

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de vedantes funcionais

Dissertação de Mestrado

de

Ana Margarida Dias da Silva

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim Top Series, S.A.



Orientador na FEUP: Dra. Diana Paiva

Coordenador na Amorim Top Series: Dra. Ângela Dias



Departamento de Engenharia Química

julho de 2019

Agradecimentos

Aos meus pais e ao meu primo Pedro pelo apoio incondicional, pelas palavras de conforto e por me darem, nas fases mais críticas, a força e a motivação necessárias.

À Ângela Dias e à Sarah Pontes por acreditarem nas minhas capacidades e pela confiança que depositaram em mim e no meu trabalho. Um especial agradecimento à Ângela Dias pela disponibilidade para ouvir e esclarecer todas as minhas dúvidas, por nunca ter desconsiderado as minhas sugestões e acima de tudo, por acompanhar todo o meu percurso neste último semestre.

À Diana Paiva pelo suporte, orientação e pelas críticas pertinentes.

Aos meus colegas de estágio, Mariana Cruz, Filipa Fernandes e João Costa, pelos momentos de pura descontração.

A todos os trabalhadores da *Amorim Top Series* pela receptividade e pela predisposição para ajudar, em especial ao Hugo Duarte e ao Jorge Carvalho.

Ao Rafael Dias pela paciência e a todos os meus amigos pelo carinho.

A Prof. Diana Paiva, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC); Projeto “LEPABE-2-ECO-INNOVATION”, com a referência NORTE-01-0145-FEDER-000005, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Resumo

O presente trabalho surge do eminente desejo dos consumidores pela experiência, sendo esta, atualmente, uma das grandes tendências no segmento das embalagens das bebidas espirituosas (segmento em que se insere a *Amorim Top series*). Para enriquecer o portfólio de inovação que a empresa apresenta aos clientes, foram desenvolvidas três novas componentes: medalhas cerâmicas com fragrâncias impregnadas, vernizes de acabamento com fragrâncias incorporadas e tintas termocrômicas para impressão. Desta forma, o estudo e caracterização das novas componentes centrou-se essencialmente na perceção sensorial e nas propriedades visuais, comprovando-se, assim, a funcionalidade dos materiais.

O trabalho foi dividido em três partes (cada uma referente a uma das três componentes). No que diz respeito às medalhas cerâmicas com fragrâncias impregnadas, o estudo foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, otimizou-se a fração mássica de fragrância na solução onde as cerâmicas seriam imersas, de seguida, percebeu-se o efeito do tempo de imersão na fração mássica de solução absorvida e por último, foi estudada a influência dos solventes, etanol e triacetina, na perceção prolongada da fragrância nas cerâmicas. Na segunda etapa, monitorizou-se a fração mássica de solução retida nas cerâmicas durante 47 dias e validou-se a perceção do odor para tempos de exposição elevados recorrendo-se a um painel de avaliadores.

No que diz respeito à segunda componente, o estudo centrou-se essencialmente no desenvolvimento de vernizes de acabamento com incorporação de suspensões com fragrâncias microencapsuladas. Esta parte foi também dividida em duas etapas. Na primeira etapa, foi escolhido o verniz de acabamento a utilizar, pela sua resistência química, e determinou-se a fração mássica de suspensão a incorporar. Na segunda etapa, testou-se a resistência química dos acabamentos desenvolvidos e avaliou-se o odor recorrendo-se a um painel de avaliadores.

Na terceira parte, validou-se as tintas termocrômicas fornecidas, sendo que o interesse da ATS era o desenvolvimento de tintas com uma temperatura de ativação baixa (inferior a 15 °C) ou com uma temperatura próxima à corporal (ativadas pelo toque).

Por último, foi ainda realizado um estudo económico, no sentido de perceber o impacto que as alterações poderão ter no produto final a ser vendido pela empresa.

No final deste estágio foram validados, para a primeira componente, dois materiais: medalhas cerâmicas com odor a chocolate e a frutos vermelhos. Já para a segunda componente, quatro materiais: vernizes de acabamento com odor a chocolate, café, baunilha e maçã. Para a última componente, dois materiais: uma tinta termocrômica com uma temperatura de ativação baixa e outra com uma mudança de cor ativada pelo toque.

Palavras Chave: Cerâmicas, Fragrâncias, Vernizes, Microcápsulas, Termocrômicos

Abstract

The present work arises from the prominent customers' desire for experience, which is currently one of the major trends in the packaging of spirit drinks (segment where the company is inserted). To enrich the innovation portfolio that the company presents to the clients, three new components were developed: ceramic medals with fragrances impregnated, finishing varnishes with fragrances incorporated and thermochromic inks. In this way, the study and characterization of the new components focused on the sensorial perception and visual properties, proving the materials' functionality.

The work was divided into three parts (each one referring to one of the three components). Regarding the ceramic medals with fragrances impregnated, the study was divided into two stages. In the first stage, the fragrance mass fraction in the solution where the ceramics would be immersed was optimized, followed by the determination of the effect of the immersion time on the mass fraction of the absorbed solution and finally, was studied the influence of the solvent, ethanol and triacetin, on the fragrance perception over time. In the second stage, the mass fraction of the retained solution in the ceramics was monitored for 47 days and the odor perception was validated for high exposure times using a panel of evaluators.

Regarding the second component, the study focused essentially in the development of finishing varnishes incorporating suspensions with microencapsulated fragrances. This part was also divided into two stages. In the first stage, the finishing varnish to be used was chosen by its chemical resistance and the mass fraction of the suspension to be incorporated was determined. In the second stage, the chemical resistance of the developed varnishes was tested, and the odor was appraised using a panel of evaluators.

In the third part, the thermochromic inks provided were validated, taking into account that *ATS's* interest was the development of inks with a low activation temperature (below 15 °C) or near the body temperature (activated by touch).

Lastly, an economic study was also carried out in order to understand the impact that the changes could have on the final product to be sold by the company.

At the end of this project were validated, for the first component, two materials: ceramic medals with chocolate and red fruits odor. As for the second component, four materials: finishing varnishes with chocolate, coffee, vanilla and apple odor. For the last component, two materials: a thermochromic ink with a low activation temperature and another one with a touch activated color change.

Keywords: Ceramics, Fragrances, Varnishes, Microcapsules, Thermocromics

Declaração

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

Ana Margarida Dias Silva

1 de julho de 2019

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa.....	1
1.3	Contributos do Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Materiais cerâmicos com fragrâncias impregnadas	3
2.1.1	Materiais cerâmicos	3
2.1.2	Fragrâncias	6
2.1.3	Ambientadores de libertação lenta de fragrâncias.....	8
2.1.4	Segurança no consumo de fragrâncias.....	8
2.2	Vernizes de acabamento com fragrâncias incorporadas	9
2.2.1	Vernizes de acabamento de base aquosa	9
2.2.2	Incorporação de fragrâncias em vernizes	10
2.3	Tintas de impressão termocrómicas	11
3	Materiais e Métodos	13
3.1	Materiais.....	13
3.1.1	Materiais cerâmicos e fragrâncias para impregnação	13
3.1.2	Vernizes de acabamento e fragrâncias para incorporação	13
3.1.3	Cápsulas de madeira com tintas termocrómicas aplicadas	14
3.2	Métodos	14
3.2.1	Impregnação das fragrâncias nos materiais cerâmicos	14
3.2.2	Métodos de avaliação das propriedades das cerâmicas com fragrâncias impregnadas	16
3.2.3	Incorporação das microcápsulas em vernizes de acabamento de base aquosa	18
3.2.4	Avaliação da resistência e do odor dos acabamentos aplicados nas cápsulas.....	20
3.2.5	Adição direta de odores em vernizes de acabamento	21
3.2.6	Validação das tintas termocrómicas.....	21
4	Resultados e Discussão	22

4.1	Materiais cerâmicas com fragrâncias impregnadas	22
4.1.1	Parte I: Otimização das variáveis de estudo	22
4.1.2	Parte II: Validação final.....	32
4.2	Vernizes de acabamento com microcápsulas incorporadas	36
4.2.1	Parte I: Otimização das variáveis de estudo	36
4.2.2	Parte II: Validação final.....	41
4.3	Tintas termocrômicas para impressão.....	44
4.3.1	Parte I: Confirmação da temperatura de ativação divulgada por cada fornecedor	44
4.3.2	Parte II: Estudo da reversibilidade da cor das tintas.....	45
5	Conclusões	46
6	Avaliação do trabalho realizado	47
6.1	Objetivos Realizados	47
6.2	Limitações e Trabalho futuro	47
6.3	Apreciação Final	48
7	Referências	49
Anexo A - Propriedades e composição dos materiais utilizados		53
Anexo B - Registo fotográfico dos materiais e métodos usados		56
Anexo C - Medalhas com as fragrâncias fornecidas pelas Empresas C e D		58
Anexo D - Adição direta de odores a vernizes de acabamento.....		59
Anexo E - Outros resultados obtidos no estudo da impregnação das fragrâncias da Empresa B.....		61
Anexo F - Outros resultados obtidos no estudo da incorporação das microcápsulas nos vernizes		67
Anexo G - Estudo económico		72

Notação e Glossário

x_f	fração mássica de fragrância na solução líquida final em percentagem	%
t_i	tempo de imersão	
t_e	tempo de exposição	
x_a	fração mássica de solução líquida absorvida pela medalha cerâmica em percentagem	%
x_r	fração mássica de solução líquida retida pela medalha cerâmica em percentagem	%
f_i	razão entre a frequência absoluta de uma classificação e o número de membros do painel A em percentagem	%
f_j	razão entre a frequência absoluta de uma classificação e o número de membros do painel B em percentagem	%
y_s	teor de sólidos do verniz	$\text{g} \cdot \text{g}_{\text{verniz}}^{-1}$
x_{Ag}	fração mássica de água destilada adicionada aos vernizes em percentagem	%
x_s	fração mássica de suspensão aquosa no acabamento final em percentagem	%

Lista de Siglas

ATS	Amorim Top Series
RIFM	Instituto de Pesquisa de Materiais de Fragrâncias
IFRA	Associação Internacional de Fragrâncias
PUD	Dispersão de Poliuretano
PUD-ACR	Combinação de Dispersão de Poliuretano/Acrílico

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Na gama de produtos da *Amorim Top Series (ATS)* estão inseridas rolhas capsuladas para bebidas com teor alcoólico entre 15 % e 45 % (bebidas espirituosas). A cápsula de madeira é uma das cápsulas de eleição e pode ser combinada com outros materiais (a título de exemplo, por colagem de uma medalha na parte superior), envernizada e/ou personalizada, por exemplo, por tampografia.

A *ATS* está constantemente à procura de soluções que respondam eficazmente às necessidades e tendências de mercado. A indústria das bebidas espirituosas, em particular o segmento da embalagem, é altamente competitivo e cada produtor faz esforços substanciais para se diferenciar e fazer o consumo de uma bebida um gesto o mais agradável possível. Neste sentido, nesta dissertação foram estudadas e caracterizadas novas componentes de rolhas capsuladas, nomeadamente: medalhas de cerâmica com fragrâncias impregnadas, vernizes de acabamento de madeira com fragrâncias incorporadas e tintas de impressão com efeito termocrómico.

Os materiais com fragrâncias serão empregues numa embalagem de uma bebida destilada aromatizada (como o licor). Na seleção das fragrâncias, teve-se em consideração os aromas das bebidas comercializadas pelos clientes. No que diz respeito aos materiais termocrómicos, optou-se por materiais cuja mudança de cor era ativada por uma temperatura baixa (inferior a 15 °C) ou pelo toque.

1.2 Apresentação da Empresa

A *ATS* está inserida na unidade de negócios rolhas do grupo *Amorim*. A *Corticeira Amorim* é atualmente o líder mundial no setor da cortiça, caracterizando-se pela sua forte componente competitiva e pela adoção de boas práticas de desenvolvimento sustentável [1]. O grupo comercializa rolhas de cortiça, pavimentos e decorativos de parede com cortiça incorporada, aglomerados compósitos, aglomerados de isolamento acústico e térmico, entre outros. A unidade de negócios rolhas oferece uma gama de vedantes para bebidas com baixo ou alto teor alcoólico e/ou gasificadas.

Na *ATS*, aliada às excelentes propriedades da cortiça da rolha, está a singularidade característica das cápsulas que podem ser agrupadas em quatro segmentos: *Classic Value*, cujas cápsulas são de plástico ou madeira e são unicamente diferenciadas a nível da cor e formato; *Premium*, que inclui cápsulas de madeira e plástico com personalização; *Elegance*, cápsulas de metal ou com combinação de materiais e por último, no expoente máximo de exclusividade,

Prestige, cápsulas de materiais nobres e metais preciosos, com uma personalização mais elaborada [2]. Na Figura 1, estão ilustrados exemplos de cada um dos segmentos.



Figura 1. Exemplos de rolhas capsuladas: (A) *Classic Value*; (B) *Premium*; (C) *Elegance*; (D) *Prestige* [2].

Na Figura 2, são apresentados exemplos de rolhas capsuladas inteiramente de cortiça.



Figura 2. Rolha capsulada inteiramente de cortiça (da esquerda para a direita): *Classic Value*, *Premium* (personalizada), *Elegance* (personalizada e com um material metálico).

1.3 Contributos do Trabalho

Na fase inicial do projeto, reuni-me com alguns potenciais fornecedores juntamente com a coordenada na *ATS*, sendo que algumas destas reuniões foram agendadas por mim. Conseguiu-se adquirir pelo menos quatro materiais para desenvolvimento de cada uma das três novas componentes. No âmbito do estudo e caracterização dos novos materiais fornecidos, elaborei a grande maioria dos protocolos realizados, por não serem testes padrão na empresa. No final do estágio, foram validados pelo menos dois materiais de cada componente.

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos. No primeiro capítulo, é apresentada uma breve explicação do projeto, seguindo-se uma descrição da *ATS*. No segundo capítulo, começa-se por explicar com detalhe alguns dos produtos da empresa e de seguida, é exposta informação teórica sobre as cerâmicas, fragrâncias, vernizes, microcápsulas e por último, materiais termocrómicos. No terceiro capítulo, encontram-se descritos os materiais e métodos utilizados e, no quarto capítulo, os resultados e a sua discussão. No quinto capítulo, são sumarizadas as conclusões gerais e por último, no sexto capítulo, são descritos os objetivos realizados, sugestões de trabalho futuro e é feita uma apreciação do trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

Na *ATS*, usam-se materiais cerâmicos, nomeadamente porcelana, nas cápsulas. No entanto, e como será explicado no subcapítulo 2.1, este tipo de material cerâmico não é usado na impregnação de fragrâncias, visto que não é um material poroso. Assim, a própria cerâmica porosa acaba por ser uma nova componente das rolhas capsuladas comercializadas pela empresa.

No que diz respeito aos vernizes, estes são usados no acabamento das cápsulas de madeira. O acabamento inclui a preparação da cápsula para a aplicação do verniz escolhido e a aplicação do acabamento propriamente dito. Em primeiro lugar, aplica-se um primário que tem que ser compatível com o verniz e que tem como objetivo conferir uniformidade à superfície, selar os poros da madeira, evitar a absorção e melhorar a aderência do verniz. O acabamento é realizado numa linha de pintura com uma pistola ou num tambor.

O acabamento é principalmente responsável por proporcionar impermeabilidade e deve ser suficientemente resistente ao álcool e em meio ácido. Quando a garrafa é aberta, os *bartops* são pousados em superfícies que eventualmente estiveram em contacto com bebida vertida - bebidas cujo teor de álcool é elevado e o pH é baixo. Desta forma, e uma vez que o conteúdo da garrafa não é consumido de uma só vez, a resistência química do acabamento é um fator de enorme importância.

Na *ATS*, a personalização das cápsulas de plásticos e madeira é feita por impressão a tinta (tampografia), marcação a fogo ou a laser.

2.1 Materiais cerâmicos com fragrâncias impregnadas

Atualmente, a cerâmica porosa é amplamente usada em ambientadores em casas e carros, eliminando uma panóplia de odores desagradáveis que enfrentamos todos os dias. Um ambientador incorpora uma fragrância que adiciona odores agradáveis e/ou mascara os maus odores em lugares fechados através da evaporação ou pulverização [3]. A cerâmica porosa é ainda usada na apresentação de amostras de perfumes [4].

2.1.1 Materiais cerâmicos

Os cerâmicos são materiais que podem ter na sua constituição ambas as fases cristalinas e não cristalinas e cujos elementos estão ligados entre si essencialmente por ligações iónicas e/ou covalentes [5]. Em Engenharia, são reconhecidos dois tipos de cerâmicos: os tradicionais e os técnicos, sendo que estes últimos estão associados a materiais piezoelétricos, combustíveis nucleares, fibras óticas, produtos para a indústria metalúrgica, entre outros.

Os cerâmicos tradicionais são materiais silicatados, essencialmente constituídos por argila, sílica e feldspato. A argila é responsável pelas propriedades plásticas necessárias à moldagem do material, a sílica é a parte não deformável dos cerâmicos e o feldspato é usado como fundente, reduzindo a temperatura de fusão da mistura. Os minerais argilosos são silicatos de alumínio hidratados que se diferenciam pela razão entre SiO_2 e Al_2O_3 .

O seu processamento pode ser dividido em três fases. Na primeira fase, são preparadas as matérias primas, sendo que, numa primeira etapa, dá-se a moagem da sílica e do feldspato, de seguida, adiciona-se a argila e por último, as partículas são dispersas em água. A segunda fase é a conformação e a terceira é o processamento térmico. No processamento térmico, primeiro dá-se a secagem e depois a sinterização e vitrificação. É no processamento térmico que os materiais se tornam mecanicamente resistentes.

A secagem dá-se a uma temperatura inferior a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e é onde a água residual é removida. De seguida, os materiais são conduzidos para fornos, onde ocorre a sinterização e vitrificação a temperaturas suficientemente altas (superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$). A sinterização dá-se a uma temperatura elevada, mas abaixo do ponto de fusão. Na Figura 3, está descrito o processo de coalescência verificado nesta fase, onde a porosidade do material cerâmico se vai reduzindo e se vai atingindo um tamanho de grão de equilíbrio [6]. Finalmente, na vitrificação, é gerada uma fase líquida resultante da fusão de alguns componentes iniciais. No posterior arrefecimento, a fase líquida solidifica dando origem a uma matriz vítrea que liga entre si as partículas não fundidas [5, 6].



Figura 3. Sinterização com coalescência progressiva de partículas - de (A) para (D). Em (B), GB significa “grain boundary” [6].

Entre as fases da secagem e o processamento térmico em fornos é usual ocorrer vidragem e decoração de materiais [5].

Os materiais cerâmicos podem ser classificados quanto à sua estrutura interna, de acordo com a sua: porosidade, quantidade de fase vítrea, natureza das fases cristalinas e ainda quanto à sua estrutura externa, isto é, presença ou não de esmalte. Os esmaltes são obtidos a partir de materiais capazes de formar vidro durante o processamento térmico (vidragem), sendo responsáveis pela alteração da aparência da cerâmica e por lhe conferir impermeabilidade, podendo melhorar a sua dureza, aumentando a sua resistência mecânica e resistência química.

Um dos materiais cerâmicos mais conhecidos é a porcelana. A porcelana é revestida com vidro transparente e incolor e passa pelos processos de sinterização e vitrificação. As porcelanas são cerâmicas de elevada dureza e apresentam uma reduzida porosidade aberta com uma absorção inferior a 0,5 %.

O caulino, constituído pela caulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o quartzo e o feldspato são os componentes base da porcelana, sendo que a proporção destas matérias-primas varia de acordo com a sua aplicação final. A caulinite é composta por camadas de estruturas tetraédricas (sílica) e estruturas octaédricas (alumina), como representado na Figura 4.

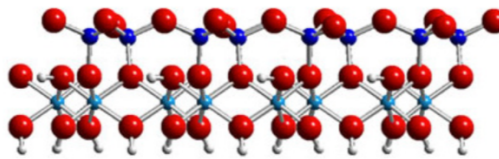


Figura 4. Estrutura da caulinite (Si a azul escuro, Al a azul claro, O a vermelho e H a branco) [5].

Existem ainda materiais cerâmicos “especiais”, como é o caso do cimento *Portland* que endurece quando misturado com a água e que, depois do endurecimento, conserva a sua resistência mecânica e estabilidade debaixo de água [6]. O cimento *Portland* é o ligante mais utilizado na indústria de construção e que, de uma forma geral, é designado simplesmente por cimento [7].

O cimento *Portland* é obtido a partir de uma mistura inicial de silicato tricálcico e bicálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, respetivamente) e aluminato tricálcico, à qual posteriormente é adicionado o gesso de *Paris*. O gesso de *Paris* ($2\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) é feito a partir do aquecimento da gipsite ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [5, 7].

A argila usada nas porcelanas e o gesso de *Paris* foram matérias-primas usadas em diferentes produtos patenteados e que foram desenvolvidos com o objetivo de se obter um material de elevada porosidade, com uma elevada capacidade para absorver fragrâncias e cuja libertação é duradoura [8, 9].

Na impregnação de fragrâncias em cerâmicas devem ser tidas algumas considerações, nomeadamente no processamento em fornos, vidragem e decoração. No processamento em fornos, pode-se dar apenas uma sinterização parcial, garantindo-se que o material continua suficientemente poroso para ser capaz de absorver as fragrâncias [3]. Na vidragem (caso o material passe por este processo), deve ser apenas revestido num dos lados, para ser capaz de absorver uma fragrância [10]. No que diz respeito à decoração, a estampagem pode ser uma das técnicas aplicadas nas cerâmicas a serem impregnadas com fragrâncias. Os motivos decorativos podem ser aplicados diretamente no material não vitrificado e sem vidro, através

de papéis endurecidos ou placas metálicas que transportam diretamente as tintas para a superfície cerâmica a decorar [11].

É de salientar ainda que a humidade é um dos agentes com pior efeito sobre os cerâmicos, sendo agravada nos produtos de maior porosidade [12].

2.1.2 Fragrâncias

Os ingredientes usados para formular uma fragrância são: os compostos com propriedades odoríferas, os solventes, os fixadores e os aditivos [13]. Uma fragrância pode ser aplicada na pele, sendo definida como um cosmético, como o perfume, água de colónia e o *aftershave* ou pode ser adicionada a produtos que serão posteriormente aplicados na pele (a título de exemplo, a um champô, gel de banho, sabonete, entre outros). Outros produtos que não são aplicados no corpo, podem conter fragrâncias na sua constituição, tal como detergentes e ambientadores [14].

As substâncias odoríferas podem ser naturais, derivando diretamente da natureza, podendo ser matéria-prima de origem: vegetal, onde se incluem os óleos essenciais (obtidos por destilação) e os concretos, absolutos, resinoides, tinturas ou infusões (extratos) ou animal, onde se incluem as substâncias provenientes das secreções (tal como o almíscar) [13, 15]. Os óleos naturais são muito pouco solúveis em água, sendo usados como solventes álcoois ou outros solventes orgânicos [15].

O odor característico de um único componente é chamado de nota e as misturas de dois ou mais compostos, com um odor conjugado, são chamadas de acordes. Os componentes de uma fragrância podem ser classificados de acordo com a sua volatilidade da seguinte forma: notas de saída, os mais voláteis, notas de corpo e por último, notas de base, que são os componentes menos voláteis, normalmente resinoides, matéria de origem animal ou líquidos de elevada massa molecular. Alguns tipos de compostos têm volatilidades semelhantes, sendo agrupados por classes (famílias olfativas) [16-18]. Na Tabela 1, são apresentados alguns exemplos.

Tabela 1. Classificação dos odores de acordo com a sua volatilidade [16-18].

	Nota de saída	Notas de corpo		Notas de base	
Famílias olfativas	Cítricas	Frutada (não cítrica)	Florais	Amadeirada	Orientais
Exemplos de descritores do odor	Limão, Laranja, Tangerina	Banana, Morango	Rosa, Jasmim	Cedro, Musgo de Carvalho	Canela, Baunilha

Pela análise da Tabela 1, compreende-se que a associação mental feita por um humano ao perceber o odor de uma fragrância, será diferente no final e no início da sua vida útil. Desta forma, são usados fixadores, compostos praticamente inodoros e com uma baixa pressão de vapor, que retêm os componentes mais voláteis [16].

Na avaliação do odor, podem ser medidos subjetivamente os seguintes parâmetros: qualidade ou carácter olfativo, que se define pelas associações mentais feitas pelos humanos ao sentirem o odor (isto é, a descrição do odor: laranja, rosa, entre outros); intensidade do odor percebido, que pode ser determinada recorrendo-se a escalas de categorias descritivas (muito forte, forte, etc.) ou a estimativas de magnitude, atribuindo-se um valor arbitrário a uma amostra e depois atribuindo-se outro valor a uma segunda amostra com base na primeira; hedonicidade, que é a medida da agradabilidade do odor, sendo que todo o odor agradável se torna desagradável em concentrações elevadas e por último, detetabilidade, que é o valor abaixo do qual um odor é percebido, mas não é reconhecido (a concentração não é suficientemente alta para se conseguir descrever o odor) [13, 19, 20].

Os fixadores ao retardarem a libertação dos componentes mais voláteis, garantem que as composições relativas dos componentes da fragrância libertados no ar permanecem constantes (assim como o carácter do odor) [21]. Por conseguinte, o odor da fragrância é percebido por um período de tempo maior e a uma intensidade praticamente uniforme.

No entanto, algumas mudanças no odor e na cor dos produtos finais podem ser verificadas quando as fragrâncias são adicionadas a produtos domésticos/de cuidados pessoais, resultado da degradação dos seus componentes odoríferos (alguns compostos não são resistentes em meio ácido, básico e/ou em meio oxidante). Mais ainda, alguns fatores externos, como a temperatura, a humidade e a radiação UV, podem acelerar as reações químicas, afetando as propriedades dos produtos finais. Os dois principais responsáveis pela mudança de cor são a radiação UV e a oxidação, sendo usados filtros UV no primeiro caso e antioxidantes e conservantes no segundo [16].

As substâncias odoríferas de uma fragrância podem ser naturais e/ou sintéticas. Os materiais sintéticos começaram a estar disponíveis, no século XIX, com o desenvolvimento da química orgânica. Identificando a estrutura molecular de um composto odorífero de um óleo natural, pode-se sintetizar um composto idêntico, isto é, cuja estrutura é a mesma que a do material natural. No entanto, os materiais naturais podem conter características estruturais que dificultam a sua síntese ou serem suscetíveis a degradação nos produtos aos quais as fragrâncias são adicionadas, sendo sintetizados materiais com estruturas próximas, mas não idênticas às dos naturais (sintéticas). O preço de um composto sintético é inferior ao preço de um idêntico natural e ainda mais baixo do que o do óleo natural [16].

2.1.3 Ambientadores de libertação lenta de fragrâncias

Os fabricantes dos ambientadores, após adquirirem as fragrâncias a fornecedores externos, podem diluí-las, ajustando a sua intensidade e garantindo uma libertação mais sustentada do odor ao longo do tempo.

Os ambientadores de libertação lenta de fragrâncias podem ser divididos em dois grupos. No primeiro, as soluções de fragrâncias estão dentro de um equipamento/sistema onde a evaporação se dá através do aquecimento (difusores de tomada, *plug-ins*, difusores a vela, velas perfumadas, entre outros) [22, 23]. No segundo, as soluções de fragrâncias estão dentro de um equipamento/sistema onde não é usada uma fonte de energia térmica, mas só o aprisionamento físico (ambientadores sólidos, *polypowders*, *polybeads*) [24].

Nos ambientadores sólidos estão incluídos os ambientadores que contenham um reservatório com uma fragrância líquida (aerossol, *spray*, ou difusor de cana - mikado) e ainda ambientadores do tipo *blotter*, bloco e plástico sólido. Os ambientadores do tipo *blotter* são normalmente feitos de papel absorvente, os do tipo bloco são matrizes sólidas porosas como a cerâmica não esmaltada e os do tipo plástico sólido são polímeros moldados [25].

Nos ambientadores do tipo *blotter* e bloco, quanto maior for a área superficial, maior será a quantidade de fragrância absorvida pelo material e quanto maior for a espessura e a densidade do material, menor será a taxa de evaporação.

A *Equivalenza*, a *Ydentik* e *K29* comercializam ambientadores do tipo bloco feitos de cerâmica. A *Equivalenza* comercializa materiais cerâmicos porosos de 30 g que são usados para ambientar armários ou gavetas e que permitem uma evaporação gradual do odor, retendo a fragrância durante 3 meses [26]. A *Ydentik - Perfume Bar Concept*, que faz parte da *Nortempresa Perfume Lab*, comercializa materiais que são usados para ambientar os armários, gavetas e carros e que mantêm estes ambientes perfumados por mais de 2 meses [27]. Por último, a *K29* comercializa ambientadores em cerâmica para carros que libertam a fragrância continuamente durante 90 dias [28].

2.1.4 Segurança no consumo de fragrâncias

A indústria das fragrâncias estabeleceu um sistema de autorregulação envolvendo as duas maiores organizações internacionais do setor - o Instituto de Pesquisa de Materiais de Fragrâncias (RIFM) e a Associação Internacional de Fragrâncias (IFRA) [16].

Os produtos de ingestão (higiene oral) que têm uma fragrância incorporada, tal como qualquer outro, devem seguir os padrões da IFRA e as diretrizes gerais contidas no código de boas práticas da IFRA. Existem ainda outros produtos com fragrâncias incorporadas, como batons, que quando utilizados, têm a possibilidade de ser ingeridos. Resultado da possibilidade de ingestão de tais produtos, assim como a ingestão de produtos de higiene oral, os ingredientes das fragrâncias

usadas nestes materiais devem estar em conformidade com os padrões da IFRA e aprovados como produtos alimentares [29]. O mesmo foi tido em consideração no desenvolvimento dos produtos do presente trabalho, uma vez que a grande maioria dos produtos são transportados e armazenados avulso, existindo a possibilidade de contacto entre as cápsulas e as rolhas.

2.2 Vernizes de acabamento com fragrâncias incorporadas

2.2.1 Vernizes de acabamento de base aquosa

Neste trabalho, foram usados dois vernizes monocomponentes de base aquosa pré-formulados: um de base uretano e o outro um sistema acrílico/uretano. As dispersões de poliuretano (PUDs) consistem em resinas lineares, ou pouco reticuladas, dispersas em água [30]. Os uretanos resultam da reação de um isocianato com um álcool. Se um diisocianato reagir com um álcool bifuncional (diól), um poliuretano linear é obtido. Se for usado um isocianato e/ou poliól com maior funcionalidade (3 ou mais grupos funcionais do mesmo tipo), forma-se um polímero reticulado [31].

Para potenciar o uso das dispersões de poliuretano (PUDs), podem ser formadas misturas aquosas de acrílico/uretano. Quando combinados, PUDs e dispersões de acrílico oferecem diversas vantagens quando comparados com cada tipo de polímero separado. As resinas acrílicas são mais baratas resultado do custo das matérias-primas e do processamento. Por outro lado, pode-se verificar uma significativa redução de brilho dos filmes de acrílico quando comparados com os de PUDs. Além do mais, os filmes de PUD têm uma transmissão de vapor maior do que a das dispersões de acrílico, um atributo desejável para revestimentos de madeira [30].

Os sistemas PUD/Acrílico (PUD-ACR) também podem ter ligações cruzadas resultado da reação do mesmo ou diferentes grupos funcionais em cada resina de uretano e acrílica.

Os sistemas de PUD e PUD-ACR com ligações cruzadas podem ser de reticulação própria (sistemas monocomponentes) ou reticuláveis (sistemas bicomponentes). Os sistemas monocomponentes nem sempre satisfazem os requerimentos de qualidade exigidos, isto é, têm uma baixa resistência química e a solvente resultado da insuficiente reticulação. Para melhorar estas propriedades, são usados endurecedores, que reagem com os grupos funcionais da resina (ou de cada resina, no caso de ser um sistema PUD-ACR) [30, 32].

A reação entre os dois componentes num sistema bicomponente dá-se imediatamente após a sua mistura à temperatura ambiente. Desta forma, o endurecedor é adicionado antes do uso do revestimento para prolongar a sua vida útil. Nos sistemas monocomponentes, as reações, e conseqüentemente, a reticulação, é influenciada pela temperatura, oxigênio atmosférico e pela radiação. Assim, durante o armazenamento, estes sistemas são estáveis [32].

2.2.2 Incorporação de fragrâncias em vernizes

A fragrância pode ser diretamente adicionada aos vernizes ou estar microencapsulada. As microcápsulas consistem em duas partes: o núcleo e a parede (invólucro). O núcleo consiste usualmente numa substância ativa, que pode estar na forma sólida, líquida ou gasosa, enquanto a parede é feita, na grande maioria das vezes, de um polímero sintético ou natural que protege o material do núcleo [33].



A incorporação de uma substância numa microcápsula permite um eficiente armazenamento e uma libertação controlada, sendo de extrema importância em: fármacos, cosméticos, produtos de higiene e de cuidados com a casa, aditivos alimentares, agroquímicos, têxteis, entre outros [34].

O material encapsulado pode ser libertado por diversas formas, a título de exemplo, por tratamento mecânico, temperatura, difusão, mudança de valor de pH e biodegradação. A pressão externa, que resulta na quebra da parede das microcápsulas e na consequente libertação do material do núcleo, é um dos mecanismos frequentemente empregue em papéis de cópia sensíveis à pressão (por exemplo, ativadas pela pressão da caneta), em desodorizantes e fungicidas para calçados (ativadas pelo caminhar), pastas de polimento (esfregando), aromas e adoçantes em pastilhas de mascar, filmes sensíveis à pressão usados em embalagens, entre outros. A abrasão da parede da microcápsula também pode ser outro mecanismo empregue (a título de exemplo, abrasão de têxteis em máquinas de lavar e secar) [33].

As microcápsulas podem ser incorporadas num substrato ou podem ser transferidas para a superfície de diferentes substratos usando uma das numerosas técnicas de não-impressão ou técnicas de impressão. A título de exemplo, as técnicas de não-impressão são utilizadas em lenços hidratantes, perfumados ou descongestionantes [33].

Atualmente, as fragrâncias são incorporadas em acabamentos pré-formulados com o objetivo de se conseguir mascarar os odores do próprio material, sendo que a fração mássica de fragrância adicionada é bastante pequena [35]. Por outro lado, na indústria de impressão, existem inúmeros materiais deste tipo, destacando-se os rótulos perfumados, que são colocados na embalagem de uma pasta de dentes ou champô para o comprador perceber o odor do produto sem destruir a embalagem e as apresentações de amostras, que são habitualmente usadas em publicidade a um perfume em revistas [36]. Estes produtos são maioritariamente produtos onde são incorporadas microcápsulas com os compostos odoríferos ou formulações (perfumes), existindo essencialmente duas formas de perceção do odor: *“Peel-apart”* e *“Scratch and sniff”* [33, 36]. Os mecanismos de ativação das microcápsulas e os métodos de produção de cada um destes produtos é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Materiais com fragrâncias do tipo "Peel-apart" e "Scratch and sniff" [36, 37].

	Mecanismo	Método
<p>"Peel-apart"</p> 	Quando se abre a aba, rompe-se a parede das microcápsulas e o odor é libertado	Microcápsulas numa suspensão de base de gelatina misturadas com cola e impressas dentro de uma aba
<p>"Scratch and sniff"</p> 	A parede das microcápsulas é rompida por tratamento mecânico, quando a superfície impressa é arranhada	Microcápsulas numa suspensão aquosa e impressas numa superfície pequena

Apesar de existir uma extensa variedade destes produtos no mercado, o fabrico de tais materiais não é simples. É necessário fazer alguns ajustes no processo de impressão (a título de exemplo, a velocidade da máquina) e assegurar que o material não é exposto a uma elevada pressão ou abrasão de forma às microcápsulas não se quebrarem prematuramente. Caso contrário, o odor espalha-se por toda a sala de impressão, onde permanece por um período considerável de tempo, não ficando disponível para libertação no produto final [36].

Existem ainda empresas que comercializam as microcápsulas em suspensões para posterior incorporação em vernizes (que podem posteriormente ser aplicados por impressão ou por pulverização) [38, 39].

2.3 Tintas de impressão termocrómicas

As tintas de impressão termocrómicas são tintas que podem durar anos exibindo mudança de cor, no entanto, uma extensiva exposição à luz UV afetar a vida útil da tinta aplicada [40]. Por esta razão, e pelo facto dos pigmentos termocrómicos tornarem os revestimentos para interior mais sensíveis à água líquida, à amónia, entre outros, até à data não existem revestimentos termocrómicos para interior e exterior comercializáveis [41]. É de salientar ainda que estas tintas são muito mais caras que as tintas de impressão convencionais, resultado das baixas quantidades vendidas, dificuldades na sua produção e elevado preço das matérias-primas [42].

Há duas estruturas químicas termocrómicas predominantes: cristais líquidos e corantes leuco, que são ambos microencapsulados para facilitar o seu manuseio e prevenir a sua degradação química [40, 41]. Os cristais líquidos, apesar de exibirem uma geometria regular e ordenada (estrutura cristalina), são um fluído, sendo que as suas moléculas são capazes de se torcer e mover umas em relação às outras. Desta forma, uma perturbação na temperatura pode causar esta torção e movimento, ocorrendo uma mudança no comprimento de onda da luz refletida -

o cristal muda de cor. No que diz respeito aos corantes leuco, as microcápsulas consistem num corante leuco, solvente e desenvolvedor de cor. À temperatura ambiente, o solvente está no estado sólido permitindo que o desenvolvedor de cor e o corante formem uma cor. A temperaturas maiores, o solvente está no estado líquido, mantendo os outros dois componentes separados, dando-se, conseqüentemente, uma perda da cor.

As tintas de impressão termocrômicas podem ser classificadas em reversíveis e irreversíveis. Nas tintas reversíveis, a mudança de cor é revertida quando a temperatura se desvia do ponto de ativação, enquanto que, as tintas irreversíveis sofrem alterações permanentes de cor quando a temperatura de ativação é atingida [40]. Adicionalmente, podem ser classificadas de acordo com a sua temperatura de ativação em: tintas de baixa temperatura, que quando ativadas começam a ficar coloridas; tintas de elevada temperatura, que quando ativadas começam a descolorar e por último, tintas de temperatura corporal, que são ativadas pelo toque (aproximadamente, 28 °C).

Algumas tintas de impressão termocrômicas são usadas para demonstrar a temperatura num determinado instante. Nestes casos, os cristais líquidos são os mais adequados, uma vez que os corantes leuco são menos precisos. Os cristais líquidos termocrômicos podem ser usados em termómetros nos congeladores e armários refrigerados, identificando falhas específicas, como problemas de temperatura localizados e pontos quentes dentro de um armário refrigerado. Estes termómetros revelam a história de leituras de temperatura, garantido que o alimento esteve sempre armazenado à temperatura correta.

Os termómetros de corantes leuco termocrômicos, comparados com os dos cristais líquidos, são geralmente muito simplistas, desenvolvidos para indicar se a temperatura do alimento é a adequada/ótima para consumo através da mudança de cor. Na Tabela 3, encontram-se algumas aplicações de tintas com corantes leuco com determinadas temperaturas de ativação.

Tabela 3. Aplicabilidade de produtos termocrômicos em embalagens de produtos de ingestão de acordo com a sua temperatura de ativação [40].

Temperatura de ativação (°C)	-10	10	15	20	40
Aplicações	Itens congelados	Bebidas frias	Vinho branco	Vinho tinto	Bebidas quentes

Adicionalmente, os corantes leuco podem ser usados para revelar uma imagem ou outra cor impressa sob a tinta, uma vez que quando ativados podem ganhar uma cor (se inicialmente forem transparentes) ou descolorar (passarem para transparentes). No ano passado, *Johnnie Walker* apresentou uma edição limitada de *Game of Thrones*, “*White Walker*”. Além do delicioso uísque no interior, a garrafa atraiu muitos clientes pelo uso de uma tinta de impressão termocrômica que revelava uma mensagem surpresa quando colocada no congelador [43].

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Materiais cerâmicos e fragrâncias para impregnação

Todos os materiais cerâmicos porosos utilizados neste projeto foram fornecidos pela mesma empresa (Empresa A). De acordo com a Empresa A, o material que esta comercializa absorve 1 % a 30 % de líquidos, sendo que a sua posterior evaporação se dá a uma taxa praticamente constante. As cerâmicas utilizadas eram brancas, com uma massa de $7,7 \pm 0,2$ g, com $37,6 \pm 0,2$ mm de diâmetro, $3,9 \pm 0,2$ mm de altura e com uma concentração de: 25-50 % de caulino, 25-50 % de argila caulinítica (*Ball Clay*), 5-25 % de talco e 5-15 % de caulino calcinado.

Para diluir e ajustar a intensidade das fragrâncias (diminuindo a concentração das substâncias odoríferas), recorreu-se à triacetina com uma pureza de 99 % (em volume) produzida pela *Sigma-Aldrich* e a etanol com uma pureza de 96 % (em volume) disponível previamente no laboratório da *ATS*. Estes foram os solventes escolhidos uma vez que são amplamente usados em fragrâncias, como mencionado na literatura. Na Tabela 15 do Anexo A, encontram-se algumas das propriedades da triacetina e do etanol.

Foram fornecidas fragrâncias por 3 empresas (Empresa B, Empresa C e Empresa D). A Empresa B forneceu fragrâncias com odor a: chocolate, baunilha, frutos vermelhos e uma amadeirada; a Empresa C com odor a: baunilha, maçã, clementina e mel e por último, a Empresa D disponibilizou uma fragrância com odor a flor de laranjeira e outra com um odor amadeirado (de figueira).

O principal objetivo deste projeto foi o estudo da impregnação de cerâmicas com as fragrâncias fornecidas pela Empresa B. Na Tabela 16 e na Tabela 17 do Anexo A, são apresentadas as propriedades e os componentes de cada fragrância, respetivamente.

3.1.2 Vernizes de acabamento e fragrâncias para incorporação

Como já referido no subcapítulo 2.2, foram utilizados dois vernizes monocomponentes de base aquosa (verniz PUD e verniz PUD-ACR). Ambos com uma massa volúmica de $1,040 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e o mesmo brilho.

Nos vernizes acima descritos, foram incorporadas as seguintes microcápsulas em suspensão aquosa: chocolate, café, baunilha (duas amostras diferentes - A e B), maçã e uma amadeirada (todas fornecidas pela Empresa E). O tamanho das microcápsulas era de 1-10 μm e todas as suspensões tinham uma cor esbranquiçada e um teor de sólidos de 44 %. A concentração de água nas misturas com odor a chocolate, café, baunilha A e maçã era de 50 a 54 %, enquanto

que nas com odor a baunilha B e amadeirado era de 54 a 58 %. Em todas as misturas a concentração de triglicerídeo cáprico/caprílico (n° CAS 73398-61-5) e de álcool polivinílico (n° CAS 25213-24-5) era de 27 a 28,5 % e 4 a 4,5 %, respetivamente. Na Tabela 18 do Anexo A, são apresentados os restantes componentes e as respetivas concentrações para cada suspensão.

Apesar do principal objetivo do presente projeto ser o desenvolvimento de acabamentos com microcápsulas incorporadas, foi também estudada a viabilidade do desenvolvimento de vernizes de acabamento com adição direta de odores. Foram fornecidos dois óleos concentrados pela Empresa D: laranja e chocolate. Estes óleos foram incorporados num verniz de base solvente bicomponente, disponível no setor de pintura das cápsulas de madeira da ATS.

Foram ainda aplicados pela Empresa F vernizes com odor a: morango e canela-maçã. Ambos bicomponente e de base solvente. A resina do primeiro era de poliuretano e do segundo de epóxi.

3.1.3 Cápsulas de madeira com tintas termocrómicas aplicadas

Foram fornecidas amostras por duas empresas. A Empresa G aplicou uma tinta castanha e outra azul sobre as cápsulas de madeira, enquanto que a Empresa H aplicou uma tinta preta e outra rosa (cores à temperatura ambiente). De acordo com cada fornecedor, a temperatura de ativação das tintas azul e castanha era de 20 °C, a da rosa era de 10 °C, enquanto que a mudança de cor da tinta preta era ativada pelo toque.

3.2 Métodos

3.2.1 Impregnação das fragrâncias nos materiais cerâmicos

O método utilizado na impregnação das fragrâncias foi o de imersão total das medalhas nas soluções líquidas (isto é, nas fragrâncias previamente diluídas em etanol ou triacetina). Começou-se por otimizar a fração mássica das fragrâncias na solução final, x_f , de seguida o tempo de imersão, t_i e por último, estudou-se a influência do solvente utilizado na diluição.

Antes de cada ensaio, as cerâmicas eram previamente pesadas e medidas com um paquímetro. Depois de se retirar cada medalha da solução líquida, o excedente (líquido à superfície) era retirado durante 1 minuto com papel absorvente, com toques suaves. Posteriormente, as medalhas eram novamente pesadas e medidas com um paquímetro. Adicionalmente, após cada ensaio, avaliou-se as propriedades visuais das cerâmicas, tendo sido estabelecida uma escala de avaliação da alteração da cor como explicado no sub-subcapítulo 3.2.2.

1. Otimização de x_f

Pelo tempo limitado do presente projeto, decidiu-se realizar este teste apenas com etanol e apenas com uma das fragrâncias. Em primeiro lugar, avaliou-se o odor de cada fragrância

líquida fornecida pela Empresa B para se perceber qual das fragrâncias era a mais intensa (nesta primeira parte, a intensidade do odor foi determinada apenas pelo autor da presente dissertação e pela coordenadora na ATS).

Prepararam-se três soluções, cada uma com x_f de 10 %, 25 % e 50 % da fragrância previamente escolhida. As medalhas cerâmicas ficaram imersas nas respectivas soluções líquidas durante 30 minutos. O valor de x_f ótimo foi definido de acordo com os seguintes critérios: pouca ou nenhuma alteração perceptível da cor das medalhas cerâmicas; odor agradável da fragrância retida nas medalhas cerâmicas e facilidade em se detetar/perceber o odor característico da fragrância em questão.

Os dois últimos requisitos foram validados, após um tempo de exposição ao ar, t_e , de 24 horas, por um painel de avaliadores (painel A), tendo sido utilizadas as escalas apresentadas no sub-subcapítulo 3.2.1. Depois desta avaliação, as medalhas foram protegidas e isoladas durante 55 dias (aproximadamente 1 mês e três semanas), período após o qual o odor das medalhas foi avaliado por outro painel de avaliadores (painel B).

Os testes seguintes foram realizados com o x_f ótimo para todas as fragrâncias.

2. Otimização do t_i

Prepararam-se quatro soluções com cada uma das fragrâncias diluídas em etanol. As medalhas ficaram imersas nas respectivas soluções líquidas por um período de 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 5 horas e 24 horas. O valor de t_i ótimo foi definido de acordo com os seguintes critérios: elevada fração mássica de solução absorvida pelas cerâmicas e pouca ou nenhuma alteração perceptível da cor das medalhas cerâmicas.

3. Escolha do solvente

Com o valor de x_f e o valor de t_i previamente definidos, as medalhas foram imersas em soluções das fragrâncias de chocolate, frutos vermelhos e baunilha diluídas em triacetina. Por limitação de material, este teste não foi realizado com a fragrância amadeirada. Adicionalmente, algumas medalhas foram imersas em apenas triacetina e em etanol durante o período de imersão ótimo para se perceber a contribuição dos solventes na alteração da cor e respectivas taxas de retenção. A libertação controlada da fragrância ao longo do tempo foi o principal critério a ter-se em consideração na escolha do solvente, tendo sido avaliado por pesagens e pelo painel de avaliadores A de acordo com os parâmetros explicados no sub-subcapítulo 3.2.2.

Nos testes 2 e 3, foram imersas 5 medalhas nas respectivas soluções. No teste 1, foi apenas imersa 1 medalha em cada solução. Na Figura 15 do Anexo B, é apresentado um registo fotográfico da imersão das medalhas.

As cerâmicas com as fragrâncias fornecidas pelas empresas C e D foram validadas apenas em termos de odor e apenas no último mês do presente projeto (pelo painel B). O método de impregnação das fragrâncias e respectivos resultados encontram-se descritos no Anexo C.

3.2.2 Métodos de avaliação das propriedades das cerâmicas com fragrâncias impregnadas

Como já explicado anteriormente, a alteração da massa, a cor e o odor foram as propriedades avaliadas após imersão das cerâmicas nas soluções líquidas e após um determinado t_e .

1. Avaliação da alteração da massa

Para se determinar a fração mássica de solução líquida absorvida pela cerâmica após um determinado tempo de imersão em percentagem, x_a , e a fração mássica de solução líquida retida pela cerâmica após um determinado t_e em percentagem, x_r , foram utilizadas as equações (1) e (2), respetivamente.

$$x_a = \frac{m_f - m_o}{m_o} \times 100 \% \quad (1)$$

$$x_r = \frac{m_r - m_o}{m_o} \times 100 \% \quad (2)$$

onde, m_o é a massa inicial da cerâmica, m_f é a massa após imersão e m_r é a massa após um determinado t_e .

Após impregnação, as cerâmicas utilizadas nos testes 2 e 3 foram pesadas de hora em hora (até 2 horas), de seguida passadas 24 horas, depois diariamente (até se registarem 10 valores) e por fim, semanalmente. As pesagens foram realizadas numa balança analítica com um erro de 0,0001 g.

2. Avaliação das propriedades visuais

Após imersão e após exposição ao ar, avaliou-se a alteração da cor de acordo com a seguinte classificação: NP quando o efeito não era perceptível (estavam brancas), 1 quando era muito pouco perceptível, 2 quando era pouco perceptível, 3 quando as alterações eram bastante perceptíveis mas moderadas, 4 quando apresentavam uma cor intensa e por último, 5 quando se verificava uma cor muito intensa. Foram avaliadas as cores da face da medalha exposta ao ar, da face oposta e do interior das medalhas. Esta última foi apenas avaliada no final do projeto.

3. Avaliação do odor

A avaliação do odor foi feita com recurso a dois painéis de avaliadores (em ambos, todos os membros trabalhavam na ATS): painel A e B. O painel de avaliadores A era constituído por 6 membros, sendo que 5 pertenciam ao departamento de Desenvolvimento do Produto e 1 era comercial. Por sua vez, o painel de avaliadores B era constituído por 32 membros, sendo que 8

pertenciam ao departamento de Desenvolvimento do Produto, 2 eram comerciais, 5 pertenciam ao departamento de Serviço de Apoio ao Cliente, 3 ao departamento de Qualidade, 7 ao departamento da Produção, 3 ao da Manutenção e Engenharia, 1 ao setor da fábrica, 2 do departamento Financeiro e por último, o Diretor de Operações da ATS.

Em todos os ensaios de avaliação do odor, cada membro cheirava as amostras em si e não o ar envolvente, ou seja, era avaliada a fragrância retida na medalha cerâmica. Na Tabela 4, são apresentados os momentos em que cada painel foi reunido.

Tabela 4. Medalhas cerâmicas avaliadas por cada painel listadas por ordem cronológica. Solv. - Solvente.

Ordem cronológica	Painel	Cerâmicas avaliadas					
		Nº de amostras	Fragrância	x_f (%)	t_i	Solv.	t_e
1º	A	3 (3 frações mássicas)	A mais intensa (no estado líquido sem dil.) da Empresa B	10, 25 e 50	30 min	Etanol	24 h
2º	A	4 (2 solventes e 2 fragrâncias)	2 fragrâncias da Empresa B	Valor ótimo	Valor ótimo	Etanol e Triacetina	7 dias
3º	Parte 1: B	9 (3 fragrâncias e 3 tempos de exposição)	Chocolate, Frutos Vermelhos e Baunilha da Empresa B			Solvente ótimo	1, 33 e 47 dias
	Parte 2: B	3 (3 frações mássicas)	A mais intensa (no estado líquido sem dil.) da Empresa B	10, 25 e 50	30 min	Etanol	24 h e isolamento durante 55 dias
	Parte 3: B	5 (5 fragrâncias)	Baunilha, Maçã, Clementina e Mel da Empresa C; Flor de Laranjeira e Figueira da Empresa D	Não Aplicável			

Os parâmetros medidos subjetivamente eram: o carácter, a intensidade e a agradabilidade do odor. Quando o odor não era perceptível ou não identificável cada membro classificava o carácter como NP ou NI, respetivamente. A intensidade e a agradabilidade foram avaliadas de acordo com as escalas apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Escalas de avaliação da intensidade e da agradabilidade do odor.

Nível da intensidade	Odor	Nível da agradabilidade	Odor
NP	Não perceptível	NP	Não perceptível
1	Muito fraco	-2	Extremamente desagradável
2	Fraco	-1	Desagradável
3	Médio	0	Nem agradável nem desagradável
4	Forte	1	Agradável
5	Muito forte	2	Extremamente agradável

3.2.3 Incorporação das microcápsulas em vernizes de acabamento de base aquosa

As microcápsulas em suspensão aquosa foram adicionadas aos vernizes de acabamento por agitação manual a uma velocidade devidamente moderada (para não se destruir a parede das microcápsulas) durante 5 minutos.

Começou-se por comparar a resistência química dos vernizes de acabamento disponíveis (PUD e PUD-ACR), de seguida optimizou-se a fração mássica das suspensões aquosas de microcápsulas no acabamento final, x_s , e posteriormente, comparou-se a resistência química de cada verniz (PUD e PUD-ACR) com as suspensões de microcápsulas incorporadas.

1. Comparação das resistências químicas dos vernizes de acabamento

Em primeiro lugar, determinou-se o teor de sólidos de cada verniz (realizando-se três ensaios), de forma a se assegurar a sua uniformidade no teste de resistência química. Desta forma, foi colocada 1 g de cada verniz numa placa de petri na estufa a 100 °C durante 2 horas. Após este período, as placas de petri foram deixadas durante 1 hora no exsiccador e pesadas novamente.

De seguida, determinou-se o ajuste necessário à viscosidade de cada verniz, de forma a não se obstruir a pistola (uma vez que o acabamento das cápsulas de madeira com os vernizes desenvolvidos seria realizado com uma pistola de ar comprimido). Começou-se por tentar aplicar cada verniz sem diluição em água destilada e nos ensaios seguintes, aumentou-se gradualmente a diluição até esta ser a adequada.

O maior ajuste de viscosidade requerido foi o considerado para o respetivo verniz no posterior teste da resistência química. Para se definir a diluição do segundo verniz, considerou-se o teor de sólidos dos vernizes e a diluição definida para o primeiro, como indicado na equação (3).

$$x_{Ag2} = 1 - \frac{(1 - x_{Ag1}) \times y_{s1}}{y_{s2}} \quad (3)$$

onde, x_{Ag1} é a fração mássica de água adicionada ao primeiro verniz em percentagem, x_{Ag2} é a fração mássica de água adicionada ao segundo verniz em percentagem, y_{s1} é o teor de sólidos do primeiro verniz, em $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{verniz}}^{-1}$ e y_{s2} é o teor de sólidos do segundo, em $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{verniz}}^{-1}$.

Adicionalmente, manteve-se constante a espessura da película húmida de cada verniz. Foi aplicada 1 demão de cada verniz com uma espessura de 100 μm numa placa de madeira (na Figura 16 do Anexo B, é apresentado um registo fotográfico do aplicador usado). Assim, mantendo-se constante o teor de sólidos e a espessura da película húmida de cada verniz, assegurou-se a uniformidade da espessura da película seca entre os dois vernizes.

O teste da resistência química realizado foi o teste da gota, tendo-se utilizado uma solução com etanol 50 %:ácido acético numa razão em volume de 97:3. O ensaio consistiu em depositar uma gota da solução sobre a superfície das películas secas tapando-a com um vidro de relógio (tal como demonstrado na Figura 17 do Anexo B). O ensaio teve a duração de uma hora, tempo após o qual o vidro de relógio era retirado e o excedente de líquido era removido. A avaliação da perda de brilho e alteração da cor foi realizada imediatamente após remoção e passadas 24 horas (após recuperação) de acordo com a seguinte classificação: 0 quando o efeito não era perceptível, 1 quando era muito pouco perceptível, 2 quando era pouco perceptível, 3 quando as alterações eram perceptíveis mas moderadas, 4 quando se verificavam diferenças significativas de brilho e/ou de cor e por último, 5 quando se verificavam diferenças muito significativas de brilho e/ou de cor antes e depois do teste.

Foram realizados três ensaios: o primeiro 24 horas após a aplicação dos vernizes, o segundo 7 dias depois e o terceiro 21 dias depois. Em cada caso foram depositadas 2 gotas.

2. Otimização do valor de x_s

Prepararam-se dois tipos de acabamentos, cada um com uma fração mássica de 10 % e 20 % de cada uma das suspensões aquosas de microcápsulas, tendo-se utilizado o verniz de acabamento que apresentou melhores resultados no teste 1. Mais uma vez, começou-se por determinar o ajuste necessário à viscosidade de forma a não se obstruir a pistola, tendo-se tentado aplicar com a pistola cada revestimento com o verniz:suspensão numa razão em massa de 90:10 e 80:20, isto é, sem se diluir previamente o verniz em água destilada.

O valor de x_s ótimo foi definido de acordo com os seguintes critérios: intensidade do odor percebido após raspagem da superfície das placas de madeira e resistência química dos vernizes com as suspensões de microcápsulas incorporadas. O primeiro critério foi apenas avaliado pelo autor da presente dissertação e pela coordenadora na ATS, tendo sido apenas realizado um ensaio para cada x_s e para cada odor. O procedimento para se avaliar a resistência química foi

o semelhante ao do teste anterior, tendo sido aplicada também 1 demão de cada revestimento com uma espessura de 100 µm numa placa de madeira. Foram realizados o mesmo número de ensaios e foram depositadas o mesmo número de gotas.

3. Comparação dos resultados obtidos para os vernizes PUD-ACR e PUD com as suspensões. Neste teste foi comparada a resistência química de cada verniz com as suspensões de microcápsulas incorporadas (utilizando-se o procedimento anteriormente descrito e o valor ótimo de x_s).

Por último, fez-se ainda uma avaliação da estabilidade das misturas líquidas (por análise da cor) e do odor libertado naturalmente (sem raspagem) pelos vernizes aplicados.

3.2.4 Avaliação da resistência e do odor dos acabamentos aplicados nas cápsulas

Depois de escolhida a fração ótima das suspensões aquosas de microcápsulas e o verniz para a sua posterior incorporação, os acabamentos foram aplicados sobre cápsulas de madeira com a pistola de ar comprimido, sendo que a distância de aplicação, abertura do leque e a pressão do ar foram mantidos constantes (na Figura 16 do Anexo B, é apresentado um registo fotográfico da pistola usada). Depois da aplicação dos vernizes, as cápsulas foram medidas com um paquímetro para verificar se as dimensões se encontravam na gama especificada para as cápsulas usadas.

Sete dias após a aplicação dos vernizes, foi realizado um teste de resistência química com gaze, com a mesma solução utilizada no teste da gota. Não se realizou o teste da gota, uma vez que a superfície das cápsulas não permitia um correto posicionamento do vidro de relógio. O ensaio consistiu em colocar a gaze, previamente mergulhada na solução, sobre a superfície das películas secas tapando-a com uma placa de petri (tal como demonstrado na Figura 18 do Anexo B). As etapas seguintes foram as mesmas que as realizadas no teste da gota, tendo-se também realizado uma análise visual. Adicionalmente, foi feita uma avaliação dimensional, tendo-se medido novamente o diâmetro e a altura das cápsulas após o teste da resistência química. Foram realizados 3 testes por suspensão de microcápsulas.

O odor foi avaliado pelo painel de avaliadores B, 14 dias após a aplicação dos vernizes, com a exceção do verniz com o odor a maçã que foi aplicado 7 dias antes da avaliação. Além do painel B, mais um trabalhador do departamento de Serviço de Apoio ao Cliente realizou esta avaliação (total de 33 trabalhadores). Cada membro do painel simulou a abertura de uma garrafa apenas uma vez e avaliou os parâmetros explicados anteriormente: carácter, intensidade e agradabilidade (foram usadas as escalas apresentadas no sub-subcapítulo 3.2.2).

Passados 30 dias após a aplicação dos vernizes às cápsulas, foram realizados, pelo autor da presente dissertação, os últimos testes sensoriais (apenas foi avaliada a intensidade do odor). Foram utilizadas duas cápsulas por fragrância.

3.2.5 Adição direta de odores em vernizes de acabamento

O método de incorporação dos óleos concentrados nos vernizes e respetivos resultados encontram-se no Anexo D (após uma análise das propriedades visuais, desconsiderou-se este acabamento). No que diz respeito aos vernizes com a morango e canela-maçã, a informação disponibilizada pela Empresa F encontra-se no Anexo D, assim como os resultados (análise das propriedades visuais e avaliação do odor pelo painel B).

3.2.6 Validação das tintas termocrómicas

As tintas foram aplicadas pelas respetivas empresas sobre toda a superfície das cápsulas para efeitos de estudo (presente trabalho). No entanto, as tintas validadas (isto é, que apresentaram efetivamente uma temperatura de ativação baixa, inferior a 15 °C, ou uma alteração de cor ao toque) serão utilizadas em trabalhos futuros pela *ATS* (funcionando como uma tinta de impressão, isto é, serão aplicadas sobre uma pequena área da superfície da cápsula). Não foi realizado um teste de resistência química, uma vez que a tinta será utilizada na personalização das cápsulas e não no acabamento.

As amostras foram colocadas numa câmara climática. Foi estabelecida uma humidade de 30 % e foi-se alterando a temperatura de 20 em 20 minutos, sendo que os primeiros 10 minutos se destinavam à estabilização da temperatura. Ao fim de 20 minutos, era feito o registo das alterações de cor.

Começou-se o teste com uma temperatura de 30 °C, tendo-se baixado em 5 °C o valor da temperatura estabelecida (ou seja, estabeleceu-se uma temperatura de 25 °C) no final dos 20 minutos. Este procedimento foi continuado até se atingir uma temperatura de -15 °C.

Após este teste, deixou-se na câmara climática as cápsulas que não alteraram a sua cor, tendo-se aumentando gradualmente a temperatura (de 5 °C em 5 °C) até estas mudarem de cor.

Numa segunda parte, foi ainda estudada a reversibilidade da cor das tintas validadas, isto é, as que apresentaram uma temperatura de ativação baixa ou alteração de cor entre os 25 °C e os 30 °C (que corresponde à mudança de cor ao toque, 28 °C). Após retiradas da câmara climática a -15 °C, colocaram-se as cápsulas numa sala com uma temperatura de 20 °C e humidade de 30 % e monitorizou-se com uma câmara fotográfica as alterações de cor da cápsula com a tinta com uma temperatura de ativação baixa.

1 hora após se ter colocado as cápsulas na sala com a temperatura e humidade controladas, colocou-se o dedo sobre a cápsula com a tinta com uma temperatura de ativação entre os 25 °C e os 30 °C. De seguida, esperou-se o tempo necessário para a tinta ganhar novamente a cor. Este procedimento foi realizado com três pessoas.

4 Resultados e Discussão

4.1 Medalhas cerâmicas com fragrâncias impregnadas

4.1.1 Parte I: Otimização das variáveis de estudo

1. Otimização do valor de x_f

Após se sentir o odor das fragrâncias líquidas fornecidas pela Empresa B, percebeu-se que o odor da de chocolate e odor da de baunilha eram os mais intensos. No entanto, no parecer do autor da presente dissertação e da coordenadora da ATS, o odor da fragrância de chocolate era mais característico e mais fácil de ser reconhecido do que o odor da fragrância de baunilha, isto é, a fragrância de chocolate tinha um odor mais idêntico ao do próprio chocolate do que a fragrância de baunilha à da própria baunilha. Como o objetivo do primeiro teste passava essencialmente pela determinação do equilíbrio entre a intensidade e a agradabilidade do odor, optou-se por se realizar o teste com a fragrância de chocolate. Assim, reduziu-se o desvio dos resultados, uma vez que a agradabilidade poderia ser influenciada pela qualidade do odor.

Por outro lado, considerou-se o odor da fragrância de frutos vermelhos também bastante característico, mas de intensidade moderada. Como era esperado que uma diminuição de x_f correspondesse a uma diminuição da intensidade do odor percebido, assumiu-se inicialmente que se o odor a chocolate não fosse facilmente detetado para um determinado valor de x_f , a probabilidade de o odor a frutos vermelhos ser detetado, para o mesmo valor de x_f , seria bastante reduzida. Assim, optou-se por uma fragrância de maior intensidade inicial e utilizou-se a fração mássica estabelecida para essa fragrância nos restantes ensaios.

No que diz respeito à fragrância amadeirada, achou-se que odor era intenso (não tanto quanto a de chocolate e a de baunilha) e que não era um odor característico.

Optou-se por se deixar as medalhas imersas por um período de 30 minutos porque era esperado que os tempos de imersão de 10 e 30 minutos apresentassem os piores resultados no teste 2. Da mesma forma, este teste foi realizado com o etanol porque era esperado que este apresentasse piores resultados quando comparado com a triacetina. Pelo facto de o etanol ter uma pressão de vapor mais alta, era esperado que a taxa de evaporação da fragrância libertada pelas cerâmicas fosse maior. Desta forma, utilizou-se etanol para acelerar a evaporação da fragrância e se ter uma correspondência para valores de t_e significativamente maiores com triacetina.

Na Tabela 6, encontra-se a avaliação da alteração da cor feita pelo autor da presente dissertação para um $t_e = 0$ (imediatamente após 30 minutos de imersão) e para um período de

exposição de 1 dia. Após imersão e para um t_e de 1 dia, nenhuma das medalhas apresentou manchas.

Tabela 6. Avaliação da alteração da cor após se retirar as medalhas de imersão ($t_e = 0$) e para um t_e de 1 dia para cada x_f .

x_f (%)	t_e (d)	0		1	
		Tonalidade	Intensidade	Tonalidade	Intensidade
10		Nude	1	-	NP
25		Nude	1	-	NP
50		Nude	2	Amarelo	1

Após imersão, a tonalidade das medalhas passou de branco a nude, sendo que a medalha com x_f de 50 % foi a que apresentou uma cor mais intensa (como apresentado na Tabela 6). Após 1 dia de exposição, as medalhas com x_f de 10 % e 25 % recuperaram a cor branca inicial, enquanto que a cor da medalha com x_f de 50 % passou de nude a amarelo, tendo-se registado uma redução de intensidade. Não se conseguiu fazer um registo fotográfico da tonalidade e cor de todas as medalhas imediatamente após terem sido retiradas de imersão (todas ao mesmo tempo sob a mesma luz). No entanto, na Figura 23 do Anexo E, são apresentadas imagens que serviram de referência para os valores de intensidade da tonalidade nude atribuídos.

Na Figura 24 do Anexo E, é apresentado um registo fotográfico de duas medalhas cuja alteração de cor foi classificada como muito pouco perceptível (nível 1), sendo que uma apresentava uma tonalidade nude e outra uma tonalidade amarela.

Na Figura 5, são apresentadas as classificações atribuídas pelos membros do painel A à intensidade e agradabilidade do odor a chocolate das medalhas com x_f de 10 %, 25 % e 50 % para um t_e de 1 dia (de acordo com a escala apresentada na Tabela 5). A variável f_i representa a razão entre a frequência absoluta de uma classificação e o tamanho da amostra (painel A). Neste ensaio, cada membro do painel A foi diretamente questionado quanto à sua percepção sensorial da intensidade e agradabilidade do odor a chocolate de cada medalha. Optou-se por se divulgar inicialmente o carácter do odor das 3 medalhas, para se reduzir o desvio dos resultados, uma vez que se outro odor fosse identificado, a classificação da intensidade poderia não corresponder à realidade, por exemplo: poderia ser atribuído um valor mais baixo à medalha imersa na solução com x_f de 50 % do que à medalha imersa na solução com x_f de 10 %.

Pela análise da Figura 5A, verificou-se que 50 % dos avaliadores do painel A considerou que a intensidade do odor da medalha com x_f de 10 % era forte ou média, enquanto que a outra metade considerou que o odor era muito fraco ou não perceptível. A classificação do odor como

“não perceptível” só foi registada na medalha com x_f de 10 % (com uma frequência de 33 %). Posto isto, optou-se por excluir de imediato esta fração mássica.

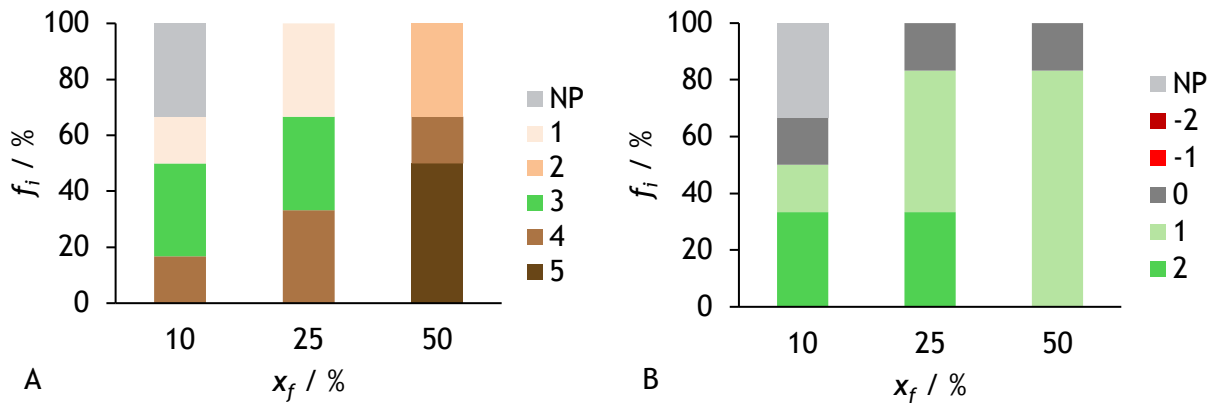


Figura 5. Classificação atribuída pelos membros do painel A à: (A) intensidade e (B) agradabilidade do odor a chocolate das medalhas com x_f de 10 %, 25 % e 50 % para um t_e de 1 dia.

50 % dos avaliadores do painel A considerou que a intensidade da medalha com x_f de 50 % era muito forte, enquanto que a outra metade considerou que o odor era forte ou fraco. A classificação do odor como muito forte só foi registada na medalha com x_f de 50 %.

Enquanto que a classificação mais baixa dada ao odor da medalha com x_f de 50 % foi fraco, a classificação mais baixa dada ao odor da medalha com x_f de 25 % foi muito fraco. É de salientar que ambas as classificações foram registadas com a mesma frequência ($f_i = 33 %$, a mesma que foi registada na classificação do odor da medalha com x_f de 10 % como não perceptível). Se a intensidade do odor a chocolate é classificada como muito fraca (limiar da deteção), a facilidade de uma terceira parte fazer uma associação mental do odor (ou seja, reconhecer/identificar como chocolate) é menor.

Apesar de ter sido atribuído o nível de muito forte à intensidade do odor da medalha com x_f de 50 %, verifica-se, pela análise da Figura 5B, que nenhum membro do painel A classificou o odor da medalha com x_f de 50 % como desagradável ou extremamente desagradável. Ainda que a classificação extremamente agradável não tenha sido registada, mais de metade do painel considerou o odor agradável. Desta forma, e tendo em conta os resultados da avaliação da intensidade do odor e das alterações da cor, optou-se por utilizar a x_f de 50 % em todos os ensaios com as fragrâncias fornecidas pela Empresa B.

2. Otimização do valor de t_i

Na Figura 6, estão apresentados os valores de x_a em função do t_i para cada solução. Analisando a Figura 6, conclui-se que, para todas as fragrâncias, o maior valor de x_a (tendo em conta os tempos estudados) foi registado para o t_i de 24 h e o menor valor para o t_i de 10 min (0,17 h).

Verifica-se ainda que a taxa de absorção diminui progressivamente, sendo que x_a tende a estabilizar para valores de t_i maiores do que 5 h.

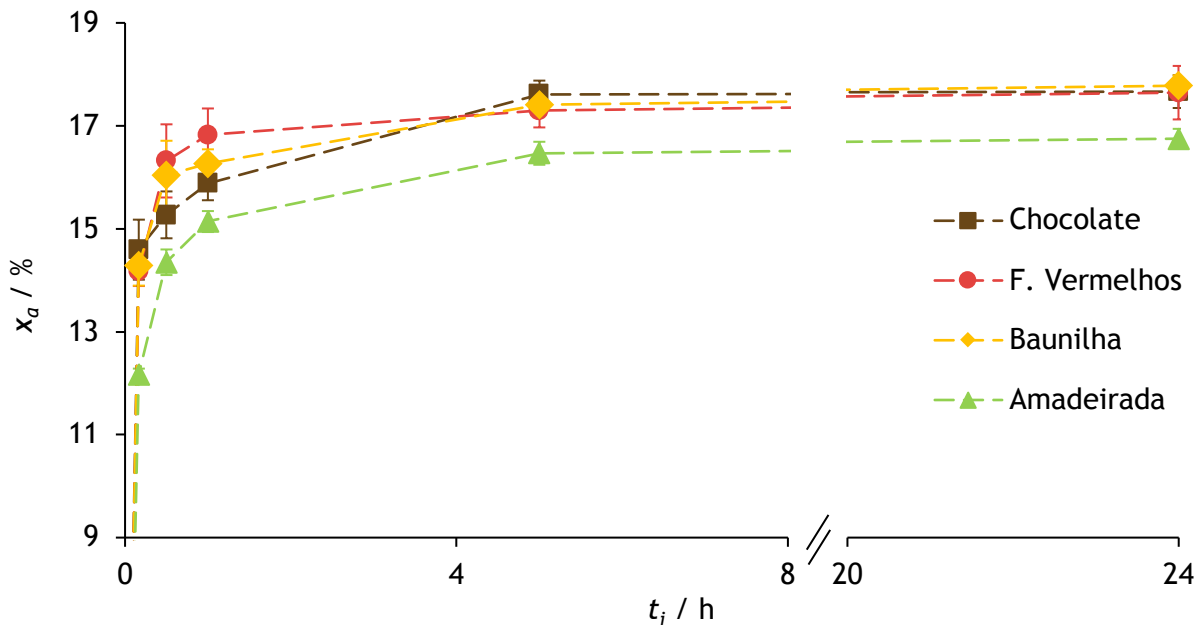


Figura 6. Valores de x_a obtidos em função de t_i para cada fragrância diluída em etanol.

Na Tabela 19 do Anexo E, são apresentados os valores máximos obtidos da diferença entre o diâmetro e altura após e antes de imersão para cada fragrância e para cada t_i . A maior diferença máxima de diâmetro registada foi de 0,1 mm e a de altura foi de 0,2 mm.

Na Figura 7, são apresentadas as curvas dos valores de x_r em função de t_e para cada fragrância e para um determinado t_i durante o primeiro dia de exposição ao ar. Analisando a Figura 7, verifica-se que durante o primeiro dia registou-se uma significativa redução de x_r para todas as fragrâncias, sendo que para $t_e = 0$, o valor de x_r corresponde ao valor de x_a . Após 7 dias de exposição, os valores de x_r permaneceram praticamente constantes (como apresentado na Figura 26 do Anexo E).

Imediatamente após imersão todas as medalhas apresentaram uma tonalidade nude, sendo que em nenhuma foram observadas manchas. Na Tabela 7, encontra-se o registo da intensidade da cor das medalhas após imersão. Analisando os resultados apresentados na Tabela 7, para cada fragrância, as medalhas imersas por um período de 10 minutos e 30 minutos foram as que sofreram menos alterações de cor. De todas medalhas, as imersas por um período de 24 horas na solução com a fragrância de chocolate e amadeirada foram as que sofreram mais alterações de cor (ficando com uma tonalidade nude intensa). As medalhas imersas por um período de 10 e 30 minutos na solução com a fragrância de frutos vermelhos foram as únicas que não apresentaram alterações de cor visíveis.

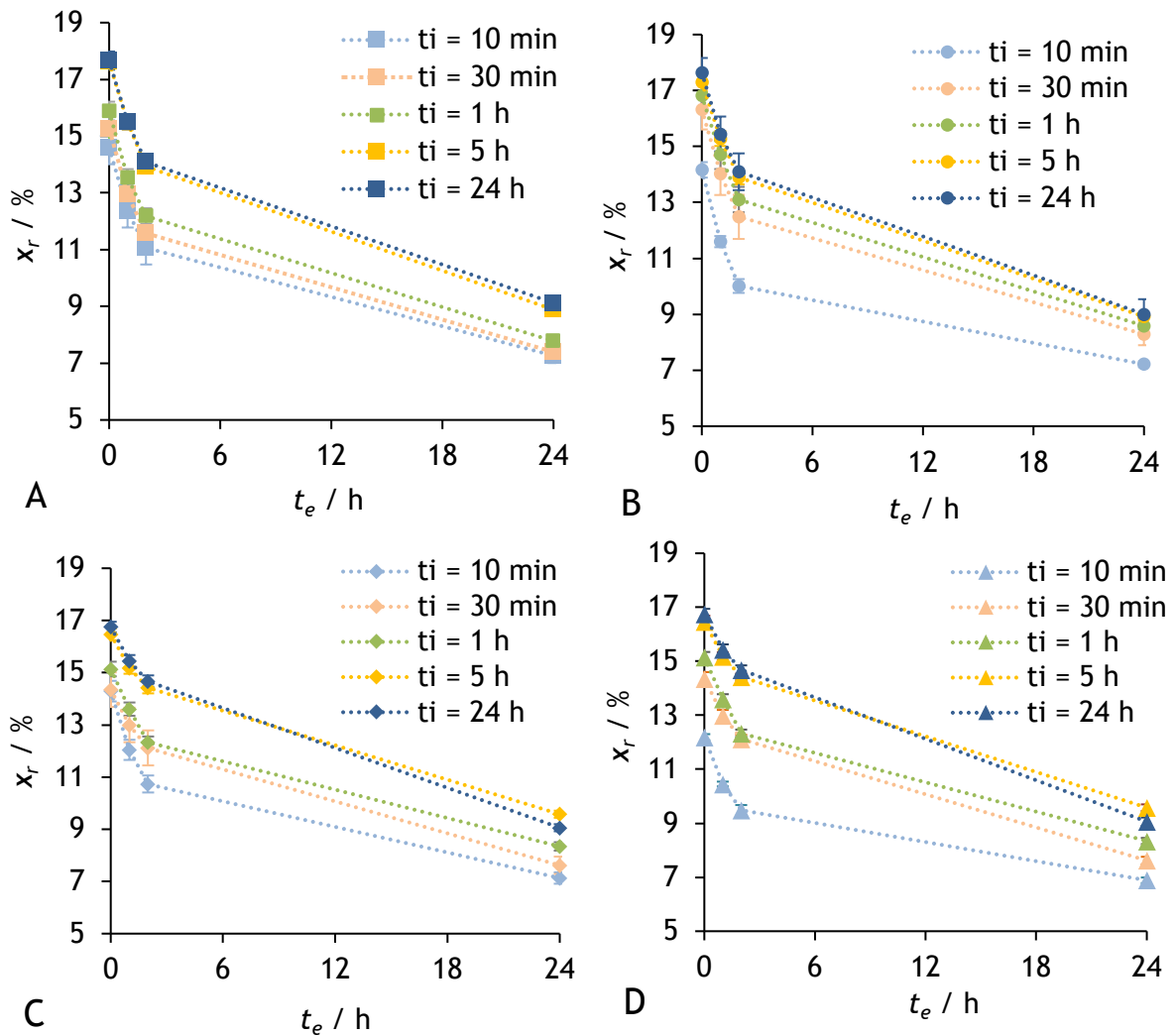


Figura 7. Valores de x_r em função de t_e para as medalhas imersas nas fragrâncias de chocolate (A), frutos vermelhos (B), baunilha (C) e amadeirada (D) diluídas em etanol para cada t_i durante o primeiro dia de exposição.

Tabela 7. Avaliação da intensidade da cor nude das medalhas imediatamente após um determinado t_i e para cada fragrância diluída em etanol. Frag. - Fragrância.

Frag.	t_i	10 min	30 min	1 h	5 h	24 h
Chocolate		2	2	3	3	4
Frutos Vermelhos		NP	NP	1	1	2
Baunilha		1	1	2	2	3
Amadeirada		2	2	3	3	4

Na Tabela 8, encontra-se o registo das alterações da cor das medalhas para um t_e de 1 dia. Na mesma tabela, nas colunas 2 a 6 são apresentados os níveis de intensidade da tonalidade (descrita na coluna 7) observada para cada fragrância.

Tabela 8. Classificação da intensidade da cor das medalhas após 1 dia de exposição ao ar para um determinado t_i e para uma determinada fragrância diluída em etanol.

Frag. \ t_i	10 min	30 min	1 h	5 h	24 h	Tonalidade
Chocolate	1	1	2	2	3	Amarelo
Frutos Vermelhos	NP	NP	NP	NP	1	Nude
Baunilha	NP	NP	1	1	2	Amarelo
Amadeirada	NP	NP	1	1	3	Nude

Pela análise da Tabela 8, após um t_e de 1 dia, verificou-se que a tonalidade da cor das medalhas imersas nas soluções de chocolate e baunilha passou de nude para amarelo. Ainda que a tonalidade tenha mudado, verificou-se uma redução na intensidade da cor para todos os tempos de imersão e para ambas as fragrâncias anteriormente citadas (comparando os valores da Tabela 8 com os valores da Tabela 7). A tonalidade da cor das medalhas imersas na solução de frutos vermelhos e amadeirada permaneceu a mesma, tendo-se observado apenas uma redução da intensidade do tom de cor (que pode estar associada ao decréscimo da fração retida).

Para t_e de 7 dias, verificou-se que as medalhas com um t_i de 24 horas imersas na solução de chocolate e amadeirada apresentavam uma tonalidade mais intensa na periferia da face exposta ao ar (como apresentado na Figura 25 do Anexo E), o que pode ser um indício de que o interior das medalhas não absorveu tanto quanto o exterior das medalhas. De forma que, a libertação da fragrância absorvida pela lateral do exterior da medalha provocou um aumento da intensidade da cor da periferia da face exposta, enquanto que a área mais central permaneceu com a mesma cor resultado da baixa fração de fragrância impregnada no interior da medalha. Para as restantes medalhas, verificou-se a mesma tonalidade e intensidade registadas após 1 dia de exposição.

Para um t_e de 7 dias, avaliou-se ainda a cor da face que não ficou exposta ao ar (face oposta), tendo-se verificado que a cor da face oposta de todas as medalhas encontrava-se com a mesma tonalidade que a registada após as medalhas terem sido retiradas de imersão (observou-se apenas diferenças de intensidade). Desta forma, compreende-se que, desconsiderando-se os fatores externos, a tendência é a perda de intensidade e não a mudança de tonalidade.

Adicionalmente, apesar de todas as fragrâncias apresentarem uma tonalidade amarela, apenas as medalhas com chocolate e baunilha apresentaram uma mudança na tonalidade na face exposta, o que pode ter resultado da oxidação de algum dos componentes presentes nas fragrâncias pelo oxigénio atmosférico [44, 45].

Tendo em conta as alterações de cor registadas para um t_e de 1 dia e 7 dias, optou-se por desconsiderar a imersão por um período de 24 horas. Posto isto, e após uma análise dos valores

de x_a obtidos em função de t_i , definiu-se um t_i ótimo de 5 horas. No entanto, continuou-se a monitorizar a perda de massa e as alterações de cor de todas as medalhas utilizadas neste teste. Todos os resultados obtidos encontram-se na Figura 27 do Anexo E.

3. Escolha do solvente

Para se perceber o efeito do etanol na taxa de evaporação da fragrância e na alteração da cor das medalhas, colocaram-se as medalhas imersas apenas em etanol durante 5 horas. Na Figura 8, são apresentadas as curvas dos valores de x_r em função de t_e para um t_i de 5 h para cada fragrância diluída em etanol e para as medalhas imersas apenas em etanol durante os sete primeiros dias de exposição ao ar.

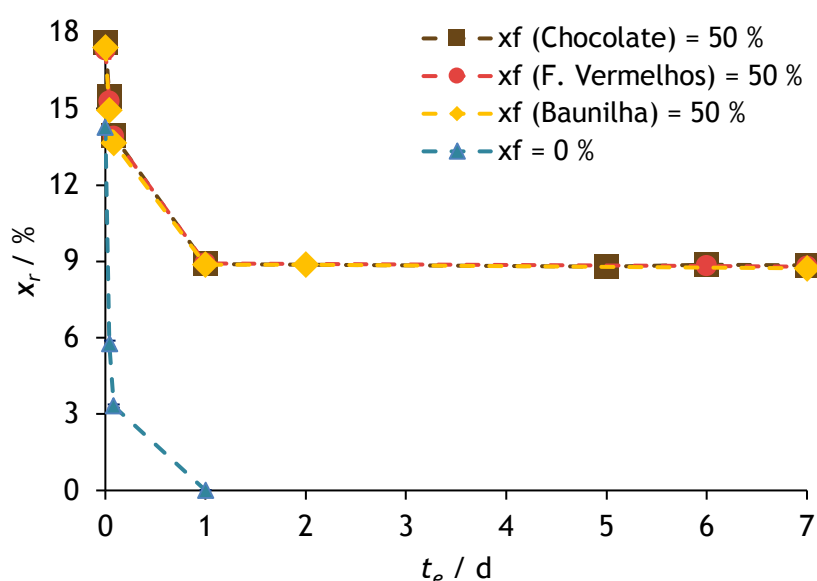


Figura 8. Valores de x_r obtidos em função de t_e para as medalhas imersas em cada fragrância diluída em etanol e para as imersas apenas em etanol para um t_i de 5 h durante os sete primeiros dias de exposição.

Pela análise da Figura 8, verificou-se que após 1 dia de exposição, as medalhas imersas apenas em etanol já tinham perdido toda a massa absorvida, sendo que não apresentaram alterações de cor (nem imediatamente após imersão). A forma das curvas dos valores de x_r em função de t_e para as medalhas com um x_f de 50 % sugere que o etanol evaporou todo no primeiro dia (ou em grande parte, no caso de uma pequena fração ter ficado retida na medalha cerâmica pela fragrância). No entanto, apenas pelos dados apresentados não se consegue perceber se o etanol que evaporou arrastou parte da fragrância.

Na Tabela 20 do Anexo E, encontram-se os valores máximos obtidos da diferença entre o diâmetro e altura após e antes de imersão para cada fragrância diluída em triacetina. As maiores diferenças máximas de diâmetro e altura registadas não foram superiores às já mencionadas anteriormente para as fragrâncias em etanol.

Na Figura 9, são apresentadas as curvas dos valores de x_r em função de t_e para um t_i de 5 h para cada fragrância diluída em etanol e em triacetina durante os sete primeiros dias de exposição e para as medalhas imersas apenas em triacetina.

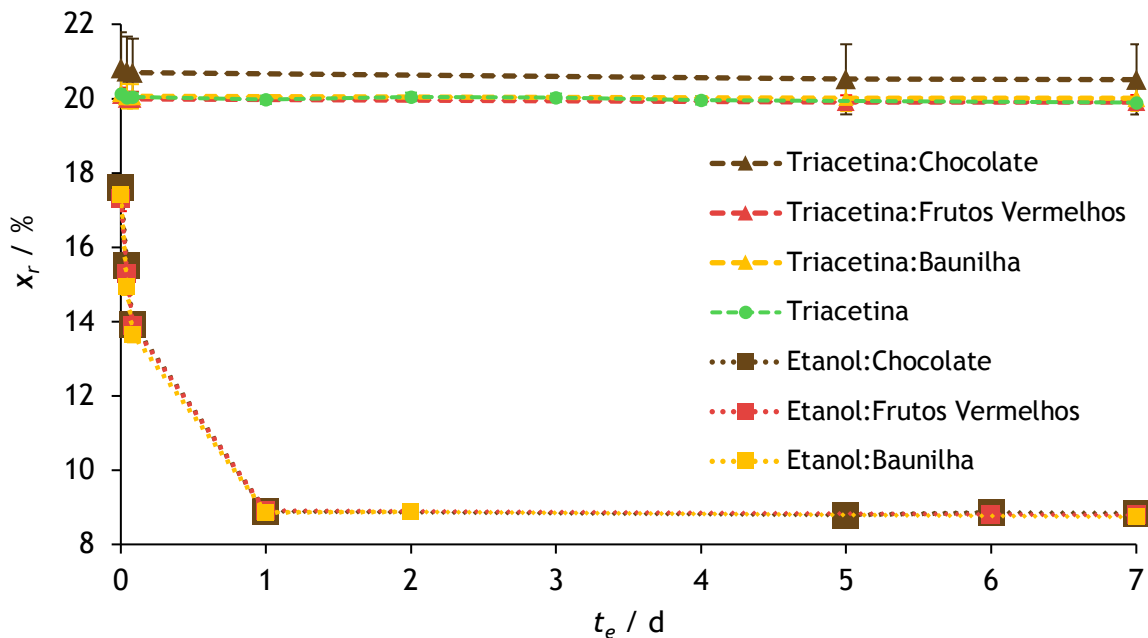


Figura 9. Valores de x_r obtidos em função de t_e para as medalhas imersas em cada fragrância diluída em etanol e triacetina e para as medalhas imersas apenas em triacetina para um t_i de 5 h durante os sete primeiros dias de exposição.

Pela análise da Figura 9, observou-se que ao fim de 7 dias de exposição, o valor de x_r das medalhas imersas apenas em triacetina permaneceu praticamente constante, assim como os valores obtidos para cada fragrância diluída em triacetina.

Verificou-se que os valores de x_a (x_r em $t_e = 0$) obtidos foram menores para as fragrâncias diluídas em etanol, o que pode ter resultado do facto de parte do etanol ter evaporado no período entre se retirar as medalhas de imersão e se realizar a pesagem.

Imediatamente após imersão ($t_e = 0$), as medalhas imersas apenas em triacetina e na fragrância de frutos vermelhos diluída em triacetina apresentaram uma tonalidade nude de intensidade 3, enquanto que as medalhas imersas nas fragrâncias de chocolate e baunilha apresentaram uma tonalidade nude de intensidade 5.

Para as medalhas com a fragrância de baunilha diluída em triacetina, após 1 e 7 dias de exposição, a intensidade e tonalidade da cor da face exposta eram praticamente as mesmas que as registadas imediatamente após se ter retirado as medalhas de imersão. Para o chocolate, após 1 e 7 dias de exposição, observou-se uma tonalidade amarelada com praticamente a mesma intensidade que a da cor nude registada imediatamente após imersão (nível 5). Para os frutos vermelhos, após 1 e 7 dias de exposição, observou-se a mesma tonalidade (nude), mas

com menor intensidade que a registada imediatamente após imersão (tendo-se observado o mesmo nas medalhas imersas apenas em triacetina).

Na Figura 28 do Anexo E, é apresentado um registo fotográfico das medalhas imersas em cada fragrância diluída em etanol e em triacetina após 1 dia de exposição.

Para se perceber as diferenças na intensidade do odor (e comparar os resultados com triacetina e com etanol), optou-se por se classificar o odor das medalhas com chocolate e frutos vermelhos, reunindo-se novamente o painel A. Cada membro do painel A foi diretamente questionado quanto à sua perceção sensorial da intensidade e agradabilidade do odor a chocolate e frutos vermelhos das respetivas medalhas. As de baunilha não foram avaliadas pelo facto do odor não ser tão característico. Este teste foi realizado apenas após o período de exposição de 7 dias.

Na Figura 10, são apresentadas as classificações atribuídas pelos membros do painel A ao odor a chocolate e frutos vermelhos das medalhas com a fragrância diluída em etanol e triacetina.

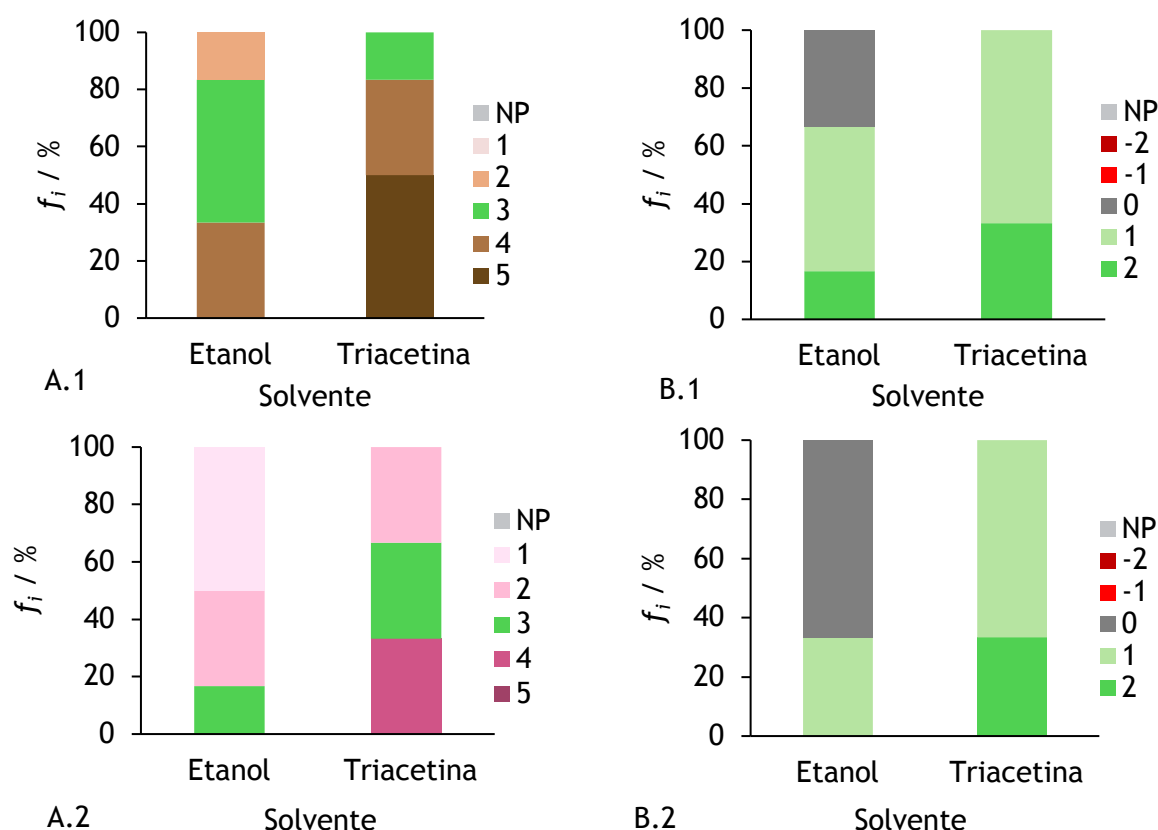


Figura 10. Classificações atribuídas pelos membros do painel A à: (A) intensidade e (B) agradabilidade do odor a chocolate (1) e frutos vermelhos (2) das medalhas com a fragrância diluída em etanol e triacetina para um t_e de 7 dias.

De acordo com a Figura 10A.1, após 7 dias de exposição, nenhum dos membros do painel A considerou a intensidade do chocolate em etanol muito forte, enquanto que 50 % dos membros atribuiu essa classificação à intensidade do chocolate em triacetina. Para nenhum dos solventes foi registada a classificação de muito fraco ou não perceptível. Ainda que a classificação da intensidade do chocolate em triacetina como muito forte tenha sido atribuída, nenhum dos membros considerou o odor desagradável ou extremamente desagradável (como é verificado na Figura 10B.1). A classificação do odor como extremamente agradável foi registada com maior frequência para o chocolate em triacetina.

De acordo com a Figura 10A.2, 50 % dos membros do painel considerou a intensidade do odor dos frutos vermelhos em etanol muito fraco, enquanto que nenhum dos membros atribuiu esta classificação aos frutos vermelhos em triacetina. O nível mais alto atribuído à intensidade em etanol foi o médio com um f_i de apenas 17 %, enquanto que o atribuído à medalha com triacetina foi o forte com um $f_i = 33$ %. Como já referido, pelo parecer do autor da presente dissertação e da coordenadora na *ATS*, o odor da fragrância de frutos vermelhos no estado líquido era menos intenso que o do chocolate (material fornecido pela Empresa B), o que explica o facto de mesmo com triacetina se terem registado níveis de intensidade relativamente baixos (ainda que os valores de x_r apresentados na Figura 9 para os frutos vermelhos e para o chocolate diluídos em triacetina sejam muito próximos).

Em suma, tanto para o chocolate como para os frutos vermelhos, o odor foi percebido com maior intensidade na diluição das fragrâncias em triacetina. Assumindo-se que os valores de x_a foram os mesmos para a triacetina e para o etanol (apesar de se ter registado uma diferença de valores, que já foi explicada pela rápida evaporação do etanol), pode-se depreender que a evaporação dos componentes responsáveis pelo odor foi acelerada pela rápida evaporação do etanol.

De acordo com a Figura 10B.2, no que diz respeito à agradabilidade, mais de metade dos membros classificou o odor dos frutos vermelhos em etanol como nem agradável nem desagradável, enquanto que o odor em triacetina foi classificado com maior frequência como agradável. A classificação da intensidade do odor como forte e a classificação do odor como extremamente agradável em triacetina foram atribuídas com a mesma frequência ($f_i = 33$ %). Desta forma, verificou-se que se a intensidade do odor for bastante reduzida a probabilidade de ser considerado agradável é menor, passando a ser indiferente.

Posto isto, e ainda que se tenham verificado diferenças significativas da cor, a triacetina foi o solvente escolhido para a realização dos testes posteriores.

4.1.2 Parte II: Validação final

Na Figura 11, encontram-se as curvas dos valores de x_r em função de t_e para um t_i de 5 h para as medalhas imersas em cada fragrância diluída em triacetina e para as medalhas imersas apenas em triacetina.

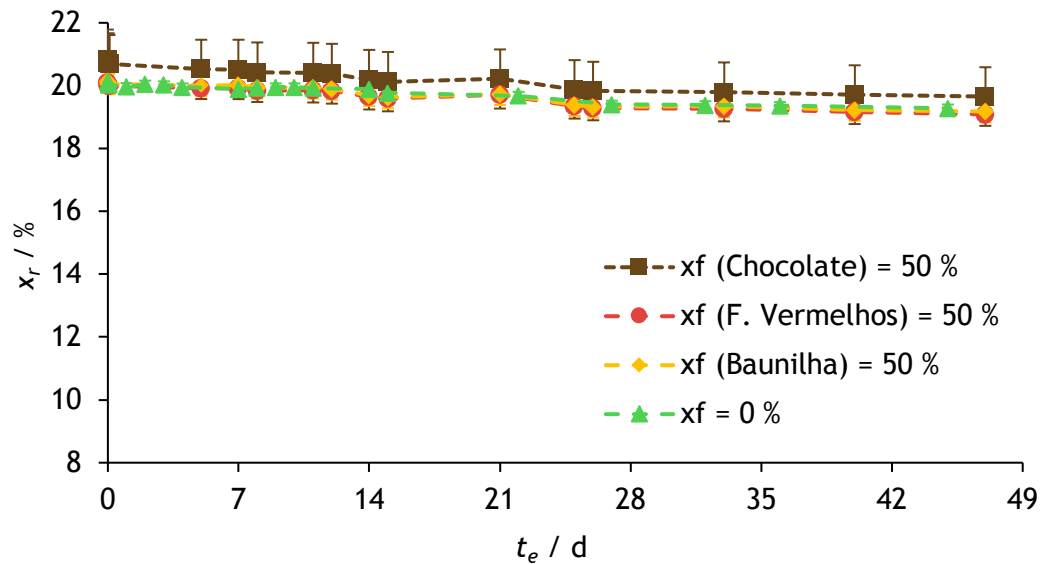


Figura 11. Valores de x_r obtidos em função de t_e para as medalhas imersas em cada fragrância diluída em triacetina e para as imersas apenas em triacetina para um t_i de 5 h.

Analisando a Figura 11, verificou-se que a redução dos valores de x_r foi gradual, não diminuindo drasticamente. Observou-se ainda, para as três fragrâncias, um aumento do valor de x_r do t_e de 15 dias para o t_e de 21 dias, enquanto que, para a triacetina, se registou um aumento do valor de x_r do t_e de 7 dias para o t_e de 9 dias. Este aumento de massa pode ser indicativo da absorção de vapor de água. É de salientar que as medalhas com as fragrâncias foram sempre pesadas exatamente nos mesmos dias (que não corresponderam aos dias em que as medalhas só com triacetina foram pesadas).

Na Tabela 9, são apresentadas as alterações de cor registadas para as medalhas imersas nas fragrâncias diluídas em triacetina imediatamente após terem sido retiradas de imersão ($t_e = 0$), após um período de 1 e 7 dias (já referidas anteriormente) e após um período de exposição de 33 e 47 dias. Após 47 dias de exposição, observou-se a mesma cor (tonalidade e intensidade) que a registada após 33 dias de exposição.

Após 33 dias de exposição, verificou-se que a tonalidade das medalhas de baunilha passou de nude a castanho. Mais uma vez (e já como se tinha verificado com o etanol para um período de exposição de 1 dia), as alterações visuais são mais drásticas nas medalhas com baunilha e chocolate.

Tabela 9. Avaliação da alteração da cor após se retirar as medalhas de imersão ($t_e = 0$) e para um determinado t_e para cada fragrância diluída em triacetina.

Frag.	t_e (d)	0		1 e 7		33 e 47	
		Tom	Intensidade	Tom	Intensidade	Tom	Intensidade
Chocolate	Nude		5	Amarelo	5	Amarelo	4
F. Vermelhos	Nude		3	Nude	2	Nude	2
Baunilha	Nude		5	Nude	5	Castanho	4

Após 33 dias de exposição, avaliou-se ainda a cor da face oposta de todas as medalhas, tendo-se observado uma tonalidade nude. Tal como no caso das fragrâncias imersas em etanol, apenas se registou uma mudança da intensidade de cor quando comparados com os registos feitos após imersão.

As alterações de cor que se verificaram para as medalhas imersas na fragrância de frutos de vermelhos diluídas em triacetina foram as mesmas que as registadas para as medalhas imersas apenas em triacetina (durante todo o período de exposição estudado).

Na Figura 12, são apresentadas as classificações atribuídas pelos membros do painel B ao carácter, intensidade e agradabilidade do odor de cada uma das medalhas imersas nas fragrâncias diluídas em triacetina expostas por um período de exposição de 1 dia, 33 e 47 dias. Na Figura 29 do Anexo E, são apresentadas as classificações atribuídas pelos membros do painel B ao carácter, intensidade e agradabilidade do odor das medalhas imersas em chocolate diluído em etanol durante 30 minutos e expostas por um período de exposição de 1 dia e isoladas durante 55 dias. A variável f_j representa a razão entre a frequência absoluta de uma classificação e o tamanho da amostra (painel B).

Analisando a Figura 12A.1, concluiu-se que a fração de membros que identificou o odor como “chocolate” foi menor para a medalha com um t_e de 47 dias do que para os outros dois valores de t_e . Adicionalmente, a fração de membros que identificou o odor como “cacau” foi relativamente maior para a medalha com um t_e de 1 dia. Por outro lado, a fração de membros que identificou o odor como “café/torrado” aumentou com o aumento do período de exposição. Alguns dos membros explicaram que a distinção entre chocolate/cacau/café-torrado resultou do facto de associarem o odor a cacau a um odor mais natural e mais próximo do próprio odor a chocolate, enquanto que um odor mais “sintético” lhes lembrou a sensação do odor de café-torrado.

Analisando a Figura 12B.1, o nível atribuído com maior frequência para o t_e de 1 dia foi o muito forte, enquanto que para os outros dois tempos foi o médio. A fração de membros que atribuiu a classificação de “forte” diminuiu com o aumento do tempo de exposição, enquanto que a fração de membros que atribuiu a classificação de “fraco” aumentou.

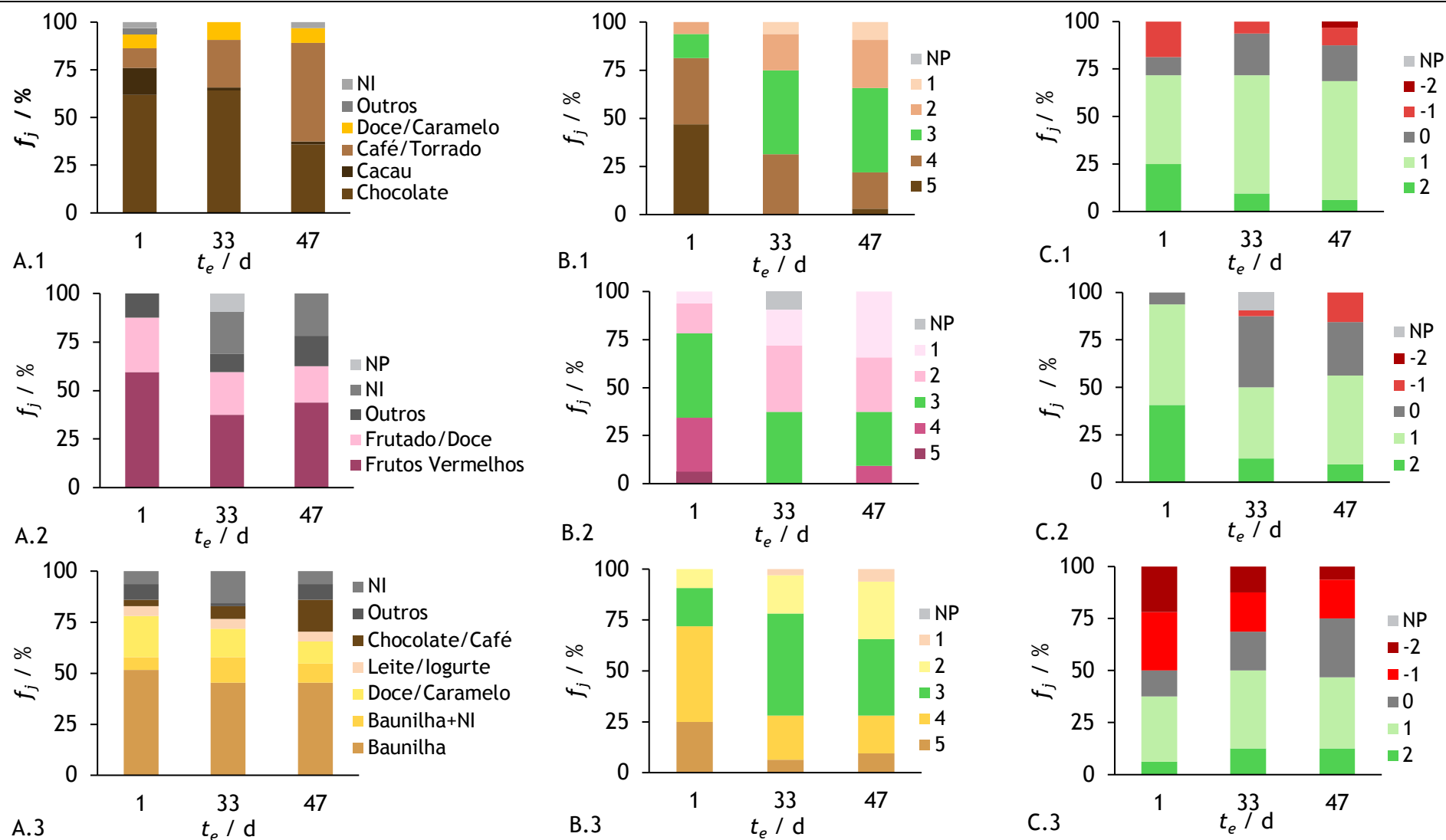


Figura 12. Avaliação feita pelos membros do painel B ao: (A) carácter, (B) intensidade e (C) agradabilidade do odor das medalhas imersas nas fragrâncias de chocolate (1), frutos vermelhos (2) e baunilha (3) diluídas em triacetina para um t_e de 1, 33 e 47 dias.

Pela análise da Figura 12C.1, verifica-se que a fração de membros que considerou o odor extremamente agradável foi relativamente superior para o t_e de 1 dia (o que pode ter resultado do facto de uma maior fração ter identificado o odor como “cacau”, o que, como já referido, lhes proporcionou uma sensação do verdadeiro odor a chocolate). No que diz respeito à atribuição da classificação desagradável, não parece existir uma correspondência com a identificação do carácter como “café/torrado”. O facto da intensidade do odor para o t_e de 1 dia ser mais forte poderá ter contribuído para a maior frequência da atribuição de níveis negativos à agradabilidade do odor.

Analisando a Figura 12A.2, mais de 50 % dos membros identificou o odor como “frutos vermelhos” para um t_e de 1 dia. No entanto, 22 % dos membros não conseguiu reconhecer o odor nas medalhas com um t_e de 33 dias e 47 dias (detetaram o odor da medalha, mas não conseguiram fazer uma associação mental). De facto, a classificação do odor como “muito fraco” (limiar da deteção) aumentou com o aumento do tempo de exposição (Figura 12B.2). Pela análise da Figura 12C.2, observa-se que nenhum dos membros considerou o odor da medalha com um t_e de 1 dia desagradável ou extremamente desagradável, tendo sido a única medalha que não apresentou críticas negativas.

Pela análise da Figura 12A.3, verifica-se que alguns membros classificaram o carácter do odor como “Baunilha+NI”, isto é, identificaram dois odores: o da baunilha e outro que não conseguiram identificar/reconhecer. Comparando as classificações atribuídas para as 3 medalhas com um t_e de 1 dia, verifica-se que o odor da medalha com baunilha foi o que foi identificado corretamente com menos frequência (f_j de 50 %, enquanto que para o chocolate e frutos vermelhos se registou uma frequência de 60 %). Tal como já tinha sido verificado pelo autor da presente dissertação e pelo coordenador na ATS, o odor da fragrância de baunilha não era um odor característico.

Pela análise da Figura 12B.3, verificou-se que o nível atribuído com maior frequência para o t_e de 1 dia foi o forte, enquanto que para os outros dois tempos foi o médio. Esta redução de intensidade poderá ter influenciado a redução da frequência da atribuição de níveis negativos à agradabilidade do odor (como é verificado na Figura 12C.3). 50 % dos membros considerou o odor da medalha com baunilha com um t_e de 1 dia extremamente desagradável ou desagradável, tendo sido a medalha que apresentou críticas mais negativas (no que diz respeito à agradabilidade do odor).

De todas as medalhas avaliadas, a classificação de não perceptível foi apenas atribuída à intensidade do odor de uma das medalhas impregnada com a solução de frutos vermelhos (com um t_e de 33 dias). Desta forma, com a utilização da triacetina como solvente conseguiu-se estender a perceção do odor para tempos de exposição maiores.

Uma solução para combater as críticas à agradabilidade do odor da baunilha passa por se estudar a impregnação da fragrância de baunilha fornecida pela Empresa C (pela análise dos resultados apresentados na Figura 19 do Anexo C, verificou-se que para esta fragrância não foram atribuídos níveis negativos à agradabilidade do odor).

Terminados os testes com as medalhas imersas nas fragrâncias diluídas em triacetina, partiu-se ao meio uma medalha de cada fragrância (o que corresponde a um t_e de 47 dias). Percebeu-se que a parte interior das três medalhas apresentava uma tonalidade nude pouco perceptível no caso do chocolate e da baunilha e muito pouco perceptível no caso dos frutos vermelhos. Em todas as medalhas, era notória uma diminuição gradual da intensidade da cor à medida que nos aproximámos do centro da medalha, sendo que a parte mais central estava branca. Posto isto, concluiu-se que a parte interior não absorveu tanto quanto a exterior.

4.2 Vernizes de acabamento com microcápsulas incorporadas

4.2.1 Parte I: Otimização das variáveis de estudo

1. Comparação das resistências químicas dos vernizes PUD e PUD-ACR

O valor de y_s do verniz PUD determinado experimentalmente foi de $0,379 \pm 0,004 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{verniz}}^{-1}$ e o do PUD-ACR foi de $0,322 \pm 0,004 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{verniz}}^{-1}$.

Para não se obstruir a pistola, foi necessário diluir o verniz PUD em água destilada, enquanto que o verniz PUD-ACR não necessitou de diluição. Para se assegurar o mesmo teor de sólidos no teste da resistência química, a diluição do verniz PUD-ACR foi determinada considerando-se a diluição do verniz PUD adequada para a pistola (x_{Ag} de 27,3 %) e os valores de y_s . Desta forma, utilizou-se a equação (3), onde o primeiro verniz corresponde ao verniz PUD e o segundo ao verniz PUD-ACR, e obteve-se um x_{Ag} de 14,5 % para o PUD-ACR.

Na Tabela 10, são apresentados os valores atribuídos para o efeito observado imediatamente após remoção do excedente (IA) e após recuperação (AR) no teste da gota para o verniz PUD e PUD-ACR (com as diluições acima descritas). Na Tabela 21 do Anexo F, são apresentadas as imagens que serviram como referência para a atribuição dos níveis do efeito observado, sendo que, como já referido, o nível 0 era atribuído quando o efeito não era perceptível e o nível maior, 5, quando eram registadas diferenças muito significativas de brilho e/ou de cor.

Tabela 10. Resultados obtidos no teste da gota para os vernizes PUD e PUD-ACR com o mesmo teor de sólidos.

Aplicação do verniz	1 dia antes		7 dias antes		21 dias antes	
	IA	AR	IA	AR	IA	AR
Verniz PUD	4	2	3	1	1	1
Verniz PUD-ACR	1	0	0	0	0	0

Pela análise da Tabela 10, verifica-se que o verniz que apresentou melhores resultados foi o verniz PUD-ACR. Apesar de nas respetivas fichas técnicas constar o mesmo brilho, visualmente o verniz PUD-ACR aplicado apresentava um brilho superior ao do verniz PUD, o que poderá ter influenciado os resultados, uma vez que o efeito da deposição da gota não seria tão notório, estando mascarado pelo brilho do verniz. Tipicamente, é usado um medidor de brilho (refletómetro) para determinar o brilho de uma superfície. No entanto, esse procedimento não é realizado na *ATS*, uma vez que a área superficial das cápsulas é relativamente reduzida. Assim, ainda que o teste tenha sido realizado numa placa de madeira, não foi possível determinar efetivamente o brilho de cada verniz pela ausência do aparelho.

É de salientar que para todos os momentos em que o teste foi realizado, o ângulo de contacto entre a gota e a camada de verniz quando depositada sobre o filme do verniz PUD foi maior do que quando depositada sobre o PUD-ACR. Pela análise da Figura 30 do Anexo F, verificou-se que a gota não se espalhou quando depositada sobre o PUD e que se espalhou quando depositada sobre o PUD-ACR, confirmando a diferente natureza das resinas dos vernizes, sendo que uma é mais hidrofóbica que outra.

No teste da gota realizado após 7 dias de aplicação do verniz, as alterações das propriedades visuais do verniz PUD ainda foram significativas. No entanto, após 21 de aplicação do verniz PUD, o efeito da deposição da gota já não foi tão notório, o que pode ser um indício da lenta evaporação da água ou da progressiva reticulação da própria resina.

Tendo em conta, os resultados obtidos para os três períodos do teste, selecionou-se o verniz PUD-ACR para a realização dos testes posteriores.

2. Otimização do valor de x_s

Com a exceção da baunilha B, a aplicação das misturas verniz PUD-ACR:suspensão numa razão em massa de 90:10 e 80:20, sem diluição prévia do verniz em água destilada, não obstruiu a pistola. Desta forma, estas foram as respetivas frações mássicas usadas no teste da gota, não se tendo feito nenhum ajuste à fração mássica do verniz.

No que diz respeito à baunilha B, acrescentou-se 30 % de água destilada (em massa), não tendo sido o suficiente para a pistola não ser obstruída. Desta forma, optou-se por se desconsiderar a baunilha B.

Dado que não foi possível confirmar o teor de sólidos das suspensões aquosas listado nas fichas técnicas (44 %), testou-se a deposição da gota no verniz de PUD-ACR para um x_{Ag} de 10 e 20 % (ou seja, para o pior cenário possível que seria um teor de sólidos das suspensões aquosas de 0 %, que na realidade não tem qualquer significado). Na Tabela 11, são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 11. Resultados obtidos no teste da gota para x_{Ag} de 10 % e 20 % para o verniz PUD-ACR.

Aplicação do verniz	1 dia antes		7 dias antes		21 dias antes	
	IA	AR	IA	AR	IA	AR
$x_{Ag} = 10 \%$	0	0	0	0	0	0
$x_{Ag} = 20 \%$	1	1	1	0	0	0

Pela análise da Tabela 11, e comparando com os efeitos observados para x_{Ag} de 14,5 % (apresentados na Tabela 10 para o verniz PUD-ACR), concluiu-se que um maior valor de x_{Ag} corresponde a um efeito maior da deposição da gota nas propriedades visuais (como era esperado). Contudo, mesmo para o maior valor de x_{Ag} (20 %), as alterações das propriedades visuais não foram muito significativas, sendo que, quando se realizou o teste da gota 21 dias após a aplicação do verniz, já não foi notório o efeito da deposição da gota nem após recuperação nem imediatamente após remoção. Mais uma vez, para todos os momentos em que o teste foi realizado e para todos os valores de x_{Ag} , a gota espalhou-se quando depositada sobre os filmes.

Na Tabela 12, são apresentados os resultados obtidos no teste da gota para x_s de 10 % e 20 % para cada suspensão incorporada no verniz PUD-ACR.

Tabela 12. Resultados obtidos no teste da gota para x_s de 10 % e 20 % para cada suspensão incorporada no verniz PUD-ACR.

Aplicação do verniz	Observação do efeito	1 dia antes		7 dias antes		21 dias antes	
		IA	AR	IA	AR	IA	AR
$x_s = 10 \%$	Chocolate	2	2	2	1	0	0
	Café	2	2	2	1	1	0
	Amadeirada	2	2	2	1	1	0
	Baunilha A	3	2	3	1	2	0
	Maçã	3	3	2	1	1	0
$x_s = 20 \%$	Chocolate	3	2	2	2	1	0
	Café	2	2	2	2	2	0
	Amadeirada	3	3	2	2	1	1
	Baunilha A	4	1	3	1	3	1
	Maçã	5	4	4	3	3	0

Após a aplicação dos vernizes PUD-ACR com cada uma das suspensões aquosas nas placas de madeira, verificou-se para ambos os valores de x_s , uma redução do brilho quando comparado com o brilho do verniz apenas com água destilada adicionada. Esta redução de brilho justifica

em parte o facto de que, para ambos os valores de x_s e para todas as suspensões, o efeito da deposição da gota tenha sido facilmente percebido (como se verifica pelo registo apresentado na Tabela 12). Para todos os momentos em que o teste foi realizado, para ambos os valores de x_s e para todas as suspensões, a gota espalhou-se quando depositada sobre os filmes.

Comparando os resultados obtidos para os diferentes valores de x_s , pela análise da Tabela 12, verificou-se que as alterações das propriedades visuais foram mais significativas para o x_s de 20 % para todas as suspensões (com a exceção do registo feito após recuperação na realização do teste 1 dia após a aplicação do verniz para a baunilha A).

No teste realizado 1 dia após a aplicação dos vernizes, para ambos os valores de x_s , o verniz com odor a maçã foi o que apresentou pior resultados. No teste realizado 7 dias após a aplicação do verniz, para o x_s de 10 % foi a baunilha que apresentou os piores resultados, enquanto que para o x_s de 20 % continuou a ser o da maçã. No último teste, para ambos os valores de x_s , o verniz com a baunilha A foi o que apresentou os piores resultados.

Para todas as suspensões, e para ambos os valores de x_s , os melhores resultados foram obtidos após um período de aplicação do verniz de 21 dias, sendo que após recuperação só foi perceptível o efeito da deposição da gota para o verniz com um odor amadeirado e com a baunilha A, ambos com um x_s de 20 %.

Após 21 dias da aplicação dos vernizes, foi ainda testada a intensidade do odor pela raspagem das superfícies das placas de madeira. Para o x_s de 10 %, após a primeira raspagem, a intensidade do odor era muito fraca a fraca (dependendo da suspensão), sendo que ao fim de três raspagens (na mesma área da placa) o odor já não era perceptível. Enquanto que, para o x_s de 20 %, após a primeira raspagem, a intensidade variou de média a forte (dependendo da suspensão), sendo que ao fim de quatro raspagens (na mesma área) o odor continuava perceptível.

Posto isto, e tendo em conta os resultados obtidos no teste da gota realizado 21 dias após a aplicação dos vernizes, desconsiderou-se o x_s de 10 %.

3. Comparação dos resultados obtidos para os vernizes PUD-ACR e PUD com as suspensões

Apesar de já se ter verificado que o efeito da deposição da gota era mais acentuado no verniz PUD, resolveu-se perceber se com a incorporação das suspensões, o verniz PUD-ACR continuaria a ser o que apresentaria melhores resultados.

A aplicação do verniz PUD:suspensão numa razão em massa de 80:20, sem diluição prévia do verniz em água destilada, obstruiu a pistola. Optou-se inicialmente por se adicionar 7,3 % de água destilada (em massa) para se perfazer um total de 27,3 % (quando somado à fração mássica da suspensão de microcápsulas) e desta forma, igualar o valor de água adicionada utilizado no teste 1. Com esta diluição, não se obstruiu a pistola. Desta forma, para a realização do teste

da gota, foi aplicada uma mistura de 72,7 % de verniz PUD, 20,0 % de cada suspensão de microcápsulas e 7,3 % de água. Na Tabela 13, encontram-se os resultados obtidos. Neste ensaio, tal como se observou no teste 1 (para o verniz PUD), a gota não se espalhou.

Por comparação dos valores para 21 dias após a aplicação dos vernizes, apresentados na Tabela 12 e na Tabela 13, verificou-se que, após recuperação, os melhores resultados foram obtidos para o verniz PUD-ACR. Desta forma, não se achou justificável, usar o verniz PUD em vez do PUD-ACR.

Tabela 13. Resultados obtidos no teste da gota para x_s de 20 % para cada suspensão incorporada no verniz PUD.

Aplicação do verniz Observação do efeito	1 dia antes		7 dias antes		21 dias antes	
	IA	AR	IA	AR	IA	AR
Chocolate	2	1	1	1	1	0
Café	3	2	3	2	3	2
Amadeirada	3	3	2	2	3	2
Baunilha A	5	3	5	3	4	2
Maçã	4	3	4	2	2	2

É de salientar que feita uma análise geral, para ambos os vernizes, a baunilha e a maçã foram as que apresentaram os piores resultados, sendo que as respetivas misturas (verniz:suspensão) foram as únicas que ao fim de dois dias mudaram de cor. Para ambos os vernizes PUD e PUD-ACR, a mistura com a suspensão de baunilha mudou de amarelado para lilás e a de maçã para rosa-laranja (como se verifica na Figura 31 do Anexo F).

Numa tentativa de se perceber os piores resultados apresentados para a baunilha e para a maçã, cheirou-se as áreas nas placas de madeira onde cada mistura verniz PUD-ACR:suspensão foi aplicada. 1 dia após a aplicação dos vernizes, pelo parecer do autor da presente dissertação e da coordenada na ATS, a intensidade do odor libertado naturalmente (sem raspagem) era forte (para todos os vernizes), enquanto que 21 dias após a aplicação dos vernizes era muito fraca a média. Desta forma, percebeu-se um decréscimo da intensidade dos odores libertados naturalmente.

O facto de uma parte da fragrância não estar microencapsulada poderá ter influenciado a resistência dos vernizes. De forma que, para além da reticulação e da evaporação da água, a evaporação gradual da fragrância não microencapsulada poderá ter contribuído para uma melhoria dos resultados obtidos no teste da gota. Adicionalmente, explica em parte a instabilidade da cor das misturas com as suspensões das fragrâncias de baunilha e maçã, sendo que poderão ter acontecido reações de oxidação, uma vez que alguns dos compostos odoríferos não estavam protegidos pelas microcápsulas.

4.2.2 Parte II: Validação final

Após algumas tentativas de simulação da abertura da garrafa, percebeu-se que as melhores cápsulas seriam cápsulas do tipo puxador lisas (sem estrias para não dificultar a raspagem). Na Figura 32 do Anexo F, são apresentadas imagens das cápsulas referidas e as respectivas especificações (diâmetro, altura e tolerâncias). Após aplicação dos vernizes, o tamanho de todas as cápsulas encontrava-se na gama definida. Desta forma, confirmou-se que o primário evitou a absorção da água presente nos vernizes, ou que pelo menos, evitou ao ponto de as cápsulas não incharem.

No teste com a gaze, realizado sete dias após a aplicação dos vernizes, apenas se verificou o efeito nas cápsulas com os vernizes com café, sendo que após recuperação apenas era perceptível o efeito numa das cápsulas. No que diz respeito à análise dimensional, apenas uma das três cápsulas com o verniz de baunilha apresentou uma diferença de alturas (antes e depois do teste) maior que a tolerância, não tendo sido registadas diferenças de diâmetro em nenhuma das cápsulas. Como apenas uma das cápsulas apresentou alterações das propriedades visuais, não se voltou a repetir o teste passados 14 dias (21 dias após a aplicação dos vernizes). Os melhores resultados obtidos no teste com a gaze (em comparação com o do teste da gasta) podem ser consequência do facto da aplicação da solução não ser feita de forma direta, sendo que a tendência da solução será manter-se na gaze, molhando menos a superfície.

As classificações atribuídas pelos membros do painel B ao carácter, intensidade e agradabilidade do odor de cada cápsula encontram-se na Figura 13. Como já referido, o verniz com odor a maçã foi aplicado sete dias antes da avaliação feita pelo painel B, enquanto que os restantes foram aplicados 14 dias antes.

Anteriormente viu-se que após 21 dias da aplicação dos vernizes, a fragrância não microencapsulada ainda não tinha sido toda libertada, o que significa que passado 7, e até mesmo 14 dias, as cápsulas ainda estariam a libertar o odor naturalmente. No entanto, pela limitação de tempo do projeto, o teste da avaliação do odor por raspagem foi na mesma realizado para todas as cápsulas pelo painel B. Assim sendo, o que foi efetivamente testado foi o efeito conjunto da fragrância libertada naturalmente e da libertada após a quebra da parede das microcápsulas.

Na Tabela 22 do Anexo F, são apresentados os níveis de intensidade atribuídos por cada membro do painel B ao odor das cápsulas com chocolate, café e à amadeirada. Na Tabela 23 e na Tabela 24 do Anexo F, são apresentados os níveis de intensidade atribuídos por cada membro do painel B ao odor das cápsulas com baunilha e maçã, respetivamente. É de salientar que não houve uma cápsula por membro, sendo que cada cápsula era substituída quando um determinado membro afirmava que não detetava odor nenhum (de tal forma que, o nível NP nunca foi atribuído, como se verifica pela análise da Figura 13).

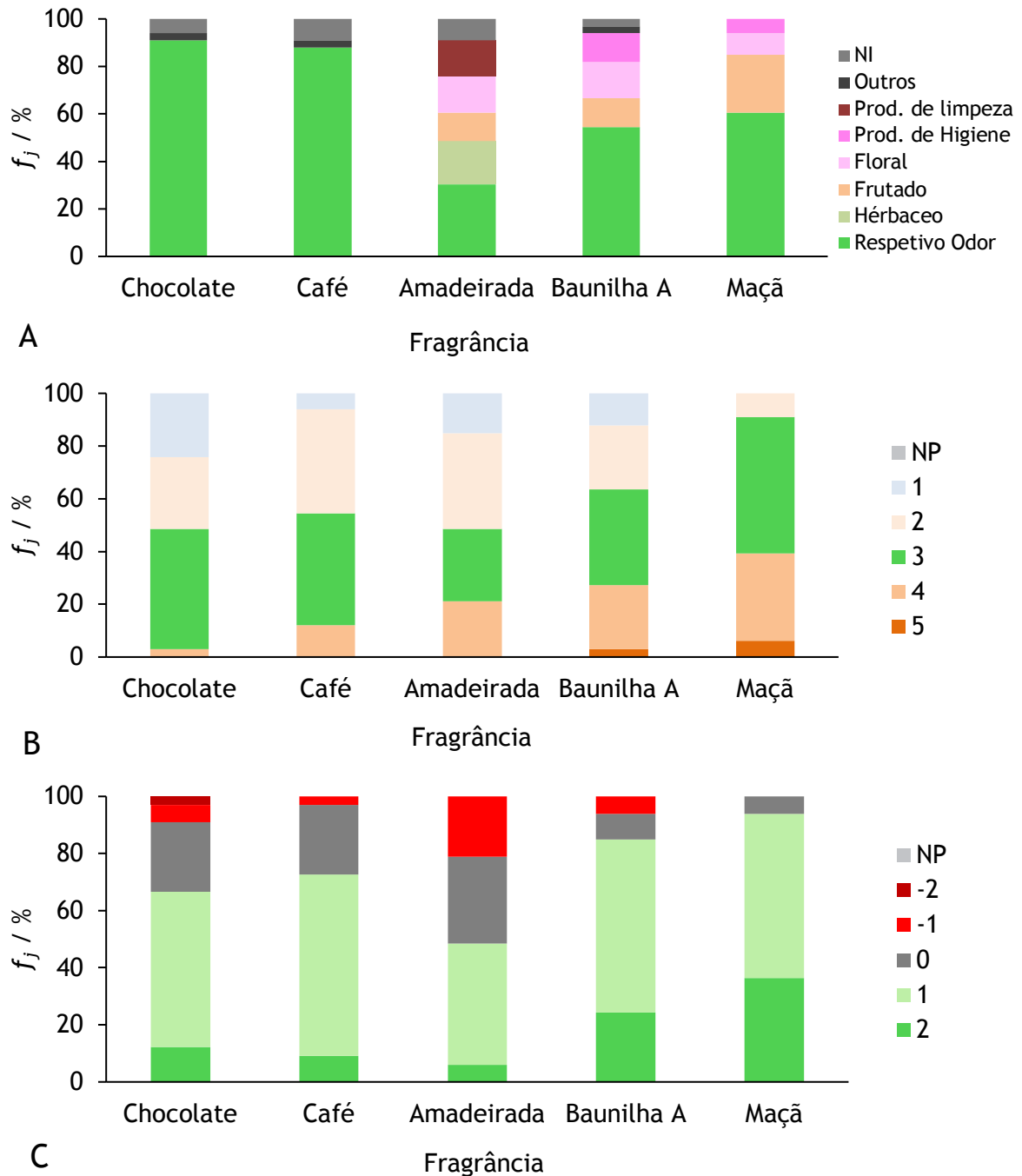


Figura 13. Classificações atribuídas pelos membros do painel B ao: (A) carácter, (B) intensidade e (C) agradabilidade do odor de cada cápsula após a simulação da abertura de uma garrafa.

Pelo parecer do autor da presente dissertação e da coordenada na ATS, por aproximação das cápsulas ao nariz, no dia da avaliação feita pelo painel B, a intensidade do odor libertado naturalmente (sem raspagem) era, para o chocolate, muito fraca/fraca, para o café, fraca, para a amadeirada, fraca/média, para a baunilha, média/forte e por último, para a maçã, forte.

Pela análise da Figura 13A, verificou-se que a fração de membros que identificou corretamente o odor foi relativamente maior para os vernizes com chocolate e café. O verniz com o odor amadeirado foi o que foi identificado corretamente com uma menor frequência, tendo-se obtido uma divergência de respostas maior.

Pela análise da Figura 13B, observou-se que as cápsulas com baunilha e maçã foram as únicas onde a classificação “muito forte” foi registada. A fração de membros que considerou que a intensidade do odor era forte foi crescendo na seguinte ordem: chocolate, café, amadeirado, Baunilha A e maçã. A fração de membros que considerou que a intensidade do odor era fraca ou muito fraca foi crescendo na seguinte ordem: maçã, baunilha A, café, chocolate e amadeirado. Com exceção do odor amadeirado, a atribuição dos níveis de intensidade parece corresponder com as diferenças de níveis de intensidade das diferentes cápsulas percebidas pelo autor da presente dissertação e coordenadora na *ATS*.

O nível atribuído com maior frequência para a amadeirada foi o fraco, enquanto que para as restantes foi o médio (o que pode ter resultado do facto de alguns membros terem tido dificuldades em reconhecer o odor, tendo por isso raspado vezes consecutivas a superfície das cápsulas, o que influenciou o nível de intensidade atribuído). A divergência dos resultados pode estar associada também às diferentes forças exercidas por cada membro na simulação da abertura de uma garrafa e ainda à sensibilidade sensorial de cada um.

Pela análise da Figura 13C, verificou-se que a fração de membros que atribuiu níveis de agradabilidade positivos foi maior que a fração de membros que atribuiu níveis negativos, o que pode estar associado ao facto de a força da intensidade do odor ter sido considerada moderada (pela generalidade). A agradabilidade do odor amadeirado foi a que recebeu, na generalidade, uma classificação menos favorável, pelo que este verniz não foi validado.

Passados 30 dias após a aplicação dos vernizes, foram realizados pelo autor da presente dissertação testes sensoriais. Pelo parecer do autor da presente dissertação o odor libertado naturalmente era, para o chocolate e para o café, muito fraco (nível 1), para a baunilha, médio (nível 3) e por último, para a maçã, fraco (nível 2). Na Tabela 14, são apresentados os níveis de intensidade atribuídos pelo autor da presente dissertação após cada raspagem das cápsulas com chocolate e café. Os resultados obtidos para as restantes encontram-se na Tabela 25 do Anexo F.

Na Tabela 14, as células a cinzento significam que, após uma determinada raspagem, a intensidade voltou a ser mesma que a percebida inicialmente (isto é, intensidade do odor libertado naturalmente). Pela análise da Tabela 14, verificou-se que, após 7 raspagens, numa das cápsulas, o odor percebido era igual ao odor percebido inicialmente. Apesar de já não se sentir o efeito intensificado após raspagem, os testes foram continuados até à 11^a raspagem para garantir que não se tratava de uma questão de força aplicada na raspagem.

Tabela 14. Avaliação da intensidade do odor das cápsulas pelo autor da presente dissertação 30 dias após a aplicação dos vernizes. Frag. - Fragrância; Rasp. Raspagem; Ch. - Chocolate.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 25 do Anexo F, observou-se que, para uma das cápsulas com a fragrância de baunilha, a intensidade do odor percebido após a 6ª raspagem era

Frag.	Rasp.												
	Cápsula	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^a	
Ch.	1	4	3	3	3	2	2	1	1	1	1	1	
	2	3	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	
Café	1	4	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	
	2	3	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	

igual à do odor percebido inicialmente. De notar que quanto mais intensificado estiver o odor que está a ser libertado naturalmente, mas difícil é a percepção do efeito do odor libertado pelas microcápsulas, uma vez que o primeiro está de tal forma intenso que mascara o efeito do segundo.

Concluiu-se assim que, mesmo que a percentagem de fragrância microencapsulada seja baixa, vernizes como a baunilha e maçã mantêm a sua funcionalidade (de libertação do odor) pelo menos por um período de 30 dias. No que diz respeito aos restantes, se um cliente adquirir o material apenas 30 dias após o seu desenvolvimento, a percepção do seu odor será assegurada apenas até à sétima utilização da garrafa para consumo da bebida (isto é, abertura da garrafa), sendo que a partir daqui o odor é muito fraco (limiar da deteção).

4.3 Tintas termocrómicas para impressão

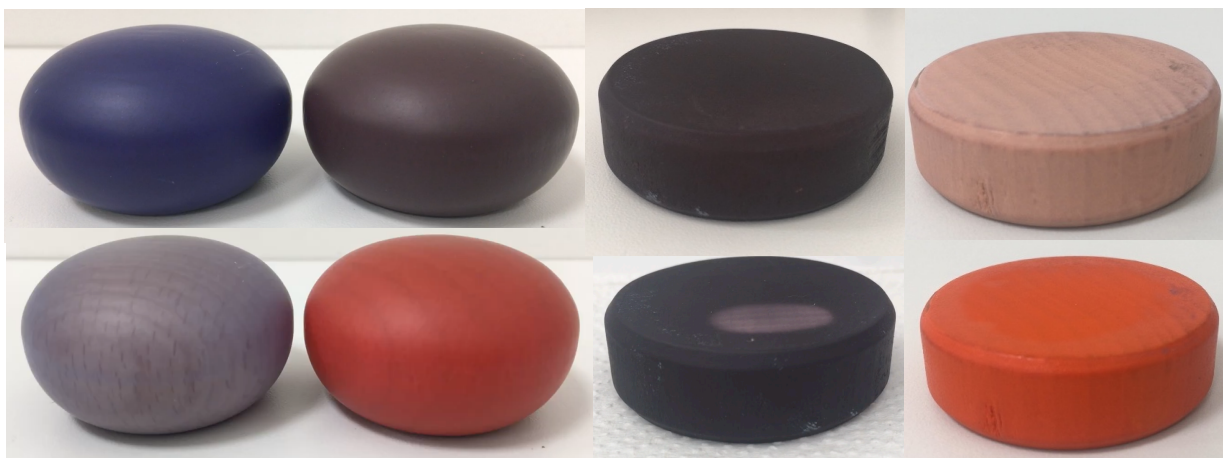
4.3.1 Parte I: Confirmação da temperatura de ativação divulgada por cada fornecedor

Após 20 minutos de se ter estabelecido uma temperatura de 30 °C na câmara climática, a tinta preta foi a única a mudar de cor (como esperado), sendo que após 20 minutos de se ter estabelecido uma temperatura de 25 °C recuperou totalmente a cor inicial. Até se ter estabelecido uma temperatura de 10 °C, nenhuma das cápsulas apresentou alterações de cor. Após 20 minutos de se ter estabelecido uma temperatura de 10 °C, a cápsula rosa ficou com uma tonalidade laranja. Até ao final do teste, todas as cápsulas mantiveram a cor observada à temperatura de 10 °C.

Dado que as cápsulas azul e castanha não perderam a cor (nem ficaram com uma tonalidade diferente), foi realizado um novo teste com estas cápsulas (como descrito anteriormente). Ao fim de 20 minutos de se ter estabelecido uma temperatura de 35 °C as cápsulas começaram a mudar de cor na lateral, sendo que ao fim dos 20 minutos de se ter estabelecido uma temperatura de 40 °C mudaram totalmente de cor.

Na Figura 14, é apresentado um registo fotográfico das cápsulas antes e depois da ativação.

Figura 14. Registo fotográfico da cor das cápsulas (de cima para baixo): à temperatura ambiente e depois de atingida a temperatura de ativação.



Pela análise da Figura 14, verificou-se que a tinta azul depois de atingida a temperatura de ativação perdeu a cor inicial, ficando quase transparente. Já a tinta castanha, depois da ativação, ficou com um tom avermelhado. A terceira, a tinta preta, após o toque com o dedo ficou com uma marca quase transparente. Por último, a tinta rosa ficou com uma cor alaranjada (como já mencionado). É de salientar que em nenhum dos casos foi aplicada uma tinta de cor diferente por baixo. Por indicação de todos os fornecedores, estas tintas deveriam ficar transparentes após ativadas (no caso das com uma temperatura maior que a temperatura ambiente). A tinta com uma temperatura de ativação baixa deveria ser transparente e não rosa à temperatura ambiente. Posto isto, era esperado perceber-se a cor da madeira natural, concluindo-se que o tipo de estrutura termocrómica usada em todas estas tintas não era muito precisa (provavelmente, foram usados corantes leuco).

4.3.2 Parte II: Estudo da reversibilidade da cor das tintas

Após colocada na sala com a temperatura e humidade controladas, a cápsula rosa (que estava laranja) recuperou a cor inicial ao fim de 20 minutos. No teste com o dedo, a tinta preta não mudou instantaneamente de cor, tendo sido necessário deixar-se o dedo pousado pelo menos durante 20 segundos. Ao fim dos 20 segundos a tinta preta mudou de cor, tendo-a recuperado totalmente nos 20 segundos seguintes.

Por último, no Anexo G, encontra-se o estudo económico que determinou o impacto que os novos materiais, validados nesta dissertação, poderão ter no produto final a ser vendido pela ATS.

5 Conclusões

No que diz respeito às medalhas cerâmicas com fragrâncias, obteve-se os seguintes valores das variáveis otimizadas: x_f de 50 % e um t_i de 5 horas. Para um x_f de 50 %, conseguiu-se simultaneamente diminuir a intensidade da fragrância de forma a ser agradável e assegurar que o odor era facilmente identificado, sem se ter registado um efeito indesejável na cor. Para um t_i de 5 horas, obteve-se um valor de x_a relativamente próximo do obtido para o maior t_i estudado, sendo que para o primeiro a intensidade da cor era a mesma por toda a face da medalha exposta ao ar.

Concluiu-se ainda que com o uso da triacetina como solvente era possível diminuir a intensidade da fragrância sem comprometer a retenção das fragrâncias nas cerâmicas. Apesar de apresentar um melhor desempenho em termos da percepção prolongada do odor nas cerâmicas, teve um efeito notório na cor (contrariamente ao etanol). Não obstante, para tempos de exposição superiores a 1 dia, não foram registadas diferenças muito significativas na cor das medalhas imersas nas fragrâncias diluídas em triacetina (quando comparada com a cor registada para um t_e de 1 dia), mantendo-se praticamente constante durante todo o período de exposição.

No que diz respeito aos vernizes com fragrâncias incorporadas, o verniz PUD-ACR foi o que apresentou os melhores resultados no teste da resistência química (ao álcool e em meio ácido). Verificou-se que as suspensões aquosas de microcápsulas comprometeram a resistência do verniz, sendo que os piores resultados no teste de resistência química foram obtidos para o x_s de 20 %. No entanto, após 21 dias da aplicação dos vernizes, os resultados foram bastante favoráveis (resultado da lenta evaporação da água, progressiva reticulação e/ou libertação gradual da fragrância não microencapsulada).

No que diz respeito à avaliação realizada pelo painel B, as medalhas cerâmicas com chocolate e frutos vermelhos e os vernizes com chocolate, café, baunilha e maçã foram validados. Nas medalhas cerâmicas, para um t_e de 47 dias, o odor do chocolate continuou a ser facilmente percebido. Para os vernizes, para as fragrâncias de baunilha e maçã, o odor continuou a ser facilmente percebido por um período de 30 dias.

Por último, concluiu-se que apenas duas das quatro cápsulas com as tintas termocrómicas respeitavam um dos dois requisitos pedidos aos fornecedores. Desta forma, conseguiu-se obter uma tinta que mudava de cor a uma temperatura baixa (a 10 °C) e outra que mudava de cor ao toque.

Após a validação dos materiais, verificou-se que a incorporação de uma medalha cerâmica com uma fragrância, de um verniz com uma fragrância e de uma tinta termocrómica numa cápsula resultará num aumento de 17 %, 66 % e 221 % do preço final, respetivamente.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Conseguiu-se estudar e caracterizar medalhas de cerâmica com três fragrâncias diferentes: chocolate, frutos vermelhos e baunilha. No entanto, apenas as duas primeiras foram validadas pelo painel de avaliadores. Assim, fica a faltar o estudo de medalhas cerâmicas com uma fragrância de baunilha diferente, sendo que já foi feita a sugestão do uso da fragrância fornecida pela Empresa C.

Estudou-se e caracterizou-se vernizes de acabamento com cinco suspensões de microcápsulas com as seguintes fragâncias: chocolate, café, baunilha, maçã e uma amadeirada. A amadeirada não foi validada, sendo necessário contactar outros fornecedores.

Por último, conseguiu-se caracterizar quatro tintas termocrómicas, tendo sido validadas duas para impressão.

6.2 Limitações e Trabalho futuro

Uma das principais limitações do presente trabalho foi a dependência de fornecedores, que atrasou o início das atividades laboratoriais.

Outra limitação foi a indisponibilidade de um equipamento capaz de medir a concentração ou intensidade do odor libertado pelas medalhas de cerâmica ao longo do tempo, sem as limitações inerentes ao uso de um painel de avaliadores. Este último método é subjetivo, muito dependente da sensibilidade dos membros do painel e influenciado pelas limitações humanas. Posto isto, tentou-se quantificar o odor libertado pelo uso de um nariz eletrónico, baseado na tecnologia de cromatografia gasosa. No entanto, este avariou no início do último mês do projeto, impossibilitando a obtenção de resultados em tempo útil. O próximo passo poderá ser uma nova tentativa de caracterização do odor das medalhas cerâmicas pelo uso deste equipamento. Os sensores do nariz eletrónico são capazes de identificar uma variedade de odores simples e complexos. Não são altamente específicos para um único composto, fornecendo respostas amplamente ajustadas, tal como os recetores olfativos do nariz humano.

Para aumentar a oferta de produtos disponíveis, deverá ser feito um estudo intensivo de medalhas cerâmicas com outras fragrâncias. Poderá ser usada a fragrância de maçã fornecida pela Empresa C, que recebeu apenas níveis positivos na classificação da agradabilidade do odor. De igual forma, poderão ser estudados outros acabamentos com novos odores. A agradabilidade do odor dos vernizes com morango e canela recebeu, na generalidade, uma classificação bastante favorável, pelo que poderão ser usados em testes futuros.

No que diz respeito às tintas termocrômicas, estas poderão ser protegidas pela aplicação de um verniz de acabamento. Desta forma, seria possível apresentar um material final com uma tinta termocrômica aplicada por toda a superfície da cápsula e não apenas numa determinada área da cápsula. É assim necessário fazer-se um estudo da influência do verniz de acabamento na resistência química, e se esta proteção irá comprometer a funcionalidade das tintas, isto é, a mudança de cor ativada pela temperatura.

6.3 Apreciação Final

Este projeto envolveu várias vertentes, tendo possibilitado o trabalho com diferentes materiais, nomeadamente cerâmicas, fragrâncias, vernizes e tintas. Foram adquiridas competências técnicas na área dos produtos citados, assim como a solidificação de conhecimentos pelo tratamento e discussão dos resultados.

Na tomada de decisões, teve-se sempre em consideração aquilo que apresentaria mais vantagens para a *ATS*, nomeadamente no que diz respeito à aplicabilidade dos produtos desenvolvidos e ao seu carácter inovador.

7 Referências

1. Amorim. *Corticeira Amorim*. 2019. [março de 2019]; Available from: <https://www.amorim.com>.
2. Amorim Top Series. *Top Series - Rolhas Para Espirituosos*. 2019. [março de 2019]; Available from: <https://www.amorimtopseries.com>.
3. Wonnacott, P. and Teeling, M., *Fragrance Dispenser*. Patent no. US2016/0279279 A1, 2016.
4. Cerâmicas Arcola. *Cerâmica perfumada*. 2016. [fevereiro de 2019]; Available from: <https://www.ceramicasarcola.com/ceramica-perfumada/>.
5. Bogas, J.A., *Materiais cerâmicos*. Materiais de construção, IST, Portugal, 2013: p. 3-27.
6. Carter, C.B. and Norton, M.G., *Ceramic materials: science and engineering*. Vol. 716. 2007. Springer, USA: p. 19-24; 427-443.
7. Gomes, A., Pinto, A.P.F. and Pinto, J.B., *Materiais de construção*, in *Cimento Portland e Adições*, IST, Portugal, 2013.
8. Van Veen, R.S. and Goedermans, J.P., *Manufacture of perfume stones*. Patent no. US9,315,422 B2, 2016.
9. Chen, V., *Aroma porcelain diffuser*. US2008/0267832 A1, 2008.
10. Huebsch III, M.F., *High porosity ceramic materials and method for making same*. Patent no. US4,447,548, 1984.
11. Mântua, A., Henriques, P. and Campos, T., *Caderno de Normas de Inventário. Cerâmica. Artes Plásticas e Artes Decorativas*. Instituto dos Museus e da Conservação, Lisboa, 2007: p. 48-51; 96-120.
12. Menezes, R.R., Campos, L.F., Neves, G.D.A. and Ferreira, H.C., *Aspectos fundamentais de expansão por umidade: uma revisão. Parte I: aspectos históricos, causa e correlações*. Cerâmica, 2006. 52(321). Universidade Federal de S. Carlos, Brasil.
13. Carneiro, A.C.S., *Performance do perfume: modelagem e simulação da evaporação/difusão*. M.S. Thesis, 2012, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. p. 13-16.
14. U.S. Food and Drug Administration. *Fragrances in Cosmetics*. 2018. [fevereiro de 2019]; Available from: <https://www.fda.gov/cosmetics/productsingredients/ingredients/ucm388821.htm>.
15. Silva, E., *Estudo dos Óleos Essenciais Extraídos de Resinas de Espécies Protium spp.* M.S. Thesis, 2006, Universidade de São Paulo, Brasil. p: 17-25.
16. Sell, C., *The chemistry of fragrances: from perfumer to consumer*. Vol. 38. 2006: Royal Society of Chemistry, UK: p. 18-261.

17. Gomes, P.C.B.M.S., *Engineering perfumes*. Ph. D. Thesis, 2005, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. p. 1-55.
18. *Fragrantica. Notes*. [março de 2019]; Online perfume encyclopedia]. Available from: <https://www.fragrantica.com/about-us.phtml>.
19. Brattoli, M., De Gennaro, G., De Pinto, V., Demarinis Loiotile, A., Lovascio, S. and Penza, M., *Odour detection methods: Olfactometry and chemical sensors*. *Sensors*, 2011. 11(5): p. 5290-5322.
20. Rocha, T.V.d., *Utilização de uma célula de emissão FLEC para avaliação da emissão odorante através de uma superfície líquida passiva*. M.S. Thesis, 2009, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil. p: 21.
21. Welch, R., et al., *Air freshening compositions, articles comprising same and methods*. Patent no. US20030024997 A1, 2003.
22. Jarrais, B., Silva, J. and Moura C., *Camada de sílica com libertação lenta de fragrância, telha cerâmica e respetivo processo de produção*. Patent no. PT 105270, 2012.
23. King, M.L., *Fragrant material*. Patent no. US5041421 A, 1991.
24. *Andrea Aromatics. Air Freshener Fragrances*. 2013. [fevereiro de 2019]; Available from: <http://www.andreaaromatics.com/Technical/airfresh.html>.
25. Sherwood, J.S., *Scent devices and methods*. Patent no. US9381266 B2, 2016.
26. *Equivalenza. Cerâmicas perfumadas*. 2019. [fevereiro de 2019]; Available from: <https://www.equivalenza.com/pt/ambientacion/hogar/ceramicas-perfumadas/>.
27. *Ydentik. Produtos: Home Fragrance - Cerâmicas Perfumadas*. 2018. [março de 2019]; Available from: <https://www.ydentik.com/index#about>.
28. *K29. k29 Scent Stone*. [março de 2019]; Available from: <http://k29.com/k29-scent-stone/>.
29. IFRA-RIFM, *IFRA RIFM QRA Information Booklet, Version 7.1, July 9, 2015*. [março de 2019]; Available from: [http://www.ifraorg.org/Upload/DownloadButtonDocuments/c7b29dc8-19d2-4ffd-8aae-bb35ec2ae95b/IFRA-RIFM%20QRA%20Information%20booklet%20V7.1%20\(July%209,%202015\).pdf](http://www.ifraorg.org/Upload/DownloadButtonDocuments/c7b29dc8-19d2-4ffd-8aae-bb35ec2ae95b/IFRA-RIFM%20QRA%20Information%20booklet%20V7.1%20(July%209,%202015).pdf).
30. Jones, F.N., Nichols, M.E. and Pappas, S.P., *Organic coatings: science and technology. Chapter 12*. 2017: John Wiley & Sons, USA.
31. Brock, T., Groteklaes, M. and Mischke, P., *European coatings handbook*. 2010: Vincentz Network GmbH & Co KG, Germany. p:83.
32. Noble, K.-L., *Waterborne polyurethanes*. *Progress in organic coatings*, 1997. 32(1-4): p. 131-136.
33. Urbas, R., et al., *Microcapsules application in graphic arts industry: a review on the state-of-the-art*. *Iranian Polymer Journal*, 2017. 26(7): p. 541-561.

34. *Adroit Market Research. Global Microencapsulation Market Size 2017 by Application (Pharmaceuticals, Home & Personal Care, Agrochemicals, Food additives and Others), By Region and Forecast 2018 to 2025.* 2018 [março de 2019]; Available from: <https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/microencapsulation-market>.
35. Maleeny, R., Vick, D., Kinney, J., Ziser, D. and Laky, R., *Scented paints, paint scenting additive mixtures and processes for producing scented paints.* Patent no. US6,838,492 B2, 2005.
36. Rose, H., *Scent Encapsulated in Printed Products.* 2007, Beuth University of Applied Sciences Berlin. [fevereiro de 2019]; Available from https://projekt.beuth-hochschule.de/fileadmin/projekt/sprachen/sprachenpreis/erfolgreiche_beitraege_2007/1._Preis_07_-_Scent_Encapsulated_in_Printed_Products_-_Heike__Rose.pdf.
37. *Schubert International. SCENTIFIC - Good Scents Make Sense.* [fevereiro de 2019]; Available from: http://www.schubert-international.com/produkte_en.html.
38. *Follmann. News + Media. CONTACT RELEASES FRAGRANCE.* [fevereiro de 2019]; Available from: <http://www.follmann.com/en/news-media/press/press-information/details/contact-releases-fragrance.html>.
39. *DRUCKFARBEN. Scented varinishes.* 2017 [fevereiro de 2019]; Available from: <https://www.druckfarben.it/index.php/products/scented-varnishes>.
40. *Smithers Pira. Thermochromic inks and reducing household food waste. Technical Report* 2013. [abril de 2019]; Available from: <http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/Using%20thermochromic%20inks%20to%20reduce%20household%20food%20waste.pdf>.
41. Souto, T.F.O., *Tintas termocrômicas para conforto térmico e decoração.* M.S. Thesis, 2015, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.
42. *Print Business. Ink technology can help reduce food waste says report.* 09 September 2013 [abril de 2019]; Available from: <https://printbusiness.co.uk/news/Ink-technology-can-help-reduce-food-waste-says-report/94256/>.
43. Price, E. *Celebrate the Return of Game of Thrones With These White Walker Cocktails.* April 12, 2019 [abril de 2019]; Available from: <https://www.pastemagazine.com/articles/2019/04/celebrate-the-return-of-game-of-thrones-with-these.html>.
44. PubChem. *Ethyl vanillin.* [maio de 2019]; Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethyl-vanillin>.
45. PubChem. *Vanillin.* [maio de 2019]; Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Vanillin>.

Anexo A - Propriedades e composição dos materiais utilizados

Na Tabela 15, são apresentadas algumas das propriedades da triacetina e do etanol. Na Tabela 16 e na Tabela 17, são apresentados as propriedades e os componentes de cada fragrância usada na impregnação das cerâmicas, respectivamente. Na Tabela 18, é apresentada a composição parcial das suspensões de microcápsulas que foram incorporadas nos vernizes de acabamento.

Tabela 15. Propriedades da Triacetina e do etanol.

Solvente	Triacetina	Etanol
Nº CAS	102-76-1	64-17-5
Cor	Incolor	Incolor
Ponto de ebulição a 1 atm (°C)	258	78,3
Massa volúmica a 25 °C (g·ml ⁻¹)	1,15	0,789
Pressão de vapor a 20 °C (hPa)	0,003306	59

Tabela 16. Propriedades das fragrâncias fornecidas pela Empresa B de acordo com o fornecedor. ND - Informação não disponibilizada pelo fornecedor.

Fragrância	Odor	Cor	Massa volúmica a 20 °C (g·ml ⁻¹)
Chocolate	Característico (chocolate)	Amarelo	1,117-1,175
Baunilha	Baunilha com uma nota láctea	Incolor a amarelo	ND
Frutos vermelhos	Característico (frutos vermelhos)	Amarelo pálido quase incolor	ND
Amadeirada	Notas amadeiradas misturadas com notas balsâmicas e orientais, com um toque de couro	Incolor a amarelo (pode mudar de cor com o passar de tempo)	0,996-1,047

Tabela 17. Composição das fragrâncias fornecidas pela Empresa B de acordo com o fornecedor. ND - Informação não disponibilizada pelo fornecedor; T - Triacetina; PG - Propileno glicol (nº CAS 57-55-6); EtOH - Etanol.

Fragrância	Solventes	Componentes	nº CAS	Conc. (%)	Fragrância	Solventes	Composto	nº CAS	Conc. (%)
Chocolate	T	Etilvanilina	121-32-4	5-10	Frutos vermelhos	T; PG; EtOH	4-(p-hidroxifenil)-2-butanona	5471-51-2	1-2
		Etil maltol	4940-11-8	1-2			Benzoato de benzilo	120-51-4	5-10
		Álcool benzílico	100-51-6	1-2			4-(5,5,6-trimetil-biciclo[2.2.1]hept-2-il)ciclohexan-1-ol	66068-84-6	2-3
Baunilha	T	Vanilina	121-33-5	10-15	Amadeirada	ND	Galaxolida	1222-05-5	0,3-0,5
		Etilvanilina	121-32-4	3-5			Extrato de <i>Evernia prunastri</i>	94944-94-2	0,3-0,5
		Piperonal	120-57-0	0,5-1			2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol	28219-61-6	0,2-0,3
		Álcool 4-metoxibenzoico	105-13-5	0,3-0,5			Extrato de <i>Vetiveria zizanioides</i>	84238-29-9	0,1-0,2
		2,3-Butanodiona	431-03-8	0,1-0,2			Extrato de <i>Vetiveria zizanioides</i> acetilado	84082-84-8	0,1-0,2
		Acetato de isopentilo	123-92-2	0,1-0,2			Cetona musk	81-14-1	0,1-0,2

Tabela 18. Composição parcial das suspensões de acordo com o fornecedor (Empresa E). Ch. - Chocolate.

Fragrância	Componente	n° CAS	Conc. (%)	Fragrância	Componente	n° CAS	Conc. (%)
	Ch.	Inerte	-		13,5-15	Baunilha B	Inerte
Café	Dietilftalato	84-66-2	12-13,5	Acetato de etilo	141-78-6		1-1,5
	Inerte	-	2,5-3	D-limoneno	5989-27-5		0,15-0,2
	2,3-Butanodiona	431-03-8	1-2	Cumarina	91-64-5		0,1-0,15
Baunilha A	Inerte	-	5-6	Linanol	78-70-6	0,1-0,15	
	Etilvanilina	121-32-4	3-3,5	Maçã	Inerte	-	3-3,5
	Salicato de hexilo	6259-76-3	3-3,5		Acetato de <i>o</i> -t-butilciclohexilo	88-41-5	3-3,5
	Vanilina	121-33-5	2,5-3		Acetato de <i>p</i> -t-butilciclohexilo	32210-23-4	1,5-2
	Acetato de etilo	141-78-6	0,05-0,1		Malonato de dietilo	105-53-3	1,5-2
Amadeirada	Benzoato de benzilo	120-51-4	4-4,5		Acetato de verdilo	54830-99-8	1-1,5
	Terpinen-4-ol	562-74-3	1,5-2		gamma-undecalactona	104-67-6	1-1,5
	Acetato de <i>p</i> -t-butilciclohexilo	32210-23-4	0,6-0,7	Heptanoato de alilo	142-19-8	0,6-0,7	
	2,6,6-trimetilbicyclo-2-hepteno	7785-26-4	0,6-0,7	Acetato de geranilo	105-87-3	0,6-0,7	
	1-metil-4-(1-metiltilileno)ciclohexeno	586-62-9	0,35-0,4	2,4-dimetil-3-ciclohexano-1-carboxaldeído (isómero)	68039-49-6	0,6-0,7	
	D-limoneno	5989-27-5	0,1-0,15	Acetato de etilo	141-78-6	0,05-0,1	

Anexo B - Registo fotográfico dos materiais e métodos usados

- Impregnação das fragrâncias nas cerâmicas

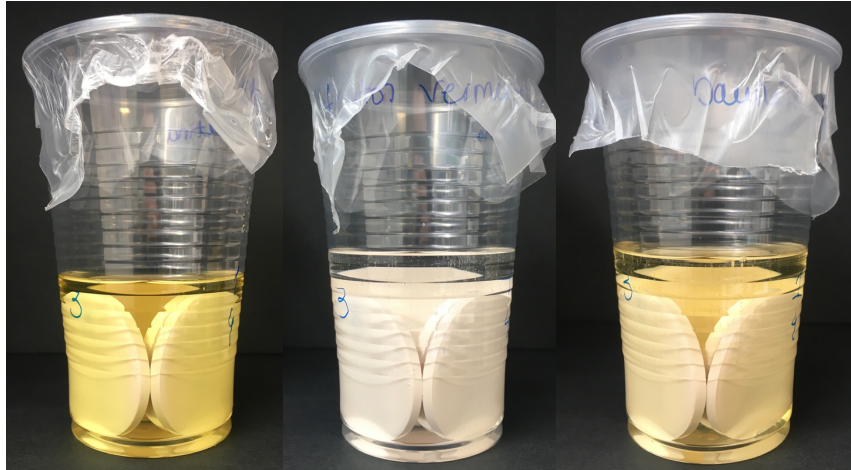
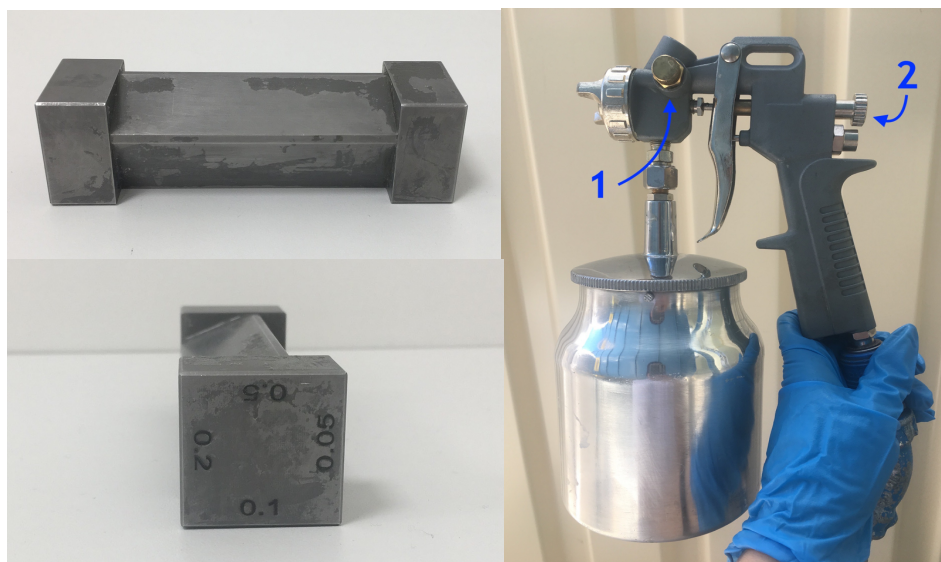


Figura 15. Medalhas imersas na fragrância de (da esquerda para a direita): chocolate, frutos vermelhos e baunilha diluída em triacetina.

- Aplicação dos vernizes



A

B

Figura 16. Registo fotográfico do: (A) Aplicador usado para aplicar os vernizes nas placas de madeira e (B) Pistola de sucção usada para aplicar os vernizes nas cápsulas: (1) Regulador de leque e (2) Regulador da pressão do ar.

- Testes da resistência química (ao álcool e em meio ácido)

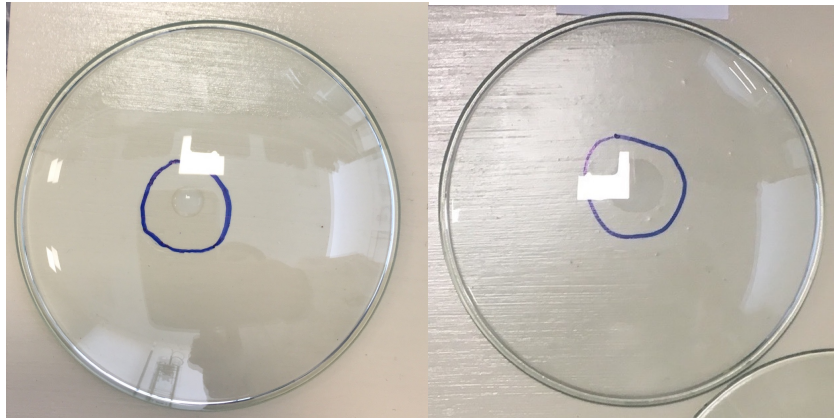


Figura 17. Teste da gota.

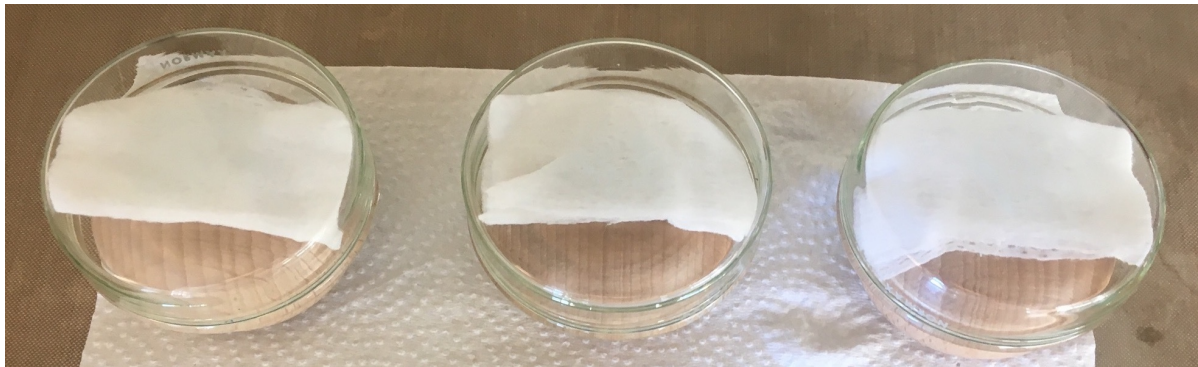


Figura 18. Teste com a gaze.

Anexo C - Medalhas com as fragrâncias fornecidas pelas Empresas C e D

Foram aplicadas 5 pulverizações de cada fragrância em cada medalha cerâmica. Optou-se por este método, uma vez que a impregnação foi realizada no próprio dia da avaliação do odor (feita pelo painel B), garantindo-se que o odor não estaria com uma intensidade excessiva. Pela mesma razão, usou-se etanol em vez de triacetina para se diluir as fragrâncias.

Antes de se pulverizar, cada fragrância foi diluída até o odor ser considerado agradável (pelo autor da presente dissertação e pela coordenadora na ATS). As fragrâncias de flor de laranjeira e figueira não necessitaram de diluição, enquanto que para a baunilha e para a maçã foi usado um x_f de 25 % e para a clementina e para o mel foi usado um x_f de 10 %. Na Figura 19, são apresentadas as classificações atribuídas pelos membros do Painel B. O painel B apenas avaliou a agradabilidade do odor das medalhas impregnadas com as fragrâncias das empresas C e D.

Os odores das fragrâncias de baunilha e maçã foram os únicos que não foram considerados desagradáveis ou extremamente desagradáveis. Adicionalmente, a classificação “extremamente agradável” foi registrada com maior frequência para a maçã. Posto isto, estas serão duas das fragrâncias que poderão vir a ser selecionadas para a realização de um trabalho futuro.

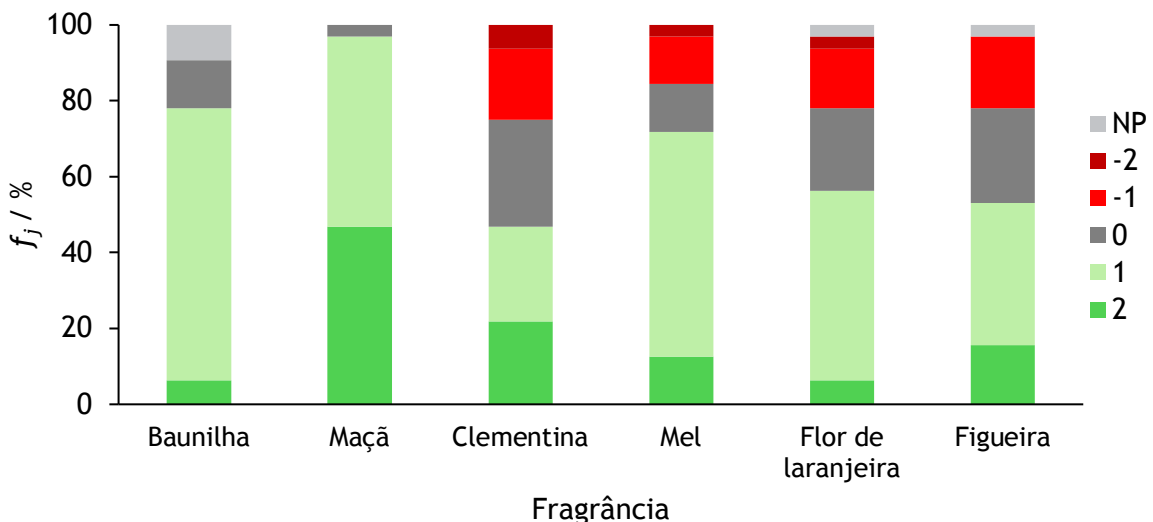


Figura 19. Classificações atribuídas pelos membros do painel B à agradabilidade do odor de cada uma das medalhas pulverizadas com as fragrâncias fornecidas pelas Empresas C e D diluídas em etanol.

Anexo D - Adição direta de odores a vernizes de acabamento

- Método

Os óleos concentrados com odor a laranja e chocolate foram adicionados a um verniz de base solvente bicomponente por agitação manual durante 5 minutos. Foram aplicados 60 % de verniz, 24 % de diluente, 6 % de catalisador e 10 % de cada óleo. Os revestimentos foram aplicados sobre cápsulas de madeira com a pistola de ar comprimido, sendo que a distância de aplicação, abertura do leque e a pressão do ar foram mantidos constantes.

Os vernizes com odor a morango e canela-maçã foram aplicados por pulverização pela Empresa F a cápsulas de madeira (as percentagens e o método de incorporação usados não foram disponibilizadas).

- Resultados

Na Figura 20, é apresentado um registo fotográfico após a passagem com o dedo sobre a superfície da cápsula (a marca do dedo é perceptível). Posto isto, a incorporação de óleos concentrados em vernizes de acabamento foi desconsiderada.



Figura 20. Marca do dedo perceptível no vernize com o óleo concentrado de chocolate.

Na Figura 21, é apresentado um registo fotográfico das cápsulas com os vernizes aplicados pela Empresa F. As cápsulas com o odor a morango apresentavam um acabamento característico do morango com uma cor vermelha e pequenas partículas brancas dispersas por toda a cápsula, enquanto que as cápsulas com o odor a canela-maçã apresentavam uma tonalidade própria da canela.



Figura 21. Vernizes de acabamento aplicados pela Empresa F com odor a (da esquerda para a direita): morango e canela-maçã.

Apesar de se ter considerado o brilho das cápsulas com odor a canela-maçã excessivo, o odor foi considerado extremamente agradável pelo autor da presente dissertação e coordenadora na ATS (assim como o odor das de morango). Posto isto, estas cápsulas foram selecionadas para a validação final (isto é, avaliação do odor pelo painel B). O odor das cápsulas foi avaliado por aproximação das cápsulas ao nariz, após um período de isolamento de 60 dias. O único parâmetro avaliado foi a agradabilidade (Figura 22).

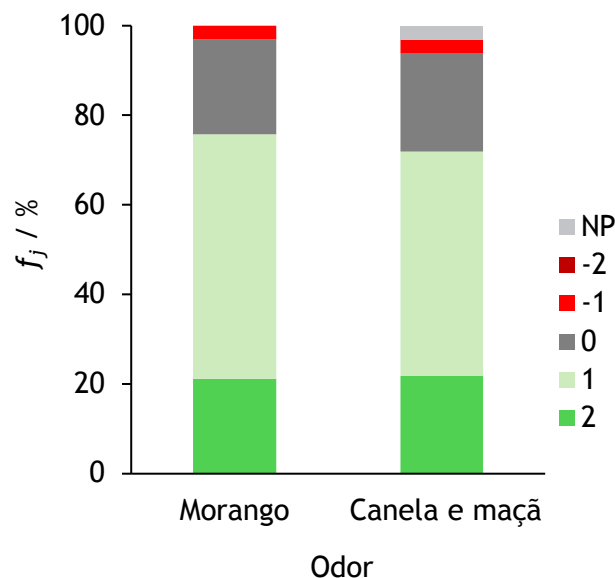


Figura 22. Classificações atribuídas pelos membros do painel B à agradabilidade do odor dos vernizes aplicados pela Empresa F.

Pela análise da Figura 22, verifica-se que a fração de membros que considerou os odores desagradáveis foi bastante pequena. Adicionalmente, os odores foram com maior frequência classificada como “agradável”.

Anexo E - Outros resultados obtidos no estudo da impregnação das fragrâncias da Empresa B

Na Figura 23, são apresentadas as imagens que serviram de referência para a atribuição dos valores da intensidade da tonalidade nude. Na Figura 24 e na figura 25, são apresentados registro fotográficos.

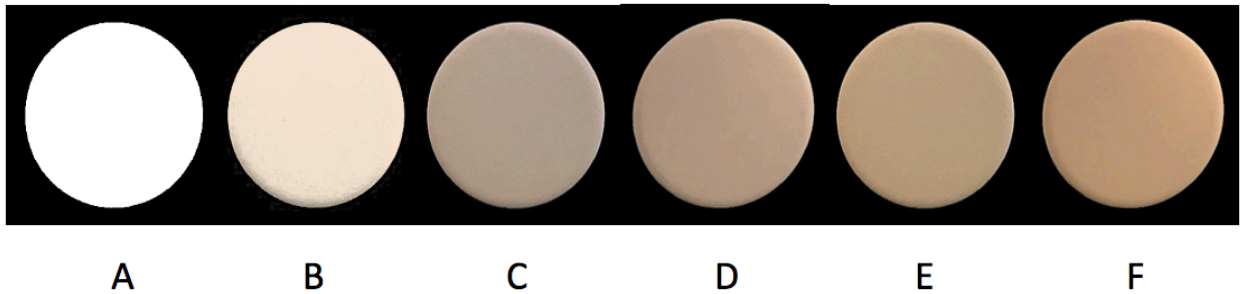


Figura 23. Imagens de referência para a atribuição dos níveis de intensidade da tonalidade nude: (A) Não perceptível (branco); (B) Nível 1; (C) Nível 2; (D) Nível 3; (E) Nível 4; (F) Nível 5.



Figura 24. Registro fotográfico da cor de medalhas classificadas como (da esquerda para a direita): Nude nível 1 e amarelo nível 1.



Figura 25. Registro fotográfico, realizado após um período de exposição de 7 dias, da (esquerda para a direita): face exposta e face oposta das medalhas com um t; de 24 horas imersas na solução de chocolate.

- Outros resultados obtidos no Teste 2 da Parte I

Tabela 19. Análise dimensional das medalhas imersas nas fragrâncias diluídas em etanol.
Amadeira. - Amadeirada

Fragrância	Diferença máxima antes e após imersão (mm)	t_i				
		10 min	30 min	1 h	5 h	24 h
Chocolate	Diâmetro	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Altura	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Frutos vermelhos	Diâmetro	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
	Altura	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Baunilha	Diâmetro	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
	Altura	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1
Amadeira.	Diâmetro	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
	Altura	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0

Na Figura 26 e na Figura 27, são apresentados os valores de x_r em função do t_e para todas as fragrâncias diluídas em etanol. Pela análise da Figura 27, verifica-se que após 1 dia de exposição, a redução dos valores de x_r começa a ser mais gradual, o que evidencia o facto do etanol ter evaporado todo no primeiro dia (ou em grande parte, no caso de uma pequena fração ter ficado retida na medalha cerâmica pela fragrância).

Após um período de exposição de 33 dias já não se observou a diferença de tonalidades entre a área interior e a periferia das medalhas imersas na solução amadeirada durante 24 h, enquanto que as medalhas imersas na solução de chocolate durante 24 h apresentavam uma diferença de intensidade da cor entre a área periférica e o interior ainda maior (a intensidade da tonalidade amarelada da área periférica aumentou entre o período de exposição de 7 dias e 33 dias). No entanto, após um período de exposição de 55 dias, já não se verificou esta diferença de tonalidade tão acentuada.

Nas restantes medalhas, para um t_e de 33 dias e de 50 dias, verificou-se a mesma tonalidade e intensidade registadas após 7 dias de exposição (a mesma que para um t_e de 1 dia).

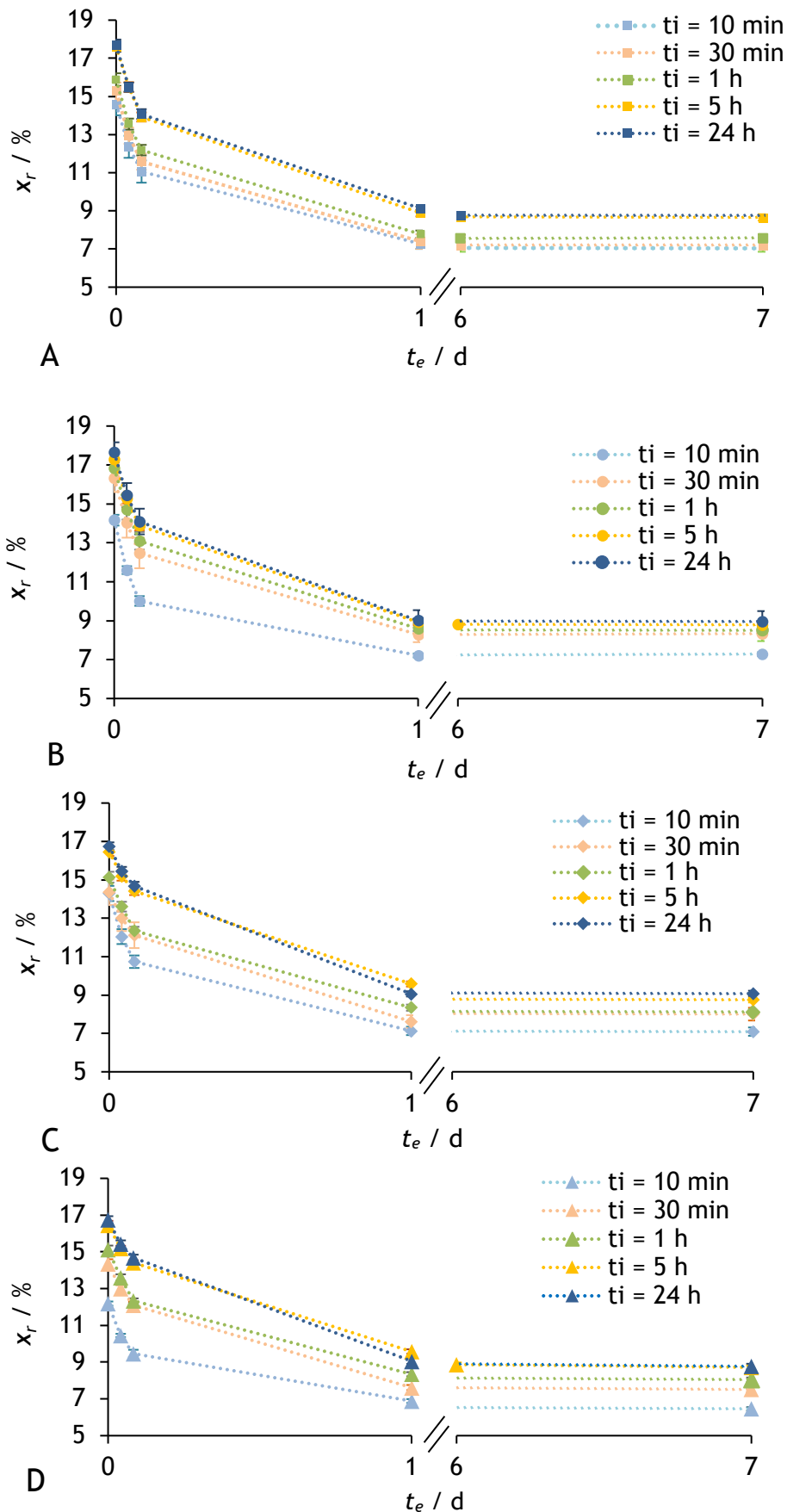


Figura 26. Valores de x_r em função de t_e para as medalhas com as fragrâncias de chocolate (A), frutos vermelhos (B), baunilha (C) e amadeirada (D) diluídas em etanol para cada t_i .

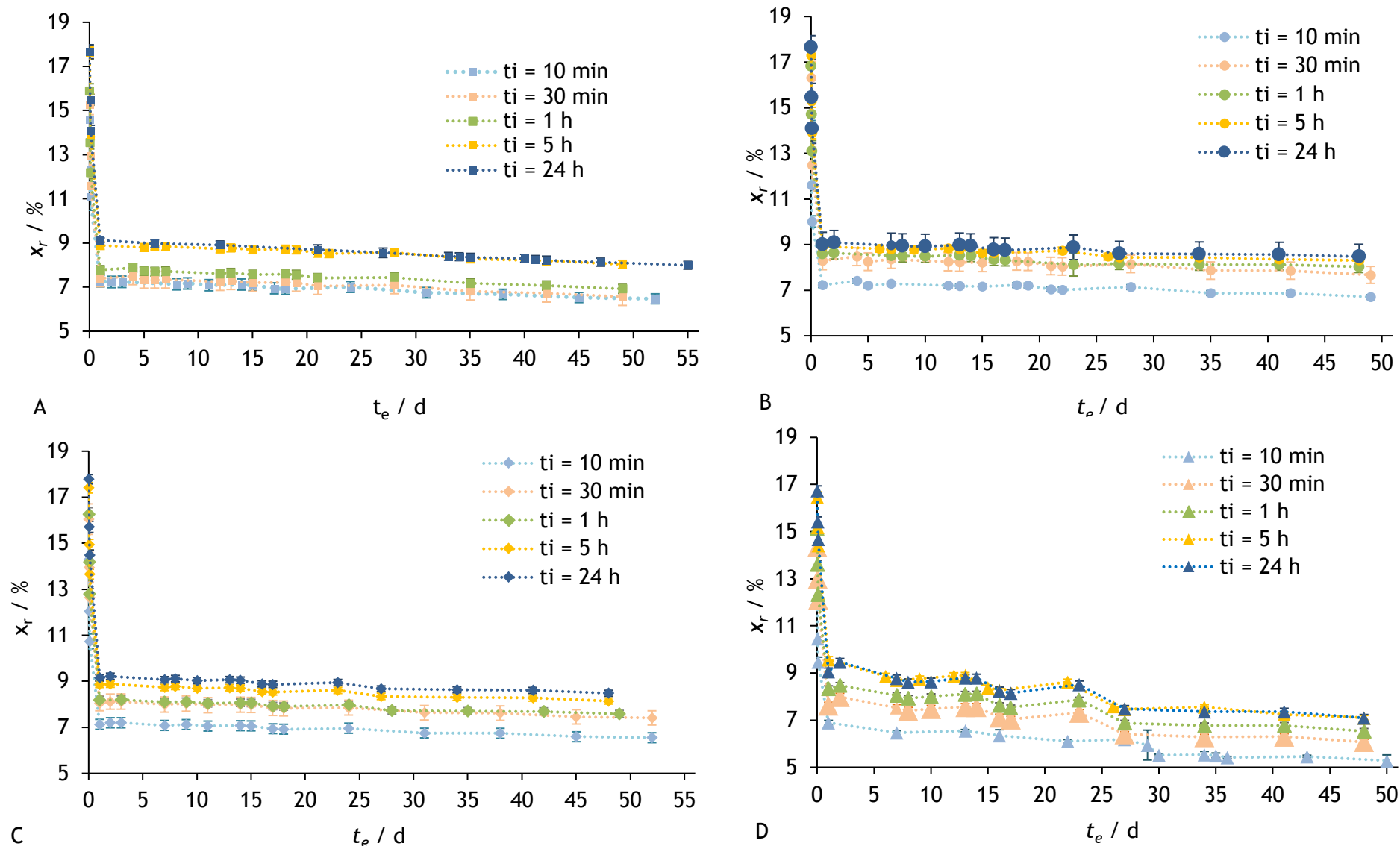


Figura 27. Valores de x_r em função de t_e para as medalhas imersas nas fragrâncias de chocolate (A), frutos vermelhos (B), baunilha (C) e amadeirada (D) diluídas em etanol para cada t_i durante todo o período de exposição.

- Outros resultados obtidos no Teste 3 da Parte I

Tabela 20. Análise dimensional das medalhas imersas nas fragrâncias diluídas em triacetina durante 5 horas.

Diferença máxima antes e após imersão (mm)	Chocolate	Frutos vermelhos	baunilha
Diâmetro	0,0	0,0	0,0
Altura	0,0	0,0	0,1

Na Figura 28, é apresentado um registo fotográfico das medalhas após 1 dia de exposição. Percebe-se que a tonalidade das medalhas 7, 9 e 10 é a mesma (amarelo), sendo que a cor da 10 é muito mais intensa. A tonalidade das medalhas 11 e 12 também é a mesma (nude), mas a cor da 12 é mais intensa. A cor da medalha 8 foi classificada como não perceptível.

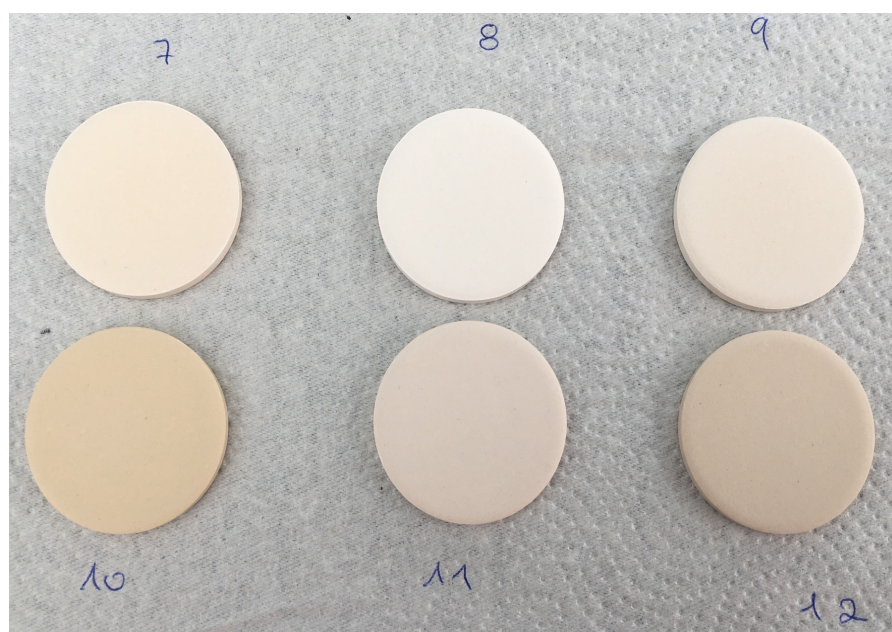


Figura 28. Registo fotográfico das medalhas imersas nas fragrâncias de: (7) Chocolate; (8) Frutos vermelhos; (9) Baunilha diluídas em etanol; (10) Chocolate; (11) Frutos vermelhos; (12) Baunilha diluídas em triacetina após 1 dia de exposição.

A avaliação da cor das medalhas da Figura 28 foi a seguinte: Medalha 7 - amarelo nível 2, Medalha 8 - não perceptível, Medalha 9 - amarelo nível 1, Medalha 10 - amarelo nível 5, Medalha 11 - nude nível 2, Medalha 12 - nude nível 5.

- Outros resultados obtidos na parte II

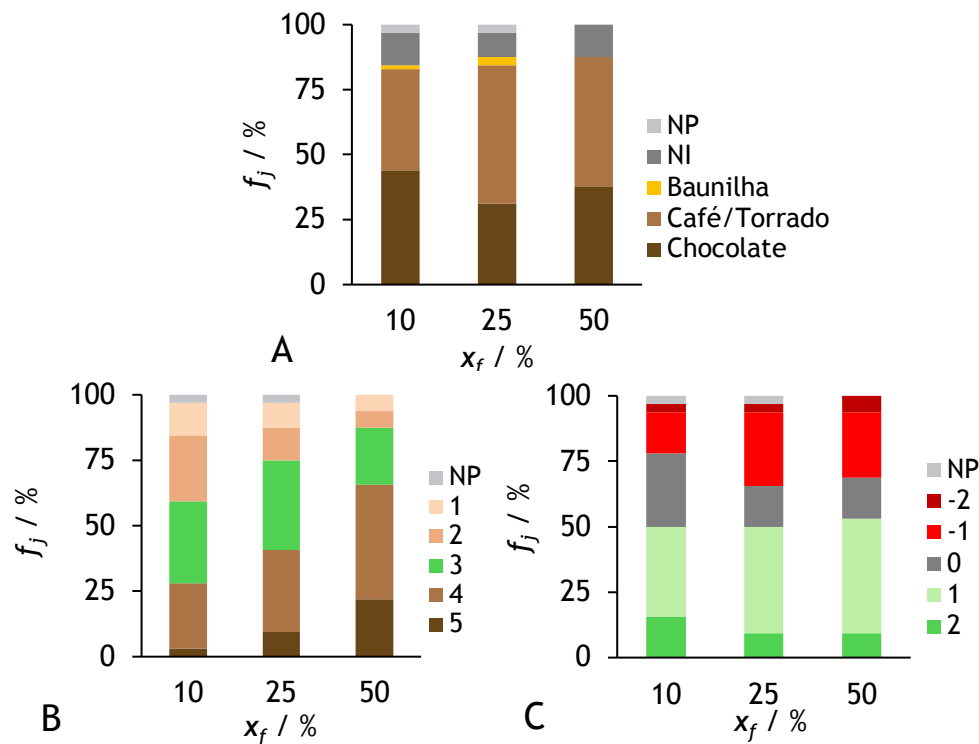
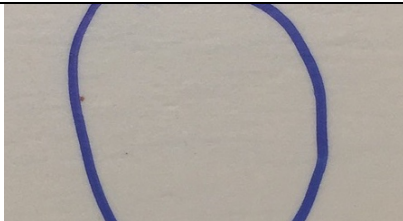

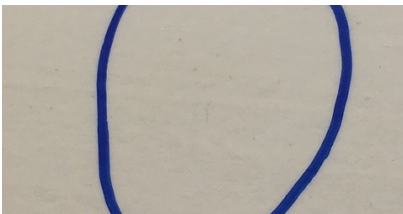



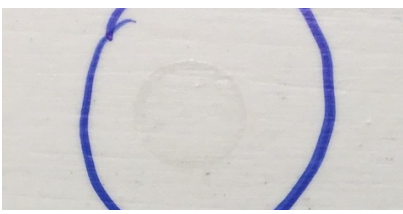

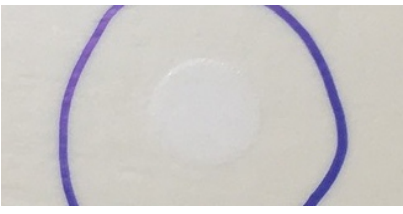
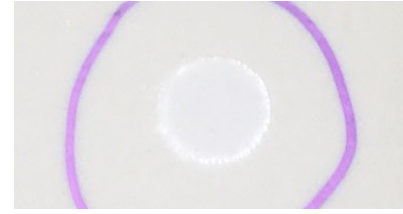

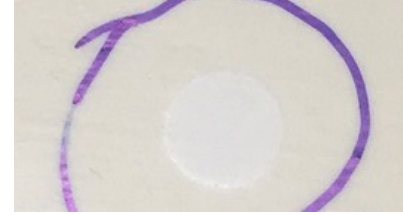


Figura 29. Avaliação feita pelos membros do painel B ao: (A) carácter, (B) intensidade e (C) agradabilidade do odor das medalhas imersas nas fragrâncias de chocolate durante 30 minutos e expostas durante 1 dia e isoladas durante 55 dias.

Pela análise da Figura 29B, verifica-se que após 56 dias o odor das medalhas continuava perceptível, uma vez que as medalhas estiveram expostas apenas por um período de 1 dia e durante 55 dias. No entanto, para a medalha com x_f de 50 %, o nível atribuído com maior frequência à intensidade foi o forte (f_j de 44 %), enquanto que o nível atribuído com maior frequência à medalha com um t_e de 1 dia, cujos resultados são apresentados na Figura 12A.1, foi o muito forte (f_j de 47 %). Enquanto que a primeira foi imersa na fragrância diluída em etanol e por um período de apenas 30 minutos, a segunda foi imersa na fragrância diluída em triacetina e por um período de 5 horas. Adicionalmente, a intensidade terá influenciado a identificação do odor, no sentido em que a identificação do odor como chocolate na primeira foi registada apenas com uma frequência de 38 %, enquanto que na segunda foi registada com uma frequência de 60 %.

Anexo F - Outros resultados obtidos no estudo da incorporação das microcápsulas nos vernizes

Tabela 21. Imagens de referência para a avaliação do efeito da deposição da gota.

Nível	Sem luz a incidir	Com luz a incidir
0		
1		
2		
3		
4		
5		

Pela análise da Tabela 21, verifica-se que, para o nível 0, o efeito não é perceptível, para o nível 1, há uma ligeira mudança de brilho, para o nível 2, já se começam a observar alterações na cor e para o nível 3, as alterações de cor, assim como as de brilho, já são facilmente detetadas. Para o nível 4 e 5, as alterações da cor são muito intensas.

- Outros resultados obtidos na Parte I

Na Figura 30, é apresentado um registo fotográfico da forma da gota deposição sobre cada verniz. Na Figura 31, é apresentado um resisto fotográfico da mudança de cor das misturas verniz:baunilha e verniz:maçã para lilás e rosa-laranja, respetivamente.

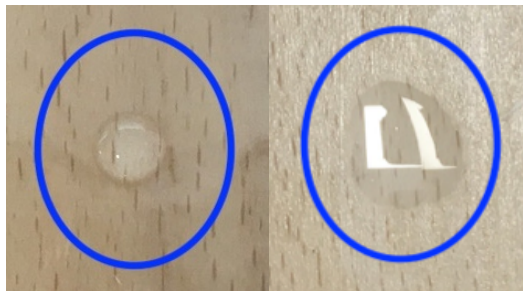


Figura 30. Registo fotográfico da forma da gota quando depositada sobre o filme do verniz (da esquerda para a direita): PUD e PUD-ACR.



Figura 31. Registo fotográfico da cor (da esquerda para a direita): inicial de todas as misturas verniz:suspensão, da mistura verniz:baunilha e da mistura verniz:maçã ao fim de alguns dias.

- Outros resultados obtidos na Parte II

Na Figura 32, são apresentadas as cápsulas do tipo puxador lisas usadas na validação final dos vernizes de acabamento com as microcápsulas incorporadas. Estas cápsulas fazem parte da gama de produtos da ATS.



Figura 32. Cápsulas do tipo puxador lisas: imagem e especificações.

Na Tabela 22, na Tabela 23 e na Tabela 24, são apresentadas as classificações atribuídas à intensidade do odor de cada verniz por cada membro do painel B. É possível verificar pela análise das tabelas que para as 33 pessoas avaliarem foram necessárias: 4 cápsulas de chocolate, 3 de café, 4 com o odor amadeirado, 2 para a baunilha e 2 para a maçã.

Pela análise das classificações atribuídas pelos membros do painel B apresentadas na Tabela 22, para o chocolate, na 1^a, 2^a e 3^a raspagens, o nível de intensidade atribuído com maior frequência foi o médio (analisando as quatro cápsulas). Nas três primeiras cápsulas, na 8^a raspagem, o nível de intensidade atribuído com maior frequência foi o fraco. Na 2^a cápsula, o odor só foi detetado até à 10^a raspagem, enquanto que nas outras duas o odor foi detetado até à 11^a raspagem. Para o café, e analisando as três cápsulas, na 1^a raspagem, o nível de intensidade atribuído com maior frequência foi o médio e na 4^a raspagem foi o fraco. No entanto, na 7^a, 8^a e 9^a raspagens, voltou a ser o nível médio. O número de raspagens máximo registado foi doze.

A fragrância amadeirada apresentou os resultados mais inconsistentes, o que poderá ter resultado do facto de alguns membros terem tido dificuldades em reconhecer o odor, tendo por isso raspado vezes consecutivas a superfície das cápsulas. A divergência dos resultados pode estar associada também às diferentes forças exercidas por cada membro na simulação da abertura de uma garrafa e ainda à sensibilidade sensorial de cada um.

Tabela 22. Avaliação da intensidade do odor das cápsulas com chocolate, café e da amadeirada 14 dias após a aplicação dos vernizes por cada membro do painel B.

		Rasp.											
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^a	12 ^a
Cápsula													
Chocolate	1 ^a	3	3	1	1	2	3	2	2	2	1	-	-
	2 ^a	1	1	3	2	3	4	1	2	2	-	-	-
	3 ^a	4	3	3	1	3	3	3	2	3	1	-	-
	4 ^a	3	3	3	2	Fim do Teste							
Café	1 ^a	4	2	3	2	2	1	2	3	4	2	3	1
	2 ^a	3	3	4	2	2	3	3	2	3	-	-	-
	3 ^a	3	2	2	3	4	2	3	3	3	2	3	2
Amadeirada	1 ^a	4	3	3	1	2	-	-	-	-	-	-	-
	2 ^a	3	3	4	1	3	2	1	3	2	2	2	2
	3 ^a	4	4	3	4	4	1	2	2	2	-	-	-
	4 ^a	2	4	3	2	3	2	1	Fim do Teste				

Tabela 23. Avaliação da intensidade do odor das cápsulas com baunilha 14 dias após a aplicação dos vernizes por cada membro do painel B.

		Rasp.															
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^a	12 ^a	13 ^a	14 ^a	15 ^a	16 ^a
Cáp.																	
	1 ^a	2	4	3	4	1	3	2	3	3	3	3	1	4	3	2	2
	2 ^a	3	4	4	3	3	2	4	Fim do teste								
		Rasp.															
		17 ^a	18 ^a	19 ^a	20 ^a	21 ^a	22 ^a	23 ^a	24 ^a	25 ^a	26 ^a	27 ^a	28 ^a	29 ^a	30 ^a	31 ^a	32 ^a
Cáp.																	
	1 ^a	2	4	1	4	2	5	1	3	2	3	-	-	-	-	-	-
	2 ^a	Fim do Teste															

Tabela 24. Avaliação da intensidade do odor das cápsulas com maçã 14 dias após a aplicação dos vernizes por cada membro do painel B.

Rasp.	Cáp.															
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^a	12 ^a	13 ^a	14 ^a	15 ^a	16 ^a
1 ^a	4	5	4	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	4	3	4
2 ^a	5	3	Fim do teste													
Rasp.	Cáp.															
	17 ^a	18 ^a	19 ^a	20 ^a	21 ^a	22 ^a	23 ^a	24 ^a	25 ^a	26 ^a	27 ^a	28 ^a	29 ^a	30 ^a	31 ^a	32 ^a
1 ^a	3	4	4	3	4	4	4	2	2	3	4	3	3	3	2	-
2 ^a	Fim do teste															

Na Tabela 25, são apresentados os valores de intensidade atribuídos pelo autor da presente dissertação às cápsulas com odor a baunilha e maçã, 30 dias após a aplicação dos vernizes. As células a cinzento significam que, após uma determinada raspagem, a intensidade voltou a ser mesma que a percebida inicialmente (isto é, intensidade do odor libertado naturalmente).

Tabela 25. Avaliação da intensidade do odor das cápsulas pelo autor da presente dissertação 30 dias após a aplicação dos vernizes. Bau - Baunilha.

Fragrância	Raspagem											
	Cápsula	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^a
Bau.	1	4	4	3	4	3	4	3	3	3	3	3
	2	4	4	3	3	4	3	3	3	3	3	3
Maçã	1	3	3	3	3	2	3	2	2	2	2	2
	2	4	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2

Anexo G - Estudo económico

O cálculo do preço de cada nova componente foi feito com recurso a uma folha de cálculo da *ATS*, onde é considerada a influência do preço dos produtos de pintura no preço final de uma cápsula de madeira pintada pelo processo implementado no setor de pintura da *ATS*. No caso das cerâmicas, foram introduzidos os valores de x_f e x_a e o preço de cada fragrância e da triacetina. No caso dos vernizes de acabamento, foi introduzido o valor de x_s e o preço de cada suspensão com as microcápsulas e do verniz PUD-ACR. Por último, para as tintas termocrómicas, foi apenas introduzido o seu preço, sendo que o valor final foi calculado considerando-se que a tinta seria aplicada por toda a superfície da cápsula.

Para se explicar o cálculo do aumento do preço face ao preço de uma cápsula *standard*, são apresentadas letras na Tabela 26 que indicam o significado das variáveis apresentadas nas equações (4), (5), (6) e (7). Na Tabela 27, são apresentados os valores obtidos.

Tabela 26. Atribuição das variáveis para cálculo do aumento do valor de uma unidade.

Tipo de Cápsula	€/unidade
Cápsula de madeira com acabamento <i>standard</i> + Medalha cerâmica	a
Cápsula de madeira com acabamento <i>standard</i> + Medalha cerâmica com chocolate	b
Cápsula de madeira com acabamento <i>standard</i> + Medalha cerâmica com frutos vermelhos	c
Cápsula de madeira com acabamento <i>standard</i>	d
Cápsula de madeira com acabamento <i>standard</i> + verniz com fragrância microencapsulada	e
Cápsula de madeira com acabamento <i>standard</i> + tinta termocrómica	f

$$\text{Aumento para a componente cerâmica com chocolate} = \frac{b - a}{a} \times 100 \% \quad (4)$$

$$\text{Aumento para a componente cerâmica com frutos vermelhos} = \frac{c - a}{a} \times 100 \% \quad (5)$$

$$\text{Aumento para a componente verniz com fragrância} = \frac{e - d}{d} \times 100 \% \quad (6)$$

$$\text{Aumento para a componente tinta termocrômica} = \frac{f - d}{d} \times 100 \% \quad (7)$$

Tabela 27. Aumento do preço final, em percentagem, pela incorporação de cada uma das novas componentes numa cápsula standard.

Nova componente	Aumento em relação a uma cápsula <i>standard</i>
Cerâmica com odor a chocolate	17 %
Cerâmica com odor a frutos vermelhos	17 %
Verniz com fragrância microencapsulada	66 %
Tinta termocrômica	221 %