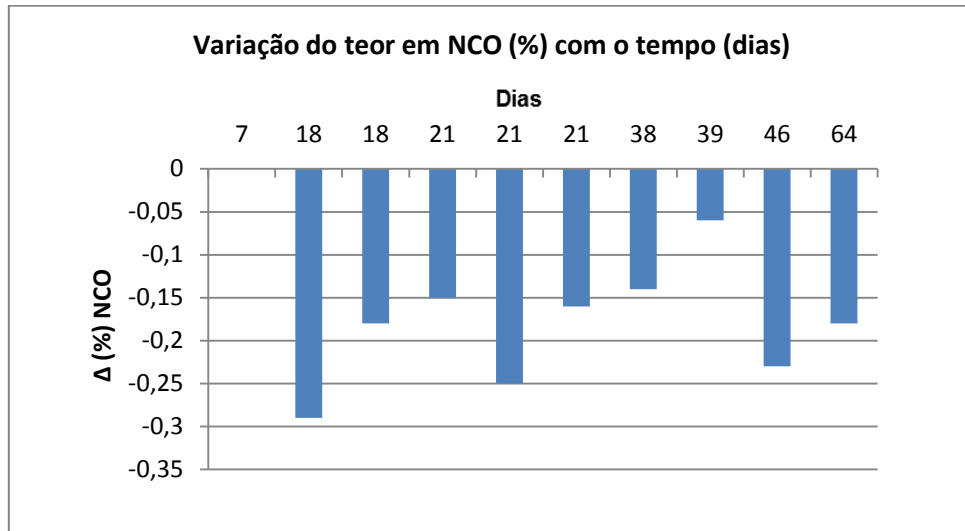


Figura 54- Variação do Teor em grupos NCO livres na cola para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 201.

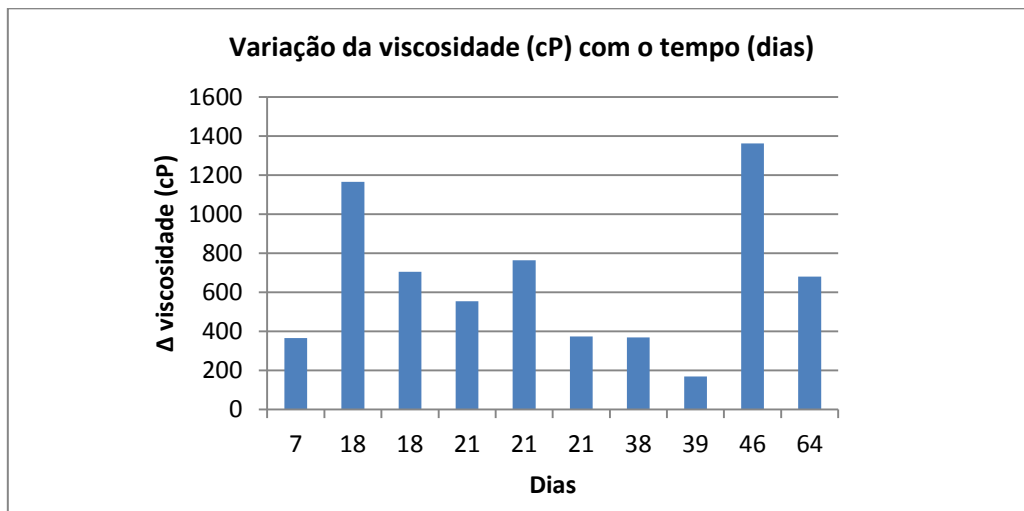


Figura 55- Variação da viscosidade (cP) para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 201.

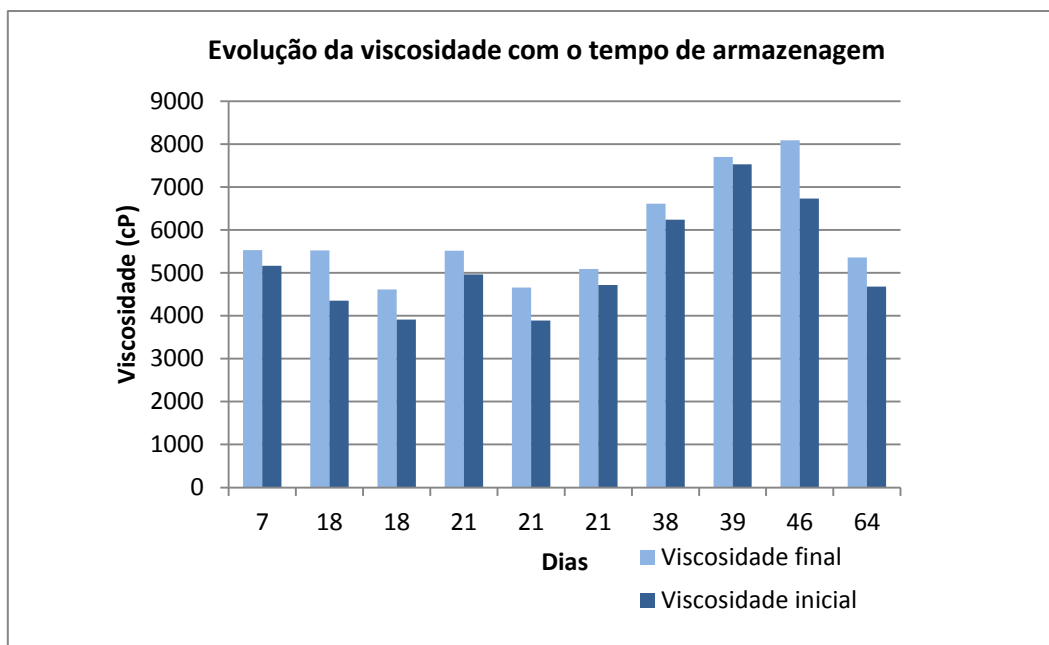


Figura 56- Viscosidade correspondente ao valor do boletim de análise (Viscosidade inicial), e Viscosidade correspondente ao tempo em dias de armazenagem (Viscosidade final), para o produto Fabricol AG 201.

Tabela 23- Dados relativos ao controlo dos parâmetros Viscosidade e teor em NCO (%), com o tempo de armazenagem do produto Fabricol AG 201, os índices i (referente ao valor dos boletins de análise), e f (referente ao valor ao final do tempo de armazenagem).

Nº de lotes	Tempo (dias)	(%) NCO i	Viscosidade (cP) i	(%) NCO f	Viscosidade (cP) f	Δ Viscosidade (cP)	Δ (%) NCO
141501	7	3,79	5166	3,67	5532	366	-0,12
141469	18	3,86	4355	3,57	5520	1165	-0,29
141468	18	3,85	3910	3,67	4615	705	-0,18
141466	21	3,77	4960	3,62	5514	554	-0,15
141464	21	3,86	3890	3,61	4655	765	-0,25
141463	21	3,89	4715	3,73	5089	374	-0,16
141441	38	3,53	6240	3,39	6610	370	-0,14
141438	39	3,4	7530	3,34	7700	170	-0,06
141426	46	3,61	6728	3,38	8000	1272	-0,23
141398	64	3,79	4680	3,61	5360	680	-0,18

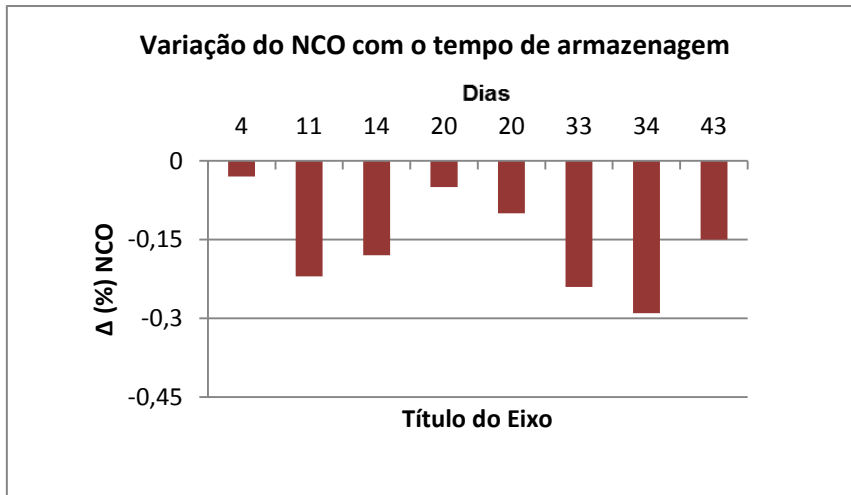


Figura 57- Variação do Teor em grupos NCO livres na cola para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 202.

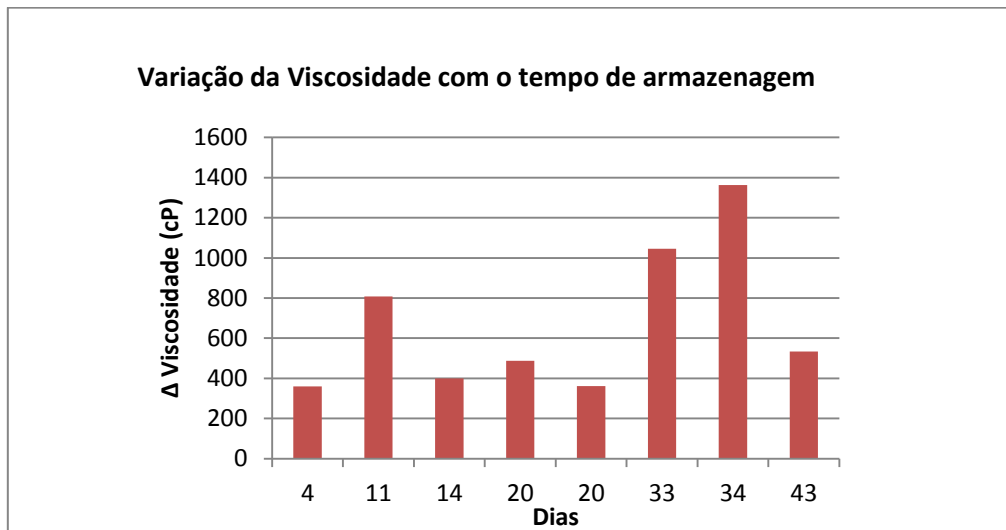


Figura 58- Variação da viscosidade (cP) para cada lote com o tempo de armazenagem para o produto Fabricol AG 201.

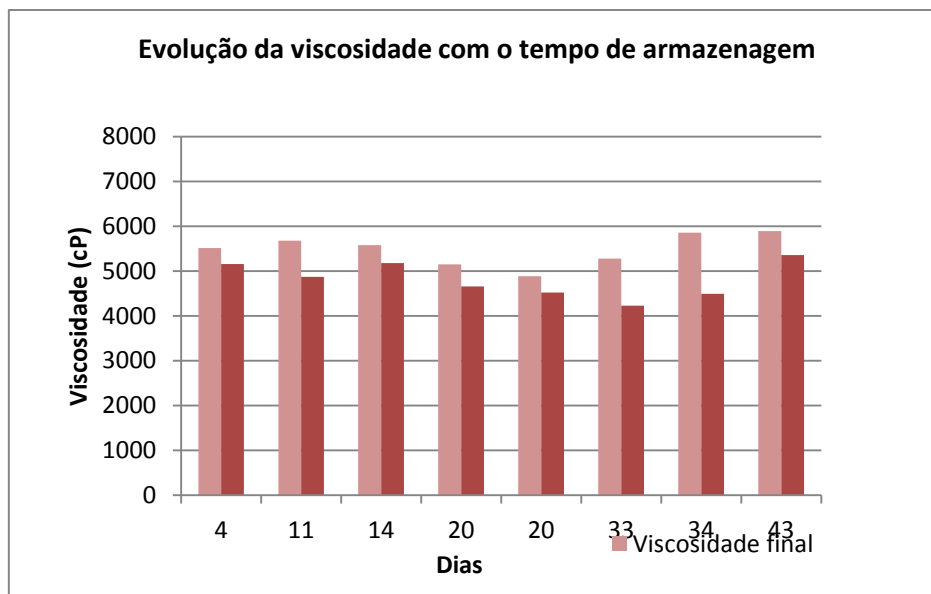


Figura 59- Viscosidade correspondente ao valor do boletim de análise (Viscosidade inicial), e Viscosidade correspondente ao tempo em dias de armazenagem (Viscosidade final), para o produto Fabricol AG 202.

Tabela 24 -Dados relativos ao controlo dos parâmetros Viscosidade e teor em NCO (%), com o tempo de armazenagem do produto Fabricol AG 202, os índices i (referente ao valor dos boletins de análise), e f (referente ao valor ao final do tempo de armazenagem).

Nº de lotes	Tempo (dias)	(%) NCO i	Viscosidade (cP) i	(%) NCO f	Viscosidade (cP) f	Δ Viscosidade (cP)	Δ (%) NCO
141517	4	4,58	5154	4,55	5514	360	-0,03
141498	11	4,79	4870	4,55	5478	608	-0,24
141486	14	4,66	5178	4,48	5578	400	-0,18
141479	20	4,63	4660	4,58	5148	488	-0,05
141478	20	4,57	4520	4,27	5682	1162	-0,3
141458	33	4,89	4230	4,68	4875	645	-0,21
141455	34	4,92	4495	4,7	5358	863	-0,22
141388	43	4,51	5358	4,36	5892	534	-0,15

I.B

Anexos correspondentes á variação da viscosidade com a temperatura, energias de ativação viscosas e valor da viscosidade com a temperatura a tender para infinito:

Tabela 25- Variação da viscosidade com a temperatura para diferentes lotes de fabrico do produto Fabricol AG 210.

Nº de lote	NCO	Temperatura	Viscosidade (cP)	ln(η)	1/T ($\times 10^{-3}$)
141348	2,78	20	13560	9,515	3,411
		25	9760	9,186	3,354
		30	6263	8,742	3,299
		35	4560	8,425	3,245
		40	3910	8,271	3,193
		45	2691	7,898	3,143
		50	1970	7,586	3,095
141334	2,99	20	11150	9,319	3,411
		25	7920	8,977	3,354
		30	4096	8,318	3,299
		35	3780	8,237	3,245
		40	2305	7,743	3,193
		45	1870	7,534	3,143
		50	1710	7,444	3,095
141296	3,09	20	10380	9,248	3,411
		25	6490	8,778	3,354
		30	5468	8,607	3,299
		35	4345	8,377	3,245
		39	3330	8,111	3,204
		44	2364	7,768	3,153
		47,5	2223	7,707	3,119
		52,5	1618	7,389	3,071
141294	3	20	9679	9,178	3,411
		25	5868	8,677	3,354
		30	4710	8,457	3,299
		35	3715	8,220	3,245
		40	2508	7,827	3,193
		45	2270	7,728	3,143
		46,5	1530	7,333	3,128
141385	3,21	20	7800	8,962	3,411
		22	6630	8,799	3,388

		26	5094	8,536	3,343
		30	3715	8,220	3,299
		34	3415	8,136	3,256
		39	2298	7,740	3,204
		44	1995	7,598	3,153
		50	1475	7,296	3,095
		59	984	6,892	3,011

Tabela 26- Variação da viscosidade com a temperatura para diferentes lotes de fabrico do produto Fabricol AG 201.

Nº de lote	NCO	Temperatura	Viscosidade (cP)	ln(η)	1/T ($\times 10^{-3}$)
141325	3,61	20	8440	9,041	3,411
		26	4730	8,462	3,343
		30	3015	8,011	3,299
		36	2395	7,781	3,235
		40	1775	7,482	3,193
		47	1366	7,220	3,124
		49	1118	7,019	3,104
141469	3,7	20	7065	8,863	3,411
		25	4315	8,370	3,354
		30	2298	7,740	3,299
		35	2223	7,707	3,245
		40	1940	7,570	3,193
		45	1419	7,258	3,143
		48	1386	7,234	3,114
141398	3,75	20	6660	8,804	3,411
		27	3880	8,264	3,332
		30	2811	7,941	3,299
		35	2156	7,676	3,245
		41	1350	7,208	3,183
		47	1168	7,063	3,124
		50	1043	6,950	3,095
141468	3,79	20	5948	8,691	3,411
		25	3185	8,066	3,354
		30	2453	7,805	3,299
		34	1893	7,546	3,256
		40	1164	7,060	3,193
		45	1191	7,083	3,143
		48	1053	6,959	3,114

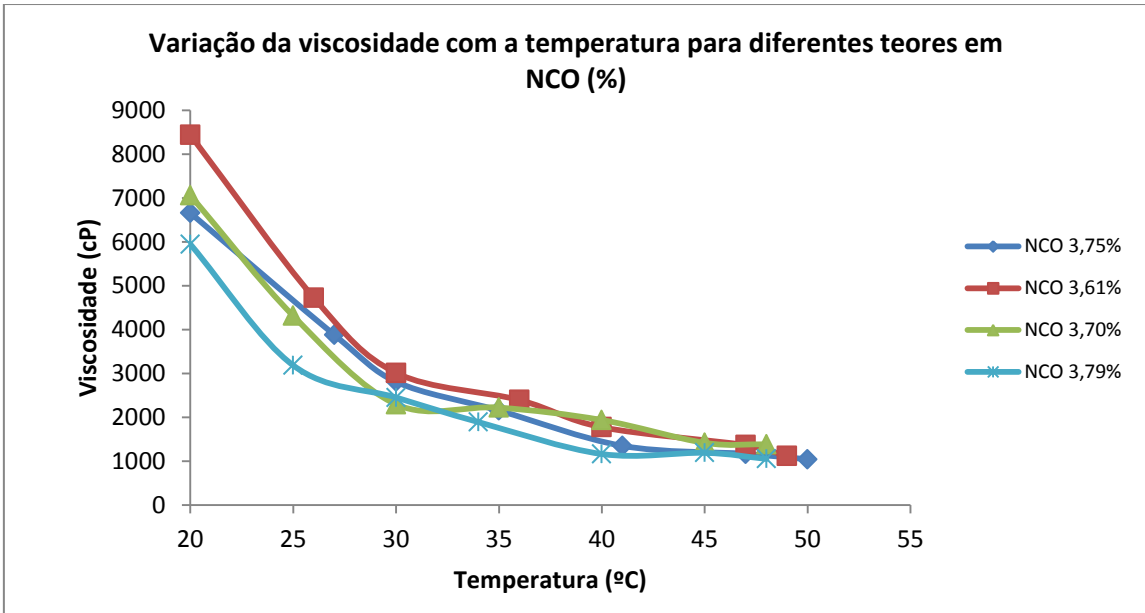


Figura 60- Efeito da temperatura sobre a viscosidade para diferentes teores em NCO (%) livres na cola e diferentes lotes de fabrico (Fabricol AG 201).

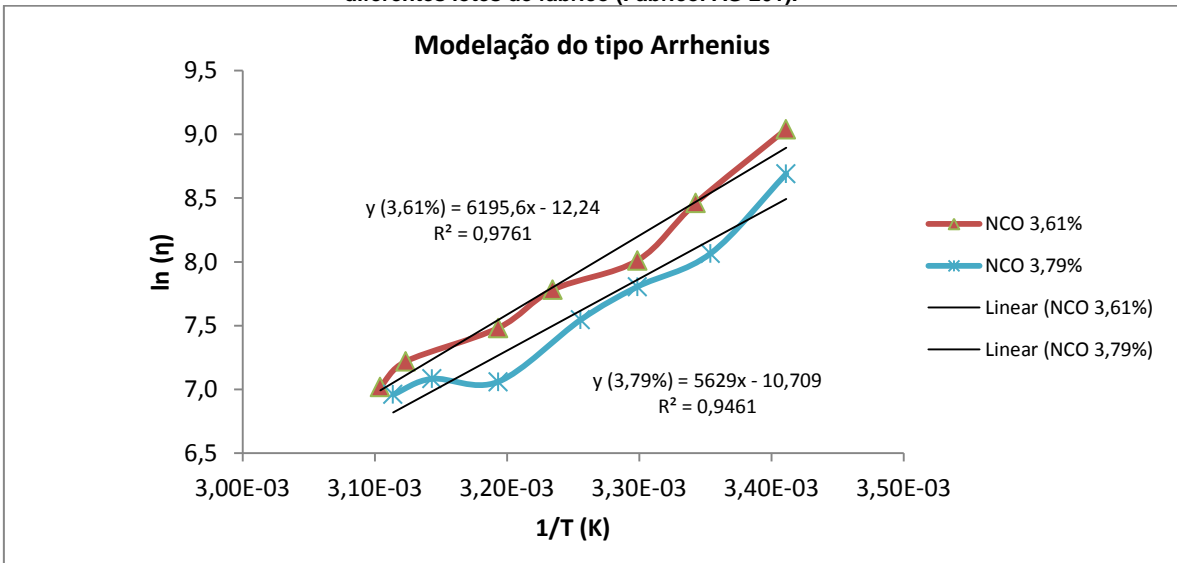


Figura 61- Modelação por uma relação do tipo Arrhenius (eq.2), com as respetivas equações da retas, para o produto Fabricol AG 201

Tabela 27- Valores da energia de ativação viscosa para cada lote e viscosidade com a temperatura a tender para infinito, para o produto Fabricol AG 201.

AG 201

NCO (%)	Ea _v	Pa.s
3,61	51,51	0,005
3,79	46,80	0,021
Média	49,16	0,013

Tabela 28- Variação da viscosidade com a temperatura para diferentes lotes de fabrico do produto Fabricol AG 202.

Nº de lote	NCO	Temperatura	Viscosidade (cP)	ln(η)	1/T ($\times 10^{-3}$)
141455	4,92	20	6728	8,814	3,411
		25	4875	8,492	3,354
		34	1935	7,568	3,256
		40	1855	7,526	3,193
		45	1454	7,282	3,143
		50	1056	6,962	3,095
		56	769	6,645	3,038
		59	601	8,786	3,411
141478	4,57	20	6540	8,786	3,411
		26	4986	8,514	3,343
		33	2335	7,756	3,266
		35	2328	7,753	3,245
		41	1895	7,547	3,183
		48	1227	7,112	3,114
		51	1022	6,930	3,085
		56	838	6,731	3,038
		59	750	6,620	3,011

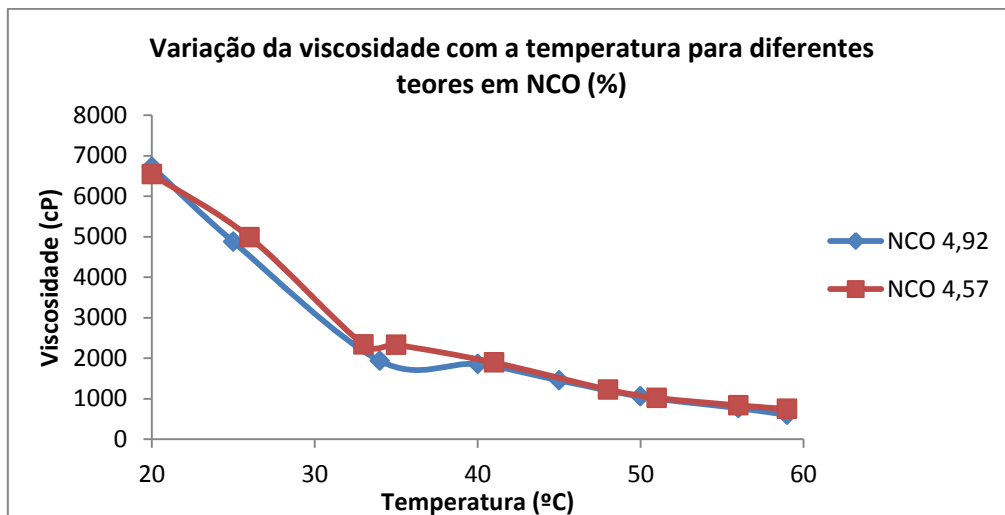


Figura 62- Efeito da temperatura sobre a viscosidade para diferentes teores em NCO (%) livres na cola e diferentes lotes de fabrico (Fabricol AG 202).

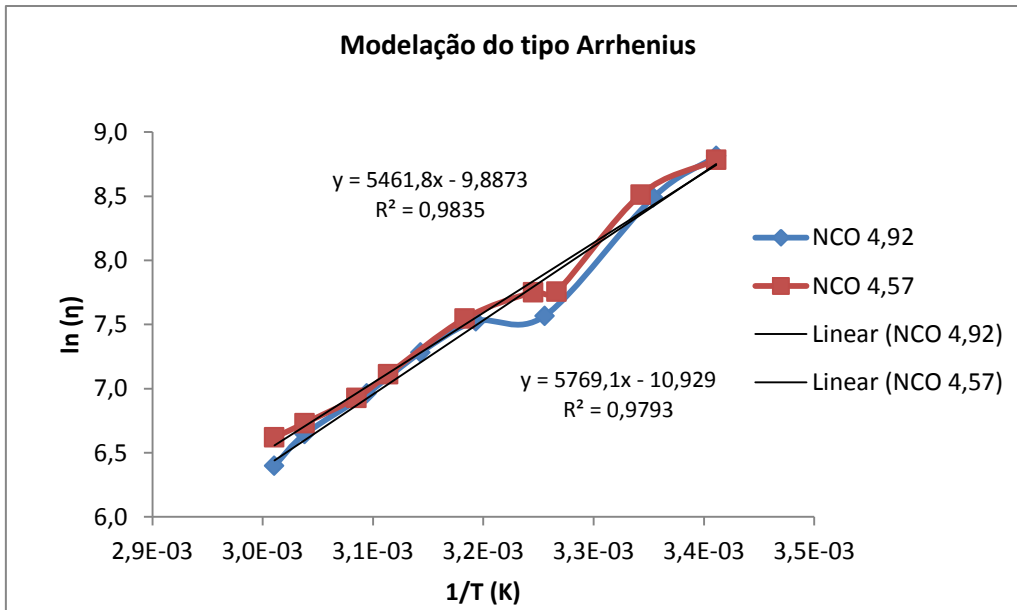


Figura 63- Modelação por uma relação do tipo Arrhenius (eq. 2), com as respetivas equações das retas, para o produto Fabricol AG 202.

Tabela 29- Valores da energia de ativação viscosa para cada lote e viscosidade com a temperatura a tender para infinito, para o produto Fabricol AG 202.

AG 202

NCO (%)	E_{a_v}	Pa.s
2,78	45,41	0,051
3,09	47,97	0,018
Média	46,69	0,034

I.D

Gráficos de controlo:

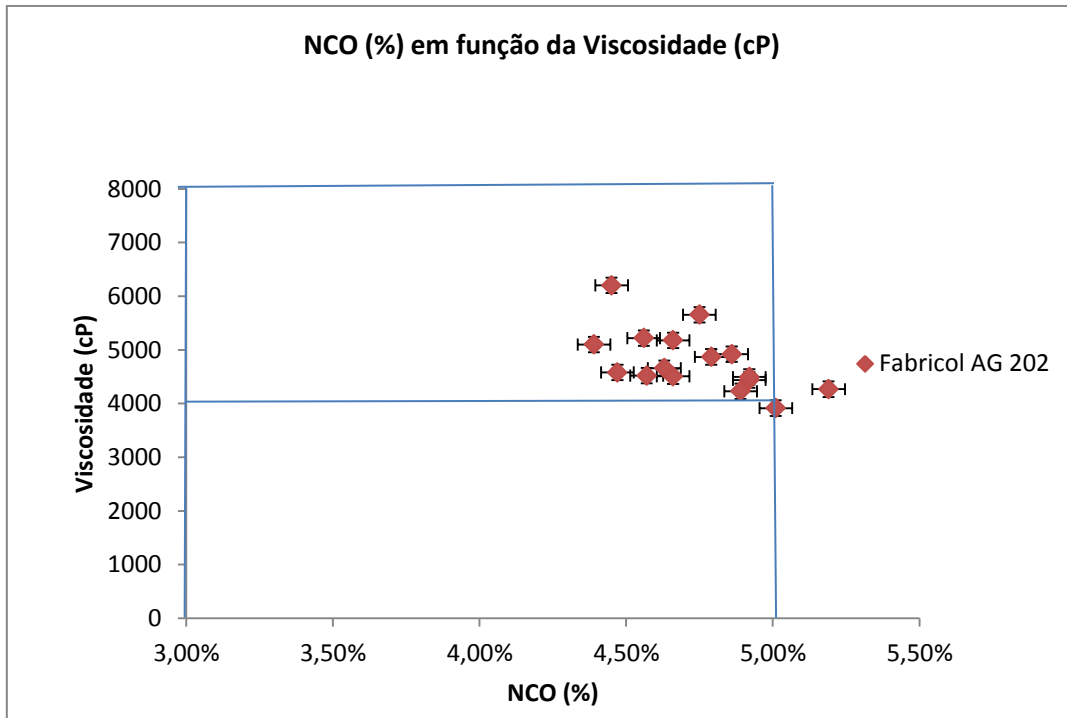


Figura 64- Gráfico de controlo, da viscosidade e NCO para o AG 202 relativo ao ano de 2014.

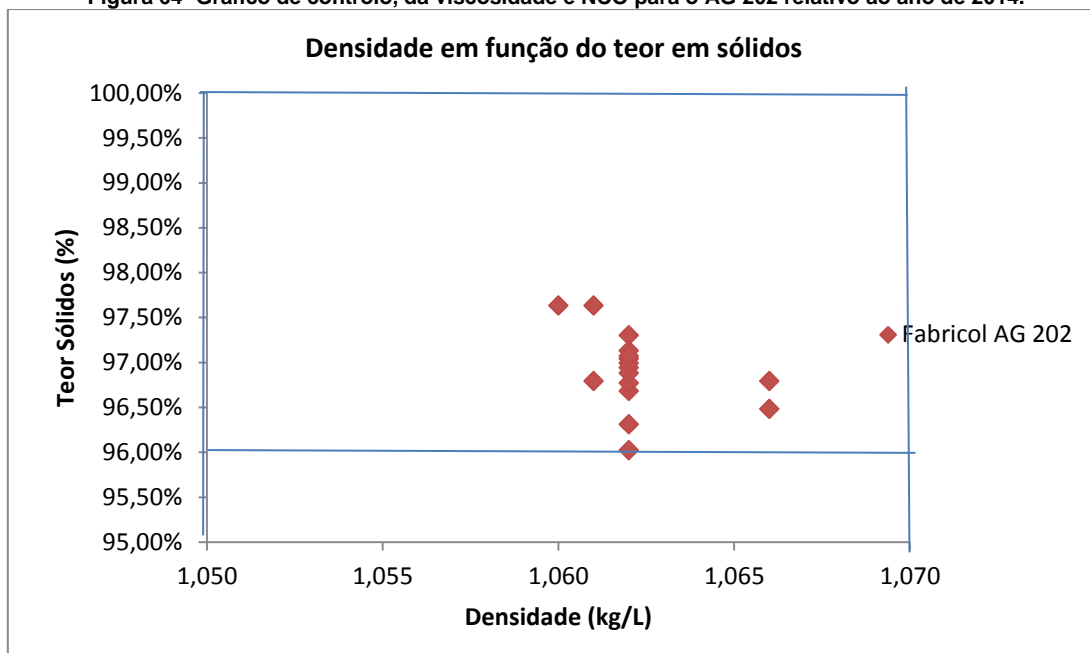


Figura 65- Gráfico de controlo, densidade e teor em sólidos para o AG 202 relativo ao ano de 2014.

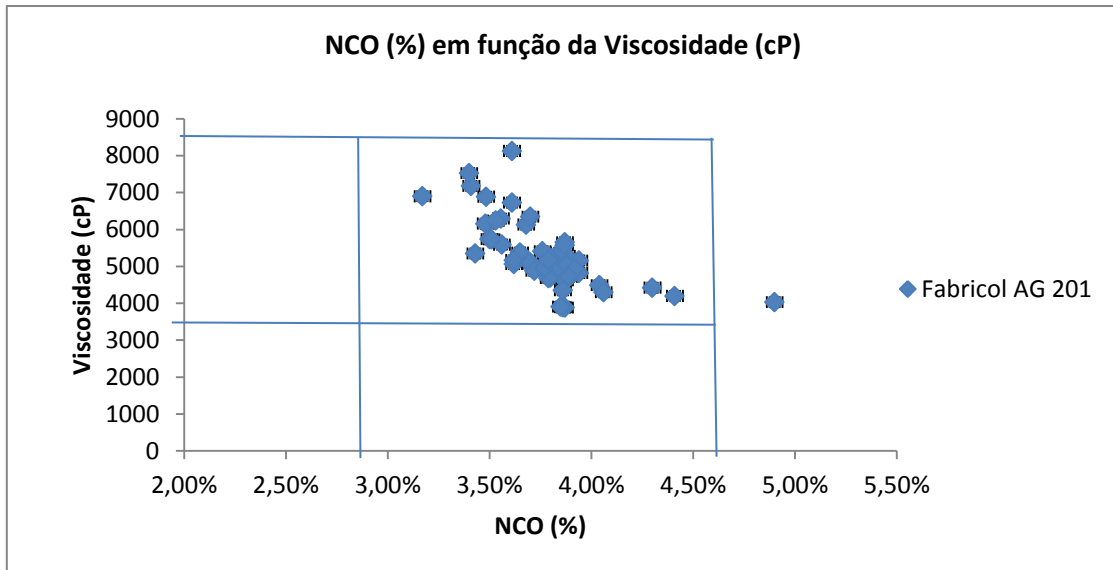


Figura 66- Gráfico de controle, da viscosidade e NCO para o AG 201 relativo ao ano de 2014.

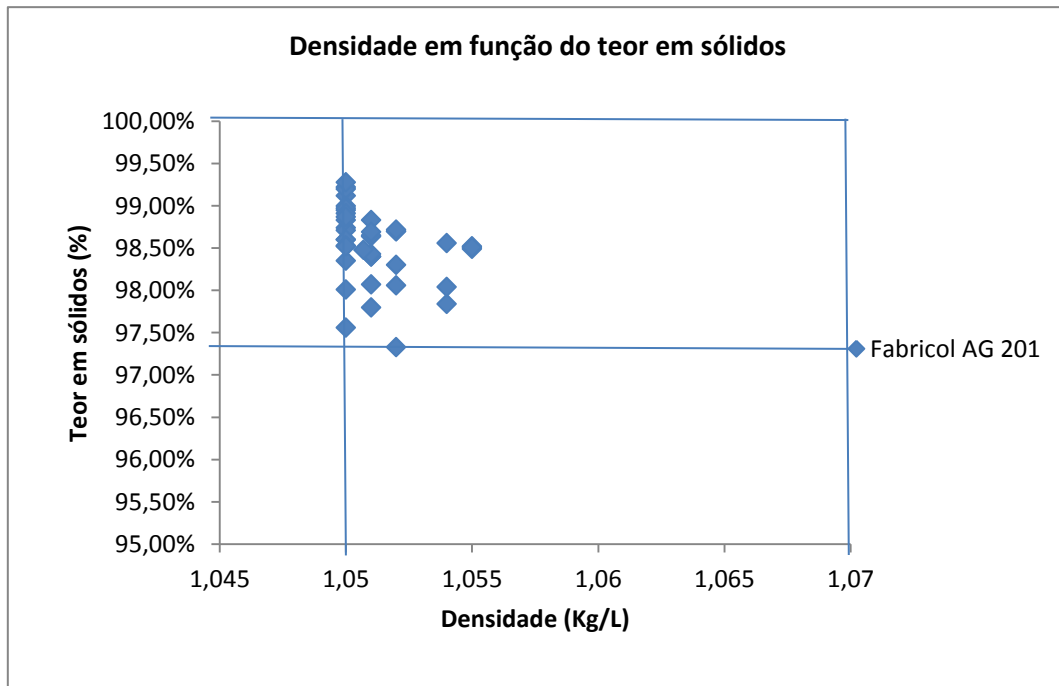


Figura 67- Gráfico de controle, densidade e teor em sólidos para o AG 201 relativo ao ano de 2014.

Anexo II

Métodos de análise, referentes aos ensaios efetuados na produção do aglomerante á base de extratos vegetais.

Viscosidade

A viscosidade relaciona-se com o teor de sólidos, peso molecular, temperatura e tempo de armazenamento da resina.

Uma menor viscosidade do adesivo, permitirá uma maior uniformidade na mistura do adesivo com os grãos de cortiça.

Os dados de viscosidade usados neste trabalho foram determinados, utilizando um viscosímetro de Brookfield LVDV-E.

As leituras de viscosidade foram obtidas a uma temperatura de 25°C, sendo para esse efeito utilizado um banho de água termostatizado.

Teor de Sólidos

Este método tem como objetivo a determinação de matéria aderente presente na solução adesiva, baseia-se na evaporação, que leve à secura de uma dada massa de resina. Supõe-se que a temperatura usada é suficiente para a eliminação das matérias voláteis, mas insuficiente para provocar alterações nos constituintes da resina.

O método utilizado para a determinação do teor de sólidos é executado em duplicado, sendo que o resultado final é média aritmética dos resultados de cada teste.

A determinação do teor em sólidos pressupõe os seguintes passos:

1. Adicionar cerca de 2 g de resina a um disco de alumínio;
2. As amostras são colocadas numa estufa a uma temperatura de 105°C durante 1 hora;
3. Feita 1 hora as amostras são colocadas num excicador para arrefecerem até à temperatura ambiente;
5. As amostras são novamente pesadas e o peso registado;
6. O teor de sólidos de cada ensaio é determinado considerando a diferença entre o peso inicial de resina, e o final após 1 hora na estufa, (valor registado do passo 5 – valores registado do passo 1.)
7. O valor final é obtido em percentagem, dividindo a diferença pelo peso inicial da resina pesada e multiplicando por 100.

Testes de estabilidade

O teste de estabilidade tem como objetivo determinar a validade do adesivo.

Desta forma foi testada a estabilidade do adesivo, armazenando-o a uma temperatura de 60°C.

Foi feito um controlo da viscosidade diário, pois um aumento elevado deste parâmetro poderá significar uma pré-cura do adesivo.

Considerou-se para efeitos técnicos que 1 dia de armazenagem á temperatura de 60°C corresponderá a uma semana de armazenagem á temperatura ambiente.

Gel-Time

O teste de gel-time tem como objetivo determinar o tempo de gelificação ou ainda tempo de cura do adesivo, é importante na industria, de produção de rolhas, pois dá uma ideia do tempo necessário de permanência dos moldes das rolhas no forno, quando a sua produção.

As determinações dos gel-times dos adesivos à base de taninos foram efectuadas nos seguintes passos:

1. Pesar 30 g de resina;
2. Colocar o copo num banho de óleo a 120°C, tendo o cuidado de garantir que o nível da resina fica abaixo da superfície do óleo;
3. Com o auxílio de uma vareta de vidro agitar a resina até se observar a reticulação da resina;
4. O gel-time corresponde ao tempo gasto desde a introdução do copo com a amostra no banho até á total reticulação.

Para o banho utilizou-se um copo de 600 mL , com óleo térmico e uma placa agitadora, e um termómetro.

Testes de Colagem

Os testes de colagem ou testes de “fervura” têm como objetivo testar o poder de aglomeração da cortiça produzidos com o aglomerante em estudo. O teste consiste em introduzir os aglomerados produzidos em água em ebulição durante 1 hora. Feitas essas 2 horas verifica-se o estado do aglomerado. Para se considerarem validos, os aglomerados devem permanecer intactos.

O processo utilizado para produzir os aglomerados de cortiça no laboratório é um pouco artesanal e por isso pouco rigoroso, servindo apenas para se ter uma ideia sobre a qualidade da colagem da resina.

O processo laboratorial de fabricação de rolha consiste em:

1. Pesar a cortiça;
2. Misturar o aglomerante com a cortiça, sendo a adição do aglomerante efetuada de forma lenta para se garantir ao máximo uma mistura uniforme;
3. Introduz-se a mistura num molde com forma cilíndrica;
4. A mistura é prensada e colocada na estufa a 120°C durante 1-1,5 horas dependendo do teor em sólidos do aglomerante;
5. Retira-se o molde da estufa ao fim do tempo de cura e retira-se o aglomerado de cortiça do molde.

A proporção de aglomerante utilizado é similar à utilizada na indústria corticeira no processo de produção de rolhas, cerca de 20% de aglomerante comparativamente com a quantidade de cortiça utilizada.