



**M** 2020

# **DESENVOLVIMENTO DE CÁPSULAS FUNCIONAIS PARA BEBIDAS ESPIRITUOSAS**

**JOANA TEIXEIRA CANELHA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Desenvolvimento de cápsulas funcionais para bebidas espirituosas*

### Dissertação de Mestrado

de

Joana Teixeira Canelha

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim Top Series, S.A.

**AMORIM  
TOP SERIES**

Orientador na FEUP: Dra. Diana Paiva

Coordenador na Amorim Top Series: Dra. Ângela Dias



*“Creativity is contagious,  
pass it on.”*

Albert Einstein

# Resumo

Devido à necessidade de responder à competitividade do mercado a Amorim Top Series investe incessantemente no portfólio de inovação. É da vontade de transformar uma cápsula de madeira convencional num produto diferenciado que surge esta dissertação. Neste âmbito, desenvolveram-se quatro projetos distintos: continuação do desenvolvimento de peças cerâmicas com cheiro, vernizes contendo fragrâncias microencapsuladas, cápsulas de madeira com acabamentos termocrómicos, com temperaturas de transição baixas, que mudam a cor ao toque humano e cápsulas de madeira de diversas tonalidades sem recorrer a pintura. Para cada um dos projetos obtiveram-se os protótipos das soluções desenvolvidas e as respectivas fichas de produto.

No que toca às cápsulas de madeira com medalhas cerâmicas com aroma, verificou-se que a fração mássica de fragrância absorvida pelas medalhas é 27 % para as que têm 0 % de área vidrada, 25 % para o caso das com 50 % de vidrado e 22 % nas com 75 e 100 % de área vidrada. Comparando a massa total de fragrância perdida, no caso das cerâmicas do tipo A e B esta foi de 3,1 e 2,2 %, respetivamente. As cerâmicas 100, 75, 50 e 0 % vidradas perderam 1,4, 1,6, 1,9 e 1,9 %, respetivamente. A colocação de uma película protetora sobre a medalha gera uma poupança de cerca de 0,4 % da massa total de fragrância perdida, em medalhas sem área vidrada. O cliente pode decorar toda a área superficial da medalha (100 % vidrada) sem comprometer o desempenho do produto. Ocorreu flutuação da massa da madeira ao longo do tempo devido a alterações de humidade, uma vez que as cápsulas não estiveram em condições ambiente controladas.

Para as cápsulas com verniz de acabamento com incorporação de microcápsulas, a formulação ótima é composta por 25 % em massa de solução de microcápsulas, 1,8 % de reticulante, 0,2 % de corante e o restante é verniz. Esta formulação tem boa resistência química ao álcool e não se verificam defeitos críticos no revestimento. O verniz aplicou-se com pistola de ar, no processo de pintura convencional em máquina da Biocape, permitindo uma duração do aroma até 5 aberturas de garrafa.

Validaram-se vernizes de acabamento termocrómico com temperatura de ativação elevada, 38-40 °C, ao toque, 26-28 °C e a frio, 4-5 °C. As cápsulas com transição a temperaturas frias têm também a capacidade de alterar de cor ao toque, quando a uma temperatura inferior ou igual a 4-5 °C. Todos os vernizes testados são reversíveis. Verificou-se que aumentar a espessura de verniz ou mudar a cor de base da cápsula de incolor para branco não conduz a um efeito de maior destaque na transição de cor ao toque humano.

É possível escurecer a madeira, sem recorrer a pintura, tratando-a termicamente. Houve perda de madeira resultante da deformação sofrida pelas peças uma vez que o tratamento não ocorreu na presença de vapor de água numa instalação adequada, como deveria ter sido. Esta perda não ocorrerá em produção industrial pois o tratamento será feito com calor e vapor de água, em condições controladas. A rugosidade da madeira não sofre alterações significativas o que permite afirmar que a maquinabilidade da madeira não é afetada.

**Palavras chave:** Aroma, Cápsulas, Madeira, Verniz, Termocrómicos

# Abstract

Due to the market competitiveness, Amorim Top Series is constantly evolving, investing in its innovation. It is from the desire of turning a conventional wooden capsule, into a differentiated product, that this dissertation emerges. In this context, four different projects were developed: further development of ceramic pieces with a scent, varnishes containing microencapsulated fragrances, wood tops with thermochromic varnishes, with low transition temperatures, which change the colour due to the human touch, and wood tops of different shades without using paint. For each of the projects, prototypes of the solutions developed and the respective product sheets were obtained.

Concerning the wood tops with aromatic ceramic medals, it is concluded that the mass fraction of fragrance absorbed by the medals is 27 % for those with 0 % of glazed area, 25 % for the case of those with 50 % of glaze and 22 % in those with 75 and 100 % of glazed area. Comparing the total mass of fragrance lost, in the case of ceramics of type A and B this was of 3,1 and 2,2 %, respectively. Glazed 100, 75, 50 and 0 % ceramics lost 1,4, 1,6, 1,9 and 1,9 %, respectively. The placement of a protective film over the medal generates a saving of about 0,4 % of the total mass of fragrance lost, in medals without glazed area. It is concluded that the client may decorate the entire surface area of the medal (100 % glazed) without compromising the performance of the product. The wood mass fluctuated over time due to changes in humidity, since the capsules were not in controlled ambient conditions.

Regarding the wood tops with varnish with incorporation of microcapsules, an optimal formulation consists of 25 % by mass of microcapsule solution, 1,8 % crosslinker, 0,2 % pigment and the remaining is varnish. This formulation has a good chemical resistance to alcohol and there were no defects in the coating. The varnish was applied with an air paint spray gun, in the conventional painting process in a Biocape machine, allowing the aroma to last up to 5 bottle openings.

Thermochromic varnishes with high activation temperature, 38-40 °C, touch, 26-28 °C and cold, 4-5 °C, were validated. The capsules with transition to cold temperatures also have the ability of changing the colour due to the human touch, when at a temperature below or equal to 4-5 °C. All tested varnishes are reversible. It has been found that increasing the thickness of the varnish or changing the base colour of the top from colourless to white, does not lead to a more prominent effect on the colour transition to human touch.

It is possible to darken the wood, without painting it, treating it thermally. There was a wood loss resulting from the deformation suffered by the pieces, since the treatment did not take place with water steam in a suitable installation, as it should have been. Following this method, this loss will not occur in the industrial production, as the treatment will be done with heat and steam under controlled conditions. The roughness of the wood does not change, allowing us to state that the machinability of the wood is not affected.

**Keywords:** Scent, Bar Top, Wood, Varnish, Thermochromics

# Agradecimentos

Serve esta breve secção para deixar uma palavra de apresso para todos aqueles que de alguma forma marcaram a minha vida académica nos últimos anos.

Começando pela instituição que me acolheu neste estágio, a Amorim Top Series, o meu obrigado pelo excelente ambiente de trabalho proporcionado por todos os colaboradores que constituem a comunidade Amorim. Um obrigado especial à minha orientadora a Dra. Ângela Dias pelo apoio sempre demonstrado durante estes meses de trabalho sempre com gentileza e preocupação.

À FEUP o meu obrigado por ser a minha casa nestes últimos anos e me proporcionar uma formação abrangente e diferenciadora. Gostaria de agradecer em particular à minha orientadora na FEUP, a Dra. Diana Paiva pelas sempre prontas respostas em todos os pedidos de ajuda e esclarecimentos solicitados. Obrigada pela sua preocupação em estar presente e envolvida no projeto.

No campo pessoal não posso deixar de agradecer o suporte dos meus pais e amigos desde sempre.

Finalmente, gostaria de agradecer a ti Sérgio por seres tudo o que és e por permitires e impulsionares o meu crescimento pessoal e profissional.

Obrigada!

A Prof. Diana Paiva, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC);

## 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.

Joana Ferreira Teixeira Camêlha

21 setembro 2020

# Índice

|          |                                                                               |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>                                                             | <b>1</b>  |
| 1.1      | Enquadramento e Apresentação do Projeto . . . . .                             | 1         |
| 1.2      | Apresentação da Empresa . . . . .                                             | 1         |
| 1.3      | Contributos da autora para o Trabalho . . . . .                               | 2         |
| 1.4      | Organização da Tese . . . . .                                                 | 2         |
| <b>2</b> | <b>Contexto e estado da arte</b>                                              | <b>4</b>  |
| 2.1      | Materiais cerâmicos . . . . .                                                 | 4         |
| 2.1.1    | Métodos de decoração . . . . .                                                | 6         |
| 2.1.2    | Tipos de fragrâncias e métodos de aplicação em peças cerâmicas . . . . .      | 7         |
| 2.2      | Materiais microporosos e microcápsulas com fragrâncias incorporadas . . . . . | 7         |
| 2.2.1    | Métodos de microencapsulação . . . . .                                        | 8         |
| 2.3      | Vernizes . . . . .                                                            | 9         |
| 2.3.1    | Vernizes de acabamento com aroma . . . . .                                    | 10        |
| 2.3.2    | Tintas e vernizes de acabamento com efeito termocrómico . . . . .             | 10        |
| 2.3.3    | Acabamentos termocrómicos standard . . . . .                                  | 11        |
| 2.4      | Tintas de impressão . . . . .                                                 | 11        |
| 2.5      | Madeira modificada termicamente . . . . .                                     | 12        |
| <b>3</b> | <b>Materiais e Métodos</b>                                                    | <b>15</b> |
| 3.1      | Materiais . . . . .                                                           | 15        |
| 3.1.1    | Avaliação dos materiais cerâmicos com fragrâncias impregnadas . . . . .       | 15        |
| 3.1.2    | Vernizes com incorporação de fragrâncias . . . . .                            | 15        |
| 3.1.3    | Cápsulas de madeira com acabamento termocrómico . . . . .                     | 16        |
| 3.1.4    | Cápsulas de madeira termicamente modificada . . . . .                         | 16        |
| 3.2      | Métodos . . . . .                                                             | 16        |
| 3.2.1    | Impregnação das fragrâncias nas medalhas cerâmicas . . . . .                  | 16        |
| 3.2.2    | Vernizes com incorporação de microcápsulas . . . . .                          | 19        |
| 3.2.3    | Caracterização de cápsulas com vernizes termocrómicos . . . . .               | 21        |
| 3.2.4    | Cápsulas de madeira termicamente modificada . . . . .                         | 22        |
| <b>4</b> | <b>Resultados e Discussão</b>                                                 | <b>24</b> |
| 4.1      | Medalhas cerâmicas com fragrâncias impregnadas . . . . .                      | 24        |
| 4.1.1    | Influência da qualidade da matéria prima . . . . .                            | 24        |
| 4.1.2    | Efeito da área porosa disponível para absorção . . . . .                      | 26        |
| 4.1.3    | Efeito da colocação de uma película protetora . . . . .                       | 29        |
| 4.1.4    | Ficha de Produto . . . . .                                                    | 30        |
| 4.2      | Vernizes com incorporação de microcápsulas . . . . .                          | 32        |

|          |                                                                   |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.1    | Otimização da formulação . . . . .                                | 32        |
| 4.2.2    | Validação final . . . . .                                         | 33        |
| 4.2.3    | Ficha de Produto . . . . .                                        | 33        |
| 4.3      | Validação dos vernizes com acabamento termocrómico . . . . .      | 35        |
| 4.3.1    | Identificação das temperaturas de ativação dos vernizes . . . . . | 35        |
| 4.3.2    | Avaliação da capacidade de mudança de cor ao toque . . . . .      | 35        |
| 4.3.3    | Estudo da reversibilidade do verniz . . . . .                     | 37        |
| 4.3.4    | Hipóteses de melhoria . . . . .                                   | 37        |
| 4.3.5    | Ficha de Produto . . . . .                                        | 37        |
| 4.4      | Madeira Termicamente Modificada . . . . .                         | 40        |
| 4.4.1    | Alterações dimensionais e de humidade . . . . .                   | 40        |
| 4.4.2    | Rugosidade . . . . .                                              | 41        |
| 4.5      | Ficha de Produto . . . . .                                        | 43        |
| <b>5</b> | <b>Conclusões</b>                                                 | <b>45</b> |
| <b>6</b> | <b>Avaliação do trabalho realizado</b>                            | <b>47</b> |
| 6.1      | Objetivos Realizados . . . . .                                    | 47        |
| 6.2      | Outros Trabalhos Realizados . . . . .                             | 47        |
| 6.3      | Apreciação Final . . . . .                                        | 48        |
| <b>A</b> | <b>Teste de resistência ao álcool alternativo</b>                 | <b>53</b> |
| <b>B</b> | <b>Medalhas cerâmicas</b>                                         | <b>54</b> |
| <b>C</b> | <b>Testes de resistência ao álcool</b>                            | <b>56</b> |
| <b>D</b> | <b>Verniz com incorporação de microcápsulas</b>                   | <b>58</b> |
| <b>E</b> | <b>Análise Económica</b>                                          | <b>60</b> |

# Notação e Glossário

|          |                                                                                           |               |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| $x_a$    | fração mássica de fragrância absorvida após atingido o tempo de imersão ótimo (5 horas)   | %             |
| $m_0$    | massa inicial da cerâmica                                                                 | g             |
| $x_r$    | fração mássica de fragrância retida ao longo do tempo de exposição ao ar                  | %             |
| $m_{r5}$ | massa de fragrância retida imediatamente após atingido o tempo de imersão ótimo (5 horas) | g             |
| $m_{rt}$ | massa de fragrância retida ao longo do tempo de exposição da medalha ao ar                | g             |
| $t$      | tempo de exposição ao ar                                                                  | dias          |
| $R_a$    | rugosidade média aritmética                                                               | $\mu\text{m}$ |
| $lr$     | comprimento de base                                                                       | m             |
| $R_z$    | rugosidade média máxima                                                                   | $\mu\text{m}$ |

## Lista de siglas

|         |                                                 |
|---------|-------------------------------------------------|
| ATS     | Amorim Top Series                               |
| PUD-ACR | Combinação de Dispersão de Poliuretano/Acrílico |

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Para fazer face à contínua procura por soluções inovadoras com alto desempenho a Amorim Top Series (ATS) investe incessantemente na investigação e desenvolvimento. Num mercado cada vez mais competitivo faz parte dos objetivos da ATS apresentar soluções revolucionárias ao nível dos grandes mercados. Esta dissertação surge da necessidade de continuar o desenvolvimento de peças cerâmicas com cheiro, por impregnação de fragrâncias e vernizes contendo fragrâncias microencapsuladas. É também uma das metas validar cápsulas de madeira com acabamentos termocrómicos, com temperaturas de transição baixas, capazes de alterar a cor ao toque humano bem como, cápsulas de madeira de diversas tonalidades sem recorrer a pintura. Pretende-se obter protótipos das soluções desenvolvidas com as funcionalidades estudadas bem como as respetivas fichas de produto.

## 1.2 Apresentação da Empresa

O Grupo Amorim é atualmente o maior transformador de cortiça do mundo, sendo considerado uma das mais empreendedoras multinacionais, com origem portuguesa. Surgiu em 1870, numa pequena oficina a produzir rolhas e está agora nos quatro cantos do mundo. O Grupo Amorim ocupa uma posição de destaque, detendo dezenas de empresas em diversas áreas económicas. A sua história não conta só com a produção de rolhas mas também outros produtos: revestimentos em cortiça, aglomerados de isolamento acústico e térmico, entre outros. A Amorim Top Series, faz parte do Grupo Amorim, disponibilizando uma gama de soluções de vedantes de cortiça para bebidas espirituosas. Inserida num mercado de luxo, com soluções individualizadas, a ATS assenta em quatro segmentos de mercado – *prestige*, *elegance*, *premium* e *classic value*, representados na Figura 1.1. [Amorim, 2020] O segmento *Classic Value* distingue-se pelo seu elevado nível de personalização, mais concretamente de cores e *designs*; já no *Top Series Premium* destacam-se os altos e baixos relevos na cápsula. Quanto ao segmento *Elegance*, a proposta são soluções inovadoras, onde se utilizam materiais como madeira, metal, cerâmica ou plástico metalizado. Já o *Prestige* é o expoente máximo do luxo, aqui são desenvolvidas soluções que incluem materiais de alto valor, tais como, metais preciosos, conseguindo oferecer ao cliente uma embalagem exclusiva



Figura 1.1: Segmentos de mercado associados aos 4 sentidos.

ao nível dos mercados mais luxuosos. As cápsulas desenvolvidas nesta dissertação enquadram-se no *Elegance*.

A cada um destes segmentos é associado um sentido (olfato, toque, audição e gosto), revelando ao cliente um conjunto de sensações que poderá experimentar. O olfato é associado à neutralidade da cortiça que permite aromas suaves sendo possível que os sabores na garrafa se libertem intactos - gosto. O toque da cortiça é aveludado e macio e o som de uma rolha ao abrir uma garrafa parece música - audição.[[Amorim, 2020](#)]

### 1.3 Contributos da autora para o Trabalho

A grande maioria dos ensaios realizados constituíram procedimentos desenvolvidos ou adaptados por mim por se tratarem de projetos de inovação. O contacto com os fornecedores foi feito por mim sob orientação da Dra. Ângela Dias.

A Biocape é uma empresa associada ao Grupo Amorim responsável pela produção e pintura de cápsulas de madeira. Um dos testes pelo qual este tipo de cápsulas precisa de passar para aprovação é o teste de resistência química ao álcool. Este teste faz já parte do caderno de encargos da Biocape e consiste em simular o derrame de bebidas espirituosas sobre a cápsula e verificar a resistência do acabamento a perdas de brilho ou cor, características de suma importância para os clientes do grupo. Durante a realização desta dissertação foi proposto um procedimento alternativo com o intuito de uma maior aproximação às condições reais de derrame de bebidas sobre as cápsulas. O teste proposto pressupõe a análise de perdas de cor e brilho após fazer deslizar uma gota, da solução descrita anteriormente, pela cápsula. O procedimento detalhado encontra-se no Anexo [A](#).

### 1.4 Organização da Tese

A dissertação está seccionada em 6 capítulos. Inicia com o capítulo [1](#), Introdução, onde tanto o projeto como a empresa em que o mesmo se realiza são apresentados. No capítulo [2](#), Estado da Arte, é feito um contexto teórico relativamente às fragrâncias, vernizes, microcápsulas, materiais termocrómicos e madeira sujeita a um tratamento térmico. No terceiro capítulo, Materiais e

Métodos, faz-se uma exposição dos testes efetuados ao longo da dissertação. No quarto capítulo, Resultados e Discussão, encontram-se os resultados obtidos e a sua correspondente análise. No quinto capítulo, são condensadas as conclusões obtidas. Por último, no sexto capítulo, são enumerados os objetivos alcançados, outros trabalhos realizados e auto-avaliação do trabalho realizado.

## 2 Contexto e estado da arte

A ATS apresenta aos seus clientes uma vasta coleção de *bar tops*, conciliando uma rolha de cortiça com cápsulas de diversos materiais. E é na cápsula que os *designs* diferenciadores ganham forma. Recorrendo a soluções de plástico, madeira, metal, vidro, porcelana e até mesmo cristal, as cápsulas são adornadas com gravações a tinta, película e laser. É neste sem fim de combinações de materiais, texturas e métodos decorativos que surgiu a ideia de criar uma cápsula de madeira com uma medalha cerâmica impregnada com uma fragrância. Este produto permitirá ao cliente uma experiência olfativa aliciante mesmo antes de abrir a garrafa. Tirando proveito da porosidade dos materiais cerâmicos uma fragrância é embebida na medalha e libertará um aroma, tal como será descrito na secção [2.1.2](#).

Dado que a ATS possui uma secção própria de pintura de cápsulas de madeira, a Biocape, pretende-se desenvolver um verniz para madeira com aroma, através da incorporação de micro-cápsulas (secção [2.3.1](#)).

Da procura por *designs* inovadores e experiências únicas surgem os vedantes termocrómicos, isto é, capazes de alterar a sua cor com a temperatura.

A beleza da madeira natural e a busca por soluções cada vez mais sustentáveis despoletaram o interesse por cápsulas de madeira de várias tonalidades sem recorrer a pintura.

### 2.1 Materiais cerâmicos

Os cerâmicos são materiais à base de argila usados em objetos do dia a dia, tais como, louças ou peças decorativas. Resultam de um processo em que a pasta é moldada seguindo-se a sua cozedura a elevadas temperaturas, o que confere as características de resistência e cor desejadas.[[Almeida, 2009](#)]

A pasta cerâmica para posterior moldação é composta por uma mistura de argilas, que podem ter diferentes composições químicas, tais como, matérias primas naturais plásticas, como o caulino ou argila e não-plásticas, como o feldspato ou a areia. Cada componente contribuirá com as suas propriedades específicas para as características finais a atingir. Por exemplo, a argila magra retira plasticidade à pasta, o caulino confere resistência a temperaturas elevadas e uma tonalidade esbranquiçada, o feldspato é um fundente de alta temperatura (baixa o ponto de fusão da substância em que é adicionado), já a calcite é um fundente de baixa temperatura. Da mistura destas matérias primas resulta uma pasta moldável quando húmida e resistente quando cozida.[[Callister, 2005](#)]

A argila é um dos principais componentes dos cerâmicos, confere características de hidroplasticidade aquando da adição da água, o que facilita a moldação da peça. Os minerais argilosos de maior destaque possuem uma estrutura caulinita, estrutura cristalina representada na Figura 2.1

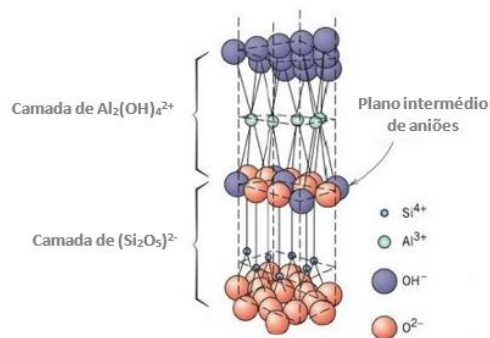


Figura 2.1: Estrutura caulinita.(Adaptado)[Callister, 2005]

Os cerâmicos à base de argila podem ser obtidos recorrendo a dois principais processos de fabricação, conformação hidroplástica e fundição em suspensão. A técnica de conformação hidroplástica mais usual é a extrusão, que consiste em forçar através de um orifício de uma matriz, com a geometria pretendida, a pasta cerâmica. No processo de fundição em suspensão, uma mistura de argila e outros materiais não plastificáveis suspensos em água, são vertidos para um molde poroso que irá absorver a água. Após a absorção da água obtém-se um revestimento sólido sobre o molde. A qualquer uma destas técnicas segue-se a etapa de secagem e cozimento, em que os líquidos são removidos e a resistência do material é melhorada com o tratamento térmico a alta temperatura.[Callister, 2005] Posteriormente, pode ser aplicado um revestimento semelhante a um vidro de janela (sílica e fundentes) e a peça é novamente cozida. Ocorre assim a formação de um vidro líquido que preenche parte da massa porosa. O grau de vitrificação está intimamente dependente da temperatura a que o material é submetido, do tempo de cozimento e da composição inicial. É a composição da pasta cerâmica e os vários processos de fabricação que conduzem a cerâmicos com características distintas entre si, tais como, o óxido de zircónio, a esteatite, a alumina, a faiança, o grés ou a porcelana.[Marinescu et al., 2014]

O óxido de zircónio é um material inorgânico e não metálico. É uma cerâmica branca com boa resistência térmica e mecânica,[Buschow et al., 2001] tipicamente são peças com alguma porosidade que são cozidas a cerca de 1500 °C. [Menezes et al., 2007]

A alumina ou óxido de alumina é extremamente dura e resistente ao risco. À semelhança dos restantes tipos de cerâmicas a sua porosidade varia com o processo de produção.

A esteatite é um mineral esverdeado que é sinterizado a cerca de 1200-1350 °C. Comparativamente com a alumina é menos resistente e de porosidade semelhante. [Gökçe et al., 2011]

A faiança é uma cerâmica branca que coze a temperaturas entre os 900 e os 1280 °C. Posteriormente é vidrada para reduzir a elevada porosidade.[Almeida, 2009]

O grés é um produto com uma cor branca acinzentada e com alguma porosidade. É adequado para suportar mudanças bruscas de temperatura, tendo uma temperatura de cozimento entre os 1150 °C e 1200 °C.[Almeida, 2009]

A porcelana é cozida a temperaturas elevadas, cerca de 1300 °C, o que origina um produto branco impermeável, translúcido, mecanicamente resistente e quase sem porosidade.[Almeida, 2009]

Em suma, a porcelana destaca-se dos demais materiais devido ao facto de ser pouco porosa e como tal, tem baixo poder de absorção, sendo praticamente impermeável. Tanto a faiança como o grés são porosos mas a faiança é normalmente vidrada o que reduz o seu aspeto poroso e consequentemente a capacidade de absorção. Quanto à zirconia, alumina e esteatite são materiais tipicamente com maior porosidade e com maior valor monetário associado.

Para esta dissertação escolheu-se usar cerâmica do tipo grés tendo em conta os critérios porosidade e custo.

### **2.1.1 Métodos de decoração**

Estando a peça moldada é frequente a necessidade de adorná-la, tornando-a mais apelativa para o consumidor. Esta decoração é feita recorrendo a vários métodos, podendo ser designados por aplicados ou processados. O método deverá ser escolhido de acordo com a superfície a decorar e o seu tamanho, tendo em atenção se a superfície apresenta curvatura e quais são os detalhes do adorno, por exemplo. Os métodos aplicados podem dividir-se em diretos, semi-diretos e por transferência. Nos diretos os materiais pictóricos aplicam-se diretamente, por pulverização, ou recorrendo a um objecto que marque a superfície. Os semi-diretos são usados quando se pretendem efeitos com relevo, para isso recorre-se a processos de estampagem por decalque. Aplicações com recurso a carimbos ou impressão de desenhos ou fotografias sobre a cápsula enquadram-se nos métodos aplicados por transferência. Estes métodos por transferência podem ser designados de tampografia, isto é, processo de impressão indireta em baixo relevo em que a tinta é transferida de uma matriz para a peça com recurso a um tampão.

Os métodos processados são os que recorrem a reações químicas ou físicas. As reações químicas, residem essencialmente nas transformações ocorridas aquando do processo de cozedura da peça em atmosferas redutoras, isto é, na ausência de oxigénio ou em atmosferas oxidantes, ou seja, na presença de oxigénio. Nas atmosferas redutoras, usam-se fornos a gás ou lenha, com o intuito de permitir a libertação de quantidades suficientes de carbono, para que haja a redução do oxigénio. Nestas atmosferas os óxidos de ferro e cobre apresentam efeitos de cor diversificados relativamente aos que apresentam em atmosfera oxidante. O vermelho de cobre, por exemplo, é um efeito cromático obtido em atmosferas redutoras. Já as reações físicas permitem efeitos plásticos nas peças cerâmicas, por exemplo, craquelês. No caso específico dos craquelês o seu surgimento é explicado pela diferença entre o índice de contração da pasta cerâmica e do vidrado. Para obter este efeito usam-se substâncias alcalinas, tais como, feldspato para elevadas temperaturas e potássio a temperaturas reduzidas.[Amaral, 2009]

No caso específico das medalhas de cerâmica usadas para impregnar as fragrâncias, uma parte da sua área é vidrada, ou seja, é aplicado um revestimento composto por sílica e fundentes. Na

zona vidrada é aplicada a decoração por processo de decalque com tintas de alto fogo. Estas tintas são compostas por pigmentos com fundentes, que baixam o ponto de fusão dos pigmentos. Os pigmentos têm temperaturas de fusão elevadas, no entanto, os fundentes permitem que as tintas finais suportem a temperatura de cozedura dos vidrados. Normalmente, as peças são cozidas a 1000 °C, em ciclos de 30 horas para o caso de fornos elétricos. O decalque pode ser aplicado antes ou após a cozedura do vidrado, mas na maioria dos casos é aplicado com o vidrado cozido.

### **2.1.2 Tipos de fragrâncias e métodos de aplicação em peças cerâmicas**

As fragrâncias podem ser classificadas, usando o método de Carles (1961), em notas de acordo com a sua volatilidade. Neste método as notas dividem-se em notas de topo, intermédias e de base. As mais voláteis são as notas de topo, o que lhe confere uma duração curta, de apenas alguns minutos ou segundos. Por isso, as notas de topo serão as primeiras a ser percebidas, assim que é libertada a fragrância. São exemplos desta nota os óleos cítricos, como limão ou laranja. As notas intermédias ou de corpo, só são sentidas após o desaparecimento das notas de topo, permanecendo até algumas horas após a aplicação da fragrância. Aqui são exemplos o geraniol e a citronela. As notas menos voláteis são as de base e por esse motivo após libertada a fragrância são percebidas durante várias horas, estendendo-se por vezes até vários dias ou mesmo meses. Dado este carácter de elevada durabilidade, as notas de base são usadas como fixadores nos perfumes e diminuem a volatilidade das notas de topo e intermédias, prolongando a intensidade do cheiro. A baunilha e o anis podem ser dados como exemplos de notas de base.[[Carneiro, 2012](#)][[Carles, 1961](#)]

No entanto, a velocidade de evaporação das fragrâncias não depende apenas do tipo de notas que a constituem, ou seja, da sua volatilidade, outras variáveis devem ser consideradas. Aqui é importante referir o mecanismo de evaporação e a difusão através do meio circundante. A difusão das fragrâncias bem como a forma como estas são percebidas está intimamente ligada às interações intermoleculares, tanto entre moléculas como também com a superfície sobre a qual é aplicada. A difusividade dos compostos no ar e ainda as propriedades físico-químicas, tais como a densidade, são também parâmetros importantes.[[Carneiro, 2012](#)].

## **2.2 Materiais microporosos e microcápsulas com fragrâncias incorporadas**

Dada a procura, demonstrada pelo mercado, de soluções para ambientação de espaços com os mais diversos aromas, a indústria tem procurado responder. Como tal, existem hoje à venda diversos materiais microporosos com fragrâncias incorporadas. Na Figura 2.2 encontram-se, a título de exemplo, os micados (à esquerda) feitos de varetas de rattan, usados em salas, cartões perfumados (no centro) para a roupa e pequenos espaços e as peças cerâmicas aromatizadas (à direita), especialmente para ambientação de armários e casas. [[Equivalenza, 2020](#)]



Figura 2.2: Exemplos de soluções de ambientação.(Adaptado) [Equivalenza, 2020]

Uma das vias de obter um aroma natural e duradouro é recorrendo aos óleos essenciais. Os óleos essenciais, são produtos naturais, líquidos e aromáticos extraídos de plantas, como o jasmim, a lavanda e a rosa. Podem ser extraídos por destilação mas apresentam rendimentos de extração muito baixos, cerca de 1 %. O baixo rendimento de extração aliado ao facto de que apenas 10 % das plantas contêm óleos essenciais, confere-lhe um carácter de elevada raridade e por isso são substâncias altamente valiosas.[Bruneton, 1999]

Com o intuito de proteger os óleos essenciais das interações indesejáveis com o meio externo recorre-se à microencapsulação. As microcápsulas são partículas formadas pelo núcleo interno, que armazena a substância ativa, envolvida por uma membrana polimérica. Estas partículas podem ser mononucleadas, isto é, têm apenas um núcleo, ou polinucleadas, no caso de possuírem mais do que um núcleo dentro do invólucro.

Dado que, os óleos essenciais são compostos voláteis, instáveis e frágeis, a sua degradação por oxidação, aquecimento ou luz, quando não protegidos por agentes externos, é um aspeto crítico durante a sua utilização. O encapsulamento permite contornar este problema, melhorando a estabilidade dos óleos essenciais, o que potencia a durabilidade do aroma.

### 2.2.1 Métodos de microencapsulação

A encapsulação de fragrâncias consegue alcançar eficiências perto dos 99 %, sem alterar a composição da fragrância.[Stasse et al., 2020]

Tal como abordado na secção 2.2 a microencapsulação é uma tecnologia muito promissora, com a capacidade de isolar no interior de uma membrana polimérica substâncias no estado líquido, sólido ou até gasoso. Esta tecnologia confere proteção do meio externo permitindo um maior controlo da libertação da substância encapsulada, conduzindo a um maior período de vida útil.[Jyothi et al., 2010]

Os métodos de microencapsulação disponíveis atualmente deverão ser escolhidos de acordo com a composição tanto do material encapsulante como do a encapsular. O mecanismo de libertação do material encapsulado e o tamanho das microcápsulas são outros fatores a considerar de acordo com a aplicação. As técnicas de microencapsulação podem dividir-se em, químicas e físicas, sendo que a última é ainda subdividida em físico-mecânicas e físico-químicas. A principal diferença entre estas técnicas está no modo como é feito o aprisionamento do material a encapsular pelo material encapsulante. Na Tabela 2.1 [Moreira, 2014] estão condensados, a título de exemplo, alguns dos processos de microencapsulação possíveis.

Tabela 2.1: Métodos de microencapsulação.

| <b>Tipo de método</b> | <b>Métodos de Microencapsulação</b>                   |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|
| Químicos              | Polimerização Interfacial                             |
|                       | Polimerização In Situ                                 |
| Físico - Mecânicos    | Extrusão Centrífuga                                   |
|                       | Evaporação por Solvente                               |
| Físico - Químicos     | Rápida expansão do fluido Supercrítico<br>Coacervação |

A libertação do princípio ativo envolvido pela membrana ocorre por rutura da parede, provocada pela fricção ou dissolução da parede.[Moreira, 2014]

A libertação do encapsulado por fricção é um mecanismo interessante a explorar para promover a percepção do aroma aquando da abertura da garrafa, com a fricção da mão na cápsula.

## 2.3 Vernizes

Os vernizes são uma mistura de solventes, pigmentos, ligantes e aditivos. Os solventes promovem a diluição do verniz, permitindo alcançar a viscosidade que torne possível a sua aplicação, sendo o veículo volátil do verniz. Já os pigmentos são adicionados para conferir alguma coloração à mistura. Os ligantes são a parte não volátil do verniz e por isso são designados por veículo fixo. Estes têm um papel importante na secagem, isto é, na criação da película de verniz, sendo a sua principal função aglomerar as partículas de pigmentos. Quanto aos aditivos estes são usados com o intuito de conferir características diferenciadoras ao verniz. São exemplos de aditivos, os dispersantes, os antiespumas e os biocidas.[Allen, 2006]

Um verniz consiste assim numa película de acabamento, podendo ser um revestimento transparente, incolor ou com ligeira coloração. Tem a capacidade de conferir proteção da água e sujidade, melhorar a dureza da superfície e ainda criar o efeito de brilho pretendido.

No entanto, os vernizes podem ser de vários tipos de acordo com o efeito final específico que vão criar. Existem os vernizes de fundo/tapaporos e vernizes de cobertura/acabamento. Os vernizes de fundo, são aplicados na primeira de mão da superfície de madeira e deverão ser compatíveis com os vernizes de cobertura, que serão posteriormente aplicados. No grupo de vernizes de acabamento existem variantes, os mais ou menos duros e brilhantes (brilhantes, de meio brilho ou mate).

Nesta dissertação, os vernizes serão usados em madeira, como revestimento das cápsulas.

### 2.3.1 Vernizes de acabamento com aroma

Para a obtenção de um verniz de acabamento com aroma podem incorporar-se fragrâncias na sua formulação. O processo consiste em dissolver a fragrância no verniz diretamente ou após a sua encapsulação.

Se for escolhido o processo de microencapsulação, a libertação da fragrância ocorrerá maioritariamente após fricção da área envernizada permitindo um maior controlo da libertação do aroma.

### 2.3.2 Tintas e vernizes de acabamento com efeito termocrómico

Uma tinta é genericamente constituída por solventes, diluentes, aditivos e água, que fazem parte da matéria volátil e por resinas ou ligantes, pigmentos e cargas, o designado extrato seco.[Nogueira, 2008]

A adição de pigmentos termocrómicos às tintas ou vernizes permite o efeito de mudança de cor com a temperatura.[Souto, 2015] Existem diferentes mecanismos termocrómicos sendo que se destacam, atualmente os cristais líquidos e os corantes leuco.

Os cristais líquidos são substâncias que ao passarem do estado sólido ao líquido apresentam fases intermédias, designadas mesofases. Nas mesofases a substância apresenta propriedades mecânicas típicas dos líquidos e propriedades óticas anisótropicas dos cristais. No caso dos cristais líquidos termotrópicos que exibem fases colestéricas, nessa fase apresentam configuração helicoidal e por efeito do aumento da temperatura a sua organização molecular altera, revelando uma coloração diferente[Figueirinhas et al., 1988][Collings and Goodby, 2019], Figura 2.3. Este tipo de cristais líquidos são usados em alguns termómetros.

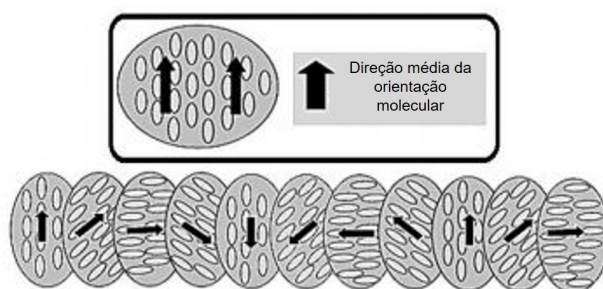


Figura 2.3: Mudança da direcção da orientação molecular nos cristais líquido. [Ajeeb et al., 2017]

Os corantes leuco apresentam dois estados óticamente diferentes, o incolor (leuco) e o corado. São formados por três componentes: o formador de cor, o desenvolvedor de cor e o solvente. A temperaturas inferiores à de transição, o corante está no estado sólido e como tal, o formador de cor e o desenvolvedor estão próximos tendo fortes interações, revelando assim cor. Quando é

atingida a temperatura de fusão, transita para o estado líquido. Aqui as interações fortes são entre o revelador e solvente e como tal dá-se a perda de cor. São usados em cerâmicos e têxteis, por exemplo.[Araújo, 2006][Souto, 2015]

### 2.3.3 Acabamentos termocrómicos standard

Hoje em dia, a indústria dispõe de vários acabamentos termocrómicos que são aplicados em diversos materiais, usados no quotidiano das sociedades. Estas tintas e vernizes são empregues em cerâmicos, por exemplo para canecas que alteram a cor quando se coloca um líquido quente no seu interior, Figura 2.4[Effect, 2020]. Faz-se também a aplicação deste tipo de pigmentos em vidros de janelas, Figura 2.4, para favorecer o conforto térmico e promover a sustentabilidade energética[Glass, 2020].



Figura 2.4: Acabamentos termocrómicos *standard*.

Outro exemplo são os indicadores de estado da bateria de algumas pilhas. Aplica-se uma camada de corante numa tira resistiva, que muda de resistência ao longo do seu comprimento, para indicar o seu aquecimento. A parte do segmento acima da temperatura limite para o corante leuco torna-se colorido, revelando na escala escolhida a quantidade de corrente que a bateria é capaz de fornecer. Outro tipo de aplicações são os brinquedos de banho e discos voadores com indicadores aproximados de temperatura.[Hisour, 2020]

## 2.4 Tintas de impressão

Ao nível das tintas de impressão já foram desenvolvidos alguns produtos tais como, as tintas e vernizes de impressão com fragrâncias microencapsuladas, bastante usadas em campanhas publicitárias, por exemplo com cartões e panfletos perfumados que libertam o aroma por fricção ("*scratch and sniff*"), tal como exemplificado na Figura 2.5. [Products, 2020]

Quanto à temática dos termocrómicos, existem materiais impressos com microcápsulas termocrómicas e fotocrómicas que revelam cores diferentes quando expostos a determinadas condições de temperatura ou luz, respetivamente.[Euraceli, 2020] Os materiais termocrómicos alteram a cor quando atingem a temperatura de transição, característica de cada um. Estes podem ser reversíveis ou irreversíveis, isto é, terem ou não, respetivamente, a capacidade de após mudar de cor uma vez, revelar novamente a cor inicial, se forem sujeitos a uma temperatura diferente da de transição.



Figura 2.5: Exemplo de aplicação da tecnologia *scratch and sniff*. [Products, 2020]

Recorrendo a estes métodos de impressão é possível incluir nas decorações, já feitas na tampografia das cápsulas, aromas e efeitos termocrómicos diferenciadores.

## 2.5 Madeira modificada termicamente

A madeira pode ser sujeita a um tratamento térmico a altas temperaturas, processo que altera as propriedades da madeira, nomeadamente, escurecendo o seu aspeto à medida que é submetida a temperaturas superiores. Esta mudança de cor é obtida por vários métodos, um deles é o processo desenvolvido na Finlândia, designado *Thermowood*, que já se encontra patenteado.

A madeira é um material natural constituído por 40 % a 50 % de celulose, 20 % a 30 % de hemicelulose e de 20 % a 30 % de lenhina, sendo os restantes 3 a 10 % extrativos. Sendo que a cor da madeira depende da composição química específica de cada peça e da sua interação com a luz. [Sikora et al., 2018]

Quando a madeira é submetida a elevadas temperaturas dá-se a degradação da hemicelulose e lenhina resultando na produção de outros componentes tais como, o dióxido de carbono, o ácido acético e água. O grau de degradação dos componentes da madeira e por sua vez a tonalidade final alcançada dependerá da temperatura e duração do tratamento térmico. [Sikora et al., 2018] Quando o tratamento é feito a temperaturas baixas, isto é, na gama 20-150 °C, ocorre essencialmente perda de água e por isso a madeira seca. Temperaturas entre os 180-250 °C, típicas dos tratamentos térmicos, é a faixa onde ocorrem as principais transformações químicas. Quando atingidos os 250 °C iniciará a fase da carbonização da madeira. [Esteves and Pereira, 2009]. A hemicelulose é a primeira coisa a ser afetada, mesmo a baixas temperaturas, ocorre a libertação do ácido acético que por sua vez atuará como catalisador da despolimerização. [Esteves and Pereira, 2009] Da reação catalisada pelo ácido forma-se formaldeído e outros aldeídos. Ao mesmo tempo, a hemicelulose sofre reações de desidratação com a diminuição dos grupos hidroxila. Quando se atingem temperaturas mais elevadas (230 °C) a xilose e manose na madeira diminui e a arabinose e a galactose desaparecem. No esquema da Figura 2.6 podem ver-se as principais transformações químicas que ocorrem com o tratamento térmico. [Esteves and Pereira, 2009]

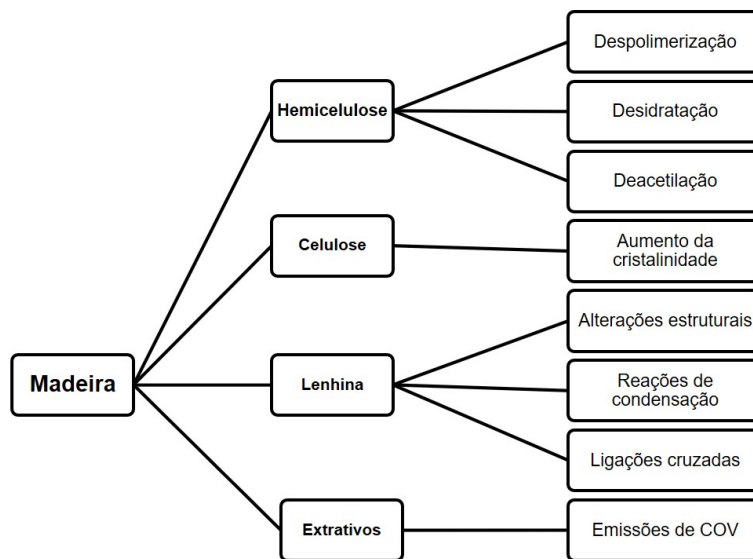


Figura 2.6: Principais transformações químicas que ocorrem na madeira submetida ao tratamento térmico. [Esteves and Pereira, 2009](Adaptado)

Para além da alteração de cor, propriedade de máxima importância para o projeto a desenvolver, este processo conduz a uma maior estabilidade dimensional e durabilidade, melhora as propriedades mecânicas e leva à perda de massa e a transformações químicas. [Esteves and Pereira, 2009]

A madeira é submetida a um tratamento, recorrendo apenas a calor e vapor de água, que habitualmente se divide em 3 fases: Fase 1-Aumento da temperatura e secagem a alta temperatura; Fase 2-Tratamento térmico; Fase 3-Arrefecimento e acondicionamento da humidade, identificadas na Figura 2.7.

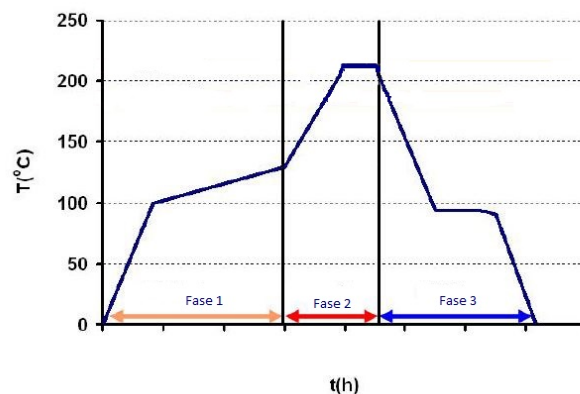


Figura 2.7: Diagrama do processo de tratamento térmico. [Association, 2003](Adaptado)

Observando a Figura 2.7 é possível fazer uma análise criteriosa de cada uma das fases. Na fase 1 a madeira é submetida a uma temperatura de 100 °C e depois de atingido este ponto é feita uma rampa de temperatura por forma a alcançar de uma forma gradual os 130 °C. Aqui a humidade

é reduzida drasticamente até valores próximos de zero. Segue-se a Fase 2 em que se aumenta a temperatura na gama dos 185-230 °C mantendo-se a temperatura no patamar escolhido durante 2 ou 3 horas. Conforme a temperatura do patamar escolhida é maior ou menor obtém-se madeira mais escura ou mais clara, respetivamente. Por fim, a madeira entra na fase final, a 3, em que se baixa a temperatura para 80-90 °C com sistemas de água atomizada de modo a que seja reposto o teor de humidade. [Association, 2003]

O resultado final, tal como já foi referido, é uma madeira com uma tonalidade mais escura como se vê no exemplo da Figura 2.8 para o caso de madeira de carvalho.



Figura 2.8: Tratamento térmico em madeira do tipo carvalho. [Sikora et al., 2018] (Adaptado)

Em suma, para além da alteração de cor outras propriedades sofrem alteração. A dureza e durabilidade biológica e resistência aos insetos bem como a estabilidade dimensional aumentam com o tratamento. Por outro lado, a densidade, humidade, condutividade térmica e as emissões gasosas são parâmetros que sofrem uma diminuição. [Association, 2003]

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Avaliação dos materiais cerâmicos com fragrâncias impregnadas

Para esta etapa foi necessário selecionar um tipo de cerâmico disponível no catálogo dos fornecedores contactados. Fizeram parte da lista os seguintes cerâmicos: faiança, grés, porcelana, zircónia, alumina, esteatite e terracota, Anexo B. Escolheu-se para o estudo medalhas de cerâmica porosa do tipo grés, de dois fornecedores diferentes. As medalhas produzidas pelo fornecedor A, de acordo com as informações do próprio, têm uma capacidade de absorção de 1 a 30 % de líquidos. Este primeiro tipo de medalhas cerâmicas é composta por 25-50 % de caulino, 25-50 % de argila caulinítica, 5-25 % de talco e 5-15 % de caulino calcinado. Estas medalhas de cerâmica branca, têm um diâmetro de  $37,6 \pm 0,2$  mm, altura  $3,9 \pm 0,2$  mm e massa  $7,7 \pm 0,2$  g. Quanto às medalhas do fornecedor B, estas têm  $6,0 \pm 0,1$  g de massa,  $37,6 \pm 0,1$  mm de diâmetro e de altura  $3,6 \pm 0,2$  mm e não é conhecida a sua composição embora o fornecedor tenha indicado que será semelhante à cerâmica do tipo A. Com o intuito de estudar a influência da área porosa na perda de fragrância retida na medalha foram produzidas medalhas do tipo A com 100, 50, 75 e 0 % de área superficial vidrada.

Para os testes experimentais foi escolhida uma fragrância que obteve resultados positivos num estudo realizado anteriormente na ATS. [Silva, 2019] De acordo com esse estudo, a fragrância com aroma a chocolate conduziu a uma boa intensidade e agradabilidade do aroma para uma fração mássica de fragrância de 50 %, usando como solvente a triacetina (Nº CAS 102-76-1) e um tempo de imersão de 5 horas.

#### 3.1.2 Vernizes com incorporação de fragrâncias

Durante a realização deste projeto foi contactada uma empresa que forneceu microcápsulas com aroma a mentol. De acordo com as informações disponibilizadas pelo fornecedor as microcápsulas têm pH entre 5,5 e 7,5, tamanho compreendido entre os 5-20 microns, 21 % de matéria ativa e aspeto leitoso. As microcápsulas foram incorporadas num verniz monocomponente aquoso num sistema uretano/acrílico (PUD-ACR) com massa volúmica  $1,040 \text{ g mL}^{-1}$ , juntamente com um reticulante compatível, à base de polietilenimina com massa volúmica  $1,100 \text{ g mL}^{-1}$ . O verniz

com as microcápsulas incorporadas foi aplicado como acabamento final de cápsulas de madeira faia.

### 3.1.3 Cápsulas de madeira com acabamento termocrômico

Pretende-se obter cápsulas de madeira que alterem a cor com a temperatura, para isso, foram avaliadas cápsulas com verniz de acabamento termocrômico aplicado pelo fornecedor. O fornecedor apresentou três efeitos diferentes deste verniz. Cápsulas que transitam de cor a temperaturas elevadas, ao toque humano e a temperaturas baixas. De acordo com o fornecedor, em todos os vernizes parte da sua formulação é constituída por corantes do tipo leuco.

### 3.1.4 Cápsulas de madeira termicamente modificada

Com o intuito de conseguir diferentes cores em cápsulas de madeira, sem a necessidade de recorrer a tintas ou vernizes, estudou-se a possibilidade de usar madeira termicamente modificada. Para isso, usaram-se cápsulas de madeira ainda sem acabamento do tipo faia, bétula, carvalho, nogueira americana e nogueira europeia. Na madeira do tipo bétula e faia foram também efetuados testes em bastão redondo e quadrado, Figura 3.1 por forma a testar o tratamento em todas as fases do processo de produção de cápsulas.



Figura 3.1: (a) Bastões redondo e quadrado; (b) Exemplo de cápsulas de madeira.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Impregnação das fragrâncias nas medalhas cerâmicas

Tendo em conta a otimização feita no estudo anterior [Silva, 2019], preparou-se uma solução com fração mássica de 50 % de fragrância com aroma a chocolate diluída em triacetina.

Os vários tipos de medalhas cerâmicas foram imersos na solução descrita anteriormente durante 5 horas, tempo determinado como ótimo no estudo anterior.

### 1. Estudo da influência do tipo de fornecedor

Foram testadas medalhas do mesmo tipo de cerâmica (grés) provenientes de dois fornecedores diferentes (A e B) com 100 % de área porosa disponível.

As medalhas foram pesadas e posteriormente colocaram-se na solução com a fragrância de chocolate. Decorridas 5 horas retiraram-se as medalhas e o excesso de solução que se acumulou à superfície foi removido com papel absorvente. Aqui as medalhas foram novamente pesadas.

As medalhas foram depois colocadas no interior de cápsulas de madeira faia, com o acabamento pretendido para este tipo de aplicação, Figura 3.2. Desta forma, foi possível estudar a fração mássica de fragrância retida nas condições reais em que se pretende utilizar as medalhas. Para o teste da influência da matéria prima foi feita a avaliação das medalhas sem estarem em cápsula.



Figura 3.2: Cápsula de madeira faia para colocar as medalhas cerâmicas.

Voltaram-se a pesar todas as medalhas após 24 horas e 48 horas de exposição ao ar. Mantiveram-se as pesagens diárias até aos 65 dias de exposição ao ar. Antes da imersão e imediatamente após foi também avaliada a cor. A alteração de cor continuou a ser monitorizada até aos 3 dias de exposição ao ar.

As medalhas foram pesadas numa balança analítica com um erro de 0,0001 g.

#### (a) Avaliação de alteração de massa nas medalhas

Tendo a fração mássica de fragrância, o solvente e o tempo de imersão estrategicamente selecionados, mediu-se a fração mássica absorvida pela cerâmica imediatamente após as 5 horas de imersão, Equação 3.1 e com a contínua exposição ao ar, fração mássica retida. Esta fração mássica de solução retida, em %, é avaliada ao longo do tempo de exposição ao ar, recorrendo à Equação 3.2.

$$x_a = \frac{m_{r5} - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

,onde  $x_a$  é a fração mássica de fragrância absorvida após atingido o tempo de imersão ótimo (5 horas),  $m_{r5}$  é a massa retida imediatamente após atingido o tempo de imersão ótimo (5 horas) e  $m_0$  é a massa inicial da cerâmica.

$$x_r = \frac{m_{rt} - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.2)$$

,onde  $x_r$  é a fração mássica de fragrância retida ao longo do tempo de exposição da medalha ao ar,  $t$ ,  $m_{rt}$  representa a massa retida ao longo do tempo de exposição da medalha ao ar e  $m_0$  é a massa

inicial da cerâmica.

### (b) Avaliação sensorial das medalhas cerâmicas

Por forma a ter uma noção aproximada da relação dos resultados da perda de massa de fragância ao longo do tempo com a percepção do aroma sentido fez-se uma análise sensorial semanalmente após 12 dias de exposição ao ar. O aroma foi avaliado em termos de agradabilidade e intensidade de acordo com a escala da Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Escala para avaliação do nível de intensidade e agradabilidade dos revestimento aplicado.

| Nível de intensidade | Descrição               | Nível de agradabilidade | Descrição                  |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                    | Odor não perceptível    | D                       | Odor muito desagradável    |
| 1                    | Odor pouco perceptível  | C                       | Odor um pouco desagradável |
| 2                    | Odor perceptível.       | B                       | Odor agradável             |
| 3                    | Odor muito perceptível. | A                       | Odor muito agradável       |

### (c) Avaliação de alterações de cor

Avaliaram-se possíveis alterações visuais de cor de acordo com a escala de cores *Pantone* representada na Figura 3.3 [Pantone, 2020].

|                        |                        |                       |                       |                        |
|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Caramel Corn 2160-10   | Coppertone 2161-10     | Autumn Bronze 2162-10 | Log Cabin 2163-10     | Saddle Brown 2164-10   |
| Tumeric 2160-20        | Tawny 2161-20          | Desert Camel 2162-20  | Pony Brown 2163-20    | Marsh Brown 2164-20    |
| Maple Sugar 2160-30    | Dark Mustard 2161-30   | Warm Tan 2162-30      | Penny 2163-30         | Rich Clay Brown 2164-3 |
| Roasted Sesame Seed 21 | Acorn Yellow 2161-40   | Peanut Shell 2162-40  | Metallic Gold 2163-40 | Serengeti Sand 2164-40 |
| Oklahoma Wheat 2160-50 | Yellow Squash 2161-50  | Arizona Tan 2162-50   | Burlap 2163-50        | Saint Martin Sand 2164 |
| Kansas Grain 2160-60   | Kahlua And Cream 2161- | Mystic Beige 2162-60  | Latte 2163-60         | Soft Satin 2164-60     |
| Sugar Cookie 2160-70   | Woodland Snow 2161-70  | October Sky 2162-70   | Winter Sky 2163-70    | Candle White 2164-70   |

Figura 3.3: Escala de cores *Pantone* [Pantone, 2020].

## 2.Avaliação da influência da área disponível para absorção

Mantendo a fração mássica de 50 % de fragância, a triacetina como solvente e 5 horas para o tempo de imersão, fez-se o estudo da influência da área porosa disponível para a perda de fragância retida na medalha. Utilizaram-se medalhas com 100, 75, 50 e 0 % de área superficial vidrada. Para esta análise repetiram-se os procedimentos descritos para a avaliação da influência do tipo de fornecedor: (a) Avaliação de alteração de massa nas medalhas; (b) Avaliação sensorial das medalhas cerâmicas; (c) Avaliação de alterações de cor.

### **3. Avaliação da influência da colocação de uma película protetora**

Em medalhas sem área vidrada foi colocada uma película adesiva protetora após 24 horas de exposição ao ar para perceber o efeito da colocação de uma barreira à perda de fragrância. Mais uma vez repetiram-se os procedimentos descritos para a avaliação da influência do tipo de fornecedor: (a) Avaliação de alteração de massa nas medalhas; (b) Avaliação sensorial das medalhas cerâmicas; (c) Avaliação de alterações de cor.

#### **3.2.2 Vernizes com incorporação de microcápsulas**

As microcápsulas com aroma a mentol foram adicionadas cuidadosamente, com agitação manual moderada, devido à fragilidade das suas paredes, a um verniz de acabamento de base aquosa (PUD-ACR) juntamente com um reticulante. O primeiro passo é determinar a quantidade ideal de microcápsulas a adicionar, ao verniz selecionado, por forma a não comprometer a qualidade do revestimento e produzir o aroma desejável a mentol. Após aprimorada a fração mássica de microcápsulas é preciso testar o acabamento obtido através do teste de resistência química ao álcool, bem como uma análise visual para verificar possíveis falhas no brilho ou rugosidades no acabamento. Também é necessária uma avaliação do odor, nomeadamente, agradabilidade e intensidade do aroma.

##### **(a) Otimização da fração mássica de microcápsulas presente nos vernizes**

Começou-se por determinar a fração mássica de microcápsulas a adicionar ao verniz escolhido. Tendo em conta a indicação do fornecedor de que no máximo deveria ser adicionada uma fração mássica de microcápsulas de 25 %, optou-se por estudar três percentagens diferentes: 5, 10 e 25 %.

Para garantir a aplicação de uma quantidade de solução uniforme e constante em todos os ensaios fez-se a aplicação em placas de madeira do tipo faia, previamente seladas com um primário, recorrendo a um aplicador de 500 microns, do tipo do identificado na Figura 3.4.



Figura 3.4: Modelo do aplicador usado para aplicar os revestimentos nas placas de madeira.

Em cada placa foram aplicados dois filmes, lado a lado, para testar ao fim de 24 horas e 7 dias de estabilização, Figura 3.5. Para além das soluções com as frações mássicas de microcápsulas escolhidas aplicaram-se também filmes contendo apenas verniz e reticulante.



Figura 3.5: Placa de madeira com filmes de solução, com 5 % de microcápsulas, aplicados.

Ao fim de 24 horas e 7 dias de exposição ao ar friccionaram-se os filmes e avaliou-se a intensidade e agradabilidade do odor, de acordo com a escala da Tabela 3.1, bem como o número de fricções necessárias para se perder o aroma a mentol. Este teste foi realizado por duas pessoas diferentes que friccionaram as placas de forma normalizada e uniforme.

Fez-se também o teste de resistência química ao álcool que consiste em depositar uma gota de uma solução, contendo solução com 50 % etanol (96 % V/V) e 3 % ácido acético, tapando-a com um vidro de relógio durante 1 hora, Figura 3.6. Findado este tempo, retira-se o excedente com papel absorvente e deixa-se secar ao ar 24 horas. Após 24 horas avalia-se a superfície testada usando a seguinte escala:

**Escala de avaliação de brilho:**

- 3-Sem alteração;
- 2- Alterações no brilho visíveis só em certos ângulos;
- 1-Pequenas alterações no brilho;
- 0-Perda total de brilho.

**Escala de avaliação de cor:**

- 3-Sem alteração;
- 2- Alterações na cor visíveis só em certos ângulos;
- 1-Pequenas alterações na cor;
- 0-Mudança de cor ou elevada perda.



Figura 3.6: Ilustração do teste de resistência química ao álcool nos filmes.

A fração mássica escolhida como ótima é a que conduz a melhores resultados na durabilidade do aroma, avaliada pelo número de fricções, na agradabilidade e intensidade do aroma e no teste

de resistência química ao álcool, cumulativamente.

#### **(b) Aplicação do verniz com aroma em cápsulas de madeira**

Determinada a fração mássica ótima fez-se a aplicação do verniz, com as microcápsulas incorporadas, em cápsulas de madeira do tipo faia. Aplicou-se o verniz em cápsulas com o formato puxador e em cápsulas planas, estas últimas para facilitar a realização do teste de resistência química ao álcool, à semelhança do procedimento adotado nas placas de madeira.

Os revestimentos foram aplicados, nas cápsulas, recorrendo a uma pistola de ar na Biocape. Foi também aplicada uma solução só contendo verniz e reticulante de forma a facilitar a percepção da influência da adição das microcápsulas na cor e na resistência do revestimento. Fez-se ainda a análise do número de fricções necessárias para perder o aroma e dos resultados do teste de resistência ao álcool após 24 horas e 7 dias da aplicação do verniz. Comparou-se a resistência química ao álcool com duas referências, consideradas pela ATS como modelo do que se pretende atingir, bem como com os resultados do verniz sem as microcápsulas. Os resultados dessas referências padrão encontram-se no Anexo C.

### **3.2.3 Caracterização de cápsulas com vernizes termocrómicos**

Para a determinação da temperatura de ativação dos vernizes termocrómicos, foram fornecidas amostras de cápsulas de madeira com os vernizes aplicados pelo fornecedor de três tipos diferentes, os que transitam de cor a temperaturas elevadas, os a temperaturas frias e os ao toque. Para validar as temperaturas de ativação indicadas pelos fornecedores efetuaram-se rampas de temperatura com as amostras disponibilizadas. Para isso, colocaram-se as cápsulas numa câmara climática com 30 % de humidade fazendo uma alteração de temperatura de 20 em 20 minutos, após estabilização inicial. A temperatura inicialmente ajustada foi 20 °C e de 20 em 20 minutos aumentaram-se 2 °C até se atingir os 50 °C, no caso dos materiais com transição a quente e ao toque. Para os vernizes a frio a rampa de temperatura iniciou a 20 °C e desceu-se gradualmente a temperatura até alcançar os 3 °C.

Após a mudança de cor avaliou-se a capacidade de reversibilidade dos vernizes. Para isso, em cada um dos vernizes após atingida a sua temperatura de transição colocaram-se as cápsulas novamente às condições iniciais.

Uma das aplicações de maior interesse para a ATS é a mudança de cor aquando do toque da mão na cápsula. Deste modo, para as cápsulas de transição ao toque deixaram-se as cápsulas a 20 °C e 30 % de humidade até estabilizarem a cor e colocou-se a mão sobre a cápsula durante 30 segundos para testar a capacidade de alterar a cor ao toque. No caso dos vernizes de transição a frio fez-se este teste com as cápsulas inicialmente à temperatura de ativação (4 °C). Estes testes foram realizados com 2 pessoas diferentes.

### 3.2.4 Cápsulas de madeira termicamente modificada

Todas as peças de madeira foram sujeitas ao mesmo tipo de processo de tratamento térmico, embora com temperaturas de tratamento diferentes. Antes de cada ensaio foi feito o controlo dimensional e do peso da madeira, colocando-se posteriormente na estufa a 100 °C com um tempo de estabilização de 30 minutos. Estabilizada a temperatura avançou-se para a rampa de temperatura até aos 130 °C. A temperatura foi sendo progressivamente aumentada 10 °C de 15 em 15 minutos deixando-se a madeira durante 30 minutos quando atingidos os 130 °C. Está assim terminada a primeira fase, secagem da madeira. A partir deste ponto entramos na fase 2, tratamento térmico, aqui é escolhido o patamar em que se pretende fazer o tratamento. Neste estudo, para obter três tonalidades de madeira diferentes optou-se por fazer ensaios diferentes, deixando madeira 1 hora a uma temperatura de tratamento diferente em cada ensaio (185, 200, 230 °C). À medida que se escolhem temperaturas de tratamento mais elevadas a tonalidade da madeira no final do processo é progressivamente mais escura. Por fim, a madeira é submetida à fase 3, em que se faz o arrefecimento da madeira, colocando-a a 80 °C, durante 1 hora. Com o tratamento térmico, adaptado, a altas temperaturas, o teor de água da madeira reduz drasticamente. Para colmatar este problema colocou-se a madeira no super-rosa, equipamento industrial situado na Amorim Cork, a operar a 19 °C com 97 % de humidade durante 6 horas. Todo o processo, anteriormente descrito, deveria ser feito na ausência de oxigénio por forma a evitar alterações dimensionais e o perigo de carbonização mas não foi possível. Aqui pretende-se apenas uma simulação do processo, sendo que posteriormente o tratamento irá ser feito em processo industrial em condições controladas.

Para além do acompanhamento de alterações dimensionais e da perda de peso essencialmente por redução de humidade após o tratamento térmico testaram-se também alterações das propriedades morfológicas e foi feita a quantificação de cor das peças de madeira. Em colaboração com um laboratório do Departamento de Engenharia de Madeiras, no Instituto Politécnico de Viseu, determinou-se a rugosidade de cada um dos provetes. Estes testes foram feitos para madeira do tipo faia e bétula.

A primeira etapa para todos os testes foi a preparação dos provetes, a partir de bastões quadrados. Os bastões passaram primeiro pela garlopa, Figura 3.7, (a) que desbastou duas faces e depois pela desgrossadeira, Figura 3.7 (b), que nivelou e retirou a espessura necessária para chegar às dimensões desejadas. Por fim cortaram-se as peças de madeira numa serra de braço radial, Figura 3.7 (c).



Figura 3.7: (a) Garlopa; (b) Desgrossadeira; (c) Serra de braço radial.

**(a) Rugosidade**

A rugosidade da superfície foi determinada recorrendo a um aparelho de medição denominado rugosímetro, Figura 3.8. Foi medida a rugosidade em  $\mu\text{m}$  nas quatro faces laterais de cada provete.



Figura 3.8: Rugosímetro usado no ensaio.

Para quantificar o estado da superfície usaram-se dois parâmetros:

-Rugosidade média aritmética  $R_a$ , dada pela Equação 3.3 que representa a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas  $z(x)$  no comprimento  $l_r$  (ISO 4287), Figura 3.9. [Almacinha and Simões, 2016]

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int z(x) dx \quad (3.3)$$

,onde  $R_a$ , em  $\mu\text{m}$ , é a rugosidade média aritmética,  $l_r$  é o comprimento de base, em m e  $z_x$  os valores das ordenadas.

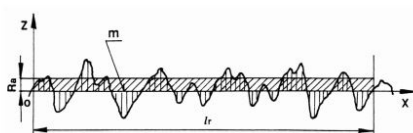


Figura 3.9: Rugosidade média aritmética.

-Rugosidade média máxima,  $R_z$ , dada pela Equação 3.4, representa a média das alturas máximas em cinco comprimentos base consecutivos. [Almacinha and Simões, 2016]

$$R_z = \frac{1}{5} (z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5) \quad (3.4)$$

,onde  $R_z$ , em  $\mu\text{m}$ , é a rugosidade média máxima e  $z_1$  a  $z_5$  as alturas máximas em 5 comprimentos base consecutivos, em m.

**(b) Análise da modificação da cor**

Fez-se uma análise visual da cor de cada um dos provetes tratados recorrendo novamente à escala *Pantone*.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Medalhas cerâmicas com fragrâncias impregnadas

#### 4.1.1 Influência da qualidade da matéria prima

Às medalhas de cerâmica branca de cada fornecedor mediu-se o diâmetro e a espessura antes e imediatamente após imersão. Nas medalhas do tipo A verificou-se um aumento no diâmetro após imersão de 0,01 mm e de 0,06 mm na espessura. No tipo B o aumento foi de 0,02 e 0,03 mm, em média, no diâmetro e na espessura, respectivamente. Esta variação não é significativa não afetando o seu encaixe nas cápsulas.

Quanto à fração mássica de fragrância absorvida pelas medalhas, dada pela equação 3.1, esta foi de cerca de 26 % para o fornecedor A e 20 % para o B. Há assim uma diferença de 6 % na capacidade de absorção das cerâmicas dos fornecedores em estudo, o que poderá ser um indicativo de que a cerâmica A terá maior porosidade. A fragrância de chocolate provocou alteração de cor nos dois tipos de cerâmica, sendo que no fornecedor A se obteve uma coloração mais escura. Nas Figuras 4.1 e 4.2, encontra-se a cor das medalhas A e B, antes e após a imersão na fragrância de chocolate, por forma a ilustrar a alteração de cor sofrida.

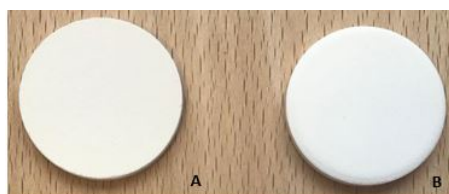


Figura 4.1: Aspecto inicial das medalhas cerâmicas do tipo A e B.

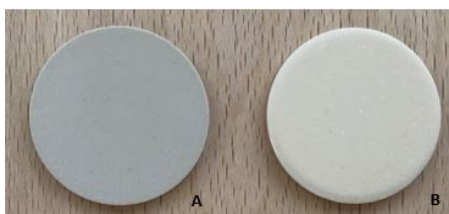


Figura 4.2: Aspecto das medalhas cerâmicas do tipo A e B após a sua imersão na solução de fragrância de chocolate.

Analisando a Figura 4.1 e 4.2 verifica-se que no caso do fornecedor A a alteração de cor foi muito mais visível que no B. Isto poderá ser uma desvantagem pois a alteração de cor é um aspeto crítico para o *design* final pretendido. Na Tabela 4.1 encontra-se a avaliação dada à alteração de cor sofrida pelas medalhas de acordo com a escala *Pantone*. A análise foi feita apenas até aos 3 dias de exposição ao ar pois não se verificaram alterações de cor, decorrido esse tempo.

Tabela 4.1: Cor das medalhas cerâmicas ao longo do tempo de exposição ao ar.

| Cerâmica | Dias de exposição ao ar |         |         |
|----------|-------------------------|---------|---------|
|          | 1                       | 2       | 3       |
| A        | 2262-60                 | 2162-60 | 2162-60 |
| B        | 2160-70                 | 2160-70 | 2160-70 |

Quanto à fração mássica de solução de fragrância retida ao longo tempo de exposição ao ar verifica-se que, tal como esperado, as medalhas A, as que absorveram maior fração mássica, apresentaram ao longo dos dias uma fração mássica de fragrância retida superior ao fornecedor B, tal como demonstrado na representação gráfica da Figura 4.3.

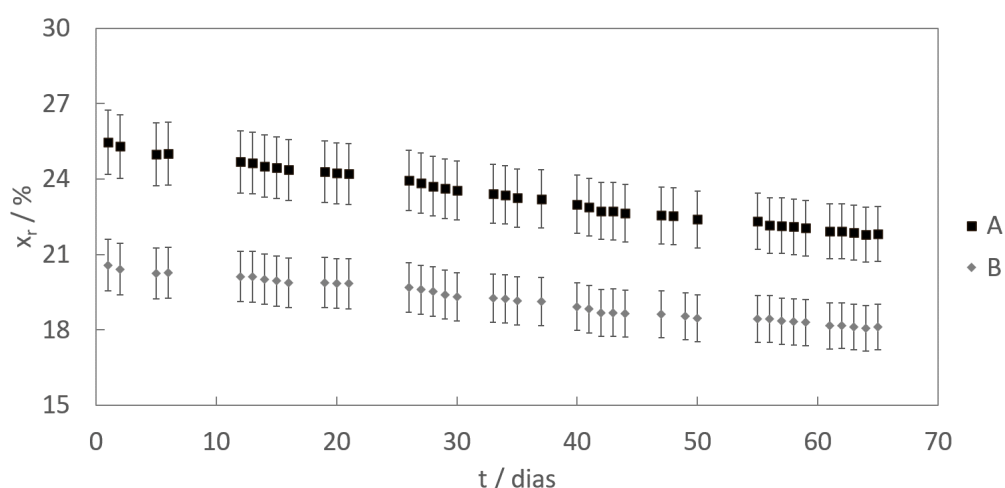


Figura 4.3: Fração mássica de fragrância retida nas medalhas cerâmicas do tipo A e B ao longo de 65 dias de exposição ao ar.

Os resultados experimentais obtidos para a fração mássica retida vão ao encontro das conclusões retiradas da análise sensorial efetuada ao longo do tempo. Após 65 dias de exposição ao ar a cerâmica A ainda tinha um aroma intenso enquanto que, a B já apresentava um aroma pouco intenso embora agradável. Os resultados da avaliação sensorial efetuada encontra-se na Tabela B.2 do Anexo B. Comparando a massa total de fragrância perdida durante o ensaio verifica-se, de acordo com a Figura 4.4, que a cerâmica A perdeu aproximadamente mais 1 % de fragrância. Este estudo foi feito sem a inserção das medalhas cerâmicas nas cápsulas de madeira.

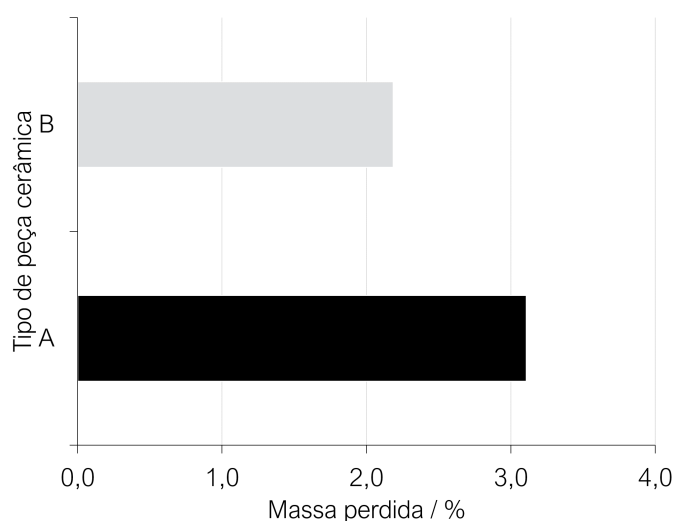


Figura 4.4: Massa total de fragrância perdida ao fim de 65 dias de exposição ao ar.

#### 4.1.2 Efeito da área porosa disponível para absorção

Nesta etapa, usaram-se medalhas do mesmo tipo de fornecedor (A) mas com áreas superficiais vidradas diferentes. Por isso, embora a cerâmica seja igual a área porosa disponível para absorção tem influência na tonalidade de cor provocada pela imersão na solução de chocolate. Na Figura 4.5, é visível a alteração de cor resultante em função da área porosa disponível para absorção.

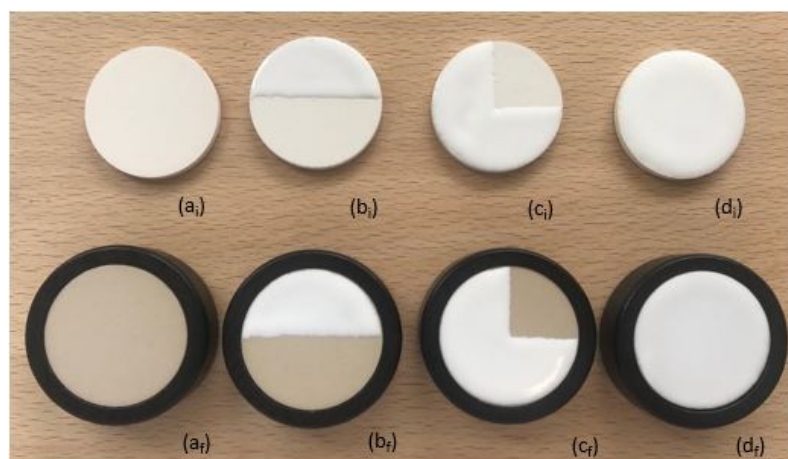


Figura 4.5: (a) Medalha cerâmica com 0 % de área vidrada antes da imersão (i) e depois (f); (b) Medalha cerâmica com 50 % de área vidrada antes da imersão (i) e depois (f); (c) Medalha cerâmica com 75 % de área vidrada antes da imersão (i) e depois (f); (d) Medalha cerâmica com 100 % de área vidrada antes da imersão (i) e depois (f).

Apenas por análise visual verifica-se que a medalha com 75 % de área vidrada é a que apresentou uma tonalidade mais escura após a imersão. Isto poderá ser explicado pela maior concentração

de fragrância numa menor área de volume de poros disponíveis para absorção. Quanto à zona vidrada, não se verificam alterações de cor ou brilho que sejam visíveis a olho nu. A cor foi avaliada segundo a escala *Pantone* encontrando-se os resultados na Tabela 4.2. O estudo foi feito apenas até aos 3 dias de exposição ao ar pois não se verificaram alterações de cor durante este tempo.

Tabela 4.2: Cor das medalhas cerâmicas ao longo do tempo de exposição ao ar.

| Cerâmica             | Dias de exposição ao ar |         |         |
|----------------------|-------------------------|---------|---------|
|                      | 1                       | 2       | 3       |
| <b>100 % vidrada</b> | -                       | -       | -       |
| <b>75 % vidrada</b>  | 2162-50                 | 2162-50 | 2162-50 |
| <b>50 % vidrada</b>  | 2162-60                 | 2162-60 | 2162-60 |
| <b>0 % vidrada</b>   | 2162-60                 | 2162-60 | 2162-60 |

Foi também calculada a fração mássica absorvida, sendo 27 % para as medalhas com 0 % de área vidrada, 25 % para as medalhas com 50 % de área vidrada e 22 % no caso das com 75 e 100 % de área vidrada. Verifica-se assim, tal como esperado, que quanto maior a área disponível para absorção, isto é, menor % de área vidrada, maior é a fração mássica de fragrância absorvida. O ensaio foi realizado colocando as medalhas sempre no interior de cápsulas de madeira, aferindo-se a fração mássica de fragrância retida ao longo do tempo de exposição ao ar, os resultados encontram-se no gráfico da Figura 4.6.

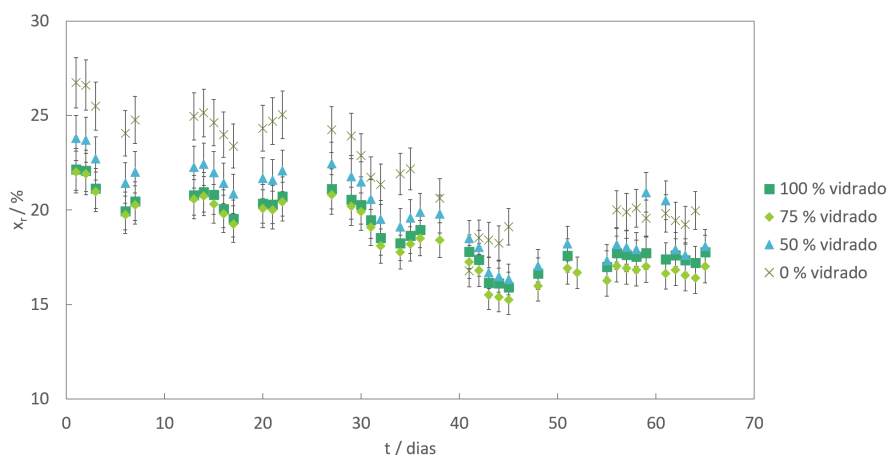


Figura 4.6: Representação gráfica da fração mássica de fragrância retida ao longo do tempo de exposição ao ar para as diferentes % de área vidrada estudadas.

Analisando a Figura 4.6, verifica-se que as medalhas sem área vidrada absorvem maior quantidade de fragrância devido à maior porosidade. À medida que se reduz a porosidade do topo da medalha, com o aumento da % vidrada, logicamente a fração retida diminui. Quanto às medalhas com área superficial 100 %, 75 % e 50 % vidrada não se verifica uma alteração significativa, entre

elas, quer na fração mássica retida quer no aroma percebido ao longo do tempo. O efeito pouco notório na capacidade de absorção é explicado pelo facto de toda a medalha ser imersa na solução. Esta conclusão é de suma importância pois indica que é possível decorar toda a área superficial da cerâmica sem comprometer profundamente o aroma da peça.

Seria de esperar verificar que ao longo do tempo de exposição ao ar ocorresse sempre uma diminuição na fração mássica de fragrância retida. No entanto, é notória uma flutuação nos pontos experimentais que poderá ser explicada pela alteração de humidade da madeira uma vez que as cápsulas não estiveram em condições de humidade e temperatura controladas. Para provar este ponto monitorizou-se, durante aproximadamente 30 dias, a massa de medalhas cerâmicas sem fragrância, Figura 4.7 e do sistema cápsula mais medalha também sem fragrância, Figura 4.8

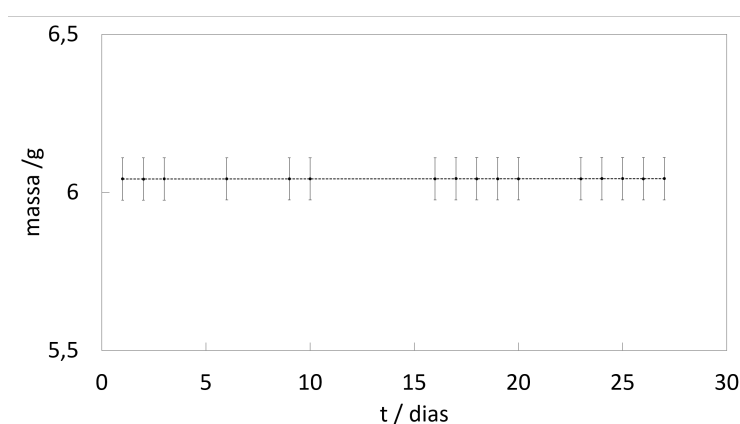


Figura 4.7: Representação gráfica da massa da medalha cerâmica sem fragrância ao longo de 30 dias de exposição ao ar.

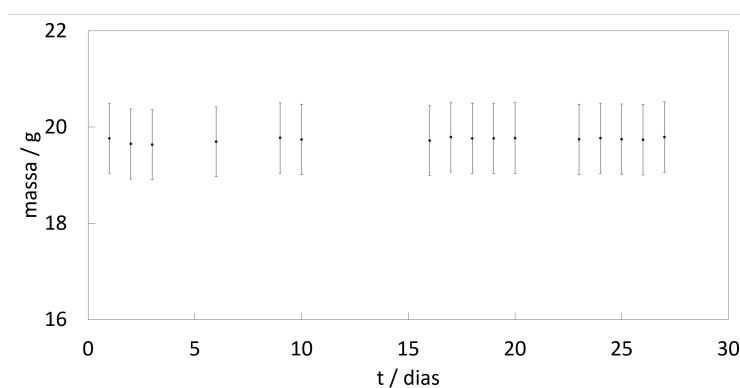


Figura 4.8: Representação gráfica da massa do sistema cápsula mais medalha sem fragrância ao longo de 30 dias de exposição ao ar.

Analisando as Figuras 4.7 e 4.8 é possível ter a certeza que a flutuação nos pontos experimentais se deve à variação de massa sofrida pela cápsula de madeira em condições de temperatura e humidade não controladas. Já não foi possível repetir todo o ensaio por falta de tempo e de matéria-prima.

Comparando a % mássica de fragrância no final do ensaio para cada um dos tipos de cerâmica, Figura 4.9, é possível avaliar a influência da porosidade na massa de fragrância perdida e deste modo extrapolar para a percepção do aroma.

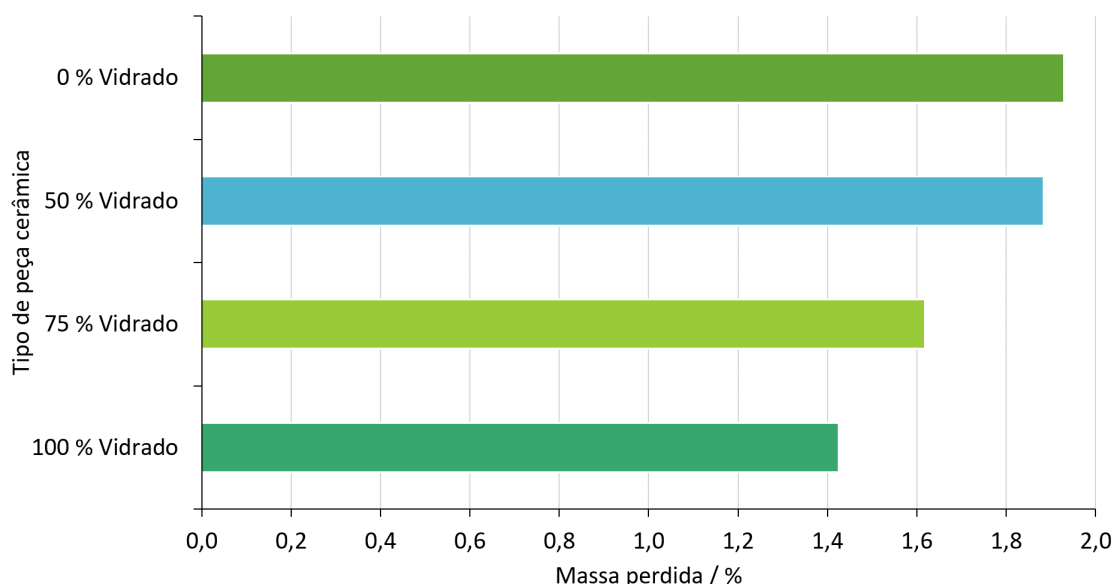


Figura 4.9: Massa perdida em % ao fim de 65 dias de exposição ao ar.

Verifica-se, pela Figura 4.9, que a área vidrada não tem um efeito muito significativo na perda de massa de fragrância, uma vez que a % mássica é muito semelhante comparando os diferentes tipos de peças cerâmicas. Apesar da área vidrada, diminuir um pouco a absorção de fragrância no processo inicial, a fragrância difunde-se no interior dos poros. No processo de perda de massa de fragrância, a área vidrada acaba por impedir que essa saída seja maior, funcionando como uma proteção.

#### 4.1.3 Efeito da colocação de uma película protetora

Em medalhas sem área vidrada foi colocada uma película adesiva protetora após 24 horas de exposição ao ar por forma a que o aroma não permanecesse demasiado concentrado e pouco agradável. Aqui a alteração de cor foi idêntica à obtida no ensaio da avaliação da influência da área porosa disponível para absorção, por se tratarem de medalhas exatamente do mesmo tipo e a solução ser a mesma. Quanto ao aroma não foi feita uma análise sensorial pois as medalhas estavam em cápsula com a película colocada. Fez-se no entanto, o acompanhamento da fração mássica de fragrância retida ao longo do tempo de exposição ao ar sem retirar a película e comparou-se com cápsulas com medalha com 0 % de área vidrada, Figura 4.10.

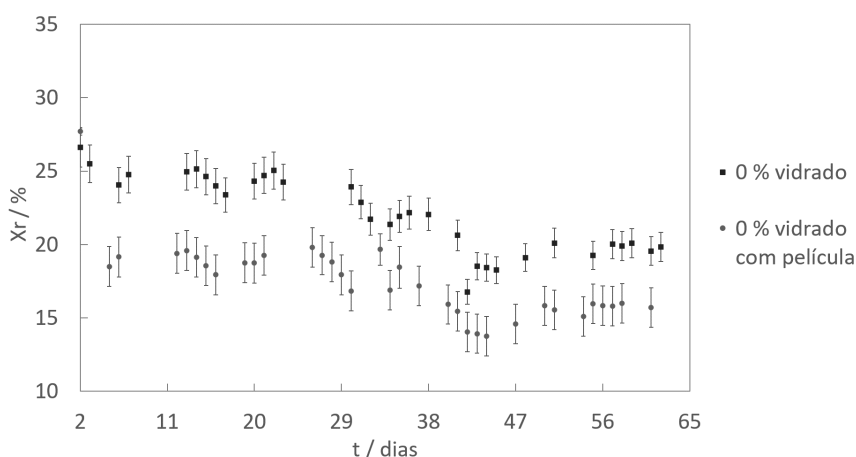


Figura 4.10: Fração mássica de fragrância perdida em cápsulas de madeira com medalhas onde foi colocada uma película protetora, ao fim de 65 dias de exposição ao ar.

Na Figura 4.11, encontra-se a representação gráfica da massa total de fragrância perdida ao fim de 65 dias de exposição ao ar para medalhas 0 % vidradas com e sem película.

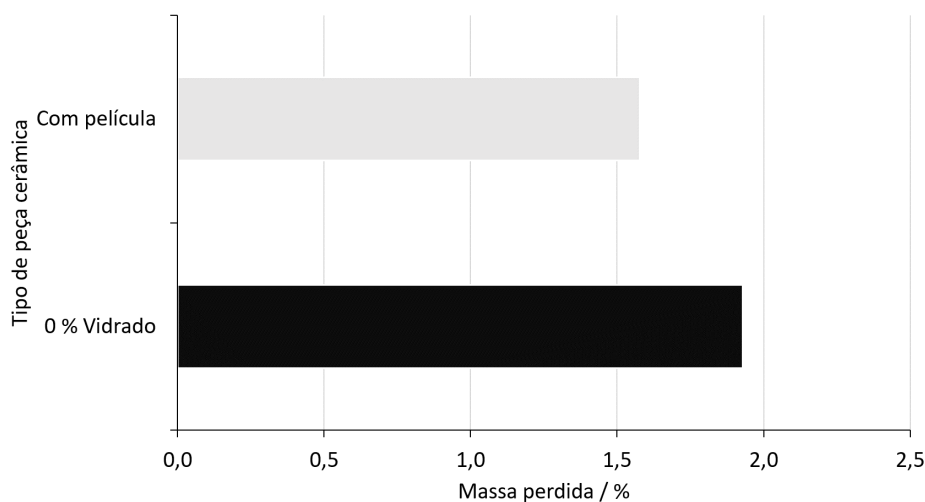


Figura 4.11: Massa total de fragrância perdida ao fim de 65 dias de exposição ao ar.

Através da Figura 4.10 e 4.11 é possível ter uma melhor percepção do efeito da colocação de uma película protetora na medalha cerâmica. Verifica-se que com a película há uma redução de aproximadamente 0,4 % de massa total de fragrância perdida.

#### 4.1.4 Ficha de Produto

Com a caracterização do produto pretendido fez-se a construção da respetiva ficha de produto para disponibilizar à equipa comercial, Figura 4.12.

# Sense Tops

## AMORIM TOP SERIES

Ficha de Produto  
Julho 2020

Cápsula de madeira com medalha cerâmica perfumada disponível em diversos aromas. Possibilidade de decoração da área total da medalha.

**MINT | PINA COLADA | STAR ANISE | IRISH CREAM**



**PERSONALIZAÇÃO DA CERÂMICA  
HANDPAINTED.**

**AMORIM TOP SERIES, S.A.**  
R. Central da Vergada 1055, 4505-006 Argoncilhe

Figura 4.12: Ficha de produto para as cápsulas de madeira com aroma.

## 4.2 Vernizes com incorporação de microcápsulas

### 4.2.1 Otimização da formulação

Por forma a obter uma formulação com os vários parâmetros otimizados fez-se a avaliação do aroma com duas pessoas diferentes, decorridas 24 horas e 7 dias de estabilização dos filmes aplicados nas placas de madeira, que conduziu aos resultados que se encontram na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados da avaliação do aroma nas placas de madeira. A percentagem na identificação da formulação refere-se à percentagem de microcápsulas adicionadas ao verniz.

|                                |      | Número de fricções |          | Agradabilidade |          | Intensidade |          |
|--------------------------------|------|--------------------|----------|----------------|----------|-------------|----------|
|                                |      | Pessoa 1           | Pessoa 2 | Pessoa 1       | Pessoa 2 | Pessoa 1    | Pessoa 2 |
| Após 24 horas de estabilização | 5 %  | 5                  | 5        | B              | B        | 1           | 1        |
|                                | 10 % | 10                 | 11       | B              | A        | 1           | 2        |
|                                | 25 % | 12                 | 15       | B              | A        | 2           | 3        |
|                                | 0 %  | -                  | -        | -              | -        | -           | -        |
| Após 7 dias de estabilização   | 5 %  | 5                  | 5        | B              | B        | 1           | 1        |
|                                | 10 % | 10                 | 11       | B              | A        | 1           | 2        |
|                                | 25 % | 12                 | 15       | B              | A        | 2           | 3        |
|                                | 0 %  | -                  | -        | -              | -        | -           | -        |

Posteriormente, fez-se o teste de resistência química ao álcool em todas as placas. Os resultados da perda de brilho e cor, ao fim de 24 horas e 7 dias de estabilização, encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados do teste de resistência química ao álcool efetuado nas placas de madeira. A percentagem na identificação da formulação refere-se à percentagem de microcápsulas adicionadas ao verniz.

|                                       |      | Alterações de Cor | Alterações de Brilho |
|---------------------------------------|------|-------------------|----------------------|
| <b>Após 24 horas de estabilização</b> | 5 %  | 3                 | 2                    |
|                                       | 10 % | 3                 | 3                    |
|                                       | 25 % | 3                 | 2                    |
|                                       | 0 %  | 3                 | 3                    |
| <b>Após 7 dias de estabilização</b>   | 5 %  | 3                 | 3                    |
|                                       | 10 % | 3                 | 3                    |
|                                       | 25 % | 3                 | 3                    |
|                                       | 0 %  | 3                 | 3                    |

Verifica-se que a solução com 25 % em massa de microcápsulas conduz aos melhores resultados. No entanto, verifica-se uma alteração de cor comparativamente com o filme de verniz sem microcápsulas. Como tal, optou-se por incluir, na formulação, um corante verde aquoso. Aplicou-se um filme com a % mássica de microcápsulas ótima, 1,8 % de reticulante, em massa, e 0,2 % de corante, em massa, por forma a chegar à tonalidade menta pretendida. Feito o teste do número de fricções e o teste de resistência química ao álcool verifica-se que a adição do corante não tem

influência nos parâmetros de interesse. O facto de ter sido adicionada uma pequena quantidade de corante e tratar-se um produto de base aquosa contribui para que este componente não comprometa os parâmetros de qualidade já atingidos na formulação anterior.

#### 4.2.2 Validação final

Com o intuito de validar a formulação deste tipo de verniz de acabamento, no processo produtivo *standard*, fez a aplicação em cápsulas de madeira do tipo faia, na Biocape. Às cápsulas onde foi aplicada essa formulação fez-se o teste de resistência química ao álcool bem como a avaliação da duração do aroma expresso em função do número de aberturas de garrafa. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultado da avaliação do aroma e da resistência ao álcool obtido em cápsulas de madeira do tipo faia.

|             | Número<br>de aberturas da garrafa | Alteração de<br>Cor | Alteração de<br>Brilho |
|-------------|-----------------------------------|---------------------|------------------------|
| Valor médio | 5                                 | 3                   | 3                      |

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.5, verifica-se que no contexto real de aplicação do verniz há uma redução na duração do aroma comparativamente aos resultados em placa. Quando passamos para o teste em garrafa o aroma tem uma duração de até 5 aberturas da garrafa. A redução do aroma verificada após aplicação industrial poderá estar relacionada com o modo de aplicação, onde o verniz é aplicado à pistola sob pressão, o que poderá originar a fratura de parte das microcápsulas. O facto de ser aplicada uma menor espessura de verniz, menos uniforme e numa menor área disponível poderão ser também factores que contribuíram para o pior desempenho do verniz em cápsula.

#### 4.2.3 Ficha de Produto

A ficha de produto proposta para as cápsulas envernizadas com um verniz que contém microcápsulas incorporadas encontra-se na Figura 4.13.

# Sense Varnish

AMORIM  
TOP SERIES

Ficha de Produto  
Julho 2020

Cápsula de madeira com verniz de acabamento de base aquosa com um aroma microencapsulado. Duração até 5 aberturas de garrafa.

**O AROMA É REVELADO COM A FRICÇÃO DA MÃO NA CÁPSULA  
AQUANDO DA ABERTURA DA GARRAFA.**



Possibilidade de personalização do aroma, cor e formato da cápsula.

**AMORIM TOP SERIES, S.A.**

R. Central da Vergada 1055, 4505-006 Argoncilhe

Figura 4.13: Ficha de produto para as cápsulas de madeira com aroma.

## 4.3 Validação dos vernizes com acabamento termocrômico

### 4.3.1 Identificação das temperaturas de ativação dos vernizes

Após a realização das rampas de temperatura verificou-se que o verniz termocrômico a temperaturas elevadas, mudou de cor por volta dos 38-40 °C. Neste grupo de vernizes houve alteração de cor de castanho para vermelho e de azul para incolor. Na Figura 4.14 pode ver-se a gradação de cor à medida que é aumentada a temperatura no interior da câmara climática.



Figura 4.14: Alteração de cor à medida que aumenta a temperatura para cápsulas de madeira com verniz de acabamento termocrômico a quente.

Observando a Figura 4.14, pode ver-se que o verniz começa a apresentar alteração de cor aos 34 °C, apresentando uma alteração de cor uniforme quando as cápsulas atingiram os 38-40 °C.

Quanto ao grupo de transição ao toque, começou-se a verificar mudança de cor aos 26 °C e aos 28 °C já tinha ocorrido mudança total em todas as cápsulas. Neste grupo houve mudança de azul para cinza, amarelo para amarelo claro, laranja para laranja claro e vermelho para incolor.

No grupo das cápsulas de transição a frio, estes transitam de cor à temperatura típica do frigorífico, 4-5 °C. Aqui viram-se transições de incolor para azul e para rosa, branco para verde e castanho para castanho claro.

### 4.3.2 Avaliação da capacidade de mudança de cor ao toque

Uma das características que se pretendia verificar era a capacidade destes vernizes mudarem de cor apenas com o toque da mão humana na cápsula. Analisando as temperaturas de ativação, determinadas anteriormente, apenas faz sentido fazer o teste do toque com os vernizes que apresentaram temperaturas de transição próximas da temperatura habitual do corpo humano. Os vernizes de transição a frio foram também selecionados por terem uma temperatura de ativação

muito inferior à do corpo humano. Dado que a temperatura corporal pode mudar de pessoa para pessoa, embora sujeitas às mesmas condições de temperatura e humidade, o teste foi feito com duas pessoas diferentes.

Em todos os tipos de verniz seleccionados para este teste avaliou-se a perda de cor quando colocada a mão sobre a cápsula durante 30 segundos. Na Figura 4.15, à esquerda encontra-se a cor padrão, no centro e à direita a mudança de cor provocada por duas pessoas diferentes, para um verniz do tipo de transição ao toque humano.

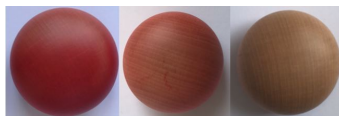


Figura 4.15: Teste de mudança de cor ao toque humano para o verniz do tipo de transição ao toque, da esquerda para a direita, cor padrão, toque pessoa 1, toque pessoa 2.

Na Figura 4.16 encontra-se um exemplo do resultado do teste do toque humano para um verniz de transição a frio. No caso deste tipo de vernizes o teste foi feito com a cápsula inicialmente a 4°C, temperatura habitual do frigorífico.

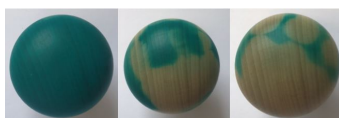


Figura 4.16: Resultados obtidos para o teste de mudança de cor ao toque, da esquerda para a direita, cor padrão, toque pessoa 1, toque pessoa 2.

Analisando a Figura 4.15 e 4.16 verifica-se uma diferença notória entre a intensidade da perda de cor conseguida pelas duas pessoas que participaram no teste. Dado que esta diferença nos resultados de transição ao toque se verificou em todos os testes pode chegar-se à conclusão de que as duas pessoas têm as mãos a temperaturas significativamente diferentes. Para confirmar esta conclusão foi usado um termómetro de infravermelho, que se encontra na Figura 4.17 para medir a temperatura da mão das pessoas que participaram no teste.



Figura 4.17: Medição da temperatura da mão.

Tal como esperado, a pessoa que conseguiu mudanças mais notórias na cor das cápsulas tinha a mão a uma temperatura mais elevada, cerca de 33 °C, enquanto que a outra pessoa tinha a mão a apenas 26 °C. Em qualquer um dos casos, ocorreu sempre uma notória mudança de cor nas cápsulas.

#### 4.3.3 Estudo da reversibilidade do verniz

Determinadas as temperaturas de ativação dos corantes é importante avaliar a sua capacidade de reversibilidade, isto é, retomar à sua cor original. Para isso, as cápsulas foram colocadas na câmara climática a 20 °C e 30 % de humidade.

Verificou-se que todos os vernizes após meia hora a 20 °C com humidade a 30 % já tinham recuperado as suas cores originais. Como tal, pode afirmar-se que todos os vernizes testados são reversíveis.

#### 4.3.4 Hipóteses de melhoria

Dado que se trata de um projeto de co-desenvolvimento de vernizes termocrómicos com o fornecedor, após efetuadas as rampas de temperatura e analisados os resultados foram propostas duas hipóteses de melhoria no caso dos vernizes de transição ao toque. Sugeriu-se ao fornecedor aplicar o verniz numa cápsula de fundo branco para ser mais perceptível a mudança de cor e aumentar a espessura do revestimento mantendo a cor natural da madeira testada inicialmente. Mediante esta sugestão o fornecedor entregou cápsulas com uma maior espessura de camada em base incolor e mantendo a espessura inicial em base branca, Figura 4.18. Determinou-se a temperatura de transição destes dois novos tipos de acabamento e comparou-se o seu efeito visual com as cápsulas com menor espessura de verniz em base incolor, recebidas inicialmente. Verifica-se que a temperatura de transição de cor dos três tipos de acabamento é a mesma.

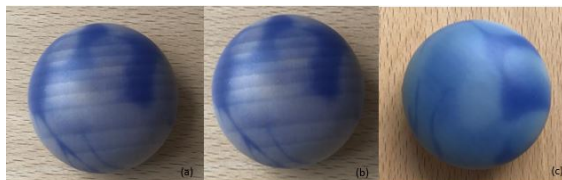


Figura 4.18: (a) Cápsula de base incolor com menor espessura de verniz termocrómico aplicado; (b) Cápsula de base incolor com maior espessura de verniz termocrómico aplicado; (c) Cápsula de base branca.

Analisando a Figura 4.18 verifica-se que o aumento da espessura da camada de verniz termocrómico não provoca uma alteração visual notória aquando da transição de cor. Quanto às cápsulas de fundo branco quando comparadas com as de fundo incolor embora obviamente conduzam a um efeito diferente não melhoram a perceção da transição de cor.

#### 4.3.5 Ficha de Produto

Sendo um dos objetivos da empresa encontrar vernizes de acabamento termocrómico que tenham a capacidade de alterar a cor ao tocar na cápsula, partiu-se para a construção das fichas de produto dos vernizes que revelaram ter essas características. Nestas são descritas as aplicações, especificações e características visuais dos vernizes. Nas Figuras 4.19 e 4.20 encontram-se as fichas de produto para as cápsulas termocrómicas a frio e ao toque, respetivamente.

**AMORIM  
TOP SERIES**  
**FICHA DE PRODUTO**  
Julho de 2020

**CÁPSULA TERMOCRÓMICA A FRIO**

Cápsula de madeira com capacidade de mudança de cor a temperaturas de 4-5°C (frigorífico), característica reversível à temperatura ambiente ( $T_{amb} > 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ou através do toque da mão humana.

Possibilidade de personalização da cor e formato da cápsula.



\*Cor à temperatura ambiente à esquerda e a frio à direita.

**AMORIM TOP SERIES, S.A.**

R. Central da Vergada 1055, 4505-006 Argoncilhe

Figura 4.19: Ficha de produto proposta para as cápsulas termocrómicas a frio.

**AMORIM  
TOP SERIES**  
**FICHA DE PRODUTO**  
Julho de 2020

**CÁPSULA TERMOCRÓMICA AO TOQUE**

Cápsula de madeira com capacidade de mudança de cor ao toque da mão humana ( $T = 26-28^{\circ}\text{C}$ ), característica reversível à temperatura inferior a  $26^{\circ}\text{C}$ .

Possibilidade de personalização da cor e formato da cápsula.



**AMORIM TOP SERIES, S.A.**  
R. Central da Vergada 1055, 4505-006 Argoncilhe

Figura 4.20: Ficha de produto proposta para as cápsulas termocrômicas ao toque.

## 4.4 Madeira Termicamente Modificada

Iniciaram-se os testes de tratamento térmico em cápsulas de madeira natural mas devido à ovalização por redução drástica da humidade da madeira procedeu-se ao tratamento térmico em bastões redondos e quadrados. Deste modo, é possível retificar as dimensões das peças após o tratamento e assim produzir cápsulas com as dimensões uniformes desejadas. Na maioria dos bastões tratados a alteração de cor é uniforme em todo o raio permitindo assim a produção de cápsulas a partir de bastões sem comprometer a cor pretendida.

### 4.4.1 Alterações dimensionais e de humidade

Fez-se uma análise da alteração dimensional, nomeadamente, da espessura, bem como da humidade das peças de madeira, após o tratamento térmico. Na Figura 4.21 encontra-se a representação gráfica da redução sofrida no diâmetro das peças de madeira do tipo bétula e faia.

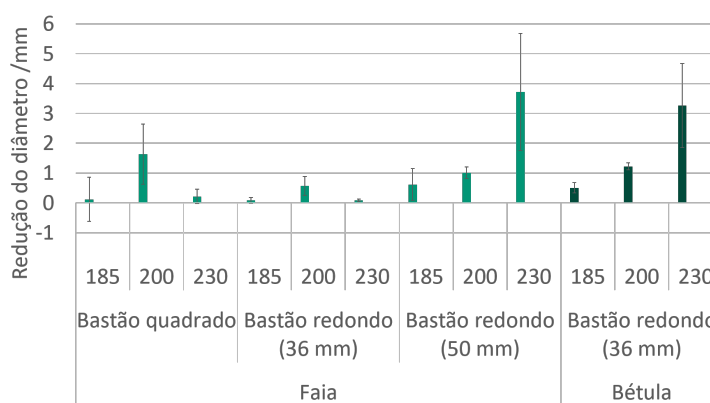


Figura 4.21: Redução sofrida no diâmetro de peças de madeira do tipo bétula e faia.

Da mesma forma, fez-se o mesmo estudo para a redução de humidade para os mesmos dois tipos de madeira, Figura 4.22.

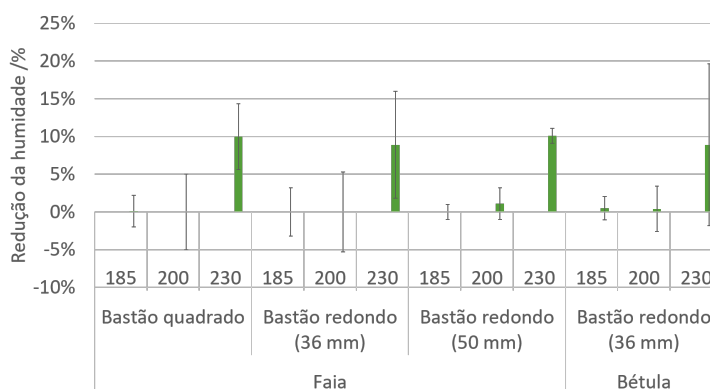


Figura 4.22: Redução sofrida na humidade de peças de madeira do tipo bétula e faia.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22, resultam de medições efectuadas em vários pontos após as peças terem sido submetidas ao equipamento industrial super-rosa. Verifica-se que a temperaturas superiores aos 200 °C a madeira deixa de ter capacidade de recuperar a perda de humidade resultante do tratamento térmico o que indica que com a temperatura de tratamento mais elevada o tratamento foi mais severo.

Analisados os dados de forma global, com o intuito de perceber a perda de madeira devido ao tratamento não ter sido feito na ausência de oxigénio, a madeira não ter sido colocada de forma a facilitar a passagem de ar entre as peças bem como fixada em suportes de ferro, calculou-se essa % de madeira perdida em termos de volume. Houve uma redução drástica da humidade sem controlo e em alguns casos degradação superficial o que provocou uma deformação por torção das peças de madeira tratadas obrigando à retificação das dimensões das peças. Tendo em conta qual a espessura habitualmente adotada para o tipo de bastões tratados e aquela que foi possível obter por forma a ter uma peça com dimensões uniformes calculou-se a % de madeira perdida. Nas Tabelas 4.6 e 4.7 encontram-se os resultados para bastões quadrados do tipo faia e bétula, respetivamente.

Tabela 4.6: Percentagem de madeira perdida, com o tratamento, em bastões de madeira faia.

| Temperatura de tratamento | % de madeira perdida |
|---------------------------|----------------------|
| 185 °C                    | 6                    |
| 200 °C                    | 5                    |
| 230 °C                    | 6                    |

Tabela 4.7: Percentagem de madeira perdida, com o tratamento, em bastões de madeira bétula.

| Temperatura de tratamento | % de madeira perdida |
|---------------------------|----------------------|
| 185 °C                    | 7                    |
| 200 °C                    | 7                    |
| 230 °C                    | 16                   |

#### 4.4.2 Rugosidade

Foi feita a medição da rugosidade com base em dois parâmetros,  $R_a$ , que representa a rugosidade média aritmética e  $R_z$ , que corresponde à média das rugosidades máximas. Cada um destes parâmetros foi medido na direção longitudinal (L) e transversal (T), Figura 4.23



Figura 4.23: Direções onde foi medida a rugosidade das peças.

Por forma a perceber se o tratamento térmico afeta a rugosidade superficial da madeira tratada fez-se a representação dos parâmetros  $R_a$  e  $R_z$  para as várias temperaturas de tratamento para a madeira faia, Figura 4.24 e Bétula, Figura 4.25.

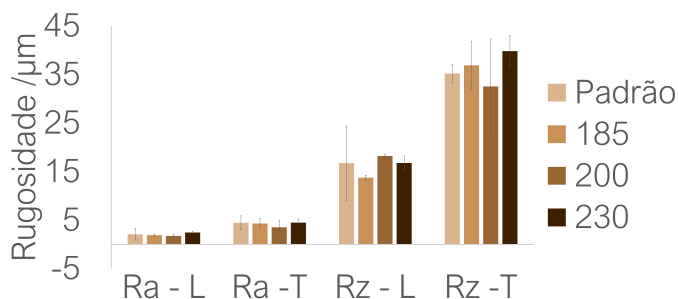


Figura 4.24: Rugosidade dos provetes de madeira do tipo faia em função da temperatura de tratamento térmico.

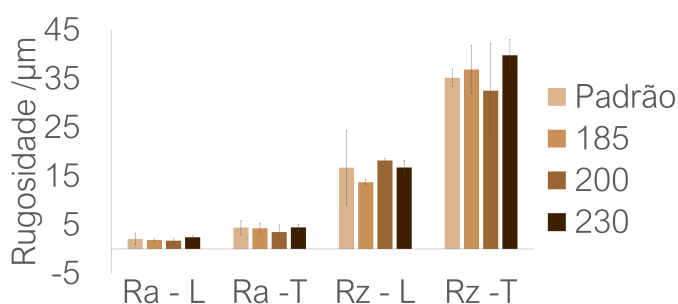


Figura 4.25: Rugosidade dos provetes de madeira do tipo bétula em função da temperatura de tratamento térmico.

Analisando as Figuras 4.24 e 4.25 pode verificar-se que não há uma alteração significativa na rugosidade da madeira com o tratamento o que permite concluir que não há uma alteração notória da maquinabilidade da madeira, facto comprovado experimentalmente.

#### (b) Análise da modificação de cor

Fez-se uma análise visual da cor dos provetes de madeira faia e bétula para perceber a alteração de cor provocada pelas diferentes temperaturas de tratamento. Na Figura 4.26 pode ver-se a diferença de cor apresentada nas várias temperaturas de tratamento para madeira do tipo faia e bétula.

|        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| BÉTULA | Padrão | 185 °C | 200 °C | 230 °C |
| FAIA   | Padrão | 185 °C | 200 °C | 230 °C |

Figura 4.26: Cor apresentada em função do tratamento térmico para madeira do tipo faia e bétula.

Usando a escala *Pantone*, fazendo uma análise visual, chegou-se aos resultados da Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Cor dos provetes de madeira em função da temperatura de tratamento.

| Tipo de madeira | Temperatura de tratamento |         |         |
|-----------------|---------------------------|---------|---------|
|                 | 185 °C                    | 200 °C  | 230 °C  |
| <b>Faia</b>     | Seed 21                   | 2162-40 | 2162-20 |
| <b>Bétula</b>   | 2160-50                   | 2160-30 | 2164-10 |

Verificou-se que no caso dos provetes avaliados a madeira do tipo bétula apresenta uma coloração mais escura quando comparada com a madeira do tipo faia. Aqui vários fatores poderão influenciar este resultado, tais como, o facto da madeira bétula ser uma madeira inicialmente mais clara e de menor espessura. Dado que, o tratamento térmico teve a mesma duração nos dois tipos de madeira, no caso da bétula por esta ter menor espessura o tratamento foi mais notório.

## 4.5 Ficha de Produto

Para este projeto foi apresentada também uma ficha de produto com as características que se pretende apresentar ao cliente, Figura 4.27

# Sem pintura

## Natural Wood

**AMORIM  
TOP SERIES**  
Ficha de Produto  
Julho 2020

Cápsula de madeira natural, de tonalidades diferentes sem recorrer a pintura. Disponível em diversos tipos de madeira:

**FAIA | BÉTULA | CARVALHO | NOGUEIRA**



# Sem pintura!

**AMORIM TOP SERIES, S.A.**

R. Central da Vergada 1055, 4505-006 Argoncilhe

Figura 4.27: Ficha de produto para as cápsulas de madeira termicamente modificada.

## 5 Conclusões

Quanto ao primeiro projeto, cápsulas de madeira com medalhas cerâmicas com aroma, verificou-se que a fração mássica de fragrância absorvida pelas medalhas é 27 % para as que têm 0 % de área vidrada, 25 % para o caso das com 50 % de área vidrada e 22 % nas com 75 % e 100 % de área vidrada. Conclui-se assim que quanto maior a área disponível para absorção, isto é, menor % de área vidrada, maior é a fração mássica de fragrância absorvida. No que diz respeito à massa total de fragrância perdida, esta foi de 3,1 % no caso da cerâmica A e 2,2 % nas B. As cerâmicas 100 %, 75 %, 50 % e 0 % vidradas perderam 1,4; 1,6; 1,9 e 1,9 %, respetivamente. As cápsulas onde foi colocada a película protetora perderam cerca de 1,6 % de massa total de fragrância ao fim de 65 dias. Constatou-se que pode ser oferecida a possibilidade de o cliente decorar toda a área superficial da medalha (100 % vidrada) sem comprometer o desempenho do produto. A película protetora permite uma poupança de cerca de 0,4 % da massa total de fragrância perdida, no caso das medalhas sem área vidrada. Quando os ensaios foram realizados com a medalha no interior das cápsulas de madeira não se verificou um decréscimo constante da fração mássica de fragrância retida devido à flutuação da massa da madeira por alteração da humidade, uma vez que as cápsulas não foram avaliadas em condições ambiente controladas.

Em relação ao verniz de acabamento com incorporação de microcápsulas, verificou-se que a formulação ótima é composta por 25 % em massa de solução de microcápsulas, 1,8 % de reticulante, 0,2 % de corante e o restante verniz. A adição do aroma não compromete a resistência química ao álcool do revestimento nem provoca defeitos significativos no acabamento do filme. No entanto, os resultados melhoram passados 7 dias de estabilização do acabamento, quando comparados com 24 horas de estabilização. Esta formulação, quando aplicada uma camada uniforme, com pistola de ar, no processo de pintura convencional em máquina da Biocape, permite uma duração do aroma até 5 aberturas de garrafa.

Dos vernizes de acabamento termocrómico avaliados, foi possível dividi-los em três grupos distintos. O grupo dos vernizes com temperatura de ativação elevada, 38-40 °C, ao toque, 26-28 °C e a frio, 4-5 °C. As cápsulas com transição a temperaturas baixas têm também a capacidade de alterar de cor ao toque, estando inicialmente a no máximo 4-5 °C. Conclui-se assim que os vernizes de transição ao toque poderão ser aplicados em cápsulas para bebidas que são consumidas à temperatura ambiente, quando esta é inferior a 26 °C. Já os vernizes que transitam a temperaturas baixas poderão ser produtos de interesse para bebidas espirituosas que sejam consumidas frias, após retiradas do frigorífico que está tipicamente a 4 °C. Todas as amostras testadas experi-

mentalmente revelaram ser reversíveis, retomando à sua cor inicial, depois de mudarem de cor. A aplicação de uma maior espessura de verniz termocrómico ou a mudança da cor de base da cápsula de incolor para branco não conduz a um efeito de maior destaque aquando da transição de cor ao toque humano.

Por fim, em relação à madeira termicamente modificada conclui-se que é possível obter madeira mais escura, sem recorrer a pintura, submetendo-a a temperaturas de tratamento progressivamente mais elevadas. Verificou-se que quanto mais elevada é a temperatura de tratamento da madeira, mais escura esta fica. Ocorreu perda de madeira pois houve uma redução drástica da humidade sem controlo e até em algumas peças degradação superficial. As peças não foram colocadas de forma a facilitar a passagem de ar nem fixadas em suportes de ferro e o tratamento não foi feito em atmosfera inerte o que levou a uma deformação por torção da madeira tratada. Deste modo, foi necessário fazer a retificação dimensional da madeira o que conduziu a uma maior desperdício de madeira quando comparado com o habitual. O desperdício de madeira não será um problema dado que posteriormente o tratamento térmico será feito recorrendo a calor e vapor de água em atmosfera inerte em suportes adequados no processo industrial. A rugosidade da madeira tratada não altera significativamente o que permite dizer que não há uma alteração prejudicial na maquinabilidade da madeira, característica verificada experimentalmente.

## **6 Avaliação do trabalho realizado**

### **6.1 Objetivos Realizados**

Foram criadas peças cerâmicas com cheiro por impregnação de uma fragrância com aroma a chocolate. Fez-se a análise da influência da área porosa, disponível para absorção, na fração de fragrância retida ao longo do tempo, o efeito da qualidade da matéria prima no desempenho da pasta cerâmica, bem como o efeito da colocação de uma película protetora. Com a caracterização do produto desenvolvido construiu-se a ficha de produto.

Foi desenvolvido um revestimento com aroma para cápsulas de madeira, através da incorporação de uma solução de microcápsulas com aroma a mentol num verniz de base aquosa juntamente com um reticulante e um corante aquoso de cor menta. Fez-se a caracterização deste revestimento e construiu-se a ficha do produto.

Validaram-se cápsulas com vernizes termocrómicos e fez-se um trabalho em conjunto com o fornecedor do corante termocrómico com vista a melhorar as limitações encontradas. No fim foi possível chegar a uma ficha de produto.

Produziram-se cápsulas de madeira natural do tipo faia e bétula de várias tonalidades sem recorrer a pintura. Aqui foram feitos testes à rugosidade do material e fez a análise da modificação da cor.

### **6.2 Outros Trabalhos Realizados**

Na Biocape foi feita uma recolha de formulações de revestimentos de cápsulas de madeira por forma a convertê-las no novo formato, recentemente adotado. Em todas as formulações analisadas recolheram-se amostras de cápsulas com esse respetivo revestimento e foi feito o teste de resistência química ao álcool. Desta forma, é possível tirar conclusões sobre a resistência do acabamento e propor alterações na formulação, caso houvesse necessidade. Foram também feitas propostas para hipóteses de melhoria da secção de pintura de cápsulas de madeira.

Foi construído um catálogo da coleção de cápsulas de madeira produzidas na Biocape. Para esse catálogo foi feita uma recolha de cápsulas dos tipos de madeira mais usados na Biocape, os tipos de acabamentos de cor e intensidades de brilho diferentes.

Foram também realizados alguns testes experimentais que não faziam parte dos objetivos da dissertação. São exemplos desses ensaios: o teste dos líquidos; teste das forças de inserção na mesma garrafa e teste de resistência à expulsão.

Por forma a entender o impacto económico dos projetos desenvolvidos no âmbito desta dissertação fez-se uma análise económica que se encontra no Anexo [E](#).

### **6.3 Apreciação Final**

Os objetivos propostos foram cumpridos com sucesso embora com atraso e ajustes relativamente ao planeamento inicial. Devido às medidas implementadas governamentalmente face à declaração do estado de emergência em Portugal, os trabalhos experimentais desta dissertação foram interrompidos durante 2 meses o que gerou atrasos e constrangimentos. Nomeadamente, realizou-se uma reunião com um fornecedor, no início do estágio, em que resultou um pedido de amostras de 3 fragrâncias que iriam ser utilizadas nos testes de impregnação de medalhas cerâmicas. Devido ao confinamento imposto as fragrâncias não chegaram em tempo útil de realização do trabalho experimental. Devido a este constrangimento houve a necessidade de usar uma fragrância utilizada num estudo anterior que se encontrava já disponível na ATS.

## Bibliografia

- Allen, S. The Wood Finisher Handbook. 1ª edição. Sterling Publishin Company, Michigan, 2006.
- Almacinha, J. A. M. and Simões, J. Noções de Desenho e Introdução à Construção. Secção de Desenho Industrial do DEMec, Universidade do Porto, Porto, 2016.
- Almeida, S. I. S. Caracterização dos granulados para prensagem isostática de louça de faiança, grés e porcelana. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2009.
- Amaral, A. C. L. A pintura cerâmica de cecília de sousa. Tese de Mestrado, Faculdade de Belas Artes da Universidade Lisboa, Lisboa, Portugal, 2009.
- Amorim. Top series. Disponível em: [www.amorimtopseries.com](http://www.amorimtopseries.com), Março 2020.
- Araújo, M. E. M. Corantes naturais para têxteis - da antiguidade aos tempos modernos natural dyestuffs from antiquity to modern days. Conservar Património, 3(4):39-51, 2006.
- Association, I. T. ThermoWood Handbook. 1ª edição. Unioninkatu 14, Finland, 2003.
- Bruneton, J. Pharmacognosy, phytochemistry, medicinal plants. 2ª edição. Lavoisier Publishing, France, 1999.
- Buschow, K., Cahn, R., Flemings, M., Ilschner, B., Kramer, E., Mahajan, S., and Veyssiere, P. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 1ª edição. Elsevier, Pergamon, 2001.
- Callister, W. Materials Science and Engineering: An Introduction. 5ª edição. John Wiley Sons, New York, 2005.
- Carles, J. A method of creation in perfumery. 1ª edição. Soap, Perfumery Cosmetics, U.S., 1961.

- Carneiro, A. C. S. Performance do perfume: modelagem e simulação da evaporação/difusão. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012.
- Collings, P. J. and Goodby, J. W. Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics. 2ª edição. CRC Press, UK, 2019.
- Effect. Caneca de cerâmica com tinta termocromática para sublimação de 330 ml kaffa. Disponível em: [www.effect.pt/pt/canecas/80442-1-10055700.html](http://www.effect.pt/pt/canecas/80442-1-10055700.html), Abril 2020.
- Engineers, N. B. C. The Complete Book on Glass and Ceramics Technology. 1ª edição. Asian Pacific Business Press, India, 2017.
- Equivalenza. Cerâmica perfumada. Disponível em: [www.equivalenza.com](http://www.equivalenza.com), Março 2020.
- Esteves, B. M. and Pereira, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. BioResources, 4(1):370-404, 2009.
- Euracli. 30 years of innovation in microencapsulation. Disponível em: [www.euracli.fr/en/printing](http://www.euracli.fr/en/printing), Abril 2020.
- Figueirinhas, J. L., Godinho, M. H., and Ribeiro, A. C. Oscristais líquidos, suas propriedades e aplicações. Gazeta de Física. Sociedade Portuguesa de Física, 11(3):81 - 88, 1988.
- Final-materials. Advanced materials engineering. Disponível em: [www.final-materials.com/gb/50-synthetic-steatite](http://www.final-materials.com/gb/50-synthetic-steatite), Maio 2020.
- Glass, A. Vidro termocrômico - o vidro que muda de cor. Disponível em: [www.archglassbrasil.com](http://www.archglassbrasil.com), Maio 2020.
- Gökçe, H., Ağaoğulları, D., Öveçoğlu, M. L., Duman, and Boyraz, T. Characterization of microstructural and thermal properties of steatite/cordierite ceramics prepared by using natural raw materials. Journal of the European Ceramic Society, 31(14):2741 - 2747, 2011.
- Hadjicharalambous, C., Prymak, O., Loza, K., Buyakov, A., Kulkov, S., and Chatzinikolaïdou, M. Effect of porosity of alumina and zirconia ceramics toward pre-osteoblast response. Frontiers in bioengineering and biotechnology, 3(175):1-10, 2015.
- Hisour. Hisour arte cultura exposição. Disponível em: [www.hisour.com/pt/thermochromism-24806/](http://www.hisour.com/pt/thermochromism-24806/), Maio 2020.

- Hofstede, T. M., Ercoli, C., Graser, G. N., Tallents, R. H., Moss, M. E., and Zero, D. T. Influence of metal surface finishing on porcelain porosity and beam failure loads at the metal-ceramic interface. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 84(3):309 -317, 2000.
- Jyothi, N. V. N., Prasanna, P. M., Sakarkar, S. N., Prabha, K. S., Ramaiah, P. S., and Srawan, G. Y. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *Journal of Microencapsulation*, 27(3):187-197, 2010.
- Marinescu, I. D., K.Toshiro, H., and Inasak, I. *Handbook of Ceramics Grinding and Polishing*. 2aedição. William Andrew, New York, 2014.
- Menezes, R. R., Souto, P. M., and Kiminami, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. parte III: Sinterização de zircônia, mulita e alumina. *Cerâmica*, 53(327):218-226, 2007.
- Moreira, A. C. G. Microencapsulação de Óleos essenciais. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2014.
- M.Romero and Perez, J. M. Relación entre la microestructura y las propiedades tecnológicas en gres porcelánico. *Materiales de Construcción*, 65(320):1-14, 2015.
- Nogueira, J. L. *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*. 1ª edição. ED.AUTOR, Porto, 2008.
- Pantone. Pantone. Disponível em: [www.pantone.com](http://www.pantone.com), Maio 2020.
- Products, S. Scratch and sniffstickers. Disponível em: [www.stickeryou.com/products/scratch-and-sniff-stickers/682](http://www.stickeryou.com/products/scratch-and-sniff-stickers/682), Maio 2020.
- Rahman, A., Yacob, H., and Hafez, D. Effect of double sintering on the properties of porous ceramic. *Brunei International Conference on Engineering and Technology*, 3(4):3-4, 2008.
- Sikora, A., Kačák, F., Gaff, M., Vondrová, V., Bubeníková, T., and Kubovský, I. Impact of thermal modification on color and chemical changes of spruce and oakwood. *Journal of Wood Science*, 64:406-416, 2018.
- Silva, A. M. Desenvolvimento de vedantes funcionais. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2019.
- Souto, T. F. O. Tintas termocrômicas para conforto térmico e decoração. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2015.
- Stasse, M., Laurichesse, E., Ribaut, T., Anthony, O., Héroguez, V., and Sch-mitt, V. Formulation of concentrated oil-in-water-in-oil double emulsions for fragrance encapsulation. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspec*, 592(124564):1 - 12, 2020.

- Triplett, K. Handbuilt Ceramics: Pinching, Coiling, Extruding, Molding, Slip Casting, Slab Work. 1ª edição. Lark Books, China, 2000.

# A Teste de resistência ao álcool alternativo

No método antigo é usada uma gota de solução de 50% de etanol, com uma pureza de 96 % (em volume), e 3 % de ácido acético, que é depositada sobre a cápsula permanecendo imóvel. O procedimento alternativo tem como objetivo uma maior aproximação às condições reais de derrame acidental de bebida sobre as cápsulas.

O procedimento abaixo descrito tem por objectivo aprovar o revestimento das cápsulas de madeira produzidas na Biocape, salvaguardando que estes apresentam boa resistência química ao álcool.

## **Procedimento:**

1. Aplicar uma gota de solução de 50 % de etanol, a 96 % V/V, e 3 % de ácido acético sobre a superfície da cápsula;
2. Colocar a cápsula na vertical fazendo a gota deslizar;
3. Deixar secar à temperatura ambiente e avaliar ao fim de 24 horas a área testada, prestando atenção à perda de brilho ou alterações de cor de acordo com as seguintes escalas:

### **Escala de avaliação de brilho:**

- 3-Sem alteração;
- 2-Alterações no brilho visíveis só em certos ângulos;
- 1-Pequenas alterações no brilho;
- 0-Perda total de brilho.

### **Escala de avaliação de cor:**

- 3-Sem alteração;
- 2-Alterações na cor visíveis só em certos ângulos;
- 1-Pequenas alterações na cor;
- 0-Mudança de cor ou elevada perda.



Figura A.1: Representação do procedimento do Teste de Resistência ao Álcool alternativo

## B Medalhas cerâmicas

Para este projeto foram analisados vários tipos de cerâmicos para a produção das medalhas onde vão ser impregnadas as fragrâncias. Foi selecionado o grés tendo em conta essencialmente dois critérios, a porosidade aberta e o preço, Tabela B.1.

Tabela B.1: Propriedades dos vários tipos de cerâmicos

| Tipos de cerâmica                                          | Porosidade aberta (%) | Preço (+) |
|------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| Alumina [ <a href="#">Hadjicharalambous et al., 2015</a> ] | 20-65                 | +++       |
| Zircóna [ <a href="#">Hadjicharalambous et al., 2015</a> ] | 20-50                 | ++++      |
| Esteatite [ <a href="#">Final-materials, 2020</a> ]        | <35                   | ++        |
| Faiança [ <a href="#">Triplett, 2000</a> ]                 | 6-12                  | +         |
| Grés [ <a href="#">Engineers, 2017</a> ]                   | 1-6                   | ++        |
| Porcelana [ <a href="#">M.Romero and Perez, 2015</a> ]     | <0,5                  | ++        |

Às medalhas cerâmicas fez-se a avaliação sensorial em termos de agradabilidade e intensidade do aroma de acordo com a a escala descrita na Tabela 3.1, ao longo do tempo de exposição ao ar dos vários tipos de peças cerâmicas estudadas, Tabela B.2.

Tabela B.2: Avaliação sensorial às peças cerâmicas com aroma ao longo do tempo de exposição ao ar.

| Dias de exposição ao ar |                | A | B | 100 % Vidrado | 50 % Vidrado | 75 % Vidrado | 0 % Vidrado |
|-------------------------|----------------|---|---|---------------|--------------|--------------|-------------|
| 12                      | Intensidade    | 3 | 1 | 2             | 2,5          | 2            | 3           |
|                         | Agradabilidade | C | A | A             | B            | B            | C           |
| 19                      | Intensidade    | 2 | 0 | 2             | 2            | 2            | 2           |
|                         | Agradabilidade | B | A | A             | B            | B            | B           |
| 26                      | Intensidade    | 2 | 0 | 2             | 2            | 2            | 2           |
|                         | Agradabilidade | B | A | A             | B            | B            | B           |
| 33                      | Intensidade    | 2 | 0 | 2             | 2            | 2            | 2           |
|                         | Agradabilidade | B | A | A             | B            | B            | B           |
| 54                      | Intensidade    | 2 | 0 | 2             | 2            | 2            | 2           |
|                         | Agradabilidade | B | A | A             | B            | B            | B           |
| 61                      | Intensidade    | 2 | 0 | 2             | 2            | 2            | 2           |
|                         | Agradabilidade | B | A | A             | B            | B            | B           |

## C Testes de resistência ao álcool

Foram escolhidas duas referências de cápsulas de madeira produzidas pela Biocape como padrão de excelência para o teste de resistência ao álcool. Com este teste, avaliam-se alterações no brilho e na cor após a aplicação de uma gota de solução de 50 % de etanol e 3 % de ácido acético, com a escala descrita na Seção 3.2.2. Nas Figuras C.1 e C.2 encontra-se a ilustração do resultado do teste em cápsulas de madeira do tipo faia e bétula, respectivamente. Nas Tabelas C.1 e C.2, encontram-se os resultados quantitativos do teste de resistência química ao álcool nas cápsulas ilustradas.

### Cápsula em madeira faia



Figura C.1: Resultados obtidos após o teste de resistência ao álcool. A cápsula padrão encontra-se à direita.

Tabela C.1: Resultados quantitativos do teste de resistência ao álcool em madeira faia.

| Cápsulas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Média | Desvio Padrão | Resultado |
|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|-------|---------------|-----------|
| Brilho   | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3     | 0             | OK        |
| Cor      | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3     | 0             | OK        |

### Cápsula de madeira em madeira bétula



Figura C.2: Resultados obtidos após o teste de resistência ao álcool. A cápsula padrão encontra-se à direita.

Tabela C.2: Resultados quantitativos do teste de resistência ao álcool em madeira bétula.

| Cápsulas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Média | Desvio Padrão | Resultado |
|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|-------|---------------|-----------|
| Brilho   | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3     | 0             | OK        |
| Cor      | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3     | 0             | OK        |

## D Verniz com incorporação de microcápsulas

Nas Tabelas D.1 e D.2 encontram-se as avaliações atribuídas por duas pessoas diferentes aos filmes de verniz aplicados em placas de madeira do tipo faia.

Tabela D.1: Avaliação da pessoa 1 da agradabilidade e intensidade do aroma dos filmes. A percentagem na identificação da formulação refere-se à percentagem de microcápsulas adicionadas ao verniz.

| Composição do filme | Avaliação da agradabilidade | Avaliação da intensidade do odor |
|---------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 5 %                 | B                           | 1                                |
| 10 %                | B                           | 1                                |
| 25 %                | B                           | 2                                |
| 0 %                 | -                           | -                                |

Tabela D.2: Avaliação da pessoa 2 da agradabilidade e intensidade do aroma dos filmes. A percentagem na identificação da formulação refere-se à percentagem de microcápsulas adicionadas ao verniz.

| Composição do filme | Avaliação da agradabilidade | Avaliação da intensidade do odor |
|---------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 5 %                 | B                           | 1                                |
| 10 %                | A                           | 2                                |
| 25 %                | A                           | 3                                |
| 0 %                 | -                           | -                                |

Os resultados obtidos no teste de resistência química ao álcool, efetuados aos filmes aplicados nas placas de madeira, após 24 horas e 7 dias de estabilização encontram-se nas Tabela D.3 e D.4, respetivamente.

Tabela D.3: Resultados obtidos no teste de resistência química ao álcool após 24 horas de estabilização. A percentagem na identificação da formulação refere-se à percentagem de microcápsulas adicionadas ao verniz.

| <b>Composição do filme</b> | <b>Perda de cor</b> | <b>Perda de brilho</b> |
|----------------------------|---------------------|------------------------|
| <b>5 %</b>                 | 3                   | 2                      |
| <b>10 %</b>                | 3                   | 2                      |
| <b>25 %</b>                | 3                   | 2                      |
| <b>0 %</b>                 | 3                   | 2                      |

Tabela D.4: Resultados obtidos no teste de resistência química ao álcool após 7 dias de estabilização. A percentagem na identificação da formulação refere-se à percentagem de microcápsulas adicionadas ao verniz.

| <b>Composição do filme</b> | <b>Perda de cor</b> | <b>Perda de brilho</b> |
|----------------------------|---------------------|------------------------|
| <b>5 %</b>                 | 3                   | 3                      |
| <b>10 %</b>                | 3                   | 3                      |
| <b>25 %</b>                | 3                   | 3                      |
| <b>0 %</b>                 | 3                   | 3                      |

## E Análise Económica

Uma vez que se pretende que os projetos desenvolvidos no âmbito desta dissertação tenham uma aplicação em contexto real é importante fazer uma reflexão sobre o seu impacto económico. Deste modo, dado terem sido desenvolvidas cápsulas com funcionalidades diferenciadoras, tratam-se de produtos de valor acrescentado quando comparadas com cápsulas de madeira *standard*, já produzidas na ATS. Por este motivo, o custo de cada um dos projetos é apresentado, na Tabela E.1 e E.2, por meio de uma comparação, em %, em relação a cápsulas *standard* com igual dimensão, tipo de madeira e segmento de mercado.

Tabela E.1: Comparação do custo das cápsulas desenvolvidas nesta dissertação com cápsulas *standard* já produzidas na ATS.

| Projetos desenvolvidos                 | Comparação do custos<br>com cápsulas Standard (%) |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Cápsula com medalha cerâmica perfumada | -210                                              |
| Verniz termocrómico                    | 221                                               |
| Verniz com aroma                       | 66                                                |

As cápsulas com medalha cerâmica perfumada são 210 % mais baratas pois são comparadas com cápsulas de madeira com medalha metálica já produzidas pela ATS do mesmo segmento de mercado. Quanto ao último projeto apresentado, madeira termo modificada, trata-se de um estudo em fase inicial e como tal por uma questão estratégica ainda não foram contactados fornecedores para parceria no tratamento da madeira. Deste modo, o custo foi estimado considerando duas hipóteses, assumir que a madeira termo-tratada será 60 % mais cara ou 100 % mais cara. Na Tabela E.2, encontra-se a comparação, em % do custos destas cápsulas com referências *standard* da ATS para as duas hipóteses propostas.

Tabela E.2: Comparação do custo das cápsulas de madeira termo-tratada com cápsulas *standard* já produzidas na ATS.

| Cápsulas de madeira<br>termo-tratada | Comparação do custos<br>com cápsulas Standard (%) |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Hipótese 1                           | -12                                               |
| Hipótese 2                           | 3                                                 |

Verifica-se que se a madeira tratada for 60 % mais cara que a convencional a cápsula é 12 % mais barata e se for 100 % mais cara não há uma alteração significativa no custo pois aqui não haverá custos com pintura uma vez que a tonalidade pretendida resulta do tratamento térmico.