

**Mário Rui
Gonçalves
Pereira
Brandão**

**Avaliação do Desempenho de Colas Hot-Melt
para Embalagens Alimentares**



**Mário Rui
Gonçalves
Pereira
Brandão**

Avaliação do Desempenho de Colas Hot-Melt para Embalagens Alimentares

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia química, realizada sob a orientação científica, por parte da Universidade de Aveiro, do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin, Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas De Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e supervisão por parte da Groupack - Indústria de Embalagens, Lda. da licenciada Claudia Grilo.

O júri

Presidente

Doutor Carlos Manuel Santos Silva

Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Dmitry Victorovich Evtugin

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons

Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor José António Ferreira Gamelas

Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Coimbra

Agradecimentos

O espaço limitado desta secção de agradecimentos, não me permite agradecer a todos que ao longo deste Mestrado me ajudaram, directa ou indirectamente, a cumprir objectivos e a realizar mais esta etapa da minha formação académica. Desta forma, deixo algumas palavras apenas, mas um sentido e profundo sentimento de reconhecido agradecimento.

Aos meus orientadores, Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtuguin e Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, por todo o apoio, paciência e disponibilidade que demonstraram, factores determinantes na elaboração desta Tese.

À Doutora Cláudia Grilo e restantes membros da Groupack, Indústria de Embalagens, Lda, pela simpatia e disponibilidade.

Aos meus colegas de laboratório, pela boa disposição e companheirismo demonstrados nestes meses de trabalho, que permitiram que cada dia fosse encarado com particular motivação.

Aos professores que me acompanharam ao longo deste percurso, que muito elevaram os meus conhecimentos científicos e estimularam o meu desejo de querer saber mais e a vontade constante de querer fazer melhor.

Aos meus amigos e colegas de curso que durante estes anos me acompanharam nos bons e nos maus momentos.

À minha tia Fernanda que me estimulou o gosto por esta área.

À minha família, em especial aos meus pais, irmã e avô, um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e me darem incondicional apoio nesta jornada que agora termina e a vós dedico.

E em especial a ti, Sofia, cujo apoio, carinho e dedicação ao longo destes anos têm sido o bastião da minha força. Por tudo, a minha eterna gratidão!

Palavras-chave Colas, Hot-melt, Resinas, Espectroscopia de IV, Wetting Envelope, Tensão Superficial, Ângulo de Contato, Embalagens.

Resumo A aplicação de adesivos para fixação é, hoje em dia, a nível de produção industrial, a opção mais utilizada para executar a adesão ou fixação de diferentes superfícies, sendo produzida uma grande variedade de produtos utilizando este método de fixação, como por exemplo, livros, rolhas de cortiça, caixas de cartão e embalagens.

Existem três grupos de adesivos, que se dividem consoante a utilização e diferentes tipos de solventes. Há os adesivos de base solvente, os adesivos de base aquosa e os adesivos sem solvente, dos quais os mais utilizados são os adesivos “hot-melt”.

O presente trabalho teve como objectivo a avaliação de desempenho e características de diferentes colas “hot-melt” para a produção de embalagens de produtos alimentares. Desta forma, realizaram-se diversos estudos a nível das propriedades físicas e químicas das colas bem como a interacção das mesmas com as superfícies a ser utilizadas.

Com a realização de diversos testes, nomeadamente, espectroscopia FTIR, determinação dos ângulos de contacto, análise TGA, DSC e DMA, foi possível determinar qual a melhor cola a utilizar na linha de colagem, assim como determinar se as condições ambientais às quais as superfícies são expostas alteravam a capacidade de adesão das colas e se as condições de aplicação destas seriam as ideais.

Os resultados obtidos permitiram chegar à conclusão de que a melhor cola a utilizar será a cola denominada HMB.

Keywords Glue, Hot-melt, Resins, Spectroscopy, FTIR, DMA, TGA, Wetting Envelope, Surface Tension, Contact Angle.

Abstract Adhesives are the option that nowadays most industries choose to perform joints amongst two or more surfaces, and a great variety of products are made using this method, naming some examples, books, cork stoppers, packages, card boxes.

Adhesives are usually sorted in three major groups, according to their uses and solvent composition. The three groups are, solvent based, water based and solvent free adhesives, within this last group hot-melt adhesives are the most used.

The objective of this thesis was evaluating the performance and characteristics of different hot-melt adhesives in food grade packages. Several studies were made to characterize the glue and surface physical and chemical properties and also studies to characterize the interactions between the two.

FTIR, TGA, DSC, DMA and contact angle analysis , made possible to determine which glue is the one to use in the gluing line, these also made possible to determine if the environmental conditions to which the surfaces are subjected to altered surfaces wettability.

Study results shows that HMB glue is the one that fills all criteria.

Índice

Índice.....	VI
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tabelas.....	XI
Lista de Símbolos e Abreviaturas	XII
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Papel, Cartolina e cartão	5
2.2 Teoria da Adesão	8
2.2.1 Mecanismos de adesão	8
2.3 Análise química e física às colas e superfícies.....	12
2.3.1 Tensão Superficial.....	12
2.3.2 Energia livre de superfície.....	14
2.3.3 Ângulo de contato	15
2.3.4 Análises Térmicas	17
2.4 Colas.....	18
2.4.1 Propriedades dos diferentes tipos de colas	18
2.4.2 Composição das colas.....	18
3 Materiais e Métodos	23
3.1 FTIR.....	24
3.2 TGA (Análise termogravimétrica)	24
3.3 DSC	24
3.4 DMA	24
3.5 Construção do wetting envelope.....	25
3.5.1 Teste de solubilidade	25
3.5.2 Preparação dos filmes de cola	26
3.5.3 Medição dos ângulos de contato.....	27
3.5.4 Cálculo das componentes polares e dispersivas das diferentes superfícies e colas	28

3.5.5	Construção do wetting envelope	29
4	Discussão e Resultados.....	31
4.1	Análises Espectroscópicas	31
4.2	Análises Térmicas	32
4.3	Construção do wetting envelope.....	33
5	Conclusões	39
6	Bibliografia	41
7	Anexos.....	43
7.1	Anexo A – Espectros FTIR	43
7.2	Anexo B – Termogramas TGA	50
7.3	Anexos C – Termogramas DSC.....	53
7.4	Anexo D – Termogramas DMA	59
7.5	Anexo E – Construção do Wetting Envelope	61
7.5.1	Linearizações para cálculo dos componentes polar e dispersivo.....	61
7.5.2	Wetting Envelopes.....	68
7.6	Anexo F – Ângulos de contacto	72

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema produtivo de embalagens alimentares	2
Figura 2 - Linha de produção de cartão canulado [3]	5
Figura 3 - Rede Celulósica do cartão depois de dobrado [3]	7
Figura 4 - Forças de Ligação Química [9, 10]	9
Figura 5 - Reacção de adesão química de adesão de uma cola a base de silano ao vidro[5]	10
Figura 6 - Reacção entre o anidrido maleico e o alumínio[5]	10
Figura 7 - Esquema de adesão através de ligações por ponte de hidrogénio [5]	10
Figura 8 – Representação esquemática da tensão superficial [16]	13
Figura 9 - Representação de uma gota e das forças presentes na interface [15]	14
Figura 10 - Fotografia retirada através do método da gota Sésil[19].....	16
Figura 11 - Composição típica cola hot-melt [].....	19
Figura 12 - Gotas para determinação do ângulo de contacto	28
Figura 13 - Gráfico TGA das diferentes colas	32
Figura 14 - Wetting envelope Cartão	35
Figura 15 - Wetting envelope Brilho - Fornecedor 1	35
Figura 166 - Wetting envelope Mate.....	36
Figura 17 - Wetting envelope de molhabilidade total	37
Figura 18 - Wetting envelope de molhabilidade parcial	37
Figura 19 - Wetting envelope mate com 30% humidade	38
Figura 20 - Espectro FTIR da cola HMA.....	43
Figura 21 - Espectro FTIR da cola HMB.....	43
Figura 22 - Espectro FTIR da cola INS	44
Figura 23 - Espectro FTIR da cola KM	44
Figura 24 - Espectro FTIR da cola MF.....	45
Figura 25 - Espectro FTIR da cola NAC.....	45
Figura 26 - Espectro FTIR da superfície cartão	46
Figura 27 - Espectro FTIR da superfície cartolina.....	46
Figura 28 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de plástico brilho do fornecedor 1.....	47
Figura 29 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de plástico brilho do fornecedor 2.....	47
Figura 30 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de plástico mate.....	48
Figura 31 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de plástico de polietileno (PE).....	48
Figura 32 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de verniz	49
Figura 33 - Termograma da cola HMA.....	50
Figura 34 - Termograma da cola HMB.....	50
Figura 35 - Termograma da cola INS	51
Figura 36 - Termograma da cola KM	51
Figura 37 - Termograma da cola MF.....	52

Figura 38 - Termograma da cola NAC.....	52
Figura 39 - Termograma DSC da cola HMA, 1ª varrimento	53
Figura 40 - Termograma DSC da cola HMA, 2ª varrimento	53
Figura 41 - Termograma DSC da cola HMB, 1ª varrimento	54
Figura 42 - Termograma DSC da cola HMB, 2ª varrimento	54
Figura 43 - Termograma DSC da cola INS, 1ª varrimento	55
Figura 44 - Termograma DSC da cola INS, 2ª varrimento	55
Figura 45 - Termograma DSC da cola KM, 1ª varrimento	56
Figura 46 - Termograma DSC da cola KM, 2ª varrimento	56
Figura 47 - Termograma DSC da cola MF, 1ª varrimento	57
Figura 48 - Termograma DSC da cola MF, 2ª varrimento	57
Figura 49 - Termograma DSC da cola NAC, 1ª varrimento	58
Figura 50 - Termograma DSC da cola NAC, 2ª varrimento	58
Figura 51 - Termograma DMA da cola INS, Propriedades dinâmicas vs Tempo	59
Figura 52 - Termograma DMA da cola INS, Propriedades dinâmicas vs Temperatura	59
Figura 53 - Termograma DMA da cola NAC, Propriedades dinâmicas vs Tempo.....	60
Figura 54 - Termograma DMA da cola NAC, Propriedades dinâmicas vs Temperatura	60
Figura 55 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola HMA	61
Figura 56 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola HMB	61
Figura 57 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola INS.....	62
Figura 58 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola NAC	62
Figura 59 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola KM.....	63
Figura 60 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola MF	63
Figura 61 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão.....	64
Figura 62 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartolina.....	64
Figura 63 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico brilho do fornecedor 1	65
Figura 64 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico brilho do fornecedor 2	65
Figura 65 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico mate	66
Figura 66 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico mate submetido a uma atmosfera com 30% de humidade.....	66
Figura 67 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico de Polietileno	67
Figura 68 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de verniz.....	67
Figura 69 - Wetting envelope para a superfície cartão.....	68
Figura 70 - Wetting envelope para a superfície cartolina.....	68
Figura 71 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida com um filme de verniz.....	69
Figura 72 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida por um filme de polietileno...	69

Figura 73 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida por um filme de plástico brilho do fornecedor 1	70
Figura 74 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida por um filme de plástico brilho do fornecedor 2	70
Figura 75 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida por um filme de plástico mate	71
Figura 76 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida com um filme de plástico mate submetido a uma atmosfera com 30% de humidade.....	71

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Diferentes tipos de cartão canulado [3].....	6
Tabela 2 - Tabela de métodos de análise da tensão superficial para líquidos [16].....	13
Tabela 3 - Tabela resumo ângulos de contato[18]	16
Tabela 4 - Propriedades dos componentes de hot-melts	20
Tabela 5 - Tabela de designação de colas.....	23
Tabela 6 - Tabela de teste de solventes	26
Tabela 7 - Propriedades polar e dispersivas dos líquidos usados para analisar as superfícies e colas[14].....	29
Tabela 8 - Resumo dos dados dos traços de DSC	33
Tabela 9 - Compilação dos componentes polares e dispersivos das colas e superfície	34
Tabela 10 - Dados de componentes polares e dispersivas mate com 30% humidade	38
Tabela 11 - Ângulos de contacto registados para a cola HMA.....	72
Tabela 12 - Ângulos de contacto registados para a cola HMB.....	73
Tabela 13 - Ângulos de contacto registados para a cola INS	74
Tabela 14 - Ângulos de contacto registados para a cola KM	75
Tabela 15 - Ângulos de contacto registados para a cola MF	76
Tabela 16 - Ângulos de contacto registados para a cola NAC.....	77
Tabela 17 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão	78
Tabela 18 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartolina	79
Tabela 19 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico brilho do fornecedor 1	80
Tabela 20 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico brilho do fornecedor 2	81
Tabela 21 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico mate.....	82
Tabela 22 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico mate submetido a uma atmosfera de 30% humidade	83
Tabela 23 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico de polietileno	84
Tabela 24 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de verniz.....	85

Lista de Simbolos e Abreviaturas

ATR	Reflectancia total atenuada
BHT	Butilhidroxitolueno
DMA	Análise dinâmico mecânica
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
F	Força (N)
fps	Frames por segundo
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier
g	Aceleração gravítica (m/s^2)
Hot-melt	Cola termofusível
l	Comprimento (m)
m	Massa (kg)
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
P_0	Pressão inicial (atm)
PCP	Poli(cloropreno)
PE	Polietileno
P_{max}	Pressão máxima (atm)
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
r	Raio da gota (m)
t	Tempo (s)
Tg	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}C$)
TGA	Análise termogravimétrica
V	Velocidade linear (m/s)
W_A	Trabalho de adesão (mN/m)
γ	Energia livre de superfície (mN/m)
γ_l	Energia livre do líquido (mN/m)
γ_l^d	Componente dispersiva da energia livre do líquido (mN/m)
γ_l^p	Componente polar da energia livre do líquido (mN/m)
γ_s	Energia livre do sólido (mN/m)
γ_s^d	Componente dispersiva da energia livre do sólido (mN/m)
γ_s^p	Componente polar da energia livre do sólido (mN/m)
δ	Diferença de fase ($^{\circ}$)
θ	Ângulo formado com a tangente da superfície ($^{\circ}$)
φ	Ângulo de contacto parametrizado ($^{\circ}$)
ρ	Densidade (kg/m^3)

1 Introdução

Criada no ano de 1975, em Aguada de Cima, no concelho de Águeda, a Groupack é uma empresa que tem vindo, desde então, a ganhar posição no mercado de produção de embalagens à base de cartão.

Com a vantagem de ser uma média empresa no ramo das embalagens, a Groupack soube criar uma estratégia de aproveitamento de nichos de mercado, colmatando a necessidade de muitas empresas que procuram embalagens, ao oferecer a possibilidade de produção de embalagens em quantidades não muito grandes, isto é, numa proporção que não seria rentável para uma grande empresa de embalagens e que seria demasiado grande para pequenas empresas deste mesmo ramo. A estratégia passa ainda por um constante acompanhamento e proximidade com o cliente e as suas necessidades, permitindo a qualquer altura reajustar os serviços prestados de forma a garantir o máximo de satisfação possível.

Inicialmente com uma oferta que se resumia a embalagens de cartão simples, o que limitava a área de mercado para a qual produzia, sendo os seus clientes praticamente empresas do sector têxtil, foi no ano de 1999 que esta empresa deu um salto na sua evolução ao fazer um investimento para alargamento da área de mercado para a qual produziam, rumo à desejada internacionalização. Com a aquisição de nova maquinaria, tornou-se possível a produção de embalagens de maior dimensão, a utilização de novas matérias-primas e um reajustar das políticas da empresa, promovendo uma constante evolução e adaptação ao mercado, tornando-a mais competitiva quer a nível nacional quer internacional.

A oferta disponibilizada pela empresa passou de um produto à base de cartão simples a uma gama de oferta alargada com diferentes materiais base assim como um leque alargado de acabamentos finais da embalagem. Além da oferta a nível de matérias-primas e acabamentos, também há uma aposta a nível de serviços, passando a empresa a fornecer um serviço de design e desenvolvimento da própria embalagem.

Estes investimentos garantiram à Groupack uma produção de embalagens de elevada qualidade, com um design apelativo e, ponto levado muito em conta nos dias que correm onde a preocupação ambiental é de elevada importância para o mercado, recicláveis.

Apesar de todas estas alterações a nível da empresa o seu processo produtivo continua praticamente o mesmo, assentando sobre um processo simples que ao longo do tempo pouco se alterou.

A cartolina é recebida sob a forma de rolos ou placas que são armazenadas numa zona da fábrica especificamente destinada para este fim. Seguidamente as folhas ou rolos, caso sejam demasiado grandes para o produto em produção, são levados para a zona de pré-corte, caso contrário são levados directamente para a zona de impressão, onde os de embalagens são impressos através de um processo de impressão off-set, garantindo uma impressão de elevada qualidade. Após a impressão, dependendo da necessidade de uma maior resistência mecânica, os produtos intermédios são levados ou não a serem contracolados, onde à superfície interior se cola uma outra placa de canal-B, ou microcanulado de grande resistência. Depois de impressos e contracolados os produtos intermédios são revestidos por

uma superfície plástica brilhante ou mate, ou por um verniz. Este revestimento fornece à embalagem o acabamento final exterior, garantindo uma maior homogeneidade da superfície e servindo como uma barreira inicial que protege a superfície do meio ambiente. Após revestimento são levados a uma máquina de corte e vincagem que recorta o plano da embalagem e procede também à vincagem da embalagem de forma a esta ser mais facilmente colada nas máquinas de colagem. O processo de corte não retira totalmente o excesso de material dos planos de embalagens sendo que este excesso será depois retirado manualmente por colaboradores da empresa. Depois de retirar todos os extras dos planos de embalagem estes são levados às linhas de colagem onde através de dobragem e colagem utilizando colas hot-melt chegam ao seu estado final, como embalagens, que estão prontas a ser expedidas e apresentadas ao cliente.

Um esquema do processo produtivo da empresa encontra-se representado na figura nº1.

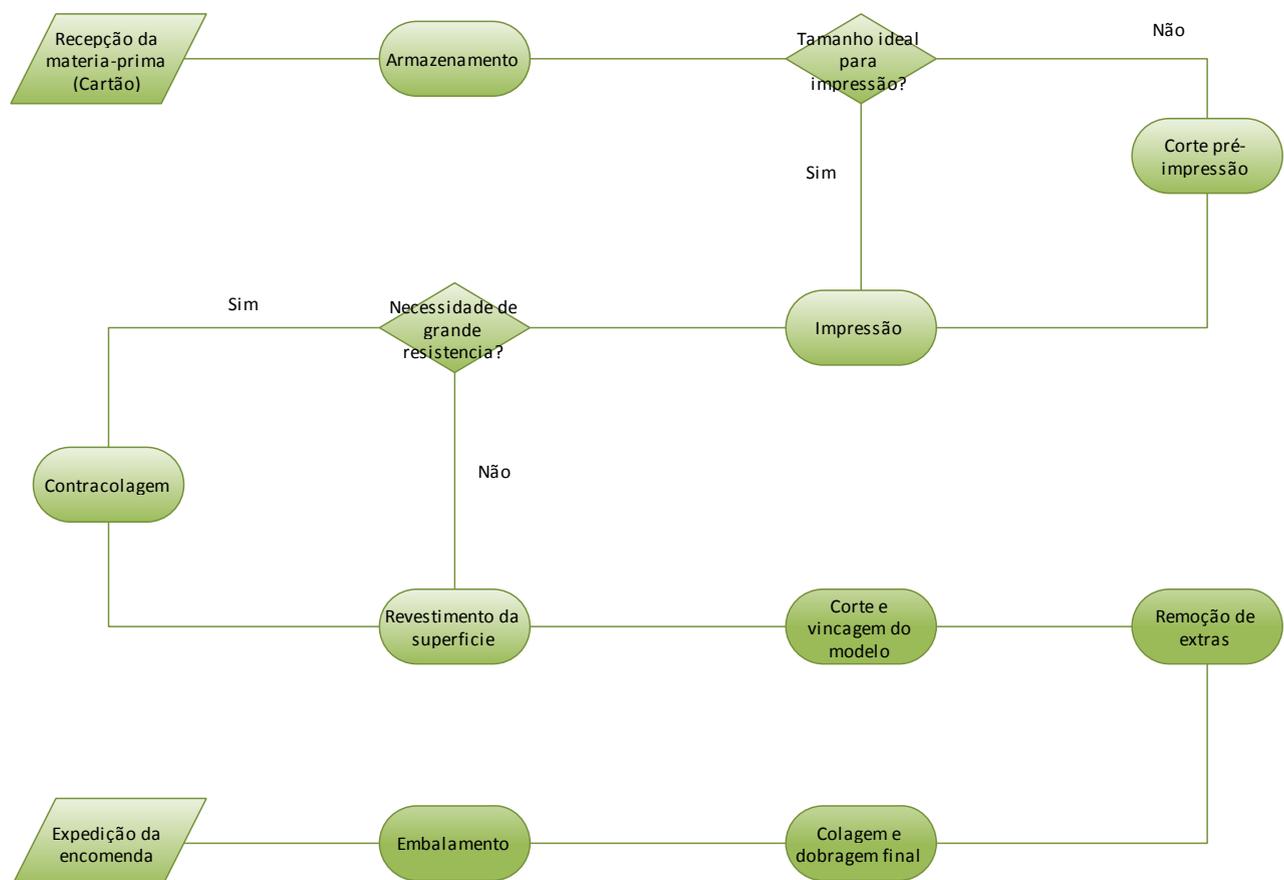


Figura 1 - Esquema produtivo de embalagens alimentares

Apesar da garantia de uma elevada qualidade do produto final este processo produtivo apresenta ainda algumas falhas, sendo uma das mais importantes a dificuldade em garantir uma colagem eficaz e duradoura das embalagens e a dificuldade e demora que representa a mudança de cola aquando da mudança de embalagens. A necessidade de mudança da cola prende-se com a aplicação a que as embalagens se destinam, sendo que as embalagens destinadas a ultracongelamento necessitam de uma cola que garanta uma adesão a temperaturas negativas (temperatura média de congelamento é de -18°C), enquanto as

outras embalagens utilizam uma diferente cola com propriedades distintas pelo que sempre que é necessária a alteração entre as colas, as linhas de colagem têm de ser completamente drenadas e limpas, o que implica um dia de paragem para a empresa.

A utilização de colas a nível industrial tem vindo a crescer em detrimento da utilização de outro tipo de fixadores tais como agrafos e outros fixadores mecânicos, devido a vários factores técnicos, económicos e de saúde, como o preço e a segurança para o utilizador final. O universo das colas subdivide-se em três grandes famílias que são as colas de base-solvente, as colas de base-aquosa e as colas sem solvente, sendo as últimas o tema do presente trabalho. [1]

As colas “hot-melt” são colas sem solvente que são utilizadas desde os anos 50, no entanto presentemente estão a ganhar um maior espaço a nível de mercado devido a legislações proibindo a utilização de colas de base-solvente, pois estas são perigosas devido aos solventes voláteis que utilizam, havendo risco de incêndio ou explosão. Desta forma, não contendo solventes voláteis e apresentando um teor de sólidos de 100%, garantindo um fácil armazenamento a condições normais de temperatura, as colas “hot-melt” representam uma enorme vantagem a nível de segurança. [1, 2]

Assim, esta tese terá como objectivo o estudo das colas “hot-melt”, das superfícies envolvidas no processo de colagem e as suas propriedades. Através da caracterização das superfícies e das colas de diferentes fornecedores, tal como o estudo das interacções das últimas com as diferentes superfícies, será escolhida uma cola que melhor colmate as necessidades da empresa: uma cola que garanta uma colagem satisfatória a diferentes níveis de humidade ambiente e nas diferentes superfícies às quais pode ser aplicada, não sendo necessário trocar de cola para colar embalagens diferentes (por exemplo: embalagens para produtos congelados vs embalagens para produtos que serão sujeitos apenas à temperatura ambiente), e consequentemente não obrigar à perda de um dia para a purga e mudança da cola.

É importante referir que esta tese não visa os ensaios mecânicos referentes às propriedades mecânicas das superfícies mas sim os ensaios químicos para caracterização das superfícies e colas, e testes referentes às interacções entre as superfícies e colas, podendo a cola que tiver melhor prestação quimicamente não ser aquela que tenha melhor prestação mecânica.

No próximo capítulo irei aprofundar o tema, falando sobre colas, as suas características, composição e comportamento químico e físico, com especial atenção às colas termo-activas (hot-melt).

No capítulo 3 irei descrever os materiais e a metodologia de análise e técnicas utilizadas em todos os procedimentos experimentais.

No capítulo 4 será feita uma apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos, sendo a conclusão retirada destes mesmos resultados discutida no capítulo 5.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 *Papel, Cartolina e cartão*

O papel, a cartolina e o cartão, são os principais componentes das embalagens e são constituídos por fibras celulósicas, oriundas da madeira, formados a partir de uma rede de fibras dispostas tridimensionalmente. A altura da rede fibrosa e camadas de redes fibrosas depositadas são o que determinam a grossura e gramagem do papel ou cartolina. A grossura de uma folha de papel ou cartolina está intimamente ligada à sua resistência mecânica, no entanto mais propriedades influenciam a resistência mecânica de uma folha de papel ou cartão, de tal forma que a nível dos produtos de embalagem há uma divisão clara entre materiais de embalagem. De um lado, os produtos de baixa resistência mecânica, tais como o papel ou a cartolina, e de outro lado, os produtos de maior resistência mecânica como o cartão canulado.

O papel é uma superfície composta por apenas uma rede fibrosa e contém também diferentes produtos que lhe garantem um acabamento com baixa rugosidade bem como uma coloração branca. Estes produtos são essencialmente materiais de enchimento tais como carbonato de cálcio e dióxido de titânio (para conferir uma cor mais branca).

A cartolina por sua vez pode ser composta por várias redes fibrosas sobrepostas, conforme referido anteriormente quanto maior for o número de redes sobrepostas maior será a espessura e resistência mecânica da cartolina. Por norma, a cartolina apresenta um acabamento mais rugoso do que o papel e uma cor semelhante a do cartão.

O cartão canelado é obtido através de três folhas de cartão, onde duas folhas de cartão plano são coladas em cada um dos lados de uma folha de cartão ondulado. Esta estrutura permite uma maior resistência mecânica que varia de acordo com o número de ondas e o tamanho destas. Na figura 2 pode-se observar uma linha de produção de cartão canulado:[3]

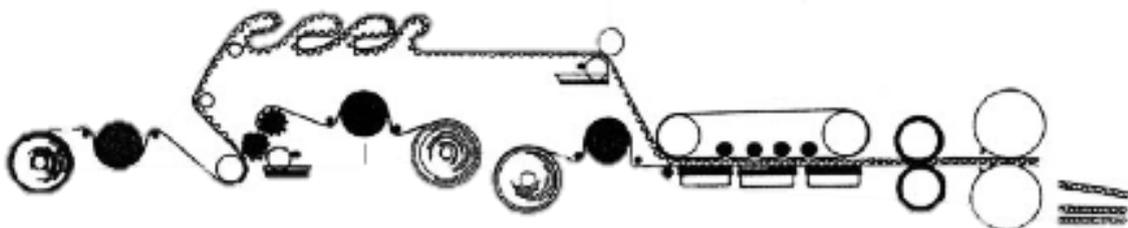


Figura 2 - Linha de produção de cartão canulado [3]

Para elevar ainda mais a resistência mecânica de um cartão canulado pode-se produzir cartão com mais do que uma camada de cartão ondulado e com ondulações diferentes. A empresa Groupack fornece embalagens de diversos tipos de cartão canulado, bem como contracolado com diferentes superfícies sendo no processo de fabricação do cartão canulado uma das

superfícies de cartão substituída por uma outra superfície de cartolina ou papel. Para melhor identificar os diferentes tipos de ondulações, ou de canulados possíveis na tabela nº 1 apresenta-se um resumo das diferentes designações e características dos diferentes tipos de cartões canulados.

Tabela 1 - Diferentes tipos de cartão canulado [3]

Tipo de canulação	Áltura da onda (mm)	Nº de ondas/m
A	4,8	110
C	3,6	130
B	2,4	150
E	1,2	290
F	0,7	350
G & N	0,5	550

Depois de construída a base sobre a qual se vai efectuar a colagem esta apresenta-se como uma folha ou filme, que tem duas superfícies. Quando as superfícies não recebem nenhum tipo de tratamento ambas têm as mesmas características sendo ambas ligeiramente rugosas. Depois de impressa através de um método de impressão off-set poderá ser aplicado um acabamento à superfície de forma a alterar as suas propriedades que poderá ser através de um filme, tinta ou verniz, sendo os filmes à base de polietileno e outros plásticos os mais usuais para fornecer um diferente acabamento ao papel pois estes além de fornecerem uma maior suavidade à superfície servem também para impermeabilizá-la, garantindo uma maior resistência às condições atmosféricas. Os produtos utilizados pela empresa Groupack como tratamento superfície são o plástico mate, plástico brilhante, Polietileno e o verniz, sendo que os três primeiros tratamentos de superfície são aplicados à superfície sob a forma de um filme polimérico, a frio ou a quente. O verniz é aplicado sob a forma de spray de uma micro-emulsão que depois de seca formará um filme que protegerá a superfície. [3]

Nesta tese as embalagens em estudo são maioritariamente produtos que têm como superfície base o cartão canulado havendo ainda duas superfícies que são de resistência mecânica intermédia, a cartolina e a cartolina revestida com verniz.

As propriedades mecânicas das embalagens não dependem só do material utilizado mas também dos diferentes processos que estas sofrem até ao seu estado final. O próprio método utilizado para realizar a dobragem da embalagem influencia a sua resistência, pois uma embalagem que tenha sido dobrada através da utilização de uma prensa tem propriedades diferentes de uma outra embalagem cujo cartão levou um corte superficial para facilitar o processo de vincagem e dobragem da superfície. A formação de uma vincagem e uma dobragem no sentido contrário terá propriedades diferentes que as condições anteriormente referidas pois

pode causar rasgões na rede celulósica que compõe a superfície, tal pode ser observado na figura nº 3. [3]

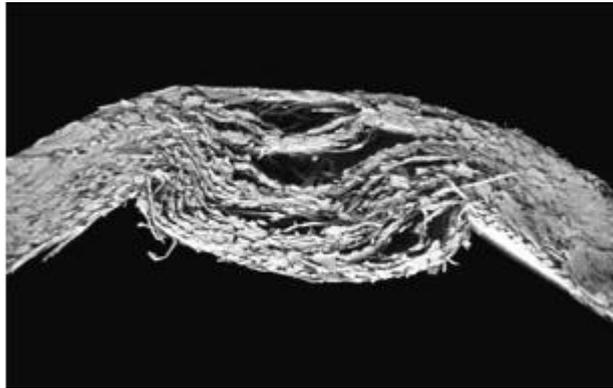


Figura 3 - Rede Celulósica do cartão depois de dobrado [3]

Para analisar as propriedades mecânicas de uma embalagem estas são submetidas a diferentes testes:[4]

- resistência ao choque
- resistência à queda
- resistência à compressão
- resistência ao empilhamento/ carga estática
- vibração
- estabilidade
- estanqueidade
- pressão hidráulica

Todos estes testes são relativos às propriedades mecânicas das embalagens, no entanto também as superfícies que as compõe podem sofrer testes mecânicos, estes testes são:[4]

- gramagem
- espessura
- resistência à tracção
- resistência à perfuração
- resistência à delaminação
- resistência ao impacto
- resistência ao rebentamento

- rugosidade
- resistência à compressão vertical
- rigidez
- factor de atrito
- propagação do rasgamento

Nesta tese estes testes não serão abordados, sendo que se falará apenas da rugosidade quando da construção do wetting envelope das diferentes superfícies e da sua influência na molhabilidade da superfície.

2.2 Teoria da Adesão

A adesão, apesar de ser um fenómeno de união que é utilizado diariamente é um fenómeno relativamente complexo, que depende, das colas, das superfícies em contato, do ambiente em que se encontram. Este fenómeno serve como modo de promover o contato entre superfícies, maximizando a auto-adesão entre substratos causada pelo aumento das forças de atracção intermoleculares. No entanto esta auto-adesão no caso dos sólidos é notoriamente fraca pois além das forças de atracção intermoleculares serem muito baixas também as superfícies não são completamente planas, apresentando rugosidades que diminuem a área de contato entre as superfícies. Para fixar os sólidos é então utilizada cola para promover esta interacção entre as superfícies, sendo que a cola se irá impregnar nas rugosidades de ambas as superfícies e interagir com ambas aumentando assim as forças intermoleculares, garantindo uma adesão eficiente. Esta interacção entre os substratos e adesivos foi alvo de vários estudos ao longo da história, em resultado dos quais foram propostos vários métodos ou mecanismos de adesão, alguns contraditórios em relação a outros, outros complementares. [5, 6]

2.2.1 Mecanismos de adesão

Os mecanismos propostos para explicar este fenómeno provêm de diferentes abordagens ao processo de adesão, havendo teorias que suportam que o processo de adesão se dá por processos físicos, outras por processos químicos, electrostáticos, e mecânicos. Estes diferentes mecanismos ou teorias são seguidamente abordados em pormenor:[5-8]

2.2.1.1 Adesão por processos químicos

As teorias englobadas neste ponto defendem que para o processo de adesão ocorrer ele deve

ter na sua génese a formação de ligações químicas entre os substratos e o adesivo. Estas uniões são mais ou menos fortes dependendo das ligações químicas predominantes na adesão. Na figura nº 4 estão representadas por ordem crescente de força de adesão as diferentes ligações químicas passíveis de ocorrer no processo de adesão:



Figura 4 - Forças de Ligação Química [9, 10]

Estas teorias surgiram dos trabalhos de W. McBain e W. B. Lee, que utilizando um adesivo orgânico, à base de goma laca, uma goma de origem animal, segregada pelo insecto "*Laccifer Lacca*", promoveram a adesão entre uma placa de aço polido e peças de alumínio, conseguindo por fim uma adesão eficiente, com elevadas forças de adesão. Os resultados por eles obtidos, provaram que no processo de adesão as ligações químicas intermoleculares são um ponto de grande importância, sendo que os ácidos presentes na goma laca reagem com os óxidos metálicos presentes no metal, formando quelatos de alumínio. As colas à base de isocianatos, óxidos e peróxidos apresentam uma maior probabilidade de formação de ligações por ponte de hidrogénio com os substratos. Outras experiências foram efectuadas com o intuito de provar o modelo de adesão química, provando que a adesão entre um adesivo à base de fenolformaldeído e alumínio causava um aumento de temperatura da placa em si, que apenas poderia originar de uma reacção química exotérmica. Diferentes compostos químicos, presentes nas colas reagem com os substratos, dando origem a adesões químicas, apresentando as figuras seguintes compostos e reacções químicas de adesão representativas de cada tipo de ligação química acima referida:[9, 10]

- Ligações covalentes – Para este tipo de ligação é dada como exemplo a reacção entre resinas à base de silano e a superfície do vidro:

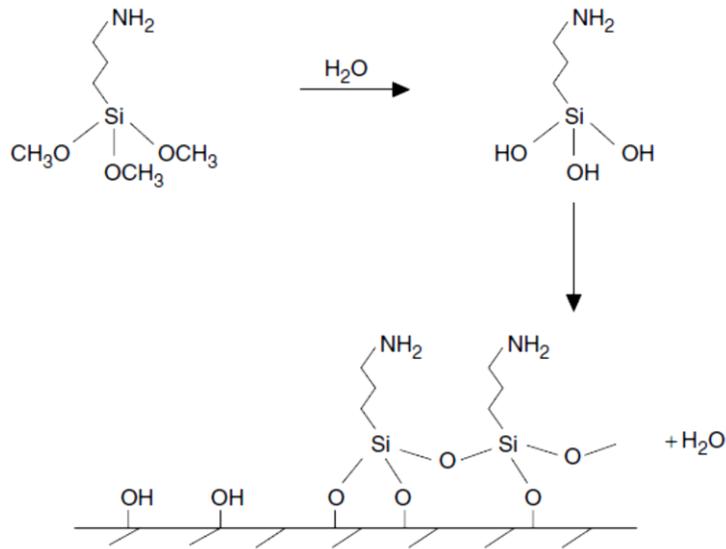


Figura 5 - Reacção de adesão química de adesão de uma cola a base de silano ao vidro[5]

- Ligações iónicas – Reacção entre o anidrido maleico e o alumínio:

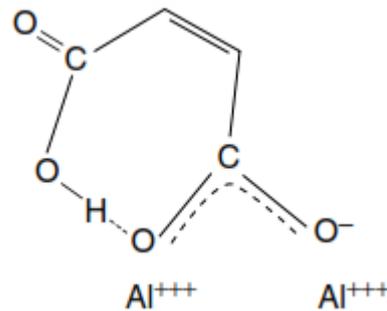


Figura 6 - Reacção entre o anidrido maleico e o alumínio[5]

- Ligações por ponte de Hidrogénio – Estas ligações estão presentes em reacções entre resinas com álcoois ou grupos amina e substratos com grupos –OH, havendo assim uma ligação por pontes de hidrogénio entre ambos, tendo como exemplo a adesão entre a madeira e adesivos a base de formaldeído.

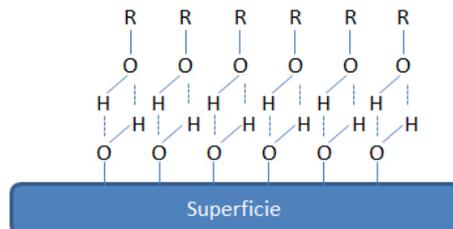


Figura 7 - Esquema de adesão através de ligações por ponte de hidrogénio [5]

- Ligações por interacções ácido-base – Este tipo de ligação dá-se através da reacção entre um

ácido e uma base de Lewis, como por exemplo a reacção entre o trifluoreto de bromo e a amónia.

2.2.1.2 Adesão por inter-fixação mecânica

Esta teoria de adesão prevê a existência de rugosidades presentes em ambos os substratos que permitam uma penetração da cola antes do endurecimento desta, garantindo uma melhor adesão e maior área de colagem, sendo que esta adesão estará em muito dependente das rugosidades e porosidades dos substratos. Esta teoria é muitas vezes vista como uma teoria de encaixe, na qual a cola penetra nos poros do substrato e endurece dentro dos mesmos permanecendo assim efectivamente encaixada entre ambos fornecendo a força de adesão entre os substratos. [11, 12]

2.2.1.3 Adesão por interacção electrostática

A teoria de adesão por interacção electrostática defende que a colagem se dá pela transferência de electrões e posterior criação de forças electroestáticas que formam uma dupla camada eléctrica na interface entre o adesivo e o substrato. As cargas formadas nesta dupla camada são responsáveis pela força de adesão, pelo que quanto maior for a diferença de potencial entre a dupla camada, maior será a força de adesão. [11, 12]

2.2.1.4 Adesão por camadas fronteira ou interface

Esta teoria defende que a adesão depende da força de coesão da camada interfacial, sendo que à superfície e vizinhança da mesma se observam alterações, conferindo à cola propriedades diferentes às no seu seio ("*bulk*"). Estas alterações são as principais responsáveis pelo processo de adesão, e determinam a força de adesão entre os substratos sendo que a força de adesão será tão mais forte quanto mais forte for a camada fronteira. Esta teoria defende também que a presença de impurezas que alterem as propriedades da camada interfacial prejudicam a adesão. Esta teoria depois evoluiu para um modelo de interfase em vez de interface devido às diferentes alterações da cola junto a interface, diferenças essas que são físicas e químicas. O estudo destas camadas fronteira e das diferentes propriedades que apresentam é de elevada importância para o estudo da adesão. [11, 12]

2.2.1.5 Adesão por adsorção física ou adesão termodinâmica

A teoria da adsorção física defende que a capacidade de colagem está intimamente ligada com a energia das ligações na interface cola-substrato, com a molhabilidade da superfície de contato e com a energia livre de superfície. Este modelo é explicado através da existência de forças de Van der Waals que apesar de serem forças de fraca intensidade são responsáveis pela força de adesão presente entre os substratos. Como esta adesão é principalmente explicada pela atração intermolecular, pode ser relacionada termodinamicamente através de grandezas mensuráveis como a energia livre de superfície e o ângulo de contato, medindo o último a capacidade de penetração de um líquido numa determinada superfície. O ângulo de contato está relacionado com o critério de molhagem, sendo que quando um líquido “molha” uma superfície o ângulo de contato é muito baixo ou próximo de zero, o que é causado por uma grande adsorção do líquido nessa superfície. Assim sendo, quanto melhor for a capacidade de uma cola molhar uma superfície, maior será o contato entre as espécies e também a capacidade desta cola resultar numa adesão eficaz e com maior força de adesão, do que uma cola que não molha a superfície. [11, 12]

2.2.1.6 Adesão por difusão inter-molecular

Esta teoria de adesão, à semelhança de outras anteriores, determina como factor de maior importância o contato entre a cola e o substrato, mais propriamente, a zona interfacial, defendendo que a maior força de adesão se deve ao processo de difusão inter-molecular. Este fenómeno é explicado através da existência de cadeias móveis de polímero semelhantes no substrato e no adesivo e estas cadeias se interdifundem, causando assim um contato íntimo entre ambos. Este modelo explica também a capacidade de um adesivo se difundir e penetrar nos poros dos substratos e de conseguir reparar microfissuras. De salientar que este fenómeno ocorre apenas quando os polímeros se encontram acima da temperatura de transição vítrea, isto é quando as cadeias ou parte das cadeias têm a sua mobilidade e capacidade de se difundirem através do outro polímero em contato. [11, 12]

2.3 Análise química e física às colas e superfícies

Para determinar as diferentes características físicas das colas e superfícies recorreu-se a vários testes, sendo destes os mais importantes aqueles que definem a interacção entre a cola e o substrato a colar. Definir o comportamento da cola na sua interface é importante, pois como foi visto na teoria da adesão, esta zona tem primordial importância no processo de adesão. Assim sendo estes testes que relacionam propriedades como o ângulo de contato e a tensão superficial, com a capacidade de garantir uma boa adesão são de extrema importância.

2.3.1 Tensão Superficial

A tensão superficial é uma propriedade que todos os líquidos possuem na sua interface, seja com outro líquido ou mesmo com um gás. Esta tensão ou força é causada por princípios de auto-atração molecular ocorrente no seio do líquido. Este fenómeno ocorre por todo o líquido, mesmo até à interface. No entanto como na interface não há moléculas de líquido adjacentes esta força de auto-atração que é dirigida em todas as direcções, passa assim a dirigir as suas forças ao longo da interface formando uma tensão, uma força de coesão ao longo de toda a superfície do líquido que corresponde à força mínima necessária para a introdução de uma molécula dentro do seio do líquido. A tensão superficial pode ser esquematicamente traduzida na figura 8: [13-15]

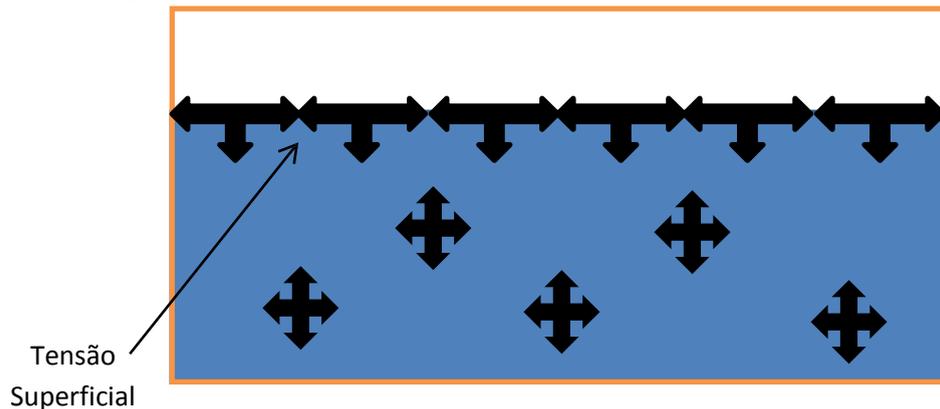


Figura 8 – Representação esquemática da tensão superficial [16]

Há vários métodos que podem ser utilizados para quantificar a tensão superficial, sendo que a aplicação de cada um deles depende do tipo de líquido a medir, da quantidade, da precisão, da molhabilidade de uma superfície, entre outros. Estes métodos além de permitirem obter informação sobre a tensão superficial permitem também obter outras informações, tais como os ângulos de contato. Para a determinação da tensão superficial estática são utilizados quatro métodos diferentes enquanto que para a determinação da tensão superficial dinâmica são utilizados dois métodos diferentes. Na tabela 3 apresenta-se de modo resumido uma breve descrição destes métodos.

Tabela 2 - Tabela de métodos de análise da tensão superficial para líquidos [16]

Tensão superficial	Método	Breve Descrição	Fórmula matemática
Estática	Anel de Du Nouy	Um anel de platina é ligado a uma balança e imerso no líquido, é registada a força máxima de tensão, neste método as propriedades de molhabilidade não influenciam os resultados	
	Placa de Wilhelmy	Aplicado em medições por um longo período de tempo, consiste numa placa vertical ligada a uma balança, que é parcialmente imersa no líquido, a força é registada continuamente, neste método as propriedades de molhabilidade influenciam os resultados	$\gamma = \frac{F}{2(l + t) \cos \theta}$

	Rotação de gota	Este método é aplicado em líquidos com baixa tensão superficial, onde uma gota do líquido é analisada em suspensão numa fase mais pesada e em rotação	
	Tubo capilar	Baseado nas forças moleculares entre o sólido e líquido e no ângulo de contato entre a gota e o capilar	$\gamma = \frac{\rho g r}{2 \cos \theta}$
Dinâmica	Máxima pressão de bolha	Um capilar é imerso no líquido e através dele é bombeado um fluxo constante de gás inerte, regista-se a pressão interna das bolhas formadas até ao raio destas ser igual ao do capilar.	$\gamma = \frac{(P_{max} - P_0)r'}{2}$
	Volume de gota	Este método é utilizado para calcular a tensão superficial em função do peso e volume de uma gota formada na extremidade de um capilar.	$\gamma = \left(\frac{mg}{r}\right) \left[F\left(\frac{r}{\frac{1}{V^{\frac{1}{3}}}}\right)\right]$

2.3.2 Energia livre de superfície

A energia livre de superfície apresenta-se intimamente ligada às propriedades adesivas de um adesivo a um substrato bem como ao ângulo de contato entre um adesivo e uma superfície. Esta relação entre o ângulo de contato e a energia livre é de elevada importância visto não haver um método directo de medição da energia livre de superfície. Assim sendo, a medição da energia livre passará pela medição dos ângulos de contato. [13-17]

A relação entre a energia livre e o ângulo de contato é estabelecida através da equação de Young. Num ponto de interface tripla, o ângulo formado entre a superfície e a gota está relacionado com a energia interfacial sólido-líquido, a energia livre de superfície e a tensão superficial do líquido. Esta relação é expressa pela seguinte equação:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (1)$$

Onde γ_s é a energia livre de superfície do sólido, γ_{sl} é a energia interfacial sólido-líquido, γ_l é a tensão superficial do líquido, por fim θ é o ângulo formado entre a superfície e a gota. A figura 9 serve para melhor compreender como se mede o ângulo formado:

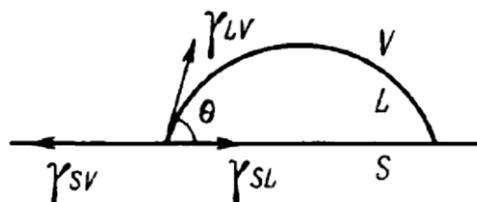


Figura 9 - Representação de uma gota e das forças presentes na interface [15]

Os diferentes métodos de medição indirecta de energia livre superficial existentes são:[16]

- O Método de Fowkes
- O Método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)
- O Método de Van Oss-Chaudhury-Good
- O Método de Zisman
- O Método de Neumann
- O Método baseado no ângulo de contato

A equação 1, proposta por Young, foi das primeiras fórmulas a serem propostas para o cálculo da energia, no entanto continua a ser a base de muitos dos métodos acima enunciados.

2.3.2.1 Método de Fowkes

Este método considera que a energia livre de superfície é o somatório de todas as forças presentes no sistema, sejam elas polares, dispersivas, pontes de hidrogénio, etc. Uma das limitações deste modelo é não considerar as interações polares-dispersivas.

2.3.2.2 Método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

Este método surge como uma continuação do método anterior, isto é um desenvolvimento dos estudos de Fowkes onde a energia superficial do líquido e a energia superficial do sólido são o somatório das suas partes polares e dispersivas. Sendo que para descrever a interação entre as duas superfícies foi proposta uma equação que permite calcular a componente polar e dispersiva do sólido e consequentemente a sua energia livre de superfície:

$$\frac{1+\cos\theta}{2} * \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} * \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (2)$$

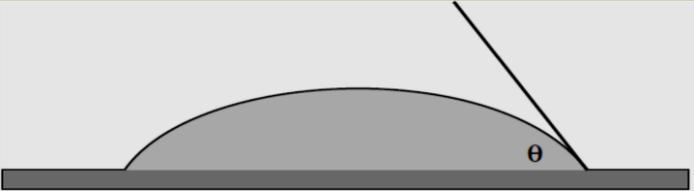
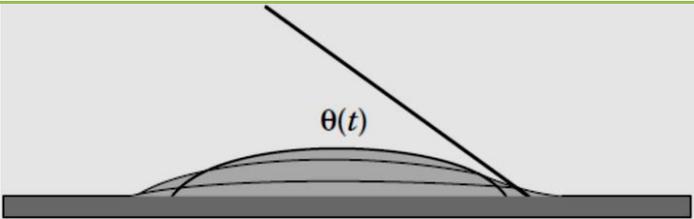
O cálculo da componente polar e dispersiva é efectuado através de uma regressão linear do tipo $Y=mx+b$, e a partir do somatório destes poder-se-á calcular então a energia livre de superfície.

2.3.3 Ângulo de contato

O ângulo de contato é dos melhores indicadores da molhabilidade de uma superfície. Quanto menor for, maior será a capacidade de um líquido molhar esta superfície. Ao depositar uma pequena quantidade de líquido sobre uma superfície este forma uma gota. A forma da gota estará ligada ao ângulo formado na superfície de contato. Dependendo do ângulo diferentes

condições de molhabilidade se observam. A tabela 4 apresenta um resumo das diferentes condições de molhabilidade possíveis.[13-15, 18, 19]

Tabela 3 - Tabela resumo ângulos de contato[18]

Ângulo	Molhabilidade	Esquema
Superior a 90°	Gota não molha a superfície	
Inferior a 90°	Gota molha a superfície	
0° ou próximo de 0°	Gota molha totalmente a superfície	

Para a determinação dos ângulos de contato são utilizados três métodos diferentes: o método da gota de Séssil, o método da bolha cativa e o método da placa inclinada. Neste trabalho o método utilizado é uma variação do método da gota de Séssil. O método da gota de Séssil consiste na deposição de uma gota do líquido em análise na superfície que se quer medir o ângulo, e os ângulos formados quando da adição ou remoção de líquido da gota são captados por uma câmara capaz de fotografar a gota formada, e um software calcula os ângulos resultantes. Porém o método utilizado neste trabalho é capaz de fazer a medição sem necessidade de captar a adição ou remoção de líquido à gota. Neste método deve-se ter em atenção o tamanho da gota relativamente à agulha da seringa pois esta não pode deformar a gota. A figura 10 apresenta uma das fotos retiradas recorrendo a este método e a análise feita pelo computador:

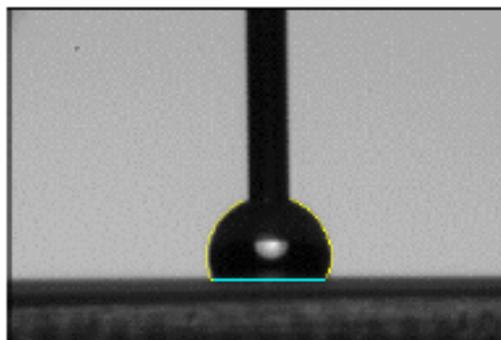


Figura 10 - Fotografia retirada através do método da gota Séssil[19]

Deve ainda salientar-se que a medição do ângulo de contacto em superfícies rugosas pode

levar a valores conflituosos pois pode acontecer um de dois processos: pode haver uma absorção do líquido para o espaço inter-rugosidade, ou pode por oposição haver a formação de uma gota com um ângulo de contacto superior aos 90° devido às rugosidades criarem como que uma superfície repelente pois o contacto da gota será maioritariamente com o ar inter-rugosidades e estará suportada apenas por contacto com pequenas secções das rugosidades.

2.3.4 Análises Térmicas

Para a determinação das propriedades térmicas das colas foi feito um estudo através do uso de três diferentes técnicas de análise térmicas, sendo estas, a análise termogravimétrica (TGA), a calorimetria de varrimento diferencial (DSC) e a análise de análise dinâmico-mecânica (DMA).

A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada da estabilidade termica de um polímero, a permeabilidade à água, a sua composição, etc. Através deste tipo de análise uma amostra de polímero é sujeita a um aquecimento gradual, sendo registada a perda de massa da amostra ao longo do tempo.

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é das análises térmicas mais utilizadas visto que uma pequena quantidade de amostra permite obter informações sobre diferentes propriedades térmicas, tais como a temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão e as variações de entalpia relativas às mudanças de fase bem como às transições vítreas e às de reacção. Neste tipo de ensaio a amostra é submetida a um aquecimento controlado, ao longo do qual se procede à medição do fluxo de calor e entalpia.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) visa o estudo da reologia dos polímeros, mais propriamente as características mecânicas inerentes a um determinado polímero. Este método consiste em submeter uma pequena amostra de polímero a uma deformação cíclica (com determinada frequência), mas constante, ao longo do tempo e ao longo de uma rampa de temperatura, medindo a força necessária para executar esta deformação bem como o desfasamento da resposta mecânica do polímero a esta deformação. Para além de fornecer informação sobre o comportamento mecânico dos materiais, tem ainda a vantagem de ser mais sensível do que a técnica DSC permitindo detectar transições de segunda ordem que por vezes não conseguem ser medidas por DSC.

Este tipo de análise permite a medição de diferentes aspectos ligados com a reologia do polímero, permitindo caracterizar a temperatura de transição vítrea, a cristalinidade da amostra, reticulação, a separação de fases, a orientação, etc.

Enquanto que na DSC as alterações envolvem variações de capacidade calorífica, o DMA baseia-se em variações de módulo que são muito maiores. De facto a variação do módulo é cerca de mil vezes superior à variação da capacidade calorífica.

2.4 Colas

2.4.1 Propriedades dos diferentes tipos de colas

Todos os mecanismos de adesão visam a interação entre a cola e o substrato, no entanto o que define uma cola e as suas propriedades são os seus componentes, estes conferem à cola a capacidade de suportar os mais diferentes ambientes consoante a sua composição. Assim sendo, para uma determinada aplicação (tipo de substratos) e ambiente serão mais aconselhadas colas com determinada composição e propriedades em detrimento de outras.

As propriedades mais importantes a referir no estudo de aplicação de uma cola são [1, 9, 20]

- A viscosidade;
- A densidade;
- O tempo aberto;
- A temperatura de utilização;
- O teor de sólidos;
- A resistência a temperatura;
- A força de coesão;
- A pegajosidade.

Além das propriedades das colas são também muito importantes as propriedades dos polímeros que as compõem, pois eles também influenciam as propriedades das colas. As propriedades mais importantes são:

- O ponto de amolecimento;
- O índice de acidez;
- O peso molecular;
- A velocidade de cristalização;
- A elasticidade;
- A viscosidade;

2.4.2 Composição das colas

As colas por norma são constituídas por quatro componentes base, sendo eles o solvente, a borracha, a resina e os aditivos. De forma a dividir e melhor compreender os diferentes tipos de cola que existem as colas por norma são divididas em três grandes grupos: [1, 6, 21]

- Colas de base solvente;
- Colas de base aquosa;
- Colas sem solvente.

Esta divisão deve-se aos diferentes solventes que são utilizados na sua composição base. As

colas de base solvente têm na sua base solventes voláteis, apresentam um tempo aberto baixo em comparação com as de base aquosa que têm na sua base a água, que confere à cola um tempo aberto mais elevado. Por fim, as colas sem solvente são de todas as que apresentam tempo aberto inferior pois, como o próprio nome indica, não incluem qualquer solvente na sua base e têm assim um teor de sólidos de 100%.

2.4.2.1 Colas Termofusíveis ou “Hot melt”

As colas termofusíveis são colas sem solvente, que como o nome indica, são aplicadas fundidas, a elevadas temperaturas. Assim, estas colas apresentam um tempo aberto muito pequeno, chegando a demorar apenas segundos a arrefecer e a atingir o seu estado final e garantindo o máximo de poder de adesão. Estas colas são sensíveis à pressão de aplicação pois devido à sua elevada viscosidade, para garantir uma melhor aplicação e contato entre o substrato e o adesivo, no momento de colagem entre os substratos, é exercida uma determinada pressão de forma a promover uma melhor penetração da cola e contato com os substratos e consequentemente levar a uma melhor adesão.

A figura nº 11 composição típica de uma cola hot-melt: [1, 2, 8, 9]

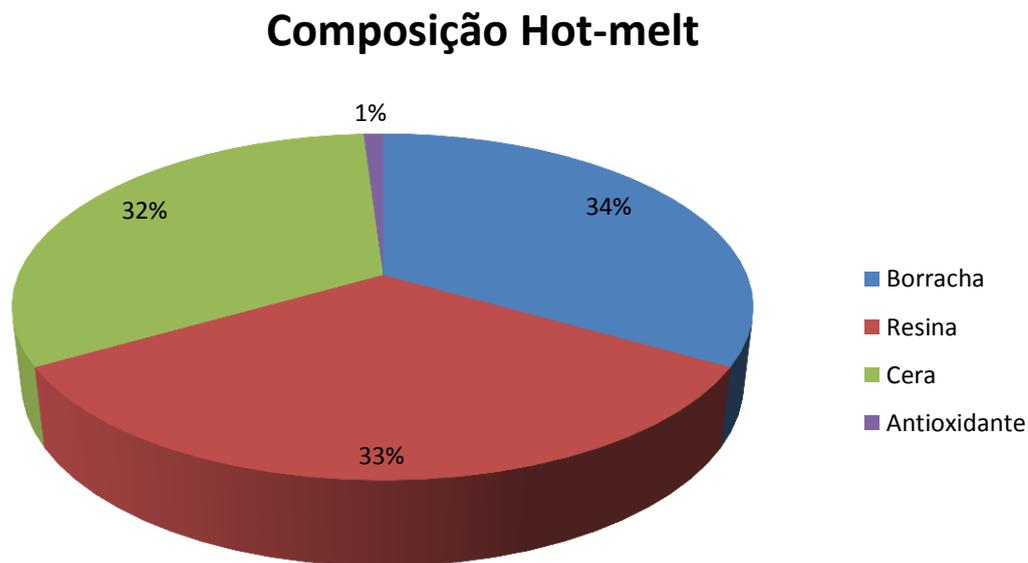


Figura 11 - Composição típica cola hot-melt []

Estes diferentes componentes apresentam diferentes características e conferem diferentes propriedades a este tipo de cola, como apresentado na tabela nº2:

Tabela 4 - Propriedades dos componentes de hot-melts

Componente	Propriedade física	Função
Borracha	Baixar temperatura de transição vítrea Massa molecular elevada	Confere força de adesão e controla a viscosidade
Resina	Massa molecular baixa Temperatura de transição vítrea elevada	Confere viscosidade e melhora o contato entre as fases (substrato e adesivo)
Cera	Baixa temperatura de transição vítrea Massa molecular baixa	Diminui o tempo de estabilização Confere maior resistência ao calor Diminui a viscosidade
Antioxidante	Baixa massa molecular	Evita a oxidação do adesivo e consequente degradação Controla o envelhecimento

2.4.2.1.1 As borrachas

As principais borrachas utilizadas na formulação das colas são: [1, 8, 9]

- A borracha natural
- A borracha à base de policloropreno (PCP)
- A borracha à base de poliuretano
- A borracha à base de estireno

O uso de determinada borracha tem evoluído ao longo do tempo sendo que inicialmente na formulação de adesivos a borracha de origem natural era a fonte para a produção quase total de adesivos. Ao longo do tempo esta posição foi-se alterando. Hoje em dia as borrachas à base de poliuretano e à base de co-polímeros de estireno ocupam um lugar de destaque no mercado. As borrachas produzidas a partir de poliuretano garantem uma elevada adesão a metais e fibras, e as borrachas à base de co- polímeros de estireno apresentam um baixo preço de produção. Por seu turno, as borrachas vulcanizadas de estireno apresentam uma melhor resistência ao envelhecimento e a altas temperaturas do que a borracha natural mas uma menor elasticidade a baixas temperaturas.

2.4.2.1.2 Resinas

As resinas são o componente da cola responsável pela pegajosidade da cola e viscosidade da mesma. As resinas sintéticas são polímeros preparados por polimerização por adição ou por condensação. As resinas mais utilizadas na concepção das colas são, as resinas de hidrocarbonetos, as resinas de acetato de etil vinilo, as resinas fenólicas, as resinas ureia-formaldeído, as resinas de colofónia e as resinas epóxicas.[1, 8, 9]

Na maioria das colas hot-melt presentes no mercado as resinas que se encontram na sua composição são resinas de acetato de etil vinilo (EVA), no entanto neste trabalho também serão testadas colas que contem na sua composição resinas à base de Colofónia.

As resinas de acetato de etil vinilo garantem um “tack” elevado, e conferem também uma maior viscosidade à cola que compõem. São utilizadas para várias aplicações sendo especialmente eficazes na laminação de PVC.

As resinas de colofónia são resinas muito sensíveis à oxidação, com um “tack” elevado e baixa coesão, sendo a sua temperatura de amolecimento cerca dos 80 °C. Estas resinas, obtidas maioritariamente a partir da resina do pinheiro podendo variar a sua cor consoante a espécie de pinheiro da qual a resina é originária, indo de um amarelo claro até ao castanho. [1, 8, 9]

Com o aumento da procura de produtos ambientalmente sustentáveis os adesivos com resina à base de colofónia têm vindo a ganhar quota de mercado, sendo presentemente utilizada mais de 50% da produção de colofónia a nível mundial para a produção de adesivos.

2.4.2.1.3 Aditivos

Os aditivos são utilizados para garantir as características desejadas da cola, desde o comportamento mecânico à própria aparência da mesma. Os aditivos mais utilizados são os antioxidantes, os estabilizadores, os ácidos carboxílicos, a nitrocelulose, os plasticizantes, a sílica, o óxido de magnésio e as ceras. [1, 8, 9]

Pode-se agrupar dos diferentes aditivos segundo a sua função na cola:

- O óxido de magnésio, os estabilizadores, a sílica, a cera e os antioxidantes protegem a cola contra a deterioração;
- Os ácidos carboxílicos, os plasticizantes e a nitrocelulose melhoram a adesão da cola.

Os principais aditivos para as colas hot-melt são as ceras, que regulam a viscosidade, os produtos branqueadores tais como o dióxido de titânio e o carbonato de cálcio, os produtos de enchimento como o sulfato de bário que servem de enchimento à cola e reduzem o preço da mesma, e por fim os antioxidantes. Estes últimos por norma, representam uma quantidade inferior a 1% em massa de um adesivo, havendo uma grande variedade de antioxidantes disponíveis no mercado, tendo apenas como exemplo o butilhidroxitolueno ou BHT, que é um antioxidante bastante utilizado na formulação de adesivos hot-melt. [1, 8, 9]

3 Materiais e Métodos

Neste trabalho tomou-se como objectivo a selecção de uma cola hot-melt que apresente características que permitam uma colagem mais eficiente e uma gama de temperaturas maior que as colas presentemente utilizadas pela Groupack.

Para tal o trabalho foi dividido em duas fases distintas, sendo que, na primeira fase ou fase de caracterização, todas as superfícies a partir das quais a Groupack produz embalagens bem como todas as colas hot-melt que presentemente utiliza no seu processo e algumas colas hot-melt gentilmente cedidas pela corticeira Amorim & Irmãos, S.A. e pela empresa Euro-Yser foram submetidos a diversos testes de caracterização.

Os testes aos quais foram submetidas as superfícies bem como as colas hot-melt foram testes espectroscópicos, mais precisamente espectroscopia de infra-vermelhos por transformada de Fourier e espectroscopia de infra-vermelhos por transformada de Fourier de reflectância total atenuada, testes de caracterização das propriedades térmicas das colas através de método de termogravimetria, análise dinâmico-mecânica e calorimetria diferencial de varrimento.

Os testes espectroscópicos têm como intuito a determinação dos principais grupos funcionais que fazem parte da composição das diferentes superfícies e colas.

Os testes de propriedades térmicas por sua vez, caracterizam, no caso do TGA, a decomposição térmica, enquanto o DSC é utilizado para a determinação da temperatura de transição vítrea, e diferentes níveis de estabilidade térmica, entalpia do processo, etc. O DMA permite obter informação sobre as propriedades mecânicas dos polímeros.

A segunda fase do trabalho assenta sobre a interacção entre as superfícies, a construção do wetting envelope, através do estudo dos ângulos de contato, permitirá estabelecer uma relação entre as colas e as diferentes superfícies em estudo, determinando assim quais a melhor cola ou melhores colas que apresentem melhor desempenho para as superfícies em estudo.

As superfícies cedidas pela Groupack e estudadas foram sete, sendo elas: cartão, cartolina plastificada com um filme de plástico brilhante de dois fornecedores diferentes, cartão plastificado com um filme de plástico mate, cartolina com um filme de verniz e um cartão com um filme plástico de Poli-etileno(PE).

Por sua vez as colas analisadas são seis, sendo três delas cedidas pela Groupack. A cola hot-melt 1 é a cola que a empresa usa para a produção de embalagens para bens congelados, tais como caixas de bacalhau ultracongelado. Outras três colas foram cedidas por empresas com uma estreita relação com a Universidade de Aveiro. Com base nos nomes das diferentes colas foi designado atribuir-lhes as seguintes identificações:

Tabela 5 - Tabela de designação de colas

Cola	Identificação
Cola hot-melt 1	INS
Cola hot-melt 2	NAC
Cola hot-melt 3	MF
Cola hot-melt 4	HMA
Cola hot-melt 5	HMB
Cola hot-melt 6	KM

3.1 FTIR

As amostras de colas que eram solúveis em clorofórmio ou outro solvente orgânico foram analisadas sob a forma de um filme sobre uma janela de NaCl, assim sendo nestas amostras foi utilizado o método de FTIR. Para as amostras de superfícies e das colas que não apresentavam solubilidade em solventes orgânicos o método utilizado foi o FTIR-ATR, sendo utilizado um acessório ATR (Golden Gate) no espectrofotômetro FTIR (Brucker Tensor 27). A cada medição foi realizado também uma medição de background. Todas as medições foram realizadas com uma resolução de 4 cm^{-1} , com 256 varrimentos, na gama de comprimento de onda entre os 4000 e os 350 cm^{-1} . Todos os espectros são representados em transmitância em função do comprimento de onda.

A identificação dos picos foi realizada através do software OPUS, software que é também responsável pela operação do espectrofotômetro.

3.2 TGA (Análise termogravimétrica)

Este método termogravimétrico foi utilizado para obter informações sobre a estabilidade térmica das diferentes colas, uma pequena amostra de cada uma das colas (aproximadamente 13mg) foi submetida a aquecimento gradual, dos 25 aos $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico SETSYS Evolution 1750, da marca Setaram, a velocidade de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo a atmosfera utilizada uma atmosfera de Azoto com um fluxo de $20\text{ mL}/\text{min}$.

3.3 DSC

As diferentes amostras foram analisadas utilizando um calorímetro diferencial de varrimento de compensação de potência Perkin Elmer Diamond DSC, a gama de temperaturas utilizada foi dos $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ aos 150°C , a velocidade de varrimento foi de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, todos os ensaios foram executados em duplicado, numa atmosfera de Azoto, com um fluxo de $20\text{ mL}/\text{min}$, através da utilização de capsulas de alumínio hermeticamente fechadas, capsulas estas capazes de aguentar até três bares de pressão. Os resultados foram tratados com o programa respectivo do calorímetro, o Pyris, na versão 7 do programa.

3.4 DMA

O analisador termo-mecânico dinâmico utilizado, Tritec 2000 DMA, da marca Triton Technology Ltd., opera segundo o método de flexão num ponto sendo que a amostra é fixada num ponto e no outro extremo a amostra é submetida a uma força oscilante com uma frequência definida. Para ajuda na fixação da amostra é utilizado o acessório “material pocket”.

Nas experiências executadas foram utilizadas 2 frequências diferentes, 1 e 10 Hz, sempre com um deslocamento de 0,02 mm. As experiências foram feitas seguindo um aumento gradual de temperatura de 2 °C/min, que variou entre os -110 e 100 °C. Durante as experiências foram medidas as diferentes forças, estática e dinâmica, o descolamento do pistão, e a tensão aplicada à amostra.

3.5 Construção do wetting envelope

Para a determinação das componentes polar e dispersivas de cada uma das superfícies e colas e realizar a construção do wetting envelope, foram executados diferentes experiências e passos sendo os seguintes:

- Teste de solventes
- Formação dos filmes para análise
- Medição de ângulos de contato
- Cálculo das componentes polares e dispersivas das diferentes superfícies
- Cálculo das componentes polares e dispersivas das diferentes colas
- Construção do wetting envelope

3.5.1 Teste de solubilidade

O teste de solventes é um teste que é utilizado para identificar o solvente ideal para a formação de uma solução saturada de cola com a qual depois se iria proceder à formação dos filmes de cola depositos sobre lamelas de vidro para posterior determinação dos ângulos de contato.

No teste de solventes foram utilizadas várias amostras de cola com aproximadamente a mesma massa, estas amostras foram submetidas a testes com os seguintes solventes orgânicos que se esperavam dissolver as colas:

- Acetona
- Clorofórmio
- Diclorometano
- Metanol
- Tolueno
- n-Hexano
- Éter de petróleo (destilado)
- DMF
- THF
- Acetato de Etilo

Os resultados obtidos para este teste permitiram verificar que nenhum dos solventes se revelava completamente eficaz em dissolver todas as colas, tal como pode ser observado na tabela 6:

Tabela 6 - Tabela de teste de solventes

Solventes	Colas					
	INS	NAC	MF	KM	HMA	HMB
Acetona	Pouco solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Clorofórmio	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Pouco solúvel	Solúvel	Solúvel
Diclorometano	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Pouco solúvel	Solúvel	Solúvel
Metanol	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Tolueno	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Pouco solúvel	Solúvel	Solúvel
n-Hexano	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Pouco solúvel
Éter de petróleo (destilado)	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Pouco solúvel	Pouco solúvel
DMF	insolúvel	insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	insolúvel	insolúvel
THF	pouco solúvel	solúvel	Pouco solúvel	Pouco solúvel	solúvel	pouco solúvel
Acetato de Etilo	insolúvel	solúvel	Insolúvel	Insolúvel	solúvel	pouco solúvel

Dado este problema teve que se recorrer a outro método que não o da dissolução da cola e posterior evaporação do solvente. Assim, foi necessário preparar filmes por fusão destas colas como se descreve a seguir.

3.5.2 Preparação dos filmes de cola

Depois de se verificar impossível a formação de filmes de cola através do método de evaporação do solvente, outro método teve que ser utilizado, um método em parte rudimentar mas com um elevado grau de eficiência.

Este método nada mais é que uma exposição de amostras de cola colocadas sobre uma lâmina para microscópio a temperaturas de cerca de 80°C, provocando assim a sua fusão sendo assim mais fácil a sua distribuição pelo resto da lâmina através do uso de uma outra lâmina, formando assim um filme no qual seria possível a análise dos ângulos de contato. Apesar deste procedimento ser rudimentar requer igualmente cuidados a ter visto não poder existir na superfície da lâmina qualquer detrito que possa levar a formação de um filme deficiente ou levar

mesmo a contaminação da amostra. Para evitar tais problemas seguiu-se um procedimento de limpeza das lâminas antes da sua utilização, usando para tal um banho de ácido nítrico no qual eram imersas durante 5 minutos, sendo depois passadas por um banho de água para remoção do ácido e por um segundo banho de clorofórmio para remover contaminantes que ainda pudessem estar presentes e para facilitar a sua secagem.

Depois das lâminas estarem limpas foram sobre estas depositadas pequenas amostras das colas em teste, sendo depois colocada a lâmina sobre uma placa de aquecimento com uma temperatura não muito elevada mas que permitisse a fusão da cola. Para a formação do filme foi utilizado, então uma outra lâmina também limpa segundo o processo acima descrito, que através do arrastamento da cola forma um filme ao longo de toda a lâmina.

Os cuidados a ter nesta técnica além da lavagem das lâminas e da temperatura da placa de aquecimento não ser demasiado elevada implicam ainda que a lâmina utilizada para espalhar a cola deve ser mantida aproximadamente à mesma altura de forma a criar um filme homogéneo ao longo da lâmina. Além disso, deve-se deixar a cola solidificar sobre uma superfície plana de forma a não causar alterações no filme formado.

3.5.3 Medição dos ângulos de contato

A medição dos ângulos de contato nesta experiência foi realizada através do método da gota de Séssil. Para este método inicialmente foi utilizado um equipamento completamente manual no qual a deposição da gota na superfície era feita através de uma seringa de cromatografia e seguidamente estas gotas eram fotografadas através de uma câmara modificada para macrofotografia. As imagens eram depois tratadas através do programa See System 6.0 que permitia calcular através da forma da gota, o ângulo de contato que esta fazia com a superfície em causa. Este equipamento apesar de fácil utilização e resultados bastante correctos no caso da água quando se utilizou outros líquidos tal não aconteceu, pois os resultados estão dependentes da quantidade depositada em cada gota, que apesar da seringa utilizada ser uma seringa de elevada precisão o facto de ser manual a deposição não garante sempre um volume igual para todas as gotas. Outro problema deste equipamento é o da impossibilidade de obtenção da gota nas condições ideais visto que o instante no qual a fotografia é captada é controlado pelo utilizador. Além disso o baixo “*frame rate*” da câmara (30fps) é responsável por uma grande dispersão de valores e erros sobretudo quando os líquidos em análise são líquidos muito voláteis ou penetram rapidamente na superfície em análise. Na figura 12 é possível ver a diferença de volume de gotas entre uma medição e a seguinte.

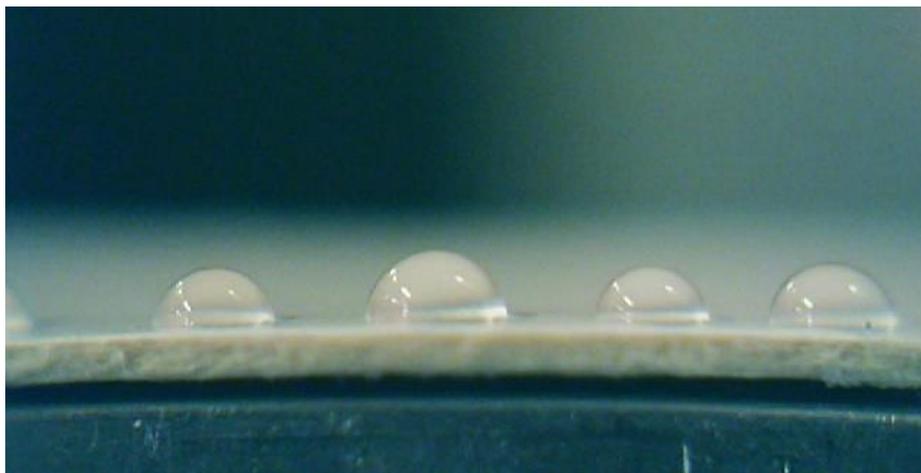


Figura 12 - Gotas para determinação do ângulo de contacto

Estas limitações levaram à utilização de um outro equipamento maioritariamente automático, o DataPhysics OCA-20, e o software SCA20, que além de possibilitar a deposição automática apresenta já um “*frame rate*” de 1000fps e o seu método de identificação do momento ideal para o cálculo do ângulo de contacto não se prende só por apenas um fotograma mas sim por um filme realizado durante o momento da queda da gota sendo depois o utilizador a escolher um fotograma, entre vários, que mais se aproxima ao momento ideal, isto é logo depois da gota cair sobre a superfície e a sua forma se estabilizar. Com estas melhorias técnicas este equipamento permite realizar uma análise bem mais correcta e precisa dos líquidos, sobre tudo dos líquidos voláteis como o diiodometano.

Os líquidos utilizados para a determinação dos ângulos de contacto foram a água destilada, a formamida (pureza 99,5%) e o diiodometano (pureza 99%). Os testes foram realizados a temperatura ambiente. No caso do equipamento manual não foi possível determinar o volume de gota nem a sua velocidade de deposição. No caso do equipamento automático, foi determinado um volume de gota de $3\mu\text{m}^3$ para a água e para a formamida, sendo que para o diiodometano o volume de gota diminui para $1\mu\text{m}^3$. A velocidade de deposição é a mesma para todos os líquidos, sendo definida em $1\mu\text{m}^3/\text{s}$.

3.5.4 Cálculo das componentes polares e dispersivas das diferentes superfícies e colas

As componentes polares e dispersivas das diferentes superfícies foram calculados através do conhecimento dos ângulos de contacto dos diferentes líquidos utilizados, este cálculo apenas foi possível devido ao conhecimento prévio das componentes polares e dispersivas dos líquidos, disponíveis na literatura e que se encontram na tabela 7 sendo:

Tabela 7 - Propriedades polar e dispersivas dos líquidos usados para analisar as superfícies e colas[14]

Líquido	Água	Formamida	Diiodometano
γ_l [mN/m]	72,8	58,4	50,8
γ_l^d [mN/m]	21,8	38,59	48,5
γ_l^p [mN/m]	51	19,81	2,3

A partir dos valores do ângulo de contacto, das componentes polares e dispersivas dos três diferentes líquidos, realizou-se uma regressão linear de uma variação da equação proposta por OWRK:

$$\gamma_l * \frac{(1+\cos(\theta))}{(2*\sqrt{\gamma_l^d})} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} * \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \quad (3)$$

Para o cálculo desta regressão linear foi utilizado o programa EXCEL do Microsoft Office 2010, que revelou erros de medição em duas superfícies tendo essas medições sido repetidas de forma a se poder continuar o cálculo e obter os valores das componentes polares e dispersivas para cada uma das superfícies e colas em estudo.

3.5.5 Construção do wetting envelope

A construção do wetting envelope é feita através dos valores dos coeficientes polar e dispersivo das diferentes superfícies e através das seguintes regressões lineares das equações de OWRK:

$$x = \gamma_l^d = \frac{4}{(1+\cos(\theta))^2} \left(\sqrt{\gamma_s^d} \cos(\varphi) + \sqrt{\gamma_s^p} \sin(\varphi) \right)^2 * (\cos(\varphi))^2 \quad (4)$$

$$y = \gamma_l^p = \frac{4}{(1+\cos(\theta))^2} \left(\sqrt{\gamma_s^d} \cos(\varphi) + \sqrt{\gamma_s^p} \sin(\varphi) \right)^2 * (\sin(\varphi))^2 \quad (5)$$

Para obter estas equações, partiu-se da equação deYoung-Dupree:

$$W_A = \gamma_l(1 + \cos\theta) \quad (6)$$

Segundo a teoria de OWRK o trabalho de adesão pode também ser expresso por:

$$W_A = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right) \quad (7)$$

Segundo a teoria de OWRK e igualando as equações 6 e 7 obteve-se a equação:

$$\frac{(1+\cos\theta)}{2} = \frac{\left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right)}{\gamma_l^p + \gamma_l^d} \quad (8)$$

Considerando :

$$\left(\sqrt{\gamma l^d}\right)^2 = (\cos(\varphi))^2 \quad (9)$$

$$\left(\sqrt{\gamma l^p}\right)^2 = (\text{sen}(\varphi))^2 \quad (10)$$

Parameterizando a equação obter-se-á então a equação já final que possibilitará a construção do wetting envelope.

Os cálculos foram feitos numa folha de cálculo do programa EXCEL do Microsoft Office 2010 foram então atribuídos diferentes valores do ângulo φ entre 0 e $\pi/2$, e foram calculados os valores de x e y para as diferentes superfícies e para os ângulos de θ de 0°, 45° e 90° de forma mais facilmente identificar as propriedades de molhabilidade de cada amostra.

4 Discussão e Resultados

4.1 Análises Espectroscópicas

A espectroscopia na gama de comprimento de onda referente ao infravermelho é de extrema importância para a caracterização química dos compostos orgânicos, estes absorvem nesta gama de comprimentos de onda, no entanto como o feixe de luz infravermelho (IV) é menos energético que o feixe e luz visível ou UV ao invés de uma transição electrónica o que se observa são estados vibracionais das moléculas, podendo uma molécula possuir diferentes estados vibracionais consoante os grupos funcionais presentes nesta. Estes estados vibracionais são característicos de ligações ou grupos funcionais, permitindo assim identificar a presença ou ausência de diferentes grupos funcionais. [22] No presente trabalho, a análise das várias colas e superfícies recorrendo à espectroscopia na região IV foi realizada com vista a identificar as principais diferenças químicas entre as diferentes colas, assim como entre as superfícies. Os espectros obtidos encontram-se no Anexo A.

No que concerne os espectros das colas conclui-se que todas as colas apresentam essencialmente os mesmos grupos funcionais porém as intensidades relativas não são iguais. Considerando apenas as bandas mais relevantes, no caso do espectro da cola HMA a presença de uma banda larga e razoavelmente intensa entre 3500 e 3100 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento O-H indica a presença de grupos hidroxilo, por seu turno a presença de grupos alquilo é detetável pelas bandas entre 2960 e 2854 cm^{-1} associadas à vibrações de estiramento assimétrica e simétrica de ligações C-H, OO , e a banda bem definida e relativamente intensa a 1730 cm^{-1} indica a presença de grupos carbonilos provenientes de ligações éster. Estas bandas estão também presentes no espectro da cola NAC, mas neste caso a intensidade da banda dos grupos O-H e do carbonilo são um pouco menos intensas.

Relativamente aos espectros das colas HMB, KM e MF, estes não são muito diferentes entre si, à exceção da presença de uma banda outra relevante a 1638 cm^{-1} no espectro da cola KM. Para todas estas colas salienta-se o facto das bandas atribuídas aos grupos O-H e aos grupo carbonilo ser consideravelmente menos intensa do que nos espectros das colas HMA, sendo de frizar a total ausência da banda atribuída ao grupo O-H no caso da cola MF.

Relativamente aos espectros de IV das superfícies, destaca-se a presença das bandas entre 3500 e 3100 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento O-H indica a presença de grupos hidroxilo e da ligação C-O-C a 1020 cm^{-1} típicas de estruturas polisacarídicas presentes naturalmente na amostra de cartão e cartolina.

Surpreendentemente, a superfície designada PE apresenta banda intensas entre 3500 e 3100 cm^{-1} , e a 1020 cm^{-1} , e uma banda muito pouco intensa entre 2960 e 2854 cm^{-1} o que na indica que a superfície desta amostra não pode consistir em PE apresentando aliás semelhanças aos espectros do Cartão e da Cartolina.

Relativamente aos espectros das superfícies designadas Brilho Fornecedor 1 e Brilho Fornecedor 2, assim com a amostra MATE apresentam espectros em que praticamente não se deteta a presença de grupos O-H, nem de grupos carbonilo. Por fim, o espectro da amostra designada por Verniz é caracterizado pela presença de uma banda intensa a 1730 cm^{-1} devida à vibração de estiramento C=O do grupo carbonilo éster.

4.2 Análises Térmicas

O ensaio de análise termogravimétrica serve para estudar a estabilidade térmica das colas, o que permitirá obter informação sobre a temperatura a partir da qual estas começam a degradar-se. Este teste é de elevada importância porque permite verificar se a temperatura de 180 °C, utilizada na Groupack para aplicar as colas é segura.

Na figura nº 13 podemos observar um gráfico resumo de todos os termogramas obtidos para as diferentes amostras de cola (os termogramas originais encontram-se disponíveis para estudo no anexo B).

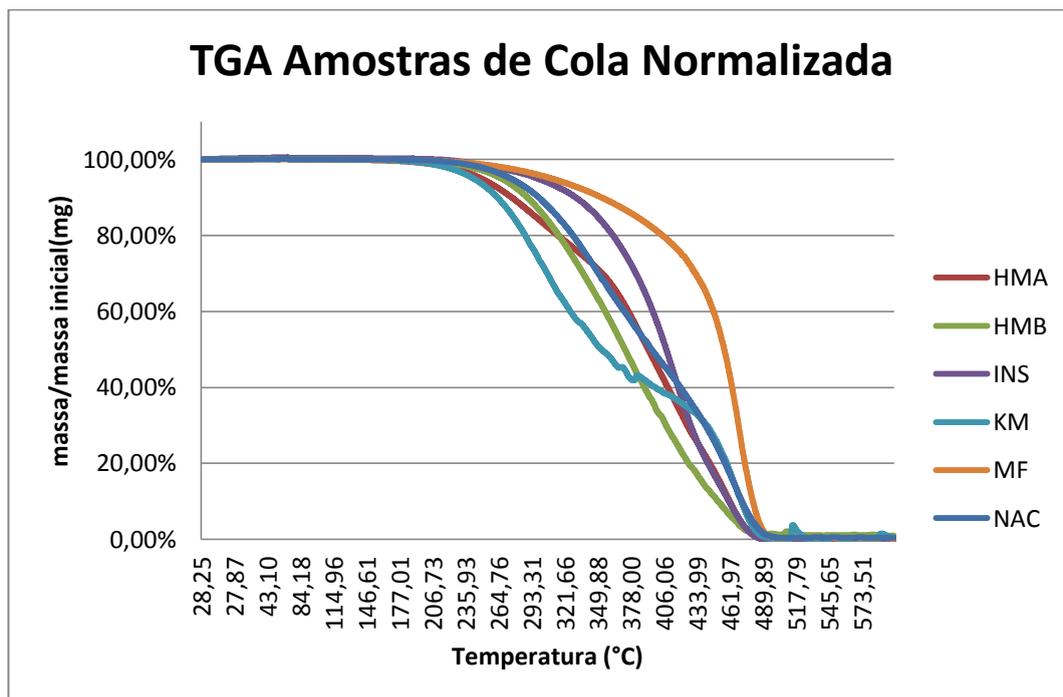


Figura 13 - Gráfico TGA das diferentes colas

Pela análise da figura 13 verifica-se que todas as colas iniciam a sua degradação perto dos 220 °C, o que indica que a aplicação das colas a 180 °C, parece ser arriscado. Todas as colas se encontram completamente degradadas perto dos 500 °C, apresentando a cola KM dois estágios de degradação o que poderá significar a evaporação de dois tipos de compostos, de diferentes volatilidades.

A degradação térmica das colas determina o limite máximo de temperatura para a aplicação destas nas embalagens, enquanto que a gama de temperatura de transição vítrea (T_g) influencia a temperatura mínima à qual a cola consegue garantir uma boa adesão, sem ficar quebradiça. Assim, para proceder à determinação da (T_g) recorreu-se ao método DSC. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 8 e permitiram identificar a temperatura de transição vítrea e de fusão das diferentes colas, permitindo, junto com o TGA delimitar uma gama de aplicabilidade das diferentes colas. Os termogramas podem ser consultados no Anexo C.

Tabela 8 - Resumo dos dados dos traços de DSC

Amostra	1º Varrimento		2º Varrimento		
	Tg1	Ponto de Fusão	Tg1	Tg2	Ponto de Fusão
HMA	-20,77	-	-51,15	-21,9	-
HMB	-36,81	59,19	-36,96	*	58,26
INS	-	67,42	*	*	67,15
KM	-8,90	92,88	-16,91	*	94,67
MF	-35,38	83,09	-31,93	*	100,76
NAC	4,36	53,07	1,78	*	51,18

- indefinido; *- não detectada.

Um dos objectivos deste projecto é procurar uma cola que seja passível de ser utilizada para uma vasta gama de caixas, inclusivé caixas de produtos destinados a congelação, que serão expostas a temperaturas de até -18/-20 °C, considerada a temperatura ideal de congelação. Assim, colas com temperaturas de transição vítrea próximas desta gama de temperaturas serão desaconselhadas para uso, pois visto se tornarem quebradiças. Pelos resultados apresentados na tabela 8 apenas as colas HMB e MF serão aconselhadas a uso visto a sua temperatura de transição vítrea ser inferior a 30 °C negativos.

Devido a análise a cola INS não revelar qualquer Tg e a análise a cola NAC apresentar um Tg que gera alguma dúvida foi decidido submeter estas duas colas a uma análise através de um método mais sensível, sendo este o método de DMA.

O teste de DMA (análise dinâmico-mecânica) vem complementar os testes DSC pois algumas das colas levadas a teste apresentaram um pequeno degrau que se pensaria ser uma transição vítrea mas as limitações do equipamento não deixavam obter um gráfico com resolução suficiente. Para tirar qualquer tipo de dúvida sobre este assunto foi utilizado o teste de DMA para melhor determinar a existência ou não de uma temperatura de transição vítrea visto este teste ser mais sensível às temperaturas de transição vítrea comparativamente ao DSC.

A utilização deste método nas duas diferentes amostras de cola discutidas que apresentam uma temperatura de transição vítrea na gama de temperaturas de congelação, isto é, ambas as colas tem temperaturas de transição vítrea superiores a -20 °C, sendo que na cola NAC apresenta uma temperatura de transição vítrea entre os -5 e os -10 °C e a cola INS apresenta uma Tg entre os 0 e os 5 °C. Ver anexo D

4.3 Construção do wetting envelope

A construção do wetting envelope, passando pelo método de sessil para a obtenção dos ângulos de contacto de várias gotas de três diferentes líquidos nas diferentes superfícies e filmes das colas, a utilização do método de OWRK para calcular a energia livre de superfície, os componentes polares e dispersivos para cada uma das superfícies e colas em teste, permitiu caracterizar as diferentes interações entre os diferentes binómios Superfície-cola possíveis. Foram feitas várias medições para as diferentes superfícies e colas, registando às vezes uma diferença considerável entre os valores de ângulo de contato entre uma medição e as outras. Esta variação é devido à falta de homogeneidade da superfície que poderá ter áreas com propriedades completamente diferentes e, logo, comportamentos diferentes face aos líquidos em teste, ver anexo F. As diferenças nos ângulos de contacto podem dever-se à dificuldade de garantir que todos os cuidados mencionados no capítulo três são cumpridos, em especial o arrastar da segunda lâmina de vidro sempre à mesma altura. Como grande parte dos ângulos de contato

foram obtidos através de equipamento manual, o que influencia a precisão dos resultados, também as regressões lineares e, conseqüentemente, os valores das componentes dispersivas e polares, podem sofrer pequenos desvios nos valores obtidos.

Os valores obtidos através do método de OWRK estão representados na seguinte tabela nº 9 estando os gráficos das linearizações disponíveis para consulta no anexo E.

Tabela 9 - Compilação dos componentes polares e dispersivos das colas e superfície

Amostra		γ_s^p (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s (mN/m)
Colas	HMA	2,08	30,40	32,48
	HMB	0,06	20,52	20,58
	INS	1,02	15,37	16,38
	NAC	2,45	14,56	17,01
	KM	3,35	29,31	32,66
	MF	1,47	28,00	29,47
Superfícies	Cartão	0,42	30,91	31,33
	Cartolina	1,16	37,74	38,90
	Brilho-Fornecedor 1	23,51	21,09	44,60
	Brilho-Fornecedor 2	15,67	21,08	36,75
	Mate	4,38	22,86	27,24
	PE	2,75	31,17	33,93
	Verniz	7,51	25,47	32,98

Como é possível observar, a maior parte das amostras apresenta uma energia livre de superfície entre os 30 e os 45mN/m² sendo que apenas duas das amostras estudadas apresentam uma baixa energia de superfície, isto é, as colas INS e a NAC.

Todas as colas apresentam uma componente polar baixa face à componente dispersiva, tendo até a cola HMB uma componente polar praticamente nula (0,06mN/m). As superfícies testadas apresentam também todas uma componente polar baixa exceptuando as amostras de cartão protegido por um filme de plástico brilhante, isto é, as amostra Brilho-Fornecedor 1 e a Brilho-Fornecedor 2. Estas apresentam uma componente polar semelhante à componente dispersiva, devido à natureza da superfície, mais propriamente do plástico brilhante utilizado para proteger o cartão que serve de base.

Para identificar os melhores binómios superfície-cola foi representado em cada um dos wetting envelope das superfícies os pontos relativos às colas, sendo considerada a melhor cola aquela que apresenta uma proximidade maior à origem do wetting envelope de cada uma das superfícies.

Na figura nº 14 é possível observar o wetting envelope para o cartão:

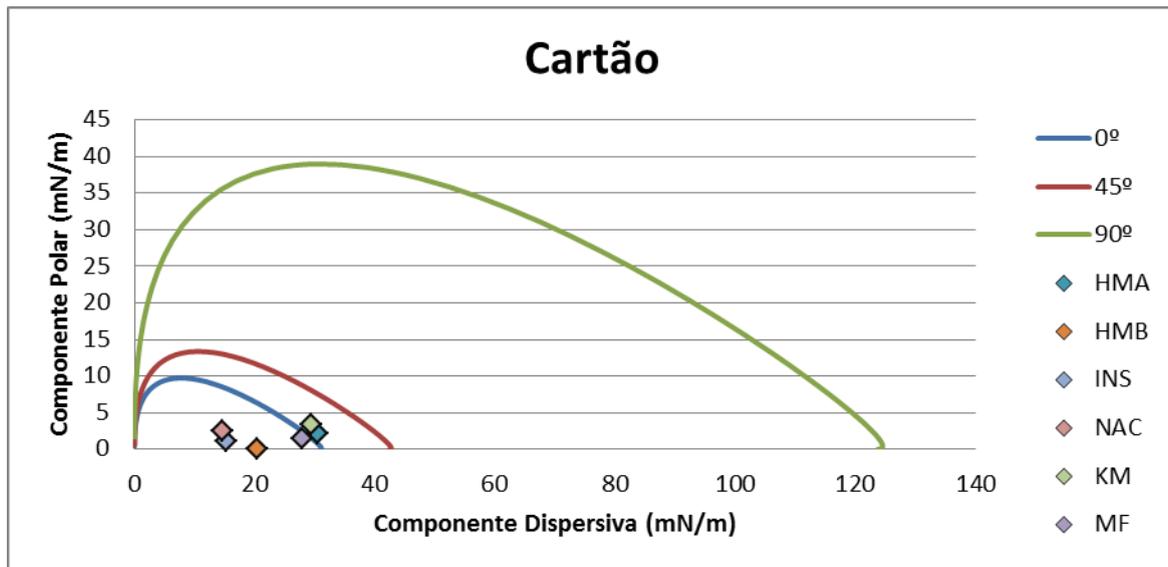


Figura 14 - Wetting envelope Cartão

Sendo esta a superfície que está na base de quase todas as outras tirando a cartolina e o verniz é importante analisar este wetting envelope como um ponto de partida para todos os outros pois é através dele que se conseguirá analisar a influência da adição de um filme plástico nas componentes dispersiva e polar da superfície. Como podemos observar as colas com melhor capacidade de molhar a superfície são a HMB, a INS, a NAC, estando a cola MF no limite da molhabilidade total e as colas HMA e KM acima do limite de molhabilidade total, ou seja acima da curva referente aos 0° do ângulo de contato.

Como referido anteriormente a adição de um filme de plástico brilhante confere à superfície uma componente polar mais elevada, que é mais facilmente observável na superfície com o filme plástico brilhante do fornecedor Brilho - Fornecedor 1, tal como é ilustrado na figura 15.

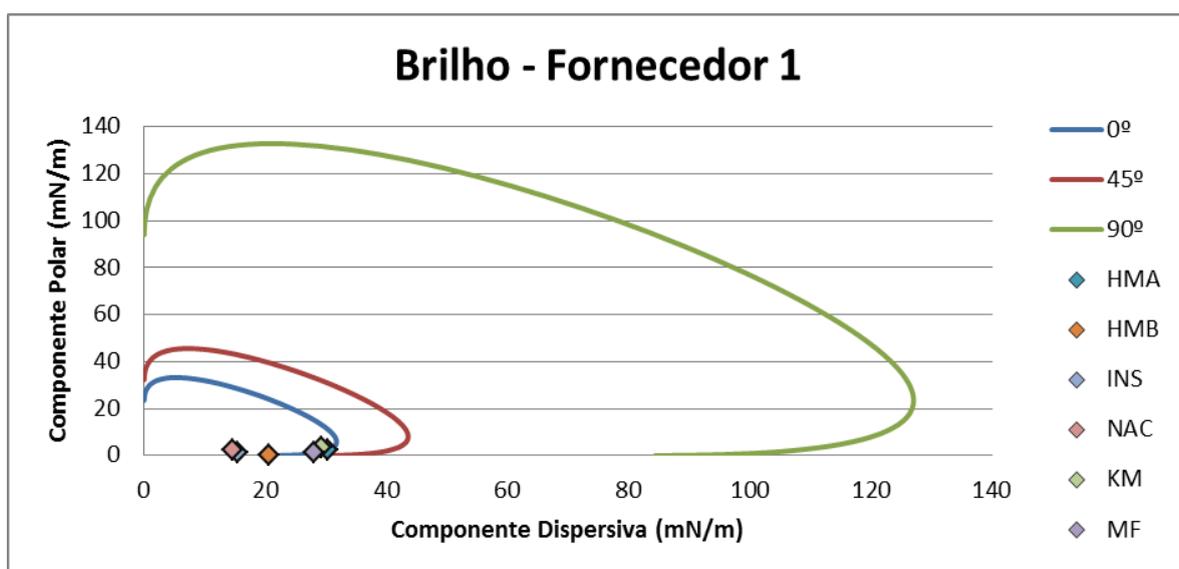


Figura 15 - Wetting envelope Brilho - Fornecedor 1

A adição deste filme de plástico brilhante fez com que todas as colas se situem todas abaixo da curva dos 0° excepto a cola HMA, sendo assim a única a não garantir ainda a molhabilidade total nesta superfície.

A adição de um filme de plástico mate à superfície de cartão, altera ambas as componentes baixando a componente dispersiva e aumentando ligeiramente a componente polar relativamente ao cartão sem qualquer tipo de filme, assim sendo o wetting envelope apresenta o perfil observado na figura 16:

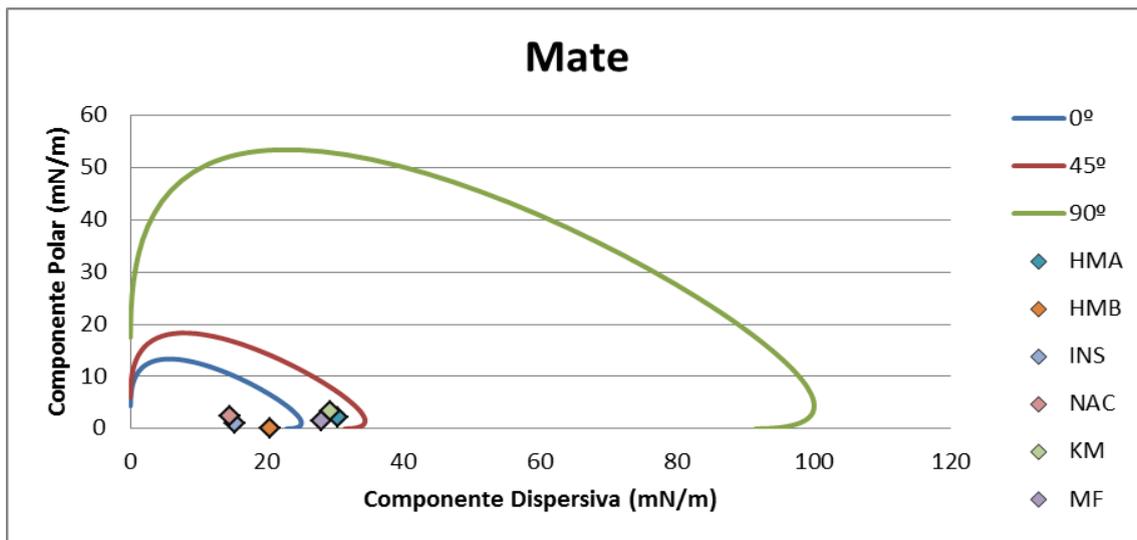


Figura 166 - Wetting envelope Mate

Como se pode observar comparativamente ao wetting envelope do cartão as colas MF e KM passam também a não garantir a molhabilidade total da superfície ao contrário do que acontecia no caso do cartão (figura 14).

As superfícies cartolina, PE e verniz não estão aqui representadas para análise pois apresentam wetting envelopes em que todas as colas estão abrangidas pela curva dos 0°, sendo que nestas superfícies todas as colas garantem molhabilidade total, como pode ser observado na figura 17 referente ao wetting envelope de molhabilidade total de todas as superfícies, para ver ao pormenor os wetting envelopes destas 3 superfícies pode consultar o anexo A.

Para comparar directamente todos os binómios possíveis, verificar qual o melhor binómio e verificar se todas as colas garantem uma molhabilidade completa ou parcial foram construídos wetting envelopes de 0 e 45°

Como todas as colas estão contidas nas curvas de 45°, não serão analisadas as curvas de 90°, estando no entanto no anexo E.

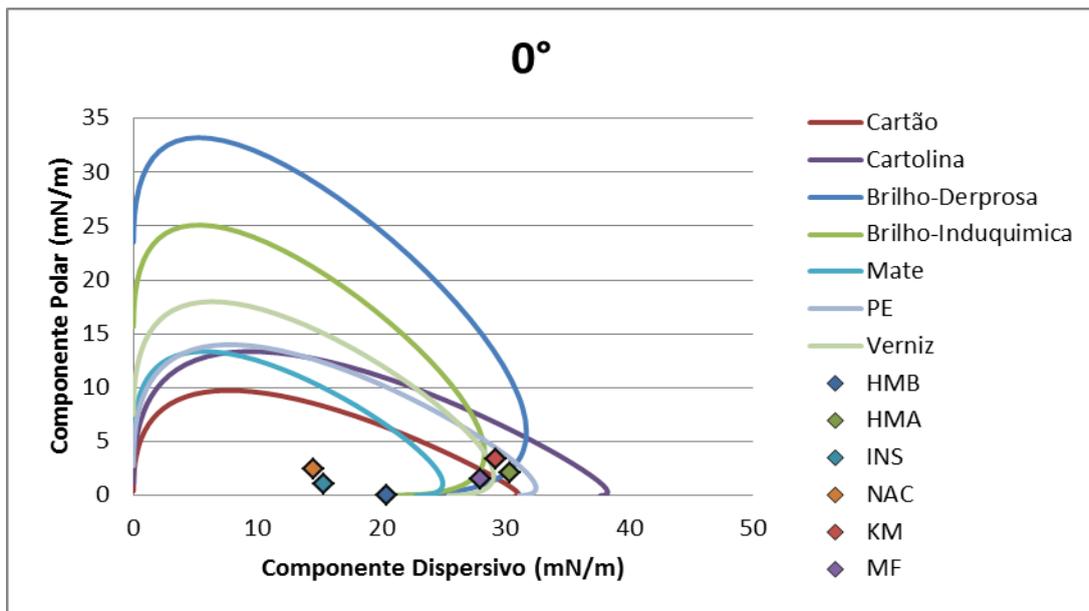


Figura 17 - Wetting envelope de molhabilidade total

Para o ângulo de 45° todas as colas molham as superfícies não havendo nenhuma cola que não seja abrangida pelas curvas relativas aos 45° para qualquer uma das superfícies, tal como se pode verificar na figura 18.

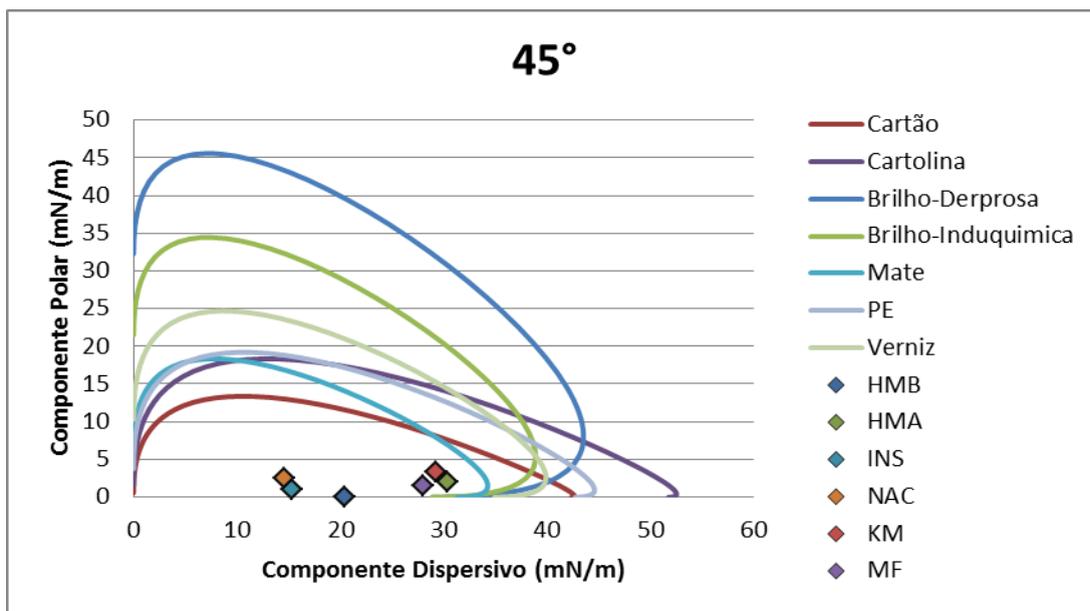


Figura 18 - Wetting envelope de molhabilidade parcial

Após a análise de todos os resultados referentes aos ângulos de contacto das diferentes superfícies e binómios cola-superfície, foi decidido executar uma última análise de ângulos de contacto numa superfície submetida a um estágio em estufa a 40°C com 30% humidade de forma a poder despistar possíveis influências das condições de armazenamento das superfícies na fábrica Groupack, sendo que esta não tem um ambiente climatizado estando sujeita as diferentes condições climáticas ao longo do dia e ano. A superfície seleccionada para submeter a condições de humidade elevada foi a superfície “mate” que conforme se pode observar nas figuras 17 e 18 é a

superfície menos permissiva, isto é, aquela que proporcionará um pior binômio para cada uma das colas em análise.

Os resultados para superfície estão na tabela 10:

Tabela 10 - Dados de componentes polares e dispersivas mate com 30% humidade

Amostra	Declive [sqrt(ysp)]	Ordenanda Origem [sqrt(ysd)]	γ_s^p (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s (mN/m)
Mate 30% humidade	2,47	4,86	6,11	23,65	29,75

Como se pode observar o estágio em um ambiente de humidade mais elevada elevou ambas as contribuições, polar e dispersiva, tendo a primeira aumentado em 1,72 e a segunda em 0,79. Este aumento causa uma alteração do wetting envelope do obtido anteriormente para o presente na figura nº 19:

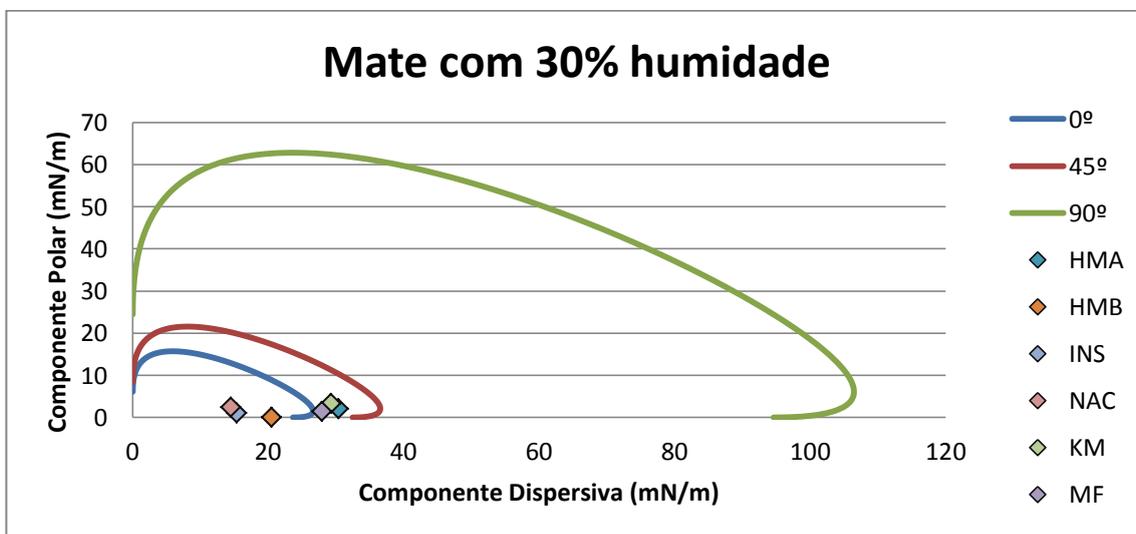


Figura 19 - Wetting envelope mate com 30% humidade

A alteração das condições de humidade da superfície faz aproximar as colas HMA, KM e MF da linha de molhabilidade total, no entanto, apenas as colas NAC,INS e HMB continuam a garantir molhabilidade total da superfície.

5 Conclusões

Segundo os resultados obtidos e discutidos no ponto 4 (discussão e resultados), pode-se concluir que as colas INS, HMB e NAC são as únicas que garantem total molhabilidade em todas as superfícies, mesmo quando testadas numa superfície com humidade mais elevada. Sendo as colas INS e NAC as duas colas utilizadas pela Groupack podemos concluir que os problemas de adesão que a empresa apresenta não são causados pela molhabilidade das superfícies em relação às colas, mas sim um outro aspecto que poderá estar ligado às condições de aplicação ou às condições às quais as embalagens são expostas.

As análises de espectroscopia de infravermelhos permitiram obter informação sobre os principais grupos funcionais presentes nas colas e nas superfícies o que pode ajudar a prever o comportamento destes a nível de componentes polares e dispersivas.

Através da análise de DSC e DMA determinou-se a temperatura de transição vítrea bem com a temperatura de fusão das diferentes colas. Verificou-se que a temperatura de transição vítrea da maioria das colas está dentro da gama de temperaturas de armazenamento das embalagens, sobretudo nas embalagens de ultracongelados, que serão expostas a temperaturas de -18 ± 5 °C. Apenas as colas HMB e MF apresentam temperaturas de transição vítrea inferiores às temperaturas de ultracongelamento, sendo estas as que melhor garantirão a adesão neste tipo de ambiente.

Para avaliar possíveis problemas relacionados com a temperatura de aplicação da cola foi realizado um ensaio de termogravimetria de forma a obter dados quanto à estabilidade térmica da cola, nomeadamente a temperatura de início de degradação. Os resultados obtidos indicaram que o início de degradação de todas as colas tem lugar à volta dos 220 graus, o que é próximo da temperatura de aplicação da cola à saída da pistola (180 °C) pelo que tal pode ser considerado um valor arriscado. Tendo em conta que nalguns casos essa temperatura de aplicação se encontra mais de 100 graus acima da temperatura de fusão da cola, considera-se recomendável avaliar a possibilidade de baixar o valor da temperatura de aplicação quer por questões económicas, quer por se evitar o risco de degradação.

Através de todas análises podemos concluir que de todas as colas estudadas a cola HMB é a que melhor se adequa às necessidades expressas pela Groupack, sendo que apresenta elevada molhabilidade em todas as superfícies, sendo a única das três colas que revelaram elevada molhabilidade que apresenta uma temperatura de transição vítrea de -37 °C não estando na gama de temperaturas às quais as embalagens são expostas, iniciando a sua degradação térmica a uma temperatura de 250°C, 30°C acima da média das outras colas. Esta cola apresenta também uma outra vantagem relativamente às colas utilizadas pela empresa Groupack que é o facto de ser uma cola de origem natural, à base de colofónia, facto que pode ser utilizado a nível de marketing dada a elevada procura de empresas ambientalmente sustentáveis.

Conclui-se também que a temperatura de aplicação de cola na linha de colagem é superior à aconselhada, sendo que está na gama de início de decomposição de todas as colas. Para diminuir o risco de fraca adesão devido a degradação da cola é aconselhado a descida de temperatura da linha de colagem.

Sugere-se que este estudo seja continuado por parte da empresa estudando a influência das variações de temperatura e humidade às quais a cola e superfícies são expostas antes da utilização, visto que as instalações da empresa não se encontram climatizadas..

6 Bibliografia

1. Paiva, R., *Composição e propriedades de produtos adesivos de base solvente*, in *Departamento de Química* 2009, Universidade de Aveiro.
2. Li, W., L. Bouzidi, and S. Narine, *Current research and development status and prospect of hot-melt adhesives: A review*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. 47(20): p. 7524-7532.
3. Ek, M., G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Paper Products Physics and Technology*. Vol. 4. 2009: Walter de Gruyter.
4. *Centro Nacional de Embalagem*. [cited 2013 13-4-2013]; Available from: http://cne.isq.pt/Lab_Ensebalagems.htm.
5. Cognard, P., *Adhesives and Sealants General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques*. 2006: Elsevier.
6. Packham, D., *Handbook of adhesion*. 2 ed. Vol. 1. 2006, 2006: John Wiley & Sons, Inc. 12-471.
7. Anderson, C.C., *Adhesives*. *Industrial and engineering chemistry*, 1967. 5: p. 91-96.
8. Pizzi, A. and K. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. 2003: Taylor & Francis.
9. Brockmann, W., et al., *Adhesive Bonding*, ed. Wiley-VCH. 2009: Wiley.
10. Derry, J., *Investigating Shellac: Documenting the Process, Defining the Product.*, in *Instituto de Arqueologia, Conservação e História* 2012, Universidade de Oslo.
11. Pocius, A.V., D.A. Dillard, and K. Chaudhury, *Adhesion Science and Engineering: The Mechanics of Adhesion/Surfaces, Chemistry & Applications*. 2002: Elsevier Science Limited.
12. Schultz, J. and M. Nardin, *Theories and mechanisms of adhesion*, in *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. 2003.
13. Reinhard, M., et al., *Handbook for estimating physicochemical properties of organic compounds*. 1999.
14. Rua, P., *Optimização de revestimentos poliméricos para rolhas de cortiça*, in *Departamento de Química* 2011, Universidade de Aveiro: Aveiro,.
15. Rusanov, A.I.P., V.A., *Interfacial Tensiometry*. Vol. 3. 1996: Elsevier Science.
16. Żenkiewicz, M., *Methods for the calculation of surface free energy of solids*. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007. 24: p. 137-145.
17. Yildirim, I., *Surface free energy characterization of powders*, in *Departamento de Engenharia de Minas e Minerais* 2001, Instituto Politécnico da Virginia. p. 161-219.
18. Starov, V., M. Velarde, and C. Radke, *Wetting and spreading dynamics*. 2007: Taylor & Francis.
19. Woodward, R., *Contact angle measurements using the drop shape method*. First Ten Angstroms Inc., Portsmouth, VA, 1999. 66: p. 1-8.
20. Lopes, C., *Caracterização de resinas naturais e seus derivados por análise multivariada*, in *Departamento de Química* 2008, Universidade de Aveiro.
21. Lehman, R.L., *Adhesives*, in *The CRC Handbook of Mechanical Engineering, Second Edition*. 2004, CRC Press.

7 Anexos

7.1 Anexo A - Espectros FTIR

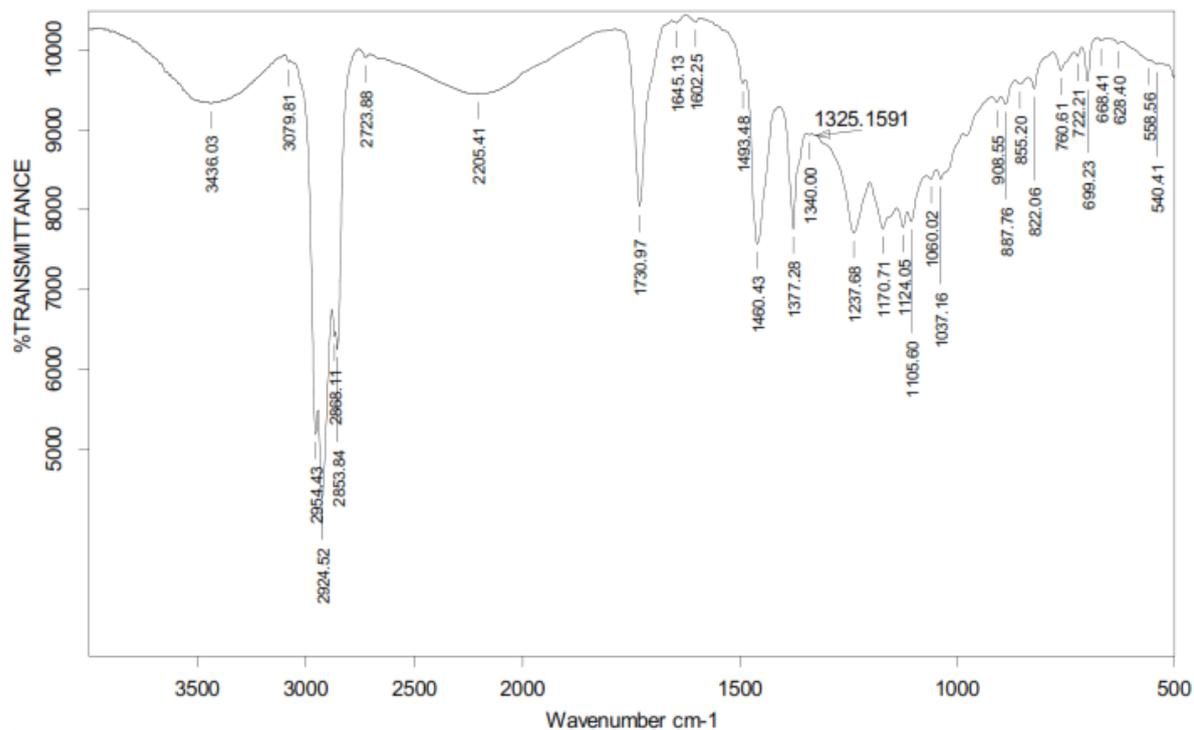


Figura 20 - Espectro FTIR da cola HMA

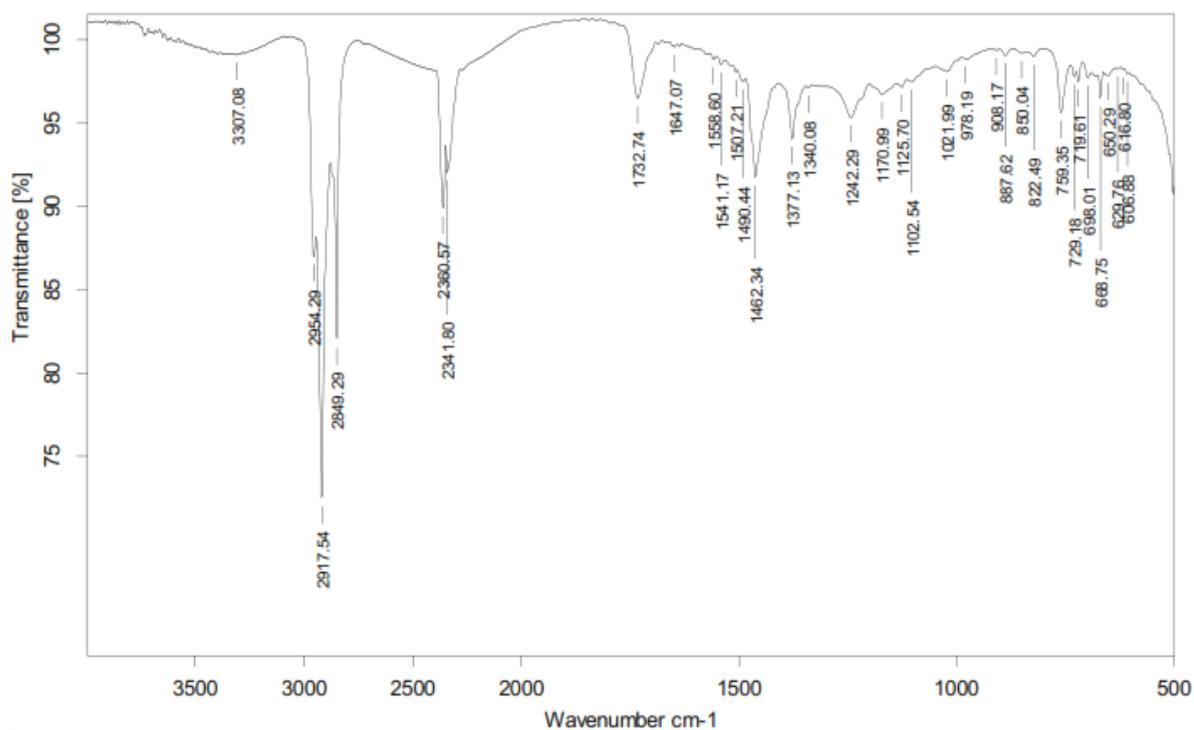


Figura 21 - Espectro FTIR da cola HMB

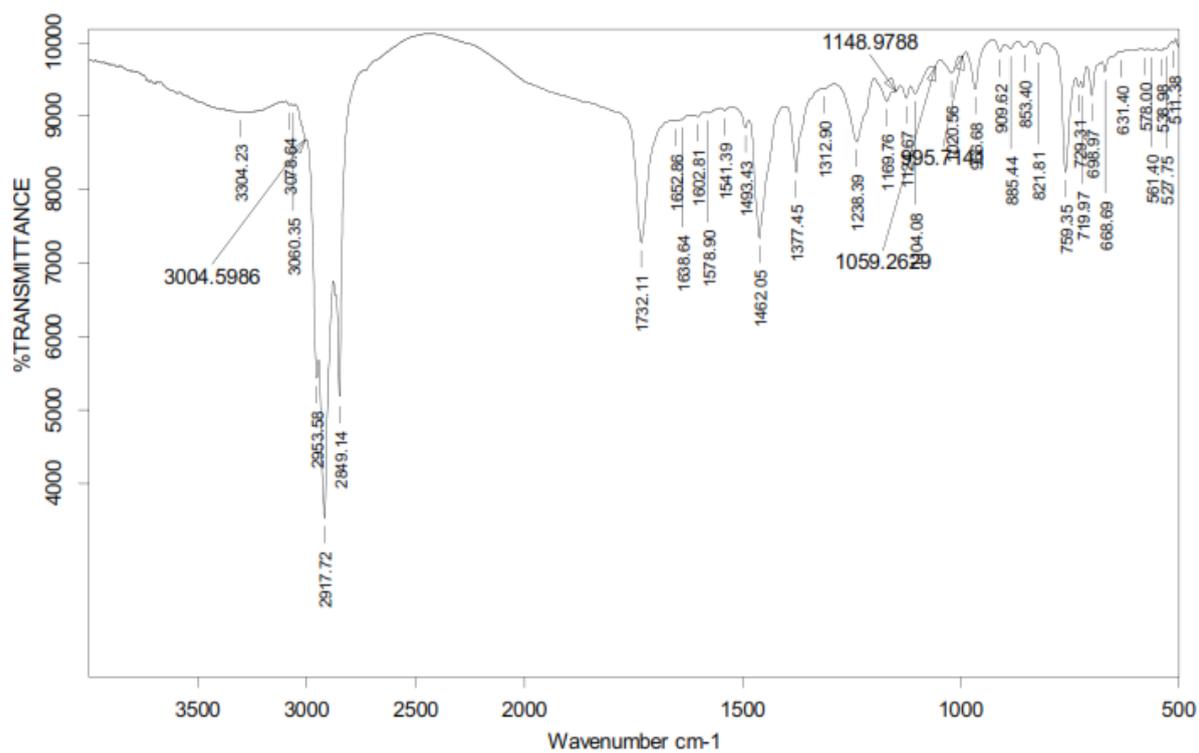


Figura 22 - Espectro FTIR da cola INS

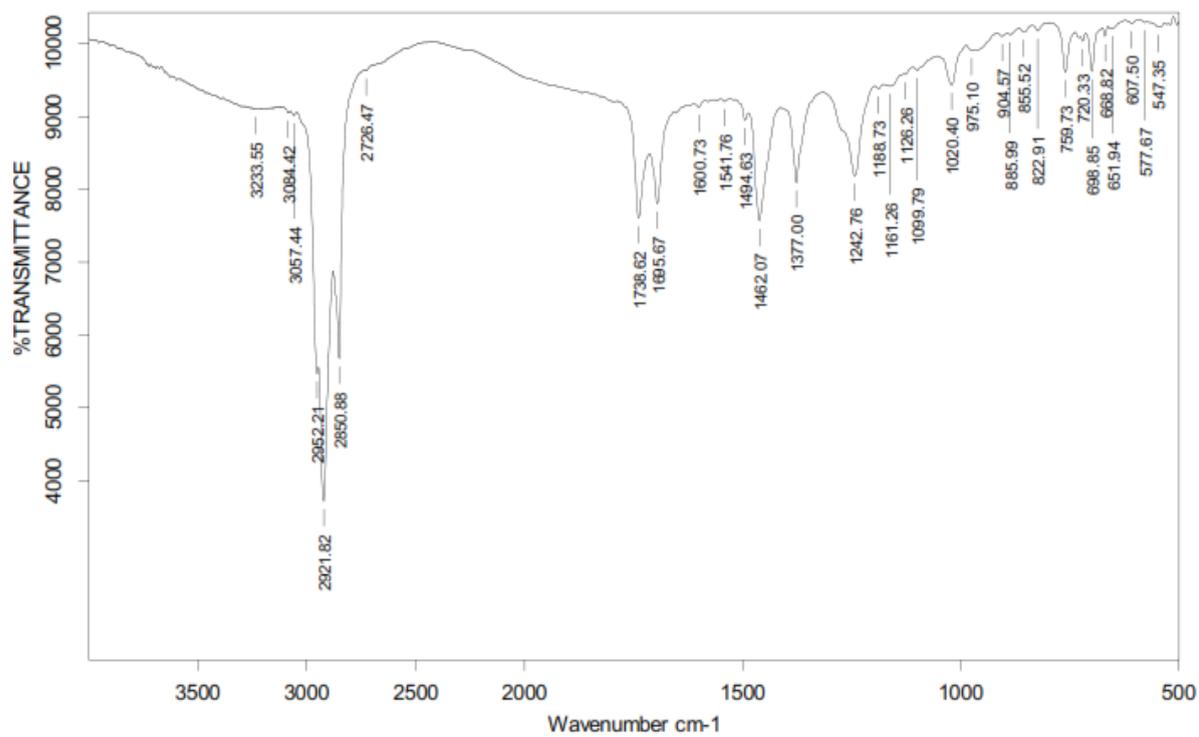


Figura 23 - Espectro FTIR da cola KM

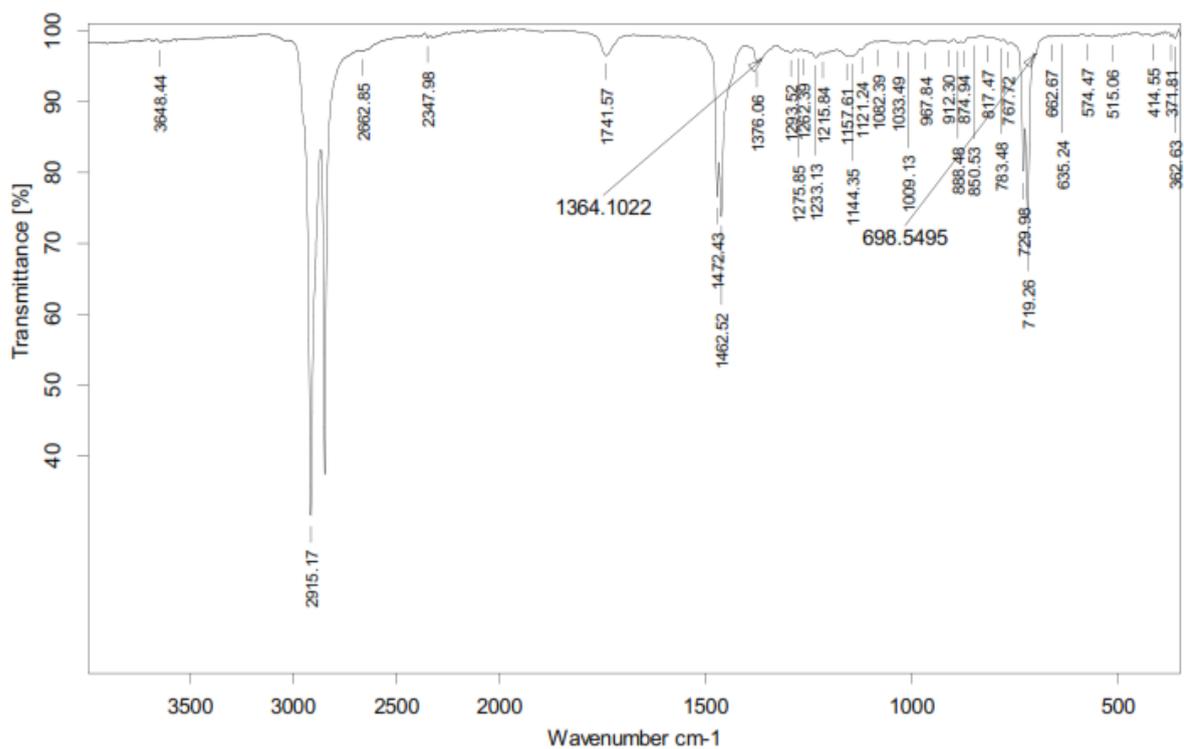


Figura 24 - Espectro FTIR da cola MF

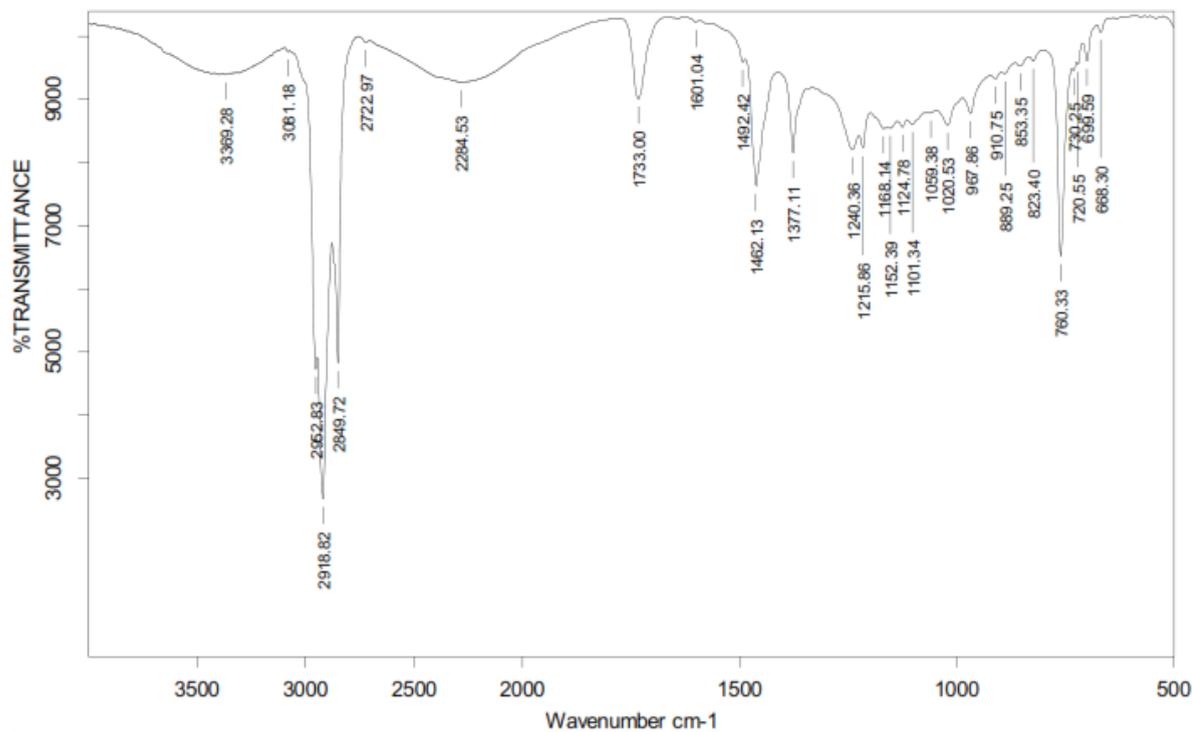


Figura 25 - Espectro FTIR da cola NAC

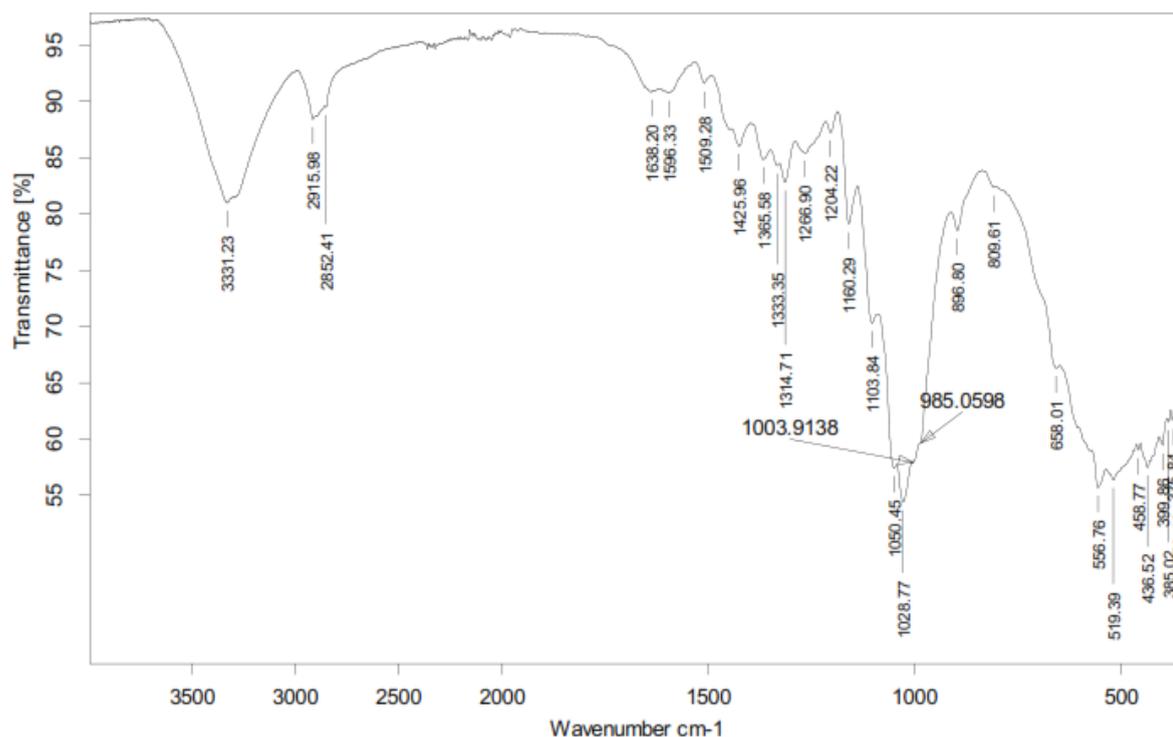


Figura 26 - Espectro FTIR da superfície cartão

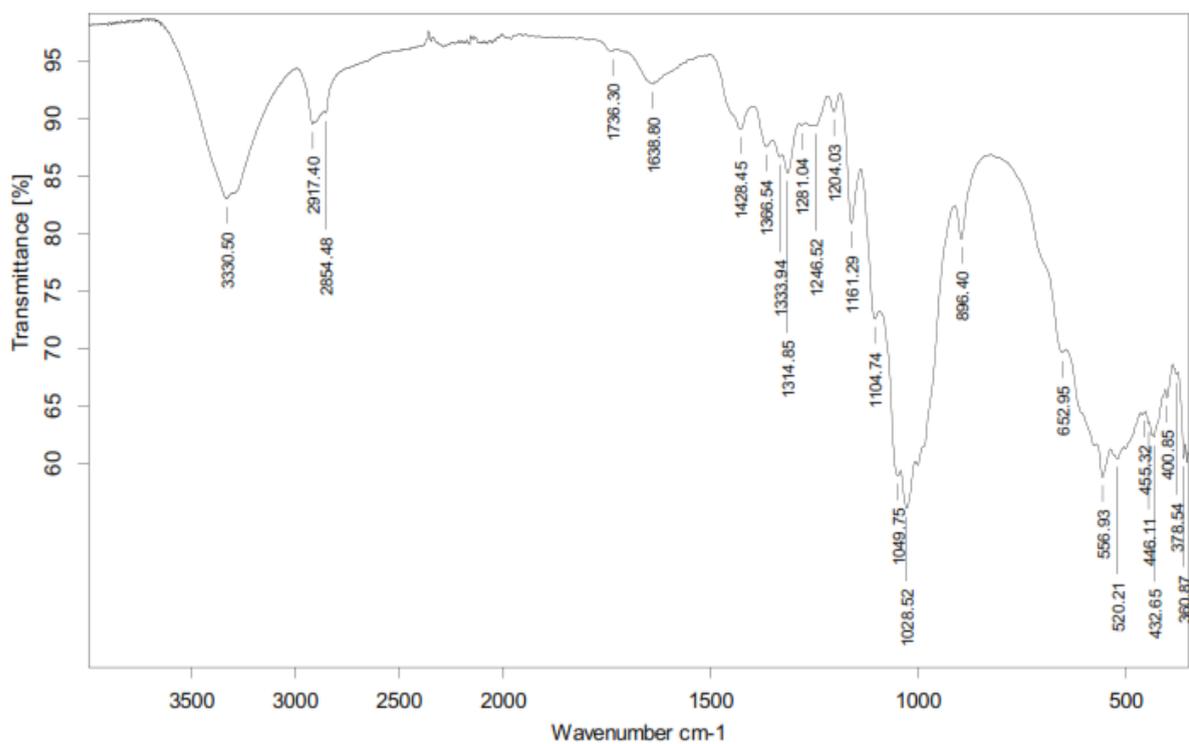


Figura 27 - Espectro FTIR da superfície cartolina

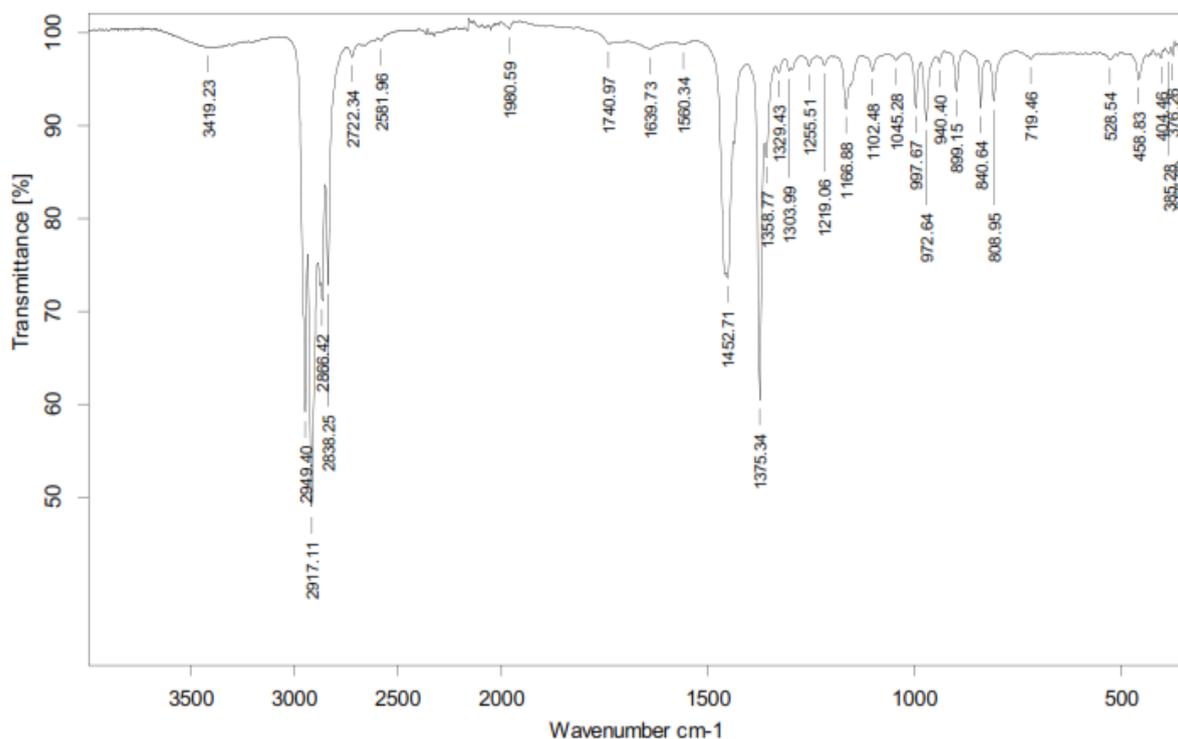


Figura 28 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de plástico brilho do fornecedor 1

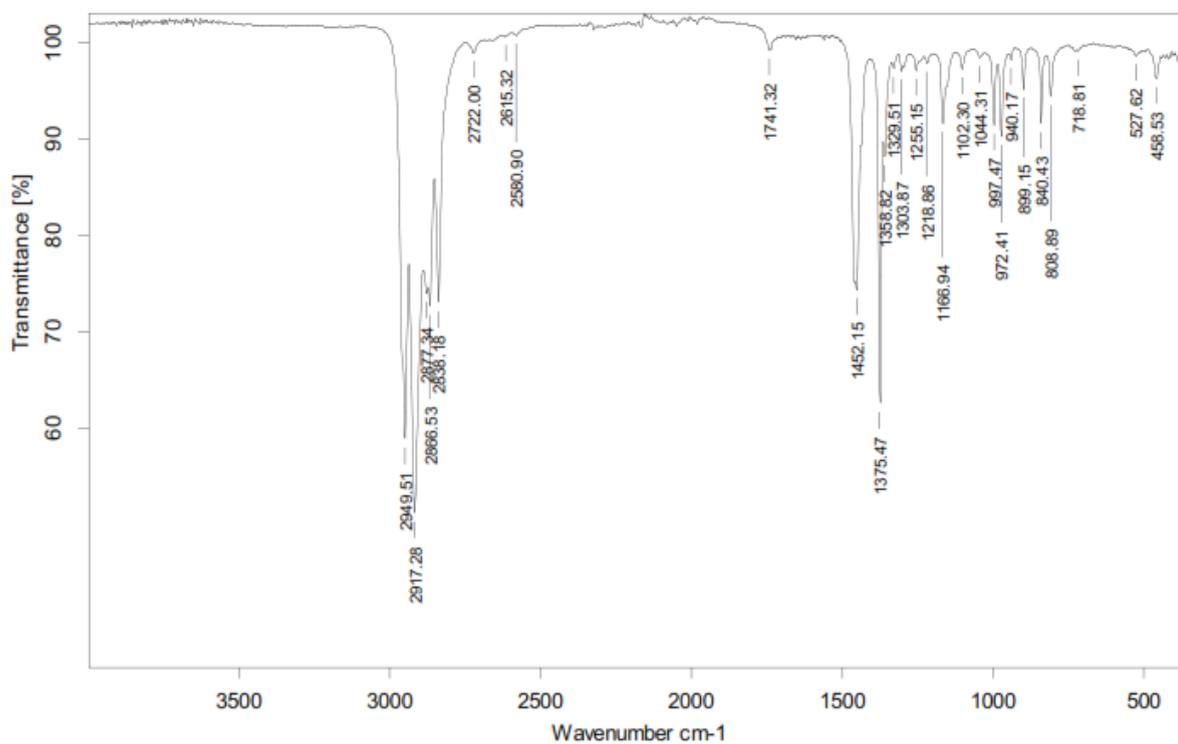


Figura 29 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de plástico brilho do fornecedor 2

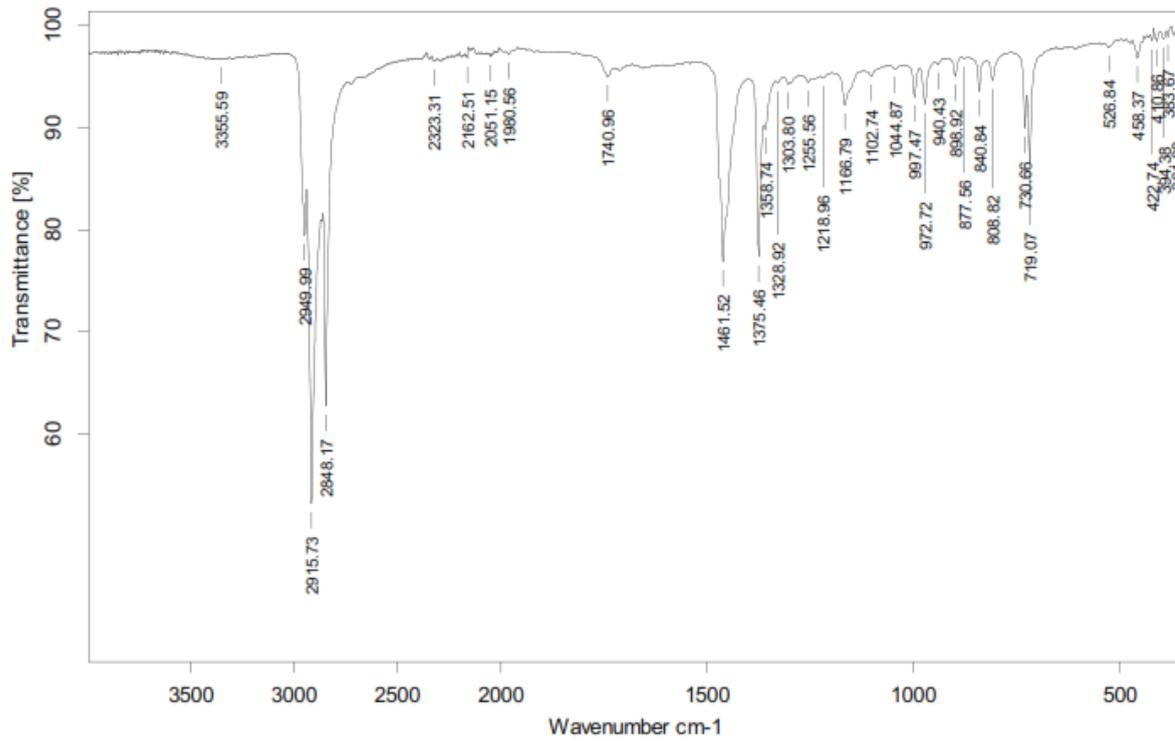


Figura 30 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de plástico mate

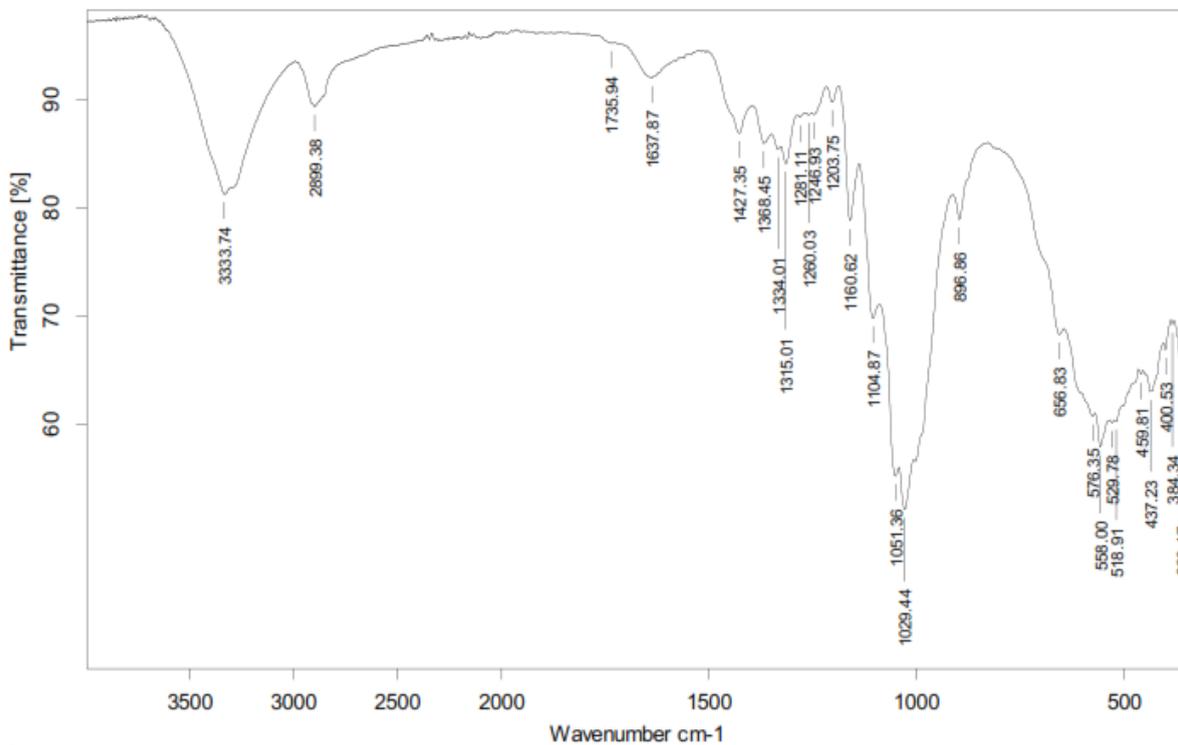


Figura 31 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de plástico de polietileno (PE)

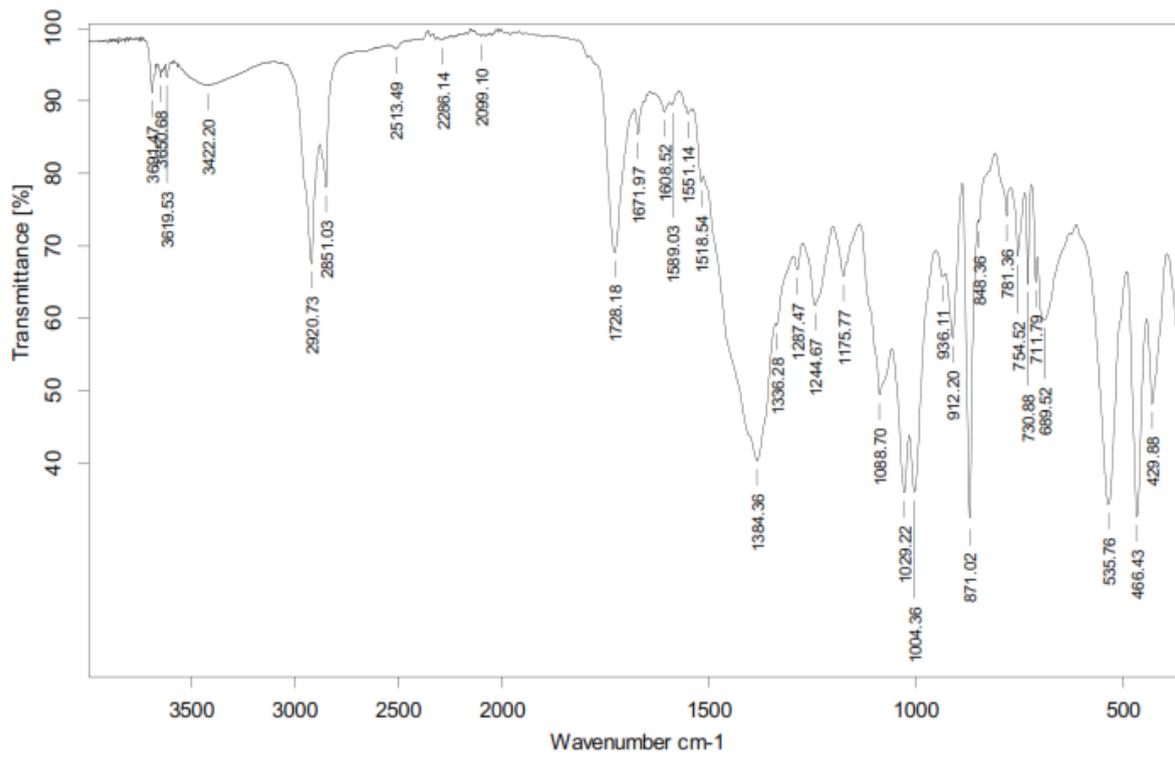


Figura 32 - Espectro FTIR da superfície cartão revestido com filme de verniz

7.2 Anexo B - Termogramas TGA

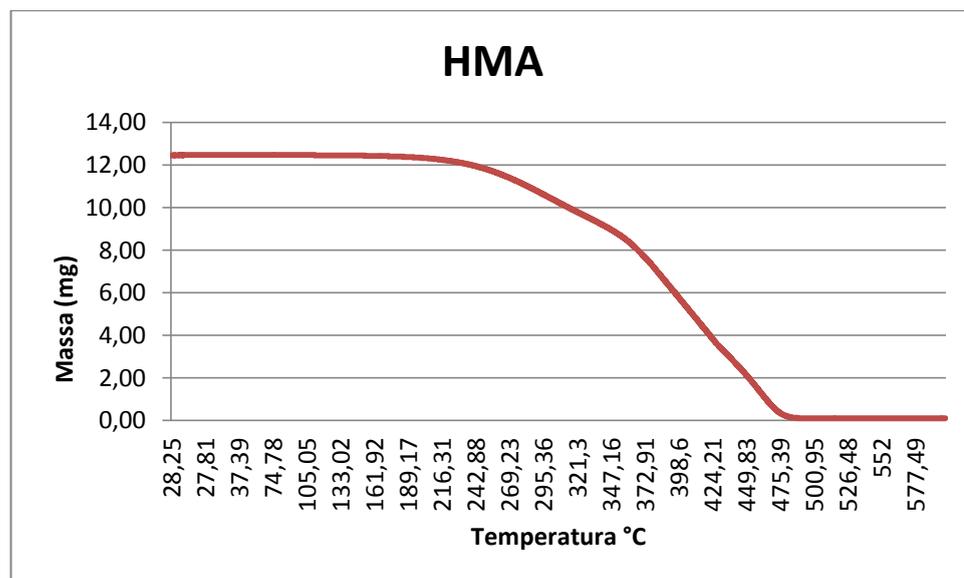


Figura 33 - Termograma da cola HMA

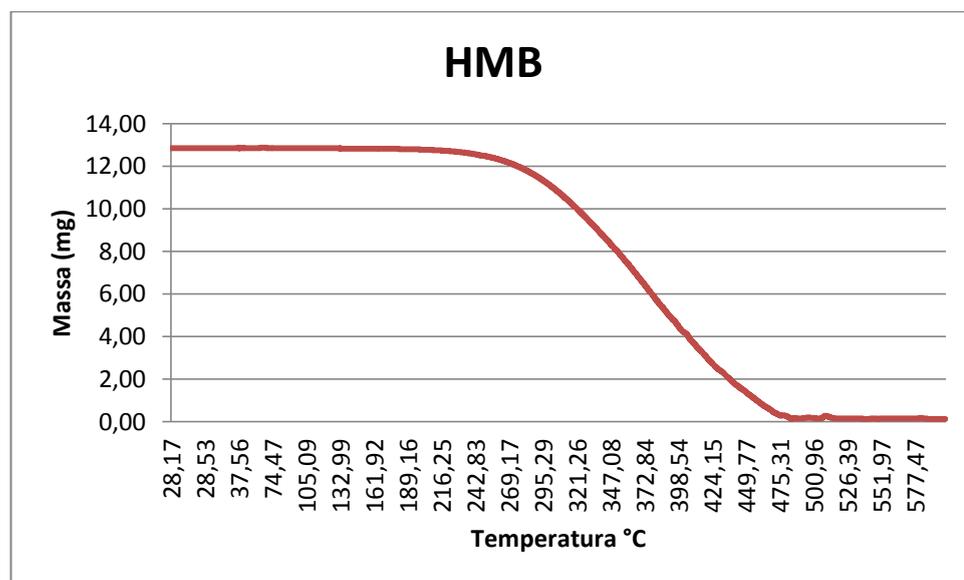


Figura 34 - Termograma da cola HMB

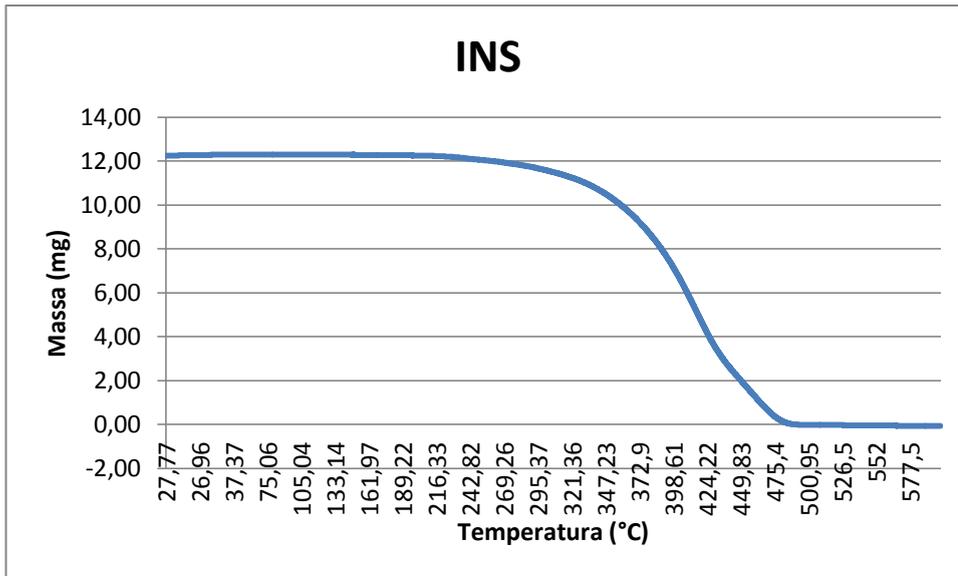


Figura 35 - Termograma da cola INS

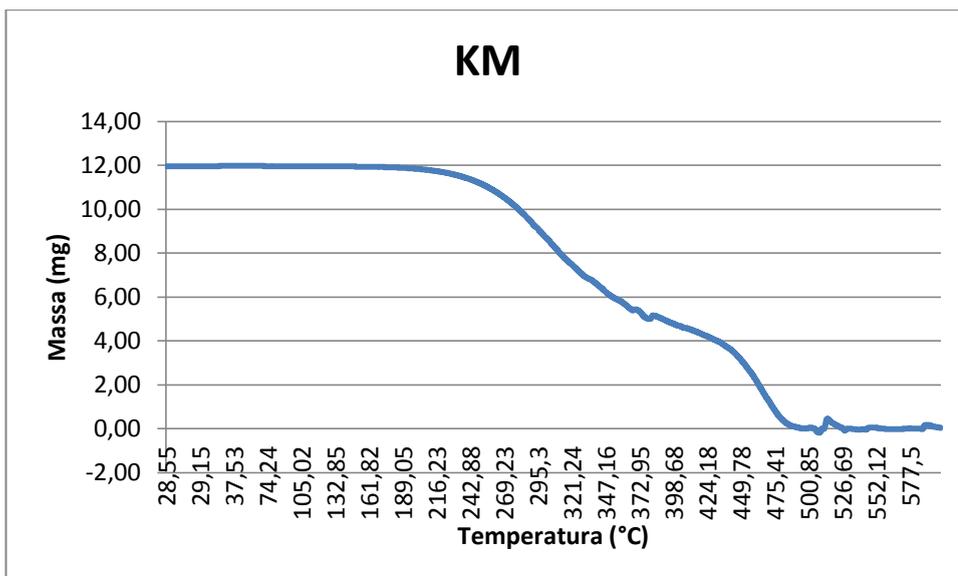


Figura 36 - Termograma da cola KM

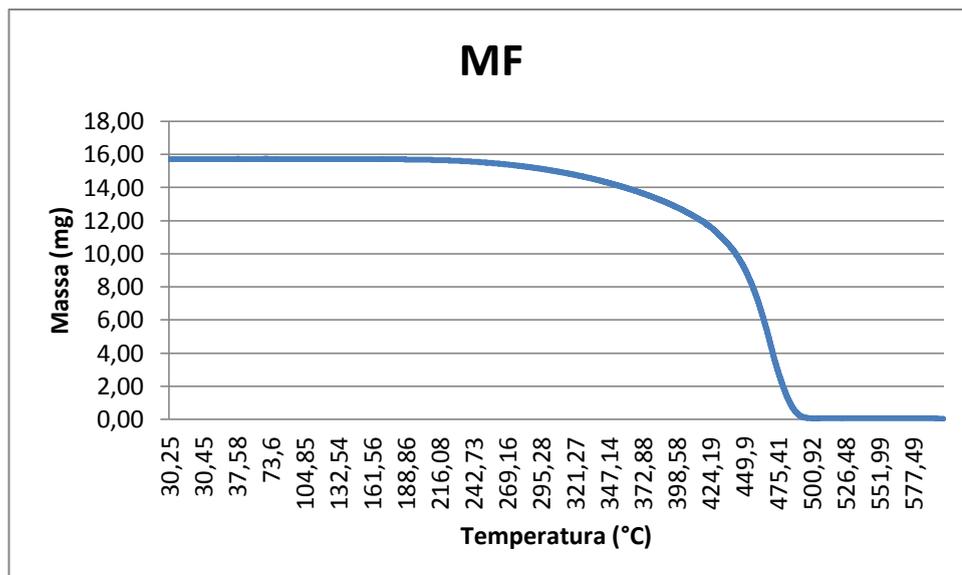


Figura 37 - Termograma da cola MF

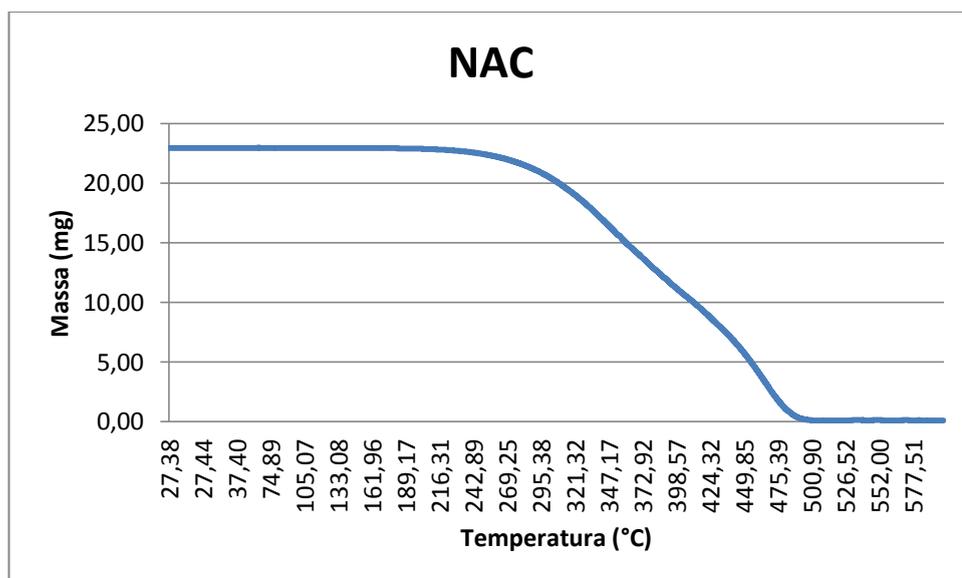


Figura 38 - Termograma da cola NAC

7.3 Anexos C – Termogramas DSC

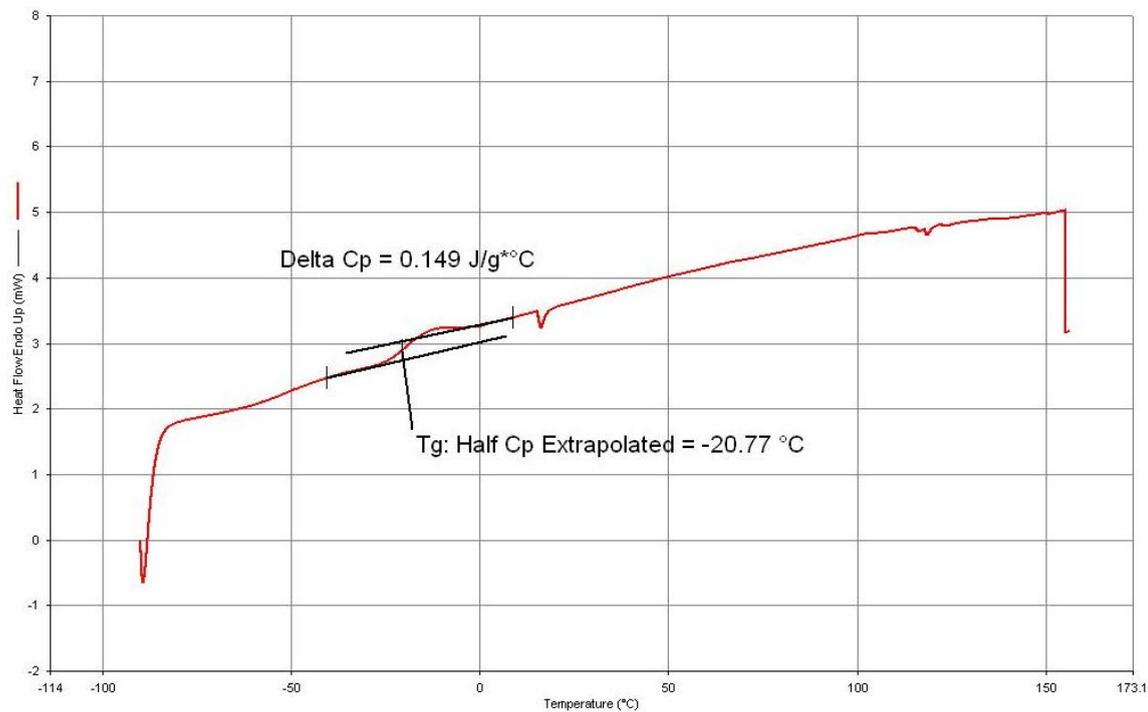


Figura 39 - Termograma DSC da cola HMA, 1ª varrimento

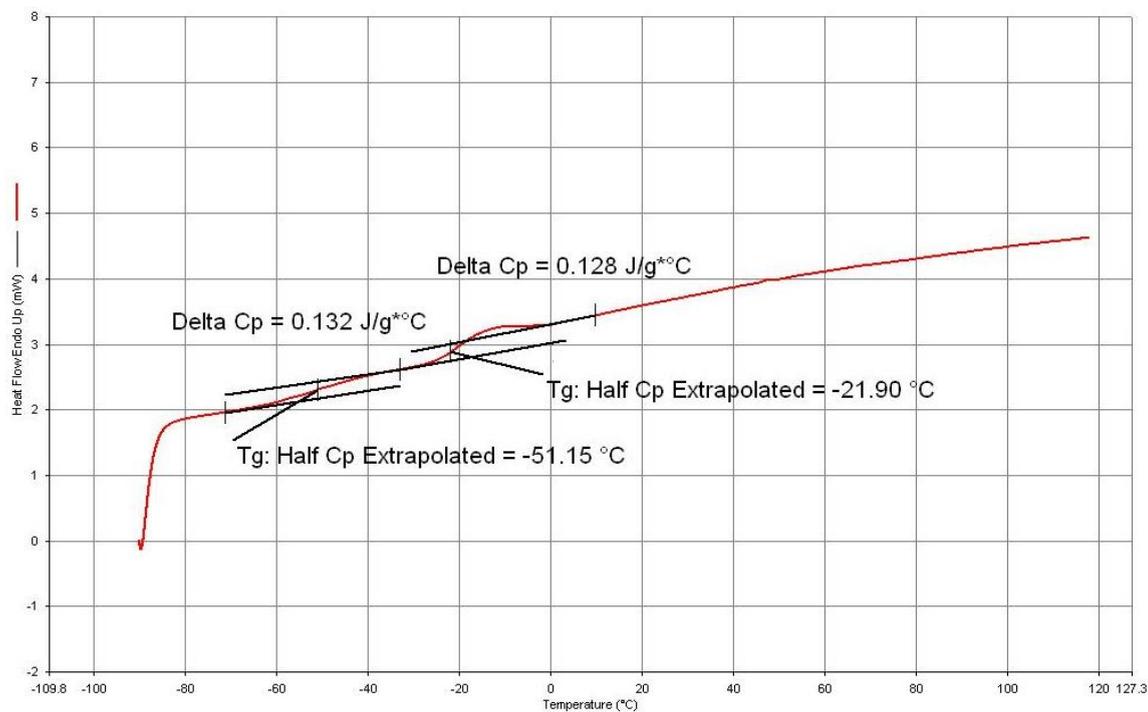


Figura 40 - Termograma DSC da cola HMA, 2ª varrimento

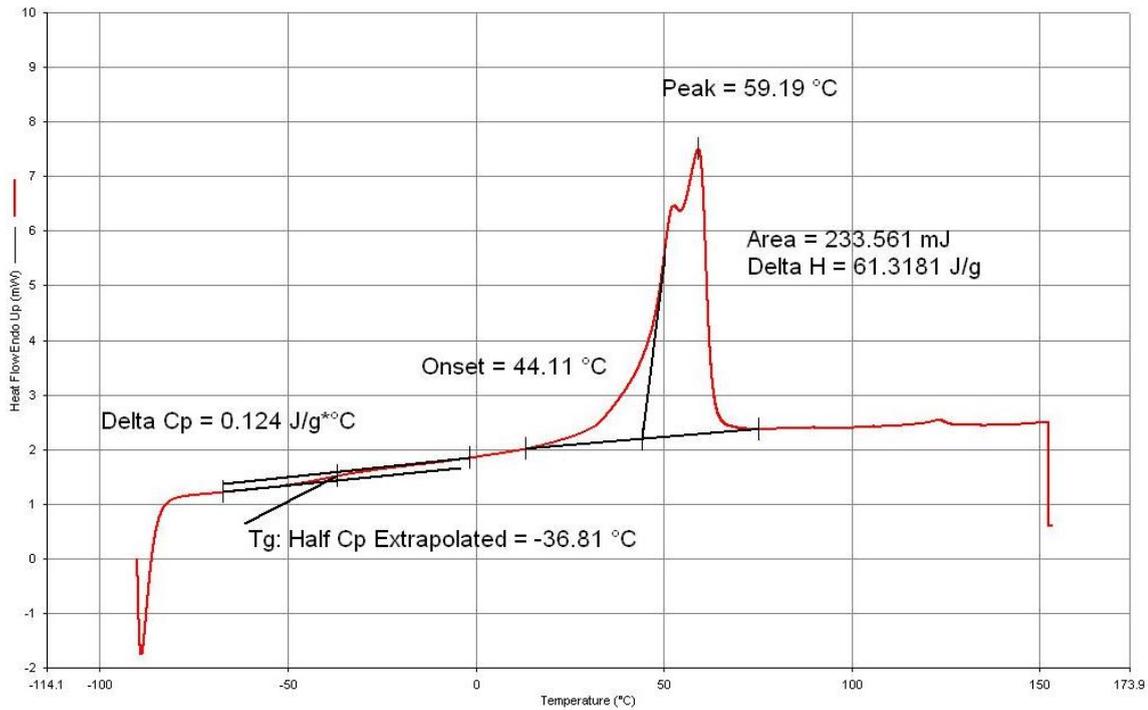


Figura 41 - Termograma DSC da cola HMB, 1ª varrimento

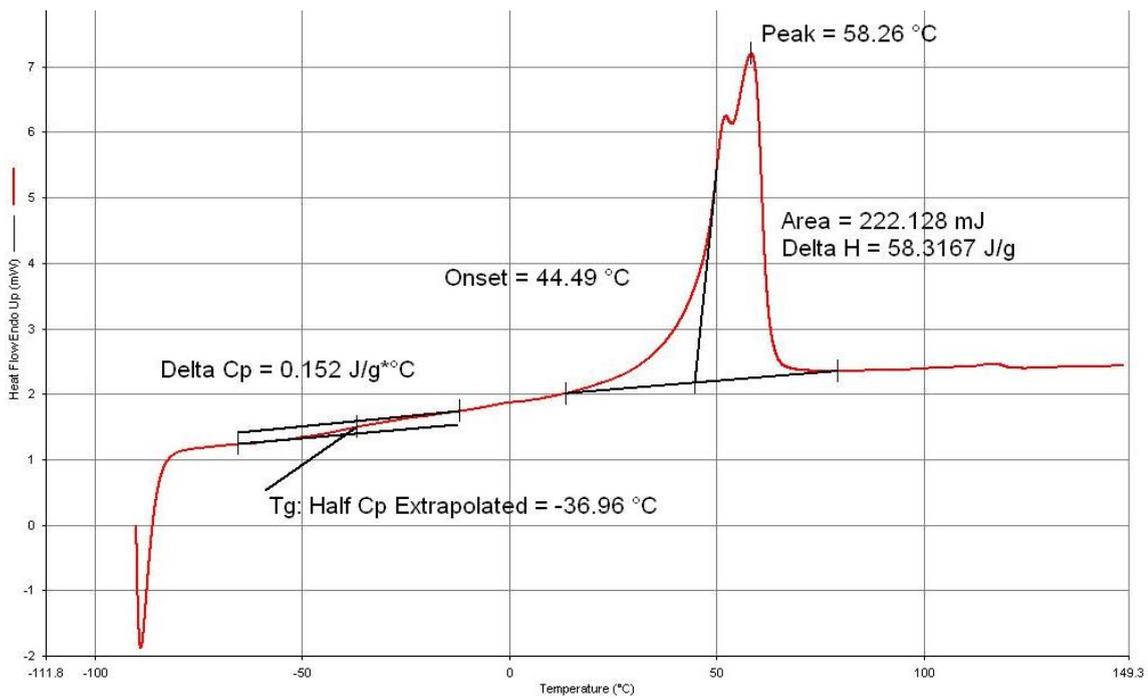


Figura 42 - Termograma DSC da cola HMB, 2ª varrimento

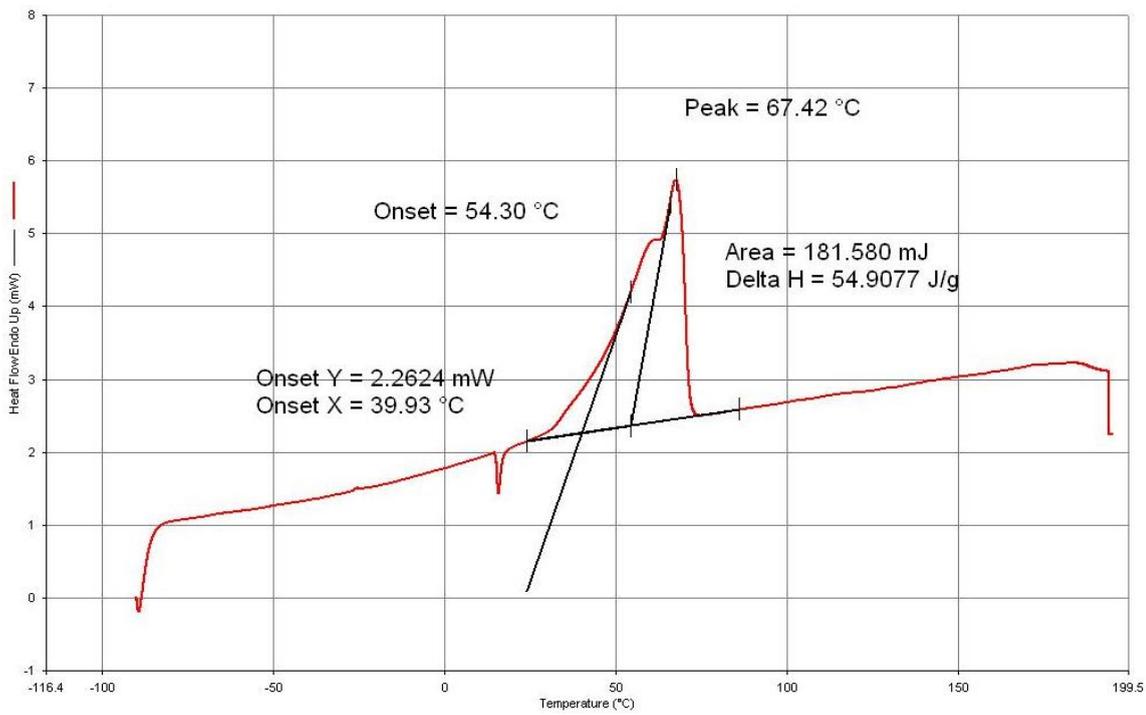


Figura 43 - Termograma DSC da cola INS, 1ª varrimento

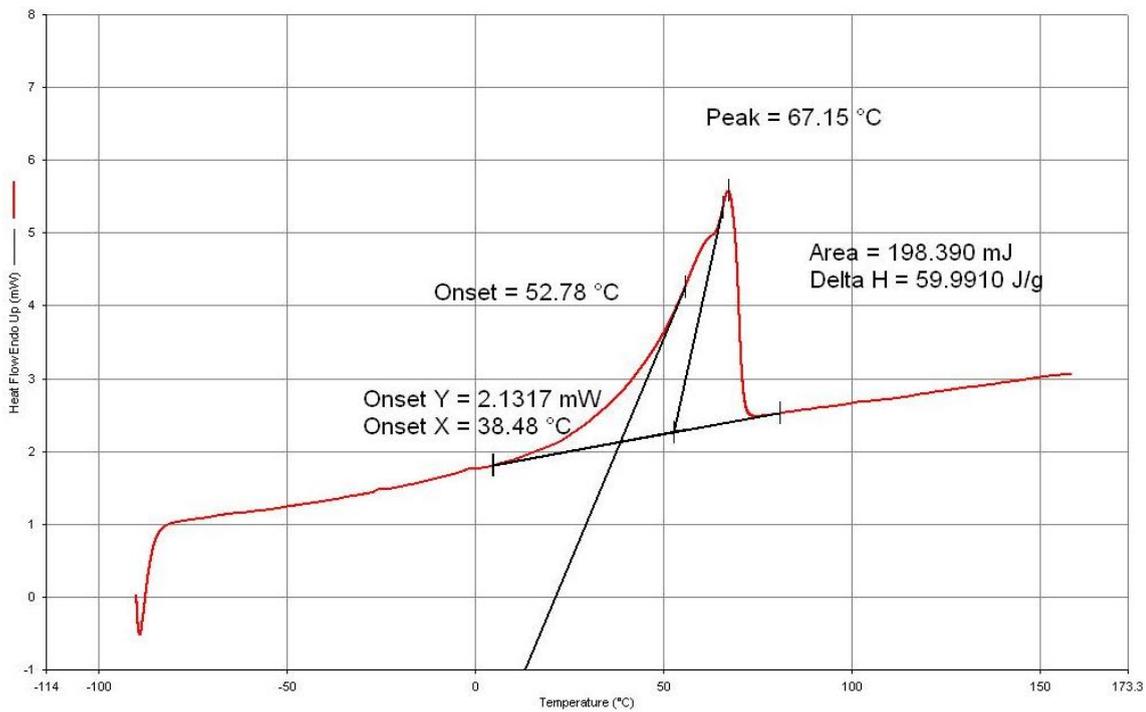


Figura 44 - Termograma DSC da cola INS, 2ª varrimento

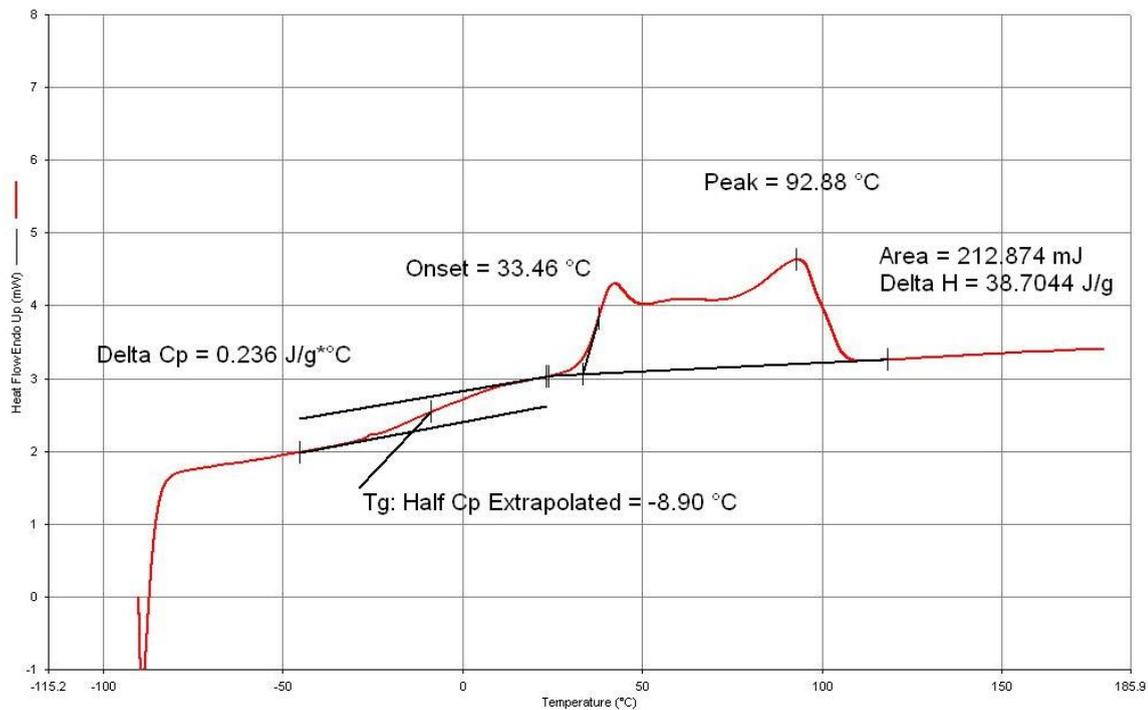


Figura 45 - Termograma DSC da cola KM, 1ª varrimento

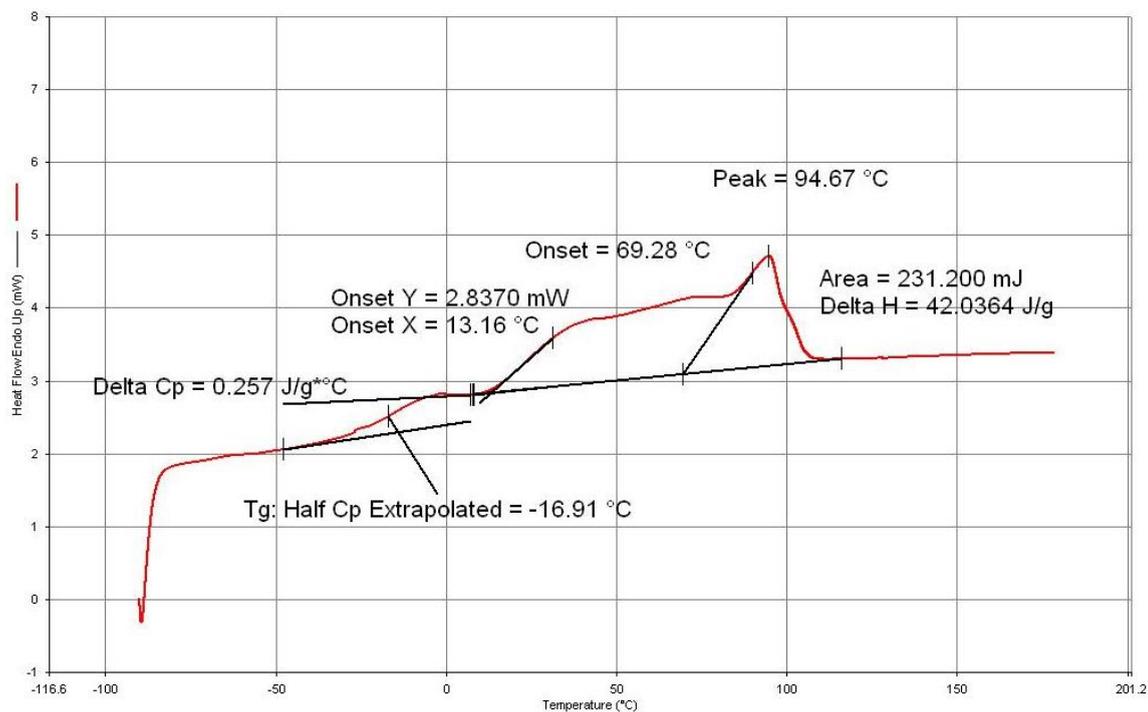


Figura 46 - Termograma DSC da cola KM, 2ª varrimento

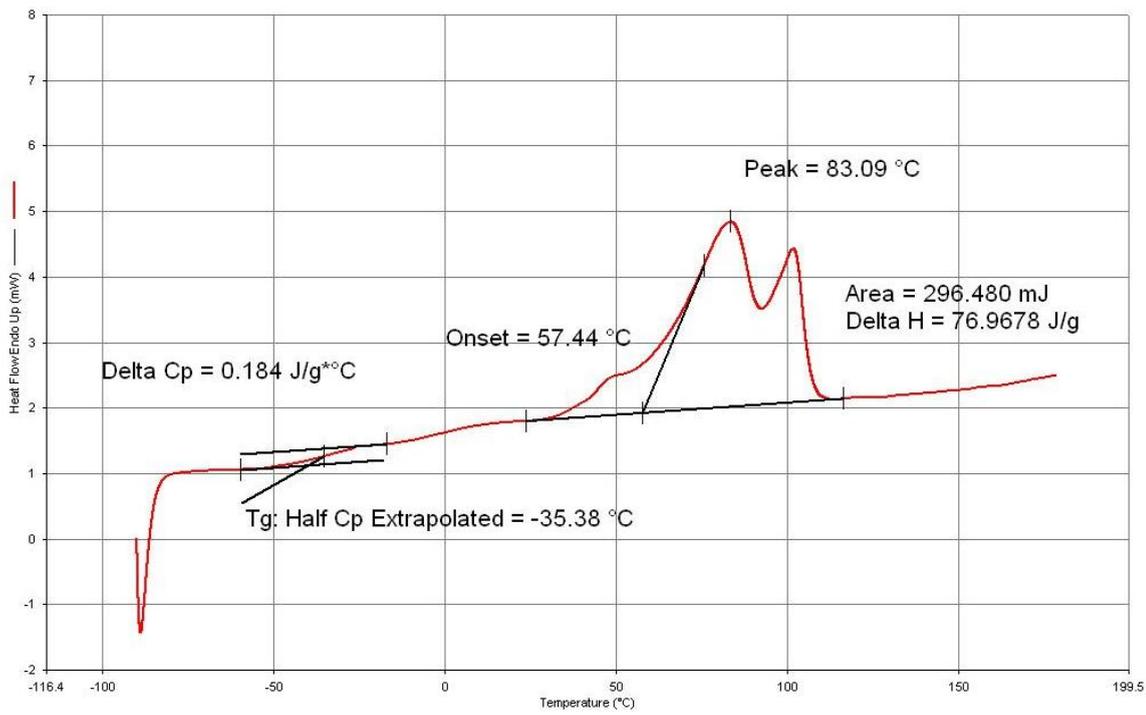


Figura 47 - Termograma DSC da cola MF, 1ª varrimento

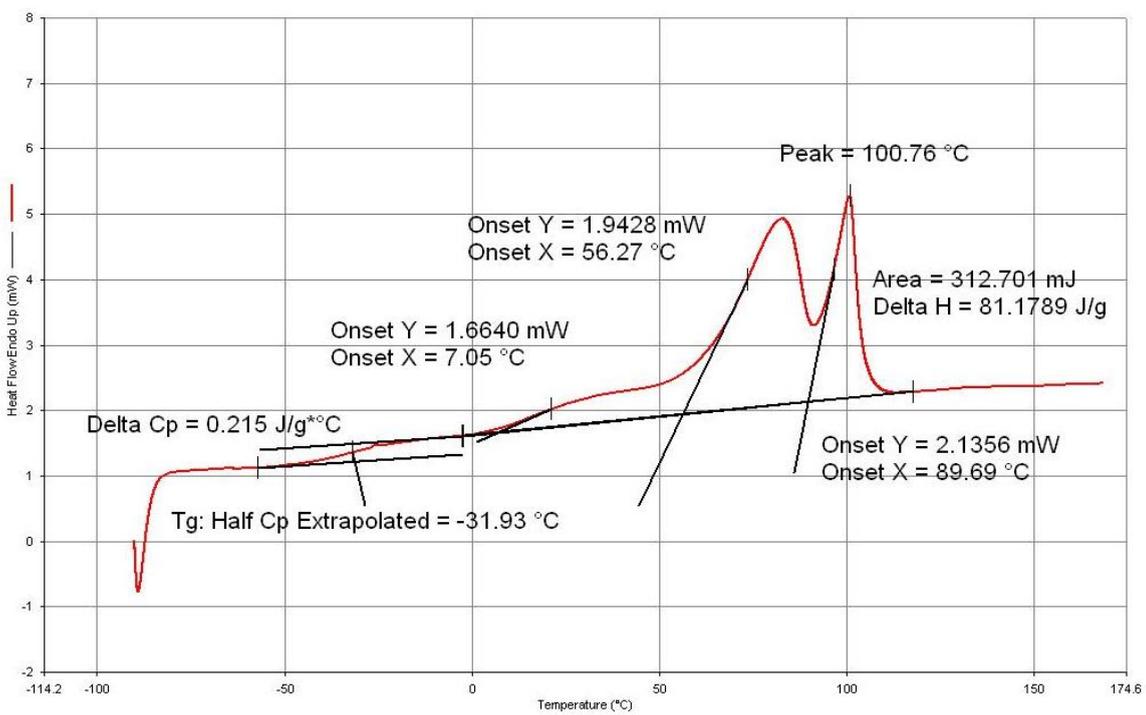


Figura 48 - Termograma DSC da cola MF, 2ª varrimento

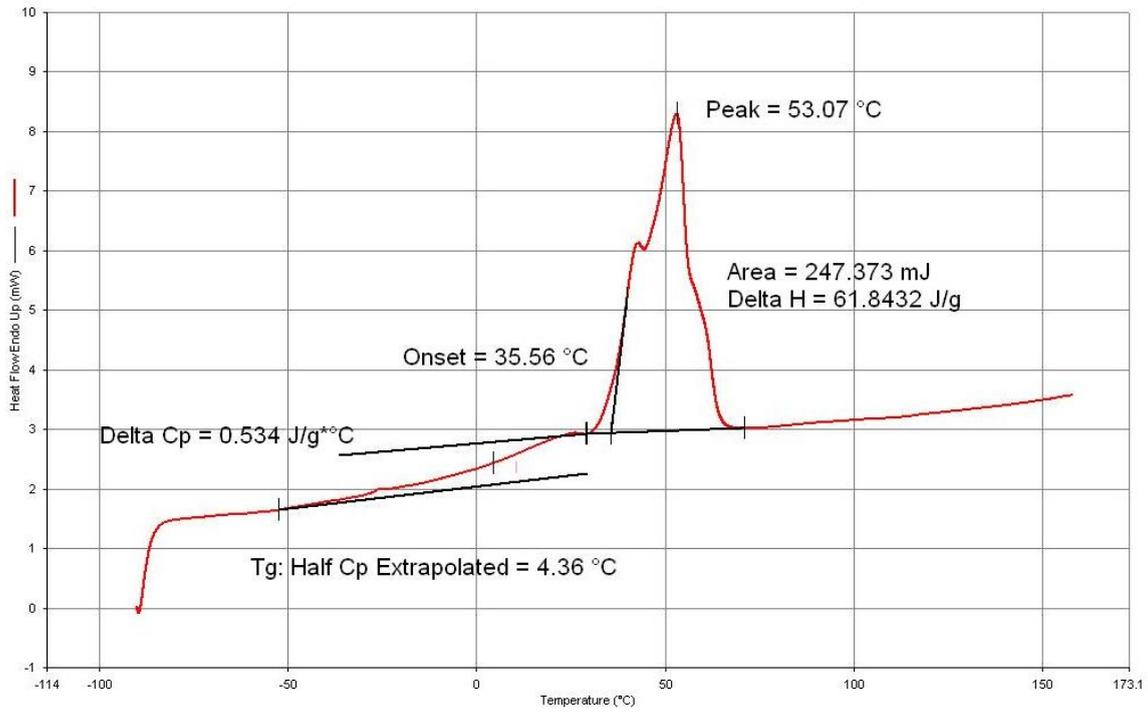


Figura 49 - Termograma DSC da cola NAC, 1ª varrimento

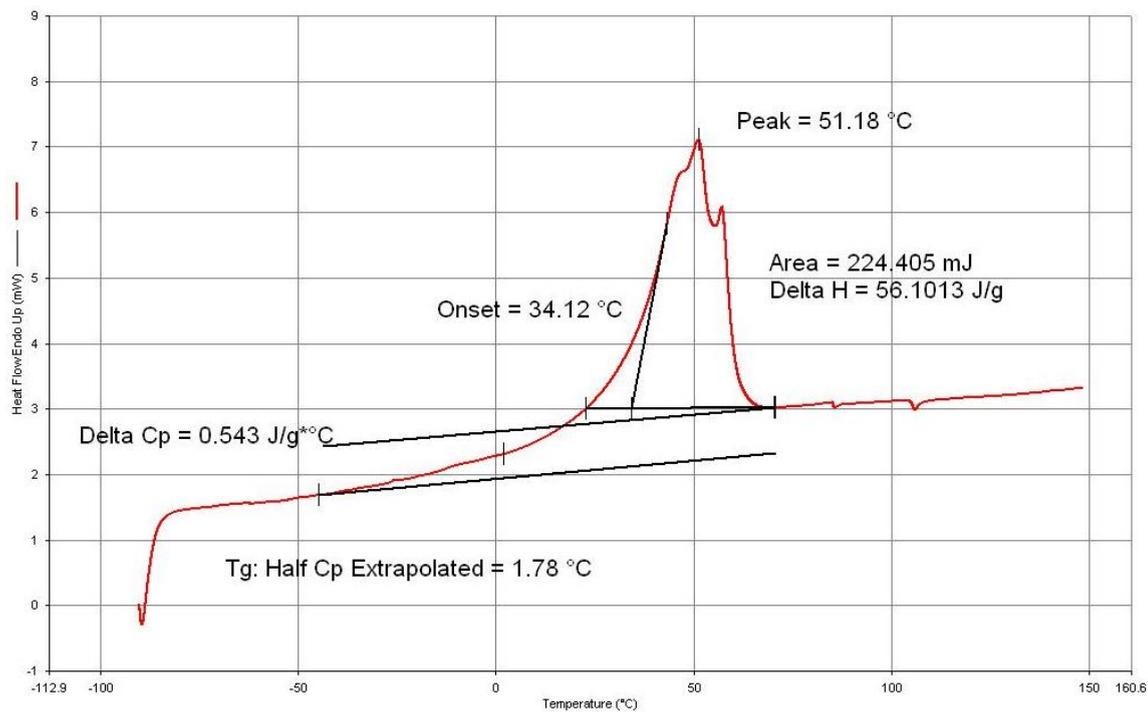


Figura 50 - Termograma DSC da cola NAC, 2ª varrimento

7.4 Anexo D - Termogramas DMA

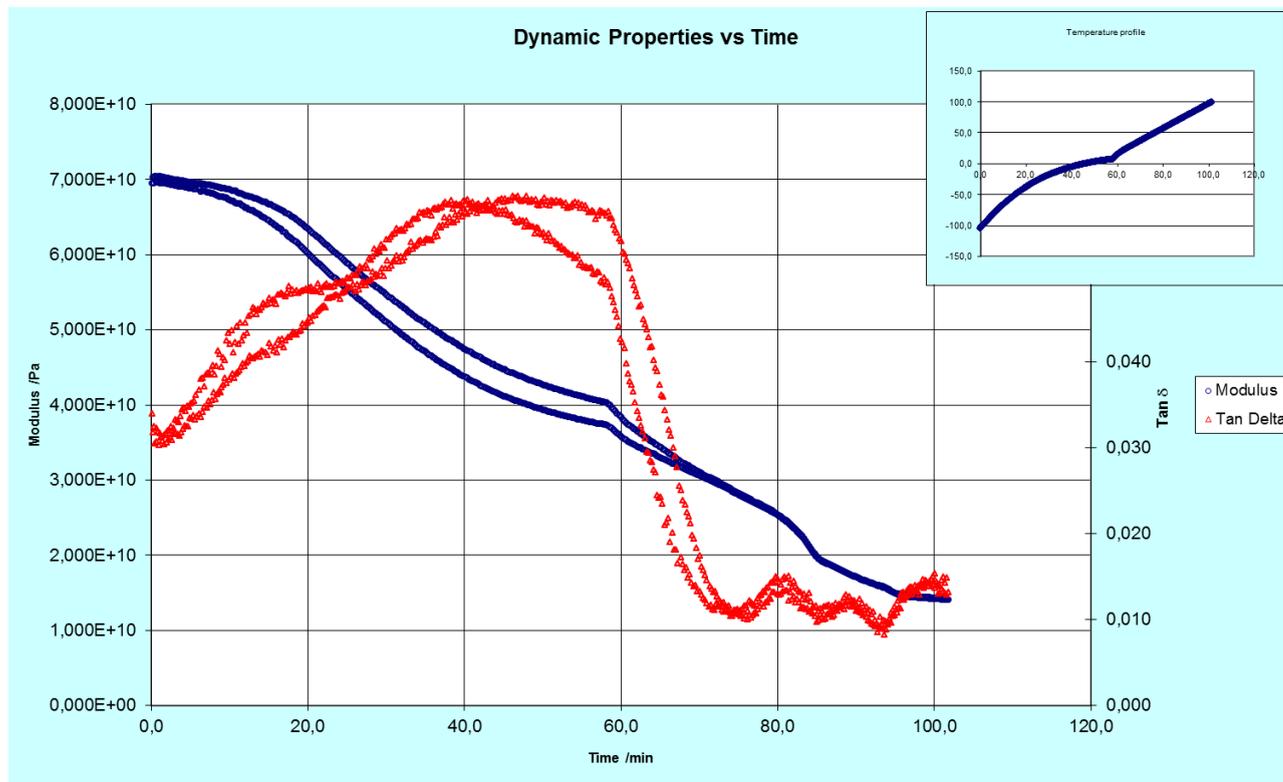


Figura 51 - Termograma DMA da cola INS, Propriedades dinâmicas vs Tempo

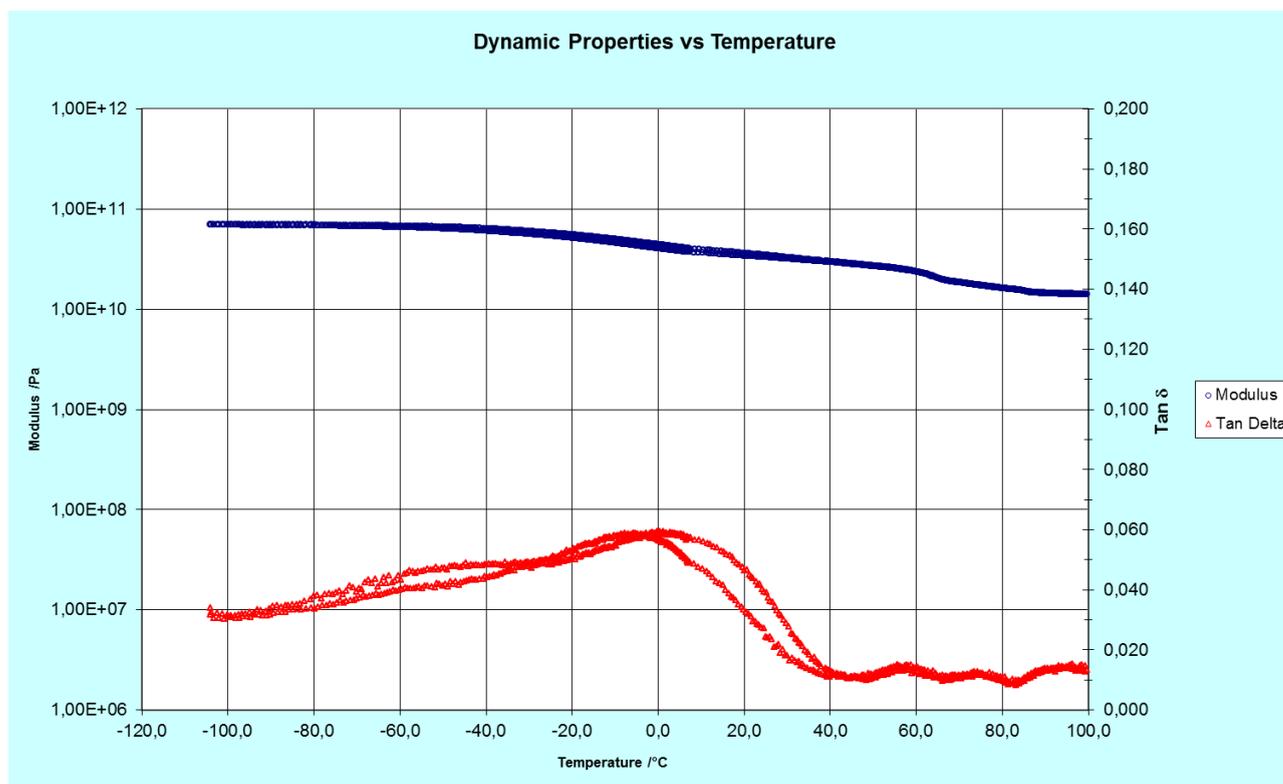


Figura 52 - Termograma DMA da cola INS, Propriedades dinâmicas vs Temperatura

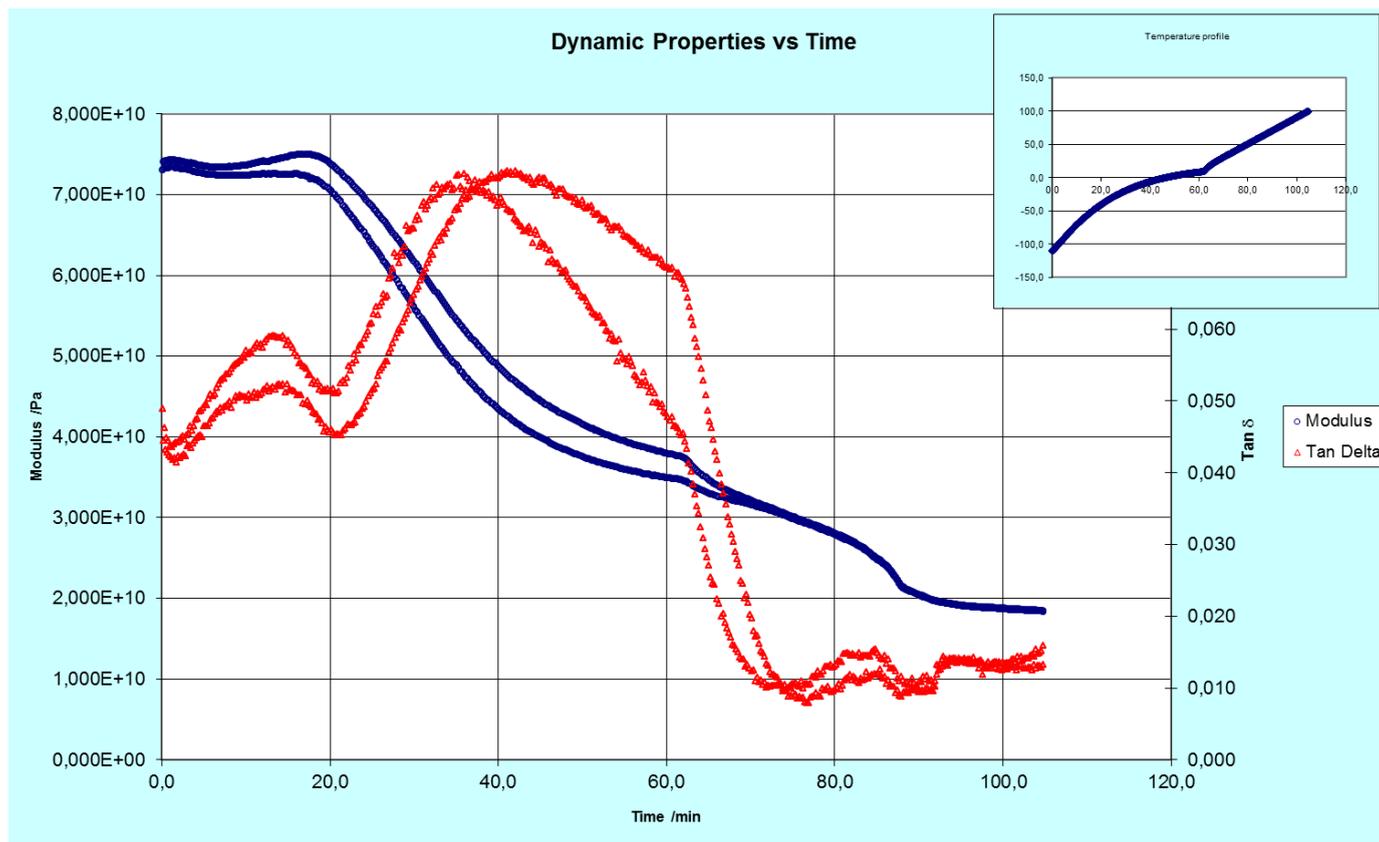


Figura 53 - Termograma DMA da cola NAC, Propriedades dinâmicas vs Tempo

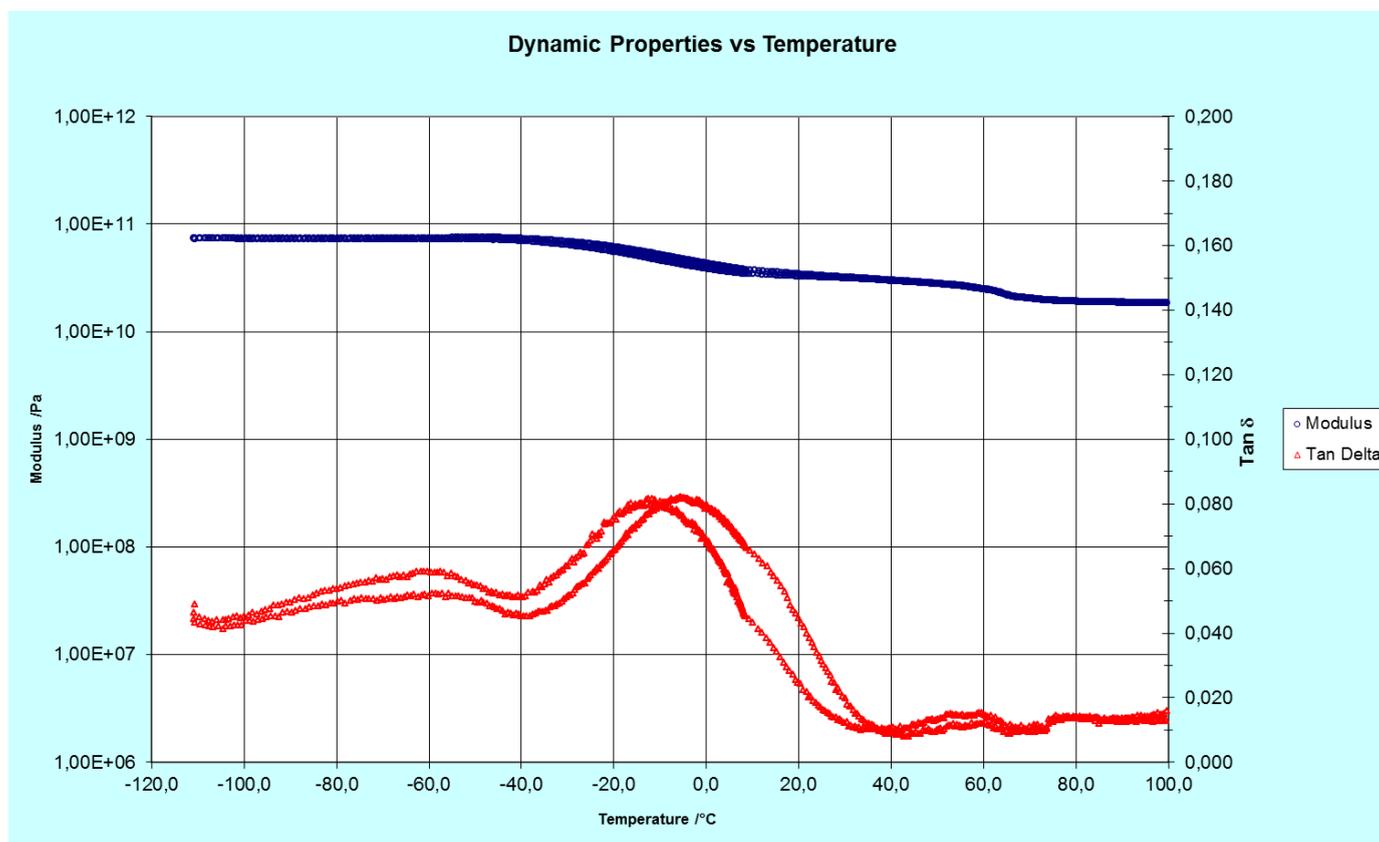


Figura 54 - Termograma DMA da cola NAC, Propriedades dinâmicas vs Temperatura

7.5 Anexo E – Construção do Wetting Envelope

7.5.1 Linearizações para cálculo dos componentes polar e dispersivo

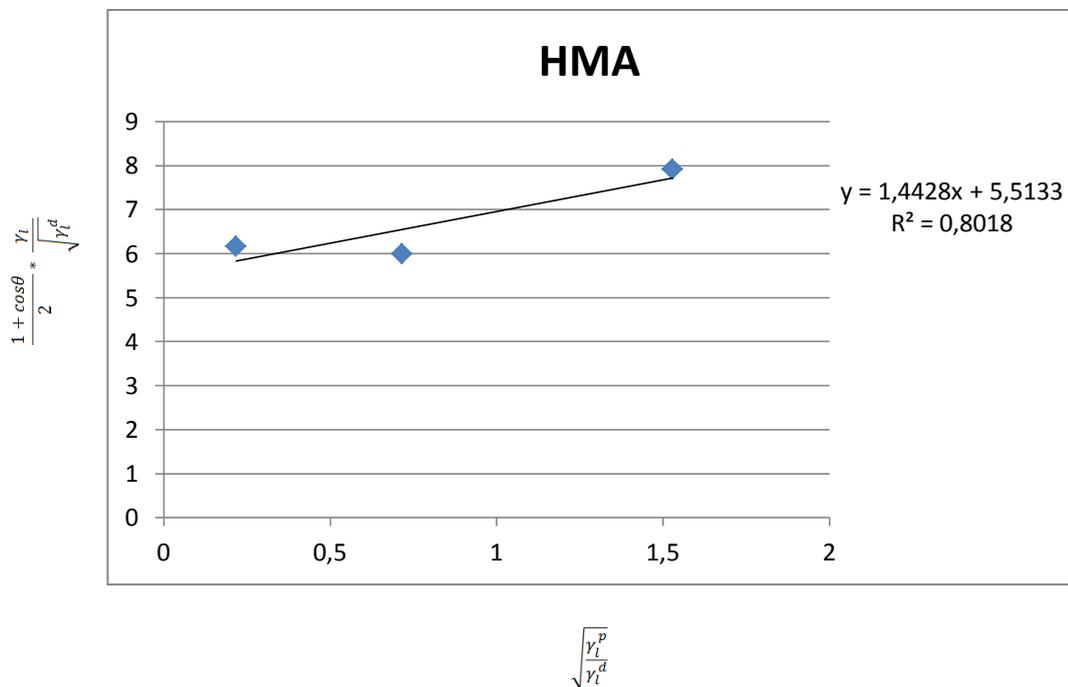


Figura 55 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola HMA

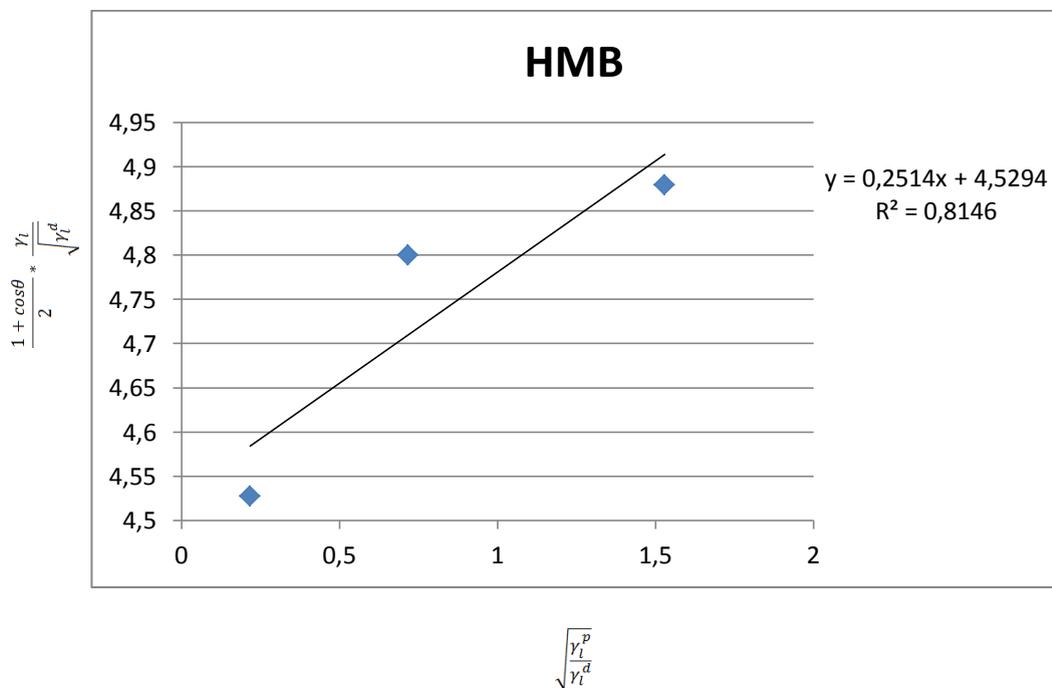


Figura 56 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola HMB

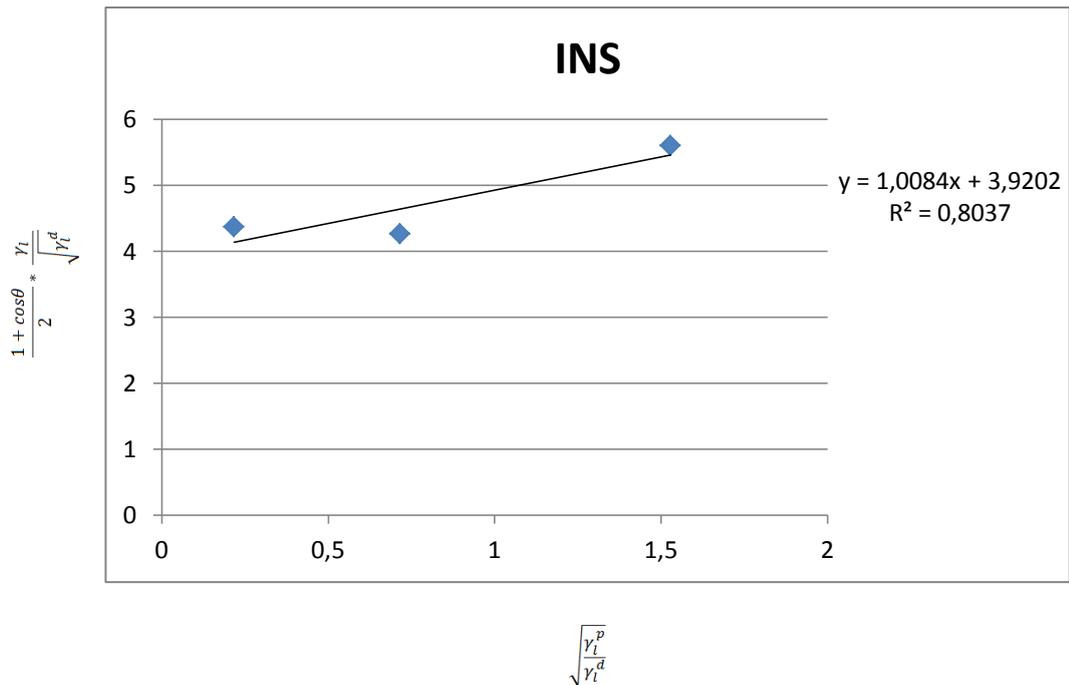


Figura 57 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola INS

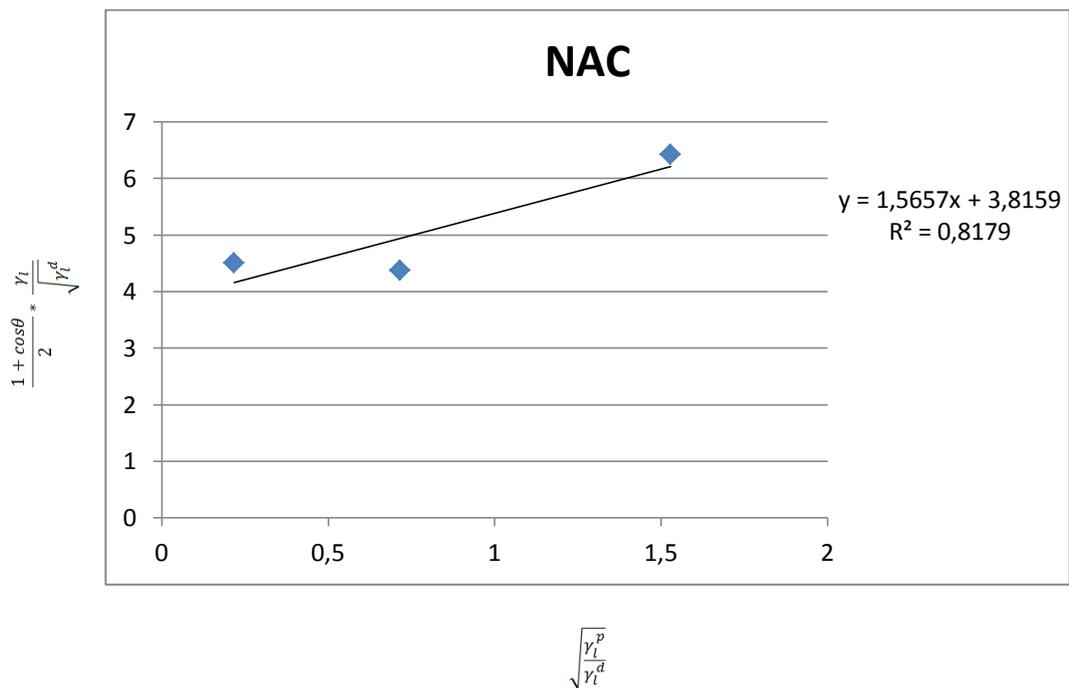


Figura 58 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola NAC

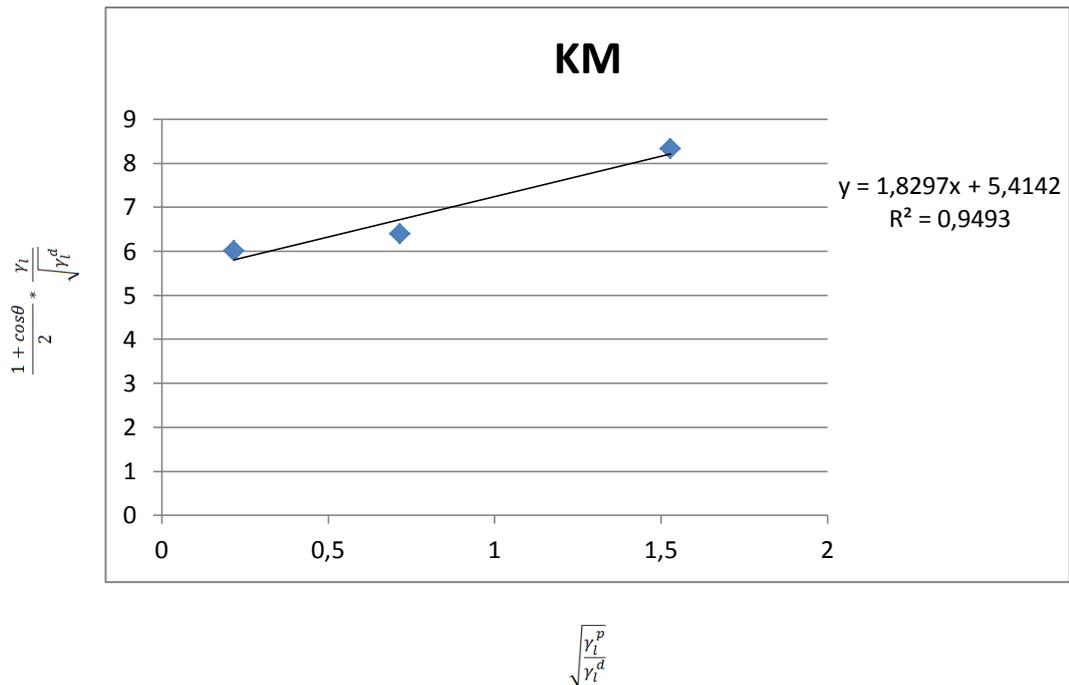


Figura 59 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola KM

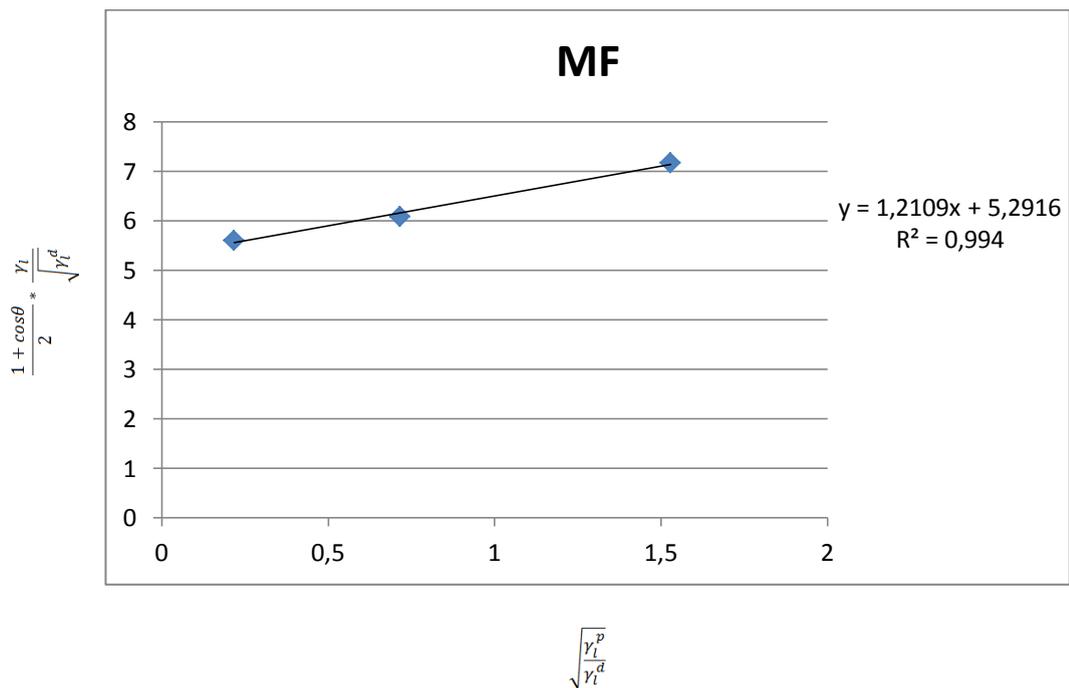


Figura 60 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à cola MF

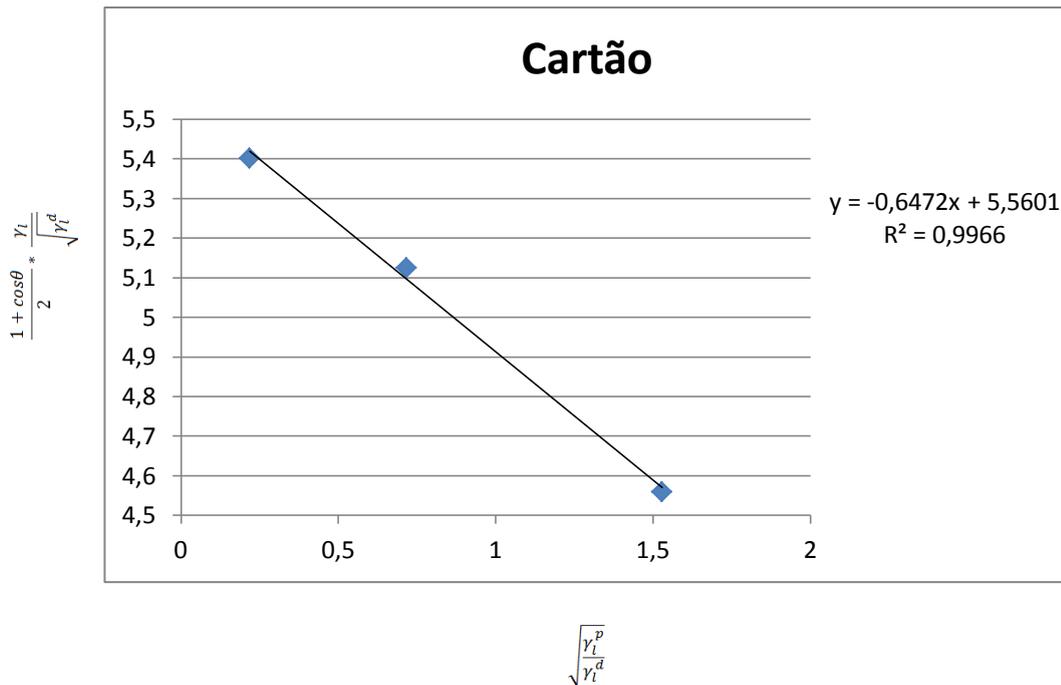


Figura 61 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão

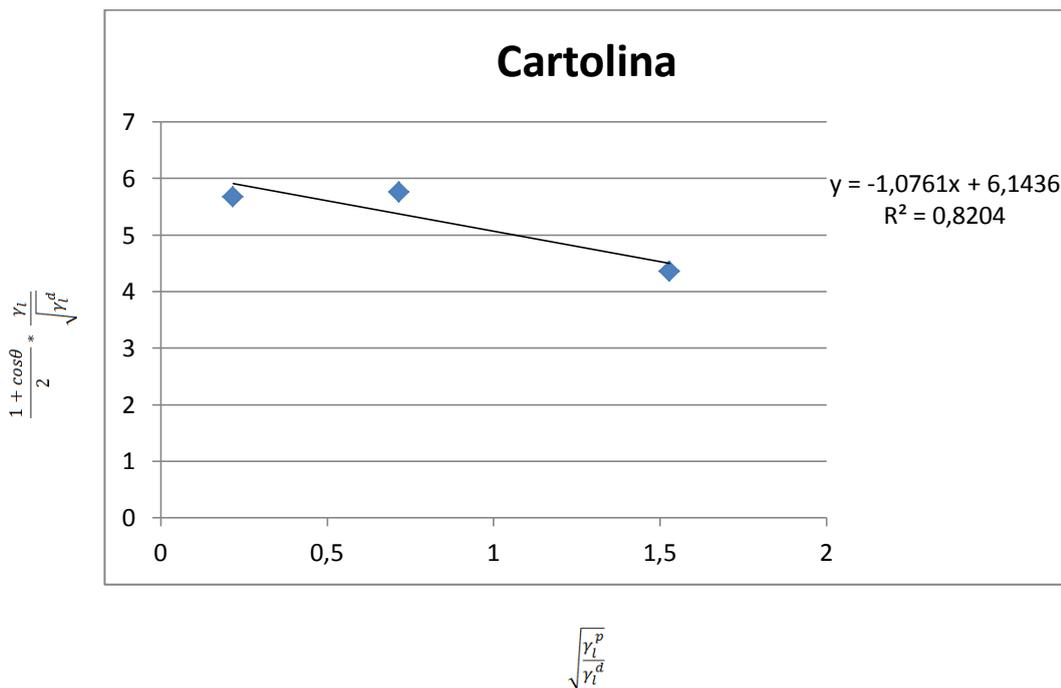


Figura 62 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartolina

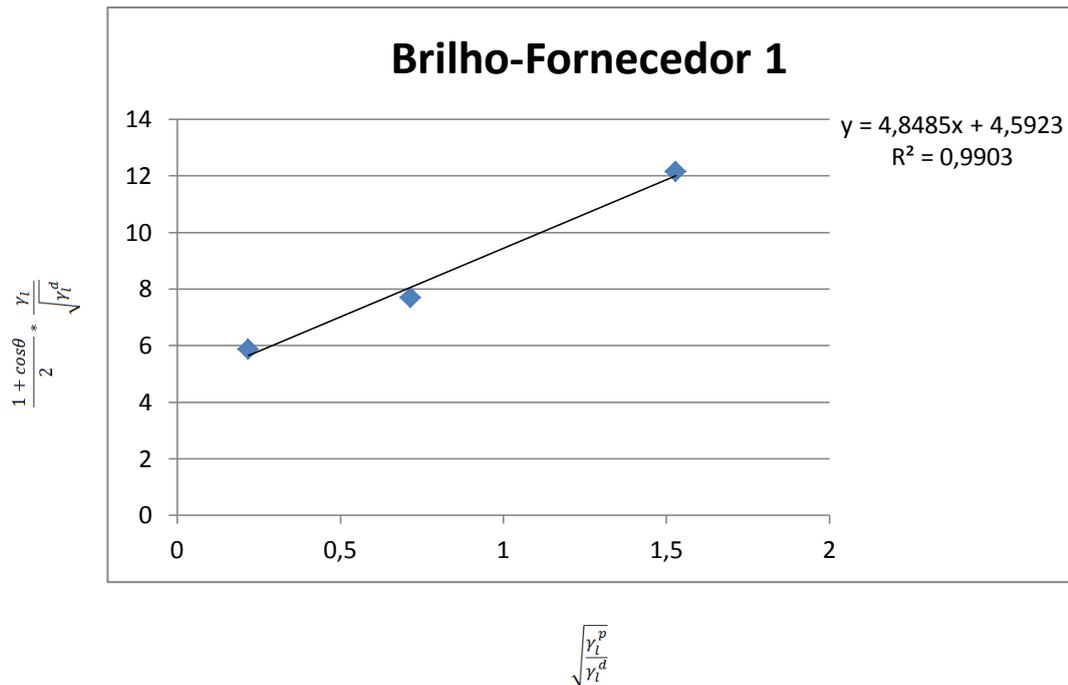


Figura 63 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico brilho do fornecedor 1

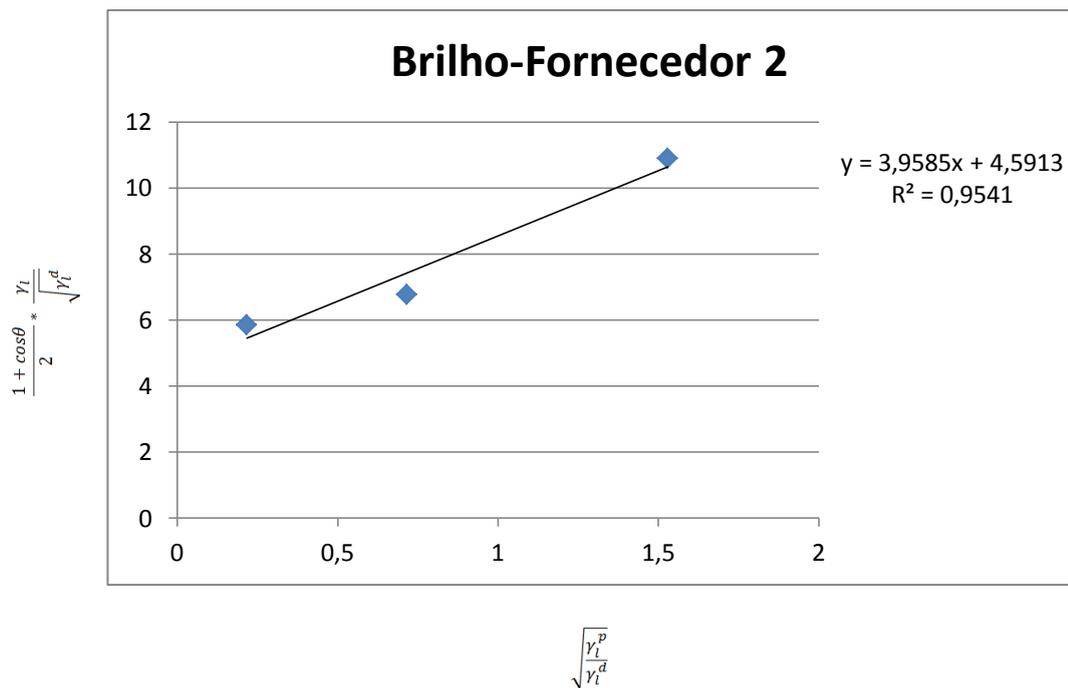


Figura 64 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico brilho do fornecedor 2

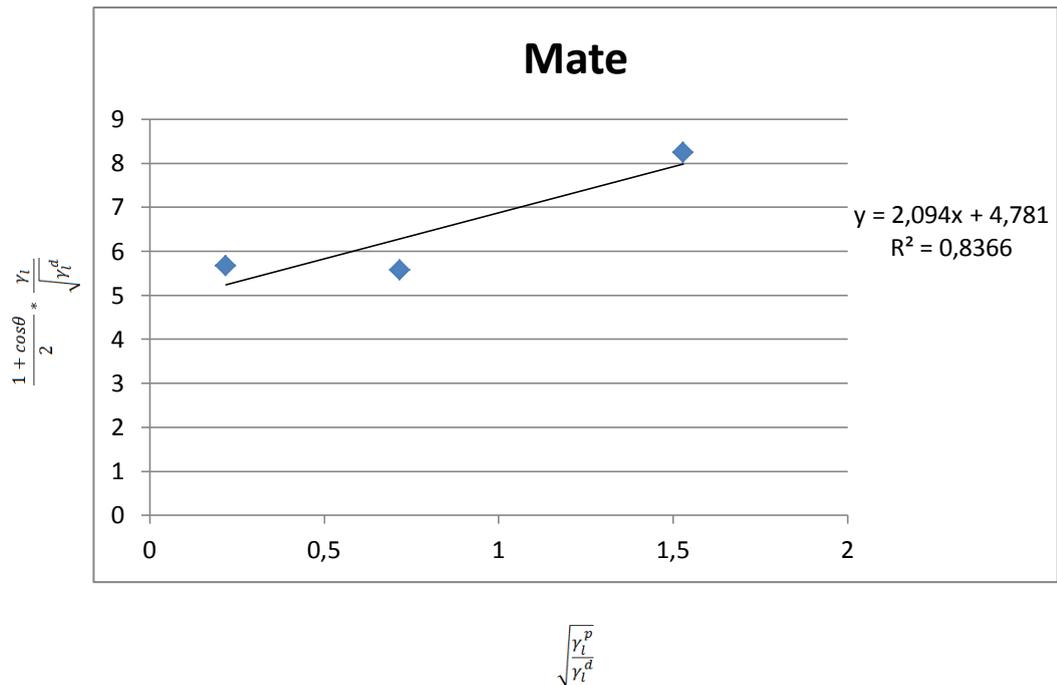


Figura 65 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico mate

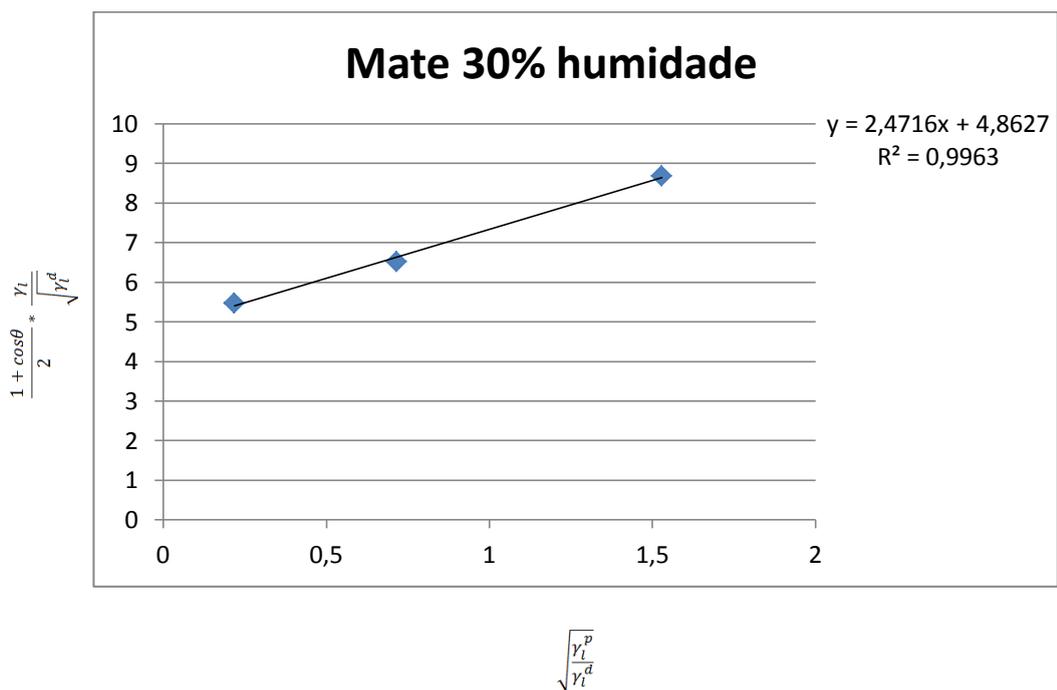
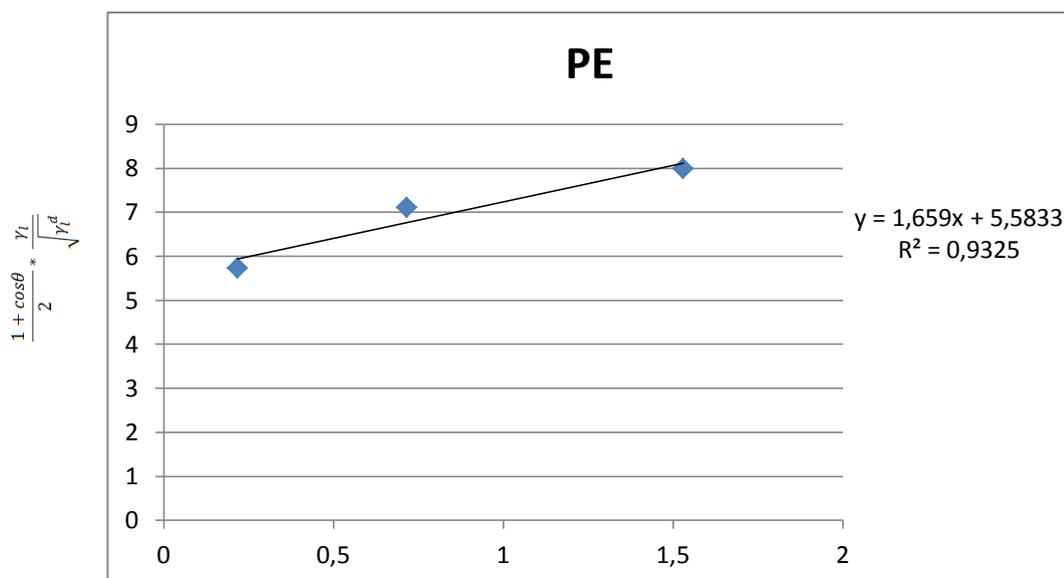
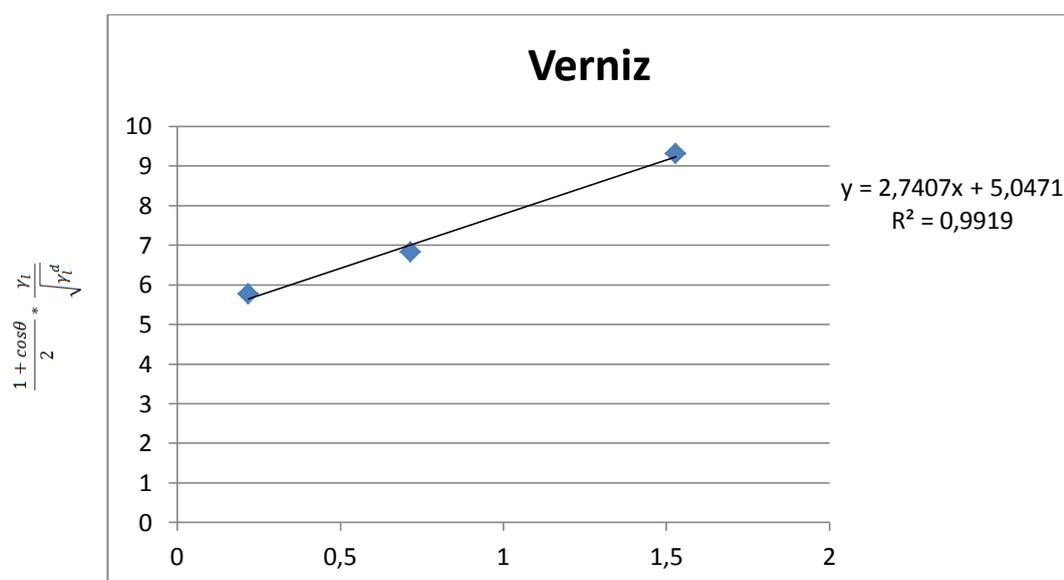


Figura 66 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico mate submetido a uma atmosfera com 30% de humidade



$$\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$$

Figura 67 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de plástico de Polietileno



$$\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$$

Figura 68 - Linearização dos ângulos de contactos para os 3 líquidos relativos à superfície Cartão revestida com um filme de verniz

7.5.2 Wetting Envelopes

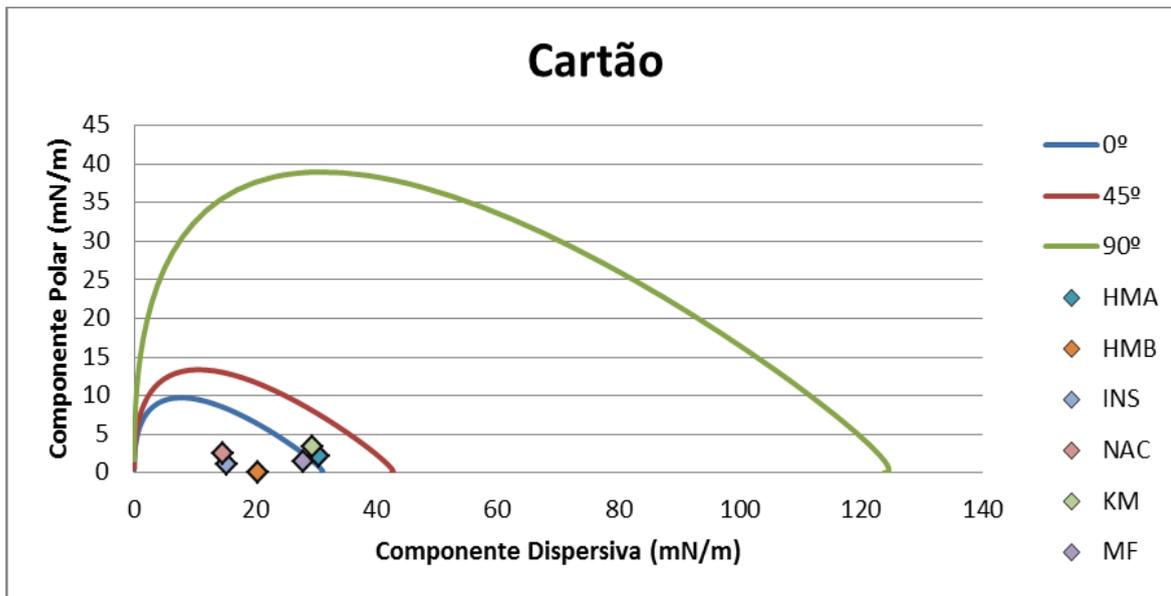


Figura 69 - Wetting envelope para a superfície cartão

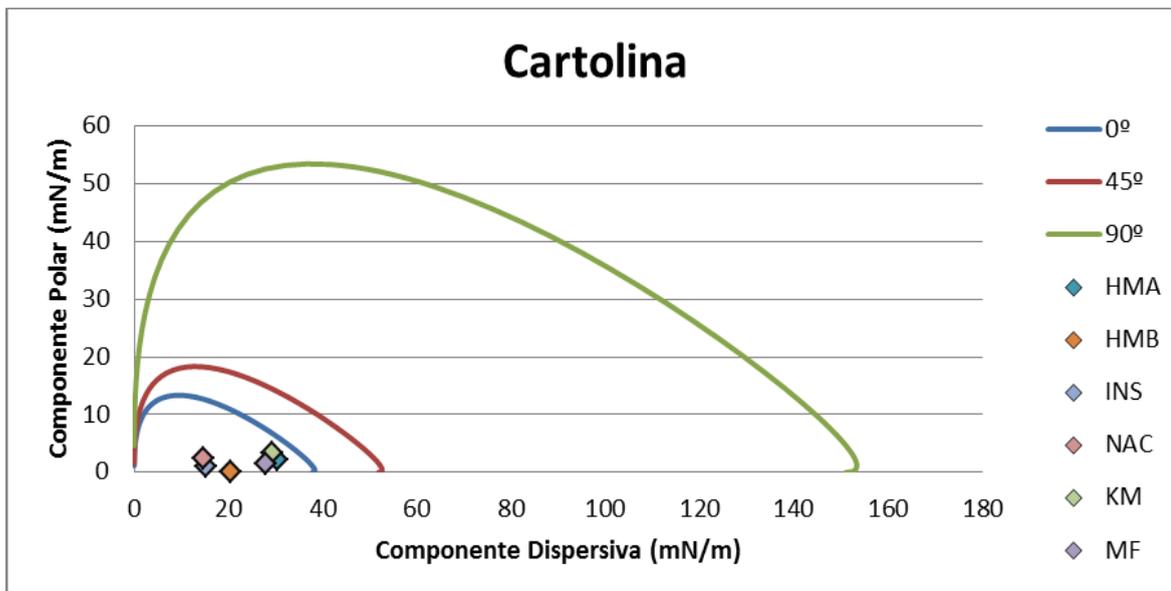


Figura 70 - Wetting envelope para a superfície cartolina

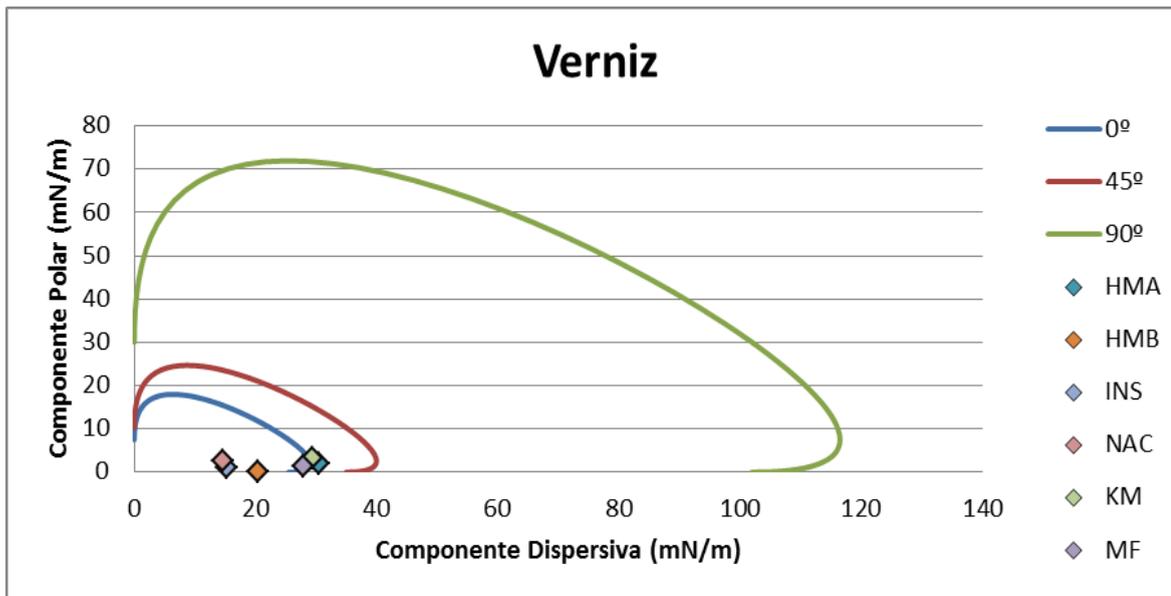


Figura 71 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida com um filme de verniz

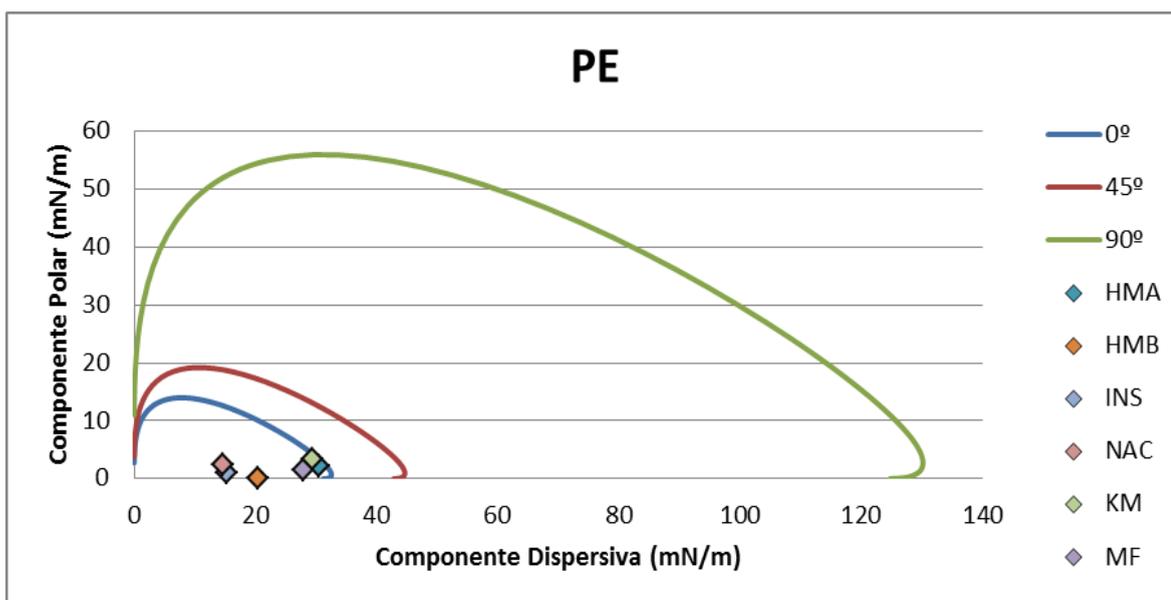


Figura 72 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida por um filme de polietileno

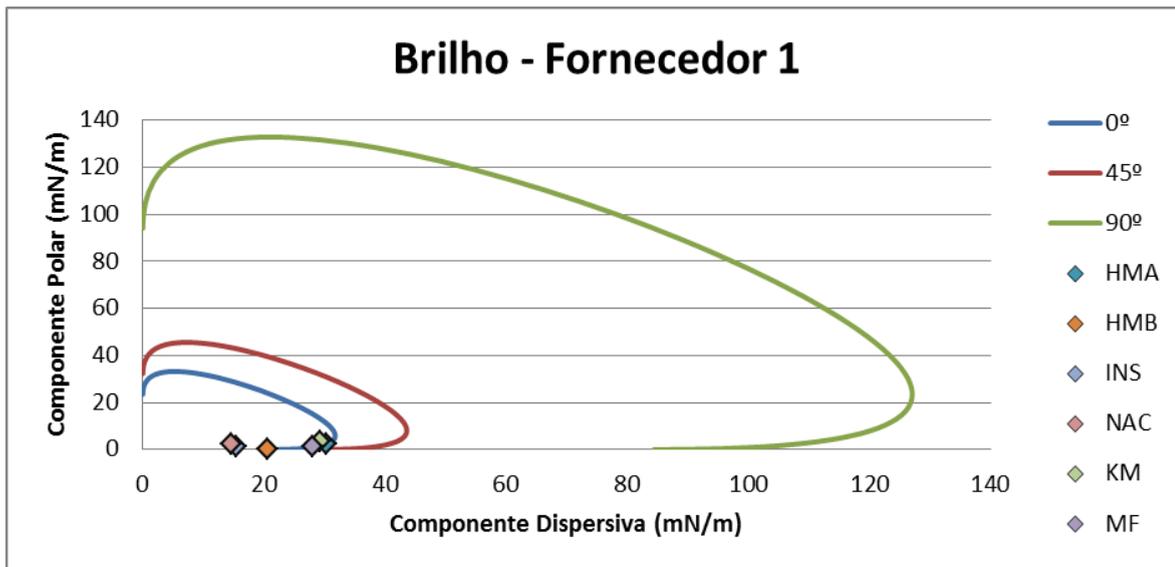


Figura 73 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida por um filme de plástico brilho do fornecedor 1

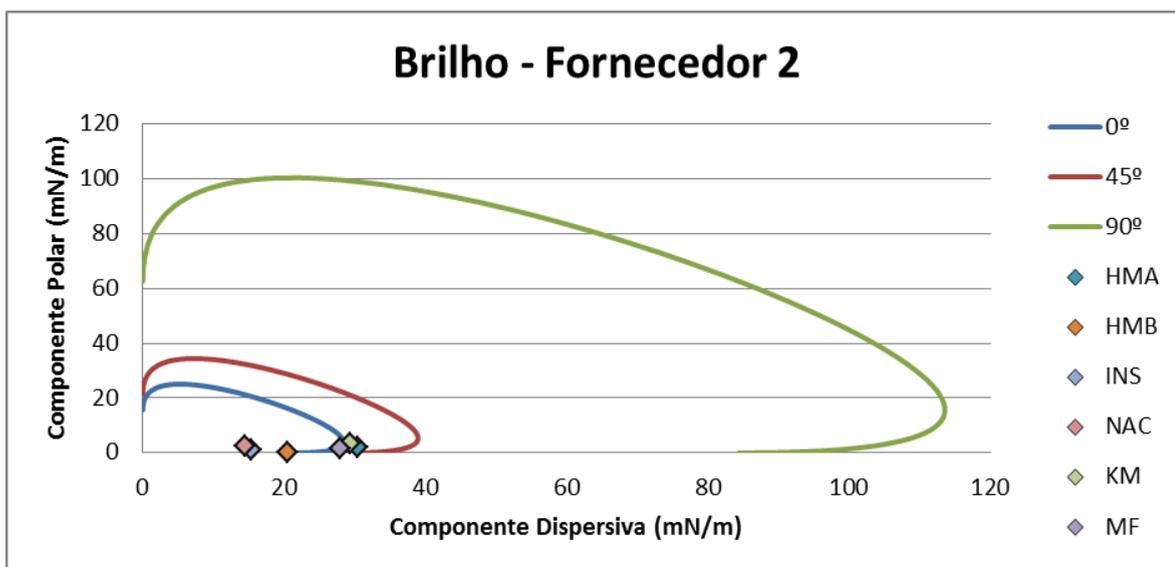


Figura 74 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida por um filme de plástico brilho do fornecedor 2

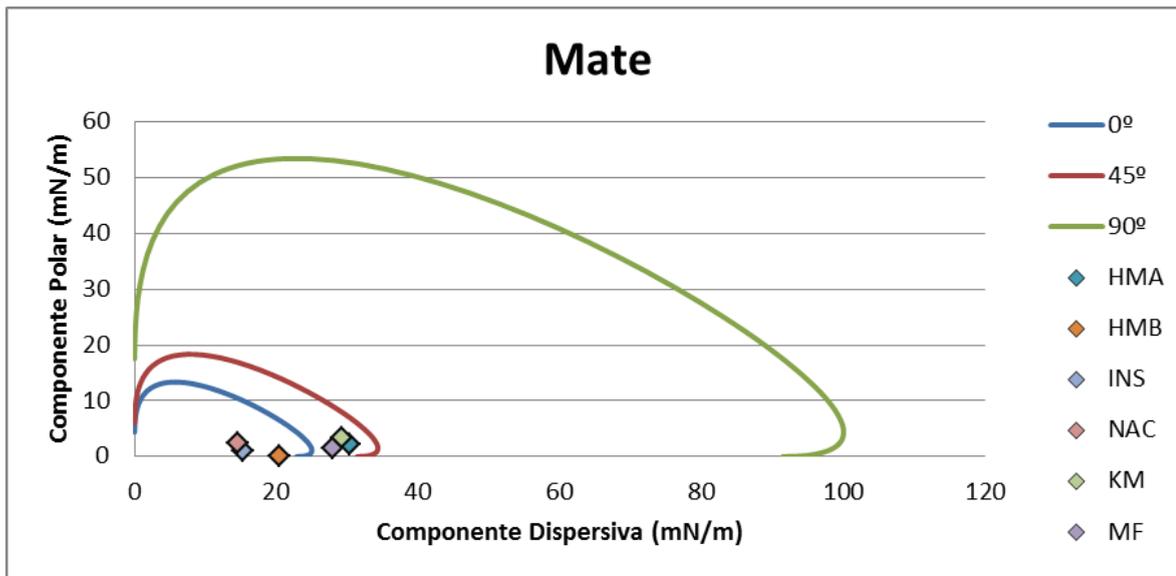


Figura 75 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida por um filme de plástico mate

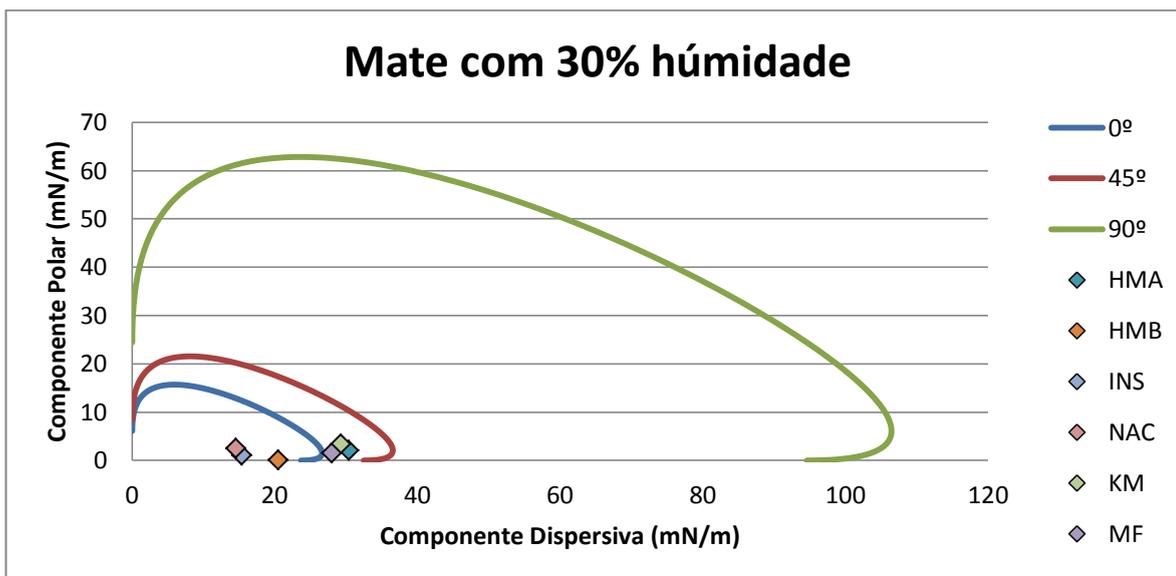


Figura 76 - Wetting envelope para a superfície cartão revestida com um filme de plástico mate submetido a uma atmosfera com 30% de humidade

7.6 Anexo F – Ângulos de contacto

Tabela 11 - Ângulos de contacto registados para a cola HMA

Água		HMA		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	89,1	89,04	1,09654001	0,01675438
2	90			
3	87			
4	90			
5	89,1			
6				
7				
8				
9				
10				

Diiodometano		HMA		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	45,5	46,36	2,02445054	0,69012494
2	45,2			
3	50,4			
4	45,5			
5	45,2			
6				
7				
8				
9				
10				

Formamida		HMA		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	73,7	73,904	1,18278654	0,27724758
2	73,5			
3	75,23			
4	75,09			
5	72			
6				
7				
8				
9				
10				

Tabela 12 - Ângulos de contacto registados para a cola HMB

Água		HMB		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	113,26	111,97	1,63446627	-0,3741211
2	113,53			
3	109,21			
4	112,83			
5	111,02			
6				
7				
8				
9				
10				

Diiodometano		HMB		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	75,92	76,028	0,98560438	0,24144769
2	75,21			
3	74,84			
4	77,6			
5	76,57			
6				
7				
8				
9				
10				

Formamida		HMB		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	88,9	88,78333333	0,41799787	0,02123324
2	88,3			
3	88,6			
4	89,3			
5	89,3			
6	88,3			
7				
8				
9				
10				

Tabela 13 - Ângulos de contacto registados para a cola INS

Água				
Superfície:		INS		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	106,95	106,314	0,7566928	-0,2809012
2	105,09			
3	106,91			
4	106,86			
5	105,76			
6				
7				
8				
9				
10				

Diiodometano				
Superfície:		INS		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	78,91	78,51	1,24252968	0,1991969
2	77,09			
3	80,16			
4	77,05			
5	79,34			
6				
7				
8				
9				
10				

Formamida				
Superfície:		INS		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	93,48	95,312	1,42001972	-0,0925791
2	95,34			
3	96,38			
4	97,31			
5	94,05			
6				
7				
8				
9				
10				

Tabela 14 - Ângulos de contacto registados para a cola KM

Água				
Superfície:	KM			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	92,3	86,04	4,18884232	0,06906003
2	92,5			
3	90			
4	84,5			
5	85,3			
6	84,9			
7	86,1			
8	84,1			
9	78,6			
10	82,1			

Diiodometano				
Superfície:	KM			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	57,8	49,6	3,54626564	0,6481199
2	44,2			
3	48,4			
4	52,8			
5	49,8			
6	47,2			
7	48,3			
8	50,9			
9	49,9			
10	46,7			

Formamida				
Superfície:	KM			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	76,3	68,74	2,76014492	0,3626007
2	68,1			
3	65,7			
4	68,5			
5	67,6			
6	66,2			
7	69			
8	67,9			
9	68,5			
10	69,6			

Tabela 15 - Ângulos de contacto registados para a cola MF

Água		MF		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	91,8	94,6	4,71974576	-0,0801989
2	95,5			
3	97,1			
4	96,9			
5	86,6			
6	90			
7	90,1			
8	97,2			
9	97			
10	103,8			

Diiodometano		MF		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	62,7	57,64	3,48459467	0,53523721
2	61,4			
3	58,6			
4	57,6			
5	54,8			
6	54,3			
7	57			
8	61,6			
9	57,5			
10	50,9			

Formamida		MF		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	67,7	72,83	5,84466423	0,29520783
2	69,7			
3	69,4			
4	67,4			
5	69			
6	83,3			
7	82,1			
8	71,7			
9	79			
10	69			

Tabela 16 - Ângulos de contacto registados para a cola NAC

Água		NAC		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	102,2	100,14	1,55125755	-0,176054
2	98			
3	101,6			
4	99,7			
5	99,2			
6				
7				
8				
9				
10				

Diiodometano		NAC		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	76,56	76,418	1,74156711	0,23483675
2	73,02			
3	77,38			
4	77,42			
5	77,71			
6				
7				
8				
9				
10				

Formamida		NAC		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	90	93,932	2,19322046	-0,0685725
2	93,9			
3	94,77			
4	94,27			
5	96,72			
6				
7				
8				
9				
10				

Tabela 17 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão

Água				
Superfície:		Cartão		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(angulo)
1	112,6	114,53	8,242336	-0,4151696
2	115			
3	120,3			
4	113,7			
5	123,9			
6	98,6			
7	100,6			
8	118,2			
9	119,9			
10	122,5			

Diiodometano				
Superfície:		Cartão		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(angulo)
1	63,1	61,25	2,641306	0,48098877
2	64,5			
3	61,5			
4	63,3			
5	63,1			
6	61,6			
7	59,1			
8	59,6			
9	61,8			
10	54,9			

Formamida				
Superfície:		Cartão		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(angulo)
1	79,3	84,82	8,167962	0,09028495
2	64,6			
3	81,8			
4	89,5			
5	84,1			
6	90,8			
7	86,2			
8	92,5			
9	94,8			
10	84,6			

Tabela 18 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartolina

Água				
Superfície:		Cartolina		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	111,3	116,21	3,249446	-0,4416624
2	111,6			
3	116,9			
4	120,1			
5	117,3			
6	114,1			
7	119,1			
8	120,8			
9	117,5			
10	113,4			

Diiodometano				
Superfície:		Cartolina		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	66	56,26	5,410397	0,55542511
2	50,9			
3	59,4			
4	61,2			
5	52,6			
6	52,6			
7	48,1			
8	57,9			
9	61,3			
10	52,6			

Formamida				
Superfície:		Cartolina		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	66,5	77,05	5,605578	0,22410067
2	79,6			
3	82,2			
4	81			
5	70,1			
6	84,2			
7	82,7			
8	74,7			
9	72,9			
10	76,6			

Tabela 19 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico brilho do fornecedor 1

Água				
Superfície:	Brilho Fornecedor 1			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	69,8	56,08	6,412457	0,5580348
2	62,3			
3	60			
4	56,8			
5	50,8			
6	46,7			
7	50,6			
8	51,6			
9	55			
10	57,2			

Diiodometano				
Superfície:	Brilho Fornecedor 1			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	53,3	52,38	2,504716	0,61042169
2	54,6			
3	56,8			
4	53,1			
5	49,9			
6	54,3			
7	52,7			
8	50,7			
9	50,6			
10	47,8			

Formamida				
Superfície:	Brilho Fornecedor 1			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	50,1	50,31	4,924317	0,63863352
2	56,9			
3	58,4			
4	50,5			
5	50,7			
6	52,4			
7	51,4			
8	47,6			
9	42,7			
10	42,4			

Tabela 20 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico brilho do fornecedor 2

Água				
Superfície:	Brilho Fornecedor 2			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	71,2	66,57	3,235753	0,39762837
2	68,6			
3	63,7			
4	66,6			
5	70,1			
6	61,5			
7	63,8			
8	65			
9	64,4			
10	70,8			

Diiodometano				
Superfície:	Brilho Fornecedor 2			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	54,3	52,63	2,310866	0,6069598
2	52,2			
3	49			
4	53,9			
5	49,7			
6	55,6			
7	54			
8	52,3			
9	49,8			
10	55,5			

Formamida				
Superfície:	Brilho Fornecedor 2			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	62,9	63,88	4,607125	0,44025261
2	66			
3	60,4			
4	64			
5	64,1			
6	60,7			
7	53,8			
8	70,8			
9	68,4			
10	67,7			

Tabela 21 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico mate

Água				
Superfície:		Mate		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	86,7	86,66	1,491442	0,05826099
2	85,4			
3	83,3			
4	87,7			
5	88			
6	85,8			
7	88,8			
8	86,8			
9	87,7			
10	86,4			

Diiodometano				
Superfície:		Mate		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	60,1	56,29	2,615894	0,55498962
2	54,6			
3	60,8			
4	56,5			
5	57,1			
6	51,9			
7	57,9			
8	54,3			
9	54,7			
10	55			

Formamida				
Superfície:		Mate		
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	78,2	79,21	3,998612	0,18720987
2	80,4			
3	81,4			
4	82,8			
5	85			
6	83,1			
7	76			
8	78,2			
9	76,2			
10	70,8			

Tabela 22 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico mate submetido a uma atmosfera de 30% humidade

Água				
Superfície:	Mate			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	79,8	83,44	3,836196	0,11424362
2	89,2			
3	87,1			
4	81,1			
5	87,7			
6	81,3			
7	84			
8	86,7			
9	77,3			
10	80,2			

Diiodometano				
Superfície:	Mate			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	57,6	59,98	2,076921	0,50030227
2	59,9			
3	59,9			
4	63,1			
5	58,3			
6	57,6			
7	62,3			
8	63,3			
9	59,4			
10	58,4			

Formamida				
Superfície:	Mate			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	63,9	67,24	3,08843	0,38687191
2	68			
3	65,6			
4	65,3			
5	69,6			
6	71,5			
7	69,4			
8	69,3			
9	69			
10	60,8			

Tabela 23 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de plástico de polietileno

Água	Poli-Etileno			
Superfície:	Poli-Etileno			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	94,7	88,55714286	2,752587	0,02517995
2	86,7			
3	89,4			
4	88,1			
5	86,9			
6	88,4			
7	85,7			
8				
9				
10				

Diiodometano	Poli-Etileno			
Superfície:	Poli-Etileno			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	50,6	55,08	7,04071	0,57243213
2	60,8			
3	64,1			
4	60			
5	56			
6	49,5			
7	43,8			
8	58,2			
9	63			
10	44,8			

Formamida	Poli-Etileno			
Superfície:	Poli-Etileno			
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(ângulo)
1	50,7	59,16	4,802333	0,51264241
2	59,7			
3	57,2			
4	64,8			
5	64,8			
6	63			
7	59,4			
8	53,1			
9	63,9			
10	55			

Tabela 24 - Ângulos de contacto registados para a superfície cartão revestido com um filme de verniz

Água		Verniz		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(angulo)
1	82,7	78,8	2,849912	0,19423435
2	83,3			
3	78,5			
4	76,6			
5	79,1			
6	75,5			
7	78			
8	79,4			
9	73,9			
10	81			

Diiodometano		Verniz		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(angulo)
1	56,7	54,6	3,041199	0,57928117
2	56,7			
3	56			
4	55,6			
5	48,6			
6	59,6			
7	52,8			
8	52,7			
9	52,7			
10				

Formamida		Verniz		
Superfície:				
Medição	Ângulos	Média	Desvio	Cos(angulo)
1	52,6	63,15	5,498227	0,4516563
2	56,8			
3	58,9			
4	64,5			
5	63,1			
6	69,2			
7	68,4			
8	60,7			
9	68,4			
10	68,9			