

Nereida Maria Abano Cordeiro

**Fraccionamento da Cortiça e Caracterização
dos seus Componentes. Estudo de
Possibilidades de Valorização da Suberina.**



Universidade de Aveiro

1998

Nereida Maria Abano Cordeiro

**Fraccionamento da Cortiça e Caracterização
dos seus Componentes. Estudo de
Possibilidades de Valorização da Suberina.**



Tese apresentada na Universidade de Aveiro
para a obtenção do grau de doutor em Química

1998

Ao Miguel, ao bebé e aos meus pais...

AGRADECIMENTOS

O trabalho exposto neste manuscrito, foi realizado no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (UA) e no Laboratório de Materiais Poliméricos da “Ecole Française de Papeterie et Industrie Graphiques de Grenoble” (EFPG), sob a orientação científica do Prof. Carlos Pascoal Neto e do Prof. Alessandro Gandini.

Os meus agradecimentos vão dirigidos em particular ao Prof. Carlos Pascoal Neto e Prof. Alessandro Gandini, que me acolheram nos seus laboratórios e com a sua ajuda e o tempo que me consagraram, a atenção e interesse pelo meu trabalho, bem como a sua vasta cultura científica, tornaram possível a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os membros dos dois laboratórios onde trabalhei pela sua ajuda e amabilidade para comigo, em particular ao Prof. Naceur Belgacem por todo o apoio e entusiasmo que me transmitiu quando precisei.

Os meus agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para a realização do meu trabalho: Armando Silvestre (GC/MS), Anne Blayo (tintas), Véronique Lanet (tintas), Claire Coûterez (RMN), Danielle Robert (RMN de ^{13}C líquidos), Dmitry e Marta (oxidação por permanganato), Dulce e Tony (análise dos polissacarídeos) e em especial ao Prof. João Rocha por todo o apoio prestado e por todo o seu vasto conhecimento de RMN.

Agradeço a todos os meus colegas, em particular aos meus amigos Patrícia Morales, Manuel Duarte, Patrice Aurenty, Rocio e José Trejo e Rita Noronha.

Os meus agradecimentos à JNICT e à Embaixada de França que financiaram os meus estágios em Grenoble e à empresa Champcork, em particular à Dra. Isabel Roseira e o Eng. Amadeu Guimarães, pelas amostras de cortiça fornecidas e por toda a colaboração prestada.

Finalmente, mas não menos importante, agradeço ao Miguel por inúmeras razões, entre as quais por ter sido um amigo nos momentos difíceis de quem sempre recebi apoio e amizade.

A todos o meu muito obrigado...

RESUMO

A cortiça do *Quercus suber* L. apresenta grande importância económica para Portugal sendo indispensável realizar estudos científicos que, de alguma forma, possam contribuir para o desenvolvimento deste sector. Um dos aspectos com importância económica para o sector corticeiro está relacionado com o aproveitamento dos desperdícios da cortiça sob a forma de matéria prima rejeitada e de pó proveniente do processamento industrial. Tais desperdícios representam uma perda significativa deste precioso material, sendo em reduzido número os estudos realizados de carácter científico sobre o seu aproveitamento.

Com o presente trabalho pretendeu-se investigar novas possibilidades de valorização dos componentes da cortiça. Para atingir tal objectivo, impõe-se em primeiro lugar um conhecimento profundo das propriedades químicas e físicas da cortiça e dos seus constituintes. Para isso, a estratégia seguida baseou-se em três linhas de orientação principais: i) caracterização química e físico-química da cortiça; ii) desenvolvimento de processos de fraccionamento viáveis no isolamento dos seus constituintes; iii) estudo sistemático da estrutura química e das propriedades físicas associadas ao seu maior componente, suberina, com a finalidade de encontrar possíveis aplicações em diferentes áreas tecnológicas. Assim:

1. A cortiça como material natural foi inicialmente caracterizada por FTIR, RMN de ^{13}C no estado sólido, TGA, DSC e IGC. Os resultados da caracterização por FTIR, RMN de ^{13}C no estado sólido confirmaram a natureza complexa deste material dominada pelo seu componente alifático maioritário (suberina) possuindo grupos hidroxílicos e carboxílicos. A análise por RMN de ^{13}C revelou a presença de dois domínios alifáticos diferentes, um possuindo uma baixa mobilidade (possivelmente ligado à matriz lenhocelulósica) com ressonância a 33 ppm, e outro com uma maior mobilidade a 30 ppm. A caracterização por IGC revelou elevada energia de superfície e um carácter anfotérico, os quais sugerem que a cortiça pode interagir favoravelmente com matrizes poliméricas ácidas e básicas. A degradação térmica da cortiça, estudada por RMN de ^{13}C no estado sólido, TGA e DSC, iniciou-se a cerca de 150°C para os extractáveis e para a suberina nos pontos de ligação à parede celular. No entanto, as principais modificações da suberina e da lenhina tiveram lugar entre 200 e 350°C. Uma fracção da suberina resistiu à degradação térmica até 400°C, confirmando o papel importante da suberina na estabilidade térmica da cortiça.

2. A composição química detalhada da cortiça foi determinada usando tanto métodos convencionais como processos organosolv, mostrando-se estes últimos bastante promissores. Os melhores resultados no fraccionamento organosolv foram obtidos para misturas de etanol/água. As condições de processamento tais como a proporção etanol/água, temperatura, tipo de catalisador (ácido ou básico e correspondentes quantidades) foram variadas no sentido de obter o máximo rendimento de componentes extraídos. Estes rendimentos variaram entre 23% para a catálise ácida e 85% para o NaOH. Dependendo das condições experimentais usadas, este processo torna-se mais ou menos selectivo revelando indicações importantes acerca da natureza das associações entre os componentes na morfologia da cortiça, as quais foram estudadas por FTIR e RMN de ^{13}C no estado sólido.

3. Visando uma posterior extracção industrial da suberina a partir dos desperdícios da cortiça estudou-se a extracção deste componente por metanólise alcalina com NaOH. A suberina extraída foi exaustivamente caracterizada por diferentes técnicas químicas e físico-químicas. Assim, a caracterização por FTIR em conjunto com a caracterização por RMN de ^{13}C e ^1H revelou que a suberina solubilizada era composta por longas cadeias alifáticas de hidroxiácidos essencialmente na forma de esteres metílicos. A caracterização por GC-MS mostrou mais especificamente que este extracto era constituído por cadeias entre C16 e C24 de ω -hidroximonoácidos, α,ω -diácidos, monoácidos simples e 1-alcaneis, os quais corresponderam no entanto a menos de metade da massa total de suberina. Uma outra fracção com elevados pesos moleculares até agora desconhecida foi também detectada e caracterizada por VPO, MS e GPC. As propriedades da suberina extraída foram igualmente caracterizadas por técnicas térmicas, morfológicas e reológicas usando diferentes métodos, tais como DSC, TGA, microscopia óptica com luz polarizada, densidade, viscosidade, testes dinâmico-mecânicos e medidas de *tack*. Estas análises revelaram a presença de partículas microcristalinas na suberina presentes numa matriz amorfa e com intervalo de fusão entre 0 e 50°C. A suberina à temperatura ambiente apresentou um comportamento plástico e tixotrópico com elevada viscosidade associada à relativamente elevada energia de activação. Adicionalmente, a energia de superfície da suberina foi também determinada por medição de ângulos de contacto, pelo método de Wilhelmy, pressão máxima de bolhas e IGC.

Um polímero semelhante à lenhina foi extraído pelo processo organosolv em meio ácido e caracterizado por FTIR, RMN de ^{13}C , oxidação por nitrobenzeno seguida de análise por HPLC, e oxidação por permanganato e análise dos produtos por GC-MS. Os resultados indicaram que este polímero, livre de carboidratos, era predominantemente constituído por uma fracção aromática ligada covalentemente a estruturas alifáticas da suberina e composta maioritariamente por unidades tipo guaiacilo juntamente com pequenas quantidades de unidades siringilo. Apresentou também baixo

conteúdo em metóxilos mas quantidades significativas de unidades condensadas envolvendo principalmente unidades tipo guaiacilo. Os resultados obtidos sugerem que na parede celular da cortiça a lenhina e a suberina alifática se encontram covalentemente ligadas, ou dito de modo diferente, que a chamada fracção aromática da suberina será pelo menos parcialmente um polímero do tipo lenhina.

Após o estudo exaustivo das características químicas e físico-químicas da suberina passou-se para o estudo dos seus possíveis usos, tendo em vista alcançar o objectivo inicial deste trabalho - a valorização dos excedentes da indústria corticeira. Dois domínios específicos foram seleccionados neste contexto: a aplicação da suberina como macromonómero na síntese de uretanos e poliuretanos e como aditivo em formulações de tintas de impressão.

Baseado no relativamente elevado conteúdo de OH, achou-se que a suberina seria um interessante precursor na elaboração de novos materiais, sendo portanto estudada como potencial macromonómero na síntese de uretanos e poliuretanos, usando mono- e di-isocianatos aromáticos e alifáticos. Este estudo foi iniciado pela investigação da cinética das reacções de policondensação com os diferentes isocianatos. Estes processos mostram seguir um comportamento de segunda ordem sem anomalias cinéticas ou mecânicas. Quando os mono-isocianatos foram usados na síntese os produtos obtidos foram solúveis, tendo no entanto ocorrido ligações cruzadas no caso da utilização dos di-isocianatos com rendimento máximo dos produtos insolúveis ou reticulados para $[NCO]/[OH] = 1$. Os produtos foram caracterizados por FTIR, RMN de 1H e DSC, estabelecendo relações estrutura-propriedades no que diz respeito a diferentes parâmetros como a temperatura de transição vítrea. Concluiu-se deste estudo que a suberina pode ser utilizada como polioliol na formulação duma nova família de poliuretanos com propriedades interessantes em novos processos de produção de materiais.

Com a finalidade de estudar a aplicação da suberina como aditivo em composições típicas de tintas de impressão offset, baseadas em óleos vegetais ou minerais, esta foi preparada como substracto e as suas propriedades observadas. A adição da suberina a estas tintas provocou modificações significativas dos comportamento reológicos (viscosidade e energia de activação). A adição a uma tinta para offset sem solução de molhagem levou a uma modificação da compatibilidade entre os principais componentes da tinta. Este facto poderá ter influência no comportamento de secagem da tinta após impressão, facilitando assim a evaporação e/ou penetração do solvente. Quando a suberina foi adicionada a uma tinta vegetal usada na impressão de jornais (elevada velocidade de impressão e grandes tiragens), onde a secagem é efectuada por penetração do solvente da tinta no papel, houve um decréscimo da coesão entre a tinta e o suporte de impressão, diminuindo assim a possibilidade de arrastamento das fibras do papel e melhorando a secagem por penetração do solvente.

O trabalho global permitiu assim alcançar conclusões promissoras e abrir novas perspectivas sobre o uso racional dos excedentes da indústria corticeira através da exploração das propriedades química e físicas únicas da suberina.

Palavras chave: Cortiça, *Quercus suber* L., Suberina, Lenhina, Fraccionamento Organosolv, Poliuretanos, Tintas de Impressão.

ABSTRACT

Since cork of *Quercus suber* L. represents a major economic issue in Portugal, it seems indispensable to carry out scientific studies, which could contribute in some ways, to help the development of that sector. One of the critical aspects bearing a substantial economical impact to the cork industry is related to a rational utilization of the by-products in the form of rejects at the source and powders arising from processing. Little has been done in this area and the ensuing wastes represent a net loss of a precious material. The present investigation aimed at finding novel ways to overcome this problem through a scientific approach requiring some fundamental knowledge of the starting material.

We felt that only thanks to a thorough understanding of the chemistry and the physical properties of cork and its constituents should it be possible to approach the ultimate goal. For this, a strategy was devised based on three phases, namely: i) a further insight into the chemical and physical-chemical characterisation of cork; ii) the development of fractionation procedures capable of providing a viable route to the isolation of its various components; and iii) the systematic study of the chemical structures and physical properties associated with its major component, suberin, in order to find possible applications in different domains. Thus,

1. Cork in its pristine state was first characterised by FTIR, Solid State ^{13}C NMR, TGA, DSC and IGC. The results of FTIR and Solid State ^{13}C NMR analyses confirmed the complex nature of this natural material dominated by a major aliphatic component possessing both hydroxy and carboxy groups. Solid State ^{13}C NMR spectra revealed the presence of two different aliphatic domains of suberin, one possessing a low mobility (possibly linked to the lignocellulosic matrix) and resonating around 33 ppm and the other with a higher mobility resonating at 30 ppm. The IGC characterization revealed a high surface energy and an amphoteric character which suggests that cork can interact favourably with both acidic and basic polymeric matrices. The thermal degradation of cork, studied by Solid State ^{13}C NMR, TGA and DSC, started around 150°C for the soluble components and for suberin linkage to the cell wall. However, the major modifications of suberin and lignin structures took place between 200 and 350°C. A fraction of suberin resisted to thermal degradation until 400°C confirming the major role of suberin in cork thermal stability.

2. The detailed chemical composition of cork was established using both conventional methods and organosolv processes, the latter approach being particularly profitable. The best agent for the

organosolv fractionation called upon ethanol/water mixtures. Processing conditions like ethanol/water proportions, temperature, catalysis (acid or basic and corresponding amounts) were varied in order to achieve the highest proportion of extracted materials. These yields varied from 23% with acid catalysis and 85% with NaOH. Depending on the conditions, the process varied in selectivity, revealing important indications about the nature of associations among the components within the cork morphology, which were then studied by FTIR and Solid State ^{13}C NMR.

3. In view of a possible industrial extraction of suberin from cork wastes, the alkaline methanol extraction with NaOH was studied. The ensuing suberin was exhaustively characterized by different chemical and physico-chemical techniques. Thus, FTIR together with ^{13}C and ^1H NMR revealed that the solubilized suberin was composed of hydroxyacids with long aliphatic chains, essentially in the form of methyl esters. GC-MS analyses showed more specifically that they were constituted of C16 to C24 ω -hydroxymonoacids, α,ω -diacids, monoacids and 1-alkanols, which corresponded however to less than half of the suberin total mass. Another fraction with higher molecular weight unknown until now was also detected and characterized by VPO, MS-CI and GPC. The properties of the extracted suberin were examined by thermal, morphological and rheological means using different methods, such as DSC, TGA, polarized light microscopy, density, viscosity, dynamic-mechanical testing and tack measurements. These features revealed the presence of microcrystalline particles in suberin, within an amorphous matrix, which melted between 0 and 50°C. Suberin at ambient temperature showed a plastic and thixotropic behaviour, a high viscosity associated with a relatively high activation energy to flow. Additionally, the surface energy of suberin was also determined by contact angles measurements, the Wilhelmy plate method, maximum bubble pressure and IGC.

A lignin-like polymer was also extracted by an organosolv procedure using an acid medium and characterised by FTIR, ^{13}C NMR, nitrobenzene oxidation followed by HPLC analysis, and permanganate oxidation, followed by GC-MS analysis. The results showed that this polymer, free of carbohydrate elements, was composed mainly of an aromatic fraction bound to aliphatic suberin-type structures and bearing predominantly guaiacyl units together with small amounts of syringyl moieties. It contained few methoxy groups, but significant amounts of condensed structures involving mainly guaiacyl units. The results obtained suggest that in cork cell wall lignin and aliphatic suberin are covalently bonded or, on another usage, that the so-called aromatic fraction of suberin is, at less, partially a lignin-like polymer.

After this exhaustive study of the suberin chemical and physico-chemical characterisation, we switched to an investigation of its possible use in materials technology in order to approach the original

aim of this work –the valorisation of cork industry by-products. Two specific areas were selected in this context: its application as a macromonomer in the synthesis of urethanes and polyurethanes and its utilisation as an additive in printing inks formulations.

Because of their relatively high OH content, suberin was found to be interesting precursor for the elaboration of new materials, and was therefore thoroughly studied as potential macromonomers in the synthesis of polyurethanes using aromatic and aliphatic mono and di-isocyanates. This study was initiated by kinetic investigation of the corresponding polycondensation reactions with different isocyanates. These processes were shown to follow a clear-cut second-order behaviour without any kinetic or mechanistic anomalies. When mono-isocyanates were used, the products were soluble whereas with di-isocyanates crosslinking occurred and the yield of insoluble products reached its highest value with $[NCO]/[OH]=1$. The products were characterised by FTIR, 1H NMR and DSC and structure-properties relationships obtained with respect to parameters like the glass transition temperature. It could be concluded that suberin can be used as a polyol in the formation of a new family of polyurethanes with interesting properties.

In order to envisage a suberin application as additive in printing inks typical offset compositions based on either vegetal or mineral diluents were prepared as basic substrates and their properties assessed. The suberin addition to these inks lead to significant changes in the rheological features (viscosity and activation energy). Suberin addition to a waterless ink gave rise to a change in compatibility among the major ink components, which can be very important in the drying behaviour of ink after printing, by facilitating the diluent evaporation and/or penetration. When suberin was added to a vegetal ink used for newspaper printing (high printing velocity and large quantities), where drying occurs mostly by solvent penetration into the uncoated paper, it gave rise to a decrease in the cohesion between the ink and the paper surface which was beneficial in reducing fibre dragging and improving the solvent penetration process.

This research enabled us to reach promising conclusions as to the possibility of making good use of cork industrial wastes through the exploitation of the unique physical and chemical properties of suberin.

Key words: Cork, *Quercus suber* L., Suberin, Lignin, Organosolv Fraccionation, Polyurethanes, Printing Inks.

LISTA DE ABREVIATURAS*

AcOH	Ácido acético
CA	Ângulos de contacto
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CHCl ₃	Clorofórmio
CPDP	Polarização cruzada/despolarização
CP-MAS	Ressonância magnética nuclear com polarização cruzada e ângulo mágico
DBTD	Dibutil dilaurato de estanho
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
E _a	Energia de activação
EtOH	Etanol
FID	Detector de ionização de chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i>
G	Unidades tipo guaiacilo
GC	Cromatografia de gás
GC-MS	Cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massa
GPC	Cromatografia por exclusão de tamanho
H	Unidades tipo <i>p</i> -hidroxifenilpropano
HMDI	Hexametileno-1,6-diisocianato
HPDEC	Impulso único com desacoplamento de alta potência
HPLC	Cromatografia líquida de alta pressão
IGC	Cromatografia de gás inversa
I _{sl}	Parâmetro de interacção não dispersiva de Fowkes
K _A	Parâmetro ácido da superfície
K _B	Parâmetro básico da superfície
LOC	Lenhina organosolv da cortiça
LOC-T	Lenhina organosolv da cortiça após extracção com clorofórmio
MCL	Lenhina da cortiça moída
MDI	Difenil metano 4,4-diisocianato cristalino (funcionalidade 2,0)
MDII	Difenil metano isocianato industrial (funcionalidade média de 2,7)
\overline{M}_n	Massa molecular média em número
MS	Espectrometria de massa
MS-CI	Espectrometria de massa com ionização química

\bar{M}_w	Massa molecular média em peso
MWL	Lenhina da madeira moída
NB	Oxidação por nitrobenzeno
n-ButilNCO	n-Butilisocianato
PDI	Isoforonodiisocianato
PE	Polietileno
PhNCO	Fenilisocianato
R	Constante dos gases raros
RMN de ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de protão
S	Unidades siringílo
SEM	Microscopia de varrimento electrónico
T	Temperatura
2,4-TDI	Tolueno 2,4-diisocianato
2,6-TDI	Tolueno 2,6-diisocianato
TDII	Tolueno diisocianato industrial (80% do isómero 2,4 e 20% do 2,6)
TED	Trietilenodiamina
Tg	Transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TLC	Cromatografia de camada fina
TMS	Tetrametilsilano
UV/Vis	Espectofotometria de ultravioleta-visível
VBP	Valor bruto de produção
VPO	Osmometria de pressão de vapor
γ_c	Tensão superficial crítica
γ_L	Tensão superficial do líquido
γ_{Sub}	Tensão superficial da suberina
γ_L^D	Componente dispersiva da tensão do líquido
γ_S^D	Componente dispersiva da tensão superficial do sólido
γ_{Sub}^-	Componente ácida da tensão superficial da suberina
$\gamma_{\text{Sub}}^{\text{AB}}$	Componente ácido-base da tensão superficial da suberina
γ_{Sub}^+	Componente básica da tensão superficial da suberina
γ_{Sub}^D	Componente dispersiva da tensão superficial da suberina
$\gamma_{\text{Sub}}^{\text{LW}}$	Componente não polar ou de Van der Waals da tensão superficial da suberina
γ_{Sub}^P	Componente polar da tensão superficial da suberina
θ	Ângulo de contacto

σ	Força aplicada
σ_s	Força mínima de deformação
η	Viscosidade
η_p	Viscosidade plástica
ΔG_{SP}	Varição da energia de Gibbs da superfície
ΔH_{SP}	Varição da entalpia da superfície
ΔS_{SP}	Varição da entropia da superfície

* Diversas siglas serão apresentadas em inglês pois são expressões vulgarmente utilizadas, sendo desta forma mais facilmente reconhecidas.

LISTA DE PUBLICAÇÕES*

Publicações em revistas internacionais:

- Cordeiro, N., Pascoal Neto, C., Gandini, A., Belgacem, M., "Characterization of the Cork Surface by Inverse Gas Chromatography", *J. Colloid Interface Sci.*, 174, 246-249 (1995).
- Pascoal Neto, C., Rocha, J., Gil, A., Esculcas, A. P., Cordeiro, N., Rocha, S., Delgadilho, I., Pedrosa de Jesus, J. D., Ferrer Correia A. J., “¹³C Solid-state NMR and FTIR studies of the thermal decomposition of cork”, *Solid State NMR*, 4, 143-151 (1995).
- Pascoal Neto, C., Cordeiro, N., Seca, A., Domingues, F., Gandini, A., Robert, D., “ Isolation and Characterisation of a Lignin-Like Polymer of Cork of *Quercus suber*”, *Holzforschung*, 50, 563-568 (1996).
- Cordeiro, N., Aurenty, P., Belgacem, M., Gandini, A., Pascoal Neto, C., "Surface properties of suberin", *J. Colloid Interface Sci.*, 187, 498-508 (1997).
- Cordeiro, N., Belgacem, M., Gandini, A., Pascoal Neto, C., “Urethanes and polyurethanes from suberin. 1. Kinetic study.”, *Ind. Crops Prods.*, 6, 163-167 (1997).
- Cordeiro, N., Belgacem, M., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C., Gandini, A., "Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition.", *Int. J. Biol. Macromol.*, 22, 71-82 (1998).
- Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Gandini, A., Pascoal Neto, C., "Cork suberin as a new source of chemicals. 2. Crystallinity, thermal and rheological properties", *Biores. Technol.*, 63, 153-158 (1998).
- Lopes, M., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Silvestre, A. J. D., Gil, A., Cordeiro, N., Gandini, A., "Products of the permanganate oxidation of Cork, desuberized Cork, Suberin and Lignin.", *Holzforschung*, 52, 146-148 (1998).
- Cordeiro, N., Pascoal Neto, Gandini, A., "Cork as a material and as a source of chemicals: a brief survey of recent work”, *Biores. Technol.*, em impressão (1998).
- Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Gandini, A., Pascoal Neto, C., Urethanes and polyurethanes from suberin. 2. Synthesis and characterization., *Ind. Crops Prods.*, em impressão (1998).

* Derivadas total ou parcialmente deste trabalho de doutoramento.

Comunicações em congressos:

- Cordeiro, N., Pascoal Neto, C., Silvestre, A., Aurenty, P., Belgacem, N., Gandini, A., “Suberina da cortiça. Extracção por metanólise alcalina e caracterização física e química.”, *XV Encontro da Sociedade Portuguesa de Química*, Livro de resumos pag.109, Porto, 22-25 de Maio de 1996.
- Cordeiro, N., Pascoal Neto, C., Belgacem, N. e Gandini, A., “Poliuretanos a partir da suberina da cortiça. Síntese, caracterização e cinética de reacção”, *XV Encontro da Sociedade Portuguesa de Química*, Livro de resumos pag. 110, Porto-Portugal, 22-25 de Maio de 1996.
- Pascoal Neto, C., Cordeiro, N., Seca, A., Domingues, F., Gandini, A., Robert, D.; “ Isolation and Characterisation of a Lignin-Like Polymer of Cork of *Quercus suber*”, *4º European Workshop on lignocellulosics and pulp*, Livro de resumos pag. 65-69, Stresa-Itália, 8-11 September 1996.
- Belgacem, N., O’Reilly, T., Cordeiro, N., Gandini, A., “Caracterisation, par chromatographie inverse, de l’energie de surface de quelques polymeres naturels, tels quels et modifies.”, *Colloque Nacional GFP*, Mulhouse-France, 19-21 Novembre de 1996.
- Cordeiro, N., Pascoal Neto, C., Gandini, A., “Organosolv fractionation of cork components in ethanol-water media.” *European Conference on Cork-Oak and Cork*, Livro de resumos pag. 58, Lisboa-Portugal, 5-7 de Maio de 1997.
- Cordeiro, N., Pascoal Neto, C., Silvestre, A., Aurenty, P., Belgacem, N., Gandini, A., “Physical and chemical characterization of cork suberin.”, *European Conference on Cork-Oak and Cork*, Livro de resumos pag. 59, Lisboa-Portugal, 5-7 de Maio de 1997.
- Cordeiro, N., Pascoal Neto, C., Belgacem, N., Gandini, A., “New polyurethanes from cork suberin.”, *European Conference on Cork-Oak and Cork*, Livro de resumos pag. 60, Lisboa-Portugal, 5-7 de Maio de 1997.
- Cordeiro, N., Pascoal Neto, C., Gandini, A., “Fraccionamento, caracterização e aplicação dos componentes da cortiça.”, *Workshop of the International Energy Agency on Biotechnology Applied to Lignocellulosic Materials.*, Livro de resumos pag. 140-144, Curitiba-Brasil, 31 Agosto a 5 de Setembro de 1997.
- Cordeiro, N., Belgacem, N., Gandini, A., Pascoal Neto, C., “Suberin-based-polyurethanes: synthesis, characterization and kinetic of their formation.”, *10th European Conference of Biomass for Energy and Industry*, Livro de resumos, pag. 386-389, Würzburg-Alemanha, 8-11 de Junho de 1998.
- Cordeiro, N., Pascoal Neto, C., Gandini, A., Belgacem, N., “Recent Advances in Cork Chemistry”, *5th European workshop on lignocellulosics and pulp*, Livro de resumos, pag. 61-64, Aveiro-Portugal, 30 de Agosto a 2 de Setembro de 1998.

ÍNDICE

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	vii
Lista de abreviaturas	xi
Lista de publicações	xv
Índice.....	xvii
Introdução geral	xxv

PARTE I: A CORTIÇA E OS SEUS COMPONENTES. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

1- O sobreiro, a cortiça e a indústria corticeira.....	2
2- Características da cortiça	
2.1- Morfologia	6
2.2- Propriedades físicas.....	8
3- Composição química	
3.1- Composição química sumária	9
3.2- Suberina	10
3.3- Lenhina.....	13
3.4- Polissacarídeos	16
3.5- Extractáveis	
3.5.1- Ceroides.....	17
3.5.2- Taninos	18
3.6- Elementos minerais	18
4- Organização dos componentes na parede celular	19
5- Aplicações dos componentes da cortiça	21
Conclusões da Parte I	23
Bibliografia da Parte I	25

PARTE II: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DA CORTIÇA

1- Caracterização química	
1.1- Composição química.....	30

1.2- Caracterização por RMN de ^{13}C do estado sólido	32
1.3- Caracterização por FTIR.....	36
2- Comportamento térmico	
2.1- Introdução	38
2.2- Análise térmica por TGA e DSC	38
2.3- Estudo da degradação térmica por RMN de ^{13}C do estado sólido.....	41
3- Caracterização da superfície	
3.1- Introdução	47
3.2- Determinação da energia e propriedades ácido-base de superfície por IGC	48
3.3- Influência da extracção dos componentes nas características de superfície	51
Conclusões da Parte II.....	52
Bibliografia da Parte II	54
PARTE III: FRACCIONAMENTO DA CORTIÇA. CARACTERIZAÇÃO DOS SEUS COMPONENTES.	
A- <u>Fraccionamento organosolv da cortiça</u>	
1- Fraccionamento organosolv da cortiça	
1.1- Introdução	58
1.2- Protocolo operatório	59
2- Fraccionamento organosolv em meio ácido	
2.1- Fraccionamento usando o ácido acético como catalisador	62
2.2- Fraccionamento usando o ácido sulfúrico como catalisador	65
3- Fraccionamento organosolv em meio básico	
3.1- Fraccionamento usando aminas como solvente e catalisador.....	67
3.2- Fraccionamento usando o NaOH como catalisador	
3.2.1- Efeito da adição de NaOH e da sua concentração.....	69
3.2.2- Efeito da variação da proporção etanol/água	73
3.2.3- Efeito do tempo de processamento	79
3.2.4- Efeito da temperatura de processamento.....	81
Conclusões da Parte III.A	85

B- Extracção da suberina por metanólise alcalina (NaOH) e sua caracterização

1- Extracção da suberina por metanólise alcalina (NaOH)

1.1- Introdução	90
1.2- Processo de extracção	90
1.3- Análise elementar.....	92
1.4- Testes de solubilidade	92

2- Caracterização estrutural

2.1- Espectroscopia de infravermelho	93
2.2- Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^1H	94
2.3- Cromatografia de gás-espectrometria de massa	96
2.4- Espectrometria de massa por ionização química	101
2.5- Osmometria por pressão de vapor.....	101
2.6- Cromatografia por exclusão de tamanho	102
2.7- Índice de hidroxílo	103

3- Análise por TGA e DSC

4- Análise por microscopia óptica.....

5- Análise de difracção de raios X

6- Massa volúmica

7- Caracterização da energia de superfície

7.1- Ângulos de contacto	
7.1.1- Evolução dos ângulos de contacto com o tempo.....	113
7.1.2- Cálculo da energia de superfície	118
7.1.3- Influência do pH.....	120
7.2- Método da lâmina de Wilhelmy.....	121
7.3- Pressão máxima de bolhas	122
7.4- Cromatografia de gás inversa (IGC)	124

8- Caracterização reológica

8.1- Comportamento reológico.....	126
8.2- Viscosidade e energia de activação.....	130
8.3- Propriedades viscoelásticas.....	132

9- Tack

9.1- Influência da temperatura.....	133
9.2- Influência da velocidade	134
9.3- Influência do volume	134

Conclusões da Parte III.B	136
C- <u>Caracterização da lenhina</u>	
1- Lenhina extraída por métodos convencionais	140
2- Lenhina extraída por organosolv	
2.1- Análise elementar e fórmula empírica	141
2.2- Caracterização por FTIR.....	142
2.3- Caracterização por RMN de ¹³ C	143
2.4- Oxidação por nitrobenzeno.....	147
2.5- Oxidação por permanganato	149
Conclusões da Parte III.C	151
Bibliografia da Parte III	153

PARTE IV: ESTUDOS DE POSSIBILIDADES DE VALORIZAÇÃO DA SUBERINA

A- Aplicação da suberina na síntese de uretanos e poliuretanos

1- Síntese de uretanos e poliuretanos - Revisão bibliográfica

1.1- Nota histórica.....	158
1.2- Química de base.....	159
1.3- Funcionalidade.....	160
1.4- Isocianatos	
1.4.1- Monoisocianatos	161
1.4.2- Diisocianatos	
1.4.2.1- Diisocianatos aromáticos	162
1.4.2.2- Diisocianatos alifáticos	163
1.5- Técnicas de síntese de poliuretanos	163
1.6- Parâmetros que afectam a cinética de policondensação	
1.6.1- Natureza do álcool	164
1.6.2- Natureza do isocianato	164
1.6.3- Influência do solvente	165
1.6.4- Influência do catalisador	165

2- Cinética de policondensação

2.1- Determinação da constante de velocidade	
2.1.1- Modelo cinético de segunda ordem	167
2.1.2- Modelo cinético de Frost-Schwemer	167
2.2- Protocolo operativo	169

2.3- Reacção com monoisocianatos	
2.3.1- Reacção com o fenilisocianato	170
2.3.2- Influência da temperatura	171
2.3.3- Influência do catalisador e natureza do isocianato	173
2.3.4- Influência da natureza do álcool.....	173
2.4- Reacção com diisocianatos	
2.4.1- Toluenodiisocianato	174
2.4.2- Difenil metano 4,4-diisocianato	178
2.4.3- Hexametil 1,6-diisocianato.....	179
3- Síntese de uretanos e poliuretanos	
3.1- Protocolo operatório.....	181
3.2- Isolamento, quantificação e caracterização dos produtos sintetizados	
3.2.1- Produtos da reacção da suberina com o fenilisocianato	
3.2.1.1- Caracterização por FTIR	182
3.2.1.2- Caracterização por RMN de ¹ H.....	184
3.2.1.3- Análise térmica	184
3.2.2- Produtos da reacção da suberina com diisocianatos	
3.2.2.1- Influência da razão [NCO]/[OH]	186
3.2.2.2- Caracterização por FTIR	187
3.2.2.3- Caracterização por RMN de ¹ H.....	189
3.2.2.4- Análise térmica	190
Conclusões da Parte IV.A.....	193
B- <u>Aplicação da suberina como aditivo em tintas de impressão</u>	
1- Tintas de impressão – Revisão bibliográfica	
1.1- Processo offset	198
1.2- Características de uma tinta offset	
1.2.1- Características gerais de uma tinta offset	198
1.2.2- Componentes de uma tinta offset	
1.2.2.1- Solventes e diluentes	199
1.2.2.2- Óleos e resinas	199
1.2.2.3- Pigmentos.....	201
1.2.2.4- Aditivos	202
1.2.3- Tintas para offset sem solução de molhagem.....	203
1.2.4- Tinta vegetal.....	204
1.3- Reologia das tintas	
1.3.1- Tack	
1.3.1.1- Aspectos gerais do tack.....	204
1.3.1.2- Importância prática do tack duma tinta.....	205

1.3.1.3- Medição do tack.....	206
1.3.2- Viscosidade	
1.3.2.1- Comportamento reológico	207
1.3.2.2- Influência da temperatura na viscosidade	208
2- Caracterização de alguns componentes das tintas	
2.1- Caracterização química	
2.1.1- Análise elementar.....	209
2.1.2- Caracterização por FTIR	209
2.1.3- Caracterização por RMN de ¹ H	211
2.2- Propriedades reológicas	
2.2.1- Comportamento reológico.....	213
2.2.2- Viscosidade e energia de activação.....	214
3- Efeito da adição da suberina	
3.1- Adição da suberina a alguns componentes das tintas	
3.1.1- Alterações químicas	216
3.1.2- Alterações reológicas	217
3.1.3- Alterações na viscosidade	219
3.1.4- Análise microscópica	221
3.2- Adição da suberina a uma tinta offset sem solução de molhagem	
3.2.1- Comportamento reológico.....	222
3.2.2- Viscosidade e energia de activação.....	224
3.2.3- Medidas de tack	224
3.2.4- Reflectância e brilho da tinta	225
3.3- Adição da suberina a uma tinta vegetal	
3.3.1- Comportamento reológico.....	227
3.3.2- Viscosidade e energia de activação.....	229
3.3.3- Medidas de tack	229
3.2.4- Reflectância e brilho da tinta	230
Conclusões da Parte IV.B.....	232
Bibliografia da Parte IV	235
CONCLUSÕES GERAIS	237
ANEXOS – PARTE EXPERIMENTAL	
A- Métodos de extracção e análise química	
A.1- Suberina	245

A.1.1- Extracção por metanólise alcalina usando metóxido de sódio	245
A.1.2- Metilação	246
A.1.3- Sililação	246
A.2- Lenhina	
A.2.1- Método de Klason	246
A.2.2- Extracção com dioxano	246
A.2.3- Método de Björkman	247
A.2.4- Oxidação por nitrobenzeno	247
A.2.5- Oxidação por permanganato	247
A.3- Polissacarídeos	249
B- Análises estruturais	
B.1- Espectroscopia de RMN de ¹³ C e ¹ H	250
B.2- Espectroscopia de FTIR	250
B.3- Cromatografia de gás-espectrometria de massa (GC-MS)	251
B.4- Espectrometria de massa com ionização química (MS-CI)	252
B.5- Osmometria por pressão de vapor (VPO)	252
B.6- Cromatografia por exclusão de tamanho (GPC)	252
B.7- Cromatografia líquida de alta pressão (HPLC)	253
C- Análises por TGA e DSC	253
D- Análises por microscopia óptica	254
E- Análises da energia de superfície	
E.1- Ângulos de contacto estáticos (CA)	255
E.2- Método da lâmina de Wilhelmy	259
E.3- Pressão máxima de bolhas	260
E.4- Cromatografia de gás inversa (IGC)	261
F- Análises reológicas	
F.1- Reologia	263
F.2- Viscoelasticidade	264
F.3- Medição do Tack	265
Bibliografia dos Anexos	267

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

Portugal é o maior produtor e transformador da cortiça do *Quercus suber* L. A cortiça representa uma valiosa fonte de rendimento proveniente das vendas no mercado interno e sobretudo das vendas no mercado externo, exigindo uma atenção especial por parte dos investigadores nacionais.

A descoberta de novos materiais vedantes, que têm vindo a substituir a rolha de cortiça, produto principal da indústria corticeira, aponta para a necessidade de criar novos produtos derivados da cortiça, de diminuir os excedentes e de rentabilizar os sub-produtos da indústria corticeira. Este desafio terá de passar obrigatoriamente por um conhecimento mais profundo da cortiça como material, dos seus constituintes e de como a estrutura e organização destes determinam as propriedades únicas da cortiça.

O principal sub-produto desta indústria é o **pó de cortiça**, o qual não apresenta, actualmente, uma utilização rentável. Uma das utilizações a considerar, e onde se deveriam empregar esforços, é na utilização do pó da cortiça como fonte de produtos químicos, como por exemplo do seu componente maioritário - a suberina, para posterior utilização na indústria química.

Este trabalho tem como objectivos principais i) contribuir para a compreensão das propriedades da cortiça, através da sua caracterização química e física e dos seus componentes extraídos, ii) desenvolver novos processos de fraccionamento dos seus constituintes e iii) estudar novas aplicações para a suberina, componente maioritário da cortiça, no contexto da valorização dos sub-produtos da indústria corticeira como fonte de produtos químicos e novos materiais.

Na **primeira parte** apresenta-se uma breve perspectiva da situação actual da indústria corticeira em Portugal e uma revisão bibliográfica dos trabalhos efectuados sobre a caracterização da cortiça e dos seus componentes.

Na **segunda parte** apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos na quantificação dos componentes da cortiça por métodos convencionais, bem como os resultados da caracterização da superfície e do comportamento térmico da cortiça, propriedades importantes no uso industrial desta matéria prima.

A **terceira parte** contém os resultados experimentais da aplicação de processos organosolv ao fraccionamento dos componentes da cortiça. Caracteriza-se a cortiça residual, por técnicas de FTIR e RMN de ^{13}C no estado sólido, assim como os extractos que fornecem informações adicionais sobre a estrutura dos diferentes componentes e respectiva organização na cortiça. Efectua-se a caracterização exhaustiva da suberina extraída do pó da cortiça, por diferentes técnicas, cujos resultados perspectivem interessantes domínios de aplicação para este extracto natural.

Na **quarta parte** apresentam-se estudos de possíveis aplicações da suberina, nomeadamente a sua aplicação na síntese de uretanos e poliuretanos e como aditivo em tintas de impressão.

Cada capítulo contém a bibliografia específica correspondente.

As **conclusões gerais** e uma secção experimental em **anexo** completam este trabalho escrito.

PARTE I

A CORTIÇA E OS SEUS

COMPONENTES

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A cortiça é um material único tanto a nível das suas propriedades físicas como a nível químico, diferenciando-se das outras espécies florestais pela presença em grandes percentagens da suberina, seu componente maioritário.

Nesta parte introdutória deste trabalho será feito um apanhado geral sobre a importância da cortiça para Portugal, características específicas da cortiça e os trabalhos publicados na caracterização dos seus componentes, em particular da suberina e da lenhina, bem como um breve apanhado dos possíveis aproveitamentos dos seus componentes maioritários.

1- O SOBREIRO, A CORTIÇA E A INDÚSTRIA CORTICEIRA

O sobreiro cresce fundamentalmente em zonas de clima mediterrânico. Actualmente, os dados disponíveis indicam uma área de cerca de 2,2 milhões de hectares espalhados, maioritariamente, por Portugal (30%), Argélia (21%), Espanha (20%), Marrocos (16%), França (5%), Itália (4%) e Tunísia (4%) [1]. Diferentes esforços têm sido feitos para espalhar esta espécie para fora do seu habitat natural, mas, ao contrário do que acontece com outras espécies naturais, as quais, após aclimatização ao novo ambiente, fornecem rendimentos similares ou mesmo superiores aos conseguidos no ambiente de origem (como é exemplo o caso da adaptação do *Eucalyptus globulus* em Portugal), o sobreiro não tem apresentado resultados satisfatórios. De facto, as árvores mostram uma grande sensibilidade às condições climáticas que, mesmo semelhantes às da zona de origem, afectam o rendimento desta espécie e as características da cortiça.

O sobreiro ocupa, actualmente em Portugal, cerca de 664 mil hectares, correspondendo a cerca de 21% da área florestal do país, sendo a espécie florestal que ocupa maior área logo a seguir ao pinheiro bravo. Os povoamentos mais importantes localizam-se na parte sul do país, concentrando-se 94% da área total nos distritos de Évora, Setúbal, Portalegre, Beja, Santarém e Faro (figura I.1) [2].

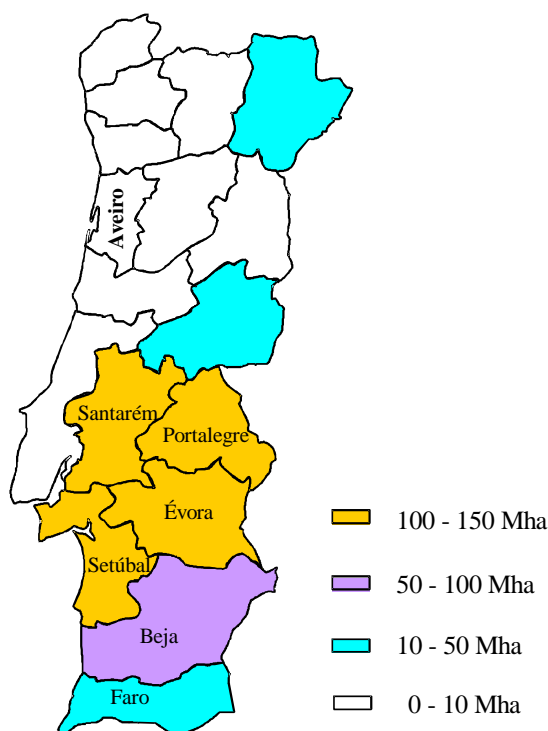


Figura I.1- Esquema geral da distribuição dos montados de cortiça em Portugal [2].

Portugal apresenta-se como o maior produtor mundial de cortiça, com cerca de 55% do total da produção mundial (figura I.2).

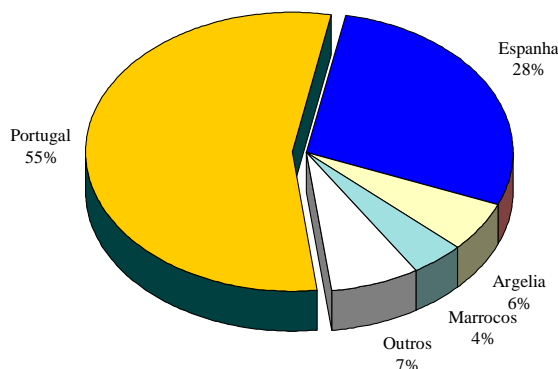


Figura I.2- Esquema representativo das percentagens de produção de cortiça por países (os 7% correspondem a Itália (3%), Tunísia (3%) e França (1%)) [3].

A informação estatística disponível [1,4] permite estimar, para o último novénio, uma produção média anual de cortiça da ordem das 162 mil toneladas, sendo 127 mil toneladas de cortiça de reprodução (cortiça proveniente de árvores descortiçadas pela terceira vez e seguintes) e 35 mil toneladas de cortiça, proveniente principalmente de árvores descortiçadas pela primeira vez. A produção anual de cortiça de reprodução está longe de ser constante ao longo dos anos, sofrendo grandes oscilações e revelando um carácter cíclico, com periodicidade de nove anos, correspondente ao período técnico-legal que impede a extracção da cortiça de reprodução com menos de nove anos de idade.

Prevê-se que existam actualmente em Portugal mais de 600 estabelecimentos fabris em actividade. Circunstâncias de carácter histórico, social e económico, levaram a que a zona transformadora mais importante se encontre actualmente bastante afastada das principais zonas de produção soberícula. Assim o distrito de Aveiro correspondia em 1987, a cerca de 72% da totalidade das fábricas em actividade e em conjunto com os distritos de Setúbal, Faro e Évora a cerca de 96% do total [4].

A indústria corticeira é ainda uma importante fonte de emprego, garantindo actualmente mais de 13 mil postos de emprego, tendo um peso significativo no conjunto das indústrias transformadoras portuguesas (em 1989 correspondeu a 1,7% do volume da indústria transformadora do continente e 1,8% do respectivo valor bruto de produção-VBP) [1].

Actualmente, a indústria corticeira portuguesa transforma mais matéria prima e produtos derivados da cortiça do que a cortiça produzida no país, o que leva à importação (em 1992 a

importação, fundamentalmente de Espanha, terá excedido 3,5 mil toneladas). No entanto, a importação portuguesa de cortiça e produtos derivados é pouco importante comparativamente com a exportação (figura I.3).

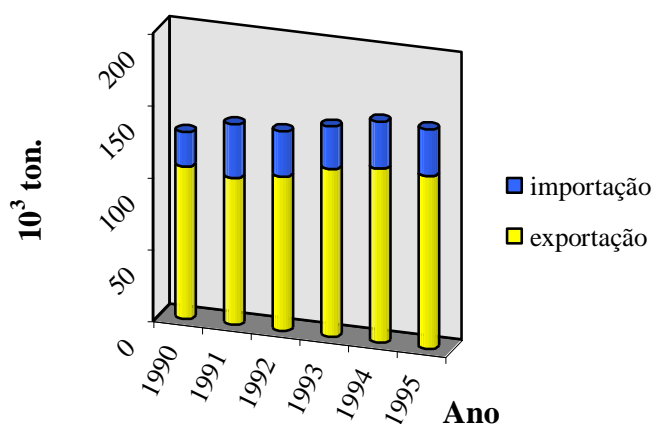


Figura I.3- Importação e exportação de cortiça e produtos transformados no período 1990-1995 [3].

Os produtos que a indústria nacional transforma destinam-se fundamentalmente à exportação, uma vez que o mercado interno é relativamente reduzido, abrangendo apenas 10% do valor total da produção. De entre os produtos derivados da cortiça exportados é de destacar a importância da rolha de cortiça natural, representando, só por si, 59% do valor total da exportação dos produtos derivados da cortiça no ano de 1992. Grande parte dos produtos derivados da cortiça exportados destinam-se a países da UE (64% da quantidade total em 1992), ainda que Portugal as exporte para mais de 100 países.

A indústria corticeira tem sofrido uma forte competição de outros materiais e em alguns campos tem perdido essa competição. Os mais sérios competidores da cortiça são sobretudo os polímeros, tais como o poliestireno, poliuretano e o polietileno. No entanto, se em alguns campos, como no isolamento térmico de câmaras frigoríficas, em embalagens e nas tampas dos refrigerantes, a cortiça tem sido substituída, outros há em que a sua utilização tem vindo a aumentar, como é o caso dos aglomerados de cortiça usados na construção civil.

A evolução da indústria corticeira depende da capacidade/possibilidade que os industriais corticeiros tiverem para, entre outras: i) promover, externa e internamente, a imagem dos produtos corticeiros; ii) combater a concorrência entre indústrias e adoptar um sistema de vendas e técnicas de *marketing* mais evoluídas; iii) produzir uma maior percentagem de produtos corticeiros “de qualidade” a preços competitivos; iv) alargar a gama de produtos corticeiros e com isso procurar cativar novos

mercados, valorizando as matérias primas e resíduos cujas possibilidades industriais não estejam a ser devidamente aproveitadas.

A indústria corticeira apresenta como principal custo de produção a matéria prima - a cortiça, sendo a cortiça de reprodução ou amadia a mais utilizada na produção industrial de rolhas e de outros produtos derivados da cortiça natural (figura I.4). Do processamento destes materiais há produção de grandes quantidades de desperdícios, tais como aparas, bocados e refugos de cortiça de menor qualidade. Uma vez que os desperdícios de matéria prima, proveniente do processamento da cortiça natural, são da ordem dos 85%, é de extrema importância a maximização do seu aproveitamento. Assim são frequentemente utilizados na produção de aglomerados com diferentes fins: rolhas, placas para revestimento de superfícies, painéis de afixação e decorativos, palmilhas, anilhas e juntas de vedação, entre outros. No entanto, aproximadamente 25% da cortiça inicial, é obtida com granulometrias muito baixas, proveniente das diferentes fases do processamento industrial. Esta fracção é denominada **pó de cortiça** [5]. O pó de cortiça é na realidade o principal desperdício da indústria corticeira, com valor comercial insignificante, o que origina que este excedente seja utilizado na produção de energia pela queima em caldeiras, aproveitamento esse pouco rentável. Representando o pó de cortiça cerca de 56 mil toneladas/ano, é de grande interesse industrial a sua valorização.

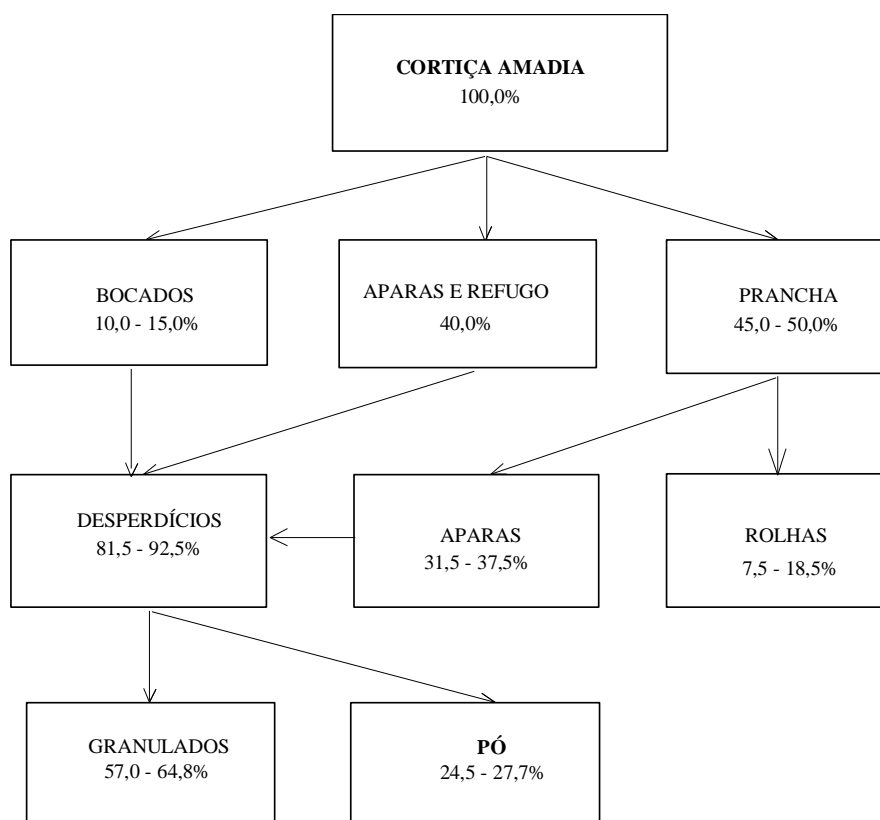


Figura I.4- Esquema representativo do processamento da cortiça [2].

Num trabalho publicado em 1983 [6], Flores e outros, baseando-se na capacidade das partículas de cortiça se ligarem entre si quando sujeitas a uma fonte de calor intensa (princípio usado na produção de aglomerados negros), estudaram a formação de placas de pó de cortiça. Os resultados obtidos revelaram uma notável capacidade de ligação entre as finas partículas, atribuída ao efeito da temperatura sobre a composição química, em particular sobre os taninos, hemiceluloses e ceras. As placas de pó de cortiça pareceram não alterar a resistência a altas temperaturas, estabilidade química, impermeabilidade e resistência ao fogo, da cortiça natural. No entanto, a baixa densidade e a alta elasticidade, propriedades importantes e notáveis da cortiça, foram alteradas. Comparativamente com a cortiça natural as pranchas de pó de cortiça não se apresentaram competitivas, no entanto, em relação a madeiras e polímeros, com densidades similares, são um produto financeiramente rentável, apesar de não apresentar tão boas propriedades mecânicas.

Num outro trabalho publicado em 1993, Gil [5] estudou a mistura do pó de cortiça com diferentes componentes termoplásticos, como o polietileno e o polipropileno, para a obtenção de pranchas de cortiça. Estes estudos revelaram problemas, no que se refere às grandes quantidades de cola que continham solventes e componentes tóxicos, tornando o processo pouco viável.

Não são encontrados mais trabalhos publicados no domínio da aplicação do pó da cortiça. No entanto, um dos aproveitamentos a considerar e onde se deveriam empregar esforços é na utilização do **pó de cortiça como fonte de produtos químicos**, como por exemplo, do seu componente maioritário - a suberina, para posterior utilização na indústria química.

2- CARACTERÍSTICAS DA CORTIÇA

2.1- Morfologia

A cortiça é o tecido vegetal que constitui o revestimento externo do sobreiro - *Quercus suber* L. O sobreiro não possui apenas o privilégio de ter tecidos suberosos, mas, em função da sua longa vida (150 a 200 anos), é a única árvore que apresenta um desenvolvimento suberoso notável com capacidades regenerativas excelentes do seu tecido de protecção - a cortiça - caracterizada por propriedades físico-mecânicas únicas. Biologicamente a cortiça é um tecido não diferenciado, com células de parede celular relativamente finas, que são geradas pelo felogénio -tecido meristemático

com capacidade de divisão celular- muito activo durante a estação de crescimento de Abril a Outubro, originando células de cortiça - felema - para o exterior e, em quantidades comparativamente menores, células de feloderme para o interior [7]. Para além deste tecido meristemático, o sobreiro possui também o cambio, mais interno, que gera para o interior as células da madeira e para o exterior células de floema; a região entre o cambio e o felogénio é correntemente designado por entrecasco (figura I.5). O felogénio é destruído aquando da extracção da cortiça, tendo o sobreiro a capacidade de regenerá-lo no interior do entrecasco, recomeçando a sua actividade reprodutiva.

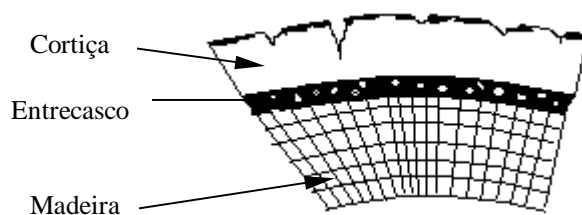


Figura I.5- Esquema representativo de um corte transversal do tronco do sobreiro [7].

A estrutura celular da cortiça do *Quercus suber* L. está bem estudada [8, 9]. As células encontram-se dispostas em camadas sucessivas, existindo cerca de 40 milhões de células por cm^3 . As células são prismas rectangulares empilhadas base com base em colunas paralelas à direcção radial da árvore (figura I.6A). Na secção tangencial, as células apresentam uma forma poligonal num arranjo tipo favo de mel. A dimensão das camadas varia consoante a actividade celular do felogénio. Assim, o felogénio tem actividade máxima na Primavera, originando células mais numerosas, mais longas e de parede mais fina, conseqüentemente uma camada mais espessa e menos densa. No entanto, as células de Verão/Outono são mais curtas, menos numerosas e de parede mais grossa originando uma camada menos espessa e mais densa, devido à menor actividade do felogénio (figura I.6B). As células em média têm entre 10 a 30 μm de altura e as paredes celulares entre 1,5 a 3 μm de espessura. É esta estrutura finamente compartimentada que, aliada à sua composição química, caracteriza e explica as excelentes qualidades físicas e mecânicas que fazem da cortiça um material único no fabrico de rolhas e materiais compósitos.

A estrutura modelo da cortiça, apresentada na figura I.6, apresenta na realidade irregularidades tais como: (i) as células na secção tangencial apresentam número variável de faces; (ii) as paredes não são planas mas sim onduladas; (iii) a cortiça apresenta canais laterais, provenientes de regiões do felogénio onde não houve produção de células, que atravessam a cortiça na direcção radial e que permitem as trocas gasosas, sendo muitas vezes um critério para avaliar a qualidade da cortiça.

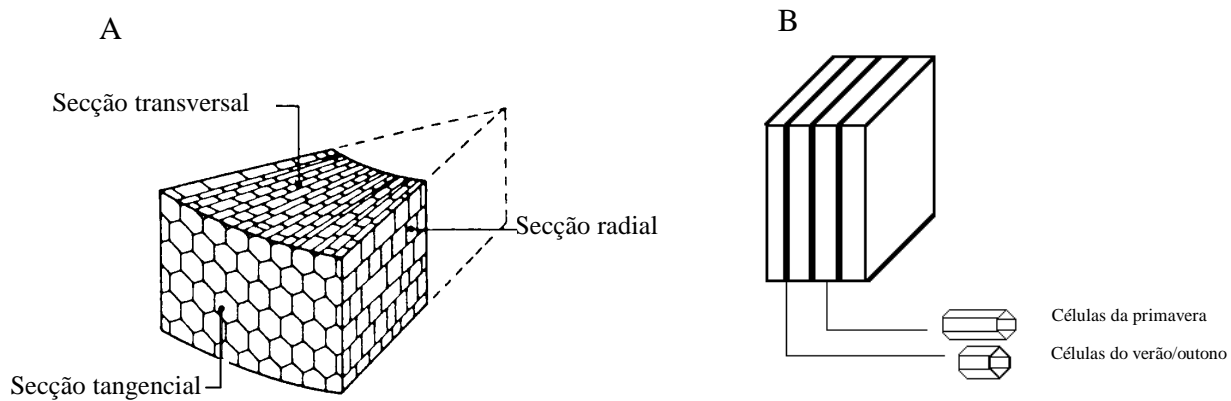


Figura I.6- Esquema representativo da estrutura celular da cortiça: (A) segundo diferentes direcções; (B) segundo a época do ano.

2.2- Propriedades físicas

A estrutura celular e a composição química da cortiça natural extraída do *Quercus suber* L conferem-lhe propriedades mecânicas, físicas e químicas notáveis entre as quais se destacam:

- impermeabilidade à água e a outros líquidos (coeficiente de difusão da água a 20°C = $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$);
- baixa densidade (0,12 a 0,30);
- baixo coeficiente de Poisson (0,064 a 0,26);
- elevada deformabilidade e baixa resistência à deformação (módulo de Young –tracção- 20 MN/m²);
- baixa condutividade térmica (0,045 W/mK).

A cortiça possui ainda propriedades extremamente importantes tais como a boa resistência ao fogo, boa inércia química, grande capacidade de absorção e dissipação de energia, características inócuas, elevado coeficiente de atrito, entre outras [7]. O comportamento térmico bem como as características de superfície serão desenvolvidas em pormenor na Parte II deste trabalho.

A combinação de todas estas propriedades fazem com que a cortiça tenha vindo a ser utilizada ao longo de séculos para inúmeros fins, tais como: rolhas naturais ou aglomeradas, placas para revestimento de superfícies, painéis de afixação e decorativos, palmilhas, anilhas e juntas de vedação.

3- COMPOSIÇÃO QUÍMICA

3.1- Composição química sumária

Os estudos sobre a composição química da cortiça do *Quercus suber* L., que se desenvolveram ao longo dos dois últimos séculos, permitiram conhecer, em valores médios, a sua composição química. Assim, a cortiça é constituída maioritariamente por suberina (30-40%), lenhina (19-22%), polissacarídeos (12-20%) e extractáveis (13-16%) [10-14].

Pelo facto da cortiça ser um produto natural, a sua composição química varia em termos percentuais, variação essa originada por factores ambientais (solo, clima, condições vegetativas, etc), pela idade da árvore e ainda pelo tipo de exploração florestal. Pereira, em 1988, realizou um trabalho [13] sobre a cortiça virgem (proveniente da primeira extracção da cortiça do sobreiro) e sobre a cortiça de reprodução ou amadia (com nove anos de criação), originária de diferentes locais do Alentejo, colocando em evidência a discrepância da composição com a localização (tabela I.1).

Tabela I.1- Composição da cortiça virgem e amadia de diferentes locais do Alentejo [13].

Componente/Local	Virgem				Amadia
	1	2	3	4	3
Extractáveis	15.7	14.3	16.9	14.1	14.2
Diclorometano	7.0	7.9	7.9	6.3	5.4
Etanol	5.7	4.5	5.8	4.6	4.8
Água	3.0	1.9	3.1	3.2	4.0
Suberina	37.8	40.3	35.2	41.2	39.4
Lenhina	21.7	22.0	22.4	20.7	23.0
Polissacarídeos	18.5	15.7	21.3	17.2	19.9

Para além da variação devido à origem da cortiça, não menos importante é a variação provocada pela utilização de diferentes métodos de determinação dos componentes, que originam grande discrepância entre os valores encontrados na literatura [14]. A tabela I.2 ilustra essa discrepância na determinação dos componentes da cortiça realizada por diferentes autores, utilizando diferentes processos de extracção.

Tabela I.2- Composição da cortiça de reprodução efectuada por diferentes métodos de extracção [10-12, 14].

	Componente	%		Componente	%
Guillemonat 1960	Ceroides	5	Marques 1987	Extractáveis	12,5
	Taninos	6		Suberina	45,9
	Suberina	45		Lenhina	24,6
	Lenhina	5		Carboidratos	12,5
	Celulose e polissacarídeos	12	Fortes 1990	Extractáveis	14
	Cinzas	5		Suberina	39
		Lenhina		23	
Holloway 1972	Extractáveis	15,8	Hemicelulose	12	
	Clorofórmio	6,7	Celulose	10	
	Metanol	4,4	Cinzas	2	
	Água	4,7			
	Perda total por hidrólise	69,4			
	Suberina	37,8			
	Resíduo	14,8			

3.2- Suberina

A suberina encontra-se presente nas partes aéreas, tubérculos e raízes, em peridermes ou outros órgãos de diversas plantas, tais como na cenoura, batata, beterraba, cebola, entre outras. No entanto, é na cortiça do *Quercus suber* L. onde é encontrada em maiores quantidades, atingindo por vezes 50% da sua constituição global. A suberina é o componente responsável por muitas das suas propriedades únicas que fazem da cortiça um material especial em diversas aplicações. Com base nos vários estudos realizados por Kolattukudy [15-24], a suberina é considerada como sendo um polímero formado por uma parte constituída por poliésteres alifáticos, semelhantes à cutina, e por outra parte constituída por grupos aromáticos similares aos encontrados na lenhina. Este mesmo autor propôs, em 1977 [16], um modelo estrutural (figura I.7), baseado em estudos realizados sobre o tubérculo da batata. Neste modelo, que tem vindo a ser aceite desde então, o polímero tipo poliéster é constituído por ácidos gordos de longa cadeia, C₁₈ a C₃₀, em que alguns grupos carboxílicos se encontram esterificados com resíduos fenólicos tipo lenhina.

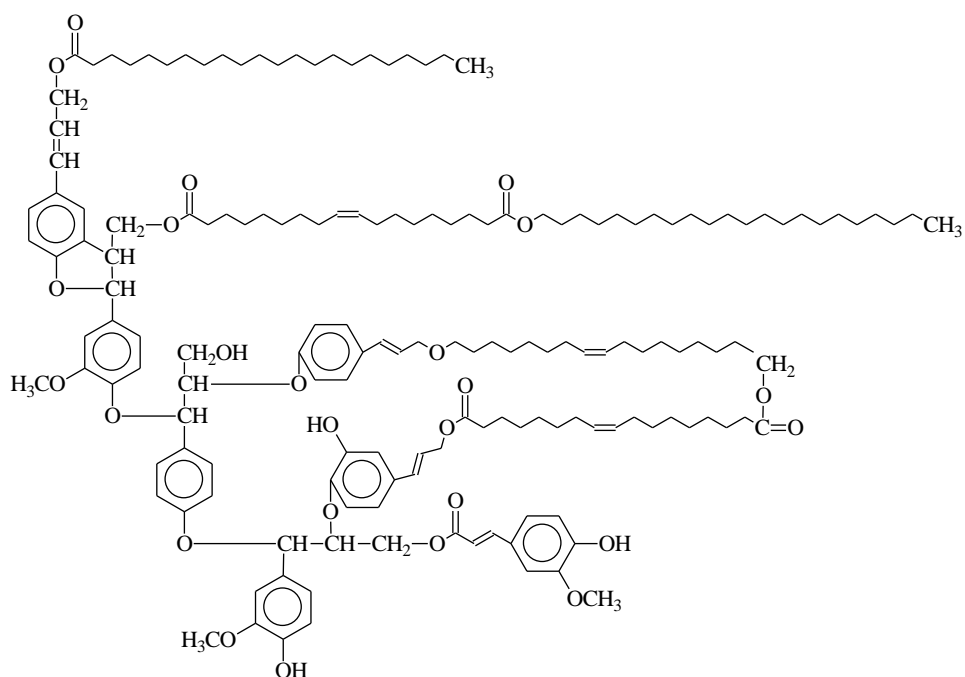


Figura I.7- Modelo estrutural da suberina proposto por Kolattukudy em 1977 [14].

Apesar de estudos detalhados já terem sido levados a cabo, a estrutura da suberina ainda não está completamente conhecida, devido principalmente à impossibilidade do seu estudo *in situ*. A suberina, tal como existe na parede celular, é insolúvel em todos os solventes sendo solubilizada por despolimerização. As técnicas e os procedimentos aplicados na despolimerização da suberina têm evoluído, partindo dos processos extremamente degradativos, dos quais são exemplo a oxidação nítrica usada pelos primeiros químicos da cortiça, como Brugnatelli [25], à geral saponificação alcoólica usada por Zetsché [26], passando pela alcoolise usada por Guillemonat [10] e a saponificação em meio aquoso usada por Ribas [27].

Os métodos frequentemente usados na despolimerização da suberina são baseados na quebra de ligações éster. Três tipos de métodos têm vindo a ser usados: hidrólise alcalina [11]; transesterificação com BF₃ ou metóxido de sódio em metanol [12, 14, 28-29]; e hidrogenólise com LiAlH₄ [30]. De realçar o trabalho de Marques e Pereira [12] onde estudaram a despolimerização da suberina por transesterificação com metóxido de sódio em metanol, e a sua dependência em relação à concentração do reagente e ao tempo de reacção, de forma a maximizar a despolimerização da suberina e minimizar a degradação dos restantes componentes. Estes autores propuseram a utilização de metóxido de sódio 3% em metanol durante três horas de refluxo.

Não sendo possível a quantificação directa da suberina, têm sido considerados como métodos quantitativos aqueles referidos anteriormente em que a parte alifática da suberina é transformada em

produtos solúveis, os quais são seguidamente extraídos e quantificados gravimetricamente. Recentemente, tem vindo a ser explorada a aplicação da ressonância magnética nuclear no estado sólido [32] para a quantificação *in situ* da suberina da cortiça. Os resultados obtidos mostram-se promissores e abrem novas perspectivas na aplicação desta técnica não degradativa na análise quantitativa deste componente natural.

Na cortiça, a fracção alifática da suberina tem sido estudada em detalhe [11, 13, 17-24, 26, 33-43] usando os métodos de despolimerização referidos anteriormente, seguidos da análise dos produtos despolimerizados por GC, GC/MS, entre outras técnicas. Holloway em 1972 [11] realizou um trabalho onde qualificou e/ou quantificou por TLC, PLC, GLC e GLC-MS os diversos constituintes da suberina do *Quercus suber* L. Concluiu que os monómeros obtidos da despolimerização da suberina eram na sua maioria ω -hidroxiácidos onde os principais ácidos eram o 18-hidroxiocadecanoico (12%), 22-hidroxidocosanoico (25%), 9,10-dihidroxiocadecano-1,18-dioico (15%) e o 9,10,18-trihidroxiocadecanoico (8%). Já mais recentemente, nos anos 80, Agullô e Seoane por transesterificação com metóxido de sódio em metanol [35] e por hidrogenólise com LiBH_4 [36] identificaram vários grupos de componentes constituídos por ésteres e álcoois, onde foi possível a identificação dos grupos carboxilo e hidroxilo livres na suberina da cortiça. Concluíram que todos os grupos hidroxilo primários, nos ω -hidroxiácidos estão esterificados, sendo os grupos secundários do 9,10-dihidroxiocadecano-1,18-dioico e do 9,10,18-trihidroxiocadecano-1,18-dioico os únicos grupos hidroxilo livres. Usando a hidrogenólise com LiBH_4 , identificaram, por cromatografia gasosa, três componentes: o 22-hidroxidocosanoato de metilo, o 3,4-hidroxi-2-metoxibenzoato de metilo e o 9,10,18-trihidroxiocadecanoato de metilo, que devem ser os ácidos que apresentam o grupo carboxilo livre no poliéster da suberina. Posteriormente, Bento e outros [31] iniciaram a aplicação da cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massa, para o estudo directo da suberina na amostra de cortiça após a sua pirólise. Por este método foi possível identificar, para além dos componentes usuais, os ácidos gordos 14:0 e 18:1, os ácidos insaturados α , ω -alcanodioicos e os ácidos insaturados ω -hidroxialcanoicos com 20 e 22 átomos de carbono, não referenciados até então como componentes da suberina da cortiça.

Apesar do glicerol ter sido ocasionalmente referido em alguns trabalhos como componente da suberina, recentemente, foi efectuado um estudo [42] mais aprofundado sobre a sua proveniência e o seu papel na cortiça. Foi assim proposto, que a suberina é um poliéster glicerídico estando os grupos OH glicerídicos esterificados com os grupos carboxílicos da suberina.

A composição dos monómeros alifáticos da suberina tem sido estudada há vários anos, no entanto, pouco se estudou sobre a natureza da fracção aromática, mantendo-se a ambiguidade quanto à sua origem. Na última década apareceram alguns trabalhos neste domínio [44-46]. Zimmermann e outros em 1985 [44] numa tentativa de estudar a parte aromática da casca do *Rubus idaeus*, *Solanum tuberosum* e do *Quercus suber* usaram o método de Björkmam, usualmente aplicado à madeira para obtenção de lenhinas. As fracções extraídas por este método eram constituídas principalmente por componentes alifáticos saturados e insaturados de álcoois, ácidos e ésteres. Os constituintes aromáticos só foram extraídos em quantidades vestigiais. Mais recentemente (1994), Marques e outros [45], usando o mesmo método de Björkman, isolaram da cortiça do *Quercus suber* um polímero semelhante à lenhina, rico em constituintes alifáticos e açúcares, representando 1,5% da composição da cortiça. Neste trabalho são discutidos os problemas da diferenciação entre a lenhina e a parte aromática da suberina, no entanto, só num trabalho posterior (1996) [46] se avançou um pouco mais neste domínio. Neste último, os autores aplicaram o mesmo método mas efectuaram a despolimerização prévia da suberina, obtendo uma fracção de lenhina sem contaminação dos alifáticos provenientes da suberina. Na tentativa de esquematizar as ligações entre a suberina e a fracção aromática referem que: i) na periferia da lenhina o ácido *p*-hidroxicinâmico (H) e o ácido ferúlico estão esterificados à lenhina e aos ácidos da suberina, ligações estas que são quebradas por transesterificação; ii) o ácido ferúlico da região periférica da lenhina está fixado em parte por ligações covalentes ou esterificado com álcoois de ácidos gordos ou com os grupos álcoois dos ácidos gordos ω -hidroxilados; e iii) os ácidos da suberina também podem estar esterificados no interior da lenhina. Muito recentemente [43] foi identificado na suberina extraída ésteres ferúlicos de ω -hidroxilados que sugerem que os grupos hidroxilo primários dos ω -hidroxilados se encontram preferencialmente ligados por ligações éster aos grupos aromáticos da parede celular.

Estes trabalhos recentes começam a clarificar a associação da suberina à parte aromática, no entanto, há ainda um longo caminho a percorrer até à sua total elucidação.

3.3- Lenhina

A lenhina é um polímero de massa molecular elevada com uma estrutura entrecruzada constituída por álcoois derivados do 1-fenilpropano. As três unidades monoméricas básicas precursoras da lenhina são os álcoois *p*-hidroxicinâmico, coniferílico e sinapílico (figura I.8). As unidades

estruturais delas derivadas são vulgarmente apelidadas por *p*-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) e siringilo (S), respectivamente.

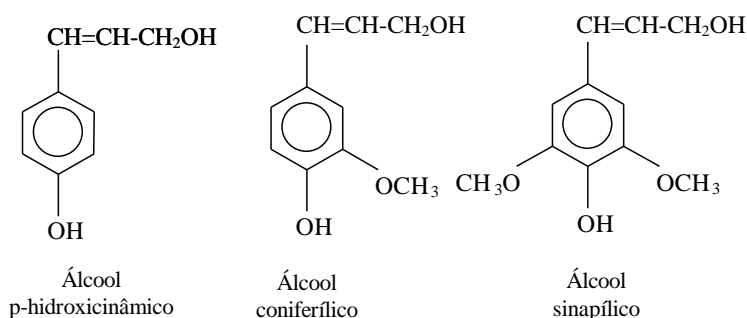


Figura I.8 - Estrutura representativa dos monómeros precursores da lenhina [47].

A natureza das unidades que constituem a lenhina e as respectivas quantificações variam em função do tipo de vegetal. Assim, as lenhinas das plantas Gimnospérmicas (resinosas) e das Angiospérmicas Dicotiledoneas (folhosas) são compostas por diferentes combinações dos três constituintes, sendo de forma geral as resinosas constituídas principalmente por unidades G, enquanto que as folhosas são compostas por proporções variáveis de unidades S e G. Na figura I.9 é apresentado um modelo para a estrutura da lenhina proposto por Freudenberg [48] para lenhinas de madeiras resinosas.

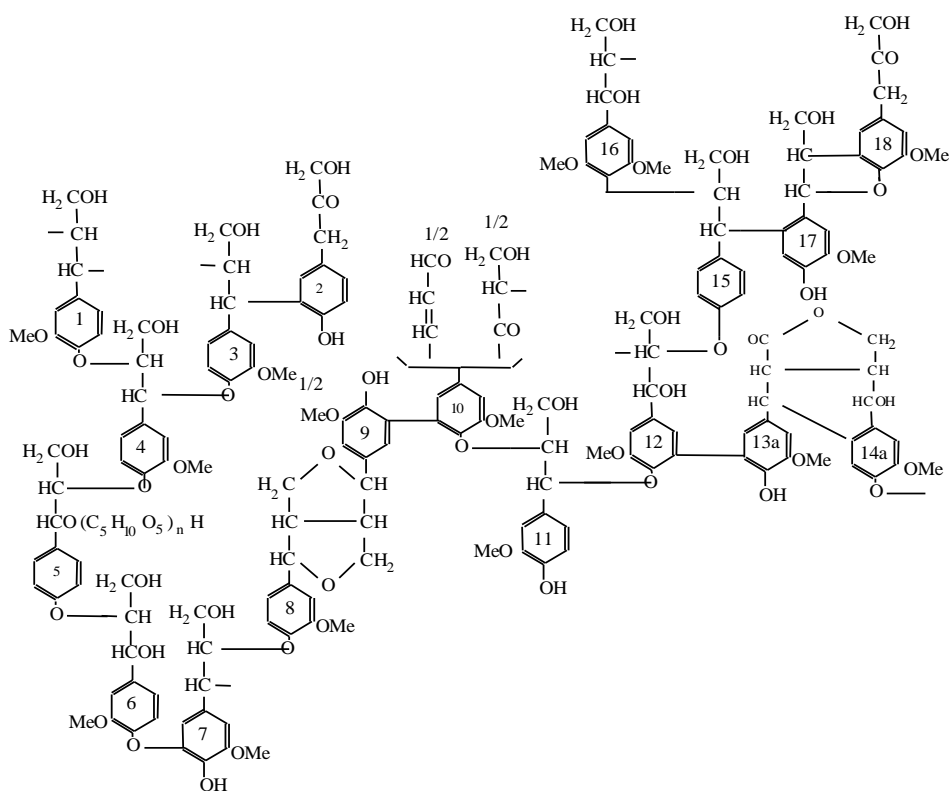


Figura I.9- Modelo proposto para a estrutura da lenhina tipo G de madeiras resinosas [48].

Devido à estrutura complexa da lenhina, não é possível isolá-la sem que a sua estrutura seja alterada, sendo a principal causa que dificulta a elucidação da sua estrutura. Na cortiça, a lenhina é habitualmente quantificada como resíduo, após extracção dos ceroides e taninos com solventes, despolimerização da suberina e hidrólise dos polissacarídeos (método de Klason) [12], não sendo possível o seu estudo estrutural. Por este motivo e devido aos poucos trabalhos realizados neste domínio, a natureza da lenhina da cortiça não está completamente compreendida e a sua relação com a parte aromática ou alifática da suberina não foi ainda estabelecida em pormenor, como referido anteriormente. Algumas tentativas têm sido feitas recentemente para extrair e caracterizar a lenhina da cortiça [44-46], no entanto apenas técnicas baseadas na extracção de Björkman [49] têm sido usadas. Zimmerman e outros [44] nas suas tentativas para isolar a lenhina da cortiça não encontraram unidades guaiacilo, siringilo ou outras unidades típicas da lenhina, o que sugere que a lenhina não estava presente nos extractos de cortiça examinados. Marques e outros [45] isolaram um material que denominaram “lenhina da cortiça moída”, composta não apenas por estruturas aromáticas, mas também por quantidades significativas de açúcares e grupos alifáticos associados à suberina. Este extracto, representando unicamente 1,5% da cortiça, foi caracterizado usando métodos químicos, pirolise seguida de GC/FID e FTIR. As diferenças estruturais entre o polímero fenólico isolado e uma lenhina clássica levaram à proposta do termo “polímero tipo lenhina”. O polímero aromático era constituído por 91% de unidades tipo guaiacilo e 1% de unidades siringilo, tal como as lenhinas de plantas resinosas (figura I.9). Estes autores concluíram que a parte fenólica constitui cerca de 40% da cortiça, o que difere dos 22% obtidos pelos métodos tradicionais (Klason). Mais tarde, com o objectivo de obter uma fracção mais pura, estes autores aplicaram o mesmo procedimento mas à cortiça dessuberinizada [46]. O polímero aromático obtido era tipo G com 2% de unidades S e 1% de unidades H, semelhante à lenhinas das madeiras resinosas (figura I.9).

Lenhina de outras espécies com tecidos suberosos têm vindo a ser estudadas como são exemplo os trabalho recentes de Perra e outros [50-51] sobre o *Fagus sylvatica* L.

É de realçar que estes trabalhos foram realizados paralelamente aos estudos por nós efectuados e descritos posteriormente neste trabalho, ajudando a clarificar a composição da lenhina bem como a sua associação aos componentes alifáticos da suberina.

3.4- Polissacarídeos

Os polissacáridos da cortiça são constituídos por dois tipos de polímeros: a celulose (homopolímero) e as hemiceluloses (heteropolímeros). A celulose é constituída por monómeros de β (1 \rightarrow 4)-D-glucopiranosose, interligados por ligações glicosídicas (figura I.10). As hemiceluloses podem ser de vários tipos, entre as quais se destacam, entre outras, as glucuronoxilanas, galactoglucomananas, glucomananas e arabinoglucuronoxilanas. Nas madeiras das plantas folhosas dominam as glucuronoxilanas, enquanto que nas resinosas dominam as glucomananas e as galactoglucomanana [47].

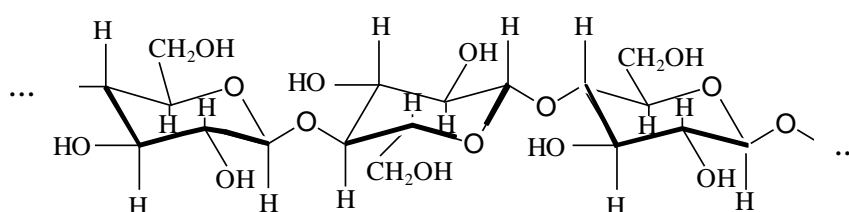


Figura I.10 - Estrutura molecular da celulose [47].

As hemiceluloses estão associados à celulose e à lenhina na parede das células de diversas espécies, sendo facilmente hidrolisadas por ácidos, originando os seus constituintes monoméricos. São parcialmente solúveis em água e em soluções alcalinas.

Os polissacarídeos, em associação com a lenhina, são responsáveis pela estrutura de suporte das paredes das células vegetais [52-53].

A presença de celulose na cortiça do *Quercus suber* L. tem vindo a ser discutida desde o início do século, sendo estimada desde 1,3% até 24,4% [54]. Zetzsche e Rosenthal [55], em 1927, efectuaram um estudo onde, por acetólise da celulose, obtêm um rendimento de ca. 2%. No entanto, houve outros autores, como Guillemonat [56] e Fierz-David [57] que puseram em causa a presença da celulose na cortiça. Mais recentemente Asensio e outros efectuaram vários trabalhos nesta área [54, 58-59]. Estes autores quantificaram a holocelulose (ca. 13%) como resíduo após remoção dos restantes constituintes da cortiça. Pela hidrólise ácida da holocelulose identificaram 68.84% de glucose, 20.67% de xilose, 5.52% de arabinose, 3.52% de manose, 1.83% de galactose e vestígios de ramnose, enquanto a hidrólise enzimática com celulase alterou as quantidades para 63.86%, 7.72%, 3.10%, 8.27% e 17.05%, respectivamente. Por metilação, baseada no método de Hakomori [54], mostraram que a holocelulose era constituída por celulose e hemiceluloses do tipo glucuronoxilanas (β (1 \rightarrow 4)-D-

xilopirranose). Estudos estruturais da hemicelulose A isolada do *Quercus suber* L. foram apresentados por Asensio em 1987 [59] concluindo tratar-se de uma 4-O-metilglucoroxilana. A hemicelulose B isolada pelo mesmo autor mostrou ser constituída por xilose, ácido 4-O-metilglucurónico, arabinose, galactose, manose e glucose na proporção 135:12:7:11:2:30, juntamente com vestígios de ramnose.

Pereira [13] também estudou a composição dos vários monossacarídeos na cortiça e referiu os seguintes valores (relativos ao total de monossacarídeos): glucose 50.6%, xilose 35.0%, arabinose 7.0% e para a galactose e manose 3.6%.

3.5- Extractáveis

O grupo dos extractáveis inclui os componentes facilmente isoláveis da cortiça, que se encontram numa forma não combinada nas paredes celulares, por simples extracção com solventes. Neste grupo estão incluídos os ceroides e os taninos, entre outros. Não será efectuado um estudo exaustivo deste grupo, uma vez que não é o objectivo do presente trabalho.

3.5.1- Ceroides

Os ceroides são facilmente extraídos da cortiça por solventes não polares ou de baixa polaridade, como o benzeno e o clorofórmio, parecendo contribuir, conjuntamente com a suberina, para uma certa impermeabilização da mesma.

Neste grupo estão incluídos alcanos, alcanóis, triterpenos e outros compostos parafínicos de cadeia longa. Os alcanos presentes possuem cadeias de 20 a 34 átomos de carbono e os alcanóis são formados por cadeias carbonadas entre C₂₀ e C₂₆.

A quantidade de ceroides da cortiça é muito variável (certos autores não encontram mais de 5% ao passo que outros chegam a encontrar 20% [60]). Verificou-se haver um maior teor de ceroides na cortiça virgem, quando comparada com a cortiça de reprodução.

Os principais ceroides são a cerina e friedelina que constituem cerca de 2.5% da composição da cortiça [61]. Para além da cerina e friedelina também têm sido isolados outros derivados do esqueleto triterpénico, apresentando pesos moleculares entre 400 e 600 g/mole, com pontos de fusão entre 250°C e 320°C (figura I.11).

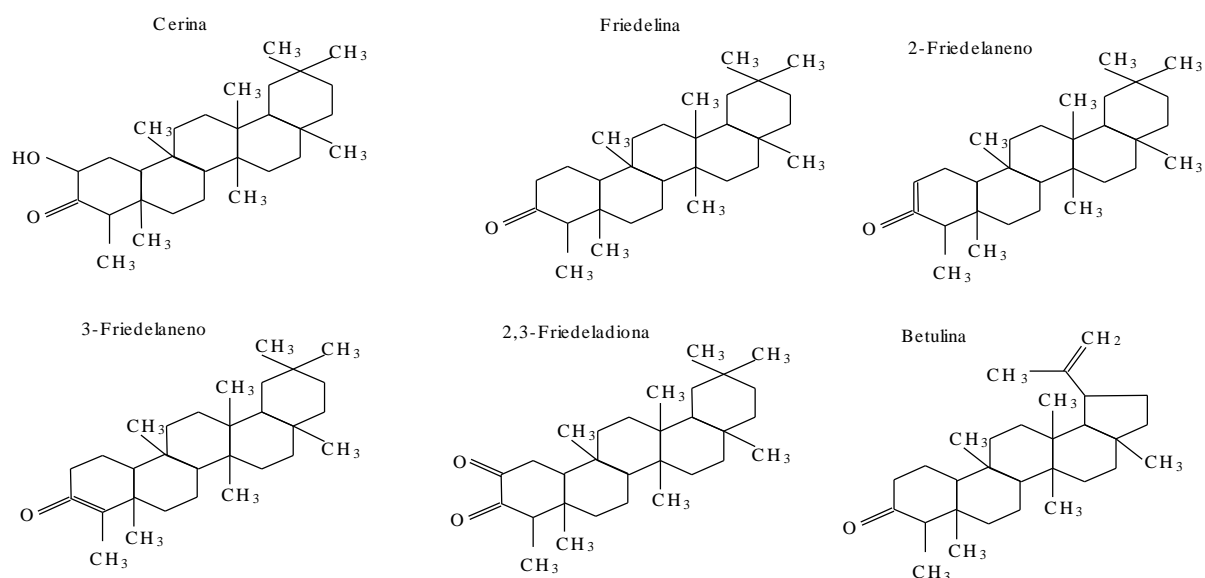


Figura I.11 - Fórmulas de estrutura de alguns ceroides da cortiça [61].

3.5.2- Taninos

Os taninos são os compostos existentes em maior percentagem (6-9%) no grupo dos extractáveis da cortiça e são obtidos por extracção com água ou solventes polares como o etanol. Os taninos são compostos fenólicos que podem aparecer numa forma polimerizada, com pesos moleculares compreendidos entre 500 e 3000 g/mole, sendo normalmente divididos em dois grupos [61]: 1) taninos hidrolizáveis, constituídos principalmente por esteres do ácido gálico e glucose; 2) taninos condensados, formados por policondensação de monómeros do tipo flavonóide, constituindo polímeros de catequinas (flavanóis) e leucoantocianidinas (flavanodióis).

3.6- Elementos minerais

A composição mineral da cortiça é reflectida globalmente no seu teor de cinzas, com valores entre 1 e 3% do seu peso seco. Através da análise elementar, verificou-se ser o cálcio o elemento mais abundante, existindo ainda uma quantidade proporcionalmente importante constituída por potássio, fósforo e magnésio [61].

4- ORGANIZAÇÃO DOS COMPONENTES NA PAREDE CELULAR

Apesar de alguns estudos já efectuados sobre a estrutura da parede celular [62-63] a organização dos componentes nas paredes ou o tipo de ligações que estabelecem entre si estão longe de ser convenientemente conhecidas.

Sitte [62] descreveu, já em 1962, a parede celular da cortiça (figura I.12) como constituída por uma parede primária fina constituída por lenhina e polissacarídeos, uma parede secundária formada por camadas alternadas de suberina e ceras e uma parede terciária contendo os polissacarídeos e outros materiais facilmente oxidáveis como os taninos.

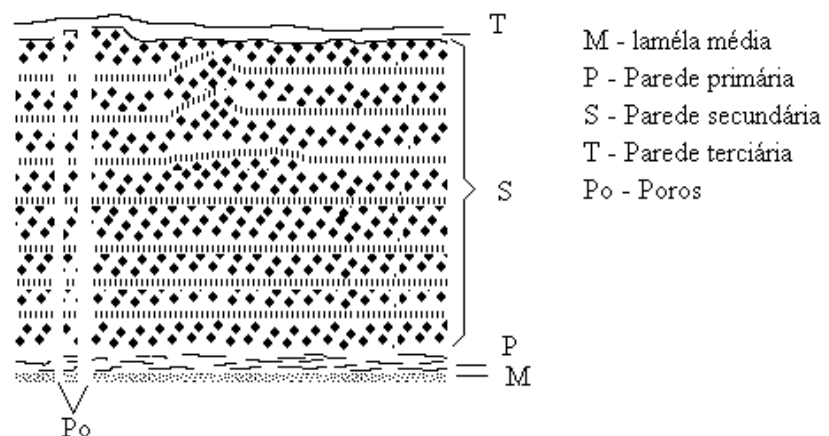


Figura I.12- Estrutura da parede celular da cortiça proposto por Sitte [62].

Baseado em vários estudos [15-24] realizados sobre a suberina da periderme da batata, Kolattukudy propôs o modelo apresentado na figura I.13. Neste modelo encontra-se ligada à matriz lenhocelulósica o domínio aromático da suberina, ao qual se ligam por sua vez as cadeias alifáticas. Os ácidos dicarboxílicos e os ω -hidroxiácidos são os responsáveis pela ligação ao domínio aromático da suberina, sendo os ω -hidroxiácidos os componentes do seio das cadeias lineares do poliéster. A porção alifática do polímero interacciona com a camada de ceras não-polares.

Similarmente a estudos realizados por Stark e outros [64-66] sobre a organização estrutural da suberina nas paredes celulares de tecidos suberinizados da periderme da batata, estão recentemente a ser desenvolvidos trabalhos que permitem tirar mais conclusões sobre a organização dos componentes nas paredes da cortiça. Assim, com base nas medições dos tempos de polarização cruzada e de

relaxação usando o RMN do estado sólido [32], foi proposto um esquema representativo das ligações da suberina à matriz constituída pelos polissacarídeos e lenhina (figura I.14). Estes estudos indicaram que a porção alifática da suberina se encontra separada dos polissacarídeos e da lenhina, encontrando-se igualmente ligada quer à lenhina quer aos polissacarídeos da matriz lenhocelulósica da parede celular, por ligações éster.

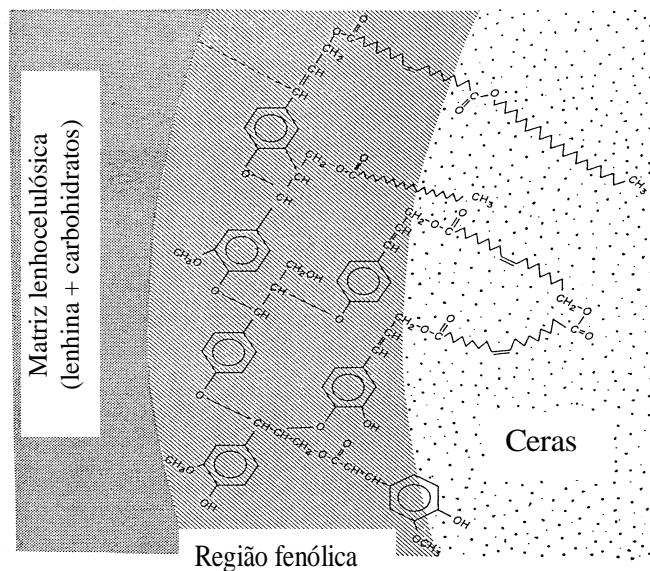


Figura I.13- Modelo proposto por Kolattukudy para as interligações dos componentes de uma parede celular suberinizada [15-24].

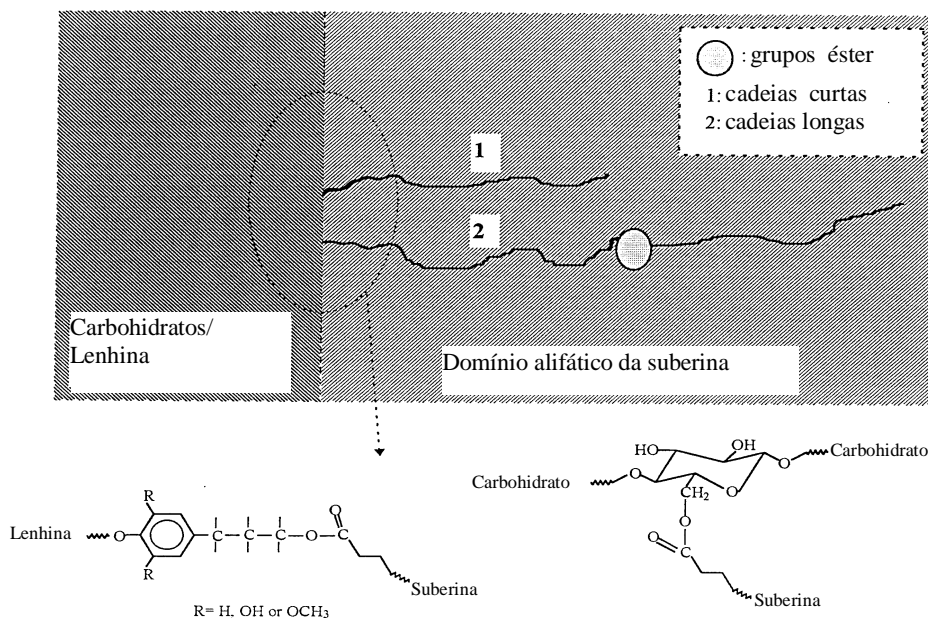


Figura I.14- Modelo proposto por Gil e outros [32] para as interligações dos componentes da cortiça.

5- APLICAÇÃO DOS COMPONENTES DA CORTIÇA

A natureza é uma fonte inesgotável de matérias primas. O surgimento da indústria química e o desenvolvimento de novas tecnologias, possibilitou o isolamento, purificação e utilização dos mais diversos produtos naturais. Estes têm encontrado aplicações nos mais variados domínios industriais como nos têxteis, no papel, na indústria farmacêutica, entre outros. Muitas dessas aplicações envolvem directamente as macromoléculas ou os oligómeros produzidos pela natureza enquanto muitas outras resultam da modificação química das substâncias naturais ou compostos delas extraídas, que visam a formação de novas e interessantes estruturas.

A cortiça encontrou na industria diversas aplicações, dando origem a quantidades consideráveis de desperdícios. Como já foi referido o principal desperdício da indústria corticeira é o pó da cortiça, sem valor comercial, que presentemente é queimado para produção de energia. Uma das possíveis aplicações destes desperdícios será como fonte de produtos químicos que poderão ser usados, directamente ou transformados, na preparação de novos materiais.

A **suberina**, sendo o componente maioritário de cortiça, apresenta-se como prioritário no estudo da valorização dos excedentes da cortiça como fonte de componentes químicos.

Já em 1942 Guillemonat publicou um trabalho [67] onde descreve algumas possíveis aplicações da suberina da cortiça, referindo, entre outras, a aplicação da suberina no fabrico de sabões, visto terem um baixo poder espumante mas elevado poder detergente, ou como ceras para produtos de manutenção.

Num trabalho publicado nos anos 60, Yanes e outros [68] estudaram o poliesterificação do ácido felogénico (constituente minoritário da suberina da cortiça) na síntese de poliésteres saturados e insaturados. A influência de diferentes condições experimentais foram testadas na autocondensação do referido ácido, bem como na obtenção de resinas. Para além deste trabalho de aplicação de um componente da suberina não são encontradas outras referências, no que diz respeito ao aproveitamento da suberina da cortiça.

Pelo facto da suberina apresentar natureza alifática, conter insaturações e grupos hidroxilo e carboxílico, poderá ser usada como monómero em diversas reacções, tais como com ácidos carboxílicos, haletos de ácidos ou isocianatos, na formação de poliésteres, poliéteres ou poliuretanos, respectivamente. Outro domínio onde poderão ser aplicados esforços será na sua utilização como

substituinte de diferentes produtos alifáticos, tais como as ceras usadas em diversos domínios industriais.

Quanto à **lenhina** da cortiça (19 a 22% do seu peso), embora não haja referências na literatura sobre a sua aplicação, poderá ser utilizada em diferentes domínios. Nesta área, vários estudos já foram realizados, utilizando-se a lenhina de diferentes espécies florestais, principalmente como polímero, polímero modificado ou pré-polímero. Como polímero temos aplicações como material reforçante em, por exemplo, borrachas de butadieno-estireno [69-70], ou em materiais compósitos de lenhina-celulose hidroxipropilada [71], ou lenhina-hidroxipropilada-poli(vinil álcool) [72], entre outros. Os polímero modificado, tais como os lenhossulfonatos, são utilizados industrialmente como dispersantes para pastas pigmentadas, como ligantes na alimentação animal ou como complexantes na recuperação de petróleo [73-74]. Como pré-polímero na síntese de polímeros reticulados funcionando como macromonómero polifuncional [75-78], ou como substrato em polimerização por enxerto [79-82].

No que diz respeito aos polissacarídeos e extractáveis da cortiça não se encontram referências à sua aplicação. No entanto, extractáveis provenientes de outras espécies vegetais têm vindo a ser estudados na utilização em resinas, nomeadamente os taninos [83].

Não nos debruçaremos sobre estes dois últimos grupos de constituintes pois não são maioritários na cortiça não se tratando do objectivo deste trabalho.

Este trabalho de investigação apoia-se na necessidade de valorizar este excelente recurso natural renovável que é a cortiça. Assim serão estudadas técnicas de fraccionamento dos componentes da cortiça e investigados possíveis domínios de aplicação da suberina.

CONCLUSÕES DA PARTE I



O sobreiro cresce fundamentalmente em Portugal, Espanha, Argélia e Marrocos. A nível mundial, Portugal produz 55% da produção de cortiça natural e derivados. Os produtos corticeiros destinam-se maioritariamente à exportação (90%) sendo os países da União Europeia os maiores destinatários (64%).

Em Portugal os povoamentos de sobreiros, correspondentes a 21% da área florestal nacional, localizam-se nos distritos de Évora, Setúbal, Portalegre, Beja, Santarém e Faro. No entanto, é em Aveiro que se encontra a grande maioria dos estabelecimentos fabris de cortiça (72%).



A indústria corticeira tem sofrido uma forte competição por parte de outros materiais e em alguns campos tem perdido essa competição. A sua competitividade depende da capacidade e da possibilidade que os industriais corticeiros tiverem para, entre outras, alargar a gama de produtos corticeiros, valorizar as matérias primas e resíduos cujas possibilidades industriais não estejam a ser devidamente aproveitadas. 25% da cortiça inicial é obtida com granulometrias reduzidas (pó de cortiça), sendo este o principal desperdício da indústria corticeira, para o qual não se apresenta, presentemente, utilização rentável, sendo importante a sua valorização.



A cortiça é constituída por células dispostas em camadas sucessivas, existindo cerca de 40 milhões de células por cm^3 . Esta estrutura, aliada à composição química, caracteriza e explica as excelentes propriedades físicas e mecânicas que fazem da cortiça um material único no fabrico de rolhas e materiais compósitos.

Quimicamente a cortiça é constituída maioritariamente por suberina (30-40%), lenhina (19-22%), polissacarídeos (12-20%) e extractáveis (13-16%).



A suberina é um polímero formado por poliésteres alifáticos, semelhantes à cutina, cujas funções carboxílicas se encontram esterificadas a grupos aromáticos similares aos encontrados na lenhina. Os monómeros obtidos da despolimerização da suberina são na sua maioria ω -hidroxiácidos onde os principais ácidos são o 18-hidroxiocetadecanoico (12%), 22-hidroxicosanoico (25%), 9,10-dihidroxiocetadecano-1,18-dioico (15%) e o 9,10,18-trihidroxiocetadecanoico (8%). Apesar da

composição dos monómeros alifáticos da suberina ser estudada há vários anos, pouco se estudou sobre a natureza da fracção aromática, mantendo-se a ambiguidade quanto à sua origem.



Várias tentativas têm sido feitas para extrair e caracterizar a lenhina da cortiça, no entanto apenas técnicas baseadas na extracção de Björkman têm sido usadas, não estando completamente compreendida a sua natureza, e a sua relação com a parte aromática da suberina não foi ainda estabelecida em pormenor. Foi isolado um “polímero tipo lenhina” constituído por 91% de unidades tipo guaiacilo e 1% de unidades siringílo.



Os polissacarídeos foram determinados na cortiça como sendo constituídos por celulose e hemiceluloses esta última do tipo glucuronoxilanas. O estudo da composição dos monossacarídeos realizado por Pereira revelou serem constituídos por glucose 50.6%, xilose 35.0%, arabinose 7.0% e para a galactose e manose 3.6%.



A suberina, sendo o componente maioritário da cortiça, apresenta-se como prioritário no estudo da valorização dos excedentes da cortiça. Pelo facto de conter insaturações, grupos hidroxilo e carboxilo, poderá ser usada como monómero na síntese de poliésteres, poliéteres ou poliuretanos. Outro domínio onde poderão ser aplicados esforços será na sua utilização como substituinte de diferentes produtos alifáticos, tais como as ceras, usadas em diversos domínios industriais.



Em conclusão, a cortiça é um material que pela sua complexidade estrutural e composição química particular é ainda um campo aberto à investigação de carácter fundamental sobre a sua estrutura e propriedades. Por outro lado, a originalidade da sua composição, em particular da suberina, seu componente maioritário, deixa em aberto grandes potencialidades para a sua utilização como fonte de produtos químicos.

BIBLIOGRAFIA DA PARTE I

- [1] Casquilho, J., About Cork....., 102nd Rutherglen Wine Show (1990).
- [2] Pereira, H., *Bol. Inst. Prod. Florest.*, 501, 99 (1984).
- [3] Ferreira, F., Sousa, J., Amaral, P., *Sistemas de Conversão de Energia, Universidade de Aveiro* (1994).
- [4] *Anuário de Produção Industrial, I.N.E.* (1987).
- [5] Gil, L. M. C. C., *Wood Sci. Technol.*, 27, 173 (1993).
- [6] Flores, M., Rosa, M. E., Barlow, C. Y., Fortes, M. A., Ashby, M. F., *J. Colloid Interface Sci.*, 91 (1), 69 (1983).
- [7] Fortes, M. A., *Colóquio Ciência*, 35 (1990).
- [8] Gibson, L. J., Easterling, K. E., Ashby, M. F., *Proc. R. Soc. Lon.*, 377 (A), 99 (1981).
- [9] Pereira, H., Rosa, M. E., Fortes, M. A., *IAWA Bull.*, 8 (3), 231 (1987).
- [10] Guillemonat, A., *Ann. Fac. Sci.*, 30, 43 (1960).
- [11] Holloway, P. J., *J. Chem. Phys. Lipids*, 9, 158 (1972).
- [12] Marques, A. V., Pereira, H., *Anais ISA*, 42, 321 (1987).
- [13] Pereira, H., *Wood Sci. Technol.*, 22, 211 (1988).
- [14] Pereira, H., *Bol. Inst. Prod. Florest.*, 516, 233 (1981).
- [15] Kolattukudy, P. E., *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 32, 539 (1981).
- [16] Kolattukudy, P. E., Espelie, K. E., In “Natural Products of Wood Plants”, p. 304, Eds. J. W. Rowed, Springer Verlag, (1989).
- [17] Kolattukudy, P. E., Dean, B. B., *Plant Physiol.*, 54, 116 (1974).
- [18] Kolattukudy, P. E., Espelie, K., Soliday, C. L., *Plant Physiol.*, 13, 225 (1981).
- [19] Kolattukudy, P. E., Walton, T. J., *Biochemistry*, 11 (10), 1897 (1972).
- [20] Cottle, W., Kolattukudy, P. E., *Plant Physiol.*, 69, 393 (1982).
- [21] Dean, B. B., Kolattukudy, P. E., Davis, R. W., *Plant Physiol.*, 89, 1008 (1987).
- [22] Kolattukudy, P. E., In “The structure, biosynthesis and degradation of wood”, p. 185, Eds. F. A. Loewus e V. C. Runeckles, Plenum Press, New York (1977).
- [23] Riley, R. G., Kolattukudy, P. E., *Plant Physiol.*, 56, 650 (1975).
- [24] Walton, T. L., Kolattukudy, P. E., *Biochemistry*, 11 (10), 1885 (1972).

- [25] Jensen, W., *Paperi Ja Puu*, 32, 261 (1950)
- [26] Zetsche, F., Bähler, M., *Helv. Chim. Acta*, 14, 642 (1931).
- [27] Ribas, I., Seoane, E., Nóvoa, S., *Ion*, 90 (4), 3 (1949).
- [28] Holloway, P. J., Deas, A. H. B., *Phytochemistry*, 12, 172 (1973).
- [29] Kolattukudy, P. E., In “Biochemistry of Wounded Plant Tissues”, p. 43, Eds. Walter de Gruyter & Co., Berlin (1978).
- [30] Kolattukudy, P. E., Kronman, K., Poulouse, A. J., *Plant Physiol.*, 55, 567 (1975).
- [31] Bento, M. F., Pereira, H., Cunha, M. A., Moutinho, A. C., 2º Encontro de Espectrometria de Massa, Lisboa, 47 (1996).
- [32] Gil, A. M., Lopes, M., Rocha, J., Neto, C. P., *Int. J. Biol. Macrom.*, 20, 293 (1997).
- [33] Arno, M., Serra, M. C., Seoana, E., *An. Quim.*, 77, 82 (1981).
- [34] Holloway, P. J., *Phytochemistry*, 22 (2), 495 (1983).
- [35] Agullô, C., Seoane, E., *Chem. Ind.*, 3, 608 (1981).
- [36] Agullô, C., Collar, C., Seoane, E., *Phytochemistry*, 23 (9), 2059 (1984).
- [37] Holloway, P. J., *Phytochemistry*, 21 (10), 2517 (1982).
- [38] Pereira, H., *Bol. Inst. Prod. Florest.*, 550, 237 (1984).
- [39] Jensen, W., Ihalo, P., Varsa, K., *Paperi Ja Puu*, 4, 237 (1957).
- [40] Jensen, W., Rinne, P., *Paperi Ja Puu*, 2, 32 (1954).
- [41] Jensen, W., Tinnis, W., *Paperi Ja Puu*, 5, 261 (1957).
- [42] Graça, J., Pererira, H., *Holzforchung*, 51, 225 (1997).
- [43] Graça, J., Pererira, H., *J. Wood Chem. Technol.*, 18 (2), 207 (1998).
- [44] Zimmermann, W., Nimz, H., Seemüller, E., *Holzforchung*, 39 (1), 45 (1985).
- [45] Marques, A. V., Pereira, H., Meier, D., Faix, O., *Holzforchung*, 48 (suppl.), 43 (1994).
- [46] Marques, A. V., Pereira, H., Meier, D., Faix, O., *Holzforchung*, 50, 393 (1996).
- [47] Sjöström, E. (ed.), In “Wood chemistry. Fundamentals and application”, Academic Press Inc., London (1981).
- [48] Freudenberg, K., *K. Freudenberg Science*, 148, 595 (1965).
- [49] Björkman, A., *Svensk Papperstion.*, 59, 477 (1956).
- [50] Perra, B., Haluk, J. P., Metche, M., *Holzforchung*, 47 (6), 486 (1993).
- [51] Perra, B., Haluk, J. P., Metche, M., *Holzforchung*, 49 (2), 99 (1995).
- [52] Caldas, M. M., Ferreira, J. L., Borges, M., *Bol. Inst. Prod. Florest.*, 339, 420 (1984).
- [53] Gil, L. M. C. C., *Quimica*, 50, 20 (1993).

- [54] Asensio, A., Seoane E., *J. Nat. Prod.*, 50 (5), 811 (1987).
- [55] Zetsche, F., Rosenthal, G., *Helv. Chim. Acta*, 10, 346 (1927).
- [56] Guillemonat, A., *Bull. Soc. Chim. France*, 9, 589 (1942).
- [57] Fierz-David, F., Ulrich, H., *Experientia*, 1, 160 (1945).
- [58] Asensio, A., *Carbohydr. Res.*, 161, 167 (1987).
- [59] Asensio, A., *Carbohydr. Res.*, 165, 134 (1987).
- [60] Gonçalves, M. J., *Indústria*, 193, 7 (1954).
- [61] Caldas, M. M., Ferreira, J. L., Borges, M., *Bol. Inst. Prod. Florest.*, 560, 549 (1985).
- [62] Sitte, P., *Protoplasma*, 54, 55 (1962).
- [63] Pereira, H., *Bol. Inst. Prod. Florest.*, 483, 259 (1979).
- [64] Stark, R. E., Garbow, J. R., *Macromolecules*, 25 (1), 149 (1992).
- [65] Stark, R. E., Mazori, T. Z., Ferrantello, L. M., Garbow, J. R., In “Plant Cell Wall Polymers”, p. 214, Eds. N. G. Lewis e M. G. Paice, ACS Symposium series, Washington (1989).
- [66] Mazori, T. Z., Stark, R. E., *Macromolecules*, 21 (8), 2412 (1988).
- [67] Guillemonat, A., *Bull. Soc. Chim. France*, 9, 589 (1942).
- [68] Yanes, J. F., Sanchez, R. G., *An. Fis. Quim.*, 107 (B), 541 (1960).
- [69] Keillen, J. J., Pollak, A., *Ind. Eng. Chem*, 39, 480 (1947).
- [70] Pollak, A., *Brevet USA*, 2, 676, 931 (1954).
- [71] Adler, E., *Wood Sci. Technol.*, 14, 169 (1977).
- [72] Ciemniecki, S. L., Glasser, W. G., *Polymer*, 29, 1030 (1988).
- [73] Lin, S. Y., *Prog. Biomass Conversion*, 4, 31 (1983).
- [74] Abdennadher, M. N., Borredon, M. E., Delmas, M., Gaset, A., *Information Chimic*, 310, 249 (1989).
- [75] Glasser, W. G., Sarkanen, S. (eds.), In “Lignin: Properties and Materials”, p. 397, ACS Symposium series, Washington (1989).
- [76] Guo, Z., Gandini, A., *Eur. Polym. J.*, 27 (1), 1177 (1991).
- [77] Evtuguin, D. V., Gandini, A., *Acta Polymer*, 47, 344 (1996).
- [78] Evtuguin, D. V., Andreolety, J. P., Gandini, A., *Eur. Polym. J.*, 34, 1163 (1998).
- [79] Nan, C., Koshijima, R., Muraki, E., *J. Polym. Sci.*, 9 (A), 855 (1971).
- [80] Koshijima, T., Muraki, E., *J. Jpn. Wood Res. Soc.*, 13, 355 (1967).
- [81] Koshijima, T., Muraki, E., *J. Polym. Sci., Part A.*, 6, 1431 (1968).
- [82] Chen, R., Kokta, B. V., Valade, J. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 2211 (1980).

- [83] Hemingway, R. W., Conner, A. H. (eds.), In “Adhesives from renewables resources, p. 385, ACS Symposium series, Washington (1989).

PARTE II
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E
FÍSICO-QUÍMICA DA CORTIÇA

Antes de abordar novos processos de separação dos componentes da cortiça na perspectiva da sua posterior utilização, estudou-se a composição química usando métodos de fraccionamento e de quantificação gravimétrica convencionais. Fez-se uma caracterização dos componentes da cortiça *in situ* utilizando-se técnicas espectroscópicas do estado sólido (RMN de ^{13}C e FTIR). Algumas das características específicas da cortiça, tais como as propriedades de superfície e propriedades térmicas foram investigadas usando técnicas tais como TGA, DSC e IGC, algumas delas aplicadas pela primeira vez neste material. Pretendeu-se assim caracterizar especificamente a cortiça utilizada ao longo de todo o trabalho posterior e contribuir para o conhecimento fundamental da cortiça como material natural.

1- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

1.1- Composição química

Em todo o trabalho descrito foi usada cortiça amadia de alta qualidade proveniente dum sobreiro com cerca de 80 anos de idade da herdade dos Pelados (Coruche). A cortiça tinha 10 anos de criação e foi gentilmente oferecida pela indústria Champcork Lda. (Santa Maria de Lamas).

A cortiça foi moída num moinho de martelos rotativo (Retsch SK1). Amostras de cortiça com cerca de 10 g (granulometria inferior a 40 mesh) foram extraídas por soxhlet com 500 ml de solvente. A extracção foi efectuada durante 8 horas, baseando-nos em estudos por nós efectuados que indicaram que para este tempo de extracção mais de 95% (m/m) do material extractável se encontrava extraído. A sequência de solventes utilizada foi: diclorometano, etanol e água, efectuando-se secagens, a 40°C, entre as diferentes extracções. A percentagem de **extractáveis** foi determinada por gravimetria do componente extraído após evaporação do solvente e secagem adequada. Obtiveram-se os resultados apresentados na tabela II.1. De referir que a percentagem de extractáveis depende grandemente da cortiça analisada, ou seja, da sua origem (região, idade da árvore e da cortiça, etc), do tratamento após descortiçamento (incluindo condições de armazenamento) entre outros factores. No nosso caso a cortiça apresenta elevada quantidade de extractáveis (19,3%) relativamente aos valores normalmente encontrados na literatura (13-16%) [1-7].

Tabela II.1- Resultados referentes à extracção dos componentes da cortiça (percentagens relativas à cortiça com extractáveis).

Componente	%	
Extractáveis	Diclorometano	5,9
	Etanol	6,6
	Água	7,1
	Total	19,3
Suberina	Metóxido de sódio em metanol	44,7
Lenhina	Klason	17,9
	Dioxano	1,6
	Björkman	0,4
Polissacarídeos		16,3

A extracção da **suberina** foi feita após a remoção dos extractáveis por metanólise alcalina usando o metóxido de sódio como catalisador [1]. O processo usando o metóxido de sódio, desenvolvido por Pereira e outros em 1981 [2], tem sido frequentemente referido na literatura e foi por nós utilizado como método de referência (Anexo A.1.1). Neste método as amostras de cortiça, sem extractáveis, são tratadas com uma solução 3% de metóxido de sódio em metanol. Procedeu-se à acidificação a pH 5-6 e secagem. O resíduo é posteriormente extraído com clorofórmio e a percentagem de suberina determinada gravimetricamente, após secagem adequada sob vácuo durante vários dias de forma a que não existisse qualquer traço de solvente. Usando este método de referência obteve-se 44,7% de suberina, encontrando-se este valor dentro da gama de valores encontrados na literatura para a suberina desta espécie vegetal [1-7].

A **lenhina** foi determinada por três métodos diferentes, frequentemente usados na determinação da lenhina da madeira: i) pelo método de Klason [8] que se baseia no tratamento do material com ácido sulfúrico onde se procede à hidrólise dos polissacarídeos (que ficam em solução), sendo a lenhina recuperada como resíduo insolúvel (Anexo A.2.1); ii) pela extracção com dioxano feita de acordo com o descrito por Browning [8] (Anexo A.2.2); iii) pelo método de Björkman [9], no qual a cortiça foi colocadas num moinho de bolas com tolueno durante 72 horas de agitação (Anexo A.2.3).

Obteve-se 17,9% para a lenhina de Klason (usada como referência) (tabela II.1) enquanto pelo método de dioxano obtivemos somente 1,6 % e pelo de Björkman 0,4%. Estes dois últimos métodos usados com sucesso na madeira, apresentam percentagem muito baixas para a cortiça. Os baixos rendimentos podem dever-se à estrutura e composição química da cortiça que fazem com que tenha grande impermeabilidade aos líquidos dificultando os processos de difusão dos reagentes no material. Estas percentagens poderão ser aumentadas se a suberina for previamente extraída como mostrado por um estudo posteriormente realizado por Marques e outros [10] no qual obtiveram 1,5 % (método de Björkman) sem extracção prévia da suberina e 4,1% quando se extraí previamente a suberina.

Os **polissacarídeos** foram determinados pela análise dos açúcares neutros e ácidos urónicos resultantes da hidrólise total da cortiça sem suberina [11-12]. Os acetatos de alditol provenientes dos açúcares neutros foram determinados por GC (adaptação do método de Blakeney e outros [11]) (Anexo A.3).

Obteve-se um total de 16,3% de açúcares (em relação à cortiça com extractáveis) tendo como monossacarídeo maioritário a glucose com 39,5%, seguido da xilose com 30,7% e da arabinose com 15,3% (tabela II.2). Resultados idênticos foram obtidos por outros autores para os açúcares neutros [7].

Tabela II.2- Resultados referentes às análises dos monossacarídeos e ácidos urónicos (m/m).

Monossacarídeos	% referente ao total dos monossacarídeos	% na cortiça com extractáveis
Glucose	39,3	6,4
Xilose	30,7	5,0
Arabinose	15,3	2,5
Galactose	3,6	0,59
Manose	2,9	0,47
Ác. Urónicos	8,4	1,3

Na literatura não se encontram referências relativas à determinação do teor de ácidos urónicos. No entanto, na determinação destes na nossa amostra de cortiça obteve-se um valor de 1,3% relativamente à cortiça com extractáveis. O elevado teor de ácidos urónicos encontrado parece indicar que as ligações entre os carboidratos e os outros componentes, nomeadamente a lenhina, poderá ser efectuada por ligações tipo éster dos ácidos urónicos.

1.2- Caracterização por RMN de ^{13}C do estado sólido

Os espectros de RMN de ^{13}C do estado sólido foram adquiridos como descrito no Anexo B.1. A tabela II.3 apresenta as atribuições dos sinais observados nos espectros de RMN de ^{13}C do estado sólido para os componentes da cortiça, com base em trabalhos sobre a madeira e outras espécies vegetais [13-21].

No espectro de RMN de ^{13}C da cortiça, mostrado na figura II.1, são observados dois sinais principais a 30 e 33 ppm na região alifática, atribuídos aos carbonos alifáticos da suberina, $(\text{CH}_2)_n$, podendo possuir uma pequena contribuição dos $(\text{CH}_2)_n$ proveniente dos extractáveis. Os espectros dos componentes extraídos, mostrados na figura II.2, contêm picos fortes a 28-30 ppm o que comprova a contribuição dos extractáveis na referida região. No entanto, a remoção destes componentes, através da extracção por solventes, não muda significativamente as intensidades relativas destes sinais, confirmando a pequena contribuição destes componentes na referida região.

Tabela II.3- Atribuições dos sinais observados nos espectros de RMN de ^{13}C do estado sólido da cortiça [13-21].

δ (ppm)/TMS	Atribuição
21	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-COO-}$, hemicelulose
30	$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$, suberina
33	$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$, suberina
56	$\text{Ar-O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$, lenhina, $\text{-O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$, hemicelulose
61-62	$\text{C}_\gamma\text{-OH}$, $\text{C}_\beta\text{-OAr}$, lenhina
61-62	C6, celulose
64	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, C6, carboidratos ligados à suberina
72	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}$, C2,C3,C5, celulose, hemicelulose
75	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}$, C2,C3,C5, celulose, hemicelulose
75	$\text{C}_\gamma\text{-OR}$, $\text{C}_\beta\text{-OR}$, lenhina
82	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}$, C4, celulose, hemicelulose
89	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}$, C4, celulose, hemicelulose
89	$\text{C}_\beta\text{-OR}$, $\text{C}_\alpha\text{-OR}$, lenhina
105	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}$, C1, celulose, hemicelulose
105	-CH=CH- , suberina
106	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-}$, G2,S2,S6, lenhina
114	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-}$, G5, lenhina
114	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-}$, alifático e aromático, suberina
122-126	G6,C β ,lenhina
130	C quaternário, aromático, suberina
130	C quaternário, C α , lenhina
148	C quaternário, G4,S4, lenhina
151-152	C quaternário, aromático, suberina
151-152	G3,S3,S5, lenhina
173	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{OO-R}$, suberina
173	$\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{OO-}$, hemicelulose
173	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{OOH}$, hemicelulose (ácidos urónicos)

Retomando a caracterização geral do espectro de RMN de ^{13}C da cortiça observa-se (figura II.1) também um pico correspondente aos metoxilos a 56 ppm atribuído aos $\text{-O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ da lenhina. A hemicelulose origina ainda um sinal fraco a 21 ppm correspondente aos $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$. Os sinais a 72 e 74 ppm provêm da celulose e da hemicelulose, no entanto a lenhina também contribui para alguma intensidade no intervalo 72-75 ppm. Os sinais no intervalo 82-90 ppm têm contribuições tanto dos polissacarídeos como da lenhina ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}$). O sinal a 105 ppm é atribuído aos $\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}$ dos polissacarídeos. Os carbonos quaternários da lenhina aparecerem na região 130-152 ppm. O sinal a 173 ppm é atribuído aos grupos -COO- da suberina e das hemiceluloses onde se inclui também os ácidos urónicos.

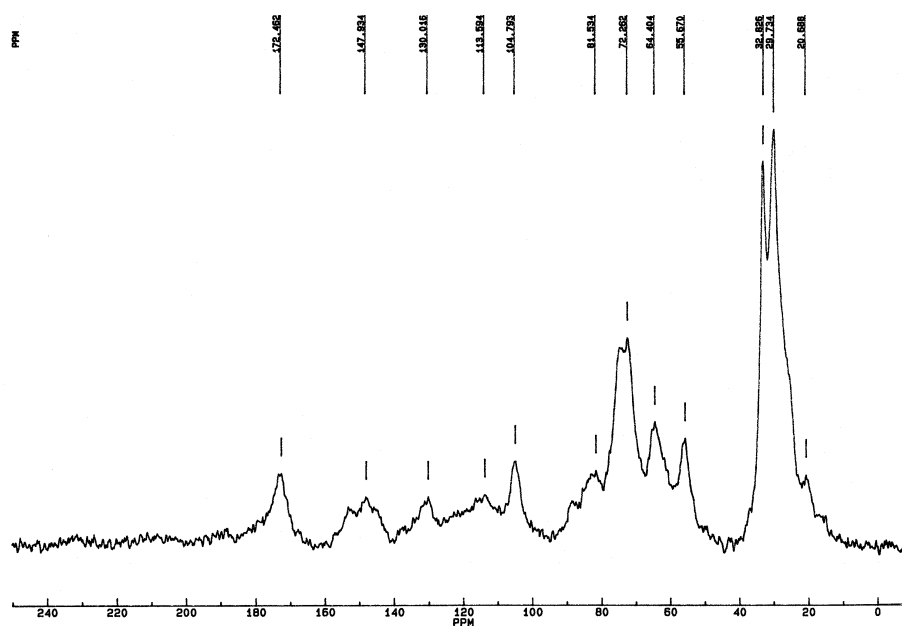


Figura II.1- Espectro de RMN de ^{13}C do estado sólido da cortiça comm extractáveis.

Com a finalidade de estudar a natureza química e dinâmica dos sinais a 30 e 33 ppm foram realizados estudos por CPDP (polarização cruzada/despolarização) e HPDEC (impulso único com desacoplamento de alta potência). Os espectros de CPDP (figura II.3) e HPDEC [22] (figura II.4) (Anexo B.1) obtidos mostram em conjunto que os sinais a 30 e 33 ppm são provenientes de diferentes tipos de carbonos $(\text{CH}_2)_n$. Assim, os metilenos da suberina que originam o pico a 33 ppm experimentaram fortes interações dipolares que desfasaram o sinal de CPDP (figura II.3), concluindo-se que possuem mobilidade restrita, o que é confirmado pela sua diminuição no espectro de HPDEC (figura II.4). Esta diferente mobilidade pode ser devida (i) aos dois tipos de metilenos pertencerem a cadeias de diferentes comprimento (o sinal a 33 ppm pertencia aos CH_2 das cadeias curtas enquanto o sinal a 30 ppm pertencia aos das cadeias longas) ou (ii) se encontrarem em diferentes posições na mesma cadeias relativamente aos pontos de ligação aos outros componentes da parede celular (os CH_2 correspondentes ao sinal a 33 ppm estariam provavelmente ligações à matriz lenhocelulósica) [19-21]. Num trabalho posterior, Gil e outros [23] sugerem que os CH_2 alifáticos que contribuem para o sinal a 33 ppm se encontram nos seguimentos da cadeia alifática mais próximos da ligação da suberina à lenhina e/ou aos polissacarídeos. Recentemente num trabalho de isolamento da suberina por meio enzimático [24] foi sugerido que o sinal a 33 ppm provinha dos grupos CH_2 próximos das ligações éster da suberina a outros componentes da parede celular, enquanto o sinal 30 ppm corresponde aos grupos CH_2 das cadeias afastadas das referidas ligações. Esta discussão será aprofundada na Parte III.A correspondente ao fracionamento da cortiça por processos organosolv.

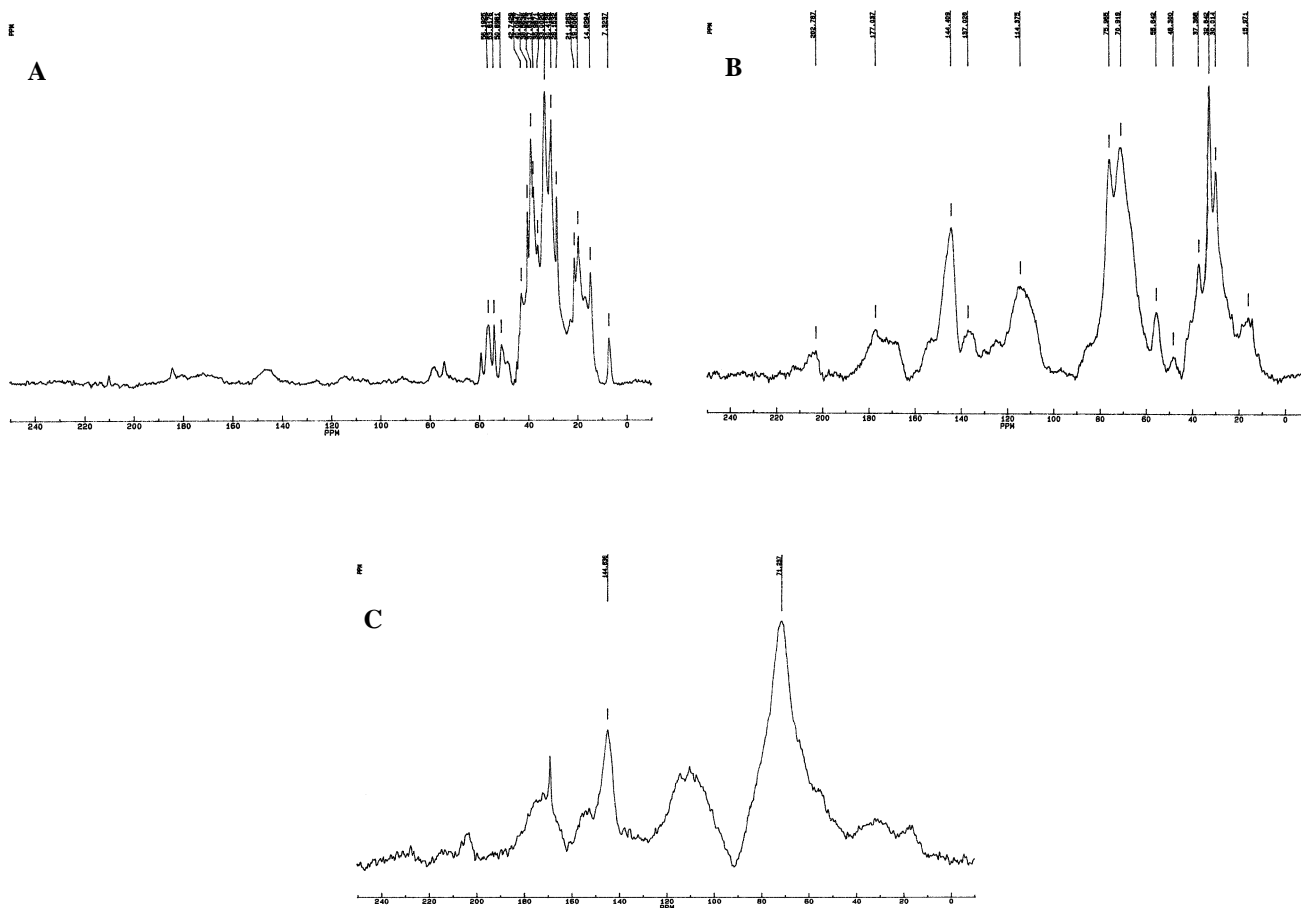


Figura II.2- Espectro de RMN de ^{13}C do estado sólido dos extractáveis em diclorometano (A), etanol (B) e em água (C).

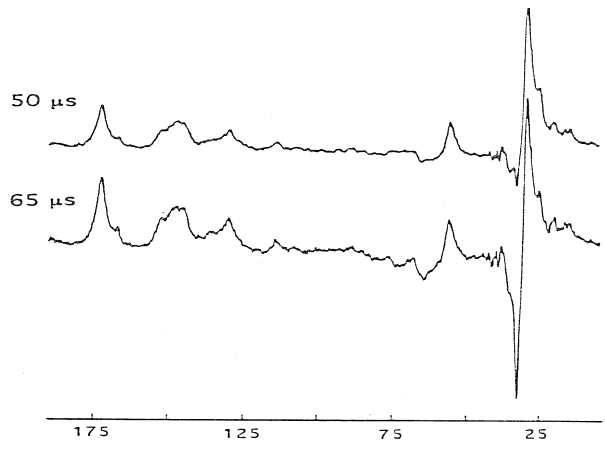


Figura II.3- Espectro de CPDP, com desfasamentos de 50 e 65 μs , da cortiça sem extractáveis.

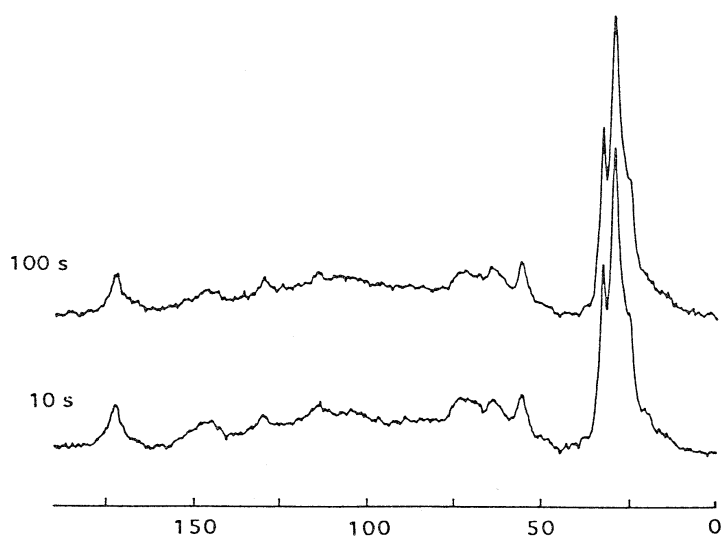


Figura II.4- Espectro de HPDEC, para 10 e 100 s, da cortiça sem extractáveis.

1.3- Caracterização por FTIR

Os espectros de FTIR foram adquiridos como descrito no Anexo B.2. A observação das bandas no espectro de FTIR da cortiça (figura II.5) reflecte a natureza complexa do material. A tabela II.4 resume as atribuições das bandas principais do espectro de FTIR, com base na literatura [10, 25-29]. Pela observação da figura II.5 conclui-se que a extracção da cortiça com diclorometano, etanol e água não provocou alterações significativas no espectro de FTIR, mostrando:

- uma banda larga a 3414 cm^{-1} proveniente dos grupos OH dos diferentes componentes;
- os dois picos na região de alongamento do C-H ($2929\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$) que provêm maioritariamente da suberina e da lenhina, carboidratos e extractáveis em menor quantidade;
- uma banda forte de alongamento CO a 1744 cm^{-1} característica dos grupos éster provenientes principalmente da suberina;
- a região aromática ($1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) com contribuições da lenhina, suberina (possível parte aromática) e componentes menores, tais como taninos e outros extractáveis;
- o pico a 1515 cm^{-1} atribuído frequentemente à lenhina;
- na região do “*fingerprint*” ($1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) os grupos CO da suberina, polissacarídeos e lenhina contribuem para a absorvância a 1265 e 1164 cm^{-1} .

A análise dos espectros de RMN de ^{13}C e de FTIR confirmam o que se conhece da composição da cortiça por via química e mostra que a cortiça é construída maioritariamente por cadeias alifáticas de esteres (suberina) contendo uma fracção aromática (lenhina), carboidratos e extractáveis.

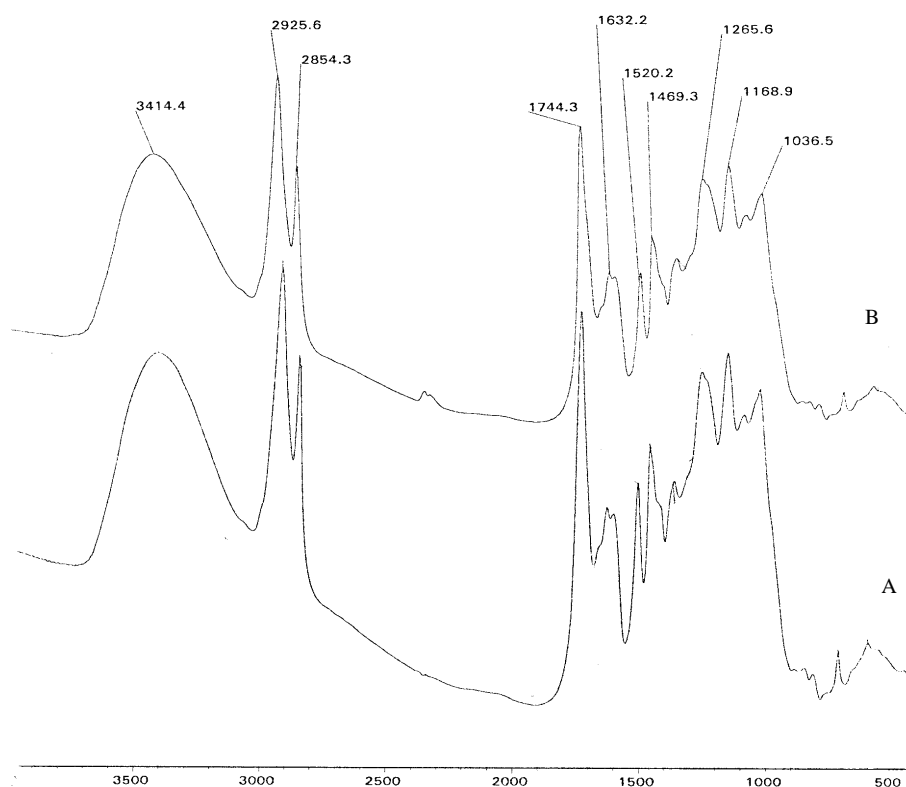


Figura II.5- Espectro de FTIR da cortiça com extractáveis (A) e sem extractáveis (B).

Tabela II.4- Atribuições das banda mais importantes do espectro de FTIR da cortiça (ν - elongação, σ -deformação) [10, 25-29].

ν (cm^{-1})	Atribuição	
3414	ν OH	hemicelulose, celulose, lenhina, suberina
2929	ν CH ₂ alif.	suberina, hemicelulose celulose, lenhina
2850	ν CH ₂ alif.	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina
1744	ν C=O	suberina, hemicellulose celulose, lenhina
1636	ν C=C	suberina
1603	ν C=C	suberina, lenhina
1515	ν C=C	suberina, lenhina
1468	ν_{assim} CH	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina
1384	ν_{sim} CH	suberina, hemicelulose celulose, lenhina
1265	ν CO	suberina, hemicellulose, celulose, lenhina
1164	$\nu_{\text{assim.}}$ CO	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina
1107	σ CH, CO	hemicelulose, celulose, lenhina
1032	σ CH, CO	hemicelulose, celulose, lenhina

2- COMPORTAMENTO TÉRMICO

2.1- Introdução

A cortiça tem vindo a ser grandemente usada na construção civil como material de revestimento, apresentando propriedades notórias de isolamento térmico e acústico. Em algumas fases do processamento industrial, como na produção de aglomerados, a cortiça é posta em contacto com fontes de calor, sendo a temperatura um factor importante no processamento. O conhecimento das propriedades térmicas torna-se assim bastante importante.

Recentemente têm sido efectuados trabalhos que têm contribuído para o conhecimento do comportamento térmico do material e do comportamento dos seus constituintes quando a cortiça é posta em contacto com uma fonte de calor. A decomposição térmica da cortiça foi estudada por termogravimetria [30], por métodos químicos [31], microscopia electrónica (SEM) [31] e espectrometria de massa [32]. Por estes métodos observaram-se perdas significativas de massa que começam a 200°C e aumentam rapidamente até à obtenção de cinzas a 450°C [30-31]. As análises químicas dos resíduos indicaram que mais de 90% dos polissacarídeos estão degradados a 250°C, desaparecendo completamente a temperaturas mais altas [31]. A partir destes estudos conclui-se também que a suberina se decompõe significativamente apenas para temperaturas superiores a 250°C.

Com o objectivo de aprofundar o conhecimento do comportamento térmico da cortiça estudámos, nesta parte do trabalho a degradação térmica da cortiça por DSC, TGA e RMN de ^{13}C do estado sólido.

2.2- Análise térmica por TGA e DSC

Os estudos realizados por termogravimetria -TGA (figura II.6) mostram que a cortiça natural inicia a sua perda de massa a cerca de 250°C, tal como observado por Rosa e Fortes [30], não significando que a nível estrutural não tenham ocorrido alterações irreversíveis para temperaturas inferiores.

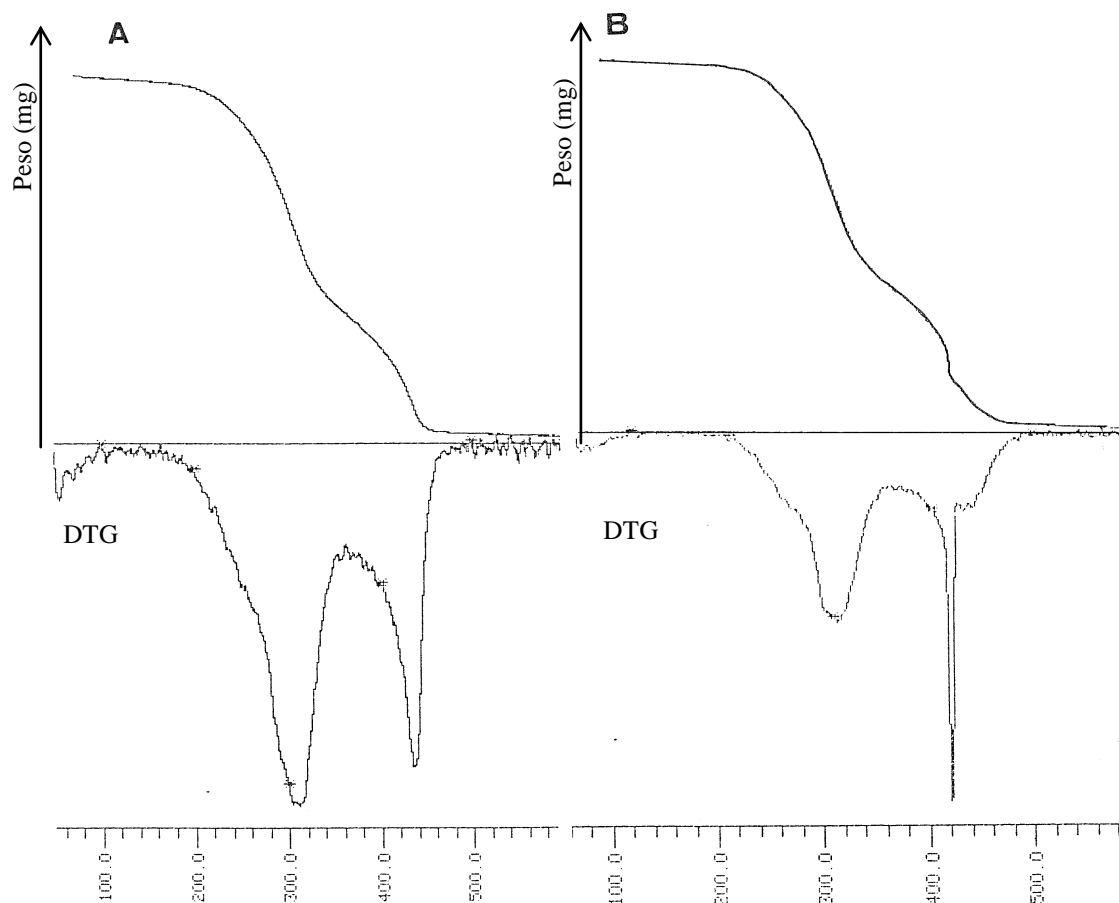


Figura II.6- Termogramas da cortiça com extractáveis (A) e sem extractáveis (B). A curva inferior – DTG- representa a derivada da curva termogravimetrica.

A nível percentual, entre 200°C e 300°C há uma perda de massa de 63% para a cortiça com extractáveis e de 60% para a cortiça sem extractáveis (figura II.6). Para o intervalo 400-430°C a perda de massa é de 33% para a cortiça com extractáveis e 38% para a cortiça após extracção. Estes resultados mostram que a cortiça com extractáveis apresenta maiores perdas de massa para temperaturas entre 200°C e 300°C, podendo dever-se à perda parcial dos extractáveis para temperaturas relativamente baixas. Por observação dos termogramas dos componentes extraídos (figura II.7) vê-se que os extractáveis em diclorometano são aqueles que se degradam a mais baixa temperatura (entre 200°C e 320°C perderam 56% da sua massa inicial) comparativamente com os extractáveis em etanol e água com perdas de massa mais significativas no intervalo 400-420°C. Quando a suberina é extraída, as propriedades térmicas da cortiça sofrem uma alteração bastante significativa, revelando o termograma uma perda de massa brusca de 70% entre 200°C e 250°C (figura II.7C). Estes resultados reforçam as conclusões retiradas de outros trabalhos [31] em que a suberina é apontada como o principal componente responsável pelas propriedades fundamentais da cortiça entre as quais a resistência térmica.

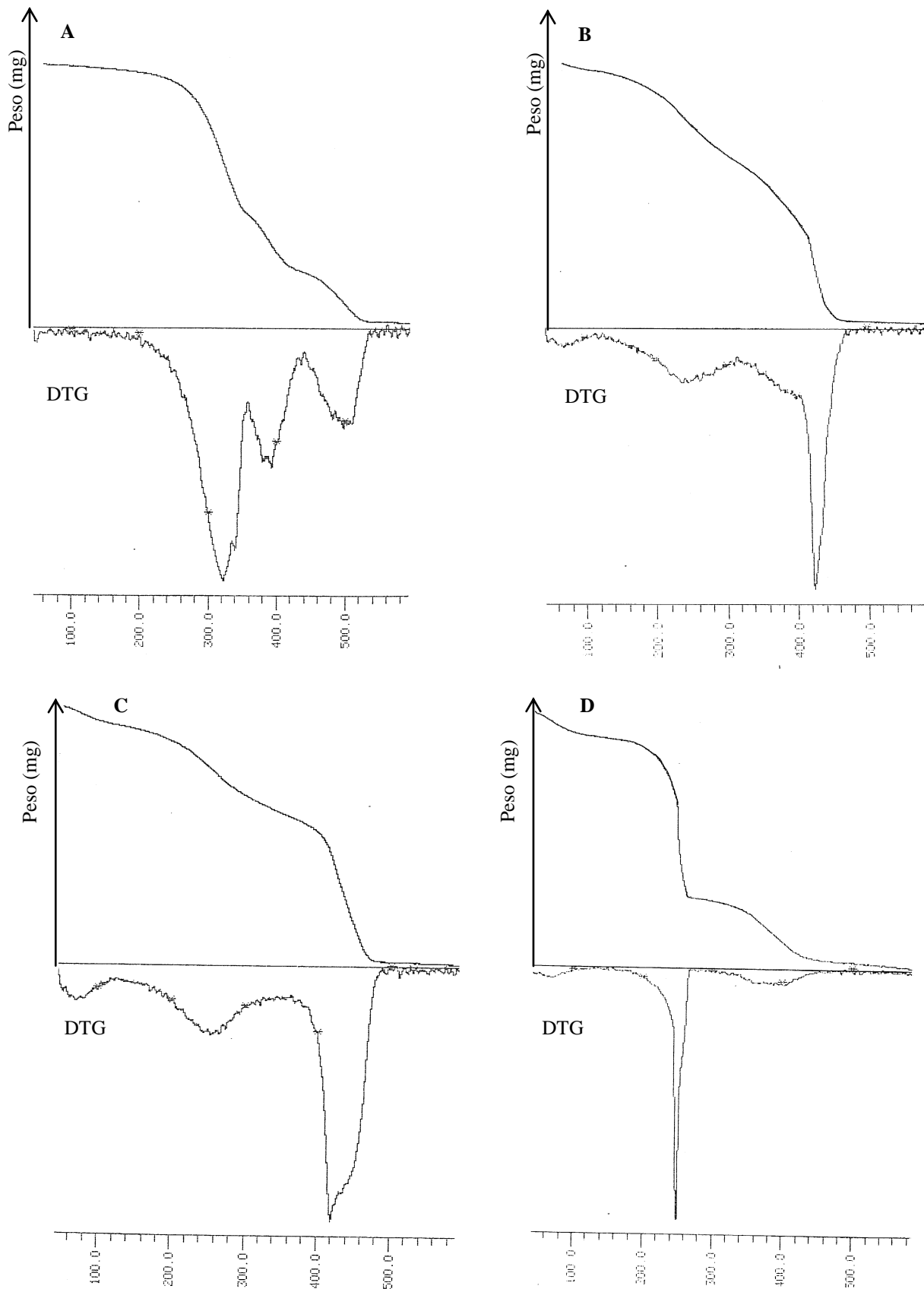


Figura II.7- Termogramas dos extractáveis em diclorometano (A), etanol (B) e em água (C), e da cortiça após extração da suberina (D). A curva inferior –DTG– representa a derivada da curva termogravimétrica.

A análise por calorimetria diferencial -DSC revelou que a cortiça possui uma transição vítrea – Tg- a 65°C que é elevada para 76°C quando a suberina é extraída da cortiça (figura II.8). Este aumento da Tg após a extração da suberina pode ser explicado pelo facto desta última ser constituída por longas cadeias alifáticas com grande mobilidade que baixam o valor de Tg [33].

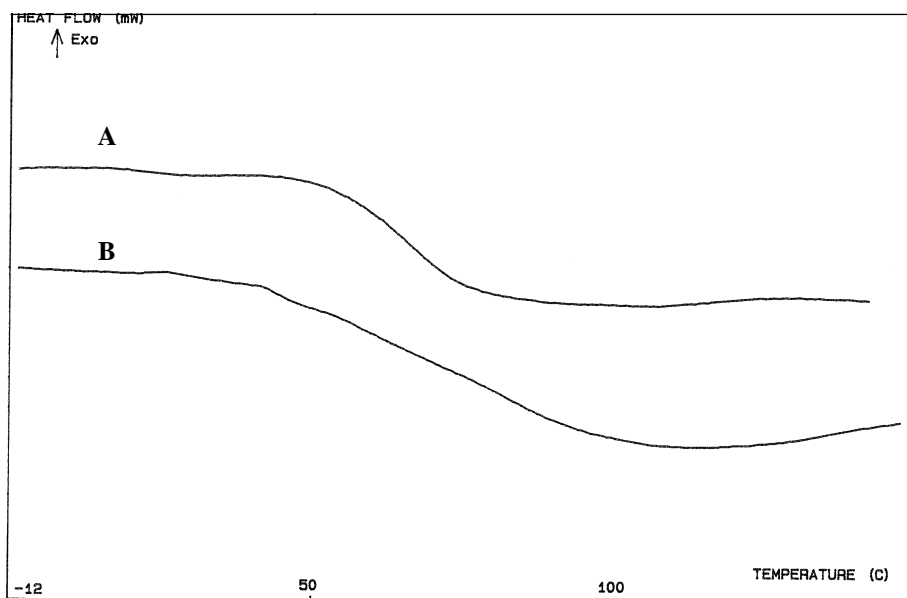


Figura II.8- Termogramas de DSC da cortiça com extractáveis (A) e sem suberina (B).

Num estudo efectuado sobre os mecanismos moleculares de relaxação da cortiça, usando correntes de descarga termoestimuladas, realizado por Mano e outros [34], é sugerido a existência duma transição semelhante à vítrea para um valor de 18°C. Os estudos por nós realizados, com diferentes velocidades de aquecimento, com arrefecimento brusco em azoto e massas de amostra diferentes, não indicam qualquer alteração para esta temperatura.

2.3- Estudo da degradação térmica por RMN de ^{13}C do estado sólido

Porções de 2 gramas de pó de cortiça (granulometria inferior a 40 mesh) foram calcinadas numa mufla com atmosfera de ar a temperaturas desde a temperatura ambiente até 600°C, em intervalos de 50°C, para 20, 60 e 120 minutos (figura II.9).

Verificou-se gravimetricamente que a perda de massa começa a ser significativa para temperaturas superiores a 200°C (figura II.9), aumentando rapidamente para temperaturas mais elevadas, até atingir os 400°C onde a perda de massa é de 79%, para 20 minutos de calcinação. Como é mostrado na figura II.9 a perda de massa depende do tempo de contacto com a fonte de calor.

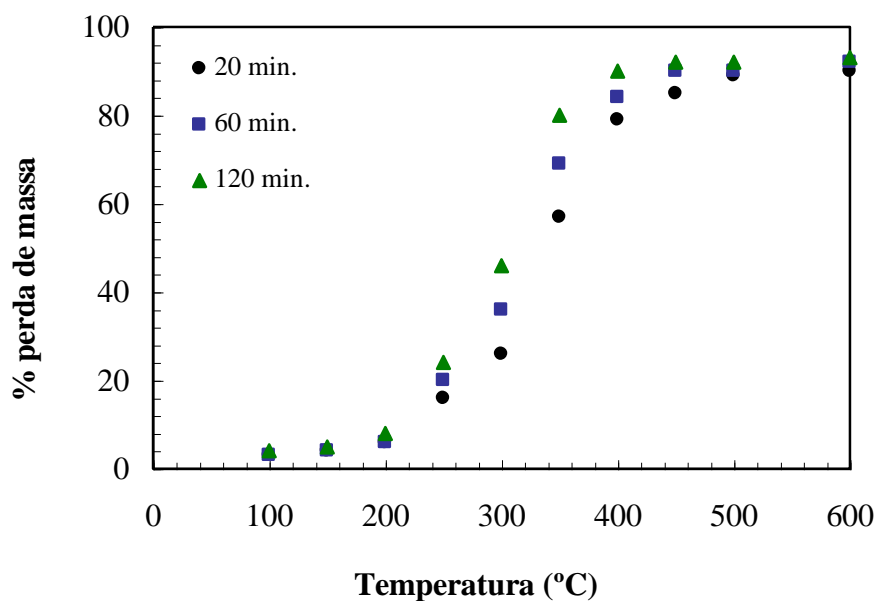


Figura II.9- Representação gráfica da perda de massa da cortiça em função da temperatura e do tempo de calcinação.

O RMN de ^{13}C do estado sólido tem sido uma ferramenta poderosíssima e não invasiva usada para estudar madeira e materiais relacionados com a madeira [17]. A aplicação à cortiça e aos produtos da sua decomposição térmica ainda não foi efectuada, apesar de alguns materiais que contém suberina já terem sido investigados por esta técnica [19-21, 35-36].

Nos estudos de RMN de ^{13}C do estado sólido os espectros foram registados a 100.6 MHz num espectrometro Bruker MSL-400, como descrito no Anexo B.1.

Para o estudo das modificações térmicas, usando esta técnica, considerou-se que:

- os sinais COO a **173 ppm** são provenientes da suberina, maioritariamente, e da hemicelulose, podendo ser usados para seguir a decomposição da **suberina**, visto a hemicelulose encontrar-se em baixa quantidade, relativamente à suberina;

- sendo o sinal correspondente aos $-\text{OCH}_3-$, a **56 ppm**, atribuído essencialmente à lenhina pode ser usado para monitorizar a transformação da **lenhina**;

- os sinais a **72 e 74 ppm** ($-\text{CHOH}-$) provêm da celulose e da hemicelulose, no entanto, a lenhina também contribui para alguma intensidade no intervalo 72-75 ppm. Os sinais no intervalo **82-90 ppm** ($-\text{CHOH}-$) têm contribuições tanto da celulose como da lenhina, logo para controlar a decomposição dos **polissacarídeos** é, necessário seguir simultaneamente as mudanças no sinal do

metoxilo, a 56 ppm (lenhina), nos sinais a 72 e 74 ppm e no intervalo 82-90 ppm. Por outro lado, a hemicelulose dá um sinal a 21 ppm;

- os ombros a 20 e 40 ppm são característicos dos **extractáveis**.

Os espectros de RMN de ^{13}C do estado sólido da cortiça após tratamento térmico são dados nas figuras II.10 e 11.

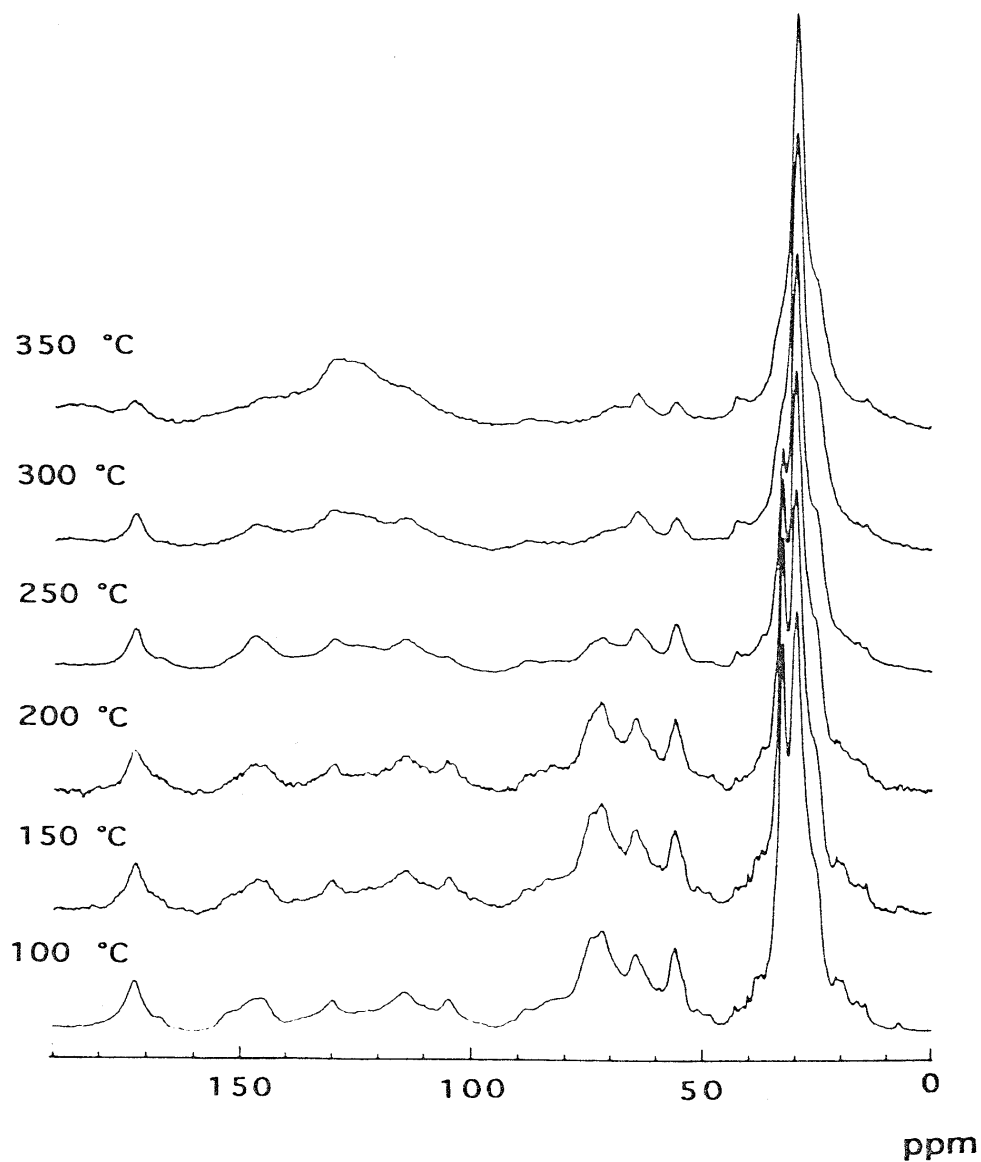


Figura II.10- Espectro de RMN de ^{13}C do estado sólido da cortiça calcinada durante 20 minutos para diferentes temperaturas.

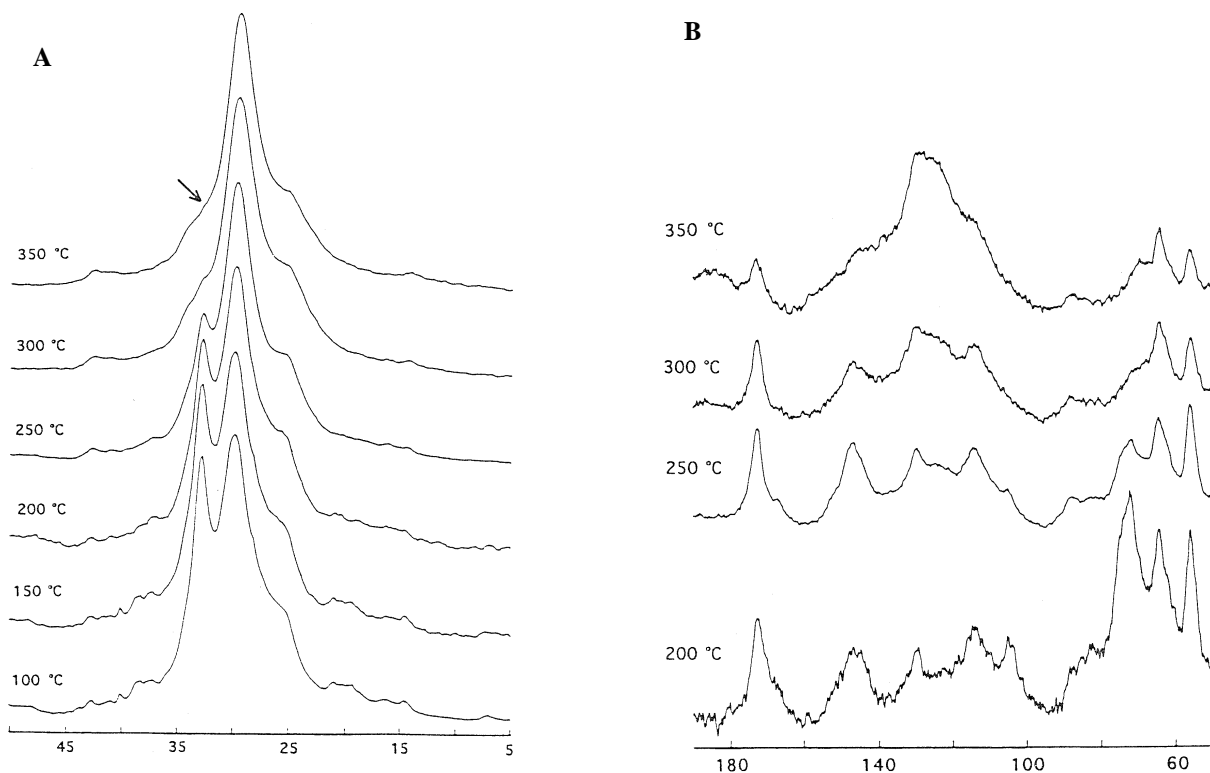


Figura II.11- Regiões ampliadas do espectro de RMN de ^{13}C do estado sólido da cortiça para 20 minutos de calcinação a diferentes temperaturas.

Neste estudo não foram observadas diferenças entre a cortiça não calcinada e a cortiça tratada a **100°C**. Para temperaturas desde **100°C** até **200°C**, a intensidade do pico a 33 ppm decresce (figura II.10, II.11A e II.12). Estes resultados conjuntamente com os estudos por CPDP e HPDEC, anteriormente discutidos, sugerem que a decomposição parcial da suberina ocorre provavelmente nos pontos de ligação à matriz lenhocelulósica. Curiosamente, a descida da intensidade relativamente do pico 33 ppm e a 30 ppm, é aproximadamente linear com a temperatura na gama 100-350°C (figura II.12).

Os sinais alifáticos de ambos os lados dos sinais a 30 e 33 ppm sofrem alteração, sugerindo e que as ceras e outros extractáveis são decompostos, neste intervalo de temperaturas (100-200°C). No entanto, as ressonâncias a 14.5, 16.5, 41.2, e 42.7 ppm atribuídas frequentemente às ceras permanecem.

Para estas temperaturas os sinais a 74 e 82 ppm decrescem de intensidade enquanto que a ressonância atribuída aos grupos metoxilo, a 55.8 ppm, permanece inalterada. Isto mostra que se iniciou a decomposição dos carboidratos.

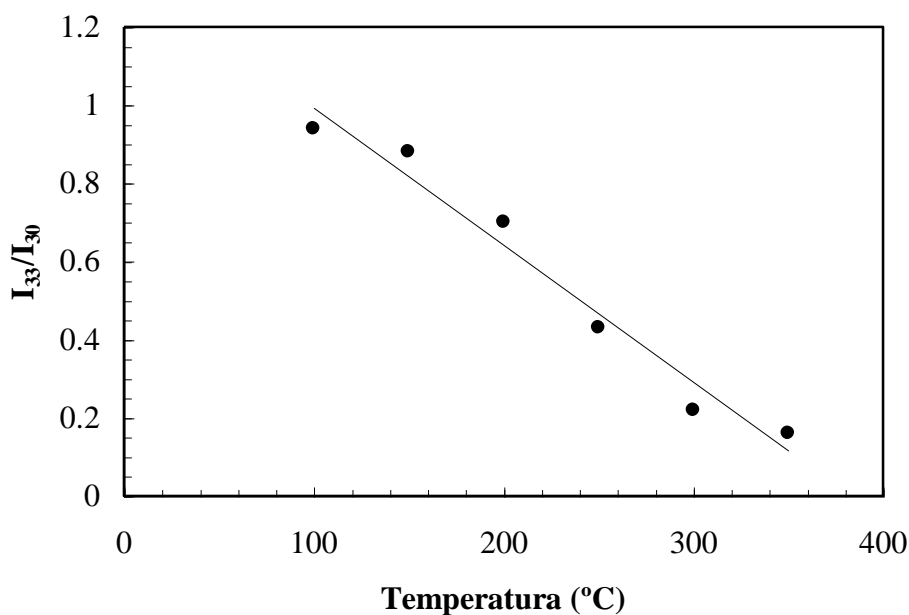


Figura II.12- Representação das razões das intensidades dos sinais a 33 e 30 ppm (I_{33}/I_{30}) em função da temperatura de calcinação (20 minutos a temperatura constante).

As maiores mudanças ocorrem para temperaturas entre **200 e 350°C**, tal como observado anteriormente por termogravimetria. A **350°C** o sinal a 33 ppm torna-se um ombro do sinal de 30 ppm (figura II.11A). A presença dos sinais a 14.5, 41.2 e 42.7 ppm indica que estes não são provavelmente provenientes das ceras mas sim da suberina e da lenhina. Uma considerável perda de intensidade de sinal é observada no intervalo de 55-90 ppm, particularmente a 65-95 ppm (figura II.11B). A intensidade do sinal COO, a 173 ppm, também decresce e o sinal a 166.5 ppm já não está bem visível. Isto em conjunto mostra que os carboidratos foram decompostos e que a decomposição da lenhina também começou. Simultaneamente um sinal centrado a 125-130 ppm começou a crescer (figura II.11B). Este sinal, que começou a aparecer a cerca de 250°C, indica que quantidades significativas de carvão se formaram. Os sinais a 152 ppm quase desapareceram, o que, mais uma vez, está consistente com a degradação da lenhina e da suberina. A 350°C um sinal largo começa a crescer a 153 ppm, sendo claramente visto a 400°C, sugerindo que se trata de alguma estrutura aromática proveniente da degradação da lenhina.

Para **400°C** temos um sinal largo centrado a 127 ppm, que domina o espectro (figura II.13), característico de carbonos aromáticos. É também visto um ombro a 153 ppm. Já não são observáveis sinais correspondentes aos grupos -COO ou -OCH₃. A região alifática apresenta ainda claramente um sinal a 29 ppm. Isto pode indicar que a suberina não está ainda completamente decomposta a **400°C** para 20 minutos, no entanto para tempos de calcinação de 60 e 120 minutos os sinais da suberina

encontram-se claramente alterados (figura II.14) confirmando que o tempo de contacto da cortiça com a fonte de calor é um factor importante a considerar, como foi referido anteriormente por análise gravimétrica.

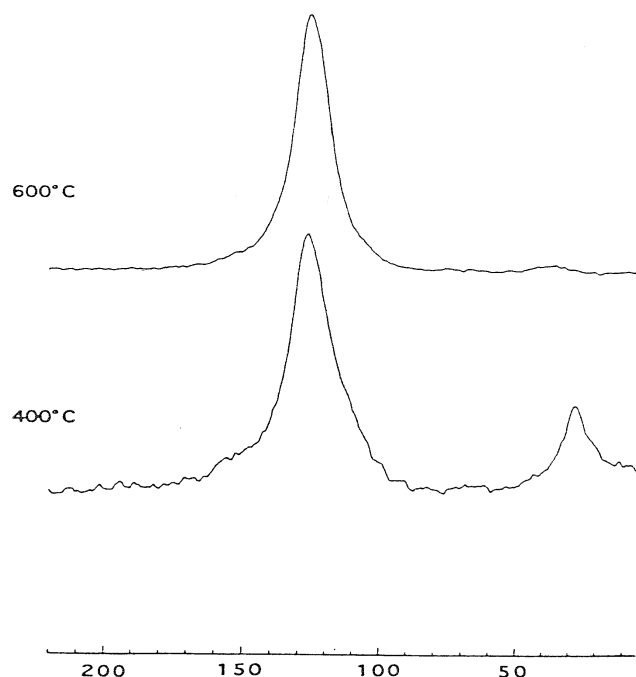


Figura II.13- Espectro de RMN de ^{13}C do estado sólido para a cortiça calcinada a 400 e 600°C.

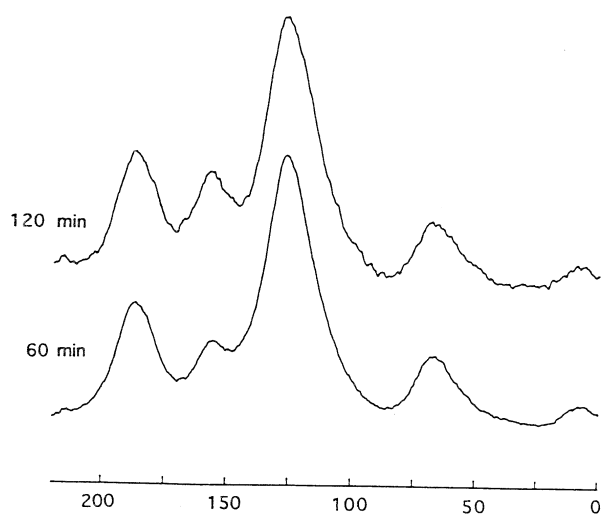


Figura II.14- Espectro de RMN de ^{13}C do estado sólido para a cortiça calcinada a 350°C para diferentes tempos de calcinação.

Estes resultados obtidos a partir dos estudos realizados por RMN do estado sólido estão de acordo com os resultados obtidos pelo estudo da degradação térmica por termogravimetria e com o estudo da degradação térmica por FTIR destas mesmas amostras realizado por Pascoal Neto e outros [37].

3- CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

3.1- Introdução

A cortiça do *Quercus suber* L. é um produto natural com propriedades químicas e morfológicas únicas, usado como tal, ou em compósitos, com matrizes poliméricas, conhecidos como aglomerados [38-39]. A formação de aglomerados a partir da cortiça é obviamente muito sensível à qualidade da interface estabelecida entre os granulados de cortiça e o adesivo polimérico escolhido para os aglomerar. O conhecimento detalhado das propriedades da superfície da cortiça em termos de energia de superfície e características ácido/base é portanto fundamental para a otimização da *performance* dos aglomerados de cortiça e para a elaboração de novos materiais com valor acrescentado.

As medidas dos ângulos de contacto são tradicionalmente usadas para determinar a energia de superfície de sólidos e foi recentemente aplicada à cortiça por Gomes e outros [40]. No entanto, a caracterização das propriedades da superfície baseada nas medidas dos ângulos de contacto podem dar origem a dificuldades experimentais e limitações, quando aplicadas a materiais sólidos possuindo poros e/ou superfícies rugosas, como é o caso da cortiça. Um método alternativo disponível para a caracterização das propriedades das superfícies dos sólidos, sem estes inconvenientes de porosidade ou rugosidade, é a Cromatografia de Gás Inversa (IGC) [41]. Esta técnica tem sido usada para caracterizar as propriedades da superfície de materiais tais como fibras de celulose [42], têxteis [43], fibras de vidro [44], fibras de carbono [45], polímeros [46] e poliamidas [47], entre outros.

A técnica de IGC nunca foi aplicada à caracterização da superfície da cortiça, sendo interessante efectuar o estudo tendo em vista a importância desta caracterização na valorização deste recurso natural. O maior e melhor conhecimento das suas propriedades de superfície ajudará no vasto campo de aplicações dos aglomerados de cortiça, que implicam a agregação das suas partículas por diferentes resinas e oligómeros.

3.2- Determinação da energia e propriedades ácido-base de superfície por IGC

Os principais detalhes experimentais do método de determinação da energia e das propriedades de superfície por cromatografia de gás inversa (IGC) encontram-se descritos no anexo E.4.

Foram injectados volumes pequenos (5 μ l) de vapores de diferentes padrões, de forma a que as interacções adsorvato/adsorvato fossem negligenciáveis e como consequência os parâmetros termodinâmicos dependessem apenas das interacções adsorvato/adsorvente. As experiências foram feitas para cada uma das seguintes temperaturas: 40, 50, 60, e 70°C. Séries de três replicas foram efectuadas em três colunas preparadas da mesma maneira, para o mesmo material. A diferença nos valores entre passagens na mesma coluna e entre colunas foi de 3,2%.

Para verificar a validade das medidas efectuadas por IGC foram verificados como negligenciáveis os seguintes fenómenos: (i) volume de adsorção e (ii) a difusão dos componentes do padrão para o material adsorvente. Assim os picos cromatográficos, tanto para padrões polares como não polares foram afilados, simétricos e reprodutíveis e os valores dos tempos de retenção dos padrões polares e não polares (usando o propano como marcador) resultaram com flutuações modestas (3,5%). Estas condições foram verificadas para vários testes repetidos para os diferentes padrões e para as experiências conduzidas a diferentes temperaturas, confirmando a aplicabilidade do IGC à caracterização da superfície da cortiça.

Utilizaram-se como padrões n-alcenos (Anexo E.4), sendo as suas interacções com a cortiça apenas causadas por forças dispersivas. Desta forma, e como descrito no Anexo E.4, γ_s^D pode portanto ser obtido a partir do declive da representação de $RT \ln V_n$ vs $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ para as diferentes temperaturas (tabela II.5 e figura II.15).

Tabela II.5- Componente dispersiva da energia da superfície para a cortiça com extractáveis e outros materiais determinada por IGC e por medidas de ângulos de contacto (CA).

Material	Método	T (°C)	γ_s^D (mNm ⁻¹)
Cortiça	IGC	40	38
		50	35
		60	34
		70	31
	CA [40]	24	24
Fibras de celulose	IGC [42]	60	44
	CA [42]	Ambiente	25,5
Fibras de madeira	IGC [48]	40	37

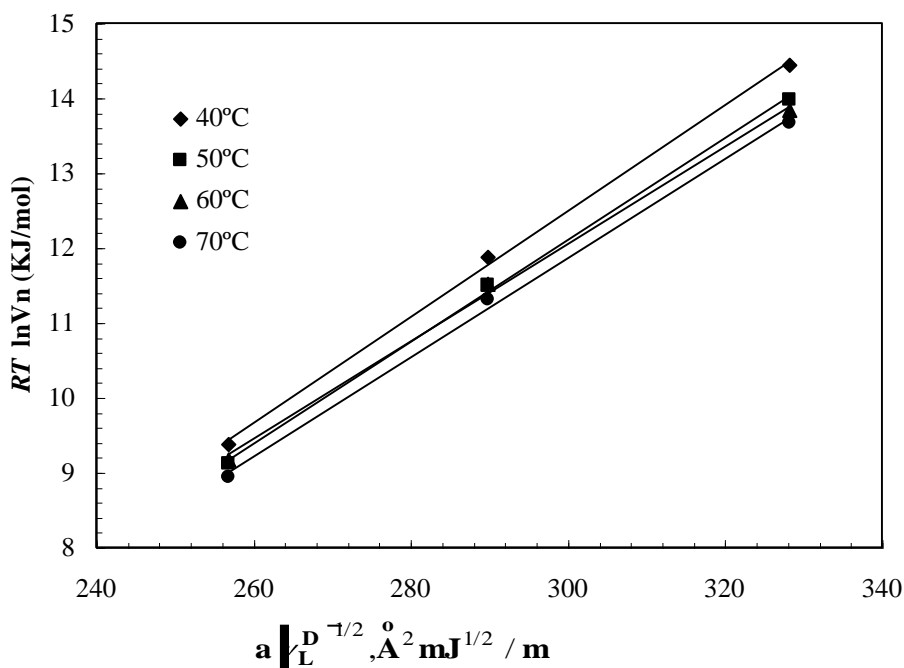


Figura II.15- Representação de $RT \ln V_n$ em função de $a \left(\gamma_L^D \right)^{1/2}$ para os padrões de n-alcânos às diferentes temperaturas.

A componente dispersiva da energia de superfície da cortiça foi obtida para diferentes temperaturas, tal como indicado na tabela II.5. Extrapolado este parâmetro para a temperatura de 25°C obtém-se um valor de 42 mNm^{-1} , o qual é muito maior que o obtido pelas medidas dos ângulos de contacto, apresentados por Gomes e outros [40] usando a água e o iodeto de metilo como líquidos padrão para determinar as componentes dispersivas e polares da energia de superfície da cortiça. No trabalho referenciado [40], a energia de superfície foi calculada usando os métodos harmónico e geométrico, obtendo-se uma energia de superfície total de cerca de 32 mNm^{-1} , onde a maior componente desta energia teve uma natureza dispersiva (24 mNm^{-1} , i.e., 75%). Neste trabalho foi observado uma evolução dos ângulos de contacto com o tempo, efectuando-se a sua extrapolação para $t=0$ tendo em conta a tendência evolutiva entre 2 e 100 minutos. Parece-nos, no entanto, importante efectuar estas mesmas medidas para espaços de tempo curto (câmara de aquisição rápida), onde pensamos que a evolução é mais significativa, o que aumentaria o valor da energia de superfície obtida (discutida posteriormente na Parte III.B).

Esta diferença entre as medidas dos ângulos de contacto e a técnica de IGC tem sido observada para outros materiais, como por exemplo para a celulose [45] (tabela II.5) e é provavelmente causada pela influência da heterogeneidade da superfície da amostra. Por IGC, a heterogeneidade não afecta a validade dos resultados porque os contactos moleculares gás-sólido não são sensíveis à morfologia

macroscópica (rugosidade) da superfície. Como consequência, a técnica de IGC fornece uma aproximação mais adequada à caracterização da superfície neste tipo de material do que as medidas dos ângulos de contacto.

As **propriedades ácido-base** da superfície da suberina foram avaliadas a partir das suas interacções com padrões polares (Anexo E.4). As entalpias, ΔH_{SP} , e entropias, ΔS_{SP} , foram obtidas efectuando medidas de IGC a quatro temperaturas diferentes (tabela II.6).

Tabela II.6- Resultados referentes à entalpia, ΔH_{SP} , e entropia, ΔS_{SP} , para os padrões polares usados na determinação das características ácido-base da superfície da cortiça com extractáveis.

Padrões	ΔH_{SP} (Jmol ⁻¹)	ΔS_{SP} (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
THF	8.4	11.0
CHCl ₃	6.7	10.7
Acetato de etilo	8.2	14.1

K_A e K_B constituem o declive e a ordenada na origem de $\Delta H_{SP}/AN$ vs DN/AN , respectivamente, obtendo-se desta forma informações sobre o carácter ácido-básico da superfície do material analisado. Os valores obtidos de K_A e K_B (tabela II.7) são bastante semelhantes aos encontrados para a celulose. O valor resultante de K_A/K_B de 1.1 para a cortiça mostra que esta tem uma natureza anfotérica sendo compatível tanto com matrizes poliméricas ácidas como com matrizes com carácter básico.

Tabela II.7- Características ácido-base da superfície da cortiça com extractáveis e da celulose determinadas por IGC.

Material	K_A	K_B
Cortiça	0.32	0.29
Celulose [42]	0.32	0.24

Tendo em conta a estrutura dos componentes da cortiça, pode ser argumentado que grupos polares tal como ésteres, éteres, carboxilos, hidroxilos, e numa menor extensão, grupos C=C, são responsáveis por este comportamento anfotérico.

Neste trabalho conclui-se que a utilização da IGC na caracterização da energia de superfície da cortiça revelou ser uma boa técnica alternativa aos métodos tradicionais, indicando que este material possui uma alta componente dispersiva ($\gamma_s^D = 42$ mNm⁻¹ para 25°C), compatível com a sua natureza hidrofóbica, e uma natureza anfotérica ($K_A/K_B = 1.1$), sendo assim compatível tanto com matrizes poliméricas ácidas ou básicas.

3.3- Influência da extracção dos componentes nas características de superfície

A cortiça foi extraída com diclorometano, étanol e água, por soxhlet durante 8 horas para cada solvente, garantindo desta forma a extracção completa dos componentes livres na cortiça. Os extractos corresponderam a 5.9, 6.6 e 7.1% da massa da cortiça, respectivamente para os três solventes, como indicado anteriormente em 1.1. Esta amostra será denominada *cortiça sem extractáveis*.

A suberina foi extraída da cortiça sem extractáveis usando metanólise alcalina como descrito em 1.1. A amostra será denominada *cortiça sem suberina*.

Usando as mesmas condições experimentais descritas anteriormente para a cortiça com extractáveis, obtiveram-se os resultados mostrados na tabela II.8.

Tabela II.8- Componente dispersiva da energia da superfície, γ_s^D , e características ácido/base, K_A/K_B , da superfície da cortiça, com e sem extractáveis e após extracção da suberina.

Material	γ_s^D (40°C)	K_A/K_B
Cortiça com extractáveis	38.0	1.1
Cortiça sem extractáveis	37.1	0.91
Cortiça sem suberina	33.1	0.48

A cortiça sem extractáveis mostra uma ligeira diminuição da componente dispersiva da energia de superfície devido à extracção dos seus componentes livres, como por exemplo as ceras. Um ligeiro aumento da basicidade da superfície é mostrado pelo decréscimo da razão K_A/K_B consequente da extracção de componentes possuindo grupos COOH e OH como os taninos.

Sendo a suberina constituída por longas cadeias alifáticas, a sua extracção provocou um decréscimo de cerca de 30% do γ_s^D , mostrando ser o componente que em grande parte determina a hidrofobicidade da cortiça.

Diferença também significativa foi observada para as características ácido/base da superfície onde K_A/K_B decresce para menos de metade do seu valor inicial tendo assim características predominantemente básicas. O decréscimo de K_A/K_B pode dever-se (i) ao processo de dessuberinização pelo qual podem ter ficado retidos resíduos de NaOH na superfície da cortiça, apesar das lavagens efectuadas quando a suberina foi extraída; e/ou mais provavelmente devido (ii) à remoção da suberina possuidora de características ácidas, como será discutido na Parte III.B deste trabalho.

CONCLUSÕES DA PARTE II

A compreensão das propriedades da cortiça, enquanto matéria prima e como produto final, é de extrema importância para ultrapassar o simples conhecimento intuitivo, que vem de geração em geração, de forma a melhorar os produtos ou até a criar novos produtos. Por este motivo, nesta parte do trabalho, estudou-se a composição química e algumas das características específicas da cortiça, tais como as propriedades de superfície e propriedades térmicas.

A cortiça por nós usada revelou a seguinte composição: suberina 44,7%; lenhina 17,9%; polissacarídeos 16,3%; extractáveis 19,3%.

A utilização de métodos menos degradativos, frequentemente usados na extracção da lenhina das madeiras, apresentou percentagens de extracção muito baixas (1,6% e 0,4%, respectivamente para a lenhina de Dioxano e Björkman), pondo em causa o factor representatividade.

A caracterização da cortiça por RMN de ^{13}C do estado sólido mostrou como sinais principais os alifáticos CH_2 na região 30-33 ppm, o sinal dos metoxilos da lenhina, os sinais atribuídos à celulose e hemicelulose, bem como o sinal provenientes dos grupos COO da suberina. Estudos mais aprofundados de mobilidade molecular revelaram a presença de uma porção alifática da suberina possivelmente ligada à matriz lenhocelulósica, com pouca mobilidade a 33 ppm, e uma porção mais móvel, responsável pelo sinal a 30 ppm no espectro RMN de ^{13}C .

O espectro de FTIR da cortiça comprova a natureza complexa deste material, sendo dominado por uma larga banda proveniente dos grupos OH , dois sinais intensos provenientes da grande componente alifática da cortiça, e um sinal intenso proveniente dos grupos CO , maioritariamente da suberina.

A análise dos espectros de RMN de ^{13}C e FTIR confirmaram o que se conhece da composição da cortiça por via química.

O termograma de TGA da cortiça mostra estabilidade térmica até 250°C, sendo o seu comportamento térmico grandemente alterado após extracção do suberina, reforçando a ideia da suberina ser o componente principal responsável pela alta resistência térmica deste material.

A análise térmica por DSC mostrou que a cortiça é um material termoplástico com uma T_g a 65°C, que é aumentada para 76°C por extracção da suberina.

Os estudos térmicos por RMN de ^{13}C do estado sólido indicam que a degradação térmica dos componentes da cortiça começa para temperaturas em torno de 150°C , sendo os polissacarídeos, ceras e outros extractáveis decompostos nos estágios iniciais do processo. A degradação parcial da suberina começa a 150°C , iniciando-se provavelmente em pontos de ligação das cadeias alifáticas à matriz lenhocelulósica da parede celular. As principais modificações estruturais dos componentes da cortiça têm lugar entre 200 e 350°C com a decomposição da lenhina, a começar a $250\text{-}300^\circ\text{C}$, e a suberina a sofrer degradação mais acentuada. Mesmo a temperaturas de $350\text{-}400^\circ\text{C}$, traços de suberina parcialmente decomposta estão presentes conjuntamente com quantidades significativas de cinza, evidenciando assim o papel determinante da suberina no comportamento térmico da cortiça.

A utilização da IGC na caracterização da energia de superfície da cortiça revelou ser uma boa técnica alternativa aos métodos tradicionais, indicando que este material possui uma alta componente dispersiva ($\gamma_S^D = 42\text{mNm}^{-1}$ para 25°C), compatível com a sua natureza hidrofóbica, e uma natureza anfotérica ($K_A/K_B = 1.1$), sendo assim compatível tanto com matrizes poliméricas ácidas ou básicas.

BIBLIOGRAFIA DA PARTE II

- [1] Marques, A. V., Pereira, H., *Anais ISA*, 321 (1987).
- [2] Pereira, H., *Bol. Inst. Prod. Florest.*, 516, 233 (1981).
- [3] Gibson, L. J., Easterling, K. E., Ashby, M. F., *Proc. R. Soc. Lon.*, 377 (A), 99 (1981).
- [4] Pereira, H., Rosa, M. E., Fortes, M. A., *IAWA Bull.*, 8 (3), 231 (1987).
- [5] Guillemonat, A., *Ann. Fac. Sci.*, 30, 43 (1960).
- [6] Holloway, P. J., *J. Chem. Phys. Lipids*, 9, 158 (1972).
- [7] Pereira, H., *Wood Sci. Technol.*, 22, 211 (1988).
- [8] Hon, D. N. S., Shiraishi, N. (eds.), In “Wood and Cellulosic Chemistry”, M. Dekker Inc., New York (1991).
- [9] Bjorkman, A., *Svensk Papperstion*, 59, 477 (1956).
- [10] Marques, A. V., Pereira, H., Meier, D., Faix, O., *Holzforschung*, 50, 393 (1996).
- [11] Blakeney, A. B., Harris, P. J., Henry, R. J., Stone, B. A., *Carbohydr. Res.*, 113, 219 (1983).
- [12] Selvendram, R. R., March, J. F., Ring, S. G., *Anal. Biochem*, 96, 282 (1979).
- [13] Torri, G., Sozzani, P., Focher, B., In “Applications of Nuclear Magnetic and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies”, p. 71, Eds. F. Morazzini, Polo Editorial Chimico (1993).
- [14] Lennholm, H., Iversen, T., *Holzforschung*, 49, 119 (1995).
- [15] Leary, G. J., Newman, R. H., In “Methods of Lignin Chemistry”, p. 146, Eds. S. Y. Lin, C. W. Dence, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [16] Haw, J. F., In “Nuclear Magnetic Resonance in Agriculture”, p. 355, Eds. P. E. Pfeffer, W. V. Gresimowicz, CRC Press, Boca Raton (1989).
- [17] Hatfield, G. R., Maciel, G. E., Erbatur, O., Erbatur, A., *Anal. Chem.*, 59, 172 (1987).
- [18] Haw, J. F., Maciel, G. E., Schroeder, H. A., *ACS Symposium Series*, 56, 1323 (1984).
- [19] Stark, R. E., Mazori, T. Z., Farrantello, L. M., Garbow, J. R., *ACS Symposium Series*, 399, 214 (1989).
- [20] Garbow, J. R., Farrantello, L. M., Stark, R. E., *Plant Physiol.*, 90, 783 (1980).
- [21] Garbow, J. R., Stark, R. E., *Macromolecules*, 23, 2814 (1990).

- [22] Abraham, R. J., Fisher, J., Loftus, P. (eds.), In “Introduction to NMR spectroscopy”, John Wiley and Sons, New York (1988).
- [23] Gil, A. M., Lopes, M., Rocha, J., Neto, C. P., *Int. J. Biol. Macrom.*, 20, 293 (1997).
- [24] Carriço, S., Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro (1997).
- [25] Stewart, D., Morrison, J.M., *J. Sci. Food Agric.*, 60, 431 (1992).
- [26] McCann, M. C., Hammouri, M., Wilson, R., Belton, P., Roberts, K., *Plant Physiol.*, 100, 1940 (1992).
- [27] DeBaun, R. M., Nord, F. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1358 (1951).
- [28] Marques, A.V., Pereira, H., Meier, D., Faix., O., *Holzforchung*, 48 (suppl.), 43 (1994).
- [29] Braun, R. D., In “Introduction to instrumental analysis”, Eds. MacGraw-Hill Inc., New York (1987).
- [30] Rosa, M. E., Fortes, M. A. A., *J. Mat. Sci. Lett.*, 7, 1064 (1988).
- [31] Pereira, H., *Wood Sci. Technol.*, 26, 259 (1992).
- [32] Bento, M. E., Cunha, M. A., Moutinho, A. M. C., Pereira, H., Fortes, M. A., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processing*, 112, 191 (1992).
- [33] Elving, P. J., In “Thermal analysis”, Eds. John Wiley and Sons, New York. (1986).
- [34] Mano, J. F., Correia, N. T., Ramos, J. J. M., Saramago, B., *J. Mat. Sci.*, 30, 2035 (1995).
- [35] Mazori, T. Z., Stark, R. E., *Macromolecules*, 21 (8), 2412 (1988).
- [36] Stark, R. E., Gabow, J. R., *Macromolecules*, 25 (1), 149 (1992).
- [37] Pascoal Neto, C., Rocha, J., Gil, A., Esculcas, A. P., Cordeiro, N., Rocha, S., Delgadilho, I., Pedrosa de Jesus, J. D., Ferrer Correia A. J.; *Solid State NMR*, 4, 143 (1995).
- [38] Adão, M. G., Cabrita, G. M., Gomes, C. M., Almeida, B.S., Fernandes, A. C., Bordado, J. C., *J. Adhes. Sci. Technol.*, 7, 375 (1993).
- [39] Almeida, B. S., Fernandes, A. C., Rosa, M. E., Bordado, J. C., *Mater. Sci. Forum*, 455, 126 (1993).
- [40] Gomes, C. S., Fernandes, A.C., Almeida, B.J.S., *J. Colloid Interface Sci.*, 195, 156 (1993).
- [41] Lloyd, D. R., Ward, T. C., Schreiber, H. P., *ACS Symposium Series*, 391, 140 (1989).
- [42] Felix, J. M., Gatenholm, P. *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, 1, 200 (1993).
- [43] Gozdz, A. S., Weigmann, H. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3965 (1984).
- [44] Osmont, E., Schreiber, H. P., *ACS Symposium Series*, 391, 230 (1989).
- [45] Vukov, A. ., Gray, D. G., *Langmuir*, 4, 743 (1988).
- [46] Anhang, A. J., Gray, D. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 71 (1982).

- [47] Briscoe, B. J., Roach, S., Williams, D. R. (eds.), In “Interfacial Phenomena in Composite Materials”, Butterworth, Guildford (1989).
- [48] Dorris, M. G., Gray, D. G., *J. Colloid Interface Sci.*, 77, 353 (1980).

PARTE III

FRACCIONAMENTO DA CORTIÇA

CARACTERIZAÇÃO DOS SEUS

COMPONENTES

A - FRACCIONAMENTO ORGANOSOLV
DA CORTIÇA

Os métodos convencionais, muitas vezes usados no fraccionamento e extracção dos componentes de materiais lenhocelulósicos, aplicados à cortiça, são ou extremamente degradativos, não possibilitando estudos estruturais, e/ou apresentam percentagens de extracção muito baixas podendo não ser representativos do componente na cortiça em estudo.

Com a finalidade de obter taxas elevadas de extracção dos componentes da cortiça e aprofundar a caracterização química e estrutural desta, tornou-se imperioso o desenvolvimento de novos métodos de extracção.

O fraccionamento organosolv apresentou-se como um processo alternativo muito atractivo. Este processo, frequentemente usado nos materiais lenhocelulósicos, possibilita percentagens de extracção globais elevadas e os componentes extraídos apresentam graus de degradação baixos, possibilitando assim o seu estudo estrutural e a sua valorização.

As condições de processamento tais como o tipo de solventes e as suas proporções, temperatura, tipo de catalisador (ácido ou básico) e a sua concentração, serão variadas no sentido de obter o máximo de cortiça dissolvida. Os resíduos sólidos do tratamento organosolv serão caracterizados por FTIR e RMN de ^{13}C do estado sólido, podendo fornecer indicações da associação dos componentes da cortiça na parede celular.

1.1- Introdução

Os processos organosolv são métodos de deslenhificação e fraccionamento de materiais lenhocelulosicos que usam solventes ou misturas de solventes orgânicos, sendo o processo conduzido num reactor de alta pressão, a temperaturas da ordem de 140-200°C, na presença ou ausência de catalisador. São processos que têm sido desenvolvidos para a produção de pastas celulósicas, constituindo boa alternativa aos processos estabelecidos, já que permitem o fraccionamento completo e uso integral dos componentes da madeira ou outras fontes de biomassa vegetal. Nestes processos os solventes têm duas funções importantes: são responsáveis pelo desencadeamento de reacções de solvólise e pela solubilização da lenhina. Quando comparados com a água, os solventes orgânicos são mais selectivos, mais eficientes e promovem uma maior impregnação dos tecidos vegetais possibilitando em maior extensão a dissolução da lenhina [1-4]. Solventes orgânicos de diferente natureza (apróticos, próticos ou ácidos) são usados frequentemente como meio solvente. Solventes como a acetona, etanol, propanol, ácido acético, encontram-se na lista dos solventes mais utilizados nos processos organosolv [5].

O processo organosolv tem despertado um particular interesse nas duas últimas décadas [6-7], pois, quando comparado com outros processos de deslenhificação (Kraft, soda ou sulfito) o processo organosolv, para além de vantagens económicas, permite a recuperação de lenhinas e polissacarídeos em maiores quantidades, preservando em maior extensão as estruturas químicas destes constituintes vegetais [8].

O processo organosolv pode ser efectuado na ausência de catalisador (processo “auto-catalisado”), onde a libertação de ácido acético, proveniente da hidrólise dos grupos acetilo das hemicelluloses, fornece os protões necessários à hidrólise ácida da lenhina. No entanto, este processo é limitado pela fraca extensão da deslenhificação e, como alternativa, tem que se aplicar temperaturas muito elevadas. A adição dum catalisador é frequentemente usada para melhorar o rendimento da deslenhificação e diminuir a temperatura (e consequentemente a pressão) do processo. Assim, os processos organosolv podem ser divididos basicamente em dois grupos distintos, caracterizados pelo uso de catalisadores ácidos ou alcalinos. Nos processos organosolv ácidos são usados com maior frequência ácidos minerais, como o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico, ou ácidos orgânicos, como o

ácido acético, e ácidos de Lewis, como o cloreto férrico e os sais de metais alcalinos [9-11]. Nos processos organosolv alcalinos empregam-se geralmente agentes deslenhificantes, como o hidróxido de sódio, podendo também ser utilizadas aminas, entre outros catalisadores.

Para que se possa solubilizar a lenhina presente nas fibras vegetais é necessário promover a sua libertação através da quebra de ligações químicas entre as unidades de fenilpropano que formam a estrutura tridimensional deste componente. Nestes processos os catalisadores empregues são responsáveis essencialmente pela activação dos mecanismos de quebras das ligações éteres do tipo α -O-4 e β -O-4, que são as mais abundantes entre as referidas unidades fenilpropano.

Neste trabalho foi aplicado à cortiça o processo organosolv em meio etanol/água (proporções variáveis) recorrendo quer à catalise ácida (ácido acético ou ácido sulfúrico) quer à catalise alcalina (hidróxido de sódio ou trietilenodiamina). Pontualmente e em alternativa às misturas etanol/água testou-se o uso de uma mistura isopropilamina/água (50/50, v/v) sem catalisador.

1.2- Protocolo operativo

As amostras de cortiça sem extractáveis (extraídas como descrito na Parte II) foram secas até peso constante e submetidas ao processamento num reactor PARR 4842. O reactor usado tinha capacidade de 1 litro, preparado para altas pressões (até 130 bar) com agitação por hélice à qual foi adaptado um sistema de “cesto” móvel ligado à parte superior móvel do reactor (A) (figura III.A.1). Este sistema apresenta agitação interna por ligação do eixo interno (B) ao sistema fixo do reactor (C). Este sistema, por nós criado, evita problemas de adesão às paredes do reactor e promove a uniformidade do ataque químico à amostra pela solução reagente.

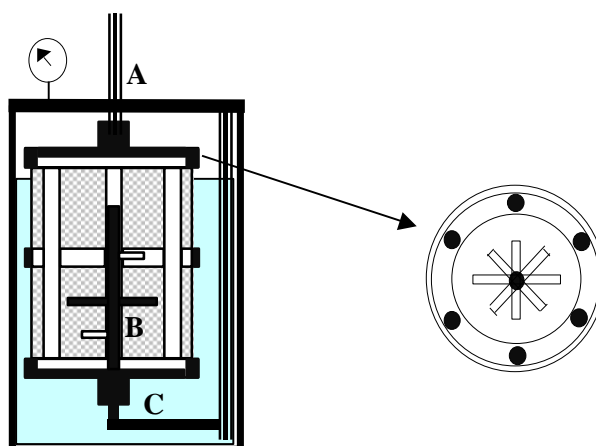


Figura III.A.1- Figura do “cesto” usado no reactor PARR 4842. A- Ligação ao sistema motor; B- Sistema de agitação interna; C- Ligação ao sistema fixo.

As condições de processamento usadas foram as seguintes:

- solvente:
 - etanol/água (v/v) : 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 80/20, 100/0
 - isopropilamina/água (v/v): 50/50
- razão solvente/cortiça (l/Kg): 20/1, 40/1
- catalisador:
 - hidróxido de sódio: 0.05, 0.1, 0.3, 0.5M
 - ácido acético: 0.1M
 - ácido sulfurico: 0.1M
 - trietilenodiamina: 0.1, 0.3M
- temperatura: 110, 120, 140, 160°C com $\pm 1^\circ\text{C}$ de oscilação
- tempo a temperatura constante: 1, 2, 3, 4 horas.
- tempo até atingir a temperatura constante: 30 minutos.

Após processamento, o vaso do reactor foi rapidamente arrefecido e a fracção sólida foi separada do licor negro (mistura constituída pelo solvente contendo o material dissolvido durante o processo) por filtração, e seguida de diversas lavagens com o solvente até total extracção do licor negro. A cortiça residual foi lavada sequencialmente com água, diclorometano e éter etílico.

Em algumas experiências realizou-se a quantificação na cortiça residual da suberina (por metanolise alcalina com metóxido de sódio em metanol), da lenhina (Klason) e dos polissacarídeos (análise dos monómeros por GC como acetatos de alditol) utilizando as metodologias descritas na Parte II.1.1.

Com o objectivo de separar os componentes extraídos da cortiça, o licor negro foi fraccionado de acordo com o esquema geral apresentado na figura III.A.2. A evaporação do solvente orgânico provocou a formação de um precipitado rico em lenhina nos processos ácidos, no entanto, na catalise básica procedeu-se à acidificação para precipitação da lenhina e protonação dos ácidos em solução. Após separação do resíduo sólido da fase aquosa, efectuou-se a extracção de ambas as fracções (sólida e aquosa), com clorofórmio de forma a extraír os componentes alifáticos dissolvidos. Após esta extracção, o resíduo sólido e a fracção aquosa foram ainda extraídos com éter etílico para remoção de fenois de baixo peso molecular e componentes neutros não extraídos pelo clorofórmio.

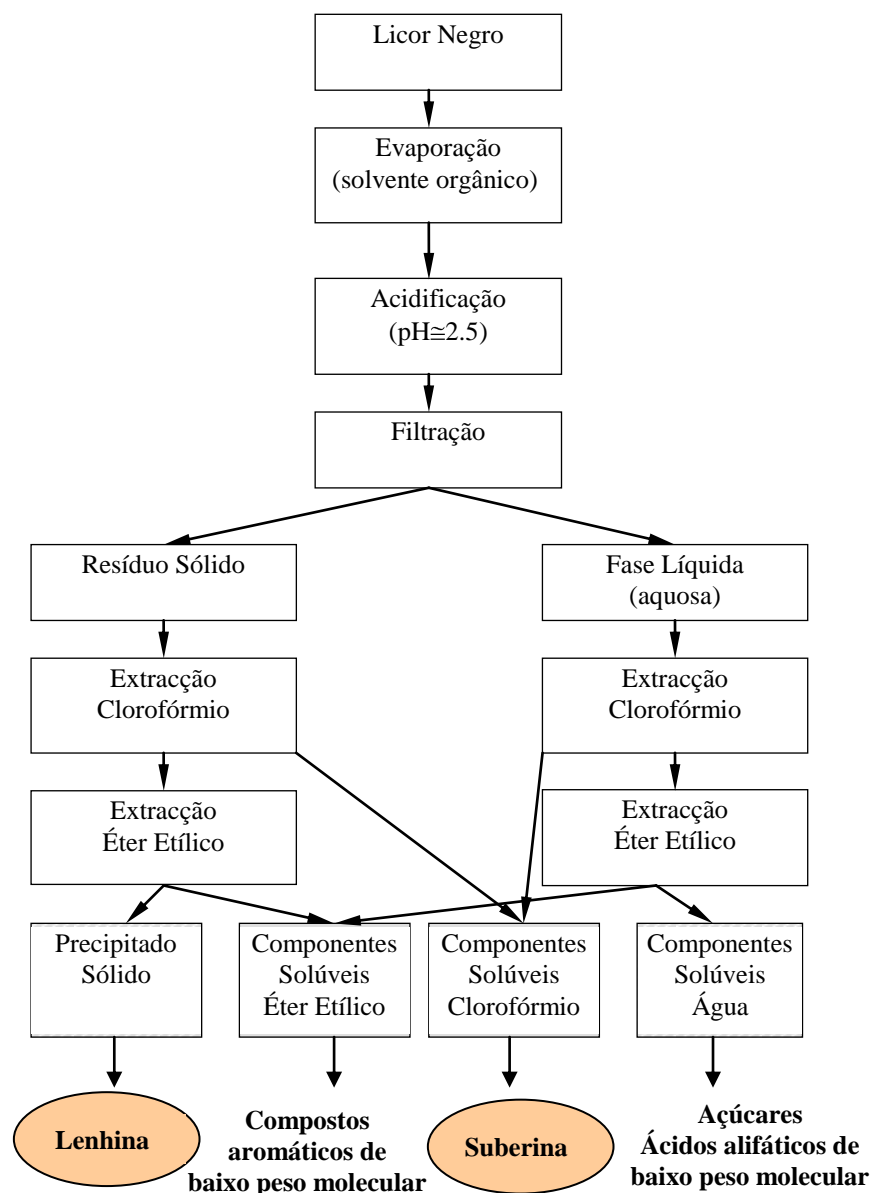


Figura III.A.2- Esquema do fraccionamento usado para a separação dos componentes da cortiça dissolvidos durante o processo organosolv.

Deste fraccionamento resultaram quatro fracções: (i) a fracção constituída pelo precipitado sólido rica em **lenhina**; (ii) a fracção dos componentes solúveis em clorofórmio rica em **suberina**; (iii) a fracção dos componentes solúveis em éter etílico constituída por uma mistura de fenois de baixo peso molecular e componentes neutros não extraídos por extracção com clorofórmio; e (iv) a fracção dos componentes solúveis em água, não extraídos por extracção com clorofórmio e éter etílico, constituída maioritariamente por **açúcares**, ácidos alifáticos de cadeia curta, provenientes essencialmente da degradação dos açúcares e sais provenientes dos catalisadores usados.

Nota: Os valores percentuais referentes ao processo organosolv, que irão ser apresentados, referem-se à cortiça sem extractáveis.

A percentagem de cortiça residual é definida por:
$$\frac{m(\text{cortiça após processamento})}{m(\text{cortiça inicial sem extractáveis})} * 100$$

O rendimento da extracção ou percentagem de cortiça dissolvida é definida por:

$$\frac{m(\text{cortiça inicial sem extractáveis}) - m(\text{cortiça após processamento})}{m(\text{cortiça inicial sem extractáveis})} * 100$$

As condições experimentais usadas na obtenção dos espectros de FTIR e RMN de ^{13}C do estado sólido são descritas no Anexo B. A atribuição das bandas nos espectros de FTIR e dos sinais de RMN de ^{13}C do estado sólido foram feitas com base em diversos trabalhos publicados e discutida anteriormente na Parte II deste trabalho.

2- FRACCIONAMENTO ORGANOSOLV EM MEIO ÁCIDO

2.1- Fraccionamento usando o ácido acético como catalisador

Como estudo prévio da extracção organosolv efectuou-se o processo, anteriormente apresentado, na ausência de catalisador e nas condições descritas na tabela II.A.1, usando como solvente uma mistura etanol/água 50/50 (v/v), obtendo-se uma extracção global de 14,7%. A separação dos componentes após o processo catalisado pelo ácido acético foi efectuada de acordo com o esquema descrito na figura III.A.2, não se efectuando no entanto, acidificação do licor negro.

A adição de 0,1M de ácido acético (AcOH) aumenta em 8,3% o rendimento da extracção por organosolv, comparativamente com o processo na ausência de catalisador (tabela III.A.1). O aumento do tempo para 12 horas aumentou somente em 4,2% a extracção da cortiça, enquanto a alteração da razão solvente/cortiça para 40/1 (l/kg) elevou em 3,3% a extracção.

Este baixo rendimento de extracção, quer na ausência de catalisador quer por adição do catalisador ácido, pode ser explicado pela resistência oferecida pela estrutura da cortiça ao ataque em meio ácido fraco (não quebrando as ligações na suberina que são maioritariamente tipo éster), sendo apenas 23,0% do material solubilizado durante as 4 horas de processamento ácido, mantendo desta

forma a sua estrutura celular, sendo as reacções limitadas aparentemente à superfície externa das partículas da cortiça.

Tabela III.A.1- Condições e resultados do processo organosolv na ausência de catalisador e usando o ácido acético (AcOH) como catalisador, numa mistura etanol/água 50/50 (v/v) como solvente.

	Catalisador	---	AcOH	AcOH	AcOH	AcOH
Condições	Concentração (M)	-	0,1	0,1	0,1	0,1
	Temperatura (°C)	160	160	160	160	160
	Tempo (h)	4	4	8	12	4
	Solvente/Cortiça (l/Kg)	20/1	20/1	20/1	20/1	40/1
Resultados	Material dissolvido (%)	14,7	23,0	25,6	27,2	24,7

A análise por FTIR (figura III.A.3) mostra que os espectros de FTIR da cortiça residual obtida após tratamento organosolv não catalisado (a) e catalisado (b) com 0,1M de ácido acético apresentam alterações ligeiras quando comparados com o espectro da cortiça livre de extractáveis sem tratamento (cortiça de entrada no reactor).

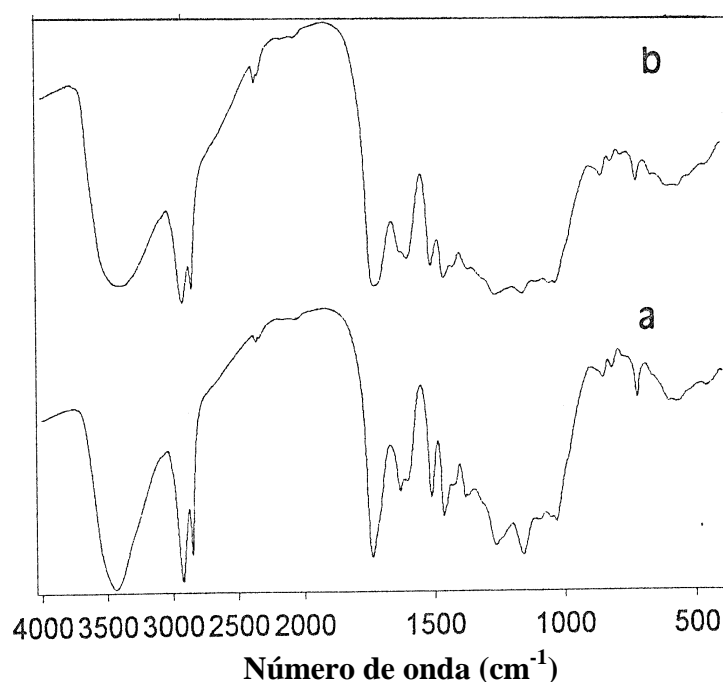


Figura III.A.3- Espectros de FTIR da cortiça residual do processo organosolv na ausência de catalisador (a) e na presença de ácido acético 0.1M (b), usando como solvente uma mistura etanol/água 50/50 (v/v), 4 horas de processo a 160°C e uma razão solvente/cortiça de 20/1 (l/Kg).

A análise por RMN de ^{13}C do estado sólido (figura III.A.4), mostrou, como por FTIR, que os espectros da cortiça de entrada no reactor e após tratamento organosolv sem catalisador e catalisado com ácido acético não apresentam diferenças significativas. Isto pode ser explicado pela complexidade dos espectros e pela baixa percentagem de extracção dos componentes que não provocam alterações significativas nos espectros.

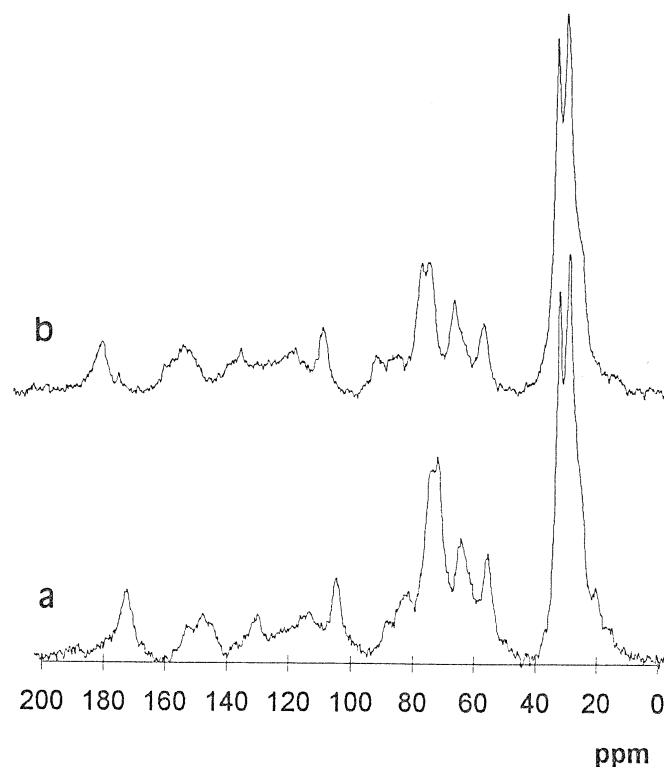


Figura III.A.4- Espectros de RMN de ^{13}C do estado sólido da cortiça residual do processo organosolv na ausência de catalisador (a) e na presença 0.1M em ácido acético (b), usando como solvente uma mistura etanol/água 50/50 (v/v), 4 horas de processo a 160°C e uma razão solvente/cortiça de 20/1 (l/Kg).

Relativamente às diferentes fracções extraídas, os resultados apresentados na tabela III.A.2 mostram que a maior fracção corresponde aos componentes solúveis em água, seguida da fracção dos componentes solúveis em éter etílico e finalmente a fracção constituída pelo precipitado sólido. De salientar que neste processo não se efectuou a extracção com clorofórmio, por conseguinte a fracção dos componentes solúveis em clorofórmio está incluída também na fracção correspondente aos componentes solúveis em água, embora seja de prever que uma parte dos componentes solúveis em clorofórmio tenham sido extraídos pelo éter etílico.

Resumindo: este fraccionamento, usando o ácido acético 0,1 M como catalisador, mostrou baixo grau de extracção originado pela resistência das ligações éster da suberina à hidrólise por ácidos fracos. Foram fraccionadas três fracções: (i) a fracção sólida constituída pela lenhina; (ii) a fracção dos componentes solúveis em água, na sua maioria açucares; (iii) a fracção dos componentes extraídos por éter etílico constituída por resíduos fenólicos de baixo peso molecular e por resíduos da suberina.

Devido à baixa percentagem de extracção dos componentes da cortiça, nomeadamente da suberina, este processo catalisado pelo ácido acético não foi explorado exaustivamente. No entanto o precipitado sólido de lenhina será caracterizado detalhadamente mais à frente (Parte III.C).

Tabela III.A.2- Resultados referentes às diferentes fracções provenientes do processo organosolv usando 0,1M de ácido acético como catalisador, uma mistura etanol/água 50/50 (v/v), 4 horas de processo a 160°C e uma razão solvente/cortiça de 20/1 (l/kg).

Fracção	%
Material dissolvido	23,0
Precipitado sólido	2,6
Componentes solúveis em éter	5,5
Componentes solúveis em água	10,8

2.2- Fraccionamento usando o ácido sulfúrico como catalisador

Com a finalidade de aumentar as percentagens de extracção da cortiça pelo processo organosolv estudou-se a aplicação dum ácido mineral forte, o ácido sulfúrico (0.1M), como catalisador. Observou-se uma extracção global de 76,0%, relativamente à cortiça sem extractáveis.

A análise por FTIR (figura III.A.5) mostra que a cortiça residual obtida se encontra bastante alterada, o que é confirmado pelo espectro de RMN de ^{13}C do estado sólido (figura III.A.6).

O espectro de FTIR apresenta uma forte banda a 3450 cm^{-1} , correspondente aos grupos OH. Os dois sinais intensos das ligações C-H alifáticas, presentes na cortiça antes do reactor, encontram-se bastante diminuídos (2926 e 2854 cm^{-1}) indicando extracção da suberina. A banda a 1744 cm^{-1} presente na cortiça inicial encontra-se agora a 1714 cm^{-1} com intensidade bastante diminuída, significando hidrólise dos grupos éster da cortiça e formação de grupos ácido. No entanto, apesar desta degradação da estrutura do poliéster da suberina, uma percentagem significativa dos componentes alifáticos da suberina fica retida no resíduo de cortiça como mostra o espectro. As bandas dos aromáticos a 1612 , 1515 , 1460 e 1266 cm^{-1} encontram-se ainda presentes com bastante intensidade levando-nos a concluir que a cortiça residual é especialmente rica em lenhina.

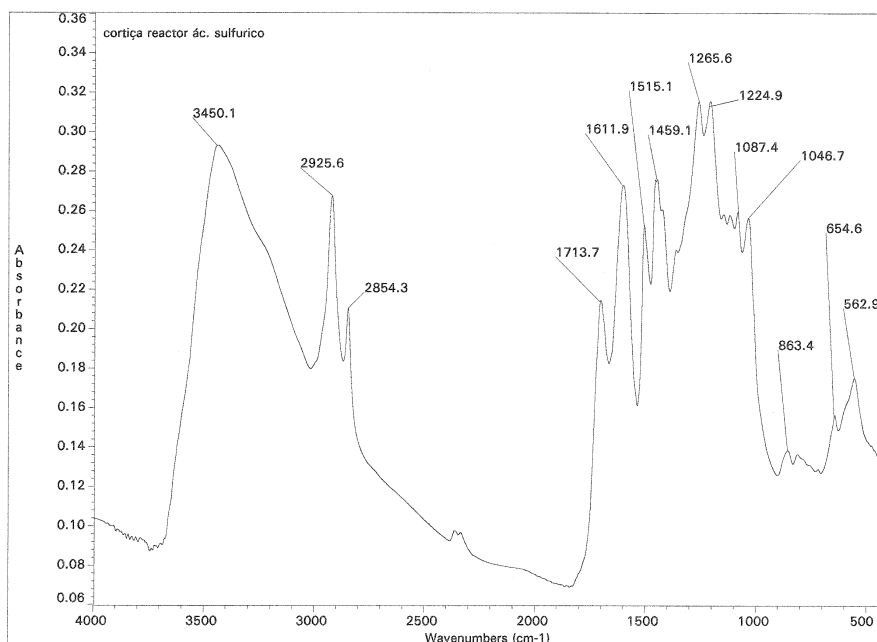


Figura III.A.5- Espectro de FTIR da cortiça residual do processo organosolv na presença de ácido sulfúrico 0,1M, usando como solvente uma mistura etanol/água 50/50 (v/v), 4 horas de processo a 160°C e uma razão solvente/cortiça de 20/1 (l/Kg).

O espectro de RMN de ^{13}C do estado sólido (figura III.A.6) da cortiça após reactor quando comparado com a cortiça inicial (apresentado e discutido anteriormente) mostra:

- uma diminuição significativa dos sinais dos CH_2 alifáticos a 30 e 33 ppm, resultado da extracção da suberina;

- o sinal a 55 ppm, correspondente aos metoxilos, continua presente no espectro enquanto os sinais a 64, 72 e 82 ppm desapareceram, indicando extracção dos polissacarídeos e presença de lenhina na cortiça residual, tal como mostrado pelo espectro de FTIR.

- diminuição do sinal a 172 ppm, correspondente aos grupos COO provenientes maioritariamente da suberina;

- a zona a 110-160 ppm, correspondente aos grupos aromáticos da lenhina, apresenta sinais relativamente intensos, em particular o sinal a 145 ppm reforçando a indicação da presença maioritariamente da lenhina neste resíduo.

Apesar deste processo, usando o ácido sulfúrico 0,1 M como catalisador, originar elevada percentagem de extracção, numa perspectiva de rentabilização a retenção na cortiça residual da lenhina e de parte da suberina não é vantajosa. Iniciou-se assim o estudo de processos organosolv catalisados

por bases onde as ligações éster da suberina são mais facilmente hidrolisáveis maximizando a extracção da suberina para posterior utilização como fonte de produtos químicos e valorização dos resíduos da indústria corticeira.

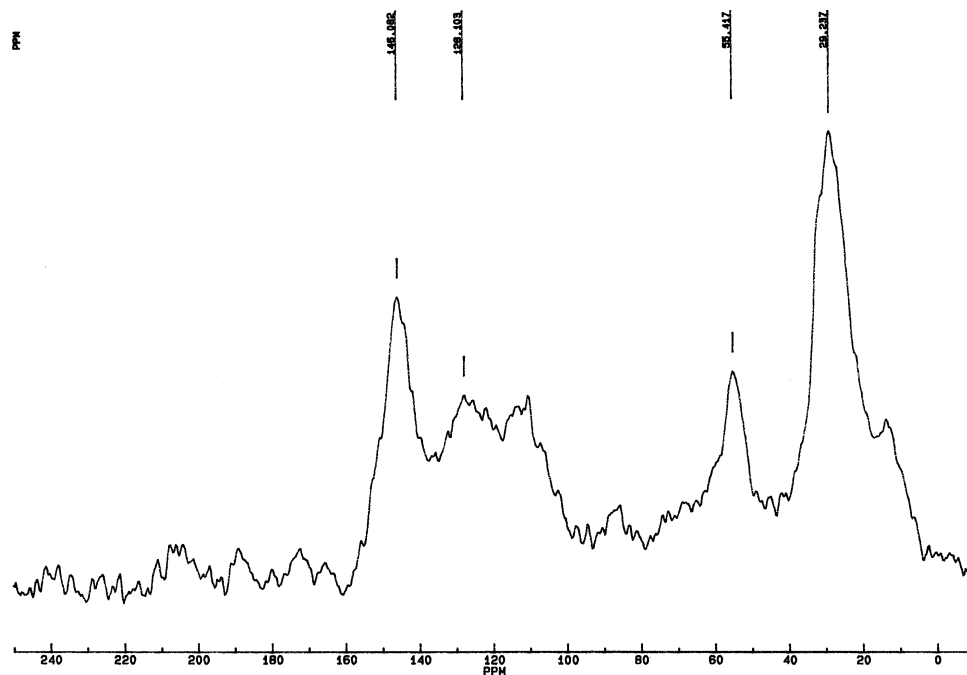


Figura III.A.6- Espectro de RMN de ^{13}C do estado sólido da cortiça residual do processo organosolv na presença de ácido sulfúrico 0,1M, usando como solvente uma mistura etanol/água 50/50 (v/v), 4 horas de processo a 160°C e uma razão solvente/cortiça de 20/1 (l/Kg).

3- FRACCIONAMENTO ORGANOSOLV EM MEIO BÁSICO

3.1- Fraccionamento usando aminas como solvente e catalisador

No seguimento do estudo anterior, onde foram usadas condições ácidas no fraccionamento organosolv, estudámos a aplicação de condições de tratamento básico onde as ligações éster da suberina são mais facilmente hidrolisáveis, maximizando desta forma a sua extracção para posterior utilização. Iniciamos o estudo usando como solvente uma mistura de isopropilamina/água (50/50, v/v). Obteve-se 85,2% de extracção dos componentes da cortiça. No entanto, este processo apresentou

vários problemas na filtração e lavagem da cortiça residual devido à elevada viscosidade e forte odor tóxico da isopropilamina, sendo um processo dificilmente implementado industrialmente para extracção da suberina. Por outro lado, não é de excluir a reacção da amina com os componentes da cortiça, o que complica ainda mais o fraccionamento. Por estes motivos este processo não foi estudado mais exaustivamente.

Alternativamente usou-se uma amina terciária - a trietilenodiamina (TED) - como catalisador em meio etanol/água (50/50, v/v), obtendo-se os resultados apresentados na tabela III.A.3.

Tabela III.A.3- Condições e resultados do processo organosolv com diferentes concentrações de TED, usando como solvente uma mistura etanol/água 50/50 (v/v).

	Catalisador	TED	TED
Condições	Concentração (M)	0,1	0,3
	Temperatura (°C)	160	160
	Tempo (h)	4	4
	Solvente/Cortiça (l/Kg)	40/1	40/1
Resultados	Material dissolvido (%)	23,6	46,1

A extracção dos componentes da cortiça foi de 23,6% para 0,1 M de TED aumentado para 46,1% quando a concentração do catalisador é triplicado. Este processo mostrou como desvantagem, para além das relativamente baixas extracções, a impossibilidade de recuperação da fracção aquosa contendo elevadas quantidades de catalisador.

3.2- Fraccionamento usando o NaOH como catalisador

Na continuação dos estudos anteriores, estudámos a aplicação duma base forte –NaOH- como catalisador do processo organosolv. Este catalisador apresenta a vantagem de ser fácil de adquirir e de baixo preço comercial.

Durante todo o estudo foi usado como solvente uma mistura etanol/água e o processo de fraccionamento dos constituintes, a partir do licor negro, usado foi o descrito na figura III.A.2. As fracções dos componentes solúveis em éter etílico e em água não são apresentadas, visto não se tratar de fracções puras e o nosso objectivo primário ser a obtenção da suberina e da lenhina em elevadas quantidades. Os valores obtidos para as fracções de suberina e lenhina serão comparados com os valores obtidos pela quantificação destes componentes na cortiça residual (componentes não extraídos)

como descrito no protocolo operativo (1.2). A fracção correspondente aos açúcares solubilizados durante o processo organosolv será assim calculado por diferença.

3.2.1- Efeito da adição do NaOH e da sua concentração

Neste estudo foi usado como solvente uma mistura etanol/água 50/50 (v/v) com diferentes concentrações de hidróxido de sódio usado como catalisador 0.05, 0.1, 0.3 e 0.5M. As restantes condições foram: (i) temperatura: 160°C; (ii) tempo a temperatura constante: 4 horas; (iii) razão solvente/cortiça: 40/1 (l/Kg).

A tabela III.A.4 e a figura III.A.7 mostram os resultados obtidos na extracção organosolv da cortiça na presença de diferentes concentrações de NaOH. Estes resultados mostram claramente que o tratamento da cortiça por organosolv, usando condições alcalinas, é bastante eficiente no que diz respeito ao grau de dissolução dos componentes da cortiça, devido às ligações éster da suberina serem facilmente hidrolisáveis deixando que a solução reactiva difunda e extraia com maior facilidade os restantes componentes da cortiça. O tratamento organosolv, na ausência de catalisador, dissolveu apenas 14,7% do total da cortiça. Nestas condições (próximo da neutralidade) a suberina é dificilmente atacada e a estrutura das células da parede limita a difusão dos reagentes.

Tabela III.A.4- Resultados referentes à extracção organosolv usando diferentes concentrações de NaOH como catalisador. Foi usado como solvente uma mistura etanol/água (50/50, v/v), a 160°C durante 4 horas de processamento e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Concentração NaOH	% Material dissolvido	% Componentes solúveis CHCl ₃	% Precipitado sólido
0,05	42,6	16,7	7,3
0,1	76,3	33,2	14,0
0,3	85,0	40,1	16,8
0,5	84,4	45,6	16,7

O aumento da concentração de hidróxido de sódio de 0 para 0,5M originou um aumento na quantidade de material dissolvido de 14,7 para 84,4% (figura III.A.7). Este aumento é mais significativo no intervalo de baixas concentrações, pois para concentrações maiores que 0,1M, o aumento da quantidade de material dissolvido é bastante menos acentuado.

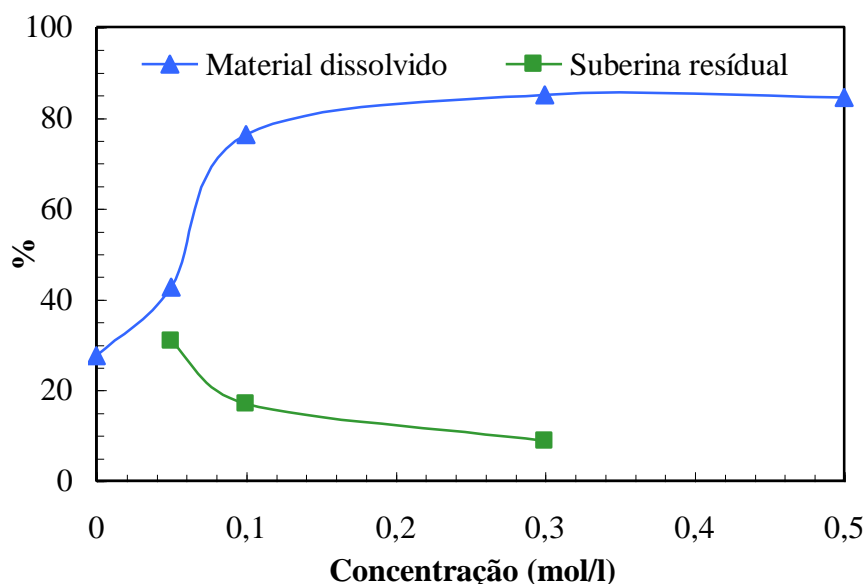


Figura III.A.7- Variação da percentagem de material dissolvido e de suberina na cortiça residual, após processo organosolv com diferentes concentrações de catalisador, numa mistura étanol/água (50/50, v/v), a 160°C durante 4 horas de processamento e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

O espectro de FTIR da cortiça residual (figura III.A.8) obtida por tratamento com NaOH, em diferentes concentrações, mostra diferenças significativas quando comparado com o espectro do processo não catalisado:

- a banda a 1745 cm^{-1} , correspondente aos grupos éster da suberina, diminui significativamente pela adição de NaOH 0,05M. Pela adição de 0,1M tornou-se um pequeno ombro e desaparece completamente para a concentração de 0,3M. Estes resultados indicam a hidrólise das ligações éster da suberina e a sua extracção, que é confirmada pelo aumento da percentagem de componentes solúveis em clorofórmio durante o fraccionamento (tabela III.A.4) e pelos resultados de quantificação da suberina na cortiça residual (figura III.A.7).

- as bandas intensas a 2937 e 2850 cm^{-1} , correspondentes às ligações C-H alifáticas, diminuem de intensidade. No entanto, estas bandas permanecem visíveis mesmo para condições extremamente alcalinas (0,5M), significando que no resíduo (15,6%) ainda permanece uma porção da fracção alifática.

- a alteração da intensidade das bandas a 1105 , 1050 , 1270 e 1264 cm^{-1} indica extracção da lenhina e dos polissacarídeos.

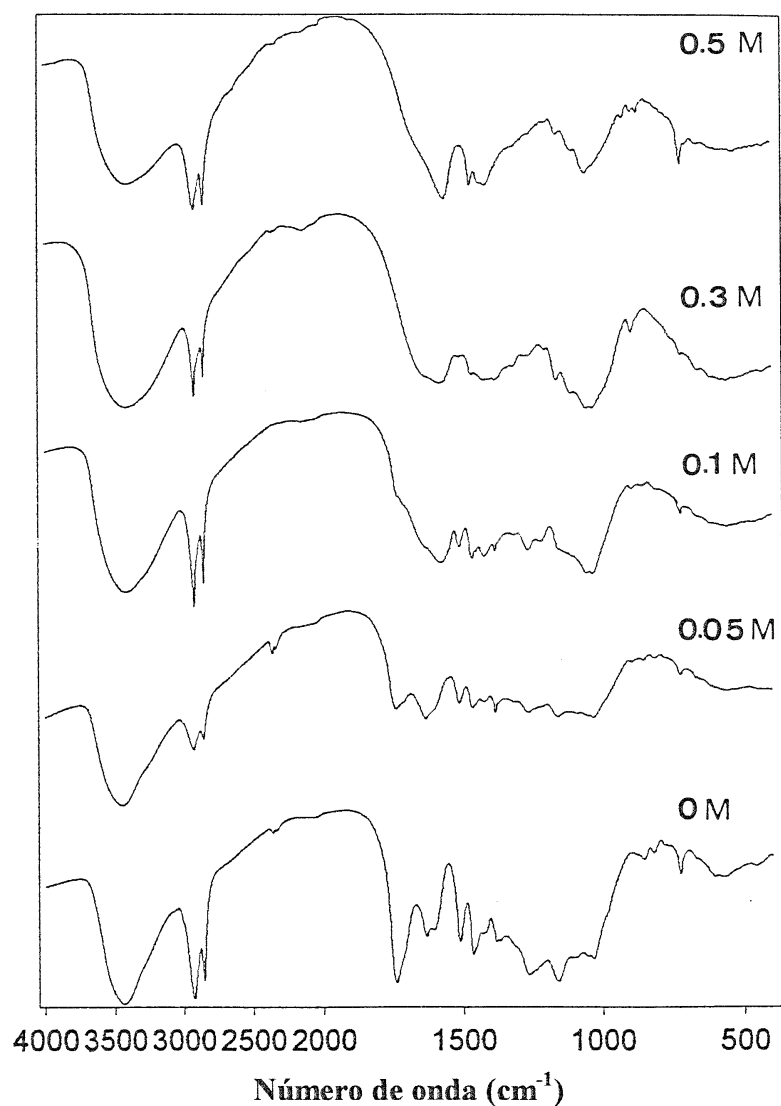


Figura III.A.8- Espectros de FTIR da cortiça residual do processo organosolv para diferentes concentrações de hidróxido de sódio, numa mistura etanol/água (50/50, v/v), a 160°C durante 4 horas de processamento e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Estas observações são confirmadas pelos espectros de RMN de ^{13}C do estado sólido (figura III.A.9) da cortiça após tratamento com concentrações de NaOH crescentes, que mostram:

- uma diminuição clara do sinal a 30 ppm atribuída à extracção da suberina. A concentração do catalisador em função da razão das intensidades dos sinais a 33 e 30 ppm (figura III.A.10) curiosamente originou um comportamento linear. Estes resultados parecem indicar que a concentração do NaOH, nestas condições de processamento, é um factor determinante para a extracção dos diferentes tipos de cadeias alifática da suberina, havendo claramente uma fracção de suberina mais susceptível ao ataque alcalino.

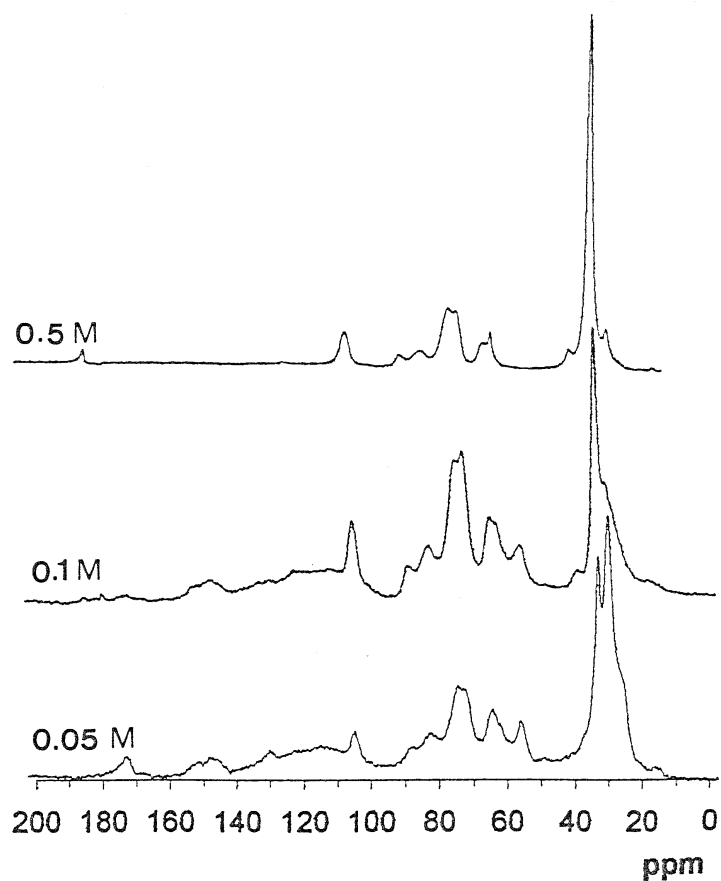


Figura III.A.9- Espectros de RMN ^{13}C da cortiça residual do processo organosolv para diferentes concentrações de hidróxido de sódio, numa mistura étanol/água (50/50, v/v), a 160°C durante 4 horas de processamento e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

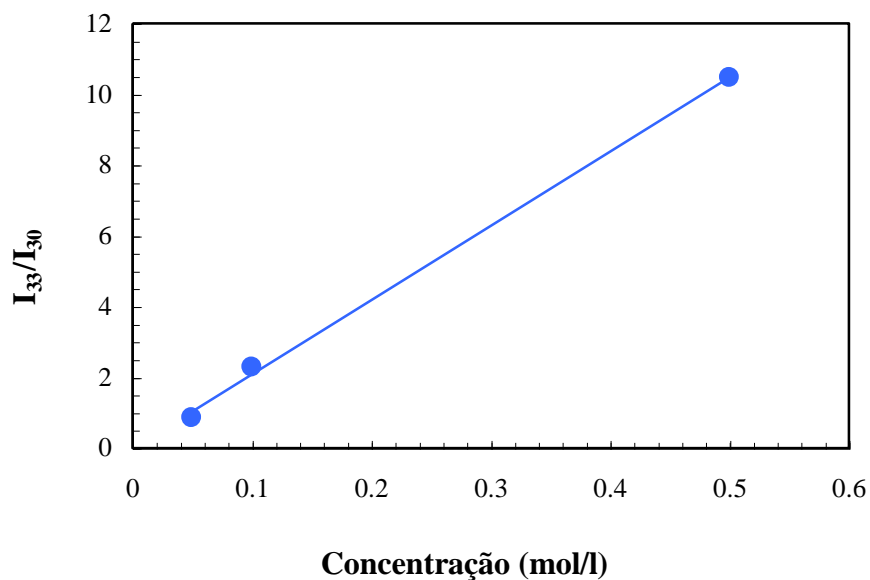


Figura III.A.10- Representação gráfica da razão das intensidades dos picos a 33 e 30 ppm (I_{33}/I_{30}) em função da concentração de NaOH usada no processo organosolv.

- o sinal atribuído aos grupos COO a 170 ppm desaparece do espectro de RMN da cortiça após tratamento com NaOH 0,1M. Este sinal sofre alteração idêntica ao sinal a 30 ppm, correspondente aos CH₂ mais móveis, indicando a extracção conjunta destes dois grupos. Estes resultados sugerem que o sinal a 30 ppm estará associado a uma fracção de suberina mais móvel envolvida em ligações éster. Estas observações estão de acordo com os trabalhos de Gil e outros [12] e Carriço [13];

- a permanência dos sinais a 64, 72, 82 e 105 ppm, atribuídos principalmente aos polissacarídeos, bem como a permanência do sinal a 33 ppm, para condições fortemente alcalinas (0,5M), indicam que o resíduo é essencialmente rico em polissacarídeos possivelmente ligados aos alifáticos (33 ppm) ainda presentes no resíduo;

- a permanência do sinal a 33 ppm, mesmo para condições fortemente alcalinas de extracção (NaOH 0,5 M), em conjunto com o desaparecimento dos sinais correspondentes às ligações éster (170 ppm) sugerem que o sinal a 33 ppm é proveniente dos grupos CH₂ próximos de ligações possivelmente do tipo éter, mais resistentes ao ataque alcalino, que ligam a suberina à matriz lenhocelulósica, nomeadamente aos polissacarídeos. Estas sugestões estão de acordo com os estudos realizados por Gil e outros [12] onde constatam que os grupos metileno que originam o sinal a 33 ppm estão ligados a grupos tipo CH₂-O- quer da lenhina, quer dos polissacarídeos. Uma outra possibilidade poderá ser a suberina associada aos CH₂ menos móveis, a 33 ppm, se encontrarem em partes da parede celular de mais difícil acesso ao ataque químico, sendo assim mais resistentes;

- o sinal a 56 ppm, atribuído principalmente ao OCH₃ da lenhina, é diminuído após a adição de 0,1M, desaparecendo quando se aumenta a concentração, o que indica extracção completa da lenhina para 0,5M;

A amostra obtida com o NaOH 0.5M pela sua particularidade, já que é um resíduo composto essencialmente por suberina e polissacarídeos, poderá fornecer mais informações sobre a ligação da suberina aos outros componentes da parede celular em particular aos polissacarídeos, estando por este motivo em curso outros estudos de dinâmica molecular por RMN de sólidos.

3.2.2- Efeito da variação da proporção etanol/água

Após o estudo do efeito do aumento da concentração do catalisador básico, estudou-se a variação da razão etanol/água (0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 80/20 e 100/0), utilizando como catalisador NaOH 0,1M e mantendo as restantes condições.

Este estudo mostrou que a extracção dos componentes da cortiça é alterada com a composição do meio, como é apresentado na tabela III.A.5 e na figura III.A.11. O rendimento da extracção (ou material dissolvido) variou entre 39,4% e 76,3%, tendo um máximo para uma composição de 50/50

(v/v) em etanol/água. No entanto este máximo não corresponde ao máximo de extração da suberina (contida na fracção dos componentes solúveis em CHCl_3) mas sim à soma da extração de todos os componentes, coincidindo com o máximo da extração da lenhina (precipitado sólido) e dos polissacarídeos (calculados a partir dos componentes presentes na cortiça após processamento organosolv, discutidos mais à frente).

Tabela III.A.5- Resultados da extração e fraccionamento organosolv para diferentes composições do solvente, durante 4 horas de processamento a 160°C , 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Solvente Etanol/água	% Material dissolvido	% Componentes solúveis CHCl_3	% Precipitado sólido
0/100	39.4	1,7	11,1
20/80	39.9	13,0	11,7
40/60	43.6	15,0	11,8
50/50	76.3	33,2	14,0
80/20	72.0	53,8	9,5
100/0	69.9	54,4	7,3

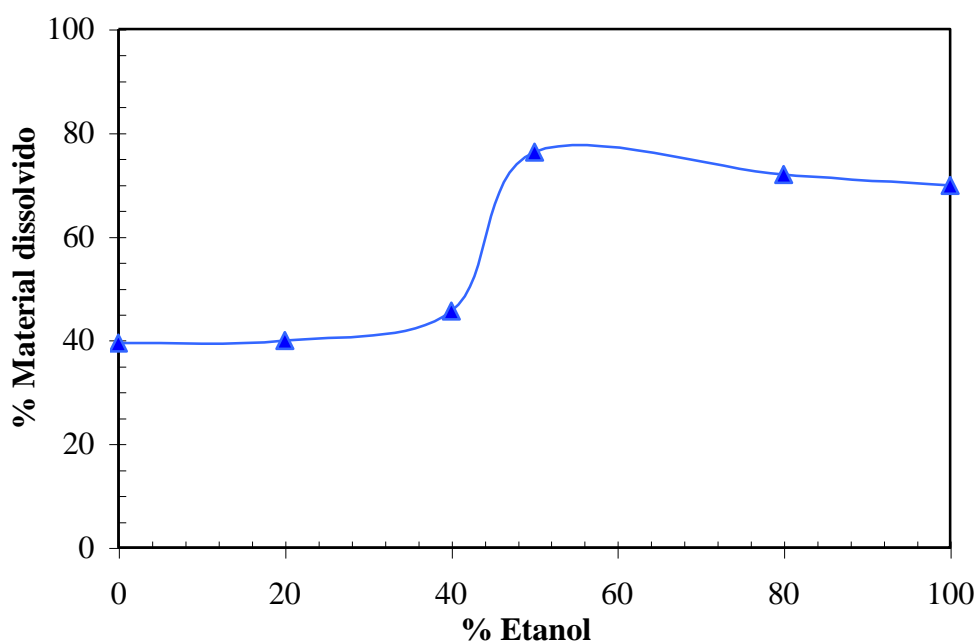


Figura III.A.11- Variação da percentagem de material dissolvido no processo organosolv para diferentes razões etanol/água, a 160°C durante 4 horas de processamento, 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Os espectros de FTIR da cortiça após tratamento organosolv com diferentes razões etanol/água (figura III.A.12), mostram:

- um decréscimo bastante acentuado das bandas correspondentes às ligações C-H alifáticas, a 2937 e 2850 cm^{-1} , quando a razão é alterada para 80/20 e 100/0, significando a extracção significativa dos alifáticos da cortiça para estas proporções de etanol/água;

- que a banda a 1740 cm^{-1} decresce com o aumento da percentagem de etanol como solvente. A 50/50 apresenta-se como um leve ombro, no entanto para quantidades superiores (80 e 100% em etanol) desaparece apoiando a observação anterior da extracção da suberina. A extracção progressiva da componente alifática da cortiça é confirmada pelo aumento da percentagem dos componentes solúveis em CHCl_3 (tabela III.A.5) com o aumento da quantidade de etanol;

- a alteração das bandas na região $1267\text{-}1164\text{ cm}^{-1}$ e na região $1107\text{-}1032\text{ cm}^{-1}$, indicando extracção da lenhina e dos polissacarídeos, que varia com a proporção etanol/água.

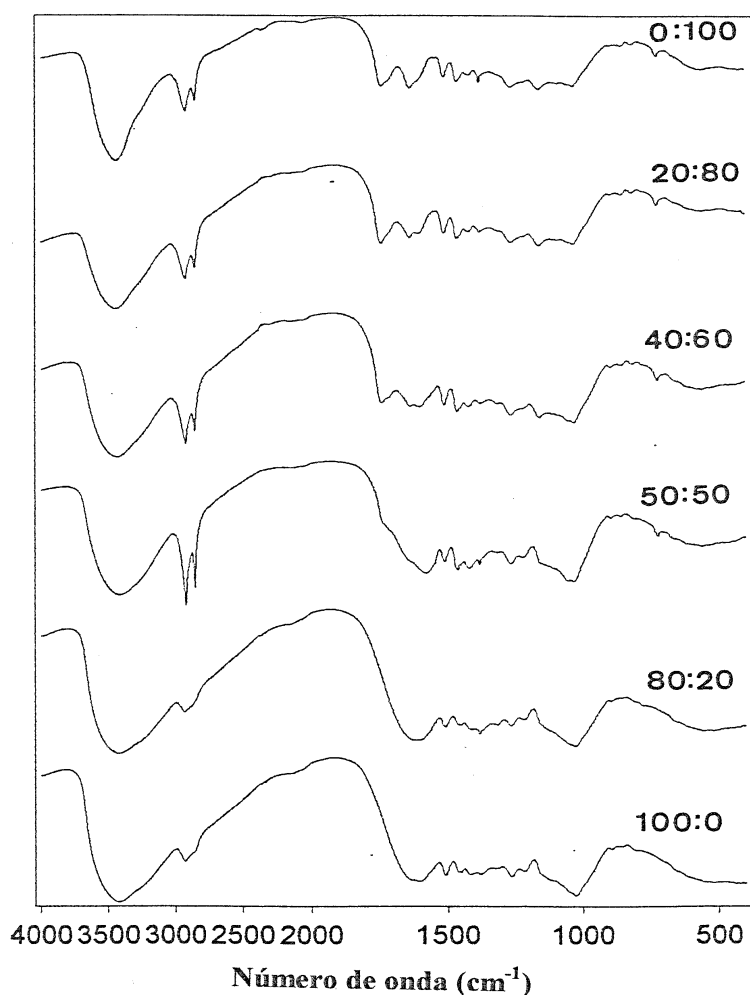


Figura III.A.12- Espectros de FTIR da cortiça residual do processo organosolv para diferentes razões etanol/água, a 160°C durante 4 horas de processamento, 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Os espectros de RMN de ^{13}C dos resíduos da cortiça após processamento (figura III.A.13) mostram diferenças significativas relativamente à cortiça de entrada no reactor:

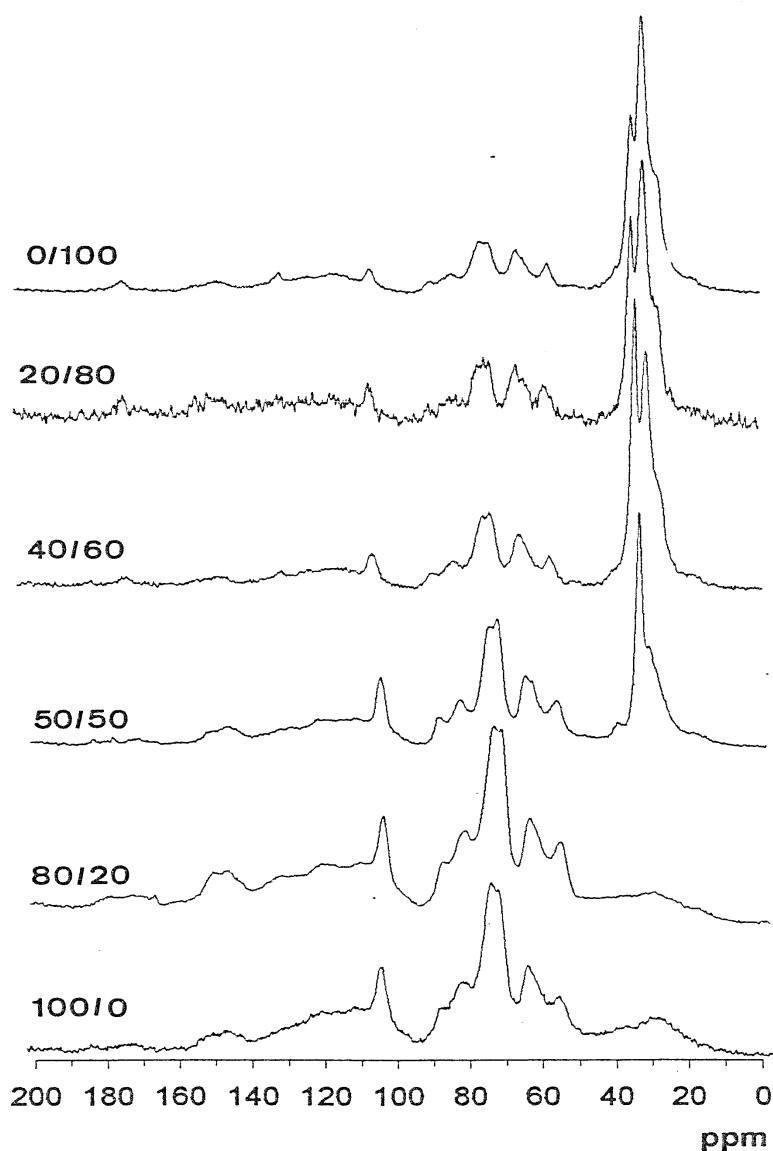


Figura III.A.13- Espectros de RMN de ^{13}C da cortiça residual do processo organosolv para diferentes razões etanol/água, a 160°C durante 4 horas de processamento, 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

- quando o solvente é 100% água os sinais correspondentes aos polissacarídeos e lenhina sofrem uma ligeira diminuição sugerindo maior extracção destes componentes. Nestas condições o sinal a 33 ppm, que foi anteriormente atribuído a ligações à matriz lenhocelulósica provavelmente pelos polissacarídeos, é também ligeiramente diminuído;

- quando a quantidade de etanol foi aumentada, o sinal dos metoxilos a 56 ppm, o intervalo 72-75 ppm da lenhina e a região correspondente aos polissacarídeos (64, 82 e 105 ppm), sofreram

alterações indicando extracção da lenhina e dos polissacarídeos. Também o sinal a 30 ppm, atribuído anteriormente aos alifáticos mais móveis das cadeias contendo os grupos éster, sofre alteração, diminuindo gradualmente e torna-se um pequeno ombro para uma razão 50/50, enquanto o sinal a 33 ppm se mantém intenso só sendo diminuído quando o solvente é constituído por 80 e 100% de etanol, mostrando claramente a natureza diferente destes dois sinais. Estas observações mostram que os CH₂, correspondentes ao sinal a 33 ppm resistente às fortes condições alcalinas, são extraídos para elevadas quantidades de solvente orgânico (80 e 100% em etanol). Estes resultados, em conjunto com os resultados obtidos para o estudo das diferentes concentrações de NaOH, sugerem que a extracção total da suberina por parte de misturas ricas em etanol é possivelmente devido (i) a uma maior afinidade/solubilidade da suberina no etanol do que na água e/ou (ii) maior actividade da base em meio orgânico. Explicam-se desta forma as diferenças observadas entre o processo organosolv e o método de referencia por metanólise alcalina com metóxido de sódio que extrai totalmente os componentes alifáticos [12].

A razão I_{33}/I_{30} (figura III.A.14) mostra um aumento quando se aumenta a percentagem de etanol, sendo bastante significativo quando o etanol é aumentado de 40 para 50%. Estes resultados indicam que a fracção alifática mais móvel (30 ppm) é preferencialmente extraída para maiores percentagens de etanol.

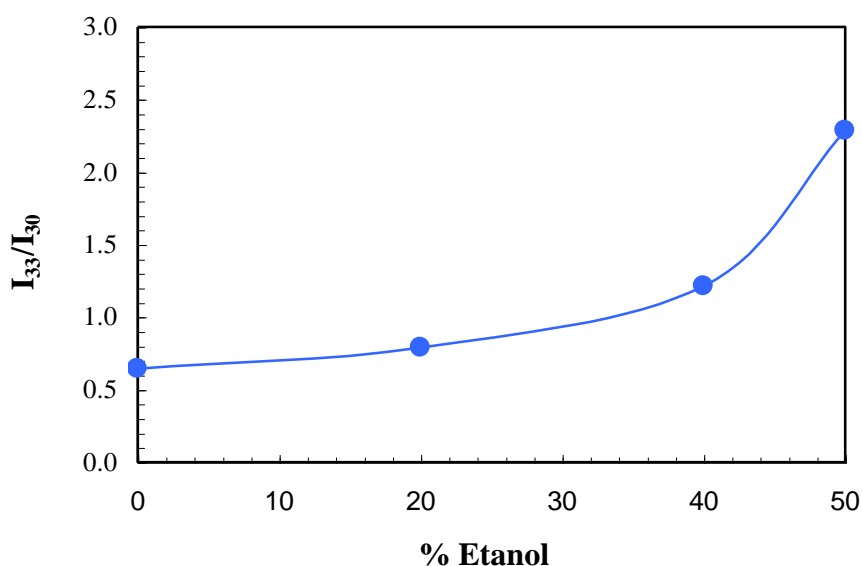


Figura III.A.14- Representação gráfica da razão das intensidades dos picos a 33 e 30 ppm (I_{33}/I_{30}) em função da percentagem de etanol usada no processo organosolv, a 160°C durante 4 horas de processamento, 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Pela observações destes espectros (figura III.A.13) concluí-se que o aumento da proporção do etanol é acompanhado por um aumento da extracção global da suberina. O aumento da percentagem dos componentes extraídos por clorofórmio (tabela III.A.5) e a quantificação da suberina no resíduo da cortiça após reactor (tabela III.A.6) confirmam estas observações.

Tabela III.A.6- Resultados da quantificação dos componentes da cortiça não extraídos pelo processo organosolv com diferentes composições do solvente.

Etanol/água	% Suberina	% Lenhina	% Polissacarídeos
0/100	35,5	12,5	11,2
20/80	33,6	13,8	10,9
40/60	30,0	14,5	10,2
50/50	16,9	2,3	1,9
80/20	0,9	15,3	10,1
100/0	0	15,7	13,6

A tabela III.A.7 apresenta os resultados das quantificações da suberina pelo método referência (métoxido de sódio), da lenhina de Klason e dos polissacarídeos, como descrito na Parte II.1, na cortiça após tratamento organosolv com diferentes composições do solvente. Estes valores quando comparados com a composição global da cortiça inicial (44,7% suberina; 17,9% lenhina; 16,3% polissacarídeos) permitem calcular a percentagem de componentes dissolvidos no processo organosolv realizado. Na figura III.A.15 representa-se a percentagem dos componentes extraídos pelo processo organosolv com base na quantificação dos componentes restantes no resíduo após extracção (tabela III.A.6).

Estes resultados confirmam as conclusões retiradas por FTIR e RMN de ^{13}C do estado sólido:

- o aumento da percentagem de etanol aumenta a extracção da suberina;
- a diminuição da extracção da lenhina com o aumento da percentagem de etanol até 40%, apresenta um aumento brusco de extracção (87% da lenhina total) para a razão 50/50, diminuindo posteriormente com o aumento da percentagem de etanol;
- a extracção dos polissacarídeos aumenta ligeiramente com o aumento da percentagem de etanol, sofrendo um grande aumento para 50/50 onde 88% deste constituinte foi extraído. Quando a razão aumenta para 80/20 e 100/0 a percentagem de polissacarídeos extraídos diminui bruscamente.

Assim, a extracção da suberina é máxima para uma composição de solvente 100% em etanol enquanto a extracção da lenhina e dos polissacarídeos é máxima para uma composição 50/50 em etanol/água, devido às diferentes afinidades dos componentes para os dois solventes (etanol e água).

Em conclusão: a selectividade do processo para a remoção dos três componentes maioritários da cortiça, pode ser controlada variando as proporções etanol/água.

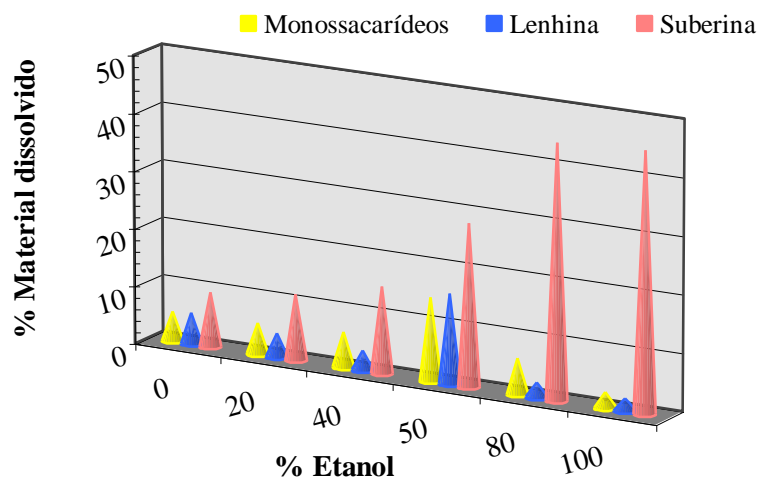


Figura III.A.15- Representação gráfica da percentagem dos componentes extraídos pelo processo organosolv, com base na quantificação dos componentes restantes no resíduo após extracção, para diferentes razões etanol/água, a 160°C durante 4 horas de processamento, 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

3.2.3- Efeito do tempo de processamento

Nesta parte do trabalho estudou-se o efeito do tempo de processamento sobre a extracção dos componentes da cortiça. As condições foram: (i) razão etanol/água: 50/50 (v/v); (ii) catalisador: NaOH 0,1M; (iii) razão solvente/cortiça: 40/1 (l/Kg); (iv) temperatura: 160°C; (v) tempo a temperatura constante: 1, 2, 3 e 4 horas.

A variação do rendimento de extracção da cortiça com o tempo de processamento mostra um aumento de 35%, quando se passa de 1 hora para 4 horas de processamento (tabela III.A.7). No entanto, esse aumento é mais significativo quando se passa de 3 para 4 horas de processo.

Tabela III.A.7- Resultados da extracção organosolv para diferentes tempos de processamento a 160°C, numa mistura étanol/água (50/50, v/v), 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Tempo (h)	% Material dissolvido	% Componentes solúveis CHCl ₃	% Precipitado sólido
1	35,4	9,7	5,7
2	37,3	10,3	7,2
3	46,3	13,6	9,5
4	76,3	33,2	14,0

As figuras III.A.16 e 17 mostram os espectros de FTIR e RMN de ^{13}C do estado sólido, respectivamente, da cortiça residual para diferentes tempos do processo organosolv.

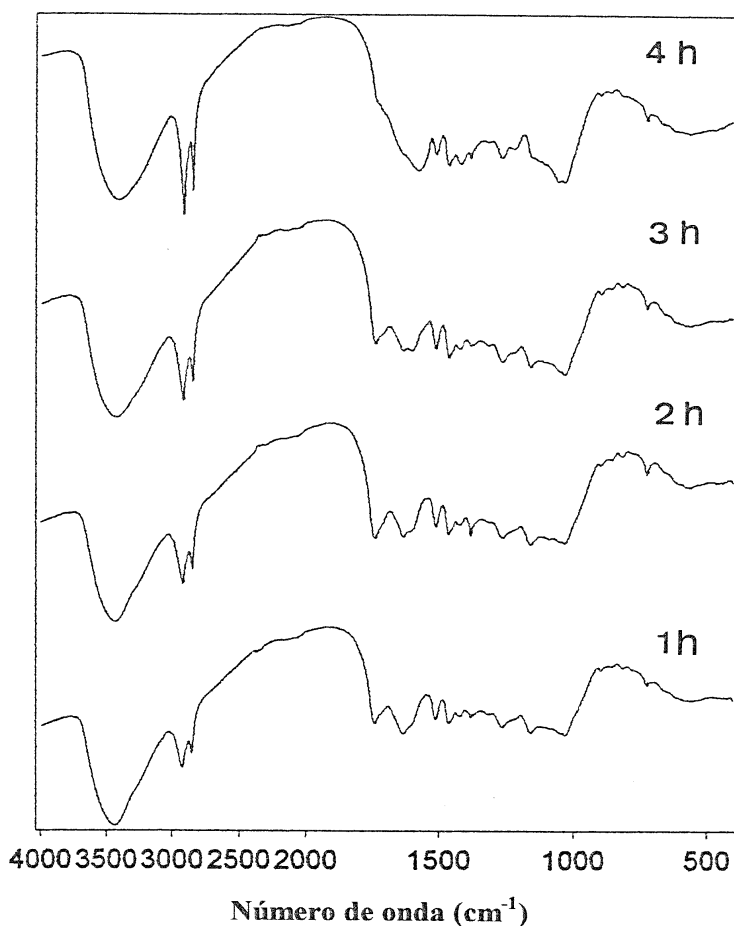


Figura III.A.16- Espectros de FTIR da cortiça residual do processo organosolv para diferentes tempos de processamento a 160°C , numa mistura étanol/água (50/50, v/v), 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Da análise dos espectros de FTIR (figura III.A.16) verificam-se pequenas alterações para 1, 2 e 3 horas de processamento. No entanto, para 4 horas a cortiça residual apresenta um decréscimo na banda a 1745 cm^{-1} , que passa a ser um leve ombro no espectro, indicando maior extracção da suberina. A alteração na região $1107\text{-}1032\text{ cm}^{-1}$ e na região $1267\text{-}1164\text{ cm}^{-1}$ significa um aumento da extracção da lenhina e dos polissacarídeos com o aumento do tempo de processo organosolv.

A análise por RMN de ^{13}C (figura III.A.17) mostra alterações significativas no sinal a 30 ppm e a 170 ppm quando o tempo de processamento é alterado de 2 para 4 horas. O desaparecimento conjunto destes sinais novamente observado indica a extracção selectiva da fracção alifática associada às ligações éster. De novo se verifica a maior resistência à extracção de uma fracção alifática da

suberina (33 ppm), provavelmente ligada aos polissacarídeos por ligações mais resistentes à hidrólise alcalina que as ligações éster, como observado anteriormente quando foi estudado o efeito da concentração do catalisador.

Resumindo: as alterações devidas ao efeito do tempo de processamento são sentidas mais significativamente quando o tempo é alterado para 4 horas de processamento.

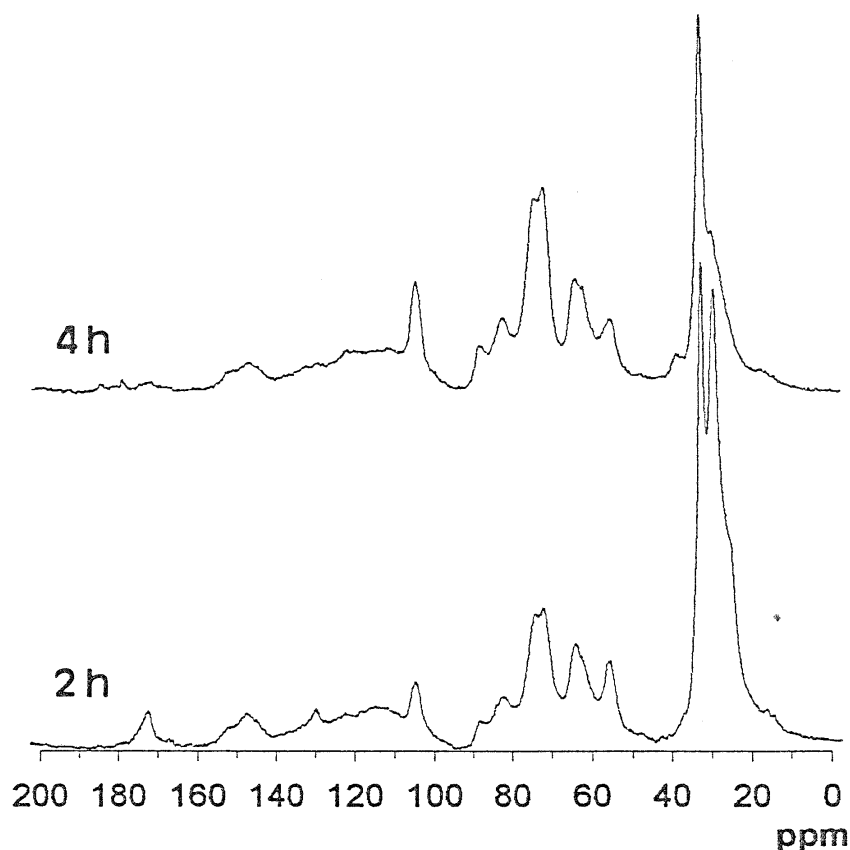


Figura III.A.17- Espectros de RMN de ^{13}C da cortiça residual do processo organosolv para diferentes tempos de processamento a 160°C , numa mistura etanol/água (50/50, v/v), 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

3.2.4- Efeito da temperatura de processamento

O estudo do efeito da temperatura foi efectuado usando o NaOH de concentração 0,1M, tempo a temperatura constante de 4 horas, razão etanol/água de 50/50 (v/v), razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg) e temperaturas de 110, 120, 140 e 160°C .

A figura III.A.18 e a tabela III.A.8 mostram a influência da temperatura no rendimento da cortiça dissolvida. O aumento da temperatura de 110°C para 160°C aumenta linearmente a extracção global de 30,1% para 76,3%.

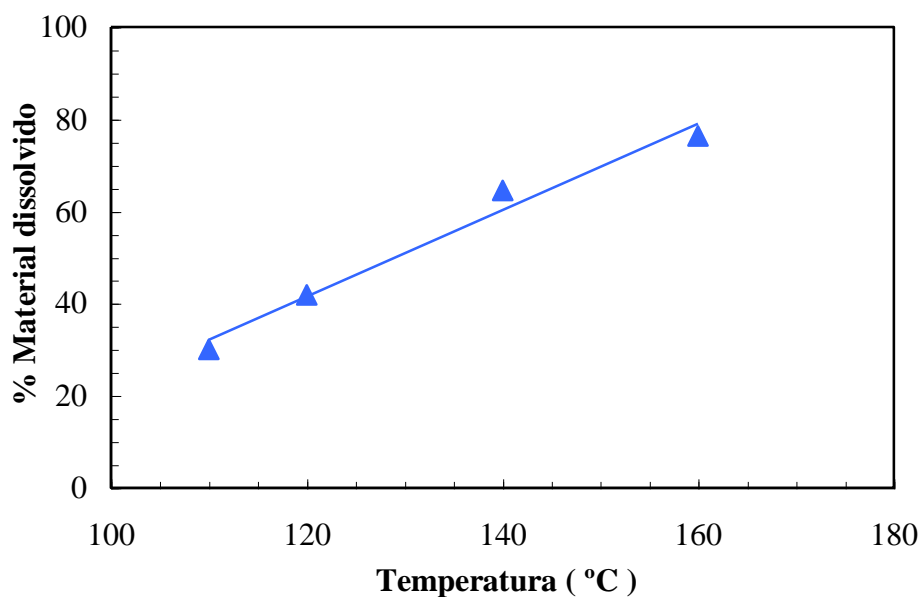


Figura III.A.18- Variação da percentagem de material dissolvido no processo organosolv para diferentes temperaturas de processamento durante 4 horas, numa mistura etanol/água (50/50, v/v), 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Tabela III.A.8- Resultados da extracção organosolv para diferentes temperaturas de processamento durante 4 horas, numa mistura étanol/água (50/50, v/v), 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

Temperatura (°C)	% Material dissolvido	% Componentes solúveis CHCl ₃	% Precipitado sólido
110	30,1	18,8	8,0
120	41,9	22,2	10,5
140	64,6	36,3	13,4
160	76,3	33,2	14,0

Pela observação dos espectros de FTIR (figura III.A.19) e de RMN de ¹³C (figura III.A.20) é clara a dependência do grau de extracção da suberina com a temperatura pelo decréscimo da banda a 1745 cm⁻¹ e pelos sinais 30 e 33 ppm, respectivamente.

O estudo da razão das intensidades I₃₃/I₃₀ (figura III.A.21) mostra para temperaturas menores uma maior extracção da fracção de suberina associada aos metilenos mais móveis a 30 ppm proporcionalmente à suberina associada aos metilenos a 33 ppm. De salientar que novamente a diminuição da intensidade a 30 ppm é acompanhada pelo decréscimo da intensidade do sinal a 170

ppm. Isto reforça as observações anteriores, da possível associação entre os alifáticos a 30 ppm e os grupos éster com sinal a 170 ppm.

Observando as regiões nos espectros de FTIR e de RMN de ^{13}C correspondentes à lenhina e aos polissacarídeos, pode-se concluir que o aumento da temperatura favorece o aumento da extracção destes componentes.

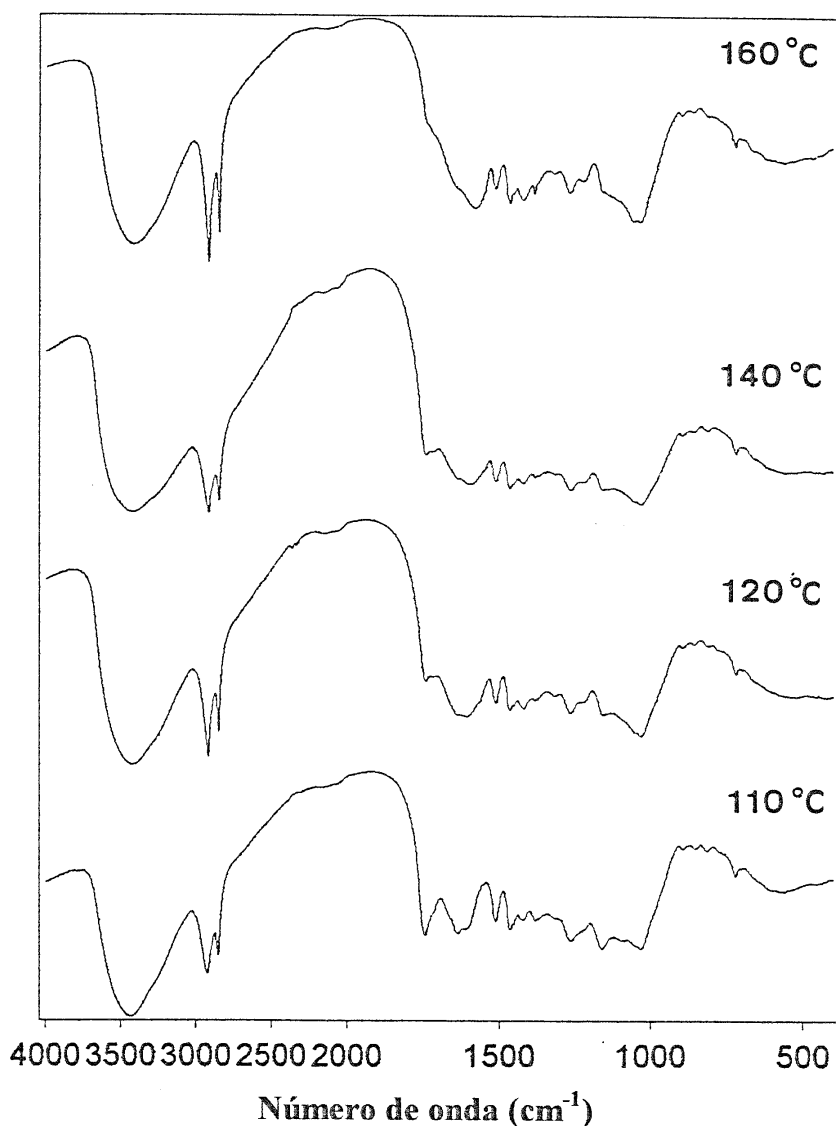


Figura III.A.19- Espectros de FTIR da cortiça residual do processo organosolv para diferentes temperaturas de processamento durante 4 horas, numa mistura etanol/água (50/50, v/v), 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

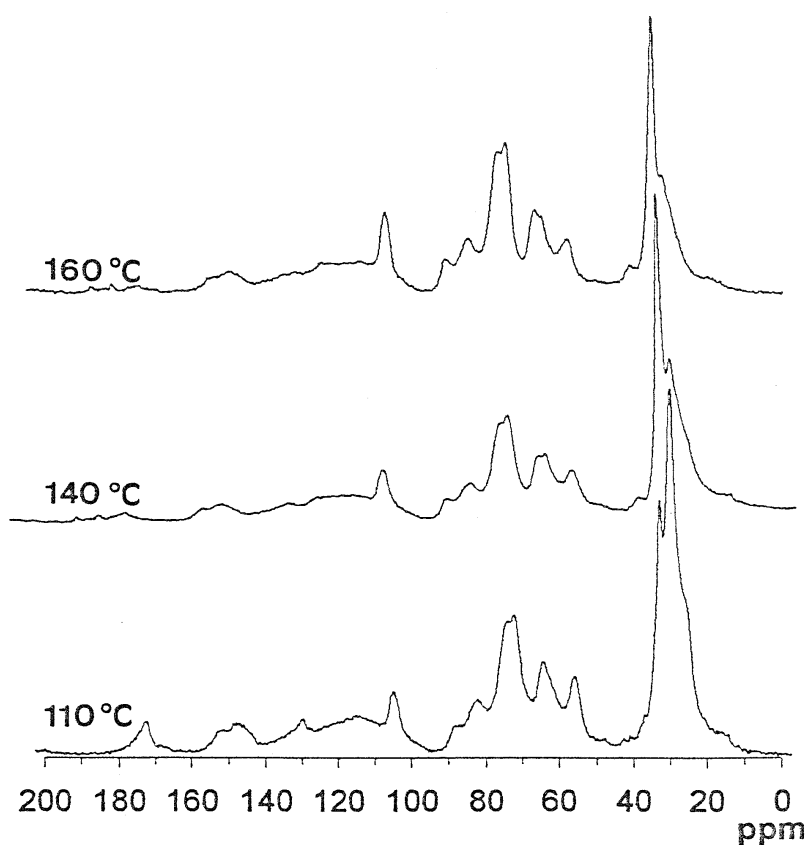


Figura III.A.20- Espectros de RMN de ^{13}C da cortiça residual do processo organosolv para diferentes temperaturas de processamento durante 4 horas, numa mistura etanol/água (50/50, v/v), 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

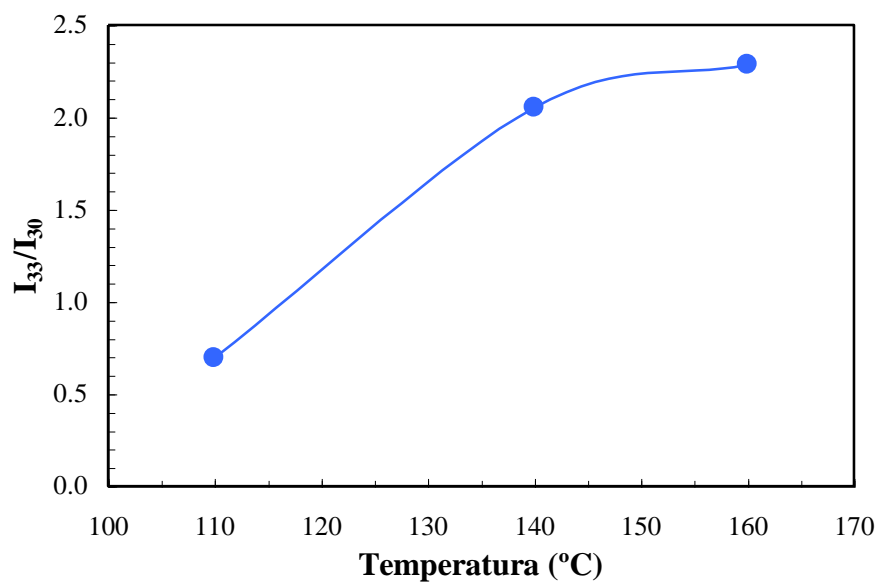


Figura III.A.21- Representação gráfica da razão das intensidades dos picos a 33 e 30 ppm (I_{33}/I_{30}) em função da temperatura de processamento durante 4 horas, numa mistura etanol/água (50/50, v/v), 0.1M em NaOH e uma razão solvente/cortiça de 40/1 (l/Kg).

CONCLUSÕES DA PARTE III.A



A necessidade de aplicação de novos métodos de extracção dos componentes da cortiça levou-nos a usar técnicas de fraccionamento organosolv, usualmente utilizados em materiais lenhocelulósicos. As técnicas organosolv foram aplicadas à cortiça em pó usando como solvente etanol/água e como catalisador o ácido acético, ácido sulfúrico, uma amina terciária e hidróxido de sódio.



O fraccionamento organosolv sem catalisador extraiu 14,7% da cortiça. A adição de 0,1M em ácido acético aumentou este valor para 23,0% de extracção, aumentando somente mais 4,2% com o aumento do tempo de 4 para 12 horas. Estes valores indicam uma forte resistência das ligações dos componentes da cortiça ao tratamento com ácido acético, limitando as reacções à superfície externa das partículas de cortiça.



Utilizando o ácido sulfúrico (0,1M) como catalisador obteve-se 76,0% de extracção. Os espectros de FTIR e RMN de ^{13}C do estado sólido indicam que a cortiça residual é especialmente rica em lenhina, contendo no entanto resíduos de suberina.



Os resultados obtidos, usando condições básicas, mostraram que a técnica organosolv nestas condições é a mais adequada na separação dos componentes da cortiça. No entanto, usando a isopropilamina, como solvente, ou a trietilenodiamina, como catalisador, o processo apresentou problemas no fraccionamento. Foi o processo usando o hidróxido de sódio como catalisador em meio etanol/água, que apresentou melhores resultados. As razões etanol/água, temperatura, concentração do catalisador e tempo de processamento foram alterados de forma a obter o máximo de extracção. A cortiça residual foi caracterizada por FTIR e RMN de ^{13}C do estado sólido, obtendo-se informações sobre a selectividade de remoção dos diferentes componentes da cortiça em função das condições de tratamento.



O aumento da concentração de hidróxido de sódio de 0 para 0,5M originou um aumento na quantidade de material dissolvido de 14,7 para 84,4%. A análise dos espectros de FTIR e de RMN de ^{13}C da cortiça residual mostrou que: (i) ocorreu hidrólise das ligações éster da suberina e a sua extracção, a qual é confirmada pelo aumento da percentagem de componentes solúveis em clorofórmio

durante o fraccionamento e pelos resultados de quantificação da suberina na cortiça residual; (ii) os sinais correspondentes aos grupos CH₂ alifáticos são diminuídos com o aumento da concentração de NaOH, no entanto, permanecem visíveis mesmo para condições extremamente alcalinas (0,5M), significando que no resíduo ainda permanece uma porção da fracção alifática (responsável pelo sinal a 33 ppm no espectro de RMN de ¹³C); (iii) houve extracção completa da lenhina para 0,5M em NaOH; (iv) os sinais atribuídos aos polissacarídeos permanecem mesmo para condições extremamente alcalinas (0,5M), indicam que a cortiça residual é essencialmente composta por polissacarídeos e pela fracção alifática da suberina de menor mobilidade possivelmente associadas por ligações tipo éter mais resistentes que as ligações éster à hidrólise alcalina.

Os resultados obtidos por RMN de ¹³C sugerem que:

- os sinais a 30 e a 174 ppm desaparecem rapidamente e em simultâneo com o ataque alcalino, o que indica que os CH₂ da suberina mais móveis se encontram envolvidos em ligações do tipo éster;

- o sinal alifático a 33 ppm é mais resistente ao ataque alcalino, permanecendo juntamente com os sinais correspondentes aos polissacarídeos, mesmo para condições alcalinas fortes. Os resultados indicam que os CH₂ menos móveis na suberina se encontram associados provavelmente por ligações tipo éter aos polissacarídeos, e/ou se encontram em zonas da parede celular de mais difícil acesso ao ataque químico.



A variação da proporção do solvente orgânico nas misturas etanol/água mostraram influenciar fortemente o grau e a selectividade de remoção da suberina. O máximo de extracção global (76,3%) dos componentes da cortiça, bem como da lenhina e dos polissacarídeos, é observado para 50/50 em etanol/água, enquanto o máximo de suberina extraída (100%) é observado para 100% em etanol. A razão I₃₃/I₃₀ indica que a fracção alifática mais móvel (30 ppm) é preferencialmente extraída para maiores percentagens de etanol. A selectividade do processo pode ser controlada variando as proporções de etanol/água.



O aumento do tempo de processamento mostra um aumento da extracção global, sendo mais significativo quando se altera o tempo de 3 para 4 horas. Por observação dos espectros de FTIR podem observar-se maiores alterações para 4 horas de processamento, onde a extracção da suberina aumenta consideravelmente. A alteração na região correspondente à lenhina e aos polissacarídeos mostrou um aumento da extracção destes componentes com o aumento do tempo de processamento organosolv. A análise por RMN de ¹³C mostra alterações significativas nos sinais a 30 ppm e a 170 ppm, quando o tempo de processo é alterado de 2 para 4 horas. O desaparecimento conjunto destes

sinais indica a extracção selectiva da fracção alifática mais móvel que provavelmente estará associado às ligações éster, como observado para os estudos anteriores. De novo se verifica a maior resistência à extracção de uma fracção de suberina (33 ppm), provavelmente ligada aos polissacarídeos por ligações resistentes à hidrólise alcalina.



A variação do rendimento de extracção global da cortiça com o aumento da temperatura de 110°C para 160°C aumenta linearmente de 30,1% para 76,3%. O estudo da razão das intensidades I_{33}/I_{30} mostra inicialmente uma maior extracção dos metilenos mais móveis a 30 ppm. A diminuição da intensidade a 30 ppm é acompanhada pelo decréscimo da intensidade do sinal a 170 ppm. Isto reforça as observações anteriores, da possível associação entre os alifáticos a 30 ppm e os grupos éster com sinal a 170 ppm ou em zonas da parede celular de menor acessibilidade.



O aumento da concentração do catalisador, tempo e temperatura de reacção provocam um aumento da extracção global da cortiça. As alterações da intensidade do sinal a 30 ppm no espectro de RMN de ^{13}C da cortiça acompanhada por alterações da intensidade do sinal a 170 ppm, sugerem fortemente a existência duma fracção de suberina na cortiça que envolve ligações éster, facilmente hidrolisáveis e extraída em meio alcalino, e uma outra (33 ppm) resistente às condições alcalinas fortes, ligadas à matriz lenhocelulósica provavelmente pelos polissacarídeos por ligações tipo éter.



Os resultados obtidos mostram que o processo organosolv na presença de hidróxido de sódio é viável para separação dos componentes da cortiça e sua posterior utilização como fonte de produtos químicos, em diversos domínios, valorizando desta forma os excedentes da indústria corticeira.

B- EXTRACÇÃO DA SUBERINA POR
METANÓLISE ALCALINA (NaOH)
E SUA CARACTERIZAÇÃO

Como referido na revisão bibliográfica vários trabalhos têm sido publicados [14-17] sobre a composição química da suberina da cortiça do *Quercus suber* L., usando técnicas de GC-MS na detecção dos monómeros da suberina, no entanto são encontradas variabilidades significativas entre elas. Para além disso, os resultados não permitem conclusões definitivas sobre a estrutura detalhada e propriedades do extracto, o que justifica o seu estudo mais aprofundado.

Assim, nesta parte do trabalho, a suberina extraída por metanólise alcalina, que posteriormente irá ser utilizada em estudos de valorização, é caracterizada exaustivamente. Serão usadas diversas técnicas analíticas que possibilitarão um melhor conhecimento da suberina e das suas propriedades químicas, físicas, térmicas, de superfície e reológicas, visando aplicações da suberina em diferentes domínios como meio de valorizar os excedentes da indústria corticeira.

1- EXTRACÇÃO DA SUBERINA POR METANÓLISE ALCALINA (NaOH)

1.1- Introdução

Os resultados descritos anteriormente mostraram que o processo organosolv pode constituir uma abordagem interessante para o fraccionamento quase integral dos diferentes componentes da cortiça, permitindo a sua posterior valorização. No entanto, apesar dos altos rendimentos de extracção, as altas temperaturas e pressões utilizadas poderão limitar a sua implementação industrial. Por outro lado, atendendo a que no âmbito do nosso estudo pretendemos concentrar a nossa atenção na valorização da suberina, por ser o componente maioritário e mais peculiar da cortiça, decidimos utilizar uma técnica de extracção especificamente para a suberina: a metanólise alcalina. Utilizou-se como base o NaOH e não o metóxido de sódio, utilizado no processo convencional de extracção e quantificação da suberina da cortiça. Este processo atendendo à utilização de baixas temperaturas (temperatura de refluxo do metanol), reagentes baratos, poderá constituir uma alternativa simples e barata, na perspectiva de eventual viabilidade industrial, no contexto da utilização da suberina como meio de valorização da cortiça como fonte de produtos químicos.

1.2- Processo de extracção

A extracção da suberina usando como catalisador o NaOH baseou-se no processo representado na figura III.B.1. Assim, as amostras de cortiça, sem extractáveis, foram refluxadas em metanol, com NaOH 0,1M e com uma razão solvente/cortiça de 10/1 (l/kg), durante 5 horas. Após filtração e lavagem do resíduo sólido com metanol, acidificou-se a pH 5-6 com H₂SO₄ 2M e levou-se à secura num evaporador rotativo. O resíduo foi suspenso em 100 ml de água e extraído com três porções de 200 ml de clorofórmio. Após secagem sobre sulfato de sódio evaporou-se à secura. Secou-se o resíduo sob vácuo de forma a que não existisse qualquer traço de solvente e determinou-se a percentagem de extracto gravimetricamente. O produto obtido é pastoso de coloração acastanhada.

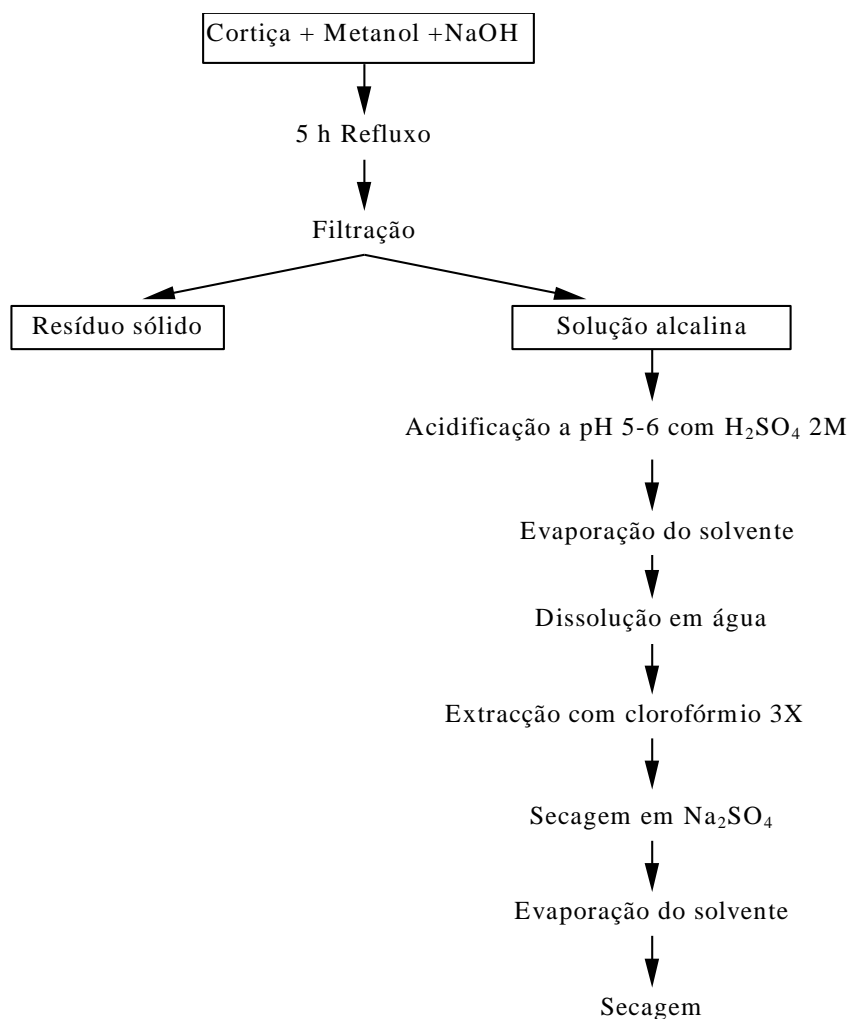


Figura III.B.1- Representação esquemática do processo de extracção usado para extrair a suberina por metanólise alcalina com NaOH.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela III.B.1 juntamente com os resultados obtidos anteriormente usando o método referência com metóxido de sódio.

Tabela III.B.1- Resultados da extracção da suberina por metanólise alcalina usando o NaOH e o metóxido de sódio (resultados relativos à cortiça com extractáveis).

	% Suberina
Hidróxido de sódio	36,9 ± 1,2
Metóxido de sódio	44,7 ± 0,9

Estes resultados indicam que o processo usando o NaOH extraiu 83% da suberina, comparativamente com o processo usando metóxido de sódio. Assim, este processo de extracção

mostra-se uma boa alternativa na extracção da suberina visto que para além de a extrair selectivamente com elevados rendimentos de extracção, o NaOH é um reagente mais barato e fácil de manusear e na perspectiva de implementação industrial será mais facilmente utilizado.

Será a suberina proveniente da extracção por metanólise alcalina com NaOH que a seguir se irá caracterizar exaustivamente. Esta suberina será, em algumas partes, comparada com a suberina obtida usando o método referência (metóxido de sódio), descrito anteriormente neste trabalho.

1.3- Análise elementar

A análise elementar foi feita pelo serviço central de análises do CNRS em Vernaison, França. Os resultados mostraram que a suberina é constituída por 68,0 % em C, 9,8 % em H e 20,7 % em O.

1.4- Testes de solubilidade

A solubilidade da suberina foi testada em diferentes solventes. Os resultados estão agrupados na tabela III.B.2.

Tabela III.B.2. Solubilidade da suberina em diferentes solventes.

Solúvel	Parcialmente solúvel	Baixa solubilidade
Diclorometano, Acetona, Cloroformio, THF	Éter etílico, Tetracloroeto de carbono	Metanol, Etanol, Ciclohexano, n-Hexano, H ₂ O

Este estudo de solubilidade foi importante no contexto da posterior utilização da suberina em diferentes domínios, tendo em conta a sua solubilidade nos diferentes solventes. Por exemplo, o solvente usado nas reacções da suberina com os isocianatos, posteriormente estudadas, será o THF, atendendo ao seu poder de dissolução para a suberina.

2- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

2.1- Espectroscopia de infravermelho

O espectro de FTIR (figura III.B.2) foi obtido colocando a suberina entre dois discos de NaCl, como descrito no Anexo B.2.

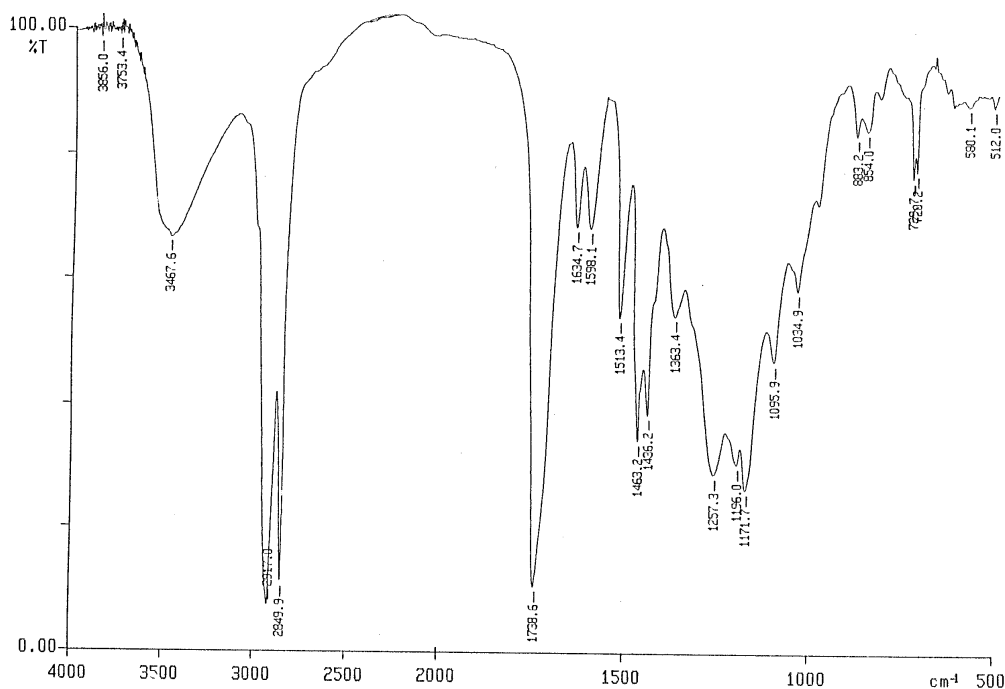


Figura III.B.2- Espectro de FTIR da suberina efectuado em discos de NaCl.

O espectro mostra uma forte absorção a 2919 e 2851 cm^{-1} provocada pela elongação assimétrica e simétrica do grupo C-H, respectivamente, que juntamente com as deformações a 1437 e 1464 cm^{-1} indicam claramente a predominância da natureza alifática na suberina.

As bandas a 3464 e 1096 cm^{-1} correspondentes às elongações e deformações, respectivamente, dos grupos O-H, indicam a presença significativa de grupos hidroxilo na suberina.

Os grupos éster, produzidos por metanólise das cadeias da suberina originam as bandas fortes a 1738 e 1230 cm^{-1} , indicando claramente que, no processo de despolimerização utilizado, o mecanismo de transesterificação com formação de ésteres metílicos predominou. Apesar do metanol não ser completamente anidro e a cortiça possuir humidade residual, a hidrólise alcalina não terá ocorrido pelo menos de forma notável. A banda a 1635 cm^{-1} pode ser atribuída às duplas ligações das cadeias.

Esta análise por FTIR mostra que a suberina é uma mistura onde predominam cadeias alifáticas contendo unidades hidroxilo e grupos éster.

2.2- Espectroscopia de RMN de ^{13}C e de ^1H

O estudo realizado por RMN de ^{13}C de líquidos foi efectuado como descrito no Anexo B.1, usando como solvente o clorofórmio deuterado e o TMS como referência.

Um espectro típico de RMN de ^{13}C de líquidos da suberina é mostrado na figura III.B.3. Este espectro, idêntico ao obtido para a suberina da periderme da batata [18] é caracterizado por dois grupos principais de sinais:

- o primeiro na região 23 - 35 ppm, atribuído aos carbonos dos metilenos com diferentes ambientes químicos;
- o segundo grupo, entre 51 e 84 ppm, é atribuído a carbonos ligados aos oxigénios. O sinal a 51 ppm domina esta região e corresponde aos grupos OCH_3 dos esteres metílicos proveniente em grande parte do processo de extracção.

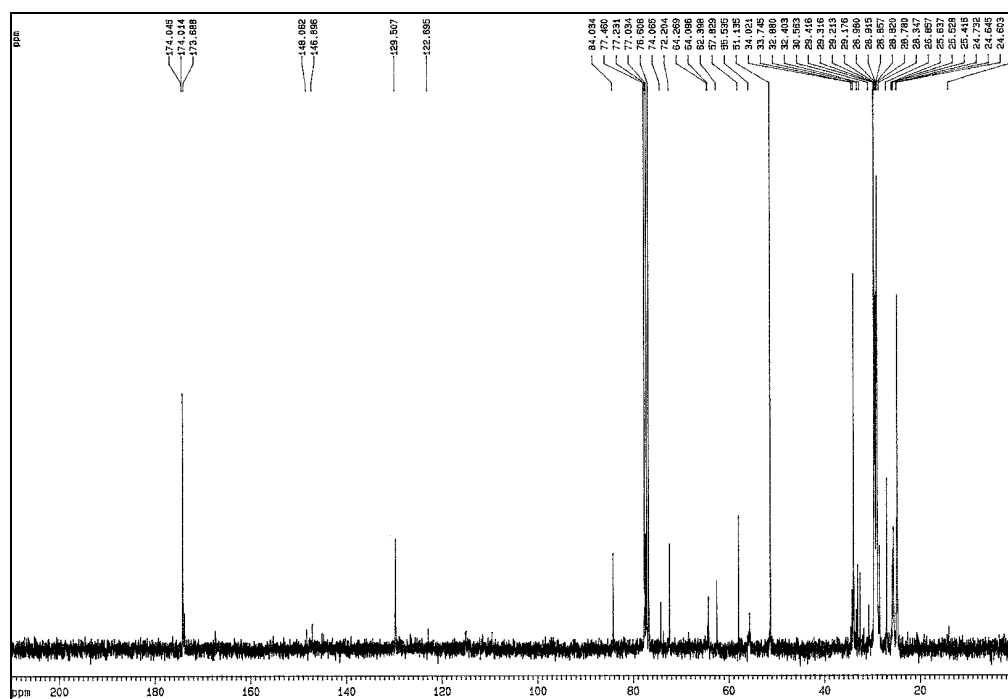


Figura III.B.3- Espectro de RMN de ^{13}C de líquidos da suberina, usando como solvente o clorofórmio deuterado e o TMS como referência.

A região entre 100 e 160 ppm, correspondente aos grupos aromáticos e insaturados, apresenta um sinal a 130 ppm atribuído aos carbonos olefinicos.

O sinal a 174 ppm é atribuído aos carbonos dos grupos carbonilo nos ésteres metílicos.

O espectro não mostra evidências da presença significativa de unidades aromáticas, mostrando sim tratar-se de uma amostra pura de suberina alifática.

A figura III.B.4 mostra um espectro de RMN de próton da suberina. Deste espectro realça-se:

- a região 1.2 - 2.2 ppm, correspondente aos prótons de grupos metilénicos, representa 75% do total dos prótons;

- os sinais entre 2.2 e 2.6 ppm são atribuídos aos prótons metílicos, ligados a grupos carbonilo.

Os prótons dos grupos metoxilo aparecem no intervalo 3.4 - 3.6 ppm e representam 10% do total;

- os sinais mais fracos (representando cerca de 6% do total) entre 3.6 e 4.6 ppm são atribuídos aos prótons ligados aos carbonos contendo grupos hidróxilo;

- os grupos olefinicos originam os sinais em torno de 5 a 3 ppm contribuindo com apenas 2 -3% do total.

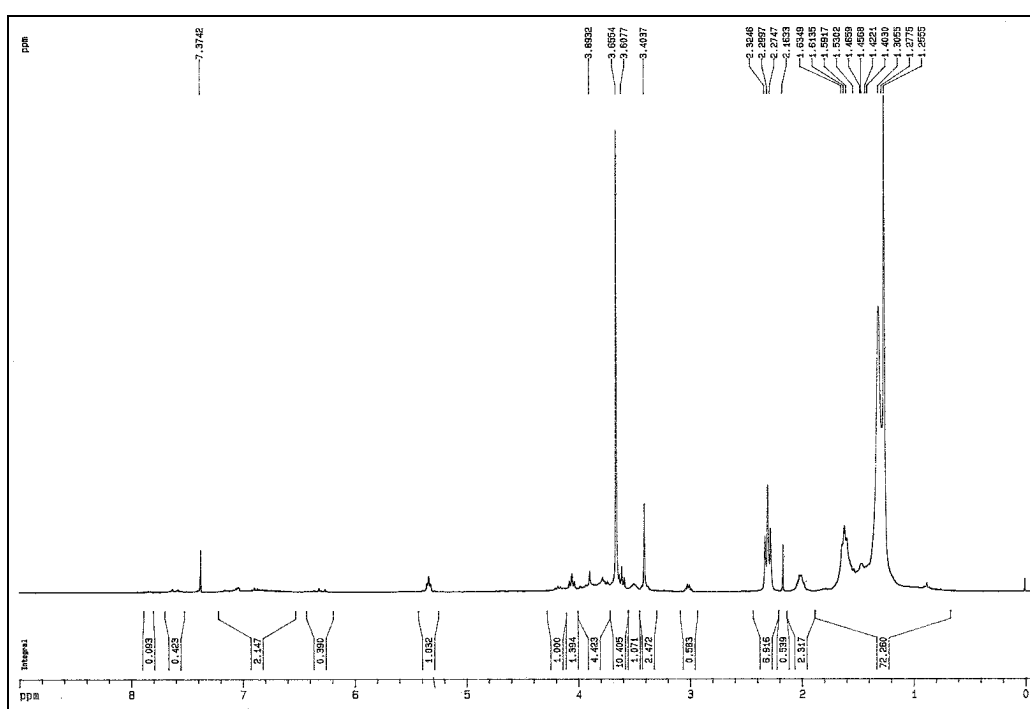


Figura III.B.4- Espectro de RMN de ^1H da suberina.

Estes estudos por RMN de ^{13}C e de ^1H mostraram que a suberina é constituída por ésteres metílicos de ácidos gordos contendo grupos hidroxilo e algumas insaturações.

2.3- Cromatografia de gás-espectrometria de massa

Com a finalidade de identificar os monómeros constituintes da suberina extraída efectuou-se a sua análise por GC-MS (Anexo B.3).

Os ácidos gordos hidroxilados e correspondentes ésteres têm baixa estabilidade térmica e modesta volatilidade associada ao alto peso molecular. Por este motivo os estudos por GC-MS, destes componentes, são feitos após metilação dos ácidos e sililação dos grupos hidroxilo. Assim, antes da suberina ser analisada por GC-MS efectuou-se a metilação dos grupos COOH usando diazometano e a sililação das funções OH com bis(trimetilsilil)trifluoacetamida e trimetilclorosilano de acordo com o descrito no Anexo A.1.

Apesar da nossa amostra, devido ao processo de extracção se encontrar, maioritariamente, na forma de ésteres metílicos, efectuámos a metilação de forma a garantirmos que nenhum grupo COOH se encontrava livre.

A figura III.B.5 mostra um cromatograma típico dos diferentes monómeros da suberina detectados por GC nas condições descritas no Anexo B.3.

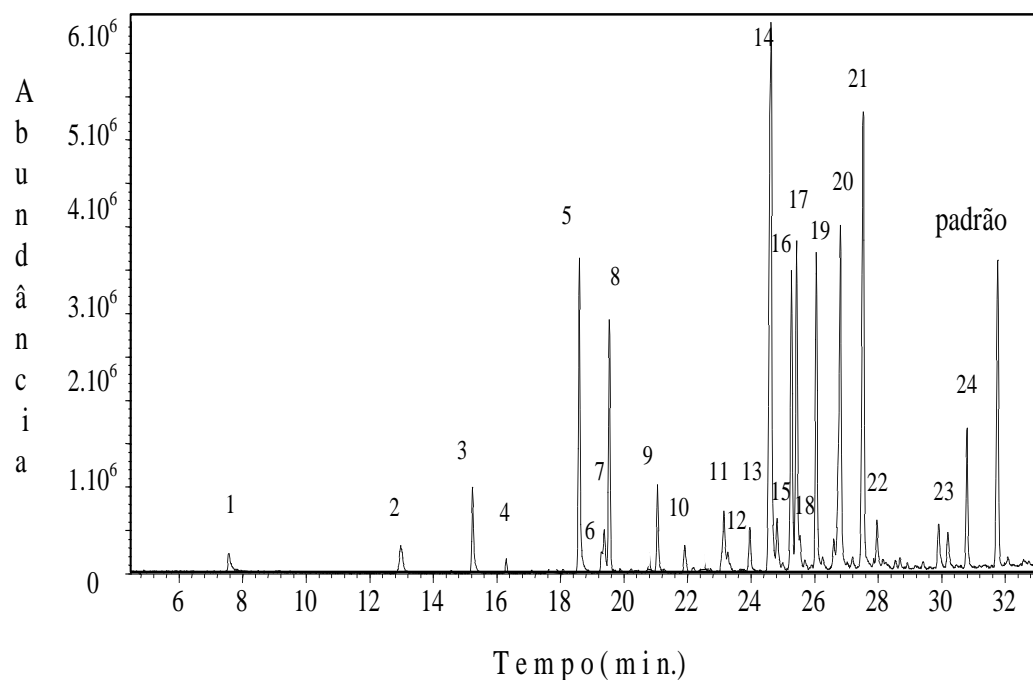


Figura III.B.5- Cromatograma de GC dos monómeros da suberina metilados e sililados.

Na tabela III.B.3 é apresentada a identificação dos vários monómeros e respectiva quantificação resultante de seis análise por GC-MS. A identificação dos componentes foi efectuada com base nos espectros e respectivas fragmentações, apoiando-nos em diversos trabalhos anteriormente publicados [14-15, 19-32].

Na quantificação dos componentes foi usado o colesterol como padrão interno. Para o cálculo do factor resposta usou-se o ácido linólico (18:2), o ácido oleico (18:1), o ácido 16-hidroxihexadecanoico, o metil linoleato e o n-tetracosano, obtendo-se um valor médio de 2,2 em relação ao colesterol.

Foram identificados cerca de 90% dos componentes detectados no cromatograma (figura III.B.5), correspondendo maioritariamente a ésteres metílicos de ácidos ou hidroxiácidos alifáticos de cadeias compreendidas entre C16 e C24, álcoois de longa cadeia e componentes neutros (tabela III.B.3 e 4).

Tabela III.B.3- Composição (percentagem do total dos monómeros detectados) da suberina por GC-MS (resultados de seis replicas).

Pico nº	Composição (%)	Componentes
1	0.4 - 1.1	ácido ferulico
2	1.1 - 2.0	ácido octadecanoico
3	1.9 - 2.5	ácido hexadecano-1,16-dioico
4	0.3 - 0.7	ácido 16-hidroxihexadecanoico
5	6.6 - 7.5	ácido octadec-9-eno-1,18-dioico
6	0.3 - 0.6	ácido octadecano-1,18-dioico
7	0.8 - 1.5	ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico
8	5.2 - 6.3	ácido 18-hidroxi octadec-9-enoico
9	1.6 - 2.0	ácido docosanoico
10	0.6 - 1.2	docosanol
11	1.0 - 1.9	ácido eicosano-1,20-dioico
12	0.5 - 0.7	ácido 20-hidroxi eicosenoico
13	0.7 - 1.6	ácido 20-hidroxi eicosanoico
14	18.4 - 21.5	ácido 10-metoxi-9-hidroxi octadecano-1,18-dioico*
15	1.2 - 1.6	ácido tetracosanoico
16	7.0 - 8.0	ácido 10-metoxi-9,18-dihidroxi octadecanoico**
17	6.4 - 8.0	ácido 9,10-dihidroxi octadecano-1,18-dioico
18	0.7 - 1.2	tetracosanol
19	6.6 - 7.4	ácido 9,10,18-trihidroxi octadecanoico
20	10.0 - 10.6	ácido docosano-1,22-dioico
21	13.7 - 17.1	ácido 22-hidroxi docosanoico
22	0.5 - 1.2	ácido 9,10-dihidroxi eicosano-1,20-dioico
23	0.6 - 1.3	ácido tetracosano-1,24-dioico
24	2.6 - 3.3	ácido 24-hidroxi tetracosanoico

* metoxihidrina: artefacto do ácido 9,10-epoxi-octadecano-1,18-dioico

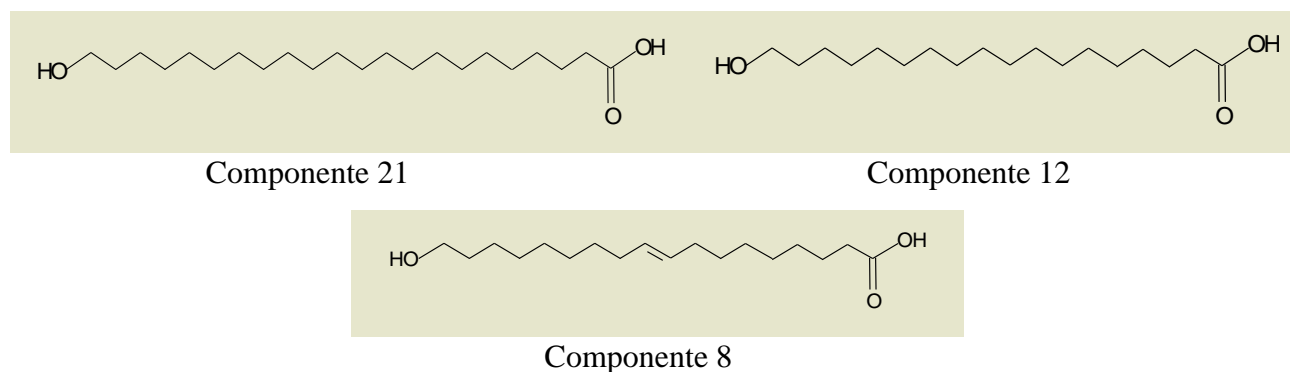
**metoxihidrina: artefacto do ácido 9,10-epoxi-18-hidroxiocetadecanoico

Tabela III.B.4- Distribuição dos constituintes alifáticos da suberina por número de carbonos e por família de componentes identificados.

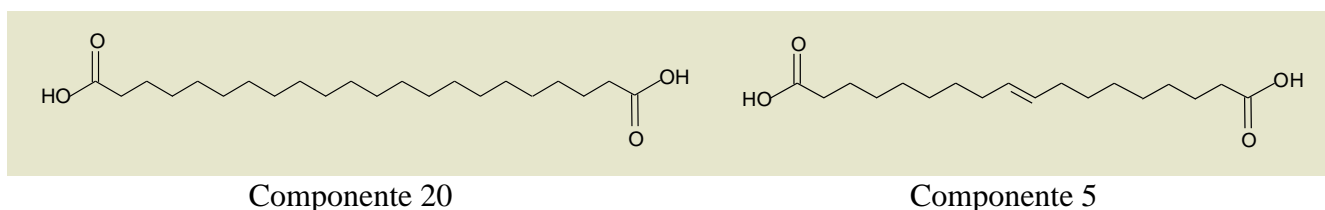
Família de componentes	%total	Comprimento da cadeia							
		16	18:1	18	18:9Δ	20:1	20	22	24
1-alcaneis	1,9	---	---	---	---	---	---	47,4	20,8
mono-ácidos	4,8	---	---	33,3	---	---	---	37,5	29,2
α,ω-diácidos	22,4	45,2	16,7	0,9	47,2	---	3,3	24,3	2,4
ω-hidroxiácidos	34,0	14,7	17,1	---	22,1	1,8	3,5	45,3	8,8
di,tri-hidroxi monoácidos	8,2	14,6	---	85,4	---	---	---	---	---
di,tri-hidroxi diácidos	8,1	---	---	88,9	---	---	11,1	---	---
% total/comprimento da cadeia		3,9		56,6		4,1		28,4	6,4

Os componentes mais relevantes em cada família são:

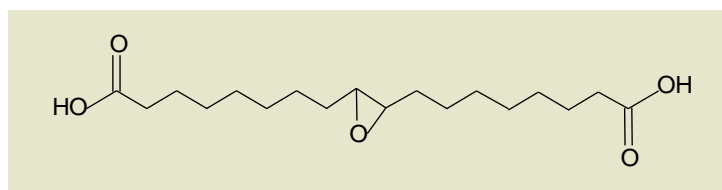
- os **ω-hidroxi monoácidos** que representam o grupo dominante com uma contribuição total de 25% do total dos componentes identificados. Dentro desta família, o maior deste componente foi o ácido 22-hidroxiocetadecanoico (21), seguido do ácido 18-hidroxiocetadecanoico saturado C18 (12) e respectivo insaturado C18 (8), e dos ω-hidroxi monoácidos C16, C20 e C24 homólogos.



- os ácidos **α,ω-dicarboxilados** foram a segunda maior família identificada, com mais de 20% dos componentes identificados. O ácido hexadecano-1, 16-dioico (3) ácido docosano-1,22-dioico (20) e o ácido octadec-9-eno-1,18-dioico (5) são os maiores componentes deste grupo.

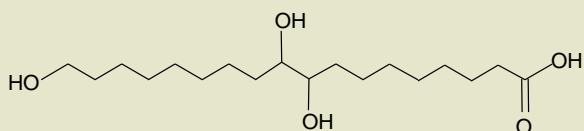


- o **ácido 9,10-epoxi-octadecano-1,18-dioico** (14), identificado como uma metoxihidrina (ácido 10-metoxi-9-hidroxi-octadecano-1,18-dioico), por abertura do epóxido durante o processo, foi o constituinte dominante representando cerca de 20% dos componentes totais identificados na suberina.

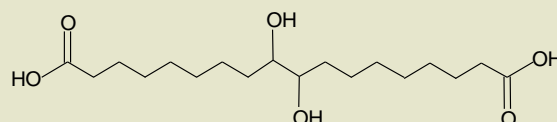


Componente 14

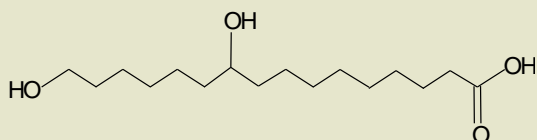
- outros **hidroxiácidos** como o ácido 9,10,18-trihidroxi-octadecanoico (19), o ácido 9,10-dihidroxi-octadecano-1,18-dioico (17), e em quantidades menores o ácido 10,16-dihidroxi-hexadecanoico (7) e o ácido 9,10-dihidroxi-eicosano-1,20-dioico (22), representam mais de 15% da suberina identificada.



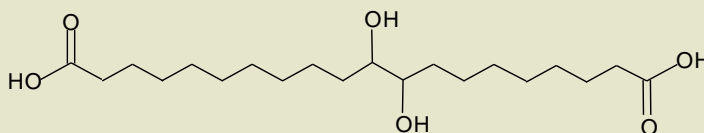
Componente 19



Componente 17



Componente 7



Componente 22

- os **álcoois primários** docosanol e tetracosanol, representando cerca de 2% do total
- os **monocarboxilados** saturados de cadeia C₁₈, C₂₀, C₂₂ e C₂₄, constituindo cerca de 5% do total dos monómeros identificados.
- pequenas quantidades de **ácido ferúlico** foram também encontradas nas nossas amostras de suberina.

Os resultados estão, no geral, de acordo com os obtidos em outros trabalhos sobre a suberina do *Quercus suber* L. e sobre outras cascas de diferentes espécies de madeiras e tecidos de tubérculos [14,

23, 33-37]. As diferenças observadas podem ser atribuídas à variabilidade das espécies e às diferentes técnicas de extracção usadas. No entanto, observa-se uma diferença significativa entre o nosso trabalho e outros estudos realizados, no rendimento dos produtos volatilizados e detectados por GC-MS. Feita a quantificação absoluta dos compostos identificados por GC-MS, concluímos que a fracção de compostos detectada corresponde apenas, em média, a 40% em massa da suberina total injectada no cromatógrafo. Na maioria dos estudos encontrados na literatura não foi feita a quantificação apresentando-se apenas proporções relativas dos componentes identificados. No entanto, Ekman [38], em estudos realizados sobre a suberina da casca do *Pinus silvestris* e *Picea abies*, detectou e identificou só, respectivamente, 18,0% e 16,4% do total dos monómeros usando o 5 α -colesterano.

Estes resultados sugerem que a suberina contém uma fracção significativa de alto peso molecular que não é volatilizada aquando da análise e consequentemente não é detectada por GC.

Com a finalidade de verificar se o processo de evaporação do solvente no processo de extracção (ver figura III.B.1) e armazenamento não afectava o resultado, foram analisadas amostras de suberina recém extraídas antes da evaporação e após evaporação. Foi também analisada uma amostra de suberina extraída pelo método de referência usando o metóxido de sódio (Parte II). Os resultados não mostram diferenças significativas, sugerindo fortemente que a presença da fracção não volatilizada, de alto peso molecular, na suberina não é resultado de qualquer reacção secundária induzida pela temperatura ou pelo tempo de armazenamento (recondensação) ou resultado duma metanólise incompleta.

Deste estudo conclui-se que, por análise de GC-MS, mais de 90% dos componentes da suberina foram detectados, correspondendo maioritariamente a hidroxiácidos alifáticos com cadeias entre C₁₆ e C₂₄. O grupo dominante foi o dos ω -hidroximonoácidos com 23,0 a 29,7 %, sendo o ácido 22-hidroxidocosanoico o componente maioritário (13,7-17,1%). O monómero mais abundante detectado foi o ácido 9,10-epoxi-octadecano-1,18-dioico, representando 18,4 a 21,5% do total dos componentes identificados. No entanto, estes monómeros identificados por GC-MS, correspondem a apenas uma fracção da suberina (40%) com mais baixos pesos moleculares.

Para verificar esta possível presença de moléculas de alto peso molecular efectuaram-se análises por espectrometria de massa (MS), osmometria de pressão de vapor (VPO) e cromatografia por exclusão de tamanho (GPC).

2.4- Espectrometria de massa por ionização química

Com a finalidade de verificar se a amostra de suberina extraída possuía massas moleculares superiores às dos monómeros identificados por GC-MS (maior massa detectada para o ácido 9,10,18-trihidroioctadecanoico metilado e sililado), como sugerido pelas baixas percentagens de detecção dos monómeros da amostra por esta técnica, a amostra de suberina foi caracterizada por espectrometria de massa usando ionização química (Anexo B.4).

O espectro de massa da suberina obtido usando ionização química é mostrado na figura III.B.6. Observam-se dois grupos de sinais:

- um grupo correspondente à fracção contendo componentes de massas compreendidas entre 260 e 410, as quais correspondem às massas da fracção volatilizada e detectada por GC-MS.
- um segundo grupo de componentes de massas entre 1000 e 1500.

Este estudo por MS-CI confirma a presença de uma fracção de alto peso molecular na suberina. No entanto não significa que os pesos moleculares de alguns monómeros da suberina não sejam superiores e/ou que esta fracção não seja bastante mais abundante que a detectada. Para verificar e/ou apoiar estes resultados foi efectuado também a análise por VPO e GPC.

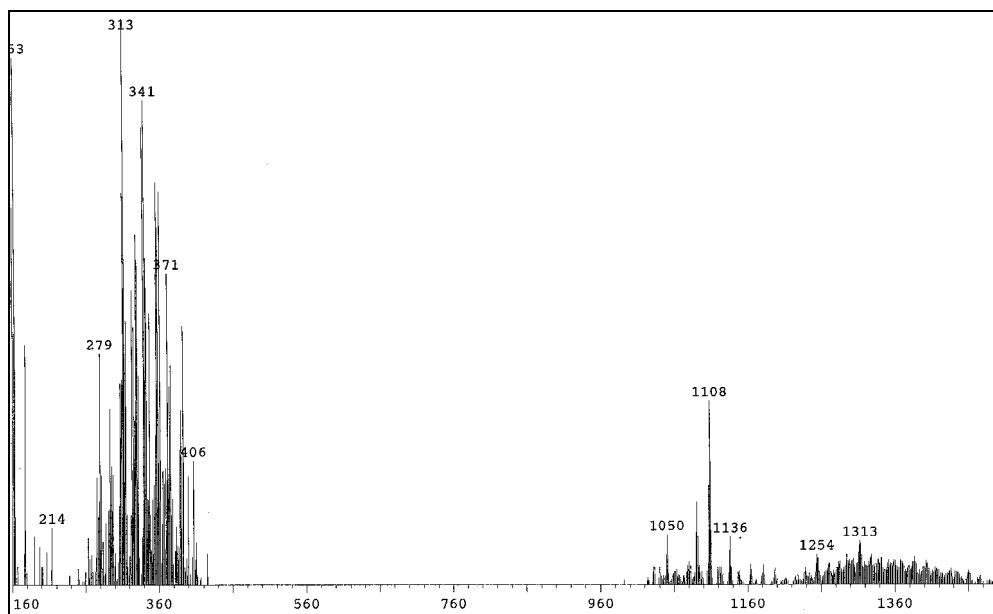


Figura III.B.6- Espectro de MS-CI da suberina.

2.5- Osmometria por pressão de vapor

Nas análises por osmometria de vapor, as soluções de suberina foram feitas em clorofórmio, tetrahydrofurano e em diclorometano, procedendo-se como descrito no Anexo B.5, efectuando-se a

calibração com o benzil, como padrão primário, e o ácido oleico, como padrão secundário. Os resultados obtidos, quando se usou o diclorometano como solvente, são apresentados na figura III.B.7, a título de exemplo.

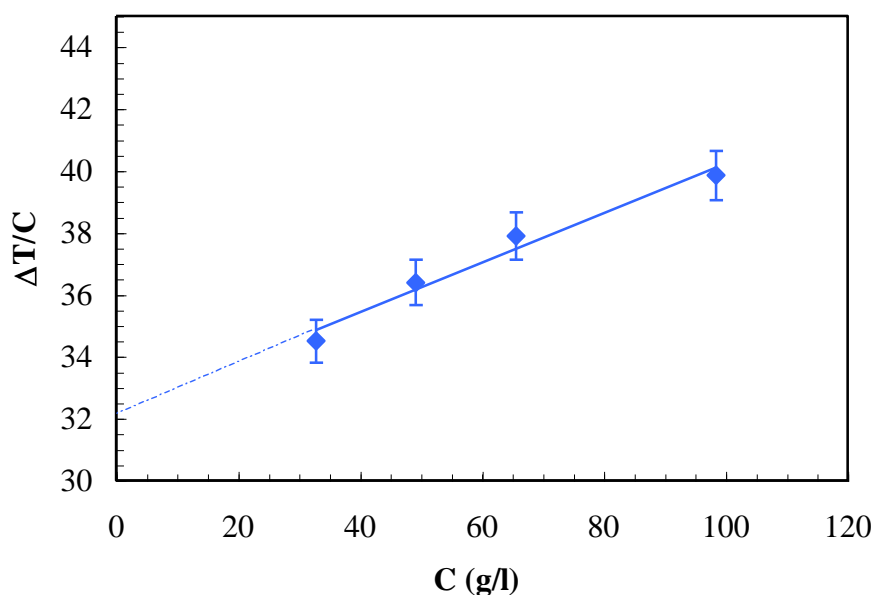


Figura III.B.7- Representação gráfica de $\Delta T/C$ vs C em diclorometano.

A extrapolação a diluição infinita feita para os diferentes solventes permitiu calcular a massa molecular média em número, obtendo-se um valor de M_n médio de 800 ± 30 para as duas replicas por cada solvente diferente (os resultados para os diferentes solventes são concordantes entre si). Sendo os valores de osmometria afectados pelas pequenas massas, estes resultado apoiam mais uma vez a existência da fracção de elevado peso molecular na suberina.

2.6- Cromatografia por exclusão de tamanho

A análise por cromatografia por exclusão de tamanho (GPC) foi efectuada como descrito no Anexo B.6 e os resultados são mostrados na figura III.B.8.

Observa-se um forte pico no cromatograma que indica a existência de uma fracção de baixo peso molecular ($\overline{M}_n = 550$) e baixa dispersividade. No entanto, o restante cromatograma, correspondente a pesos moleculares altos ($\overline{M}_n = 2000$), possui alto índice de dispersão.

É de referir que o facto da calibração ter sido efectuada com padrões de poliestireno pode provocar um erro significativo nos resultados, mas o carácter polimodal dos pesos moleculares mostra

mais uma vez a existência de várias fracções na suberina, inclusive fracções com pesos moleculares elevados.

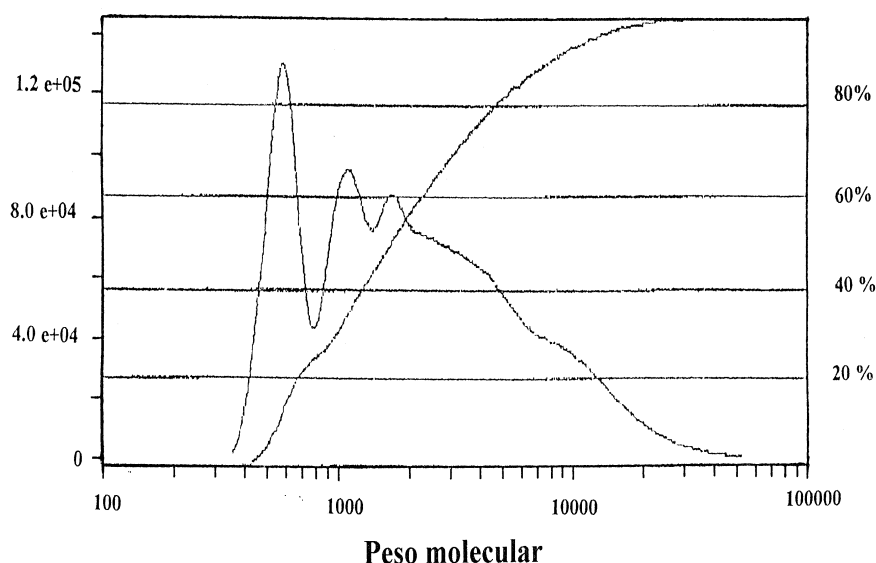


Figura III.B.8- Cromatograma de GPC da suberina em THF.

2.7- Índice de hidroxilo

Os componentes caracterizados por GC-MS representam estruturas interessantes em termos de potenciais monómeros em reacção de policondensação, visto possuírem na sua grande maioria funções reactivas (OH, COOR). Um dos factores importante neste tipo de reacções é a estequiometria da reacção. Por este motivo foi feita a quantificação das funções OH por determinação do índice ou número de hidroxilo (I_{OH}), definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio equivalente ao conteúdo de grupos hidroxilo contido em 1 g de produto.

I_{OH} foi determinado seguindo a norma ASTM D1638, que consistiu em dissolver a suberina em piridina, reacção em refluxo com um excesso de anidrido ftálico durante 1-2 horas. O I_{OH} é determinado por titulação por retorno num titulador potenciométrico automático (METTLER DL 21) equipado com um eléctrodo de vidro DG 111.

O I_{OH} para a suberina foi de 160 ± 5 . Tomando o $\overline{Mn} = 800$ fornecido pelos dados de VPO, estes resultados mostram uma *funcionalidade média* de 2,3 grupos hidroxilo por molécula.

Atendendo a que a fracção analisada por GC-MS, com pesos moleculares menores que 400 possui uma funcionalidade média teórica calculada de 1,7, conclui-se que a fracção de altos pesos moleculares, não detectada por GC-MS, contém grupos OH em quantidade não negligenciáveis e em

média com funcionalidade superior a dois. Estas observações indicam que as reacções de policondensação serão um caminho promissor na aplicação da suberina, com a possibilidade de obter, para além de polímeros lineares e ramificados, também polímeros reticulados quando o(s) outro(s) monómero(s) de síntese possuírem funcionalidade média igual ou superior a dois.

3- ANÁLISES POR TGA E DSC

As análises por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial (DSC) foram efectuadas como descrito no Anexo C.1.

O estudo termogravimétrico (figura III.B.9) mostra que a suberina começa a ser decomposta a cerca de 300°C, estando a 470°C 80% da massa inicial volatilizada, sendo o resíduo restante pertencente ao material carbonaceo.

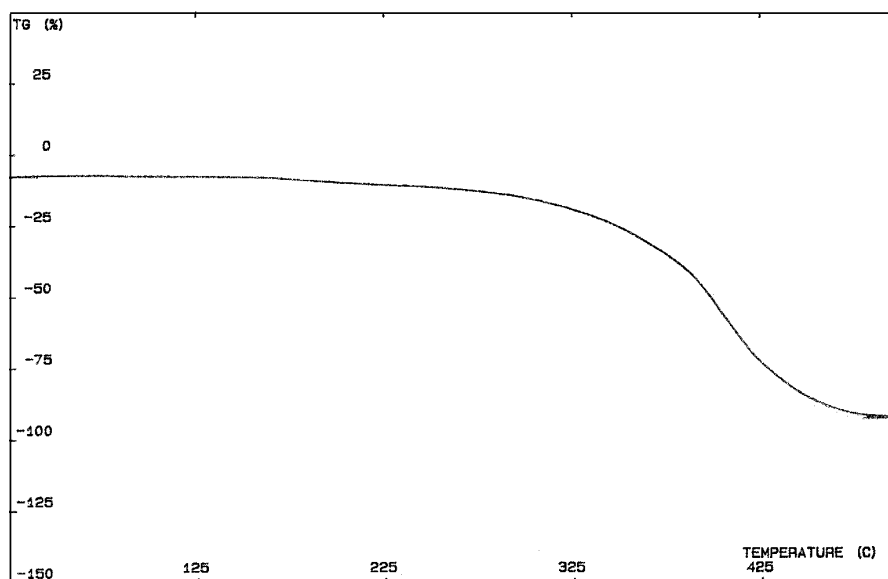


Figura III.B.9- Termograma de TGA da suberina.

No estudo por DSC as amostras foram arrefecidas em azoto líquido e analisadas entre -150 a 150°C, com uma razão de 10°C/minuto para a rampa de aquecimento e 15°C/minuto para o arrefecimento. O termograma de DSC (figura III.B.10) da suberina apresenta um pico endotérmico (A) entre 10 e 60°C, com o máximo centrado a 40,0°C. O correspondente termograma de arrefecimento (B)

mostra um pico exotérmico com máximo a 31,5°C (figura III.B.10 e tabela III.B.5). Este comportamento está relacionado com um ciclo de fusão-recristalização da amostra.

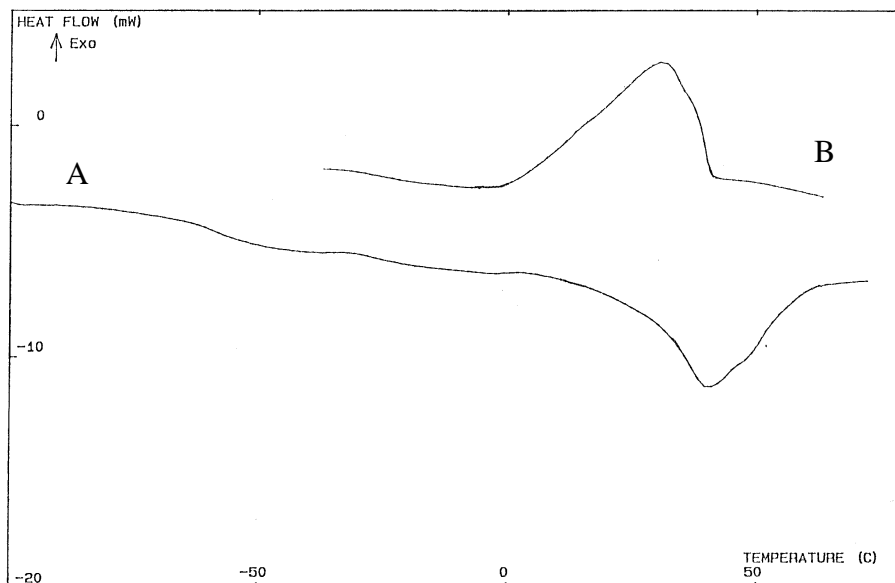


Figura III.B.10- Termograma de DSC da suberina com a curva de aquecimento (A) e de arrefecimento (B).

Tabela III.B.5- Resultados da análise por DSC da suberina.

Máximo do pico de fusão	40,0°C
ΔH de fusão	-31,4 mJ/mg
Máximo do pico de recristalização	31,5 °C
ΔH de recristalização	35,4 mJ/mg

O pico de fusão largo, semi-circular, deve-se à heterogeneidade na distribuição dos pesos moleculares na suberina. Este forma semi-circular do pico de fusão é encontrado frequentemente em ceras micro-cristalinas (figura III.B.11A) [39]. Para estas ceras, tal como para a suberina, não aparece qualquer outro tipo de transição que não seja a fusão, contrariamente ao que acontece para as parafinas onde são usualmente encontradas transições cristalinas (figura III.B.11B).

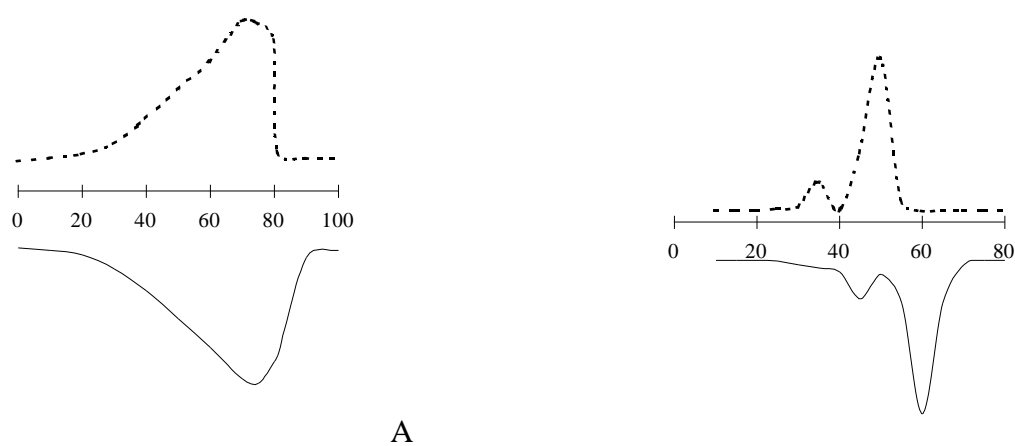


Figura III.B.11- Resultado de análises de DSC de uma cera micro-cristalina (A) e de uma parafina (B).
 — Curva de aquecimento; --- Curva de arrefecimento.

Por arrefecimento brusco da amostra fundida em azoto líquido não se deu o aparecimento de algum pico de recristalização ou de transição cristalina sólido - sólido. Esta experiência foi repetida diversas vezes originando os mesmos resultados, independentemente da razão de aquecimento (velocidade). Isto pode dever-se à relativa mobilidade das moléculas da suberina organizando-se em (micro)cristais.

Os valores da variação da entalpia do pico endotérmico e exotérmico mostram-se similares (tabela III.B.5), o que parece indicar uma total recristalização da fracção cristalina da suberina. No entanto, os valores obtidos para ΔH de fusão (31,4 mJ/mg) são relativamente baixos, quando comparados com os encontrados para ceras micro-cristalinas ou parafinas [39], o que parece indicar que a fracção cristalina não é a fracção dominante na suberina.

A análise de DSC da suberina, não referenciada na literatura até ao presente, mostrou-se interessante e despertou a nossa curiosidade na investigação da cristalinidade apresentada pela suberina. Por este motivo, e com a finalidade de esclarecer a origem desta cristalinidade e a sua importância na mostra total da suberina, efectuaram-se estudos por microscópica óptica, usando luz polarizada, e difracção de raios X.

4- ANÁLISES POR MICROSCOPIA ÓPTICA

A suberina foi colocada numa lamela na placa de temperatura e foi observada ao microscópio óptico com luz polarizada como descrito no Anexo D. O plano de observação da luz polarizada é situada na superfície da lamela. Sendo o material cristalino birefractante a luz transmitida é representada por zonas claras no campo óptico.

A figura III.B.12 mostra uma fotografia da suberina obtida à temperatura ambiente, onde as zonas claras são típicas de material birefractante e as zonas escuras típicas de material amorfo. A presença de uma importante contribuição da fase microcristalina é claramente visível.

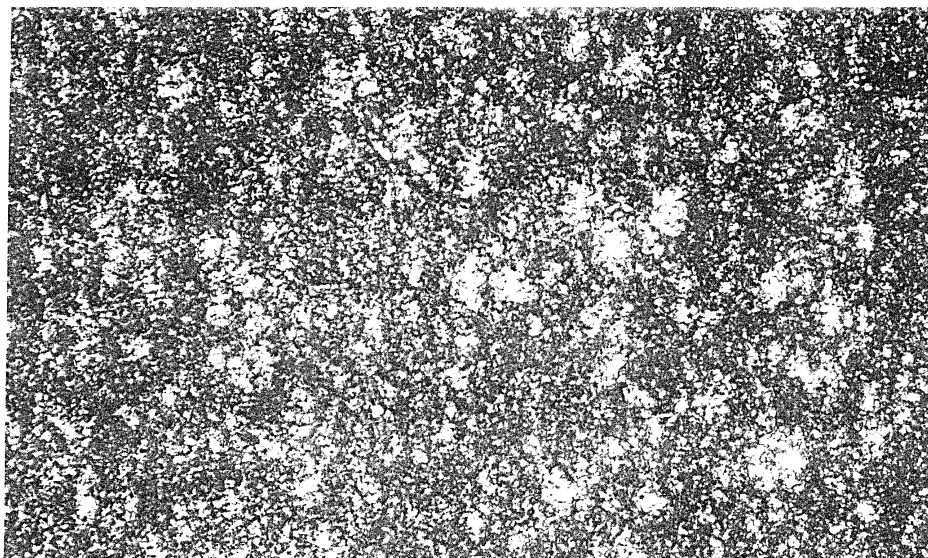


Figura III.B.12- Fotografia ao microscópio óptico (x 30) com luz polarizada, da suberina à temperatura ambiente.

Por aquecimento da amostra (Anexo D) há um progressivo desaparecimento da birefractância com início a cerca de 35°C, estando a 50°C o campo óptico isento de material cristalino (figura III.B.13). Estes resultados estão de acordo com a fusão observada pelo pico endotérmico por DSC, apesar do início da fusão observado visualmente se encontrar para valores superiores. Isto pode dever-se ao facto de, para valores inferiores a 35°C, só uma pequena porção cristalina, não detectada visualmente, sofrer fusão, enquanto que para valores superiores a fusão se dá significativamente, sendo assim observada visualmente.

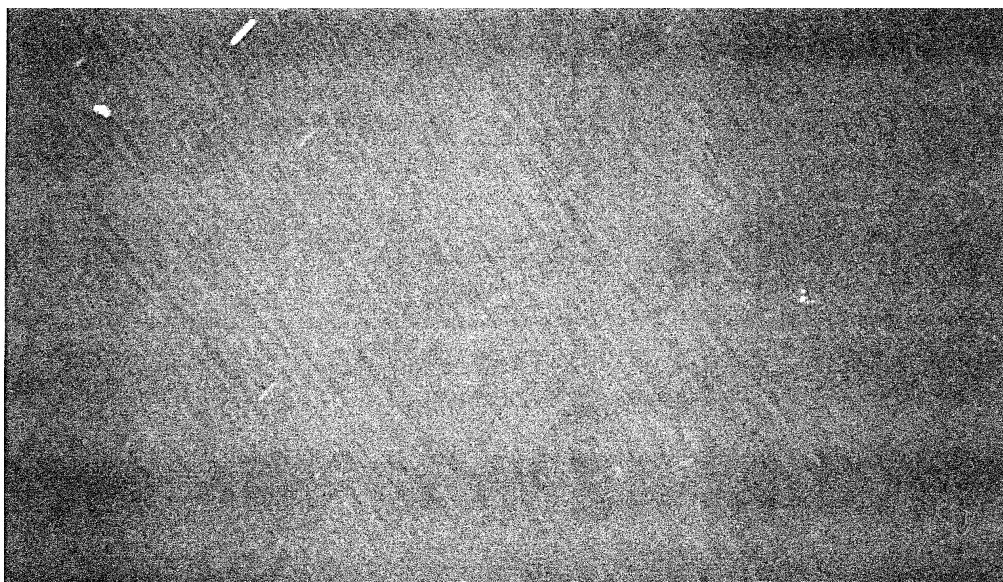


Figura III.B.13- Fotografia ao microscópio óptico (x30) com luz polarizada, da suberina completamente fundida.

Um estudo semi-quantitativo foi efectuado acoplado ao microscópio uma câmara de vídeo ligada a um registador (Anexo D). A figura III.B.14 representa a evolução do sinal luminoso recebido pela câmara durante a recristalinização.

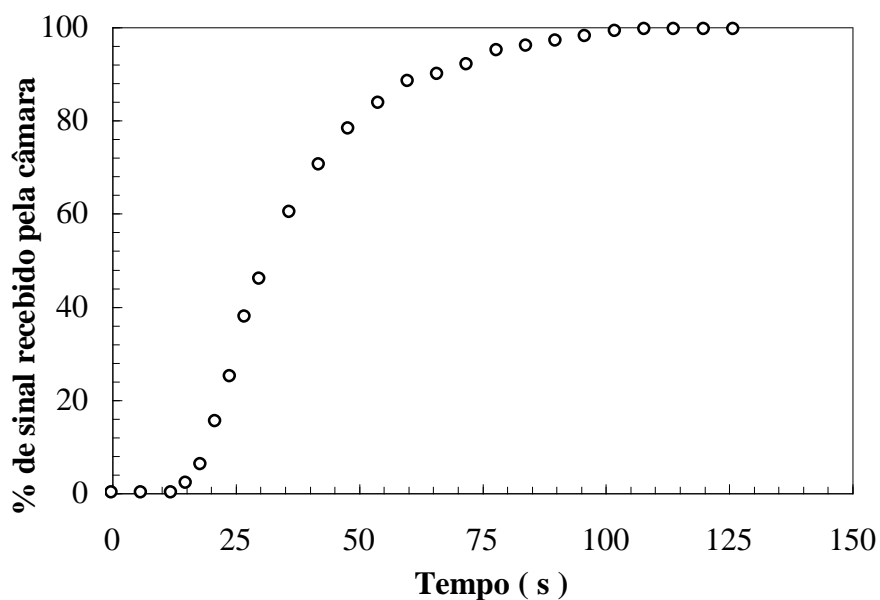


Figura III.B.14- Representação gráfica do processo de recristalização da suberina em função do tempo.

Observa-se que a recristalização da suberina (figura III.B.15) se dá num período relativamente rápido de cerca de 100 segundos durante os quais se recupera o 100% de sinal recebido pela câmara. É

amostra, e não da amostra total da suberina, sendo um simples ponto de referência para o estudo. De facto, é claramente visível, pelas observações microscópicas (figura III.B.15), que o campo não é inteiramente luminoso sugerindo a presença de zonas amorfas (escuras), que não podem ser atribuídas à fracção líquida cristalizável mas sim à fracção não cristalina da suberina.

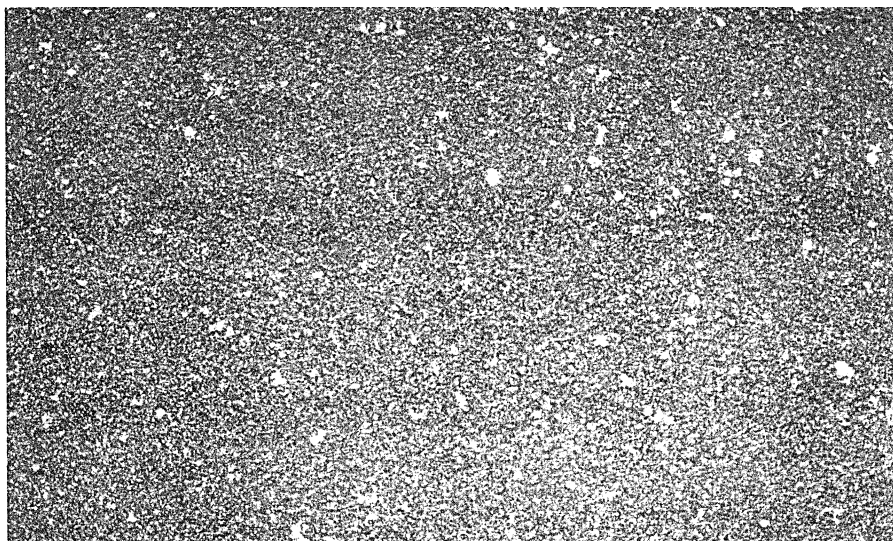


Figura III.B.15- Fotografia ao microscópio óptico (x30) com luz polarizada, da suberina após recristalização.

Com o objectivo de confirmar a reversibilidade do ciclo de fusão-recristalização a amostra foi aquecida a uma razão de 5°C/minutos desde -150°C a 70°C verificando-se a diminuição do sinal com o aumento da temperatura (figura III.B.16). Após completa fusão, a amostra foi arrefecida com a mesma razão de 5°C/minutos. A figura III.B.16 mostra os resultados desta experiência que confirmam a mobilidade das moléculas envolvidas nesta mudança de fases pela completa reversibilidade no processo. Esta reversibilidade mostra também que durante a fusão não se dá degradação dos componentes da suberina uma vez que o 100% é novamente atingido no processo de recristalização. O intervalo de temperaturas no qual se dá a fusão e a recristalização abrange 50°C, correspondendo a idêntico intervalo do pico endotérmico e exotérmico observado nos termogramas de DSC. O facto da curva de fusão apresentar um declive mais acentuado a partir de aproximadamente 30°C significa que a fusão é mais interna, confirmando a nossa suposição anterior para o facto de visualmente só ser detectada fusão a cerca de 35°C.

A figura III.B.17 mostra um estudo comparativo entre a cinética de recristalização da suberina, de algumas parafinas de diferentes pontos de fusão e de uma cera microcristalina [40]. Deste estudo constata-se que a suberina tem uma cinética de recristalização mais próxima da cera microcristalina

que das parafinas. Esta diferença de velocidades pode ser devida à fracção amorfa, bastante significativa na suberina, que atrasa a recristalização da fracção cristalina da suberina.

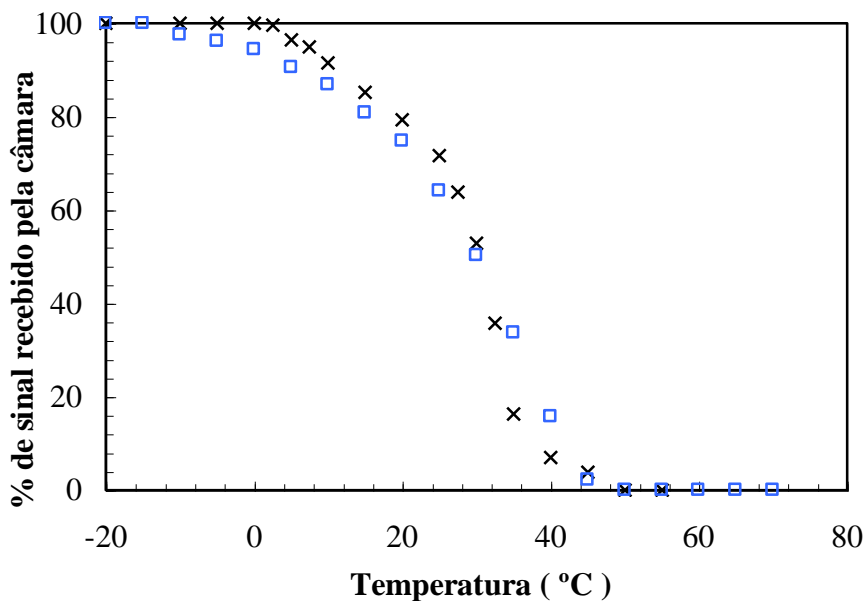


Figura III.B.16- Representação gráfica do processo de fusão e recristalização (5°C/min) da suberina em função da temperatura. x- processo de fusão; □- processo de recristalização

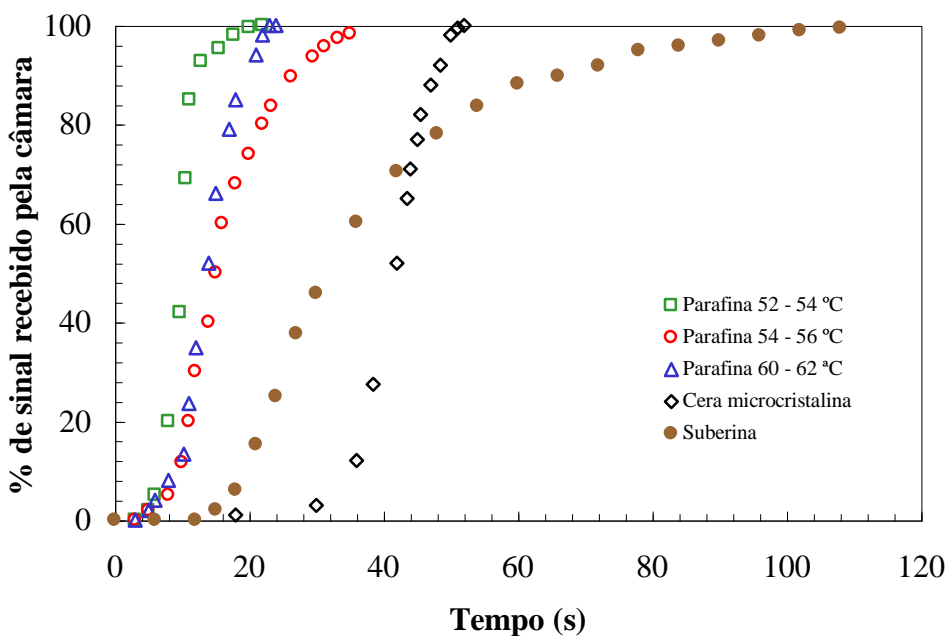


Figura III.B.17- Cinética de recristalização da suberina, de três parafinas de diferentes pontos de fusão e de uma cera microcristalina [40].

5- ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

De forma a confirmar a presença de partículas microcristalinas na amostra da suberina, foi efectuado um estudo qualitativo por difracção de raios X.

O espectro obtido (figura III.B.18) mostrou a presença dos (micro)cristais (picos afilados) na mistura amorfa da suberina. Idênticos espectros de raios X foram obtidos por Helly [40] para ceras microcristalinas.

Este estudo apoiou os resultados obtidos por DSC e microscopia óptica, mostrando a presença evidente de uma fracção microcristalina na suberina com comportamento similar às ceras microcristalinas. Estes resultados são uma indicação da possível utilização da suberina como substituinte em certas aplicações, como nas tintas de impressão, das ceras microcristalinas com elevado valor comercial.

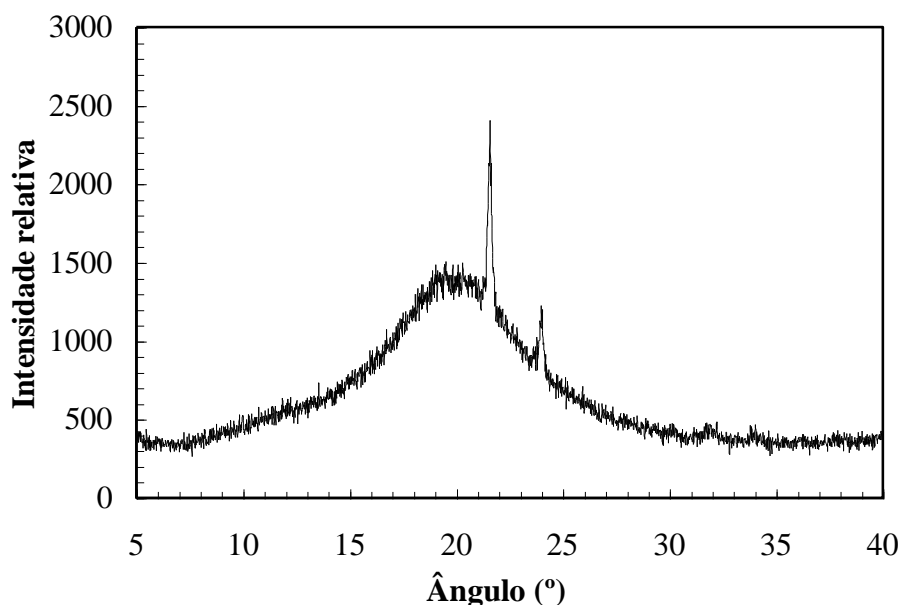


Figura III.B.18- Espectro de difracção de raio X da suberina à temperatura ambiente.

6- MASSA VOLÚMICA

A massa volúmica foi determinada em função da temperatura num picnómetro calibrado com água num intervalo de 0 a 70°C. Foram efectuadas três réplicas para cada temperatura. Os valores obtidos têm uma variabilidade de $\pm 0.001 \text{ g cm}^{-3}$.

A variação da massa volúmica em função da temperatura é mostrada na tabela III.B.6 e na figura III.B.19. Verifica-se que para temperaturas mais baixas que 10°C a suberina apresenta maiores valores de massa volúmica, pois para essas temperaturas possui ainda a fracção cristalina, como visto anteriormente, e para cerca de 60°C esses valores são bastante inferiores, pois a suberina encontra-se completamente líquida.

Tabela III.B.6- Valores de massa volúmica da suberina para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Massa volúmica (g cm^{-3})
0	1,097
10	1,094
20	1,082
30	1,065
40	1,044
50	1,008
60	0,985
70	0,978

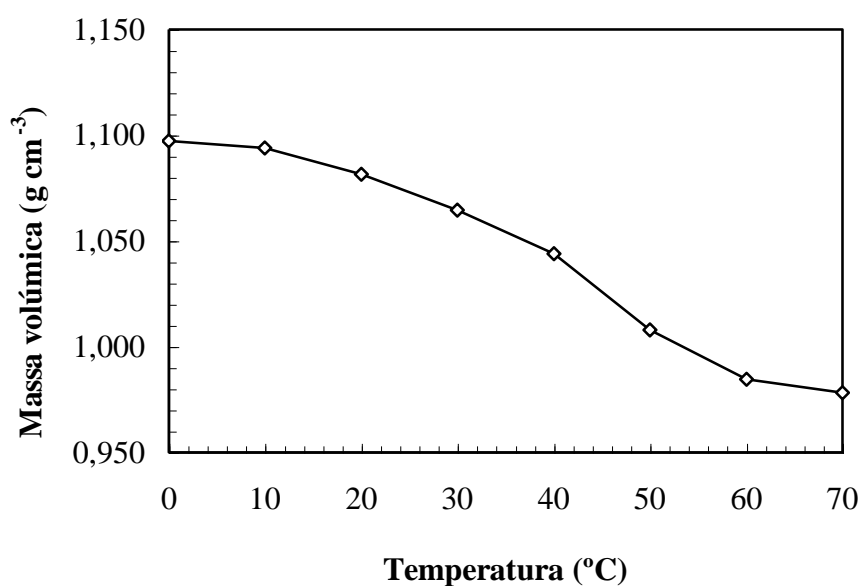


Figura III.B.19- Variação da massa volúmica da suberina com a temperatura.

O progressivo decréscimo na massa volúmica entre 10 e 60°C é uma excelente confirmação da fusão progressiva da fase cristalina detectada por DSC, microscópica óptica e análise por raios X.

Os valores de massa volúmica encontrados são elevados, de facto, só para cerca de 55°C é que desce abaixo da unidade, um facto que sugere a existência de fortes interacções coesivas intermoleculares na suberina.

Para muitos alcanos longos os valores de massa volúmica são mais baixos (ex: 0.7 g cm⁻³) mas quando são introduzidos, por exemplo, dois ou três grupos OH, o correspondente poliálcool aumenta a sua massa volúmica para 0.9 g cm⁻³. Este aumento é atribuído ao estabelecimento de ligações hidrogénio intermoleculares. Um caso evidente é o do etilenoglicol e do glicerol que exibem massas volúmicas a 20°C de 1.11 e 1.26 g cm⁻³, respectivamente.

Os valores de massa volúmica, obtidos após fusão da fracção microcristalina da suberina, indicam claramente que as interacções intermoleculares existentes têm um papel importante nas características físico-químicas da suberina.

7- CARACTERIZAÇÃO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE

7.1- Ângulos de contacto

7.1.1- Evolução dos ângulos de contacto com o tempo

Este método de caracterização da energia de superfície baseia-se na medição dos ângulos de contacto de um determinado líquido sobre a superfície da suberina como descrito no Anexo E.1.

A suberina foi colocada numa camada uniforme sobre diferentes suportes (de forma a estudar-se a possível influência do suporte nos valores obtidos dos ângulos de contacto), tais como o vidro e o polietileno (PE). As superfícies foram aquecidas a 60°C, durante 30 minutos, de forma a induzir uma pequena e plana superfície de suberina. As camadas foram suficientemente espessas para eliminar a influência do suporte, caso ela existisse e os suportes foram previamente lavados e submetidos a 6 horas de extracção por Soxhlet com metanol. A superfície do vidro foi coberta com uma camada de 40 µm de suberina, usando um rolo apropriado. A camada da suberina sobre o PE é mais alta, cerca de 500µm, devido à má aderência da suberina à superfície do suporte.

Os ângulos de contacto das gotas de H₂O foram obtidos durante um período de 150 s, com uma frequência de uma imagem por segundo. A figura III.B.20 mostra a evolução típica dos ângulos de contacto da água, com o tempo e o desvio padrão observados durante a experiência.

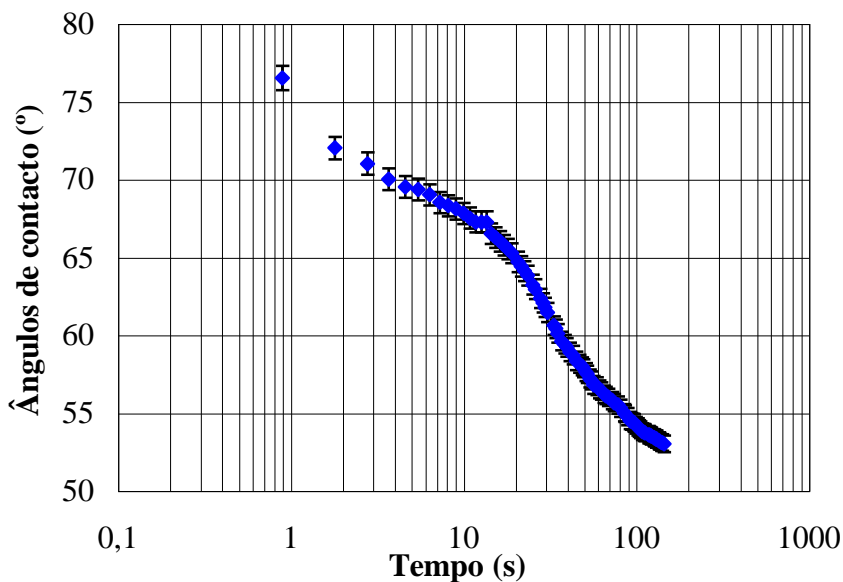


Figura III.B.20- Evolução do ângulo de contacto da água sobre a suberina usando como suporte o vidro.

A característica mais relevante é que esta evolução reflecte o abaixamento de $\pm 25^\circ$ em 100 s. Quando tal fenómeno é observado, é comum a extrapolação dos dados para 0 s e depois aplicada a equação de Young. Mas, com o rápido decréscimo de θ com o tempo, torna-se difícil extrapolar os nossos dados para $t=0$. Por este motivo, foram efectuadas algumas experiências a tempos mais curtos após a deposição da gota, nomeadamente 5 ms após o tempo de contacto, usando uma câmara rápida capaz de adquirir 200 imagens por segundo (Anexo E.1). A figura III.B.21 mostra a evolução típica dos ângulos de contacto, para tempos curtos de aquisição, usando quatro líquidos diferentes. A camada de suberina teve como suporte o vidro e o PE.

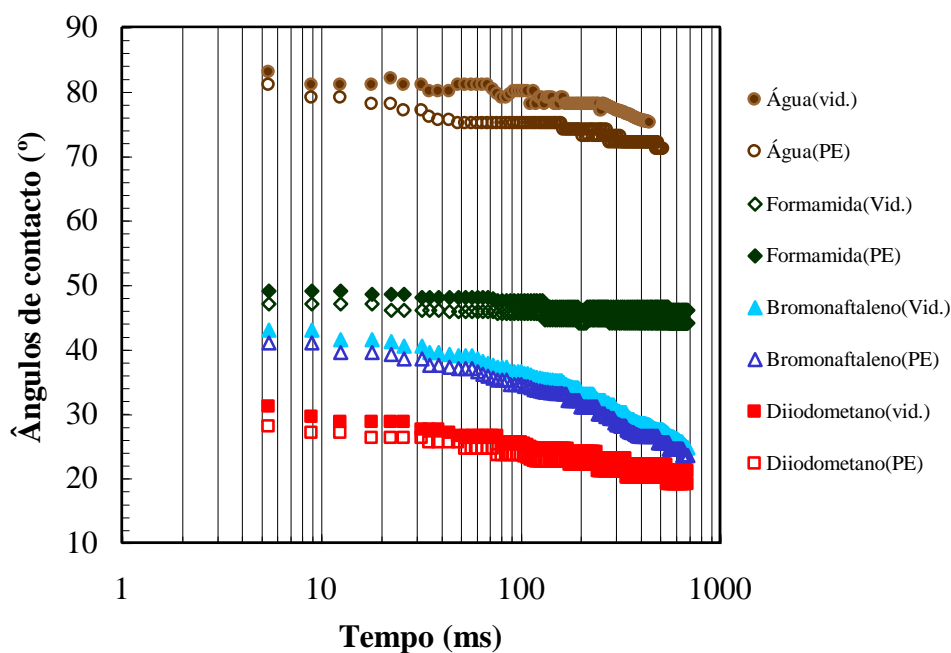


Figura III.B.21- Evolução dos ângulos de contacto usando tempos curtos de aquisição, dos diferentes líquidos sobre a camada de suberina usando o vidro (vid.) e polietileno (PE) como suporte.

Como primeira observação, usando este modo de aquisição rápida, temos um decréscimo nos valores de θ a começarem mais pronunciadamente após 30- 50 ms, dependendo do líquido usado. Devido à camada de suberina ser plana e não porosa, a evolução dos ângulos de contacto em função do tempo pode ser atribuída a fenómenos de (i) deformação da linha de contacto devido ao baixo módulo de Young do material, ou de (ii) difusão do líquido na camada da suberina. A possível evaporação dos líquidos não é tomada em conta devido à baixa volatilidade dos líquidos nos curtos intervalos de tempo da experiência. Por outro lado, considerando a alta tensão de superfície das moléculas dos líquidos usados neste estudo, o espalhamento espontâneo na suberina não é esperado ocorrer. Esta suposição foi efectivamente verificada porque a suberina é insolúvel em H_2O , e muito pouco solúvel em formamida e diiodometano, dentro dos tempos requeridos para as medições. Desta forma, o decréscimo nos ângulos de contacto observados para estes três líquidos (figura III.B.21) parece poder ser atribuído à deformação da linha de contacto [41]. Isto foi confirmado pela observação da superfície da suberina ao microscópio óptico (figura III.B.22) após deposição duma gota.

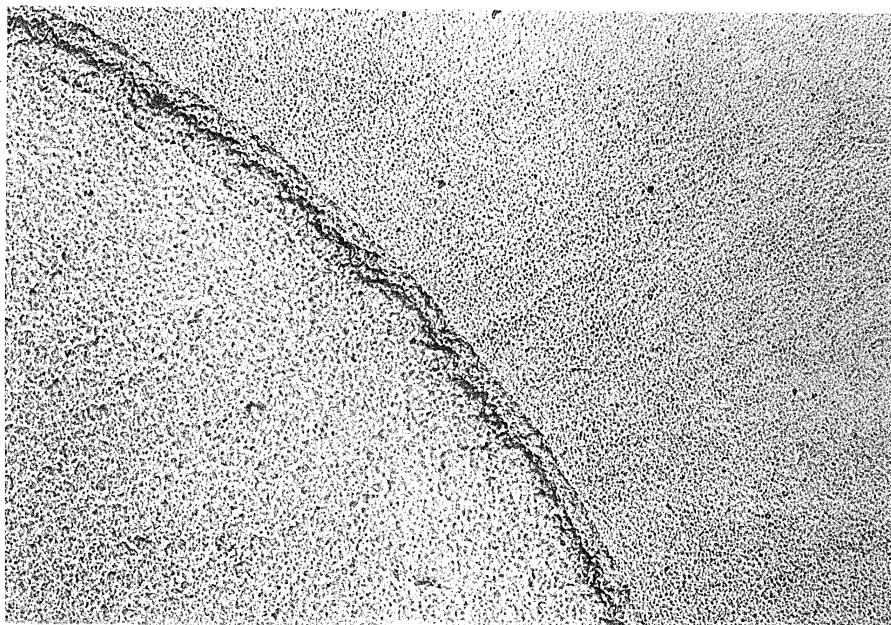


Figura III.B.22- Fotografia da superfície da suberina ao microscópio óptico após deposição de uma gota.

Para confirmar esta observação, os módulos elásticos e de dissipação ou amortecimento da suberina foram medidos (Parte III.B.8.3) à temperatura ambiente, entre 5 e 100 Hz, encontrando-se em torno de 10^5 N.m^{-2} . Este valor é quatro ordens de grandeza mais baixo do que o considerado em superfícies com rigidez suficiente para evitar deformação na linha de contacto [41], apoiando desta forma a nossa observação de deformação da linha de contacto.

No entanto, no caso do α -bromonaftaleno, como a suberina é parcialmente solúvel neste líquido, o decréscimo do ângulo observado foi atribuído à deformação da linha de contacto e também à difusão do solvente no substrato. Esta interpretação é reforçada pelo facto do declive, da representação de θ vs tempo (figura III.B.21), obtido para o α -bromonaftaleno, ser mais acentuado que o registado para os outros líquidos.

A segunda observação importante, nas experiências de tempos curtos de aquisição (figura III.B.21), é o abaixamento sistemático de 2° entre os ângulo de contacto medidos, na superfície da suberina, usando como suporte o vidro e no caso do suporte ser o PE. A explicação baseada num possível efeito da composição química do suporte não pode ser considerada no presente contexto devido à grande espessura da camada de suberina ($40 \mu\text{m}$ para o vidro e $500 \mu\text{m}$ para o PE) suficiente para evitar interacção entre as gotas do líquido e o material de suporte. No entanto, se estas interacções fossem relevantes, os resultados observados para a H_2O teriam sido inversos porque a superfície do

vidro é muito mais hidrofílica que a superfície de PE e, para além disso, a camada da suberina é menor para o vidro. O facto de θ permanecer alto com o suporte de vidro põe de parte a possibilidade de interacções a longa distância entre a água (e por conseguinte também para os outros líquidos) e o material de base através da camada de suberina. Assim, o abaixamento sistemático de cerca de 2° para a suberina na camada mais espessa, e consequentemente mais macia, é mais provavelmente atribuído a uma maior tendência desta ser deformada por uma força externa.

Antes de proceder ao cálculo da energia de superfície por diferentes métodos clássicos, uma questão é posta: qual o real ângulo de contacto de Young? Uma ideia tentadora é a de tirar o valor do ângulo observado durante os primeiros 30-50 ms, mas isto requer um teste preliminar para verificar se a gota teve tempo suficiente para se auto-reorganizar em termos termodinâmicos. Para verificar este ponto procedemos como se segue:

- os coeficientes de auto-difusão aproximados dos diferentes solventes foram calculados de acordo com a equação de Einstein-Stokes ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) obtendo-se: 2×10^{-5} para a água, 4×10^{-6} para o α -bromonaftaleno, 3×10^{-6} para a formamida e 2×10^{-6} para o diiodometano;

- foram registadas as oscilações das gotas dos quatro líquidos depositadas num material de alto módulo, como o óxido de alumínio anodizado. As oscilações das gotas depositadas são produzidas pela energia cinética adquirida durante a sua queda. Os períodos de oscilação gravados para os nossos líquidos foram de 10 a 15 ms (figura III.B.23).

Na comparação com os movimentos moleculares associados com os dados acima apresentados, foi portanto concluído que as gotas têm tempo suficiente para alcançar o equilíbrio termodinâmico com o ambiente. Isto é também verdade, como é evidente, para as gotas que caem sobre a superfície de suberina, produzindo oscilações muito mais atenuadas uma vez que a sua energia cinética é mais rapidamente compartilhada com aquele material macio (figura III.B.21).

Os resultados obtidos apoiam a decisão de tomar como ângulo de contacto de Young a média dos valores observados para cada líquido na superfície durante os primeiros 30-50 ms.

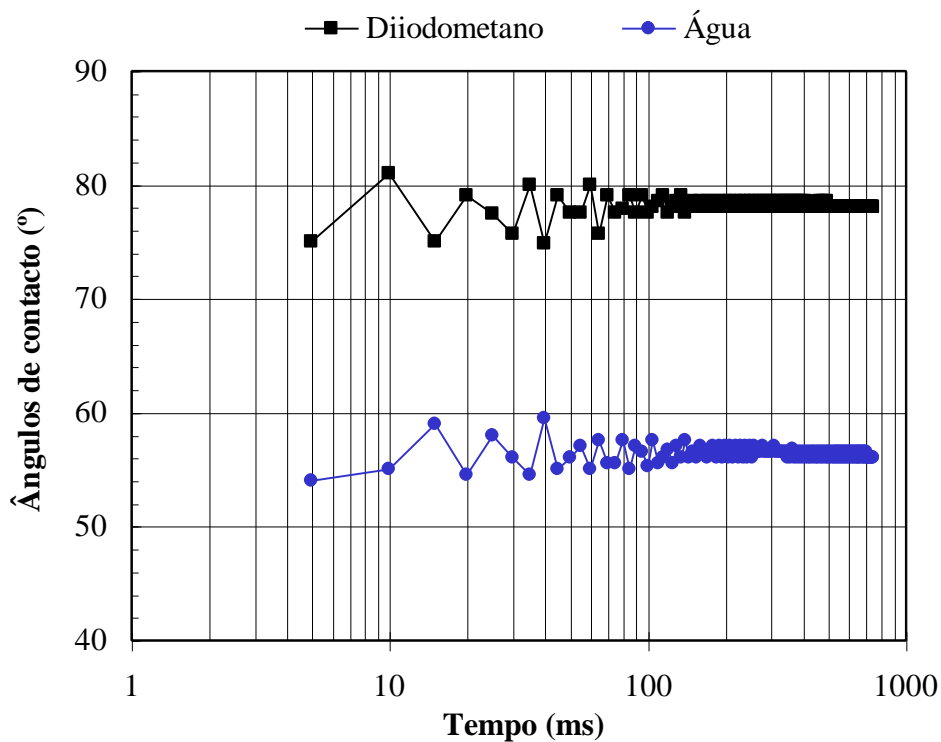


Figura III.B.23- Oscilações verificadas pela deposição de gotas de água e diiodometano sobre uma superfície de alumínio anodizado.

7.1.2- Cálculo da energia de superfície

São usados vários métodos de cálculo da tensão superficial do material. Foram usados os métodos de Zisman, Fowkes, Owens-Wendt e Van Oss (Anexo E.1). Obtiveram-se os resultados apresentados na tabela III.B.7.

Visto que a camada mais grossa de suberina (suporte de PE) é certamente mais sujeita a deformações perto da linha de contacto, os valores obtidos para a camada fina depositada no suporte de vidro são consideravelmente mais fiáveis para os cálculos e discussão. No entanto, é de notar que as diferenças entre os valores obtidos para a camada fina (suporte de vidro) e para a camada grossa (suporte de PE) são negligenciáveis, sendo inferiores a 4%.

Tabela III.B.7- Energia de superfície (mNm^{-1}) determinada por diferentes métodos de cálculo.

Método de cálculo		Suporte	
		Vidro	PE
Zisman	γ_c	38,6	41,3
Fowkes	γ_{Sub}^D	43,1	43,9
	$I_{\text{SL}}^{\text{água}}$	31,1	32,9
	$I_{\text{SL}}^{\text{formamida}}$	15,6	16,3
Owens-	γ_{Sub}^P	4,2	4,7
Wendt	γ_{Sub}^D	37,3	38,1
	γ_{Sub}	41,5	42,8
Van Oss	$\gamma_{\text{Sub}}^{\text{LW}}$	44,6	45,4
	$\gamma_{\text{Sub}}^{\text{AB}}$	3,6	3,8
	γ_{Sub}^-	10,6	12,0
	γ_{Sub}^+	1,2	1,2

Fowkes

A tabela III.B.7 mostra os valores obtidos por este método de cálculo nos dois suportes.

O parâmetro de interação não-dispersivo de Fowkes, I_{SL} , reflecte a contribuição não-dispersiva para a energia de adesão. O I_{SL} obtido com a H_2O representa mais que 2/3 da energia total da adesão. Esta importante contribuição é claramente ligada à presença de grupos OH e COOH na estrutura da suberina que podem estabelecer pontes de hidrogénio com a água, ou seja, interações hidrofílicas na interface sólido/líquido, justificando o valor de 80° obtido para a H_2O (figura III.B.21).

Owens-Wendt

Este modelo estende o modelo de Fowkes (Anexo E.1).

O valor de γ_{Sub}^D (tabela III.B.7 e figura III.B.24) é mais baixo que o calculado com o diiodometano de acordo com a equação de Fowkes, no entanto, a contribuição polar da superfície da suberina foi novamente alta, confirmando o valor não negligenciável de Fowkes, I_{SL} , para a H_2O . A energia total da superfície da suberina atingiu um valor de $41,5 \text{ mNm}^{-1}$, o que parece razoável considerando a sua composição química.

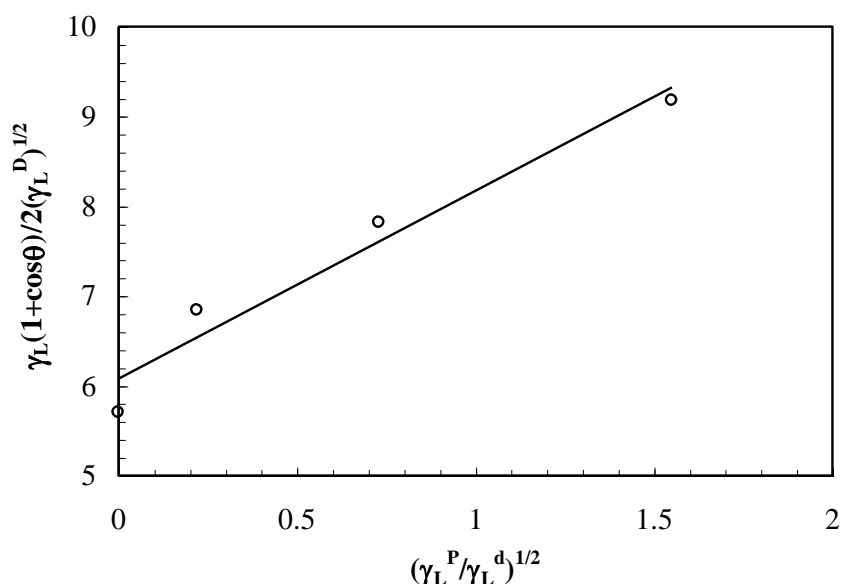


Figura III.B.24 - Representação gráfica da aplicação do método de Owens-wendt à superfície da suberina.

Van Oss

Os dois métodos anteriores não discriminam entre interações polares e ácido/base. É interessante verificar se a suberina, devido aos seus grupos carboxílico e hidroxilo, possui uma certa acidez na superfície. Neste contexto, pelos valores experimentais dos ângulos de contacto, obtidos com dois padrões polares (água e formamida) e um não-polar (diiodometano) pode obter-se γ_{Sub} como a soma de γ_{Sub}^{LW} e de γ_{Sub}^{AB} , com γ_{Sub}^{LW} sendo as interações de Van der Waals e γ_{Sub}^{AB} as contribuições ácido-base da superfície. γ_{Sub}^{LW} tem em conta não só as contribuições das interações dispersivas de London, mas as interações dipolo/dipolo e dipolo/dipolo-induzido (tabela III.B.7). γ_{Sub}^{AB} tem um valor significativo de $3,6 \text{ mNm}^{-1}$ proveniente maioritariamente do carácter básico de superfície. Este resultado parece altamente questionável tendo em conta as propriedades químicas da suberina e os resultados obtidos com a H_2O a diferentes valores de pH (ver a seguir). Por outro lado, a energia total de superfície foi de $51,2 \text{ mNm}^{-1}$, o que parece excessiva para um material de longas cadeias alifáticas essencialmente não-polares.

7.1.3- Influência do pH

Foram preparadas três soluções aquosas com pH de 3, 7 e 12, sendo as suas tensões superficiais independentes do pH. A evolução dos ângulos de contacto destas soluções foi gravada usando tempos curtos e longos de aquisição, tal como mostra a figura III.B.25.

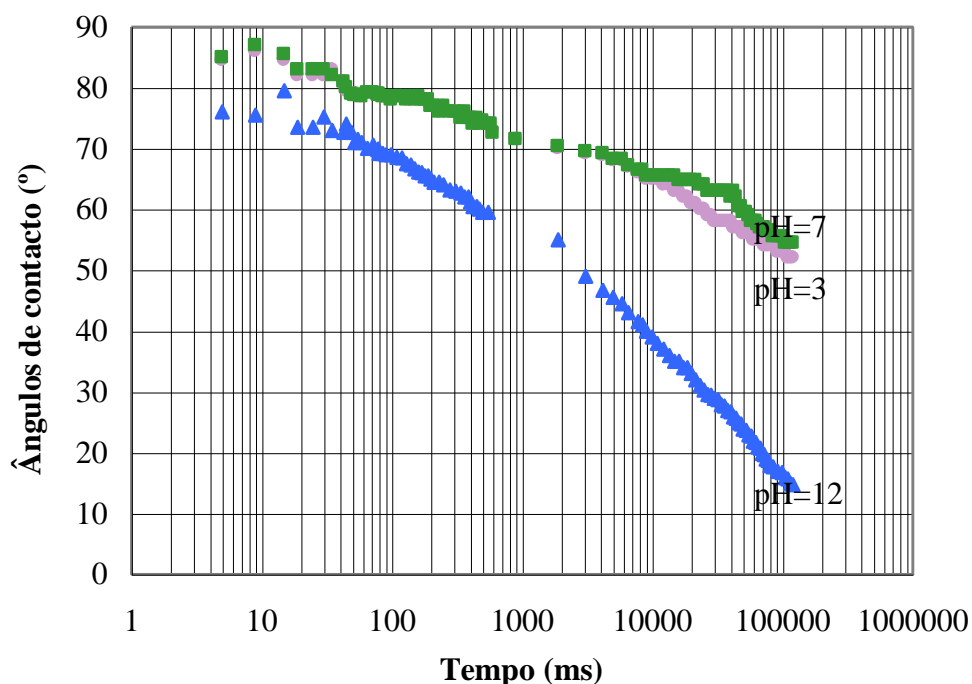


Figura III.B.25- Evolução dos ângulos de contacto, para três soluções aquosas de diferentes pH depositadas sobre a suberina.

Dentro do intervalo de curto tempo de aquisição, os valores dos ângulos de contacto foram similares, com uma ligeira diminuição para as soluções básicas. No entanto, para intervalos de tempo longos, a diminuição no ângulo de contacto com o tempo, observado para todos os valores de pH estudados, foi drasticamente diminuída para o caso das soluções básicas. De facto, para longos tempos, o ângulo de contacto alcançou o valor de zero, após cerca de 200 segundos, para a solução básica enquanto que as soluções neutra e acidificada decresceram para um valor constante cerca de 50°, dentro do mesmo intervalo de tempo. Este resultado é a prova directa da predominância de regiões ácidas de Brønsted na superfície da suberina, o que não é surpreendente dada a presença de funções COOH na estrutura, apesar de se encontrarem em pouca quantidade. Para além do mais, os grupos OH, também presentes nos constituintes da suberina, contribuem, numa menor extensão, para este carácter ácido, tal como acontece para a celulose [42].

7.2- Método da lâmina de Wilhelmy

Este método de caracterização da energia de superfície baseia-se na introdução de uma lâmina de platina no líquido, a qual vai sofrer uma força causada pela tensão superficial do líquido e que é medida por uma balança que se encontra ligada à lâmina (Anexo E.2).

Nas medidas efectuadas, a suberina foi aquecida num banho de óleo e medida a sua tensão superficial para temperaturas entre 50 e 120°C depois de 2 horas de estabilização térmica. Neste domínio de temperaturas (acima da fusão da suberina), a viscosidade é suficientemente baixa para assegurar resultados fiáveis (Parte III.B.8.2).

A tensão de superfície da suberina fundida mostrou um decréscimo linear com a temperatura tal como mostra a figura III.B.26.

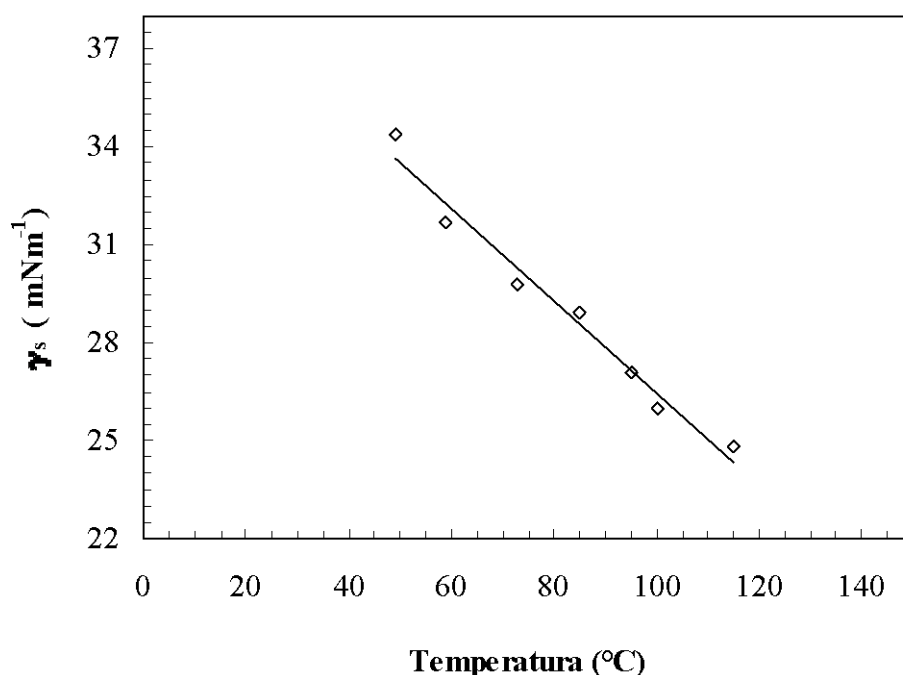


Figura III.B.26- Representação gráfica de γ_s vs Temperatura usando o método da lâmina de Wilhelmy.

O declive da recta encontrado para a suberina foi de $-0,14 \text{ mNm}^{-1}\text{°C}^{-1}$, o qual é um valor clássico encontrado para líquidos orgânicos [43]. A extrapolação destes dados para 25°C dá-nos um valor de 37 mNm^{-1} para a tensão de superfície da suberina, o qual é ligeiramente menor que os obtidos pelo método dos ângulos de contacto anteriormente discutido.

7.3- Pressão máxima de bolhas

Neste método foi usado um tensiómetro “SENSADYNE 6000 MAXIMUM BUBLE PRESSURE” como descrito no Anexo E.3. A tensão de superfície da suberina líquida em função da temperatura foi estudada para temperaturas entre 57 e 86°C (temperaturas superiores à fusão da suberina). Para cada temperatura o tensiómetro foi recalibrado com H₂O e metanol.

A figura III.B.27 mostra um decréscimo linear da tensão superficial com a temperatura. O declive de $-0.13 \text{ mNm}^{-1}\text{°C}^{-1}$ obtido está de acordo com o resultado obtido pela lâmina de Wilhelmy. No entanto, o valor da tensão de superfície, extrapolado para 25°C , é agora de 45 mNm^{-1} .

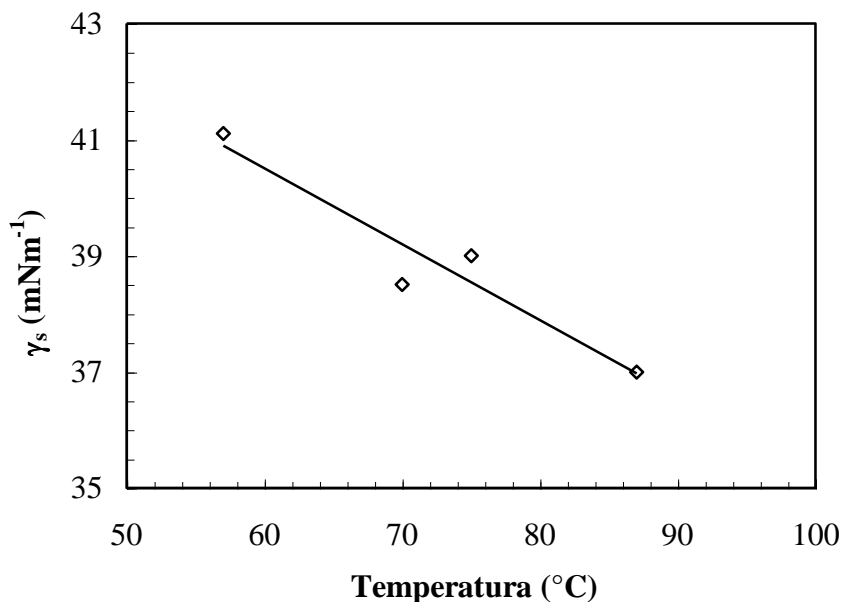


Figura III.B.27- Representação gráfica de γ_s vs Temperatura, usando o método da pressão máxima de bolhas.

A diferença de 8 mNm^{-1} entre os dois últimos métodos pode provavelmente provir dum dos seguintes factores (ou dos dois):

- o método baseado na técnica da lâmina de Wilhelmy é altamente sensível às contaminações da superfície do líquido, no entanto, a técnica da pressão máxima das bolhas não o é;

- o primeiro método envolve medidas estáticas, ou seja, todas as orientações específicas ou migrações, das partes mais activas da superfície das moléculas da suberina podem ser efectuadas livremente. No entanto, o segundo método envolve medidas dinâmicas durante as quais a interface ar/suberina é criada numa escala de cerca de um segundo e isto pode não ser suficiente para a reorientação molecular. Desta forma, tais “superfícies frescas” da suberina no método da pressão máxima de bolhas conteriam mais grupos polares (e assim possuiriam uma energia mais alta) que aquelas que tenham tido tempo para alcançar o equilíbrio termodinâmico (método de Wilhelmy) envolvendo a presença predominante de grupos não-polares. Inclino-nos a privilegiar esta última explicação para explicar as diferenças entre estes dois métodos.

7.4- Cromatografia de gás inversa (IGC)

A cromatografia de gás inversa encontra-se descrita na Parte II.3 e Anexo E.4.

Neste estudo das propriedades de superfície da suberina usou-se aproximadamente 1g de suberina que foi fundida e adsorvida sobre um suporte inerte, Chromosorb w sililado (60/80 mol). A coluna de vidro foi cheia e condicionada durante a noite a 100°C numa atmosfera de nitrogénio seco. A validade da aplicação deste método na caracterização da superfície da suberina foi confirmada, como descrito no Anexo E.4. Todas as condições foram verificadas para todas as temperaturas com apenas uma modesta flutuação, menor que 1% para os parâmetros obtidos nesta investigação.

Usando este método, as interações dos padrões dos n-alcenos com a suberina são apenas causadas por forças dispersivas, e pode assim $\gamma_{\text{sub}}^{\text{D}}$ ser obtido a partir do declive da representação gráfica de $RT \ln V_n$ vs $(\gamma_L^{\text{D}})^{1/2}$ da figura III.B.28 (a técnica de cálculo da tensão superficial encontra-se descrita no Anexo E.4).

Por este método obtiveram-se as diferentes componentes dispersivas da energia de superfície da suberina, $\gamma_{\text{sub}}^{\text{D}}$, em função da temperatura, que se encontram apresentadas na tabela III.B.8.

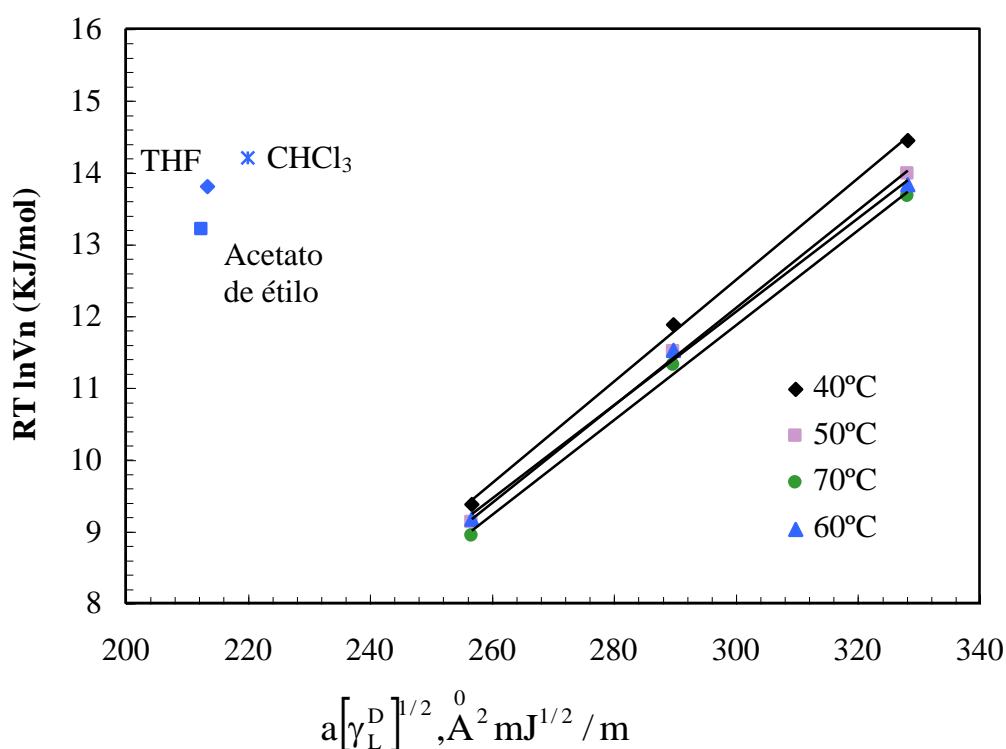


Figura III.B.28- Gráfico $RT \ln V_n$ vs $a(\gamma_L^{\text{D}})^{1/2}$ para os n-alcenos (para temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C) e para o THF, CHCl_3 e acetato de étilo (para a temperatura de 60°C).

Tabela III.B.8- Componente dispersiva da energia da superfície (mNm^{-1}) da suberina para as diferentes temperaturas.

$\gamma_{\text{sub}}^{\text{D}}$ (mNm^{-1})	T (°C)				
	50	60	70	80	90
	44,1	42,1	41,4	39,5	37,3

O valor de $\gamma_{\text{sub}}^{\text{D}}$ extrapolado para 25°C foi de 48,2 mNm^{-1} . Este valor é mais alto que aqueles obtidos pelas medidas do ângulo de contacto, no entanto, diferenças similares entre os dois métodos foram encontradas para outros materiais tais como a cortiça (Parte II.3), celulose [44] e polímeros sintéticos [45]. Tal como já referido em estudos desta natureza, os valores mais elevados da energia de superfície obtidos por IGC podem ser atribuídos à ausência de problemas relacionados com a morfologia da interface líquido/sólido.

As propriedades ácido/base da superfície da suberina foram avaliadas pelas interacções com padrões polares a cinco temperaturas diferentes. As energias livres correspondentes, ΔG_{sp} , entalpias, ΔH_{sp} , e entropias, ΔS_{sp} , são dadas na tabela III.B.9.

Tabela III.B.9- ΔG_{sp} , ΔH_{sp} e ΔS_{sp} para a superfície da suberina calculados por IGC.

Padrão	T (°C)	ΔG_{sp} (KJ mol^{-1})	ΔH_{sp} (J mol^{-1})	ΔS_{sp} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
THF	50	5,13	6,12	13,62
	60	4,97		
	70	5,04		
	80	5,07		
	90	4,92		
Clorofórmio	50	5,33	8,58	13,51
	60	5,26		
	70	5,20		
	80	5,07		
	90	4,92		
Acetato de étilo	50	4,53	5,21	12,35
	60	4,54		
	70	4,50		
	80	4,49		
	90	4,45		

A partir destes dados e do conhecimento dos números de Guttman [46] para os padrões, os valores de K_{A} e K_{B} foram determinados como 0,35 e 0,15, respectivamente. O valor resultante de $K_{\text{A}}/K_{\text{B}}$ de 2,3 indica que a suberina tem um carácter pronunciadamente ácido (expresso aqui como a

soma das contribuições de Brønsted e Lewis), confirmando os resultados obtidos no estudo da evolução dos ângulos de contacto para diferentes valores de pH e estando em contradição com a aproximação de Van Oss já questionada anteriormente.

Este carácter ácido da suberina aqui revelado apoia a explicação dada (Parte II.3) para o facto de, quando a suberina foi extraída, o valor de K_A/K_B da cortiça descer para metade do seu valor inicial. O facto da razão K_A/K_B , obtido para a suberina, ser superior ao dobro do encontrado para a superfície da cortiça, é provavelmente devido à suberina da cortiça estar presente sob a forma de um polímero esterificado não apresentando todos os grupos carboxilo livres.

O valor mais baixo da energia de superfície encontrado para a cortiça (38 mNm^{-1} a 40°C), comparativamente com o encontrado agora para a superfície da suberina, indica que à superfície da cortiça aparecem as longas cadeias carbonadas não-polares da suberina, confirmando a responsabilidade da suberina na conhecida impermeabilidade das rolhas de cortiça.

Resumindo: neste ponto foi caracterizada a energia de superfície da suberina por diferentes métodos que se mostraram concordantes, indicando um elevado valor de energia, com um carácter ácido de superfície. O elevado valor da energia de superfície da suberina mostra como a suberina é o componente determinante da elevada energia de superfície da cortiça e da sua impermeabilidade aos líquidos.

8- CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

8.1- Comportamento reológico

Os reogramas foram efectuadas num aparelho CARRI-500 como descrito no Anexo F.1 e na Parte IV.B. A figura III.B.29 mostra um reograma típico obtido para a suberina à temperatura de 20°C .

A comparação do reograma da suberina com diferentes modelos indicou que a suberina segue o modelo de Herschel-Bulkley. A aplicação desse modelo aos nossos reogramas resultou numa excelente aproximação caracterizada por coeficientes de correlação de 0,99 (figura III.B.30).

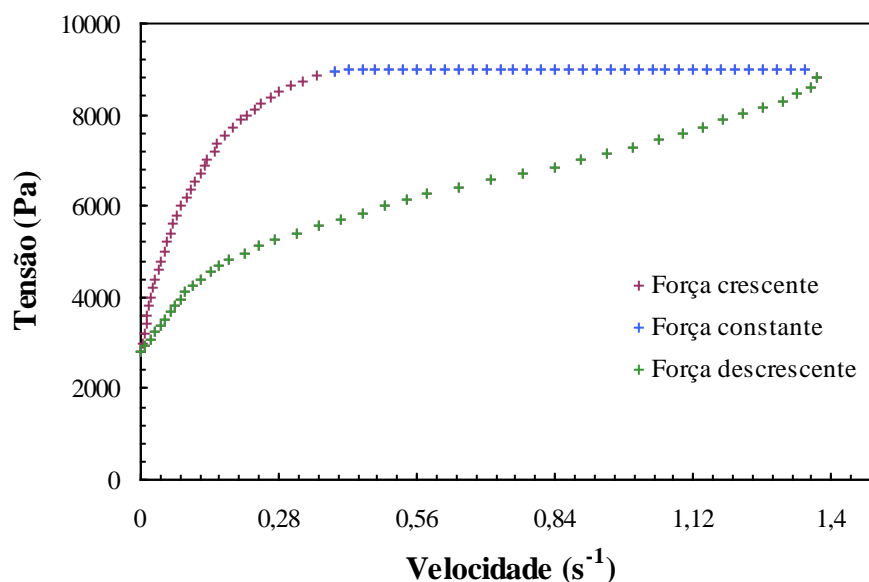


Figura III.B.29- Reograma da suberina a 20°C obtido num CARRI-500.

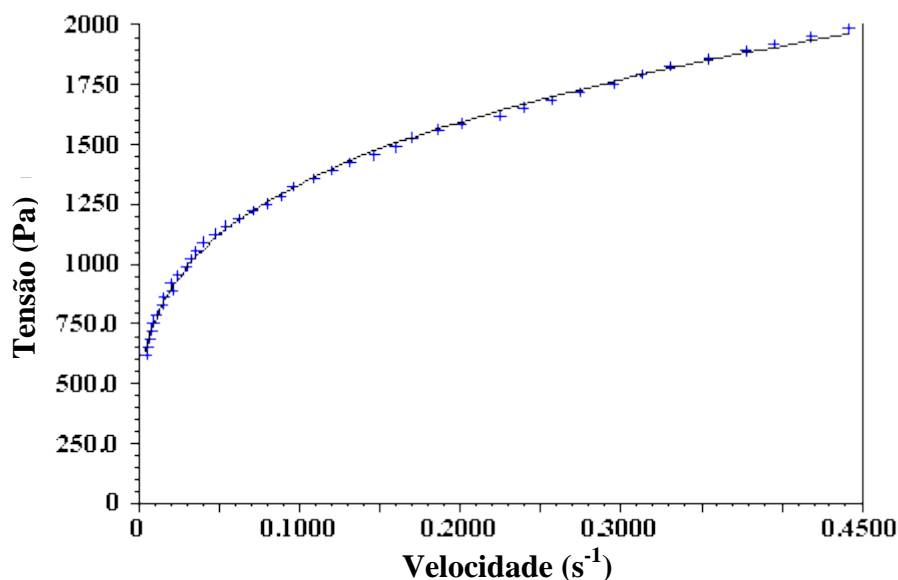


Figura III.B.30- Reograma da suberina a 35°C com aplicação da correspondente curva do modelo de Herschel-Bulkley.

O modelo de Herschel-Bulkley é empregue tipicamente para respostas reológicas plásticas, isto é, quando há produção de uma força associada com as interações intermoleculares coesivas (já discutidas no ponto 6), que só podem ser destruídas por aplicação duma tensão mínima, σ_s . Este comportamento foi encontrado em parafinas e em alcanos lineares como o octacosano (figura III.B.31).

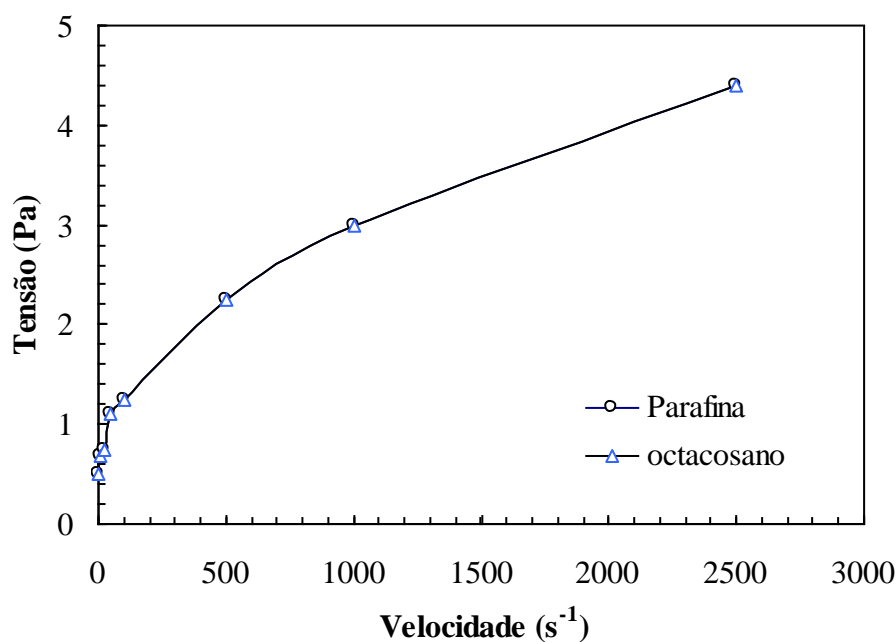


Figura III.B.31- Reograma de uma parafina e do octacosano [40].

Como observado na figura III.B.29, a suberina apresenta tixotropia (discutida posteriormente na Parte IV.B). A existência de tixotropia na suberina foi confirmada pelo decréscimo da viscosidade com o tempo por aplicação duma tensão constante (A), como mostra a figura III.B.32. Quando a amostra foi deixada em repouso (\downarrow) houve um progressivo aumento na viscosidade (B). Este tipo de comportamento é associado às destruturações intermoleculares ou de interface (sólido/líquido) induzidas, seguidas de um período de reestruturação.

Para além do comportamento tixotrópico, a figura III.B.29 mostra ainda uma grande contribuição de histerese na curva de retorno. A questão relevante a ser colocada é se as características plásticas ou tixotrópicas da suberina podem ser atribuídas ao facto de, a temperaturas inferiores à fusão, a mistura das fases, líquida e cristalina, estabeleceram interações estruturais. Para esclarecer este aspecto foram efectuados reogramas a diferentes temperaturas, antes e após o ponto de fusão. A figura III.B.33 mostra esses reogramas para diferentes temperaturas, os quais sugerem fortemente que o desaparecimento das partículas cristalinas é acompanhado por uma tendência para um comportamento Newtoniano com desaparecimento do comportamento tixotrópico. De facto, a 55°C (figura III.B.34) a suberina mostra uma razão quase linear entre a tensão aplicada e a velocidade apresentando um σ_s pequeno. Sabendo que a esta temperatura praticamente toda a suberina microcristalina está fundida, este comportamento reológico corrobora a interpretação baseada na estruturação cristal/líquido. No

entanto, as contribuições das ligações de hidrogénio intermoleculares para este comportamento não podem ser esquecidas como discutido anteriormente.

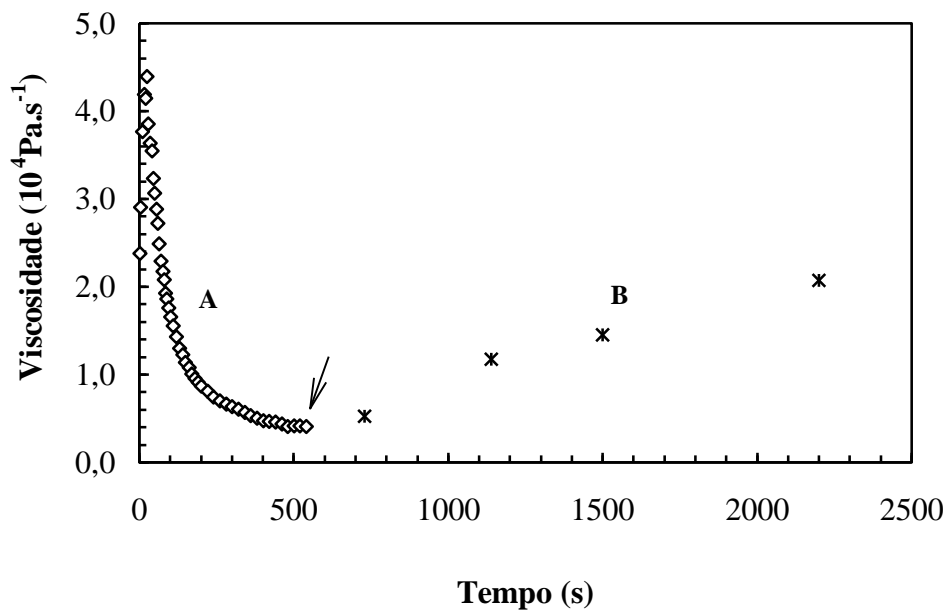


Figura III.B.32- Variação da viscosidade da suberina com o tempo. (A) tensão constante; (B) sem tensão aplicada. A seta indica quando foi deixada de se exercer a tensão.

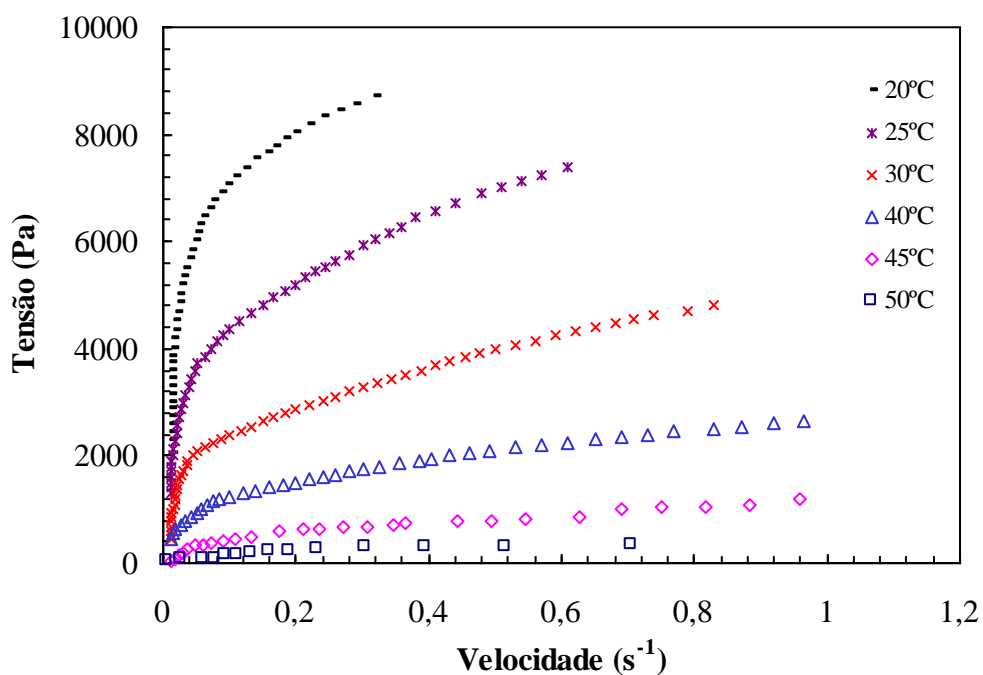


Figura III.B.33- Reogramas da suberina a diferentes temperaturas.

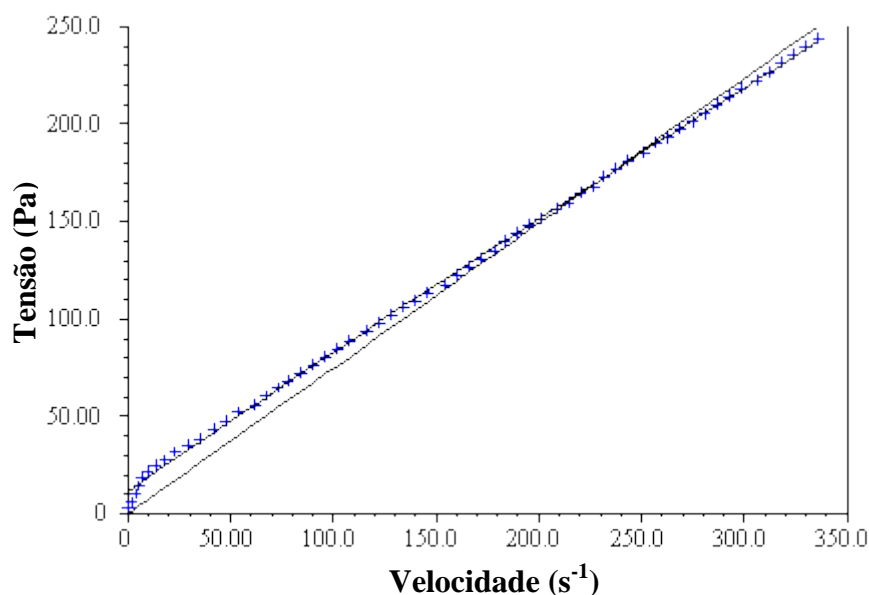


Figura III.B.34- Reogramas da suberina a 55°C com a representação das respectivas curvas do modelo Newtoniano e de Herschel-Bulkley.

8.2- Viscosidade e energia de activação

A viscosidade da suberina foi determinada a partir dos reogramas obtidos para as diferentes temperaturas (figura III.B.33). Os resultados encontram-se resumidos na tabela III.B.10 e na figura III.B.35.

Tabela III.B.10- Valores de viscosidade da suberina para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)	Viscosidade (Pa.s)
20	13900	45	218
25	8729	50	11,0
30	5181	55	0,892
32	3518	57	0,391
35	2448	60	0,224
37	2007	62	0,194
40	802	65	0,185

Pela representação gráfica da variação do $\ln \text{vis}$ vs $1/T$ (figura III.B.35) obteve-se uma primeira recta (A) para temperaturas inferiores a 37°C inclusivé, observa-se depois um decréscimo acentuado da viscosidade (B), estabilizando com uma segunda recta (C) para temperaturas superiores a 60°C

inclusivé, para as quais a suberina se encontra completamente fundida. Estes resultados mostram a grande dependência das propriedades da suberina em relação à temperatura.

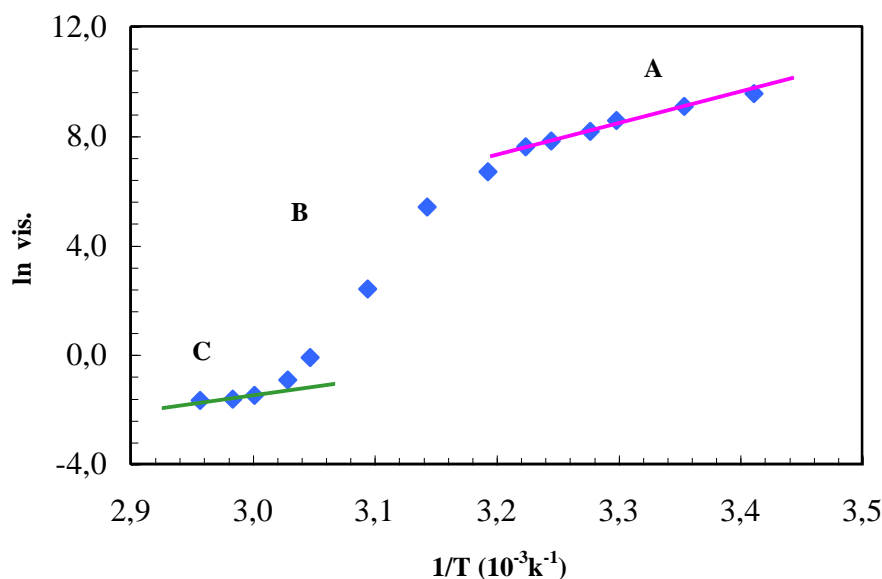


Figura III.B.35- Representação gráfica da variação do $\ln vis.$ vs $1/T$.

Pela aplicação da equação de Eyring podemos relacionar a viscosidade (η) e a temperatura:

$$\eta = A \exp(Ea/RT)$$

sendo Ea a energia de activação que depende do fluido (flexibilidade, ramificação, microestrutura, massa molecular, polaridade, entre outras) e A uma constante que é função da frequência das vibrações intermoleculares. Assim, aplicando a equação de Eyring aos resultados obtidos determinou-se a energia de activação, obtendo-se um valor de 88,3 KJ/mol para as temperaturas inferiores a 37°C, inclusivé, e um valor de 34,2 KJ/mol para as temperaturas superiores a 57°C. Estes valores são comparáveis, respectivamente, com as energias de activação encontradas para algumas resinas alquídicas e para alguns óleos vegetais (tabela III.B.11).

Tabela III.B.11- Energias de activação de resinas alquídicas e óleos vegetais [47].

Componente	Ea (KJ/mol)
Resina alquídica A1	82,4
Resina alquídica A2	72,7
Resina alquídica A3	81,7
Resina alquídica A4	71,7
Óleo de linho	25,2
Óleo de girassol	40,6
Óleo de soja	28,1

8.3- Propriedades viscoelásticas

O estudo do comportamento mecânico-dinâmico da suberina foi efectuado como descrito em Anexo F.2. As propriedades viscoelásticas da suberina foram medidas à temperatura ambiente e são mostradas na figura III.B.36.

Os valores do módulo elástico (G') e do módulo de dissipação ou amortecimento (G'') mostram uma modesta variação com a frequência no intervalo de 5 a 100 Hz, excepto para baixos valores onde ambos decrescem. A sua razão ($\tan \delta$), denominada factor de amortecimento, permanece constante a cerca de 2 (figura III.B.36) em favor da contribuição viscosa. Este comportamento é típico de “líquidos viscosos” e foi usado anteriormente para explicar a deformação da linha de contacto após a deposição duma gota de líquido na superfície da suberina.

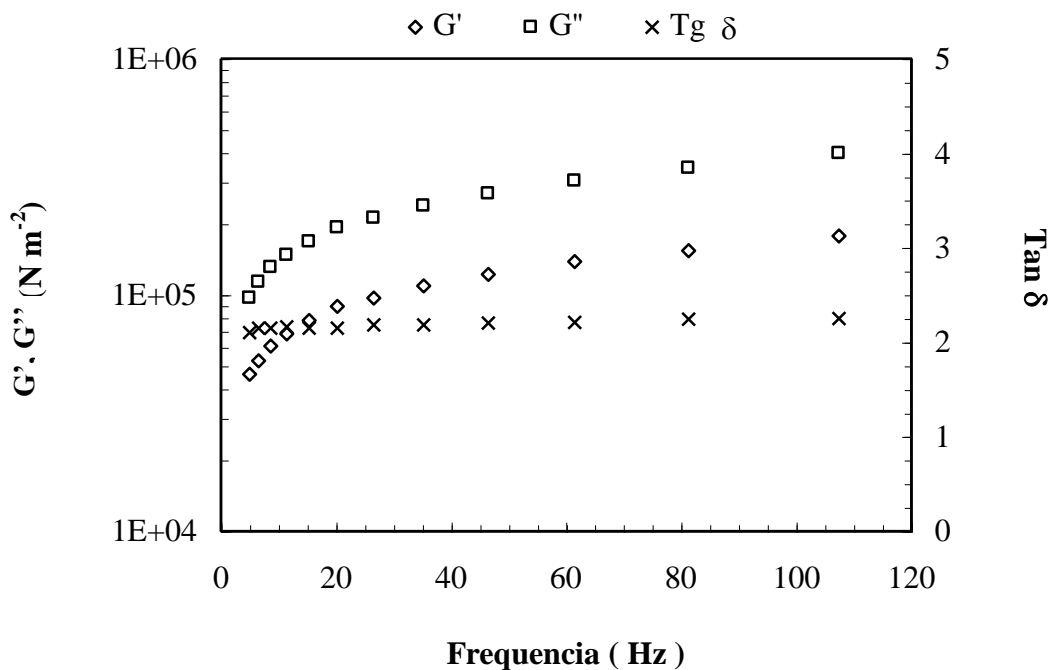


Figura III.B.36- Comportamento mecânico-dinâmico da suberina à temperatura ambiente.

9- TACK

A presença de microcristais, o comportamento tixotrópico, a alta energia de superfície entre outras características, indicam que uma das potenciais aplicações da suberina é como aditivo em tintas de impressão. Assim sendo, e visto as medidas de *tack* serem de grande importância na caracterização dos componentes de uma tinta e da tinta propriamente dita (discutida na Parte IV.B), foram efectuadas medidas de *tack* da suberina.

As medidas do *tack* foram efectuadas num TACK-O-SCOPE (Anexo F.3) segundo os parâmetros seguintes: velocidade do rolo: 200-300 m/min.; temperatura: 25-50°C estável durante a experiência; volume: 0.4-0.8 ml.; 20 segundos de repartição da suberina sobre o rolo.

9.1- Influência da temperatura

Verificou-se que o *tack* da suberina é bastante estável com o tempo, diminuindo com o aumento da temperatura (figura III.B.37). O *tack* decresce significativamente após o ponto de fusão da suberina, o que pode estar relacionado com a diminuição da estruturação da suberina e consequentemente como a diminuição da viscosidade.

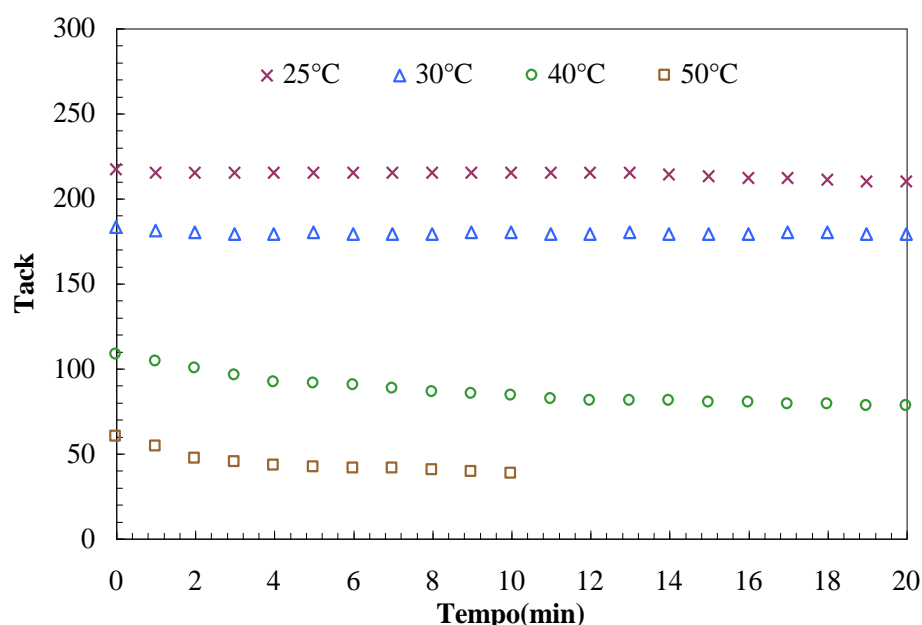


Figura III.B.37- Variação do *tack* da suberina com a temperatura, para 200 m/min. de velocidade do rolo e 0,6 ml de amostra.

9.2- Influência da velocidade

Estudámos também a variação do *tack* com a velocidade do rolo e verificou-se que este aumentava com o aumento da velocidade (figura III.B.38).

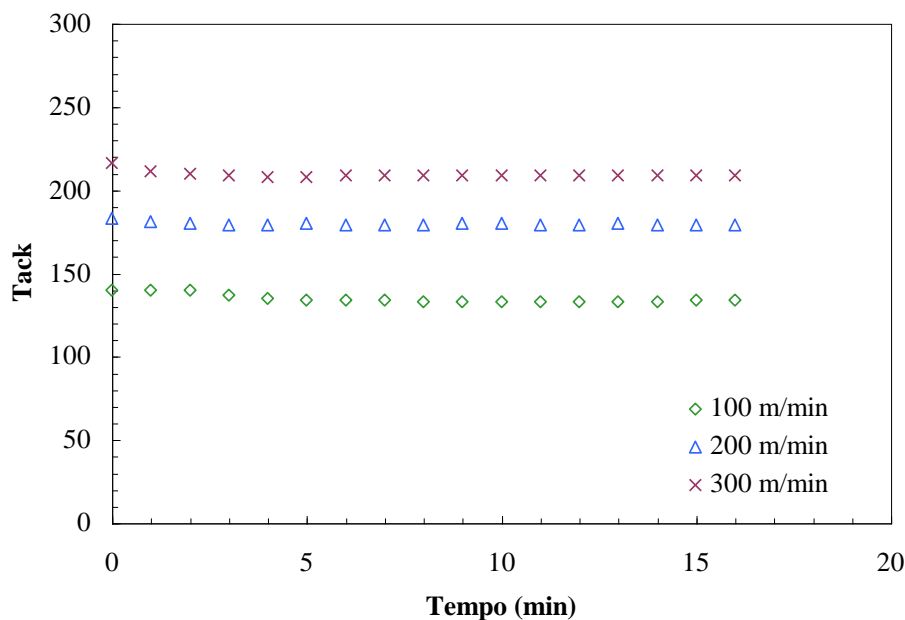


Figura III.B.38- Variação do *tack* da suberina com a velocidade do rolo, para 30°C de temperatura e 0,6 ml de amostra.

9.3- Influência do volume

O aumento do volume de suberina aplicada ao rolo provoca um aumento do *tack* (figura III.B.39).

Os comportamentos encontrados nos estudos da influência da temperatura, da velocidade e do volume são semelhantes aos obtidos em estudos de outros fluidos e poderão explicar algumas características que a suberina poderá conferir quando utilizada como aditivo nas tintas de impressão posteriormente estudadas (Parte IV.B).

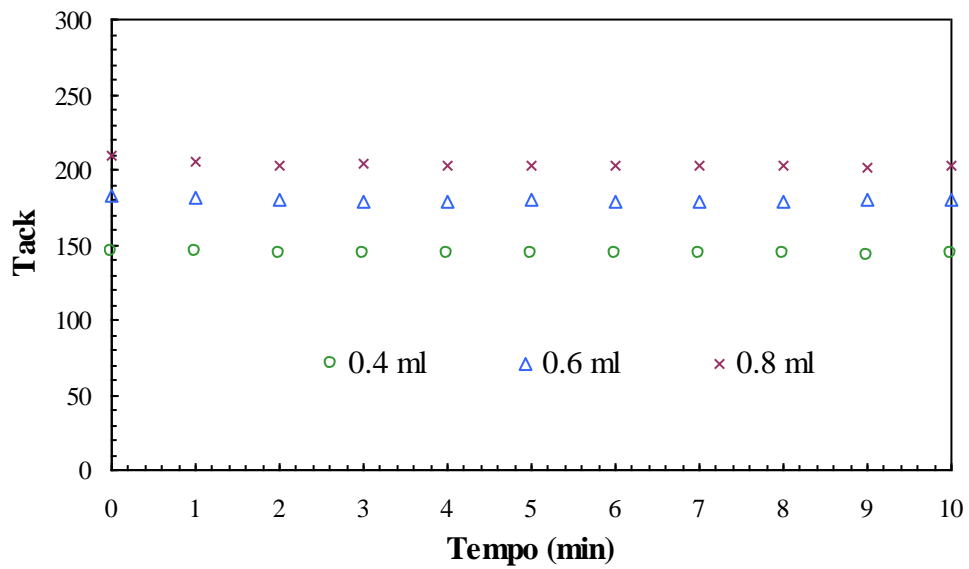


Figura III.B.39- Variação do *tack* da suberina com o volume de amostra, para 200m/min de velocidade do rolo e 30°C de temperatura.

CONCLUSÕES DA PARTE III.B



Vários trabalhos têm sido publicados sobre a composição química da suberina da cortiça do *Quercus suber* L. No entanto, são encontradas variações significativas entre eles. Para além disso, pouco se conhece sobre as propriedades físico-químicas da suberina, que representa cerca de 40% da cortiça. Neste capítulo a suberina, extraída por metanólise alcalina, foi exaustivamente caracterizada. Foram usadas diversas técnicas que possibilitaram um melhor conhecimento da suberina e das suas propriedades químicas, físicas, térmicas, de superfície e reológicas.



A metanólise alcalina usando NaOH 0,1 M apresentou-se como um método alternativo de obtenção da suberina, extraindo-se 83% deste componente.



A grande intensidade dos sinais correspondentes aos grupos CH₂ e CH alifáticos e COO, nos espectros de FTIR e RMN, mostram que a suberina é composta por longas cadeias alifáticas de hidroxiácidos, essencialmente na forma de ésteres metílicos.



Por análise de GC-MS mais de 90% dos componentes do cromatograma da suberina foram identificados, correspondendo maioritariamente a hidroxiácidos alifáticos com cadeias entre C₁₆ e C₂₄. O grupo dominante foi o dos ω-hidroximonoácidos com 23,0 a 29,7 %, sendo o ácido 22-hidroxidocosanoico o componente maioritário (13,7-17,1%) deste grupo. O monómero mais abundante detectado foi o ácido 9,10-epoxi-octadecano-1,18-dioico, representando 18,4 a 21,5% do total dos componentes identificados. No entanto, estes monómeros identificados por GC-MS, correspondem a apenas uma fracção da suberina (40%) com mais baixos pesos moleculares.



Técnicas como VPO, GPC e MS-CI mostraram a existência de uma fracção de altos pesos moleculares, não detectada por GC-MS, e até ao presente não referenciada na literatura. O valor de \overline{M}_n encontrado por VPO para a suberina total foi de 800 ± 30 .



O I_{OH} para a massa total de suberina foi de 160 ± 5 indicando uma *funcionalidade média* superior de 2,3 grupos hidroxilo por molécula, concluindo-se desta forma que a fracção de altos pesos moleculares, não detectada por GC-MS, tem funcionalidade superior a dois. Estas observações indicam que as reacções de policondensação serão um caminho promissor na aplicação da suberina.



Na análise termogravimétrica a suberina apresentou-se estável até 300°C, encontrando-se 80% volatilizada a 400°C.

A análise da suberina por DSC revelou a presença de uma fracção cristalina, com um pico endotérmico a cerca de 40°C. O pico de fusão largo, semi-circular, frequentemente encontrado nas ceras micro-cristalinas, revela a heterogeneidade da distribuição molecular da suberina.

Por análise microscópica, com luz polarizada, observa-se uma imagem de uma fracção birefringente, típica de material cristalino, e zonas escuras, típicas de material amorfo.

O estudo cinético do processo de fusão e recristalização confirma a grande mobilidade das moléculas envolvidas na mudança de fases pela completa reversibilidade no processo sem degradação dos componentes da suberina.

O espectro de raio X apresentou-se similar às ceras microcristalinas, confirmando-se a presença de microcristais na suberina extraída. Este estudo apoiou os resultados obtidos por DSC e microscopia óptica, mostrando a presença evidente de uma fracção microcristalina na suberina com comportamento similar às ceras microcristalinas. Estes resultados são uma indicação da possível utilização da suberina como substituinte em certas aplicações, como nas tintas de impressão, das ceras microcristalinas com elevado valor comercial.



A determinação da energia de superfície foi efectuada por diferentes métodos, que se mostraram concordantes, indicando um elevado valor de energia, com um carácter ácido de superfície. O elevado valor da energia de superfície da suberina mostra como a suberina é o componente determinante da elevada energia de superfície da cortiça e da sua impermeabilidade a líquidos.



As propriedades reológicas revelaram um comportamento plástico e tixotrópico, seguindo um modelo de Herschel-Burkley, à temperatura ambiente, sendo este comportamento alterado para Newtoniano para temperaturas superiores à fusão da suberina.



Obteve-se, para a energia de activação da suberina, um valor de 88,3 KJ/mol, para temperaturas inferiores a 37°C e um valor de 34,2 KJ/mol para temperaturas superiores a 60°C. Estes valores são comparáveis, respectivamente, com as energias de activação encontradas para algumas resinas alquídicas e para alguns óleos vegetais.

C- CARACTERIZAÇÃO

DA LENHINA

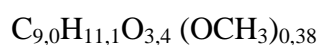
Apesar de várias tentativas terem sido efectuadas para extrair e caracterizar a lenhina da cortiça, a sua estrutura não foi ainda totalmente estabelecida e a ambiguidade entre a possível ligação com a parte alifática da suberina não foi ainda esclarecida.

Nesta parte apresentam-se os resultados referentes à caracterização da lenhina extraída da cortiça por métodos convencionais -dioxano e Björkman- e pelo processo organosolv, usando FTIR, RMN de ^{13}C , oxidação por nitrobenzeno seguida de análise por HPLC e oxidação por permanganato de potássio seguida de análise dos produtos por GC-MS.

1- LENHINA EXTRAÍDA POR MÉTODOS CONVENCIONAIS

Na Parte II deste trabalho determinou-se a lenhina da cortiça utilizando métodos convencionais como o de Klason, dioxano e de Björkman. Apesar do método de Klason ser de grande utilidade na quantificação química, não pode ser usado na caracterização da lenhina tanto a nível estrutural, como a nível de propriedades físico-químicas, em virtude do seu alto grau de degradação.

A lenhina dioxano extraída da cortiça apresentou uma composição elementar de: 60,06% C, 30,28% O, 6,16% H e 6,55% de OCH₃, o que equivale a uma fórmula empírica em C₉ de:



Estes resultados indicam baixo conteúdo de metóxilos, quando comparados com as lenhinas clássicas [48]. Uma possível explicação poderá ter a ver com a pureza da lenhina, nomeadamente a presença de contaminantes alifáticos da suberina que levava a uma diminuição da percentagem relativa de grupos metóxilo na amostra. Efectivamente, a análise por FTIR (figura III.C.1A) mostrou que a lenhina contém quantidades significativas de alifáticos (bandas a 2920 e 2850 cm⁻¹). Esta contaminação por parte das porções alifáticas foi também observada na lenhina Björkman como é mostrado pelo espectro de FTIR de figura III.C.1B. Também Marques e outros [49], no trabalho referido anteriormente na Parte I, obtiveram um polímero idêntico à lenhina contendo quantidades elevadas de suberina.

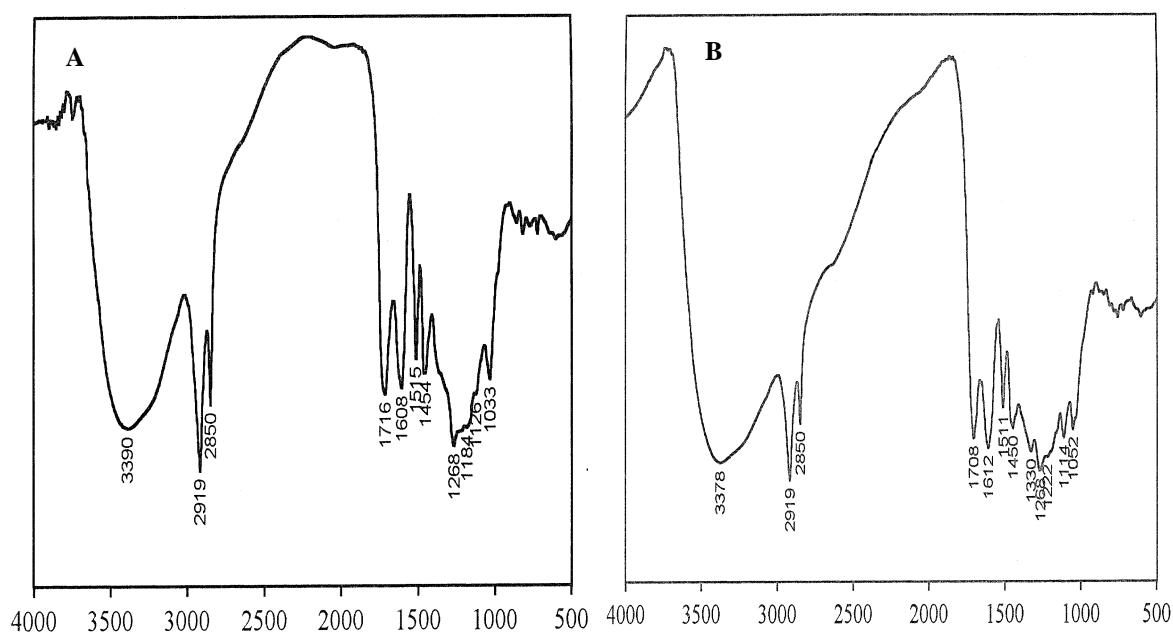


Figura III.C.1- Espectro de FTIR da lenhina dioxano (A) e Björkman (B) da cortiça.

Por se tratar de métodos pouco representativos, a nível percentual, da lenhina da cortiça e possuírem grande contaminação, nomeadamente pela suberina, não se efectuou a sua caracterização exaustiva, analisando-se, mais pormenorizadamente, uma lenhina obtida pelo processo organosolv, pela primeira vez aplicado a cortiça.

2- LENHINA EXTRAÍDA POR ORGANOSOLV

Sendo os métodos organosolv ácidos muitas vezes referidos como originando lenhinas com pouca degradação estrutural e com baixo conteúdo de açúcares [50], efectuou-se a caracterização de uma amostra de lenhina extraída da cortiça por organosolv com a finalidade de contribuir para a compreensão química da fracção aromática da cortiça e a sua possível associação à fracção alifática.

O processo organosolv usando como solvente uma mistura etanol/água 50/50 (v/v) e catalisado pelo ácido acético 0,1M, foi aplicado à cortiça extraíndo 23,0% da massa inicial (Parte III.A.2). O fraccionamento do liquor negro deste (descrito na figura III.A.2) deu origem a um precipitado sólido (2,6% da cortiça inicial), aparentemente idêntica às lenhinas clássicas e por nós denominada como lenhina organosolv da cortiça (LOC). A lenhina organosolv da cortiça isolada foi extraída durante 3 dias com clorofórmio, de forma a eliminar grupos aromáticos de baixo peso molecular e possíveis contaminações provenientes da suberina. O polímero resultante denominou-se lenhina organosolv tratada da cortiça (LOC-T).

2.1- Análise elementar e formula empírica

A composição elementar da LOC foi: 59,4% C, 30,8% O, 5,7% H, não diferindo das comuns lenhinas das madeiras [10]. O conteúdo de grupos metoxilo de LOC foi de 11,4% sendo consideravelmente baixo. Por cada unidade C₉ temos: $C_{9,0}H_{10,0}O_{3,5}(OCH_3)_{0,67}$

Os grupos metoxilo foram determinados pelo método de Zeisel modificado [48]. Por este processo alguns grupos etoxílo, provenientes das reacções de etoxilação, entre o etanol e os anéis aromáticos, podem ter contribuído para o conteúdo total de grupos por nós denominados por metoxilo, o que pode fazer com que o conteúdo real em metoxilos sejam na realidade inferior a 11,4%.

Este baixo conteúdo em metoxilos pode ser devido (i) à presença de unidades *p*-hidroxilfenilpropano, (ii) à condensação do anel aromático e/ou (iii) às ligações entre anéis aromáticos e grupos alifáticos presentes, que podem existir introduzindo mais carbonos aromáticos quaternários por unidade aromática. A presença de contaminantes alifáticos poderá também contribuir para a baixa percentagem mássica de metoxilos na amostra.

2.2- Caracterização por FTIR

Baseámo-nos no critério de atribuição de bandas proposto por Faix [51], para a interpretação dos espectros de FTIR das lenhinas clássicas. Por observação imediata do espectro da LOC-T (figura III.C.2), este mostra-se bastante similar aos espectros típicos das lenhinas tipo guaiacilo (G) das madeiras [51]. Assim, a banda mais intensa a 1269 cm^{-1} correspondente às unidades G com grupos C=O e as intensidade relativas dos sinais a 1603 , 1512 e 1463 cm^{-1} são características das típicas lenhinas do tipo G ($1604 < 1512 > 1462$).

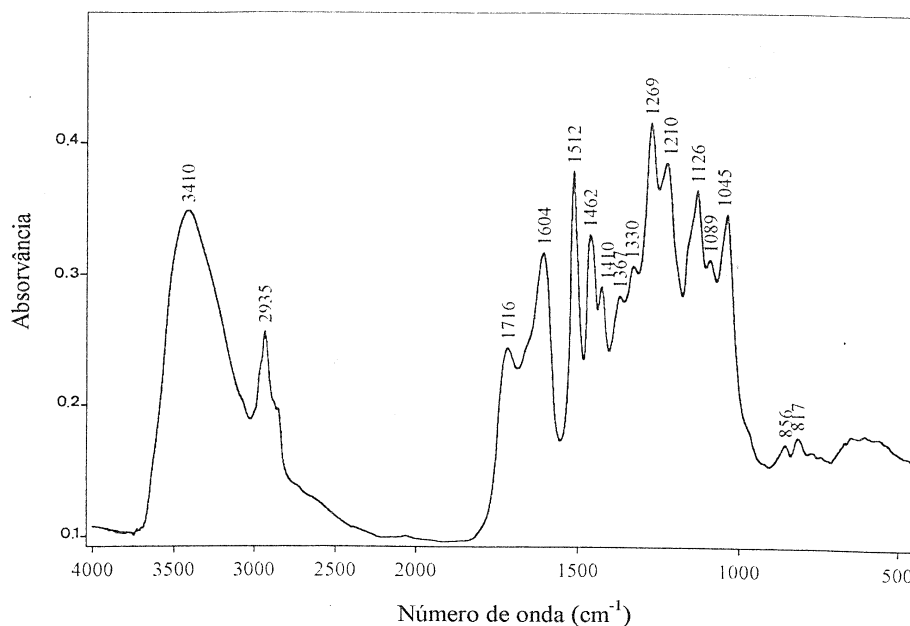


Figura III.C.2- Espectro de FTIR da lenhina organosolv da cortiça extraída com clorofórmio (LOC-T).

Por estas observações conclui-se que a lenhina extraída da cortiça é constituída maioritariamente por unidades aromáticas tipo guaiacilo. No entanto:

- as vibrações do esqueleto aromático aparecem a 1512 cm^{-1} , em vez de a 1505 - 1507 cm^{-1} , o que é característico de lenhinas com unidades siringilo (S);

- a banda a 1330 cm^{-1} , que é típica de unidades siringilo em lenhinas tipo GS, é claramente visível.

- também na região de $1175\text{-}1065\text{ cm}^{-1}$ o espectro mostra um sinal a 1126 cm^{-1} com um ombro típico de lenhinas GS, em vez de uma banda forte a 1140 cm^{-1} que é típica de lenhinas tipo G.

De acordo com Faix [51], estas características são um critério muito sensível para o reconhecimento de lenhinas GS.

Pela observação deste espectro não existe uma evidência clara da presença de unidades H neste polímero aromático.

2.3- Caracterização por RMN de ^{13}C

Os espectros RMN de ^{13}C foram registados a 62.9 MHz num espectrometro Bruker WM 250 a 323 K , usando como referência TMS. Para a análise quantitativa foram utilizados impulsos de 90° , 10 s entre scans e velocidade de rotação de 19230 Hz . As lenhinas extraídas (LOC e LOC-T) foram dissolvidas em DMSO deuterado.

Os espectros de RMN de ^{13}C da LOC e LOC-T, mostrados na figura III.C.3, adquiridos como anteriormente descritos, permitiram uma análise quantitativa por comparações das intensidades de sinal.

Na tabela III.C.1 encontram-se as atribuições efectuadas na análise destes espectros em estudo. Os dois espectros apresentam as principais características duma estrutura da lenhina tipo G com uma pequena contribuição de grupos siringilo, o que confirma os resultados discutidos anteriormente. A ausência de contaminação por carboidratos nestas amostras é evidente. O espectro revelou, no entanto, algumas diferenças estruturais qualitativas e quantitativas com respeito às lenhinas convencionais, que são suficientemente importantes para sugerir que este polímero fenólico não é uma lenhina clássica, mas antes uma macromolécula tipo lenhina. Uma das principais diferenças reside na presença dos sinais S1, S2, S3 e S4 (figura III.C.3) respectivamente a 174.3 , 33.5 , 29.0 e 24.2 ppm , nos espectros de LOC e LOC-T, os quais não estão presentes nos espectros das lenhinas clássicas [52-54].

Pela comparação com o espectro RMN de ^{13}C da suberina extraída por metanólise alcalina tradicional (Parte III.B, figura III.B.3), estes sinais podem ser associados a grupos carboxilos (S1) e CH_2 - (S2, S3, S4) nas cadeias alifáticas da suberina. Após extração exaustiva de LOC com CHCl_3 , os quatro sinais S estão ainda presentes no espectro de LOC-T (figura III.C.3B) em proporções aproximadamente iguais às do LOC. Isto indica-nos que o polímero fenólico e a suberina, provavelmente, estão ligados covalentemente e não são apenas misturas físicas. Este ponto é

particularmente relevante para a elucidação das ligações entre os componentes fenólicos e a suberina na cortiça.

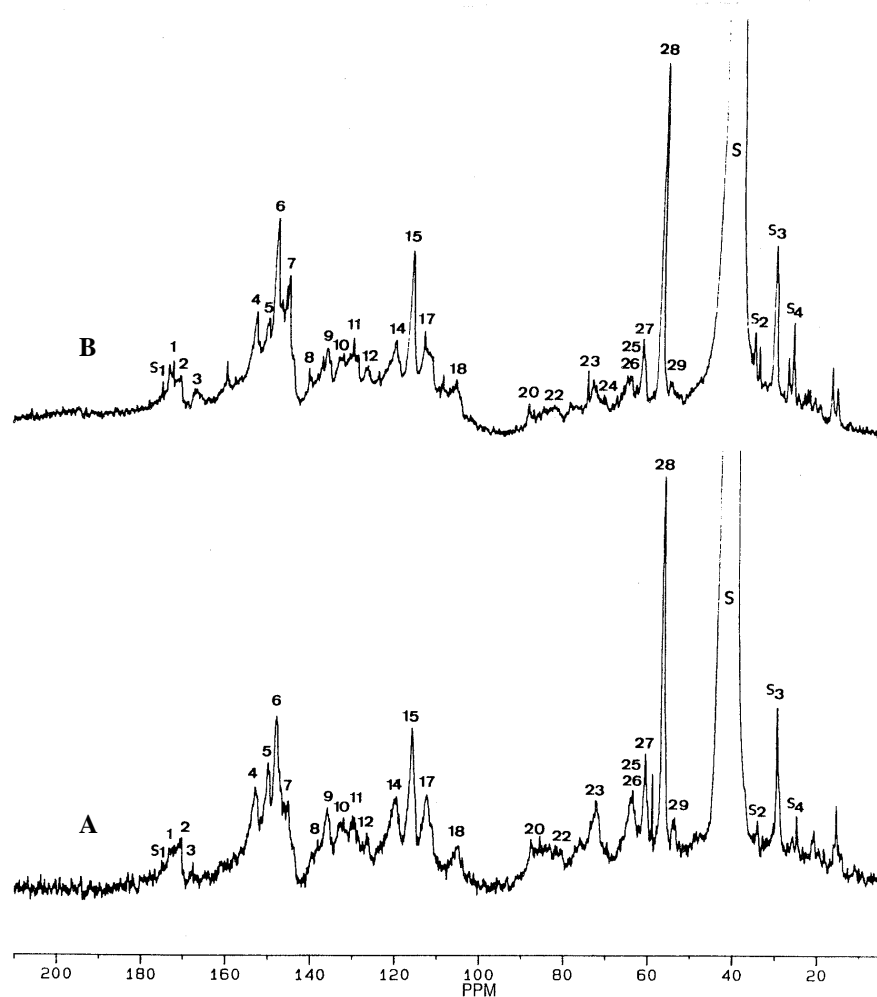


Figura III.C.3- Espectro de RMN ^{13}C dalenhina organosolv da cortiça (LOC) (A) e da lenhina organosolv tratada da cortiça (LOC-T) (B).

Outra diferença relativamente às lenhinas clássicas pode ser observada comparando a intensidade relativa de alguns sinais como os sinais 26, 22 e 11. O sinal centrado a 63.2 ppm (sinal 25 e 26) identificado como $-\text{CH}_2-$ é classicamente atribuído a $\text{C}_\gamma\text{H}_2\text{OH}$ com um grupo $\text{C}=\text{O}$ na posição α , no entanto, a sua intensidade é muito alta comparada com a do sinal 27 correspondente ao grupo $\text{C}_\gamma\text{H}_2\text{OH}$ em geral. Uma possível explicação pode ser que dos dois sinais 25 e 26, 26 seria de um $\text{C}_x\text{H}_2\text{OR}$ (com $x = \beta$ ou γ) terminal numa cadeia lateral do anel aromático da LOC (tal como na cadeia lateral propanoide da lenhina), que é do mesmo tipo do sinal 27 a 60.2 ppm, normalmente atribuído a $\text{C}_\gamma\text{H}_2\text{OH}$ em estruturas de lenhinas clássicas. Uma diminuição no desvio químico é esperada quando se

passa de um álcool para uma função éter ou éster, no entanto, o deslocamento de 3 ppm aqui encontrado leva-nos a pensar tratar-se mais de um grupo éster. No nosso caso, R poderá corresponder às funções carboxílicas entre 167 e 175 ppm, em particular àquelas pertencendo a grupos éster encontrados nas cadeias de suberina que originam o sinal S1 a 174.3 ppm. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na Parte III.A, que sugerem que as longas cadeias alifáticas da suberina estão ligadas à matriz lenhocelulósica por ligações tipo éster que são quebradas durante o processo organosolv.

Tabela III.C.1- Desvios químicos de RMN de ^{13}C e respectivas atribuições para a lenhina organosolv da cortiça (LOC) e para a lenhina organosolv da cortiça tratada (LOC-T) [52-54].

nº sinal	δ , ppm/TMS	Atribuição*
S1	174.3	grupos carboxílicos na suberina
1	172.4	C=O em ArCOOH e ArCOOR
2	170.4	C=O em ArCOOH e ArCOOR
3	167.0	C=O em ArCOOH e ArCOOR
4	152.4-152.7	C3/C3' em 5-5' não fenolicas
5	149.6-149.7	C3 em G <u>e</u>
6	147.7	C4 em G <u>e</u> , C3/C5 em S <u>ne</u>
7	145.1	C4/C4' em 5-5' não fenolicas e S
9	135.2-135.5	C4 em G <u>e</u>
10	132.4	C5/C5' em 5-5' não fenolicas
11	129.5	C vinílico em Ar-CH=CH-CH ₂ OR
12	125.4-125.5	C5/C5' 5-5' não fenolicas
14	119.0-119.2	C6 em G
15	115.4-115.6	C5 em G
17	112.0-112.1	C2 em G
18	104.5-104.6	C2/C6 em S
20	87.0	C β em C β -O-4
21	83.9	C β em C β -O-4
22	80-83	C α e C β em C α -O-R/C β -O-4
23	71.2-72.2	C α em G β -O-4
25	63.1-63.2	C γ H ₂ OR, R = suberina
26	63.1-63.2	C γ H ₂ OH com um C=O
27	60.2	C γ H ₂ OH em G
28	55.8-55.9	Ar-OCH ₃
29	53.3	C β em β - β e β -5
S2	33.5	-CH ₂ - na suberina
S3	28.9-29.0	-CH ₂ - na suberina
S4	24.4	-CH ₂ - na suberina

* S: unidades siringilo; G: guaiacilo; e: unidades éterificadas em C4; ne: unidades não éterificadas em C4

A intensidade do sinal 22 a 82.3 ppm atribuído aos $C\alpha$ e $C\beta$ nos grupos $C\alpha$ -O-R ou $C\beta$ -O-4 é bastante alta comparada com a do sinal 20 atribuído aos $C\beta$ em $C\beta$ -O-4, o oposto do que ocorre com as lenhinas clássicas. Isto pode ser explicado pela presença de carbonos $C\alpha$ em estruturas do tipo β -O-4/ α -O-R. Em lenhina extraída por este processo as ligações α -O-4 estão em quantidades negligenciáveis porque são frágeis e facilmente quebradas em meio ácido. Em LOC e LOC-T, o R poderá ser atribuído aos grupos alifáticos da suberina envolvidos nas ligações $C\alpha$ -O-R.

O sinal 11 a 129.5 ppm foi atribuído a carbonos vinílicos em estruturas tipo cinamil, sendo a sua intensidade relativa maior que nos espectros de lenhinas clássicas.

A análise quantitativa do espectro de LOC (figura III.C.3A) origina 0.8 grupos metoxilo (sinal 28), 3.8 carbonos aromáticos quaternários (sinais 4-12 entre 161 e 125 ppm) e 2.2 carbonos C-O alifáticos (sinais 20-27 e 29) por anel aromático. O baixo conteúdo de metoxilos de LOC, comparado com lenhinas da madeira pode ser explicado (i) pela presença de estruturas *p*-hidroxifenilpropano e (ii) pelo número superior de carbonos aromáticos quaternários originados por uma alta extensão de substituição, a partir da chamada condensação do anel aromático. As unidades *p*-hidroxifenilpropano não são vistas claramente no espectro, mas unidades condensadas são identificadas pelos sinais 4, 7 e em menor extensão por 12 (a 152.4, 145.1 e 125.5 ppm, respectivamente), que podem provir de estruturas condensadas clássicas tipo 5-5, β -5 e 4-O-5. Possíveis ligações entre anéis aromáticos e grupos alifáticos, pertencentes à suberina, podem também existir introduzindo mais carbonos aromáticos quaternários. A presença de estruturas condensadas do tipo 5-5 envolvendo unidades hidroxifenilpropano pode igualmente contribuir para o baixo conteúdo em grupos metoxilo.

O número de carbonos C-O alifáticos por unidade aromática em LOC (de 2.2) está perto do valor normalmente obtido pela análise por RMN de lenhinas clássicas [53]. No entanto, a análise quantitativa do espectro de LOC-T (figura III.C.3B) apresenta 0.6 grupos metoxilo, 3.8 carbonos aromáticos quaternários e apenas 1.3 carbonos C-O alifáticos, por anel aromático. Estes resultados sugerem que o polímero tipo lenhina extraído da cortiça contém unidades aromáticas com uma cadeia alifática lateral com menos de 3 ou mesmo 2 átomos de carbono por anel aromático (C_6C_n , $n < 3$). Em conjunto com os resultados obtidos para LOC esta análise quantitativa indica que a extração com $CHCl_3$ eliminou algumas unidades fenilpropano de baixo peso molecular e que as cadeias alifáticas da suberina podem estar ligadas preferencialmente ao polímero fenólico com uma cadeia alifática lateral oxigenada mais pequena que nas lenhinas convencionais.

Com a finalidade de completar a caracterização e apoiar as observações efectuadas por FTIR e RMN respeitantes à natureza dos grupos aromáticos presentes na lenhina organosolv da cortiça,

efectuou-se a sua oxidação por nitrobenzeno e por permanganato de potássio, seguida da análise dos produtos de oxidação.

2.4- Oxidação por nitrobenzeno

A oxidação por nitrobenzeno tem sido correntemente utilizada na caracterização dos monómeros das lenhinas de diferentes espécies [52]. Este processo de oxidação (Anexo A.2.4) baseia-se na quebra das ligações da cadeia propil que origina a formação de aldeídos aromáticos dos grupos fenilpropano (figura III.C.4). A degradação por nitrobenzeno resulta na formação de aldeídos: *p*-hidroxibenzaldeído, vanilina e siringaldeído, ou respectivos ácidos, correspondendo, respectivamente aos grupos H, G e S [55].

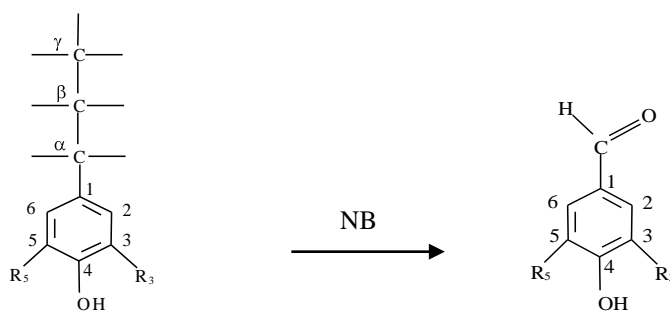


Figura III.C.4- Representação esquemática do processo de oxidação por nitrobenzeno. H: *p*-hidroxifenilpropano ($R_3 = R_5 = H$), G: guaiacilpropano ($R_3 = OCH_3$, $R_5 = H$); S: siringilpropano ($R_3 = R_5 = OCH_3$).

A quantidade total de aldeídos e ácidos recuperados após a oxidação por nitrobenzeno da cortiça e de LOC é bastante baixa (2-3%), comparada com os resultados da literatura para a oxidação por nitrobenzeno de lenhinas da madeira [52]. Esta diferença pode ser atribuída ao alto grau de condensação das unidades aromáticas na cortiça e na lenhina, nomeadamente ligações inter-aromáticas C-C. Os cromatogramas dos produtos provenientes da oxidação com nitrobenzeno da cortiça como do LOC são bastante simples (figura III.C.5), dando origem aos resultados apresentados na tabela III.C.2.

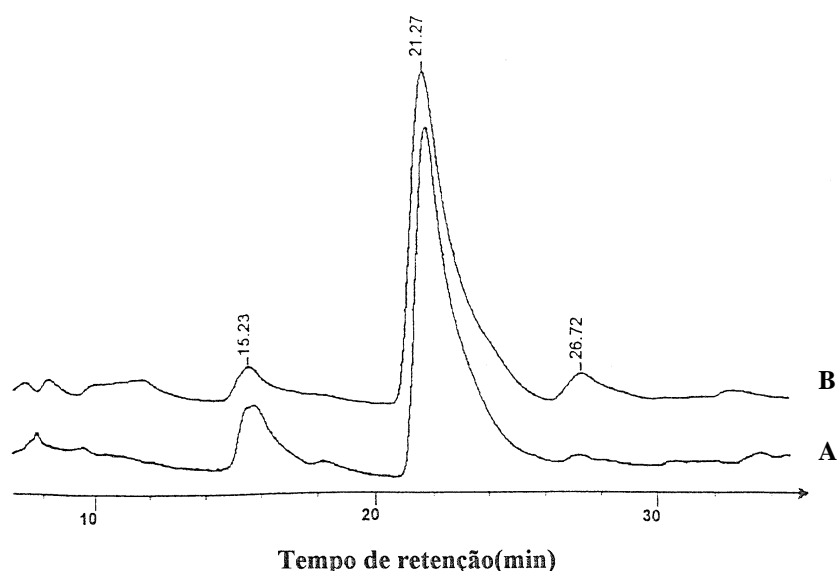


Figura III.C.5- Cromatogramas obtidos da análise por HPLC dos produtos da oxidação por nitrobenzeno da cortiça (A) e da lenhina organosolv da cortiça (LOC) (B) (vanilina: TR=21,3 min; ácido vanílico: TR= 15,2 min; siringaldeido: TR=26,7 min).

Tabela III.C.2- Resultados das análises dos produtos da oxidação com nitrobenzeno da lenhina organosolv da cortiça e da cortiça.

	Vanilina (%)	Ác. Vanílico (%)	Siringaldeido (%)	Razão molar (G/S)*
LOC	7.5	1.4	1.3	8
Cortiça	2.3	0.7	0.1	56

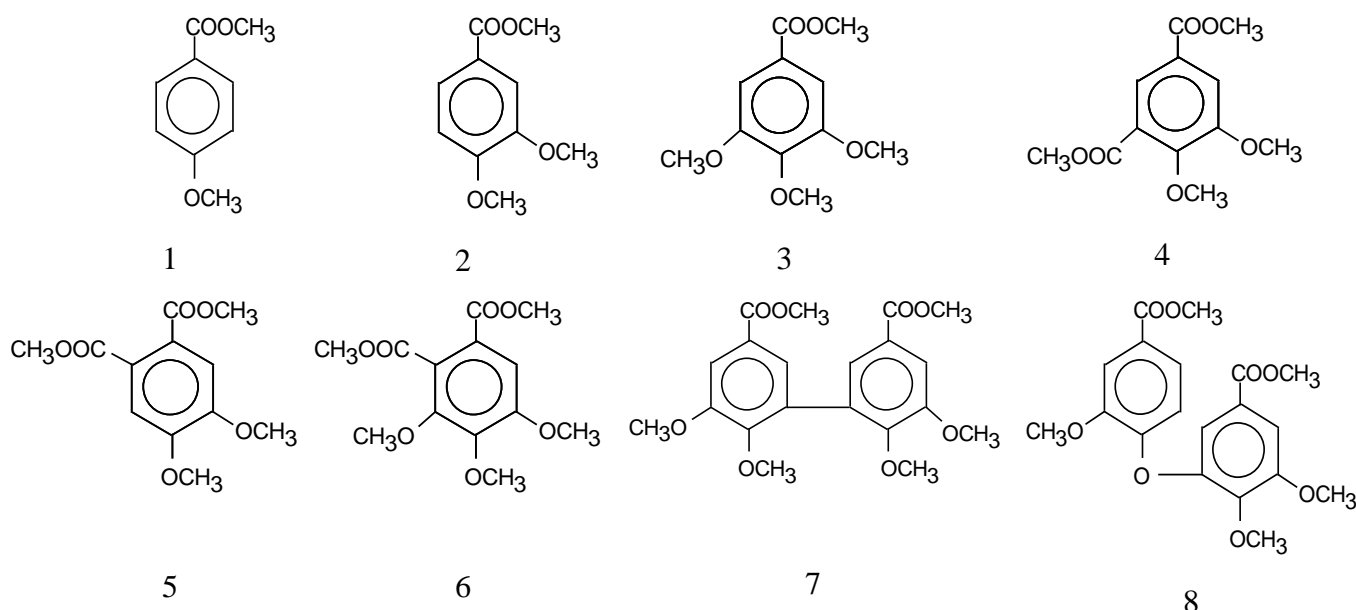
* G/S = nº de unidades guaiacilpropano / nº de unidades siringilpropano = (vanilina + ácido vanílico) / (siringaldeido)

O valor de G/S de 8 obtido para LOC é significativamente mais baixo do que o obtido para a cortiça (G/S = 56), o que pode ser devido (i) ao método de extracção de LOC (processo organosolv catalisado pelo ácido acético 0,1M) ser bastante selectivo para a fracção rica em siringilpropano que poderá sugerir uma distribuição heterogénea destes dois tipos de unidades estruturais na parede celular da cortiça, ou devido (ii) a problemas na oxidação da cortiça provocados pela sua estrutura de difícil impregnação e destruição.

2.5- Oxidação por permanganato

As oxidações da lenhina por permanganato foram efectuadas com base no processo descrito por Gellerstedt em 1992 [56] (Anexo A.2.5). Os produtos provenientes da oxidação foram metilados e identificados por GC-MS (Anexo B.3).

Por análise dos produtos de oxidação por GC-MS foram identificados 8 estruturas aromáticas, com base na comparação dos espectros obtidos com os apresentados na literatura [56]:



Os produtos 1 a 3 são, respectivamente, as unidades *p*-hidroxilfenilpropano (H), guaiacilpropano (G) e siringilpropano (S) provenientes da oxidação dos produtos não-condensados, enquanto os produtos 4 a 8 derivam da oxidação das unidades condensadas fenilpropano. As unidades 4 a 6 indicam ligações tipo β -5 e α -6 enquanto as unidades 7 e 8 de difenil e diariléter envolvendo essencialmente unidades tipo G.

O rendimento da oxidação da lenhina organosolv da cortiça foi de 5-10% do extracto seco. Os resultados obtidos são apresentados na tabela III.C.3 conjuntamente com os resultados obtidos por Lopes e outros [57] para a cortiça sem extractáveis.

Os rendimentos e percentagens relativas dos produtos de oxidação para a LOC são idênticos aos obtidos para a cortiça sem extractáveis [57], sugerindo que a fracção aromática denominada por lenhina organosolv da cortiça é representativa da fracção aromática da cortiça. No entanto, de acordo com os resultados anteriores a lenhina apresenta maior conteúdo em unidades condensadas que a

cortiça e que as lenhinas clássicas das madeiras [10, 52]. Isto parece estar provavelmente relacionado com a catalise ácida do processo organosolv que provoca a condensação das unidades aromáticas.

Tabela III.C.3- Percentagens molares, por unidades fenilpropano (u.f.p.), dos produtos 1 a 8 obtidos para a cortiça sem extractáveis [57] e para a lenhina organosolv da cortiça.

Amostra	% molar em u.f.p.								H:G:S
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Cortiça sem extractáveis	3	66	4	7	7	-	8	5	3:93:4
LOC	2	60	3	6	9	2	12	6	2:93:5

Assim, a lenhina da cortiça é uma lenhina onde predominam as unidades guaiacilo, tal como observado por FTIR, RMN de ^{13}C e por oxidação por nitrobenzeno, estando de acordo com os resultados encontrados na literatura [49, 58]. No entanto, por estes métodos não foram detectadas unidades H, enquanto por oxidação com permanganato são identificados, apesar de em pouca quantidade. A lenhina extraída mostra uma constituição semelhante à cortiça sem extractáveis o que parece indicar que a lenhina extraída por organosolv é representativa da fracção aromática total da cortiça. Esta observação apoia a suposição de problemas na oxidação por nitrobenzeno da cortiça, provocados provavelmente pela sua impermeabilidade e estrutura celular de difícil destruição, anteriormente referido. Conclui-se assim que a fracção aromática da suberina é igual à lenhina da cortiça, o que significa que a suberina alifática está ligada covalentemente à lenhina da cortiça, visto que os resultados obtidos para a lenhina são similares aos encontrados para a cortiça.

Das diferentes análises realizadas concluí-se que o polímero aromático extraído é constituído (i) maioritariamente por unidades G, apresentando unidades S em pequenas quantidades (apesar do sobreiro ser uma planta folhosa (angiospérmica) a lenhina caracterizada apresenta uma estrutura mais próxima das lenhinas das plantas resinosas (gimnospérmica)) e (ii) por unidades aromáticas com uma cadeia alifática lateral com menos de 3 ou mesmo 2 átomos de carbono por anel aromático (C_6C_n , $n < 3$) contendo grupos tipo éster provavelmente responsáveis pelas ligações da suberina à matriz lenhocelulósica. No entanto, ligações da suberina alifática directamente ao anel aromático não são igualmente de excluir.

Assim, globalmente, os resultados apontam para que a lenhina e a suberina alifática se encontrem covalentemente ligadas, sendo a chamada fracção aromática da suberina, pelo menos parcialmente, a lenhina (ou um polímero do tipo lenhina) propriamente dita.

CONCLUSÕES DA PARTE III.C



Os processos clássicos de extração da lenhina apresentam rendimentos de extração muito baixos ou a lenhina bastante contaminada com outros componentes da cortiça como açúcares ou suberina. Usando processos organosolv, tendo como catalisador o ácido acético, obteve-se uma fracção aromática semelhante à lenhina.



O espectro de FTIR mostrou-se bastante similar aos espectros típicos das lenhinas tipo GS das madeiras.



Os espectros RMN de ^{13}C apresentaram as principais características duma estrutura da lenhina tipo G com uma pequena contribuição de grupos siringilo. As lenhinas extraídas não apresentavam contaminação por carboidratos. O espectro revelou, no entanto, algumas diferenças estruturais qualitativas e quantitativas com respeito às lenhinas convencionais, que foram suficientemente importantes para sugerir que este polímero fenólico não era uma lenhina clássica, mas antes uma macromolécula tipo lenhina. A análise quantitativa do espectro da lenhina apresenta 0.6 grupos metoxilo, 3.8 carbonos aromáticos quaternários e apenas 1.3 carbonos C-O alifáticos, por anel aromático. Assim, o polímero tipo lenhina extraído da cortiça contém unidades aromáticas com uma cadeia alifática lateral com menos de 3 ou mesmo 2 átomos de carbono por anel aromático (C_6C_n , $n < 3$). Estes resultados sugerem que as cadeias alifáticas da suberina podem estar ligadas preferencialmente ao polímero fenólico, com uma cadeia alifática lateral oxigenada mais pequena que nas lenhinas convencionais.

As unidades *p*-hidroxilfenilpropano não foram vistas claramente no espectro de RMN de ^{13}C , no entanto, unidades condensadas foram visíveis, podendo provir de estruturas condensadas clássicas tipo 5-5, β -5 e 4-O-5.

Ligações entre anéis aromáticos e grupos alifáticos pertencentes à suberina podem existir, introduzindo mais carbonos aromáticos quaternários, bem como a presença de unidades condensadas 5-5 hidroxifenilpropano baixando o conteúdo em grupos metoxilo na amostra total.



Os estudos efectuados por oxidação com nitrobenzeno tiveram como finalidade completar a caracterização e apoiar as observações efectuadas por FTIR e RMN de ^{13}C , respeitantes à natureza dos

grupos aromáticos presentes na lenhina organosolv da cortiça. Revelaram que o polímero extraído é constituído maioritariamente por unidades guaiacilpropano (G), apresentando unidades siringilpropano (S) em pequenas quantidades. Apesar do sobreiro ser uma planta folhosa (angiospérmica) a lenhina caracterizada é típica das plantas resinosas (gimnospérmica). O valor de G/S de 8 obtido para a lenhina foi significativamente mais baixo do que o obtido para a cortiça (G/S = 56), indicando problemas na oxidação da cortiça devido à sua estrutura de difícil destruição.



A oxidação por permanganato confirma os resultados observados por FTIR, RMN de ^{13}C e de oxidação por nitrobenzeno, e sugere a presença de estruturas condensadas tipo β -5, α -6, difenil e diariléter, envolvendo essencialmente unidades G. Os rendimentos e percentagens dos produtos de oxidação da lenhina foram idênticos aos obtidos para a cortiça sem extractáveis, sugerindo que a lenhina organosolv extraída é representativa da fracção aromática da cortiça. No entanto, a lenhina apresenta maior conteúdo em unidades condensadas que a cortiça e que as lenhinas clássicas das madeiras, o que pode estar relacionado com a catalise ácida do processo organosolv que provoca a condensação das unidades aromáticas.



Concluindo: os estudos realizados sugerem que a suberina alifática está ligada covalentemente ao polímero tipo lenhina da cortiça, sendo a denominada fracção aromática da suberina, referida frequentemente na literatura, não mais, ou pelo menos parcialmente, resíduos aromáticos deste polímero tipo lenhina.

BIBLIOGRAFIA DA PARTE III

- [1] Deineko, I. P., Evtuguin, D. V., Zarubin, M. Ya. SU Patent 1397581 (1986).
- [2] Deineko, I. P., Nikitina, O. V., Zarubin, M. Ya. SU Patent 1440995 (1987).
- [3] Deineko, I. P., Evtuguin, D. V., *Khimia Dreveciny* 6, 51 (1988).
- [4] Deineko, I. P., Nikitina, O. V., *Khimia Dreveciny*. 4, 60 (1989).
- [5] Evtuguin, D. V., Pascoal Neto, C., 29º Congresso Anual ABCTP de Celulose e Papel, S. Paulo, Brasil, 4-8 Novembro (1996).
- [6] Paszner, L., Cho, H. J., *Tappi J.*, 72 (2), 135 (1989).
- [7] Azis, S., Sarkanen, K. V. *Tappi J.*, 72 (3) 169 (1989).
- [8] Yan, J. F., *Macromolecules*, 14, 1438 (1981).
- [9] Dence, C. W., Lin, S. J. (eds.), In “Methods in Lignin Chemistry”, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [10] Fengel, D., Wegener, G., In “Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions”, Eds. Walter de Gruyter & Co., Berlin (1984).
- [11] Curvelo, A. A. S., Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo (1992).
- [12] Gil, A. M., Lopes, M., Rocha, J., Neto, C. P., *Int. J. Biol. Macrom.*, 20, 293 (1997).
- [13] Carriço, S., Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro (1997).
- [14] Holloway, P. J., *Chem. Phys. Lipids*, 9, 158 (1972).
- [15] Holloway, P. J., *Phytochemistry*, 22 (2), 495 (1983).
- [16] Kollatukudy, P. E., In “The structure, biosynthesis and degradation of wood”, p. 185, Eds. F. A. Loewus e V. C. Runeckles, Plenum Press, New York (1977).
- [17] Graça, J., Pereira, H., 2º Encontro de Espectrometria de Massa, Lisboa, 45 (1996).
- [18] Garbow, J. R., Farrentello, L. M., Stark, R. E., *Plant Physiol.*, 90, 783 (1980).
- [19] Holloway, P. j., Deas, H. B., *Chem. Ind.*, 1140 (1971).
- [20] Kolattukudy, P. E., Agrewal, U. P., *Lipids*, 9 (9), 682 (1974).
- [21] Sharkey, A. G., Fridel, R. A., Langer, S. H., *Anal. Chem.*, 29 (5), 770 (1957).
- [22] Elington, G., Hunneman, D. H., *Org. Mass Spectrometry*, 1, 593 (1968).
- [23] Ekman, R., *Holzforschung*, 37, 205 (1983).
- [24] Ekman, R., *Finn. Chem. Lett.*, 44 (1981).

- [25] Evershed, R. P., In “Lipids Analysis – A practical approach”, p. 268, Eds. J. R. Hamilton, S. Hamilton, IRL Press, New York (1992).
- [26] Murata, T., *Anal. Chem.*, 49 (14), 2209 (1977).
- [27] Kolattukudy, P. E., Dean, B. B., *Plant Physiol.*, 54, 116 (1974).
- [28] Kolattukudy, P. E., Kronman, K., Poulouse, A. J., *Plant Physiol.*, 55, 567 (1975).
- [29] Adams, K. R., Bonnett, R., *Phytochemistry*, 10, 1885 (1971).
- [30] Ray, A. K., Lin, Y. Y., Gerald, H., Chen, Z., Osmar, S. F., Fett, W. F., Moreau, R. A., Stark, R. E., *Phytochemistry*, 38 (6), 1361 (1995).
- [31] Eglinton, G., Hunneman, D. H., *Phytochemistry*, 7, 313 (1968).
- [32] Holloway, P. J., Deas, A. H. B., *Phytochemistry*, 10, 2781 (1971).
- [33] Arno, M., Serra, M. C., Seoana, E., *An. Quim.*, 77, 82 (1981).
- [34] Holloway, P. J., Deas, A. H. B., *Phytochemistry*, 12, 172 (1973).
- [35] Perra, B., Haluk, J. P., Metche, M., *Holzforschung*, 49 (2), 99 (1995).
- [36] Dean, B. B., Kollatukudy, P. E., Davis, R. W., *Plant Physiol.*, 89, 1008 (1987).
- [37] Walton, T. J., Kollatukudy, P. E., *Biochemistry*, 11 (10), 1885 (1972).
- [38] Ekman, R., *Finn. Chem. Lett.*, 166 (1983).
- [39] Miller, R., Dawson, G., *Thermochimica Acta*, 41 (1), 93 (1980).
- [40] Helly, C., Tese de Doutorado, Inst. Nat. Poly. Grenoble (1993).
- [41] Lester, G.R., *J. Colloid Interface Sci.*, 16, 315 (1961).
- [42] Van Oss, C. J. (ed.), In “Polymer Surfaces and Interfaces”, p. 267, John Wiley & Sons, New York (1993).
- [43] Wu, S. (ed.), In “Polymer Interface Science and Adhesion”, M. Dekker Inc., New York (1982).
- [44] Belgacem, M.N., Czeremuskin, G., Sapiuha, S., Gandini, A., *Cellulose*, 2, 145 (1995).
- [45] Lloyd, D. R., Ward, T. C., Schreiber, H. P., *ACS Symposium Series*, 391, 140 (1989).
- [46] Gutmann, V. (ed.), In “The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions”, Plenum Press, New York (1978).
- [47] Blayo-Le Moal, A., Tese de Doutorado, Inst. Nat. Poly. Grenoble (1994).
- [48] DeBaun, R. M., Nord, F. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1358 (1951).
- [49] Marques, A. V., Pereira, H., Meier, D., Faix, O., *Holzforschung*, 48 (suppl.), 43 (1994).
- [50] Pascoal Neto, C., Evtuguin D., Robert, A., *J. Wood Chem. Technol.* 14 (3), 383 (1994).
- [51] Faix, O., *Holzforschung* 45 (suppl.), 21 (1991).

- [52] Chen, C.-L., In “Methods in Lignin Chemistry p. 301, Eds. S. Y. Lin, C. W. Dence, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [53] Robert, D., Chen., C., *Holzforschung* 43, 325 (1989).
- [54] Robert, D., In “Methods in Lignin Chemistry”, p. 250, Eds. S. Y. Lin, C. W. Dence, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [55] Oliver, O. B., Monties, B., *Phytochemistry*, 32 (3), 601 (1993).
- [56] Gellerstedt, G., In “Methods in Lignin Chemistry”, p. 222, Eds. S. Y. Lin, C. W. Dence, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [57] Lopes, M., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Silvestre, A., Cordeiro, N., Gandini, A., *Holzforschung*. 52 (2), 146 (1997).
- [58] Marques, A. V., Pereira, H., Meier, D., Faix, O., *Holzforschung*, 50, 393 (1996).

PARTE IV

ESTUDOS DE POSSIBILIDADES DE

VALORIZAÇÃO DA SUBERINA

A- APLICAÇÃO DA SUBERINA
NA SÍNTESE DE URETANOS E POLIURETANOS

A caracterização da suberina extraída por metanólise alcalina (NaOH) da cortiça, efectuada na Parte III.B, permitiu-nos concluir que este extracto natural é uma mistura de compostos alifáticos contendo grupos hidroxilo, cuja funcionalidade média foi de 2,3. Tendo em conta estes resultados e visando a valorização da cortiça, como fonte de compostos químicos, iniciou-se com este trabalho a aplicação da suberina extraída por metanólise alcalina na síntese de poliuretanos. Estudou-se, previamente, por espectrofotometria de infravermelho, a cinética de condensação entre a suberina e diferentes isocianatos mono- e di-funcionais, aromáticos e alifáticos. Nesta parte do trabalho são também apresentados os resultados experimentais correspondentes às reacções da suberina com os diferentes isocianatos, bem como as análises realizadas para a caracterização dos diferentes produtos da reacção.

1- SÍNTESE DE URETANOS E POLIURETANOS - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1- Nota histórica

Após a sua descoberta, por Bayer em 1937 [1], os poliuretanos desenvolveram-se consideravelmente em domínios de aplicação diversa, tais como elastómeros, adesivos, tintas e vernizes. Vários trabalhos têm sido desenvolvidos neste domínio [2-4], provocando um considerável desenvolvimento dos poliuretanos nas últimas décadas, encontrando-se no mercado uma gama larga de produtos à base de poliuretanos. A figura IV.A.1 ilustra os materiais obtidos utilizando diferentes poliuretanos.

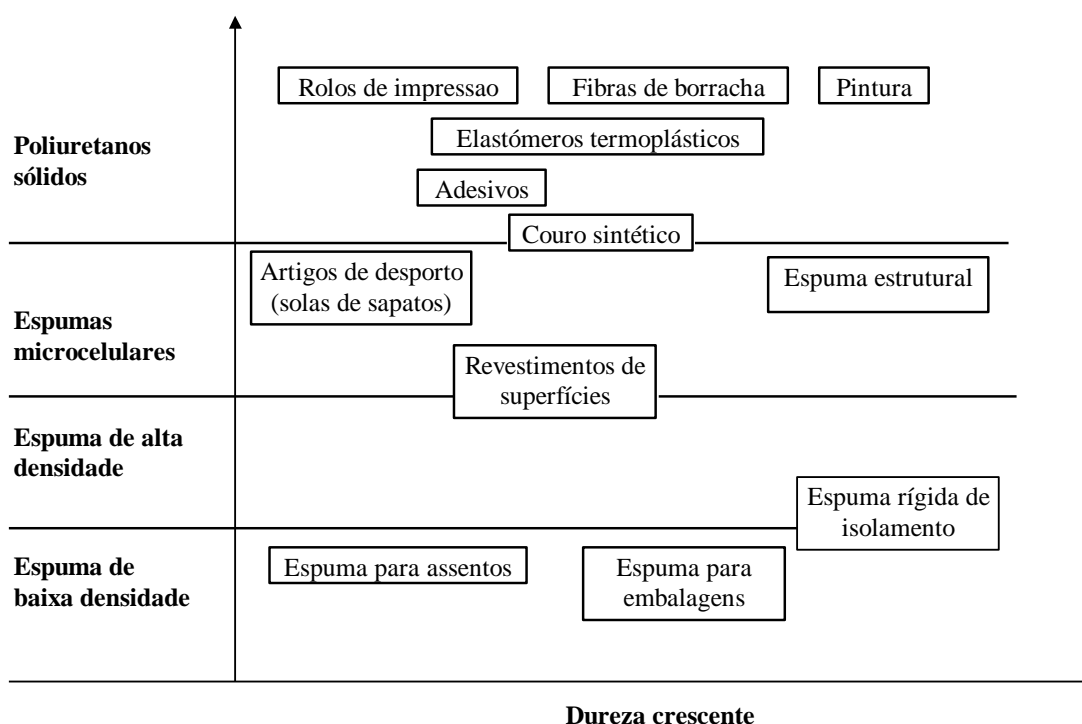


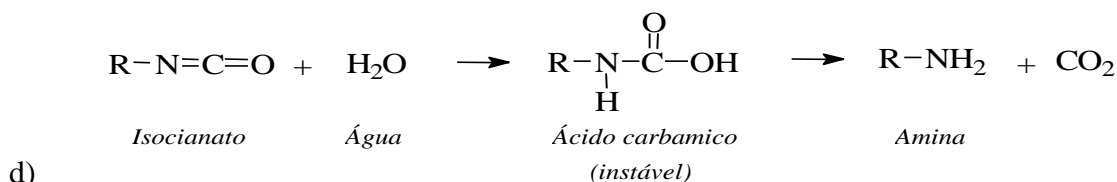
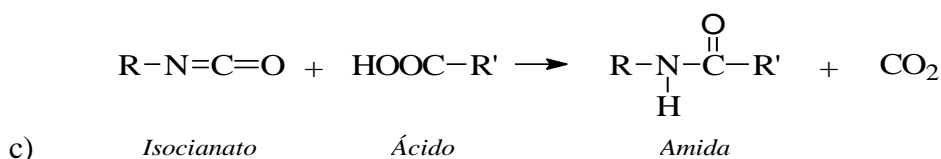
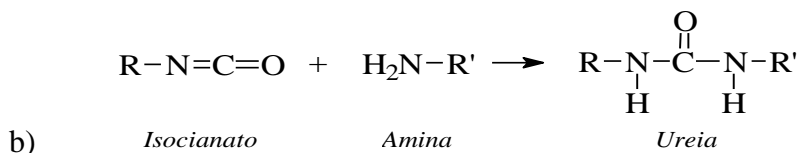
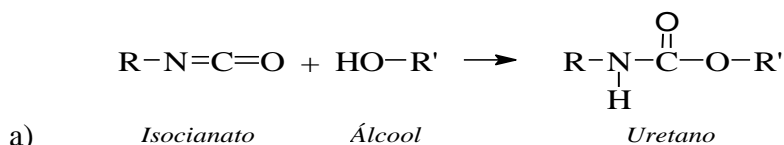
Figura IV.A.1- Esquema geral dos materiais obtidos utilizando diferentes poliuretanos [4].

Os poliuretanos são caracterizados por:

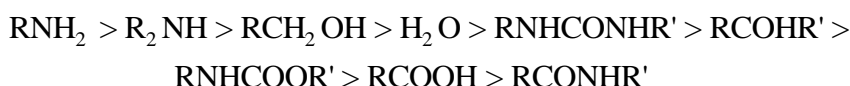
- uma larga gama de materiais que se podem apresentar sob a forma de espumas de densidades variáveis entre 6 a 1220 Kg/m³, elastómeros flexíveis ou rígidos, filmes de pintura com graus de flexibilidade diferentes;
- uma baixa condutividade térmica geral por parte das espumas de poliuretanos;
- propriedades mecânicas que podem ser ajustadas por escolha e dosagem dos componentes de partida.

1.2- Química de base

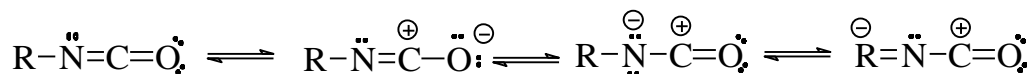
Os isocianatos apresentam uma função N=C=O fortemente polarizada, reagindo com compostos com hidrogénio móvel como álcoois (a), aminas (b), ácidos (c) e naturalmente com água (d) [5].



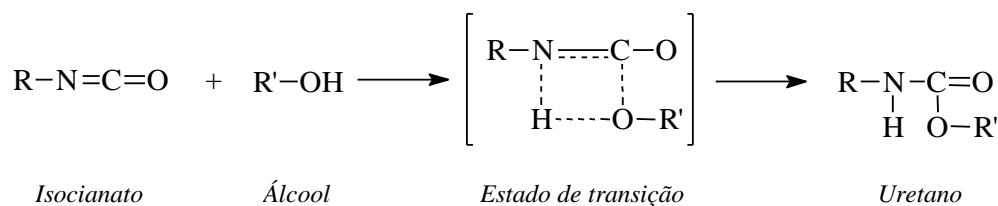
Duma forma geral, para um dado isocianato a reactividade decresce com a diminuição da basicidade do composto contendo o hidrogénio lábil, da seguinte forma:



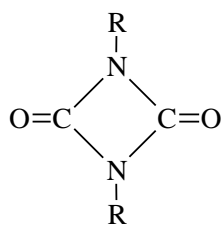
A grande reactividade do grupo N=C=O deve-se ao carácter electrofílico do átomo de carbono:



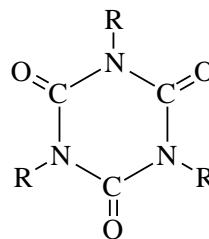
O mecanismo da reacção de condensação da função isocianato com um álcool é baseada no mecanismo proposto por Baker e outros [6]:



A função isocianato pode ainda reagir com os hidrogénios das funções uretano, ureia ou amida, originando a formação de alofanatos ou de biuretos [7]. Os isocianatos podem também dimerizar ou trimerizar [5, 8]:

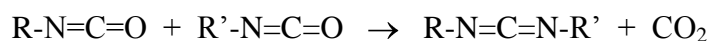


Dímero



Trímero

Com alta temperatura ou na presença de um catalisador, dois isocianatos podem condensar originando uma carbodiimida muito estável:



1.3- Funcionalidade

A funcionalidade é um conceito de base na química dos polímeros e em particular no presente contexto da policondensação. Correntemente a funcionalidade é definida como os locais activos da molécula capazes de formar ligação química com outras moléculas. Assim, dependendo da funcionalidade dos monómeros da reacção, os polímeros formados podem ser classificados em três classes: lineares, ramificados e reticulados (figura IV.A.2) [9].

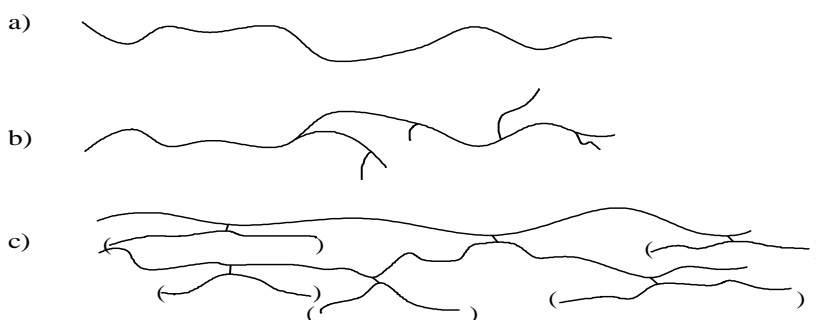


Figura IV.A.2- Representação esquemática de polímeros: a) lineares; b) ramificados; c) reticulados.

Uma reacção entre monómeros com funcionalidade inferior a dois dá origem à formação de compostos de baixa massa molecular sem interesse como materiais, em particular se os dois monómeros são monofuncionais originando por reacção, mono ou diuretanos. Uma funcionalidade igual a dois permite a síntese de polímeros lineares (figura IV.A.2a). A polimerização de misturas de

monómeros com funcionalidade média superior a dois leva à formação de produtos ramificados (figura IV.A.2b). Estas mesmas ramificações podem induzir à formação de um produto reticulado (figura IV.A.2c) caracterizado por um ponto de gelificação (P_g) onde a viscosidade do meio reaccional aumenta bruscamente (figura IV.A.3).

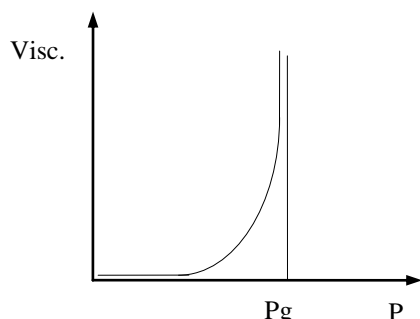


Figura IV.A.3- Evolução da viscosidade do meio reaccional no decorrer duma polimerização com monómeros de funcionalidade média superior a dois [4].

Os polímeros lineares e ramificados são solúveis em solventes orgânicos e fusíveis. Têm um comportamento termoplástico, ou seja, são líquidos a alta temperatura e sólidos a baixa temperatura.

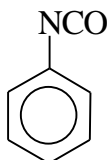
Os polímeros reticulados constituem uma estrutura tridimensional insolúvel e infusível. Na presença de solventes orgânicos incham mais ou menos dependendo das características desses solventes. Estes materiais podem ser rígidos ou flexíveis, mas nunca líquidos.

1.4- Isocianatos

Distinguem-se três grandes classes de isocianatos: aromáticos, os alifáticos e os cicloalifáticos, que por sua vez podem ser monofuncionais ou polifuncionais. Nesta parte do trabalho destacaremos os isocianatos mais comuns e que foram utilizados na parte experimental.

1.4.1- Monoisocianatos

Um dos monoisocianatos mais reactivos dos aromáticos é o fenilisocianato:



Este composto é líquido à temperatura ambiente apresentando uma grande reactividade, mesmo com compostos alifáticos.

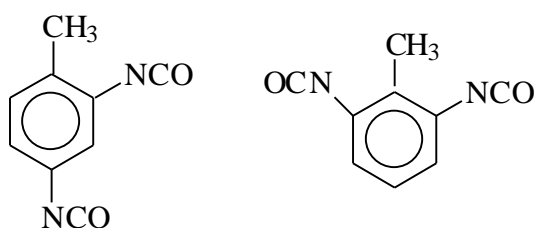
1.4.2- Diisocianatos

1.4.2.1- Diisocianatos aromáticos

Este grupo é o mais empregue devido a apresentar uma reactividade superior aos seus homólogos alifáticos e ser economicamente mais rentável.

Toluenodiisocianato (TDI)

Este composto apresenta-se na forma 2,4-TDI ou 2,6-TDI ou ainda na forma industrial como uma mistura das duas formas isoméricas: 80% de 2,4 TDI e 20% de 2,6 TDI.



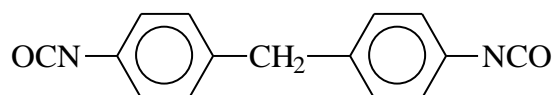
2,4 TDI

2,6 TDI

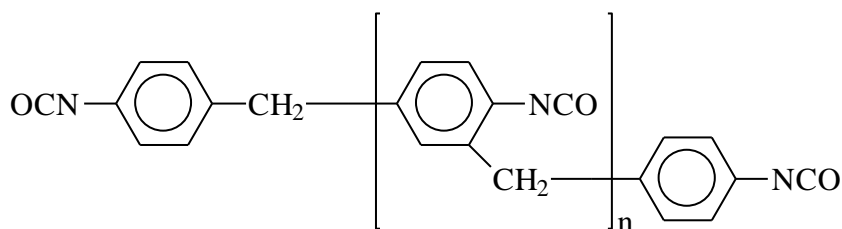
Este composto é bastante utilizado na formação de espumas e elastómeros de poliuretanos.

Difenil metano 4,4-diisocianato (MDI)

O MDI com funcionalidade 2 é cristalino apresentando um ponto de fusão a 38-39 °C.



Um outro produto industrial, com funcionalidade média de 2,7, é constituído por estruturas di, tri e polifuncionais. Apresenta a vantagem de ser líquido à temperatura ambiente.



O MDI cristalino (f=2) é utilizado na formação de elastómeros de alta *performance* mecânica. O produto industrial é, no entanto, utilizado com maior frequência na elaboração de espumas rígidas e adesivos, devido ao seu mais baixo custo.

1.4.2.2- Diisocianatos alifáticos

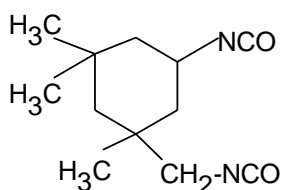
Os diisocianatos alifáticos apresentam uma reactividade menor que os aromáticos, conduzindo à formação de materiais mais flexíveis devido à presença da cadeia alifática pertencente ao diisocianato.

Os dois diisocianatos alifáticos mais frequentemente empregues em formulações são o hexametileno-1,6-diisocianato e o isoforonodiisocianato.

Hexametileno-1,6-diisocianato (HMDI):



Isoforonodiisocianato (PDI)



O PDI é um exemplo do grupo dos isocianatos cicloalifáticos.

1.5- Técnicas de síntese de poliuretanos

Os poliuretanos são preparados por reacções em massa ou em solução em presença ou ausência de catalisador [9]. A formação dos poliuretanos caracteriza-se por ser mais rápida que os poliésteres, poliamidas, entre outros. Neste tipo de síntese não há produtos secundários a eliminar, tal como acontece com o HCl e a H₂O na síntese dos poliésteres ou poliamidas.

Na **síntese em massa** as reacções processam-se na ausência de solvente e geralmente a temperaturas elevadas de forma a que os monómeros e o polímero se encontrem no estado fundido. A estequiometria dos monómeros é fundamental para a obtenção de massas moleculares elevadas do polímero final. Os polímeros são obtidos no estado seco ou directamente utilizados. Este método não pode ser, no entanto, empregue na síntese de polímeros que se degradem antes da fusão.

Na **síntese em solução** emprega-se um solvente ou mistura de solventes e geralmente um catalisador. O solvente utilizado é um solvente dos monómeros mas não necessariamente um solvente do polímero final. Os principais factores que influenciam a reacção são a estequiometria dos monómeros, a natureza do solvente, a concentração dos monómeros, a natureza do catalisador e a sua concentração, a temperatura e a presença de impurezas. Neste processo a massa molecular do polímero é controlada sobretudo pela estequiometria dos monómeros. Este método permite operar a

temperaturas moderadas e obter polímeros com temperatura de fusão mais elevada que pelo processo anterior. No entanto, este método obriga à operação de isolamento, lavagem e secagem dos produtos.

Cada uma das sínteses têm as suas características especiais e a escolha duma delas depende essencialmente do mecanismo químico da reacção e das propriedades específicas dos monómeros e dos polímeros pretendidos.

1.6- Parâmetros que afectam a cinética de policondensação

Vários estudos da cinética de condensação em solução entre álcoois e isocianatos têm sido realizados. Os principais resultados mostram que [10]:

- o efeito electrónico e estéreo diminui a reactividade dos monómeros, sendo o primeiro efeito mais importante sobre os isocianatos e o segundo sobre os álcoois.

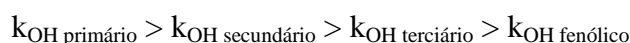
- a reacção é catalisada por bases de Lewis, sais de estanho ou de outros metais e por solventes próticos.

- a cinética de condensação de inúmeras reacções é descrita pelo modelo de segunda ordem até taxas de conversão superiores a 80%.

1.6.1- Natureza do álcool

A reacção entre um álcool e um isocianato é considerada como uma reacção entre uma base - álcool - e um ácido - isocianato.

A reactividade dos álcoois, para o mesmo isocianato, é determinada pela sua basicidade e pelo impedimento estéreo da molécula, variando da seguinte forma:

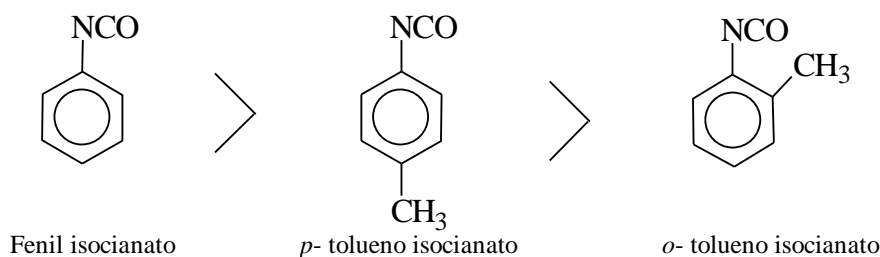


O efeito dador de electrões dum grupo indutivo aumenta a basicidade do álcool, logo a sua reactividade. Pelo contrário, um grupo indutivo atrator de electrões decresce a basicidade e por consequência a reactividade do grupo OH [11].

1.6.2- Natureza do isocianato

Os isocianatos aromáticos são mais reactivos que seus homólogos alifáticos devido à conjugação da função NCO com o anel aromático. A reactividade dos isocianatos é aumentada pela introdução de um grupo atrator de electrões e diminuída pela introdução de um grupo dador electrões. Outro efeito que afecta a reactividade deste grupo de compostos é o impedimento estereoquímico. Se

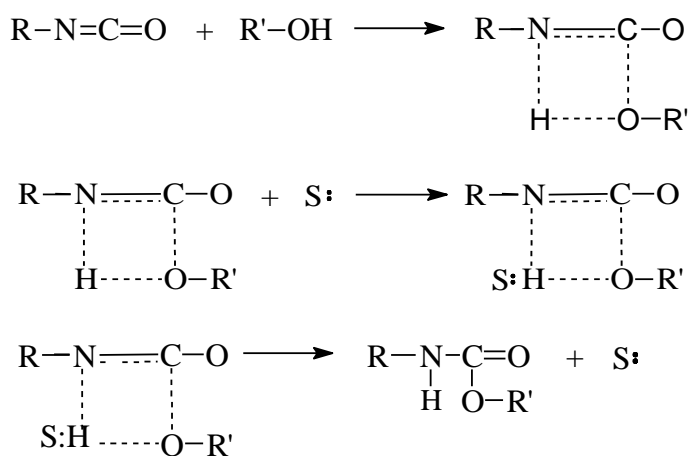
compararmos a reactividade entre o fenil isocianato, o *p*-tolueno isocianato e o *o*-tolueno isocianato temos [12]:



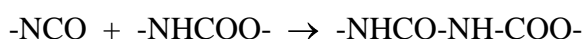
O tolueno isocianato apresenta uma menor reactividade relativamente ao fenil isocianato devido ao efeito indutivo do grupo metilo, enquanto que o *o*-tolueno isocianato, apresenta uma menor reactividade comparativamente ao *p*-tolueno isocianato devido ao efeito estérico provocado pelo mesmo grupo metilo que faz diminuir a reactividade da molécula.

1.6.3- Influência do solvente

A escolha do solvente é fundamental na velocidade da reacção entre o álcool e o isocianato. Chang e Chen [12] demonstraram que os solventes próticos (S:) catalisam as reacções de condensação, segundo o esquema reaccional seguinte:



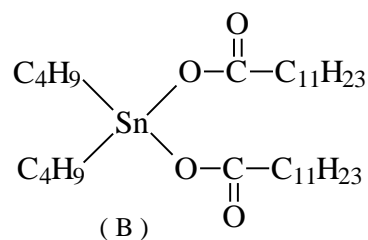
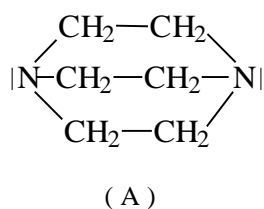
No entanto, os solventes demasiado polares favorecem as reacções secundárias com maior influência na formação de alofanatos:



1.6.4- Influência do catalisador

A natureza e a concentração do catalisador têm uma grande importância sobre o aumento da velocidade da reacção entre o isocianato e o álcool.

Os catalisadores mais utilizados no domínio da síntese dos poliuretanos são bases de amina, como o 1,4-diazobicyclo (2,2,2) octano (A), e de bases metálicas como o dibutil dilaurato de estanho (B).



O mecanismo de catálise tem como base a formação de complexos binários entre o isocianato (ou o álcool) e o catalisador ou a formação de complexos ternários incluindo o isocianato, o álcool e o catalisador [14].

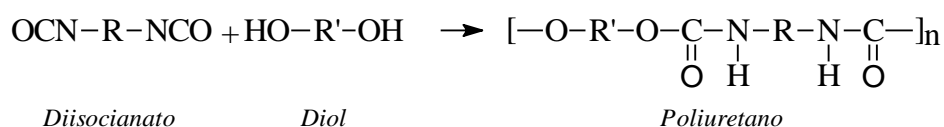
2- CINÉTICA DE POLICONDENSAÇÃO

Neste capítulo dedicado ao estudo da cinética de policondensação da suberina com isocianatos, estudou-se a aplicabilidade do modelo cinético de segunda ordem, já verificado para vários estudos anteriores [10, 15], e comparou-se a reactividade dos diferentes isocianatos mono e di-funcionais, aromáticos e alifáticos, na reacção com a suberina. Os resultados obtidos serão comparados com os já publicados por outros autores em sistemas simples de condensação isocianato - álcool.

Este estudo da cinética de policondensação isocianato - suberina apresenta uma importância fundamental para o posterior estudo da síntese dos diferentes poliuretanos à base da suberina.

2.1- Determinação da constante de velocidade

O esquema reaccional de policondensação para o caso de diois/diisocianatos é correntemente representado por:



2.1.1- Modelo cinético de segunda ordem

Na ausência de catalisador, a equação de segunda ordem que descreve a cinética da reacção é dada por:

$$-\frac{d[\text{NCO}^-]}{dt} = k[\text{NCO}^-][\text{OH}^-] \quad (1)$$

onde k designa a constante de velocidade de segunda ordem.

Em condições estequiométricas, $[\text{NCO}]_0 = [\text{OH}]_0$, a equação pode ser descrita como:

$$-\frac{d[\text{NCO}^-]}{dt} = k[\text{NCO}^-]^2 \quad (2)$$

Resolvendo a equação diferencial temos:

$$\frac{1}{[\text{NCO}^-]_t} - \frac{1}{[\text{NCO}^-]_0} = kt \quad (3)$$

Tendo em conta a lei de Beer-Lambert:

$$A_{\text{NCO}} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{\text{NCO}} \quad (4)$$

onde A designa a absorvância, ε o coeficiente de extinção molar do diisocianato, l o percurso óptico e C_{NCO} a concentração do diisocianato em mol.l^{-1} , a equação 3 pode tomar a forma :

$$\frac{A_0 - A_t}{A_t} = kC_0 t \quad (5)$$

onde A_0 designa a absorvância da banda de NCO no tempo zero de reacção, A_t designa a absorvância da mesma banda no tempo t e C_0 designa a concentração das funções NCO no tempo zero.

Na presença dum catalisador, com concentração constante e em condições estequiométricas, a equação cinética é descrita por:

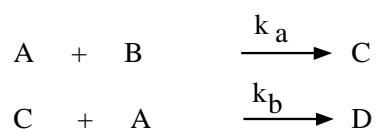
$$-\frac{d[\text{NCO}^-]}{dt} = k[\text{NCO}^-][\text{OH}^-]_{\text{cat}} = k'[\text{NCO}^-]^2 \quad (6)$$

onde k' contém a concentração do catalisador.

2.1.2- Modelo cinético de Frost-Schwemer

O comportamento cinético de reacções consecutivas e competitivas foi desenvolvido e pela primeira vez aplicado por Frost e Schwemer [16] à saponificação dos diésteres. Mais tarde foi adaptado por Burkus e Eckert [17] às reacções de diisocianatos e monoálcoois permitindo o cálculo das constantes cinéticas de segunda ordem das reacções consecutivas e competitivas.

No caso duma reacção dum componente difuncional (B) com um componente monofuncional (A) temos:



onde C é o monouretano-álcool e o D é o diuretano.

Pelo modelo de segunda ordem:

$$- d[A]/dt = k_a[A][B] + k_b[A][C] \quad (7)$$

$$- d[B]/dt = k_a[A][B] \quad (8)$$

$$\text{Do balanço de massa temos que:} \quad [A] - 2[B] - [C] = [A]_0 - 2[B]_0 \quad (9)$$

$$\text{em condições estequiométricas } [A]_0 = 2[B]_0, \text{ logo: } [C] = [A] - 2[B] \quad (10)$$

A equação 7 pode então tomar a forma de:

$$d[A]/dt = (2k_b - k_a) [A][B] - k_b[A]^2 \quad (11)$$

$$\text{definindo} \quad \alpha = [A]/[A]_0 \quad \beta = [B]/[B]_0 \quad (12)$$

$$K = k_a/k_b \quad \tau = [B]_0 k_a t$$

as equações 7 e 8 ficam:

$$d\alpha/d\tau = (2K-1)\alpha\beta - 2K\alpha^2 \quad (13)$$

$$d\beta/d\tau = -2\alpha\beta \quad (14)$$

Dividindo a equação 13 pela 14:

$$d\alpha/d\beta = (1-2K)/2 + \alpha/\beta \quad (15)$$

$$\alpha = \left\{ (1-2K) / [2(1-K)] \right\} \beta + \left\{ 1 / [2(1-K)] \right\} \beta^K \quad (10)$$

Os valores independentes de K encontram-se tabelados [16] para as diferentes razões dos tempos de conversão. Pelo valor de K encontrado determina-se τ (valores tabelados) em função da taxa de conversão da reacção. O k_a é calculado a partir do τ encontrado e o k_b pelo quociente de k_a por K.

2.2- Protocolo operatório

A cinética geral da reacção é seguida pela diminuição da banda correspondente aos grupos NCO por FTIR, como descrito no Anexo B.2.

A frequência de vibração da banda NCO é situada entre 2200 e 2300 cm^{-1} (figura IV.A.4), sendo verificado previamente que, nesta região, não se dá qualquer interferência proveniente dos componentes da solução.

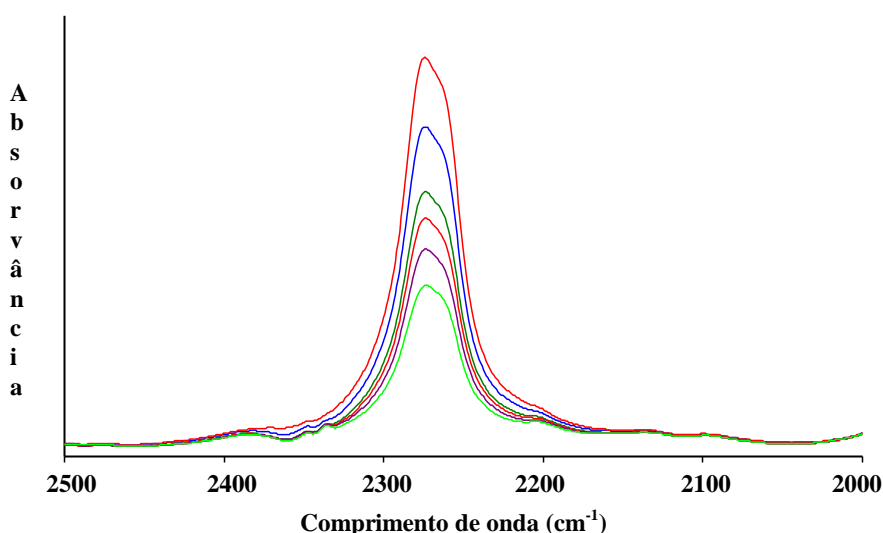


Figura IV.A.4 - Evolução típica da banda NCO no decorrer da reacção entre o isocianato e a suberina.

Nos estudos cinéticos efectuados foram usadas as seguintes condições:

- razão (NCO)/(OH)=1
- solvente: tetrahidrofurano (THF) anidro
- concentração das funções NCO = 0.2 mol l^{-1}
- catalisador: dibutil dilaurato de estanho (DBTD) 0.02 mol l^{-1}

Estas condições (escolha do solvente, concentração, catalisador e temperatura) foram escolhidas após diversos ensaios preliminares de forma a permitirem efectuar as medidas cinéticas durante tempos adequados.

Os ensaios em branco dos diisocianatos permitiram, verificar que o desaparecimento dos grupos NCO é inferior a 5%, dentro dos tempos de medida, evitando erros importantes no cálculo da cinética de reacção.

As condições estequiométricas deste trabalho foram garantidas por determinação do índice de hidroxilo (Parte III.B.2.7) e confirmadas pelos espectros de FTIR das misturas reactivas, envolvendo a suberina e quantidades variáveis de fenil-isocianato, até ao desaparecimento completo da banda OH e

permanência da intensidade da banda correspondente ao NCO. Estas duas técnicas mostraram-se concordantes com variação de $\pm 3\%$. Este estudo foi essencial para garantir a policondensação estequiométrica.

Os solventes e catalisador usados neste trabalho eram produtos comerciais. Para além destes utilizou-se:

- suberina
- o fenilisocianato- **PhNCO**
- o tolueno 2,6-diisocianato- **2,6-TDI**
- o tolueno 2,4-diisocianato (95% do isómero 2,4 e 5% do 2,6) - **2,4-TDI**
- o tolueno diisocianato industrial (80% do isómero 2,4 e 20% do 2,6)- **TDII**
- o difenil metano 4,4-diisocianato cristalino (funcionalidade 2,0)- **MDI**
- o difenil metano isocianato industrial (funcionalidade média de 2,7)- **MDII**
- o hexametileno-1,6-diisocianato- **HMDI**
- o n-butilisocianato- **n-ButilNCO**
- o 1,4-butanodiol
- o 2,3-butanodiol

A taxa de conversão (%) que irá ser referida posteriormente foi calculada por $(A/A_0)*100$

A amostra de suberina foi extraída da cortiça por metanólise alcalina (NaOH) e caracterizada na Parte III.B. Esta amostra foi armazenada no escuro sob vácuo após secagem adequada, e será utilizada em toda a Parte IV referente aos “Estudos de possibilidades de valorização da suberina”.

2.3- Reacção com monoisocianatos

Como monoisocianatos foram utilizados o fenilisocianato, representando o grupo dos aromáticos e o n-butilisocianato representando o grupo dos alifáticos.

2.3.1- Reacção com o fenilisocianato

O decréscimo progressivo do pico NCO no espectro de FTIR com o tempo foi cuidadosamente monitorizado para cada reacção, e os dados adquiridos foram tratados de acordo com o processo de segunda ordem discutido anteriormente.

A figura IV.A.5 representa a evolução da taxa de conversão da reacção bem como a curva correspondente a $(A_0-A_t)/A_t$, em função do tempo de reacção da suberina com o fenilisocianato.

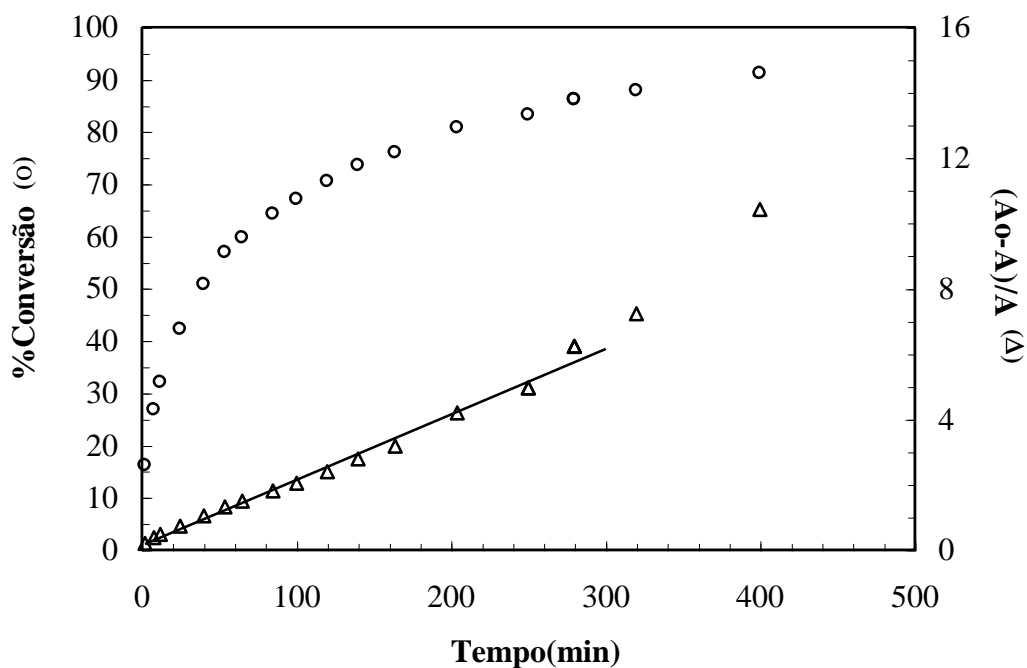


Figura IV.A.5- Representação gráfica da cinética de policondensação do fenilisocianato com a suberina à temperatura de 23°C (o: % de conversão; Δ : $(A_0 - A)/A$).

Os resultados experimentais indicam que a cinética de policondensação do fenilisocianato com a suberina segue o modelo de segunda ordem até uma taxa de conversão de 86%. O desvio observado para conversões mais elevadas (>86%) encontra-se referenciado para outras sínteses de poliuretano [18-21] e foi atribuído a um efeito auto-catalítico induzido pelas funções uretano, ou, alternativamente ao consumo de NCO pelas reacções secundárias como a formação de alofanatos.

2.3.2- Influência da temperatura

Para determinar a influência da temperatura sobre as reacções da suberina com os isocianatos, estudou-se a cinética da reacção da suberina com o fenilisocianato, para diferentes temperaturas. Verifica-se um aumento da constante de segunda ordem e que o desvio à linearidade dos valores de $(A_0 - A)/A$ é mais pronunciado, bem como os domínios de validade mais diminuídos, quando as temperaturas de reacção foram aumentadas, como é mostrado na figura IV.A.6 e na tabela IV.A.1.

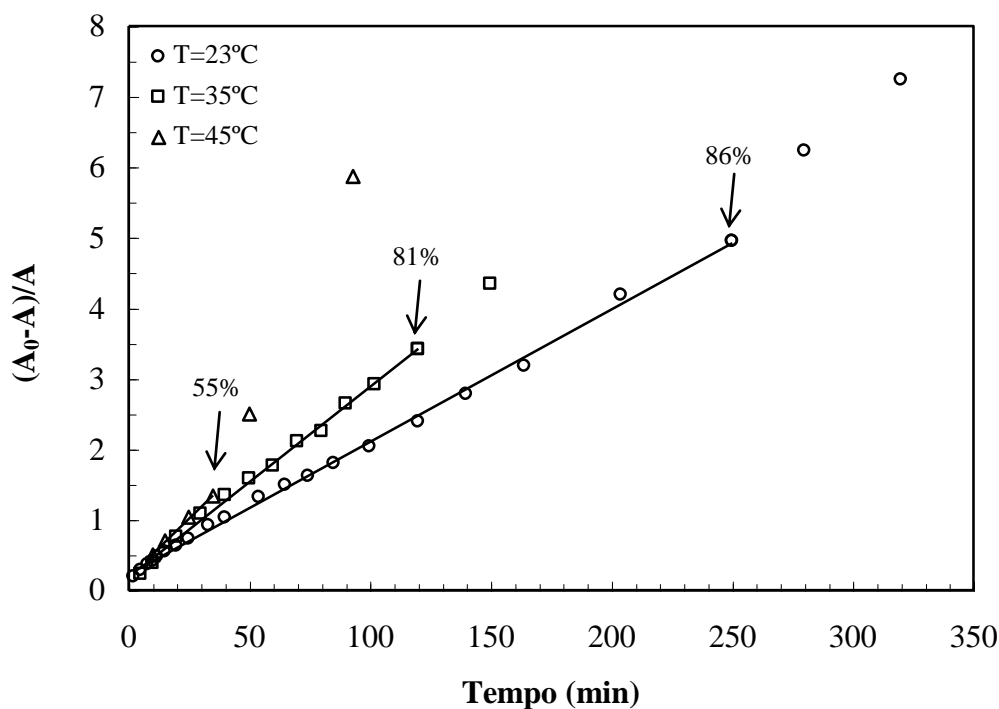


Figura IV.A.6- Representação gráfica da cinética de policondensação do fenilisocianato com a suberina para diferentes temperaturas de reacção. As percentagens apresentadas correspondem às conversões até às quais se aplica o modelo de segunda ordem.

Tabela IV.A.1- Constantes de segunda ordem (k) e domínios de validade para diferentes temperaturas da reacção suberina/fenilisocianato.

Temperatura (°C)	$10^4 k$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Domínio de validade (%)
23	16,3	86
35	22,8	81
45	27,5	55

O cálculo da energia de activação, E_a , foi efectuado usando a equação de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

sendo a E_a dada pelo declive da recta de $\ln k$ vs $1/T$, com k calculado a partir do declive das rectas de $(A_0-A)/A$ vs T .

O valor da energia de activação, E_a , encontrado para estas reacções foi de $18,7 \text{ KJ mol}^{-1}$ e será posteriormente comparado com os valores obtidos pelo estudo da cinética das reacções com os diisocianatos aromáticos e alifáticos.

2.3.3- Influência do catalisador e natureza do isocianato

As constantes de segunda ordem para as reacções estequiométricas não-catalisadas entre a suberina e o PhNCO ou o *n*-ButilNCO em THF, à temperatura ambiente, foram de $1.5 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $0.25 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente (tabela IV.A.2).

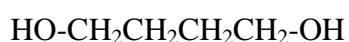
A reactividade modesta dos isocianatos alifáticos comparada com a dos homólogos aromáticos está bem documentada, bem como as diferenças de reactividade encontrada para o nosso sistema usando os isocianatos aromáticos e alifáticos com catalisador como sem catalisador [10, 16-17, 22-23].

Tabela IV.A.2- Constantes de segunda ordem (k) e domínios de validade para as reacções suberina mono-isocianato na presença e ausência de catalisador.

Isocianato		$10^4 k \text{ (l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Domínio de validade (%)
PhNCO	sem catalisador	1.5	---
	com catalisador	16.3	86
<i>n</i> -ButilNCO	sem catalisador	0.25	---
	com catalisador	5.75	76

2.3.4- Influência da natureza do álcool

Este breve estudo teve como objectivo relacionar o tipo de funções álcool (primárias, secundárias ou terciárias) com a reactividade da reacção da suberina com os isocianatos. Foram usados neste estudo um diol com funções álcool primárias (A) e um com funções álcool secundárias (B).



(A)



(B)

Dependendo da natureza do álcool, primário ou secundário, assim as constantes cinéticas de segunda ordem da respectiva reacção variam (tabela IV.A.3). Verifica-se que a reacção com o diol primário é cerca de 3 vezes superior à reacção com o diol secundário. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriormente realizados [10, 15]. Se compararmos estes resultados com os obtidos para a reacção da suberina com o fenilisocianato ($16,3 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), verifica-se que são diversas vezes superiores. Duas hipóteses podem ser colocadas: i) a existência de grupos hidroxilo terciários presentes na suberina e/ou ii) existir impedimento estereoquímicos, devido ao grande comprimento e organização das moléculas da suberina que provocam dificuldades de acessibilidade aos grupos reactivos, logo uma diminuição da cinética da reacção.

Tabela IV.A.3- Constantes de segunda ordem (k) e domínios de validade para as reacções do fenilisocianato e diois.

Álcool	$10^4 k$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Domínio de validade (%)	Desvio
1,4-butanodiol	348	68	+
2,3-butanodiol	111	73	+

2.4- Reacção com diisocianatos

2.4.1- Toluenodiisocianato

Os resultados obtidos para a reacção da suberina com o 2,4-TDI e com o 2,6-TDI são mostrados nas figuras IV.A.7 e 8. Nestas representações gráficas verifica-se o aparecimento de uma segunda linha recta, para conversões de 45% e 50%, respectivamente, contrariamente à reacção da suberina com o fenilisocianato, onde foi observado um único comportamento linear até conversões de 86%.

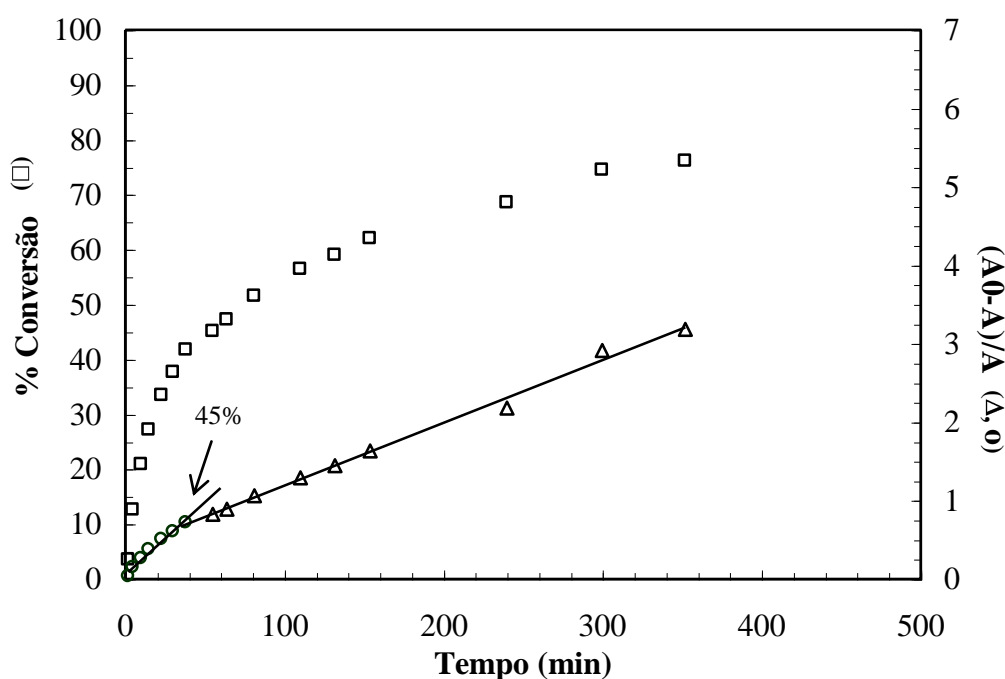


Figura IV.A.7- Representação gráfica da cinética de policondensação do 2,4-TDI com a suberina à temperatura de 23°C.

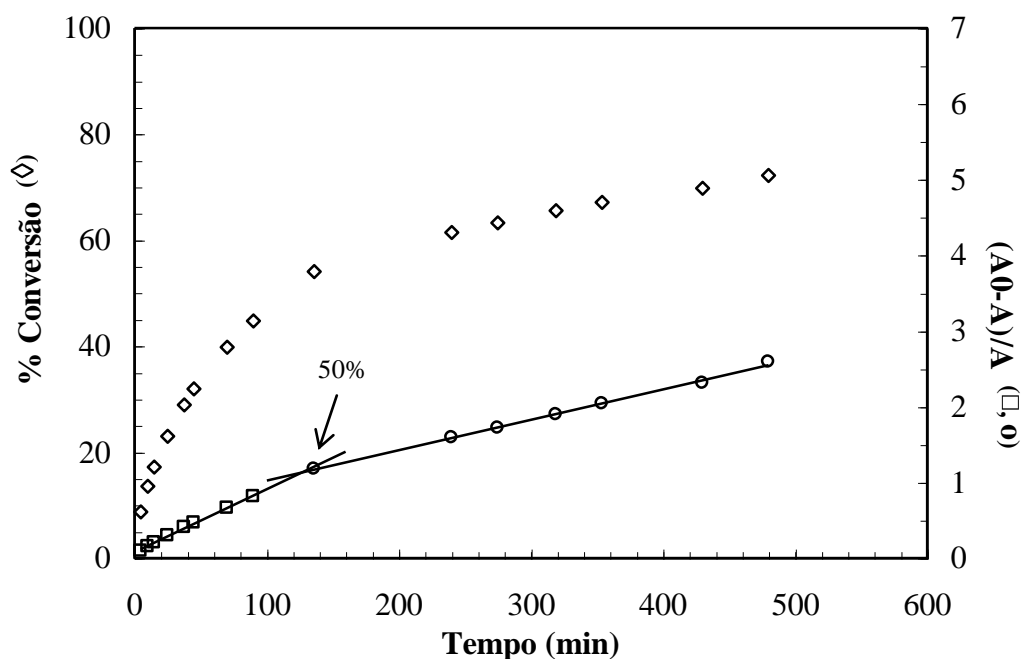


Figura IV.A.8- Representação gráfica da cinética de policondensação do 2,6-TDI com a suberina à temperatura de 23°C.

O 2,4-TDI é um diisocianato intrinsecamente assimétrico (figura IV.A.9) que dispõe de duas constantes de reação (k_a , k_b) correspondentes a cada grupo funcional. O 2,6-TDI é simétrico em termos de estrutura química, mas pode tornar-se assimétrico após um dos seus grupos NCO ter reagido, isto é, após a formação do grupo uretano que altera a reactividade do grupo NCO restante. Isto parece particularmente relevante no presente contexto, porque a condensação com uma função OH na cadeia da suberina introduz problemas estéreos para a reação do segundo NCO do 2,6 TDI. Assim, a nossa terminologia, referente às constantes para os dois diisocianatos, pode ser visualizada da seguinte forma:

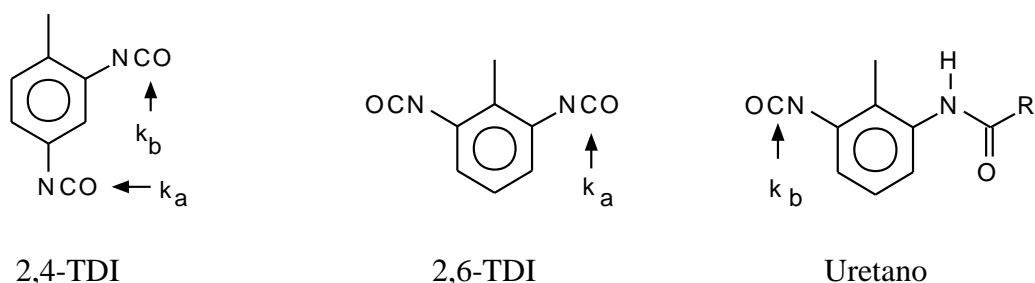


Figura IV.A.9- Representação da terminologia usada para o 2,4-TDI e 2,6-TDI.

Parece lógico usar esta aproximação, porque as representações de segunda ordem da reacção de ambos os diisocianatos originaram duas linhas rectas com uma quebra bastante acentuada no declive, tal como mostra a figura IV.A.10. Isto é explicado pela existência de funções NCO de reactividade diferente que originam consequentemente duas constantes de velocidade diferentes.

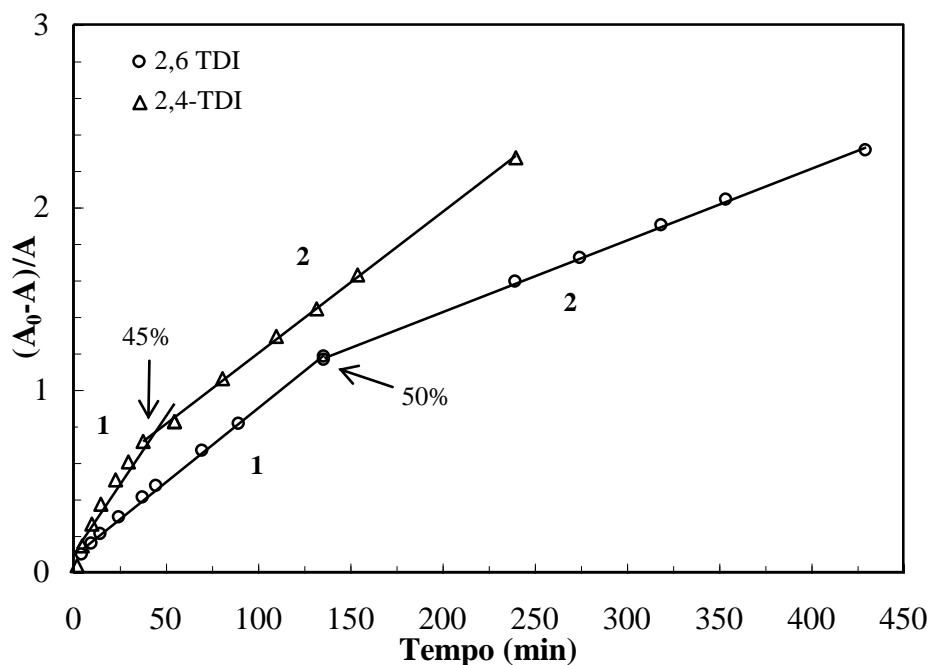


Figura IV.A.10- Representação gráfica da cinética de reacção entre a suberina e o 2,4-TDI e 2,6-TDI à temperatura de 23°C.

Para o 2,4-TDI a quebra no declive deu-se a 45% devido a este reagente possuir apenas 95% deste composto puro. No entanto, para o 2,6-TDI (100%) a quebra foi a 50% de conversão, devido à assimetria na molécula originada pela formação da função uretano, que consequentemente origina diminuição da cinética da reacção. Estas quebras de declive, que ocorrem a cerca de 50% de conversão, confirmam que as funções NCO têm reactividades diferentes, independentemente do TDI usado.

O comportamento cinético dos isocianatos assimétricos foi tratado de acordo com o modelo competitivo e consecutivo de segunda ordem, aplicado por Frost e Schwemer [16] à saponificação dos diésteres, e mais tarde, adaptado por Burkus e Eckert [17] à reacção do 2,4-TDI.

Foram determinadas duas constantes (k_a e k_b), correspondendo à reacção dos diferentes grupos NCO e comparadas com os resultados obtidos por aplicação do modelo de segunda ordem para reacções não competitivas. A tabela IV.A.4 apresenta as constantes de segunda ordem e os valores dos dois declives.

Tabela IV.A.4- Constantes de segunda ordem ($k \cdot 10^4$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)) e declives das rectas (10^4 ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)) para as reacções da suberina com o 2,4-TDI e o 2,6-TDI.

	Modelo de Frost e Schwemer				Dados gráficos			
	k_a	k_b	k_a/k_b	$k_a + k_b$	Declive 1	Declive 2	1/2	1 + 2
2,4-TDI	18.1	2.1	8.6	20.2	15.3	6.7	2.3	22.0
2,6-TDI	11.1	1.4	7.9	12.5	6.9	3.3	2.1	10.2

Os valores dos declives 1 e 2, determinados graficamente, a partir do gráfico da figura IV.A.10, não estão directamente relacionados com as constantes individuais de segunda ordem, as quais são em vez disso dadas pelo tratamento de Frost-Schwemer, descrito anteriormente. No entanto, a soma dos dois declives deve ser idêntica à soma de k_a+k_b [16] (tabela IV.A.4). Para ambos os isocianatos a razão k_a/k_b é de cerca de 8, resultado esse encontrado na literatura para o isómero 2,4-TDI [9, 24].

Estudou-se também a cinética da reacção da suberina com o TDI industrial (TDII) que é constituído por 80% de 2,4 TDI e 20% de 2,6 TDI. Os resultados são apresentados na figura IV.A.11. Para o primeiro declive obteve-se um valor de $13,6 \times 10^{-4} l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, referente à fase inicial da reacção. Este valor é próximo do valor obtido para o 2,4 TDI referente à reacção do NCO em posição *para* (tabela IV.A.4). O segundo declive obtido apresentou um valor de $6,5 \times 10^{-4} l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, semelhante ao obtido para a reacção do grupo NCO em posição *orto* do 2,4-TDI ($6,7 \times 10^{-4} l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e para a reacção do primeiro grupo NCO do 2,6-TDI ($6,9 \times 10^{-4} l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

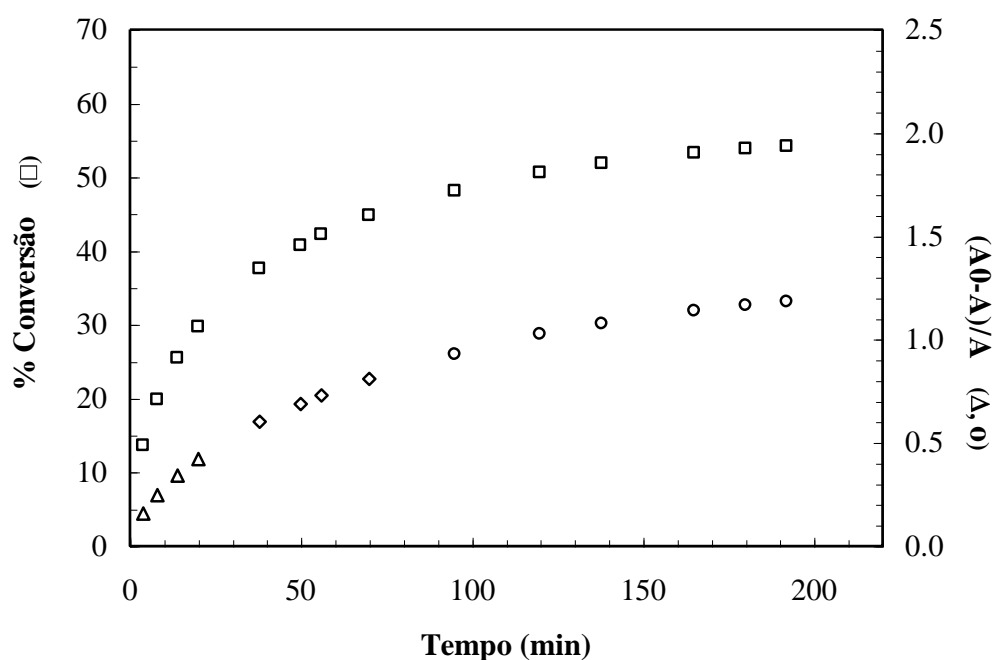


Figura IV.A.11- Representação gráfica da cinética de policondensação do TDII com a suberina à temperatura de 23°C.

Para conversões superiores a 45% a evolução não é linear, pois correspondem à sobreposição de quatro tipos de NCO disponíveis. A diminuição progressiva da velocidade global (declive da curva), reflecte em primeiro lugar a reactividade menor dos grupos NCO e posteriormente os problemas de impedimento estereoquímicos, diminuindo acentuadamente a cinética da reacção (figura IV.A.11).

2.4.2- Difenil metano 4, 4-diisocianato

O MDI cristalino, de funcionalidade 2, apresenta aplicabilidade do modelo de segunda ordem até 80% de conversão, como é mostrado na figura IV.A.12. Para esta reacção obteve-se uma constante de segunda ordem de $16,1 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este valor é idêntico ao obtido para o fenilisocianato ($16,3 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e para a reacção da função NCO em posição *para* do 2,4-TDI ($15,3 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), uma vez que o MDI, sendo de natureza química semelhante, não apresenta impedimentos estereoquímicos, tal como acontece para o segundo grupo NCO do TDI. Para o MDII, com funcionalidade média de 2.7, a conversão máxima de aplicabilidade do modelo de segunda ordem é de 35% e a sua constante é de $9,5 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, inferior ao valor encontrado para do MDI. Este decréscimo da velocidade de reacção pode ser devido, em grande parte, à gelificação prematura e mais acentuada para o MDII que para o MDI, consequência da sua funcionalidade superior a 2.

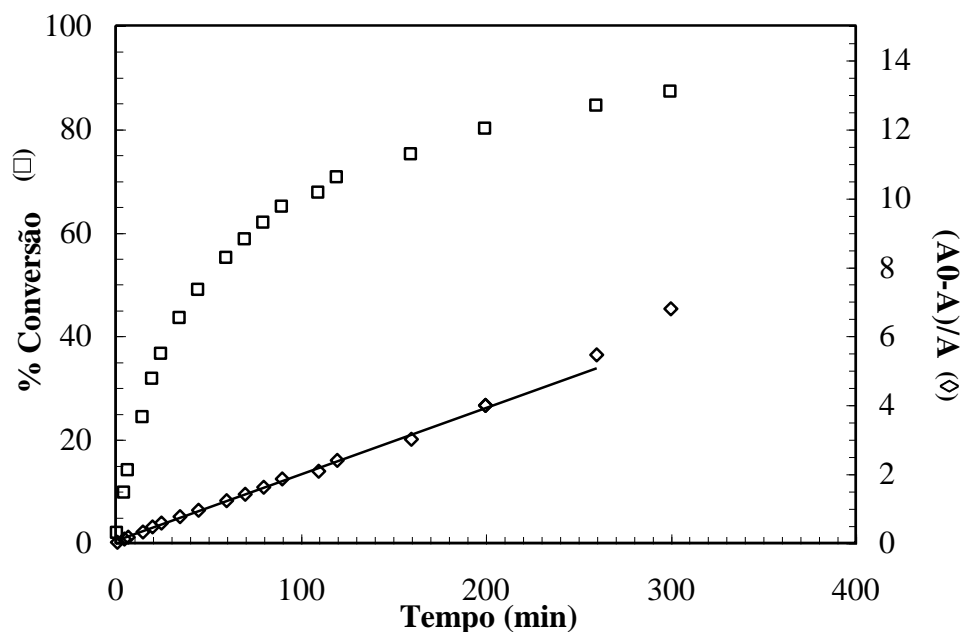


Figura IV.A.12- Representação gráfica da cinética de policondensação do MDI (f=2) com a suberina à temperatura de 23°C.

2.4.3- Hexametileno-1,6-diisocianato

A reacção da suberina com o HMDI, à temperatura ambiente, segue um modelo cinético de segunda ordem até uma conversão de 70% (figura IV.A.13).

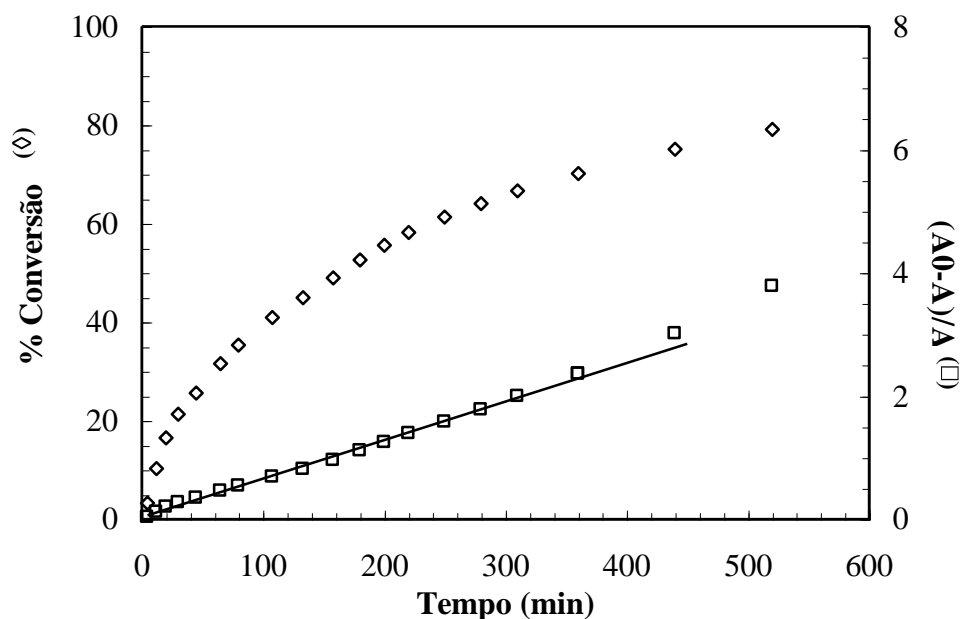


Figura IV.A.13- Representação gráfica da cinética de policondensação do HMDI com a suberina à temperatura de 23°C.

Como referido anteriormente, e observado no caso dos monoisocianatos, constata-se que o diisocianato alifático apresenta uma reactividade menor que os aromáticos homólogos. Para este sistema de policondensação a constante de velocidade ($5,2 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (tabela IV.A.5) é cerca de três vezes inferior à obtida para o MDI ($16,1 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), à mesma temperatura. Observação idêntica foi obtida anteriormente para as reacções dos monoisocianatos, estando de acordo com os resultados encontrados na literatura [11, 16-18, 22-23].

Tabela IV.A.5- Constantes de segunda ordem (k) e domínios de validade para diferentes temperaturas de reacção da suberina com o HMDI.

Isocianato	Temperatura (°C)	$10^4 k$ ($\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Domínio de validade (%)
HMDI	23	5,2	70
	35	6,6	60
	45	12,6	56

Estudou-se a influência da temperatura na reacção da suberina com o HMDI e verificou-se, como anteriormente para o caso do fenilisocianato, um aumento da constante e uma diminuição do

domínio de validade do modelo de segunda ordem, com o aumento da temperatura (figura IV.A.14). A partir dos resultados obtidos para diferentes temperaturas apresentados na tabela IV.A.5, calculou-se a energia de activação, E_a , para esta reacção, obtendo-se um valor de 30,6 KJ/mol maior que o obtido para o fenilisocianato (18,7 KJ/mol). Este aumento do valor da E_a deve-se à menor reactividade do HMDI, sendo este mais dependente da temperatura de reacção.

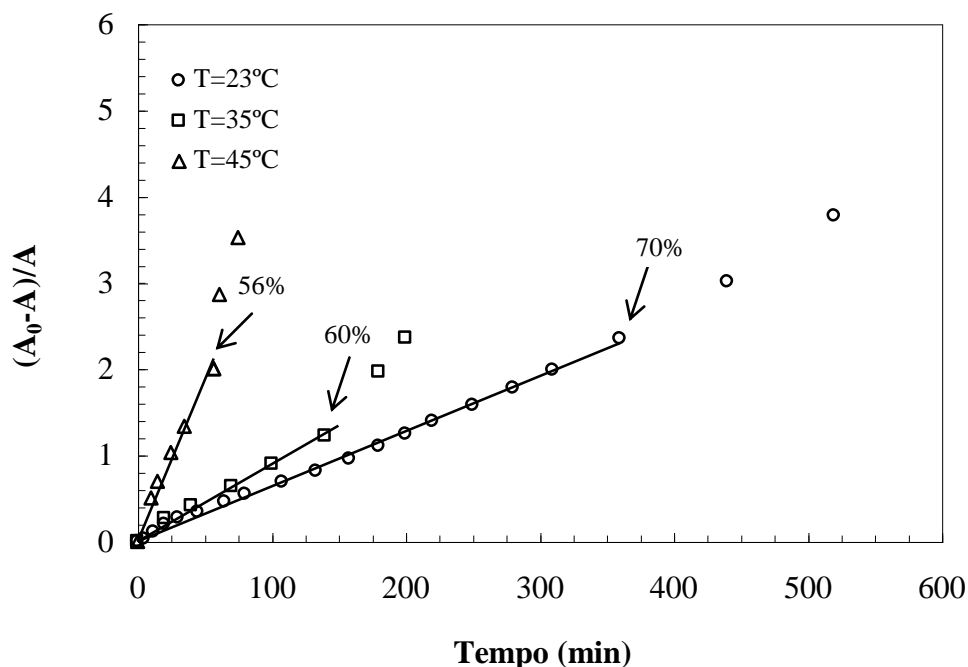


Figura IV.A.14- Representação gráfica da cinética de segunda ordem para a reacção entre a suberina e o HMDI para diferentes temperaturas de reacção.

Para finalizar o estudo cinético foi efectuado um estudo comparativo usando a suberina e o 1,4-butanodiol como monómeros de síntese com o HMDI. Os resultados (tabela IV.A.6) mostram que a suberina possui uma constante bastante inferior à do diol primário, como observado para a reacção com o fenilisocianato. Tal como referido anteriormente, esta diferença de reactividade pode dever-se i) à natureza dos grupos hidroxilo presentes na suberina e/ou ii) existir impedimentos estereoquímicos.

Tabela IV.A.6- Constantes de segunda ordem (k), domínios de validade e respectivos desvios para as reacções do HMDI com a suberina e com o 1,4-butanodiol.

Álcool	$10^4 k$ ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Domínio de validade (%)	Desvio
Suberina	5,2	70	+
1,4-butanodiol	120	75	+

3- SÍNTESE DE URETANOS E POLIURETANOS

Sendo a suberina composta por uma mistura de compostos alifáticos hidroxilados com diferentes funcionalidades, a reacção destes com os diferentes isocianatos pode dar origem a polímeros lineares, ramificados ou reticulados, dependendo da funcionalidade das moléculas envolvidas.

Não se tendo encontrado anomalias no estudo cinético das reacções entre a suberina e os diferentes isocianatos, prosseguiu-se o estudo da aplicação da suberina na síntese de uretanos e poliuretanos. Assim, neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais das reacções da suberina com os diferentes isocianatos, bem como a caracterização dos produtos de reacção da síntese.

3.1- Protocolo operatório

Devido à grande sensibilidade das funções NCO, em relação à humidade, as sínteses foram realizadas em meio anidro utilizando a montagem apresentada na figura IV.A.15.

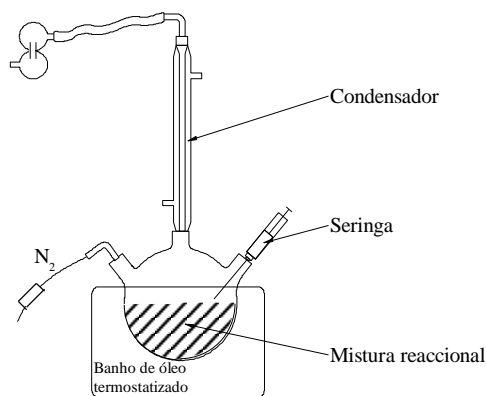


Figura IV.A.15- Esquema representativo da montagem onde se efectuaram as reacções de policondensação.

A reacção foi realizada sob atmosfera inerte (N₂ seco) num balão de três tubuladuras, contendo uma entrada para o condensador, uma para o azoto e outra contendo uma seringa para a adição do isocianato e para retirar amostras do sistema de síntese.

A suberina foi seca sob vácuo e dissolvida em THF anidro e deixada sob atmosfera de azoto e agitação electromagnética até se atingir a temperatura constante desejada. O isocianato foi adicionado lentamente através da seringa e a mistura foi deixada sob agitação em atmosfera inerte até a reacção estar completa. O final da reacção é controlada pelo desaparecimentos das funções NCO observada a ca. 2200 cm^{-1} por FTIR.

As condições de síntese foram as seguintes:

- solvente: THF anidro
- concentração das funções NCO = $0,2\text{ mol l}^{-1}$
- catalisador: dibutil dilaurato de estanho $0,02\text{ mol l}^{-1}$
- temperatura de reacção: $70 \pm 1^\circ\text{C}$

A razão $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ foi rigorosamente calculada tendo como base o índice de hidroxilo (Parte III.B.2.7) e os estudos realizados por FTIR descritos anteriormente.

O rendimento da síntese da reacção foi calculado por:

$$\frac{m(\text{produtos sintetizado ou após extracção } \text{CH}_2\text{Cl}_2)}{m(\text{suberina inicial}) + m(\text{isocianato inicial})} * 100$$

O processo de aquisição dos espectros de FTIR e RMN, bem como os termogramas apresentados, encontram-se descritos nos Anexos B e C.

3.2- Isolamento, quantificação e caracterização dos produtos sintetizados

3.2.1- Produtos da reacção da suberina com o fenilisocianato

Após o desaparecimento das funções NCO, a reacção foi terminada e o solvente foi evaporado no evaporador rotativo. O produto de síntese foi lavado com éter etílico para remoção de impurezas, como o catalisador, suberina ou isocianato que possam não ter reagido. Após secagem, obteve-se um rendimento de 90,2%. O uretano obtido tinha uma consistência pastosa, semelhante à suberina.

3.2.1.1- Caracterização por FTIR

A figura IV.A.16 representa um espectro típico do produto de reacção entre a suberina e o fenilisocianato.

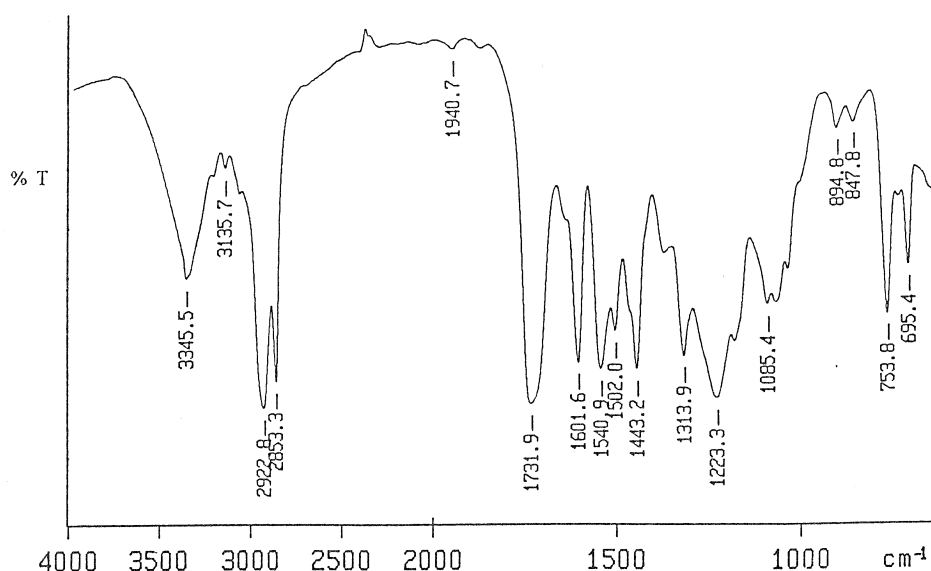


Figura IV.A.16- Espectro de FTIR do produto da reacção do fenilisocianato com a suberina.

Pela observação dos espectros de FTIR dos produtos de síntese podemos fazer uma atribuição geral das bandas de absorção observadas (tabela IV.A.7). Os resultados dos sinais apresentados podem variar $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (variação máxima encontrada entre diferentes espectros), dependendo da natureza do isocianato usado como monómero na síntese.

Tabela IV.A.7- Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho para os produtos sintetizados [10, 15].

Sinal (cm^{-1})	Atribuição
3346	ν_{NH} da função uretano
2923, 2853	ν_{CH_2} alifáticos
1732	$\nu_{\text{C=O}}$ éster e uretano
1602	$\nu_{\text{C=C}}$ anel benzenico
1223	$\delta_{\text{O=C-O}}$ éster e uretano
895, 754, 695	δ anel benzenico

O espectro obtido do produto da reacção do fenilisocianato com a suberina (figura IV.A.16), apresenta as bandas características do uretano formado (NH , C=O e O=C-O com sinal a 3346, 1732 e 1223 cm^{-1} respectivamente). O aparecimento das referidas bandas, bem como o desaparecimento das bandas correspondentes aos grupos OH da suberina e aos grupos NCO do isocianato, a 3464 e 2220 cm^{-1} , respectivamente, provam que os grupos OH e os grupos NCO reagiram com formação do respectivo uretano.

3.2.1.2- Caracterização por RMN de ^1H

O espectro de RMN de ^1H do uretano suberina-fenilisocianato é apresentado na figura IV.A.17. A análise espectroscópica por RMN de ^1H mostra como principais regiões:

- a região dominante 1,2-1,8 ppm, correspondente aos prótons dos grupos metileno da suberina;
- a região 1,8-2,4 ppm correspondentes aos grupos metileno mais próximos dos grupos carbonilo dos ésteres da suberina;
- a região 3,4-3,8 ppm, atribuída aos prótons OCH_3 da suberina;
- a região 3,8-4,4 ppm atribuída aos prótons perto das funções uretano;
- a região a 5,3 ppm atribuída aos prótons $\text{HC}=\text{CH}$ da suberina;
- a região 6,9-7,5 ppm, atribuída aos prótons aromáticos provenientes dos grupos feniluretano.

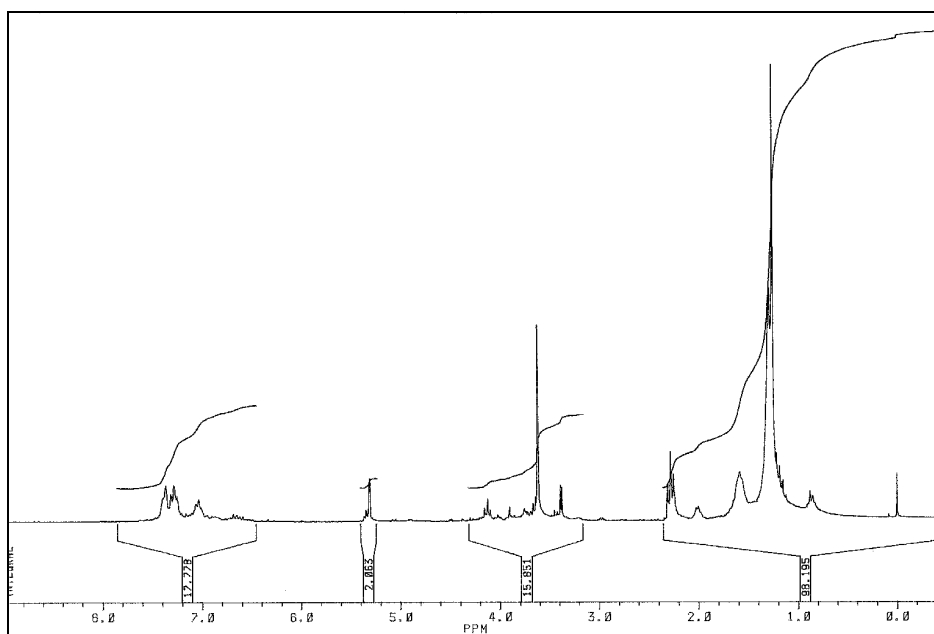


Figura IV.A.17- Espectro de RMN de ^1H do produto da reação do fenilisocianato com a suberina.

3.2.1.3- Análise térmica

A análise por calorimetria diferencial -DSC- apresenta um pico endotérmico com máximo a $42,3^\circ\text{C}$ (figura IV.A.18). O valor do ponto de fusão encontrado, bem como o largo intervalo de fusão, são idênticos aos observados para a suberina extraída da cortiça, o que indica que os grupos aromáticos introduzidos nas longas cadeias alifáticas da suberina não afectam grandemente as propriedades térmicas da suberina. As propriedades térmicas do uretano são assim determinadas pela suberina.

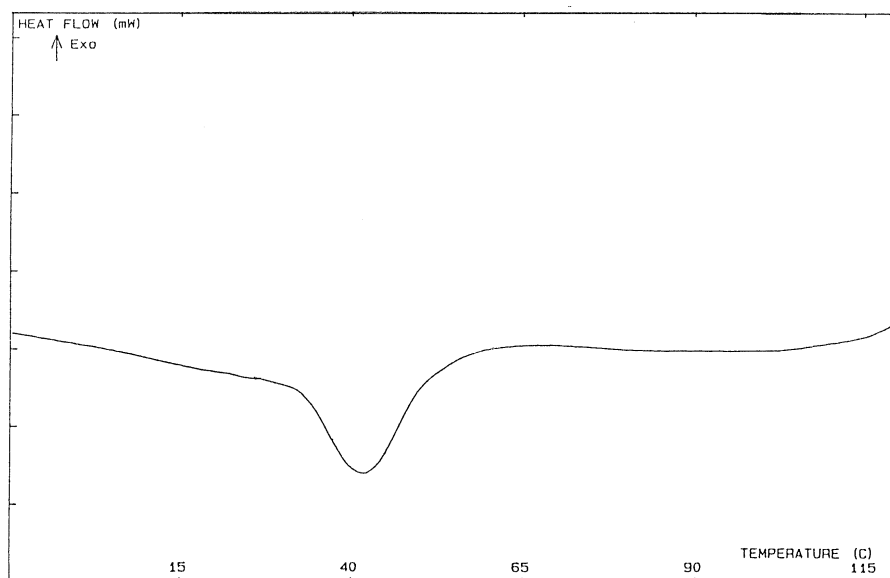


Figura IV.A.18- Termograma de DSC do uretano suberina-fenilisocianato.

3.2.2- Produtos da reacção da suberina com diisocianatos

Finalizada a reacção da suberina com o diisocianato, o solvente é evaporado no evaporador rotativo e os produtos são secos sob vácuo. A extracção dos produtos não reticulados é feita por soxhlet durante 12 horas, usando o diclorometano como solvente. Após evaporação do solvente, a fracção solúvel (denominada não reticulada), tal como a fracção insolúvel (denominada reticulada), são deixadas secar sob vácuo. A quantificação dos produtos de síntese é feita por gravimetria e é apresentada na tabela IV.A.8.

Tabela IV.A.8- Valores percentuais (% relativa ao total) dos produtos não reticulados e reticulados obtidos da reacção da suberina com os diferentes diisocianatos ($[NCO]/[OH]=1$).

Diisocianato	Produto não reticulado (%)	Produto reticulado (%)
TDII	27,7	71,5
MDI	29,0	70,3
MDII	25,1	73,9
HMDI	28,6	71,0

A reacção da suberina com os vários isocianatos polifuncionais mostra quantidades de produtos insolúveis (tabela IV.A.8) similares para todos os diisocianatos usados. No entanto, a reacção com o MDII ($f=2,7$) origina uma percentagem um pouco superior de produto reticulado, que se deve à sua

maior funcionalidade e que provoca uma maior reticulação dos monómeros da suberina, incluindo os monómeros difuncionais.

3.2.2.1- Influência da razão $[NCO]/[OH]$

Este estudo foi realizado usando a suberina e o MDI cristalino ($f=2$) como monómeros da síntese de policondensação. Os resultados obtidos (tabela IV.A.9 e figura IV.A.19) mostram, como esperado para uma policondensação não linear, que a fracção reticulada tem um máximo para uma razão de 1, ou seja, no ponto estequiométrico, por nós calculado com base no índice de hidroxilo e nas observações por FTIR.

Tabela IV.A.9- Valores percentuais (% relativa ao total) dos produtos não reticulados e reticulados obtidos da reacção da suberina com o MDI cristalino, para diferentes razões $[NCO]/[OH]$.

$[NCO]/[OH]$	Produto não reticulado (%)	Produto reticulado (%)
0,5	78,9	20,1
0,7	50,7	42,1
0,8	43,1	55,6
0,9	36,8	62,0
1,0	29,0	70,3
1,2	55,2	44,0
1,3	66,4	33,1

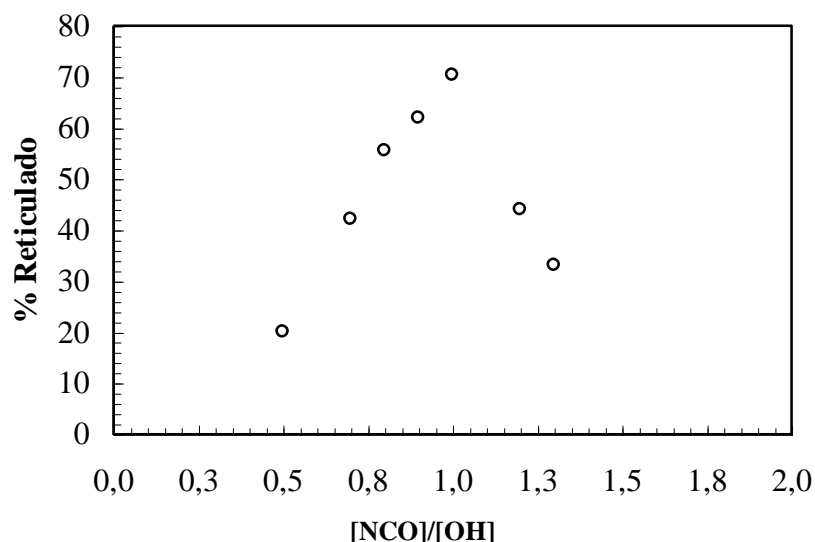


Figura IV.A.19- Representação gráfica da percentagem de produto reticulado (insolúvel em diclorometano) para diferentes razões $[NCO]/[OH]$, na reacção da suberina com o MDI.

A fracção de produto não reticulado (29,0%), para a razão $[NCO]/[OH] = 1$, corresponde aos componentes da suberina com funcionalidade inferior a dois que não foram reticulados com o MDI, sendo extraído com o CH_2Cl_2 . O facto do produto reticulado não corresponder a 100% do rendimento da reacção deve-se à presença de moléculas de suberina sem grupos funcionais, ou com menos que dois grupos funcionais por molécula. Uma grande percentagem destes componentes provêm da fracção detectada e analisada por GC/MS com funcionalidade média de 1,7. Estes resultados sugerem que em consonância com os resultados da análise química da suberina, a fracção de altas massas moleculares, não detectada por GC/MS, tem maioritariamente funcionalidade superior a dois, o que provoca a relativamente baixa percentagem de produto não reticulado.

3.2.2.2- Caracterização por FTIR

Serão apresentados, a título de exemplo, os espectros obtidos para os produtos não reticulados e reticulados, na síntese dum diisocianato aromático - MDI $f=2$ (figura IV.A.20)- e dum diisocianato alifático -HMDI (figura IV.A.21).

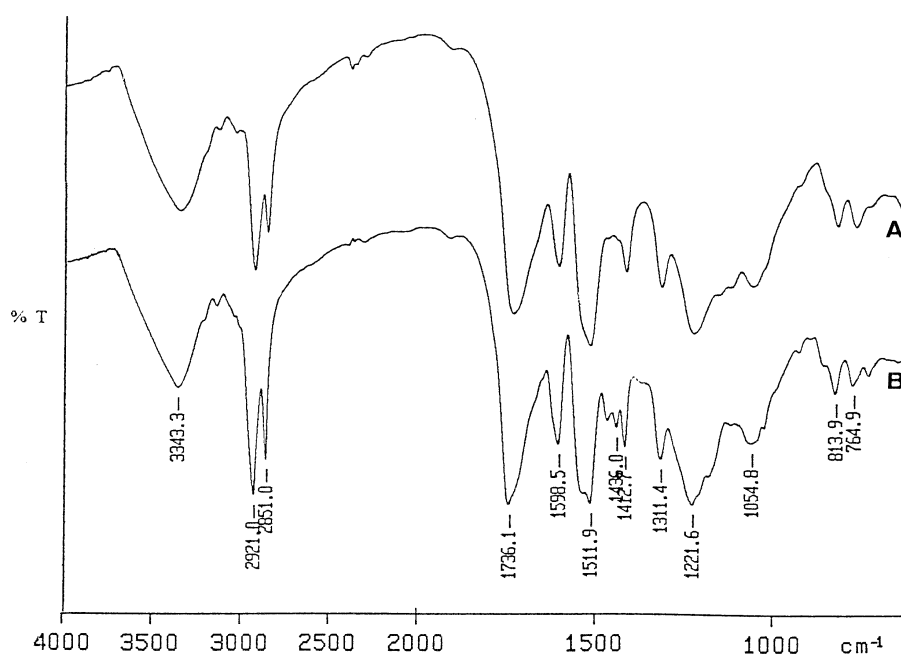


Figura IV.A.20- Espectro de FTIR dos produtos da reacção do MDI $f=2$ com a suberina (A: produto reticulado, B: produto não reticulado).

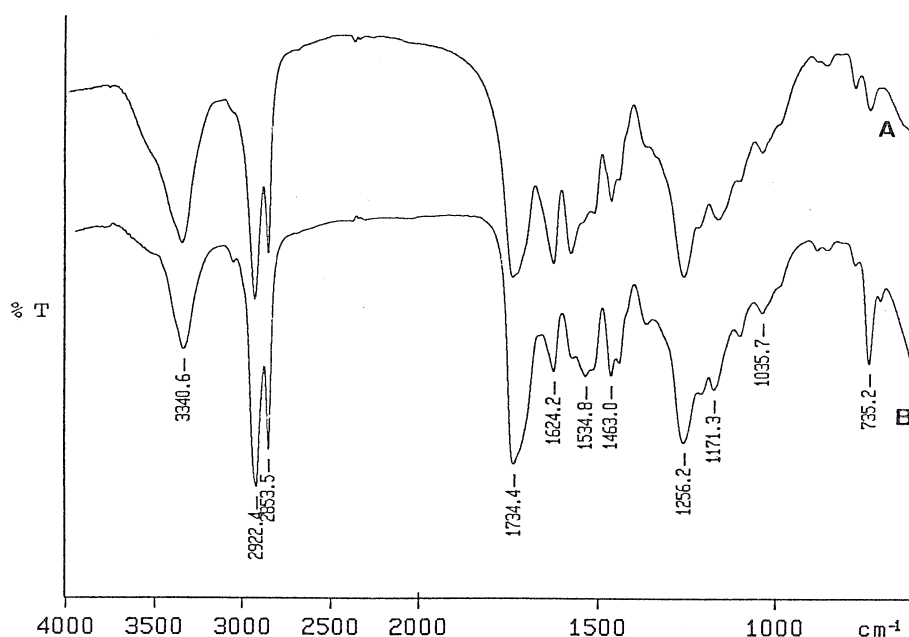


Figura IV.A.21- Espectro de FTIR dos produtos da reacção do HMDI com a suberina (A: produto reticulado, B: produto não reticulado).

Os espectros de FTIR dos poliuretanos obtidos apresentam bandas idênticas às observadas para o uretano obtido da reacção da suberina com o fenilisocianato, excepto as bandas aromáticas características do isocianato utilizado, e, no caso do poliuretano proveniente da reacção da suberina com o HMDI as bandas associadas às ligações CH alifáticas, encontram-se reforçadas enquanto as bandas correspondentes aos aromáticos estão ausentes. Assim, numa análise geral, os espectros obtidos mostram como bandas principais, as características da suberina (CH alifáticos a ca. 2920 e 2850 cm^{-1}), das funções uretano formadas (NH, C=O e O=C-O com sinal a ca. 3343, 1736 e 1221 cm^{-1} , respectivamente), bem como os sinais dos grupos aromáticos (tabela IV.A.7) nos casos em que foram usados os diisocianatos aromáticos. Pela ausência das bandas a 3464 e 2220 cm^{-1} , correspondentes aos grupos OH da suberina e aos grupos NCO dos isocianatos, respectivamente, constatou-se que houve reacção completa entre estes dois grupos funcionais.

Verifica-se sistematicamente que os espectros de FTIR possuem uma intensidade relativa dos sinais correspondentes aos CH alifáticos, maior na fracção não reticulada. Estes resultados sugerem que a fracção não reticulada é constituída por moléculas alifáticas com menor número de grupos hidroxilo por carbono alifático, comparativamente à fracção reticulada, onde o número de grupos hidroxilo (e conseqüentemente o grupo uretano) aumentam por carbono alifático.

Estas observações são apoiadas pelos resultados anteriores indicando que a fracção de altos pesos moleculares (não detectada por GC/MS) contém funcionalidade média superior à fracção de baixos pesos moleculares.

3.2.2.3- Caracterização por RMN de ^1H

A caracterização por RMN de ^1H dos produtos não reticulados como são exemplo a figura IV.A.22 e a figura IV.A.23, que revelam como principais regiões:

- a região dominante 1,2-1,8 ppm, correspondente aos prótons dos grupos metileno da suberina;
- a região 1,8-2,4 ppm correspondente aos grupos metileno próximos dos grupos carbonilo dos ésteres da suberina;
- a região 3,4-3,8 ppm, atribuída aos prótons do grupo metoxilo da suberina;
- a região 3,8-4,4 ppm atribuída aos prótons próximos das funções uretano;
- a 5,3 ppm o sinal atribuído aos prótons $\text{HC}=\text{CH}$ da suberina;
- a região 6,6-7,9 ppm, atribuída aos prótons aromáticos provenientes dos grupos uretano dos isocianatos aromáticos.

No espectro do produtos não reticulados proveniente da reacção da suberina com o HMDI (figura IV.A.23), a última região anteriormente referida não é observada devido a este diisocianato ser completamente alifático, dando-se sim um aumento da intensidade relativa os sinais provenientes das ligações CH alifáticas.

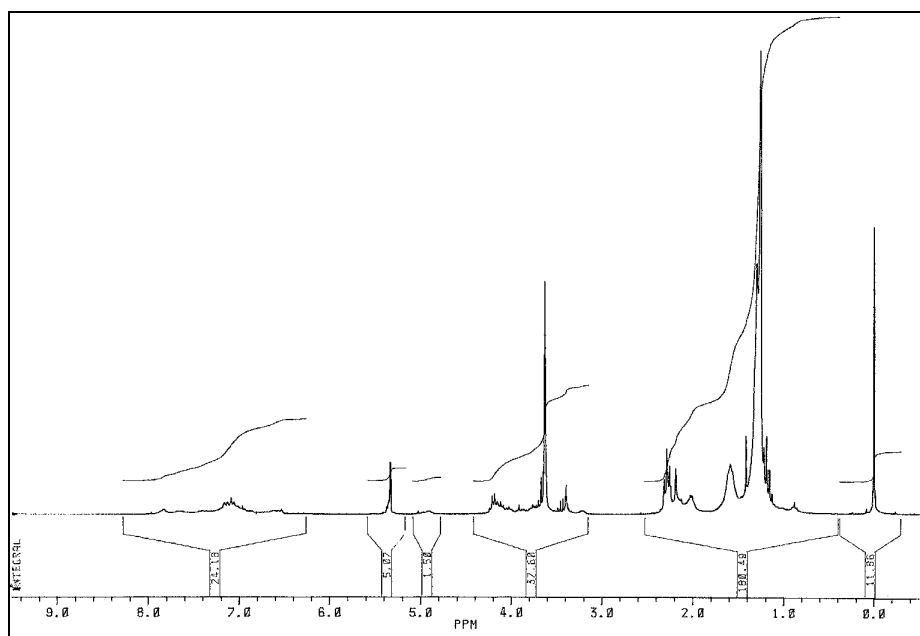


Figura IV.A.22- Espectro de RMN de ^1H do produto não reticulado da reacção do MDI f=2 com a suberina.

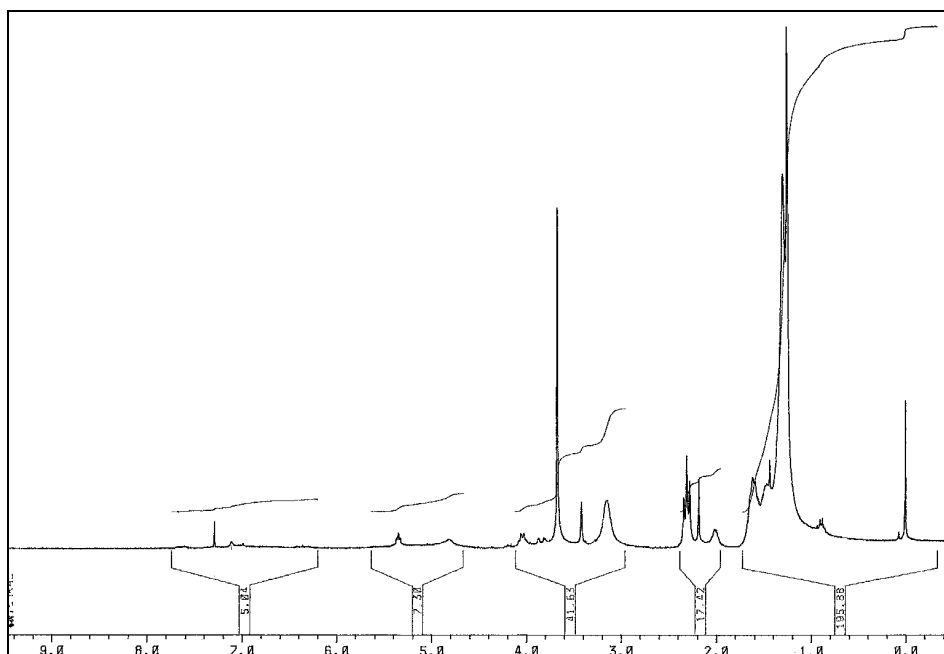


Figura IV.A.23- Espectro de RMN de ^1H do produto não reticulado da reacção do HMDI com a suberina.

3.2.2.4- Análise térmica

Os produtos reticulados e não reticulados foram caracterizados por análise térmica diferencial - DSC. Nos produtos analisados foram encontradas transições vítreas - Tg. Não foram encontrados pontos de fusão como na suberina extraída da cortiça e no uretano suberina-fenilisocianato. Para o estudo efectuado da reacção da suberina com o MDI cristalino para diferentes razões $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$, obtiveram-se os resultados apresentados na tabela IV.A.10 e na figura IV.A.24.

Tabela IV.A.10- Resultados das análises por DSC dos produtos reticulados e não reticulados, para diferentes razões $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$, para a reacção suberina-MDI.

$[\text{NCO}]/[\text{OH}]$	Tg do produto reticulado ($^{\circ}\text{C}$)	Tg do produto não reticulado ($^{\circ}\text{C}$)	Tg do produto antes da extracção ($^{\circ}\text{C}$)
0,5	58	---	---
0,7	76	31	55
0,8	88	---	---
0,9	91	---	---
1,0	98	42	60
1,2	68	31	57
1,3	50	27	---

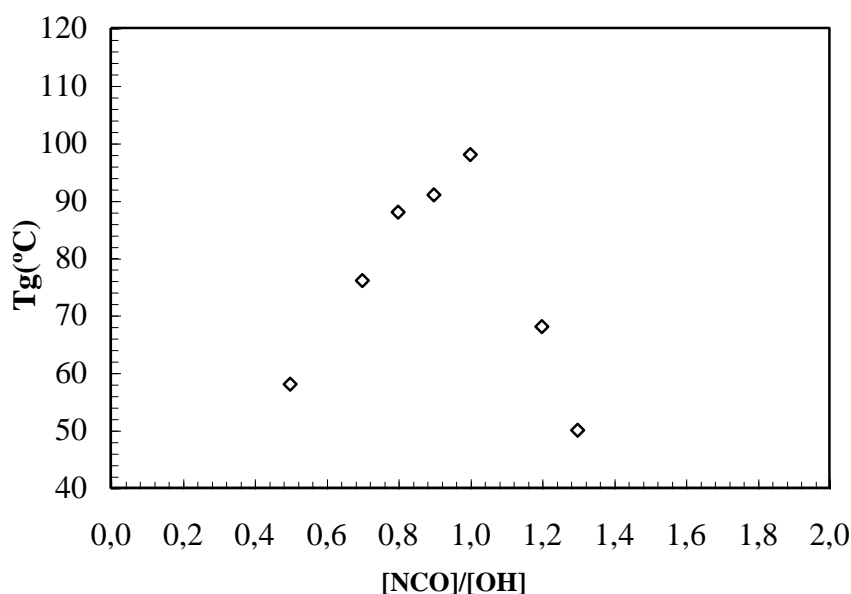


Figura IV.A.24- Representação gráfica do valor da Tg para as diferentes razões [NCO]/[OH], para a reacção suberina-MDI.

Estes valores mostram que o valor da Tg é mais elevado para condições estequiométricas, o que se deve ao facto de, no ponto estequiométrico (figura IV.A.19), a reticulação ser máxima, logo menor mobilidade das cadeias que constituem o polímero. O valor de Tg diminui bruscamente quando nos afastamos da estequiometria (figura IV.A.24), devido a existirem cadeias livres (que baixam o valor da Tg) com um dos grupos reaccionais envolvidos no reticulado.

Comparando o valor da Tg do produto antes da extracção com CH_2Cl_2 , e depois da extracção, nota-se que a Tg para o produto não extraído é bastante mais baixa, apresentando 38°C de diferença para uma razão de $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1$ (figura IV.A.25). Esta diferença de temperaturas deve-se à presença da fracção não reticulada. Os produtos não reticulados apresentam, por sua vez, Tg bastante baixas comparativamente ao respectivo produto reticulado (figura IV.A.25), pelo facto das suas cadeias se encontrarem mais livres.

As reacções da suberina com o TDII, MDII e HMDI, em condições estequiométricas, originam polímeros reticulados com valores de Tg de 105°C, 97°C e 25°C, respectivamente (tabela IV.A.11 e figura IV.A.26). Os valores de Tg encontrados estão intimamente ligados com os diisocianatos envolvidos na reacção. Assim, para o produto reticulado proveniente da reacção com o HMDI (figura IV.A.26), o valor da Tg é bastante mais baixo em comparação com os poliuretanos aromáticos, devido à sua natureza alifática com cadeias mais flexíveis, o que permite uma maior mobilidade da cadeia, comparativamente com os aromáticos que provocam uma rigidez no produto sintetizado e um correspondente aumento da Tg do polímero amorfo. O valor da Tg para o MDI é um pouco inferior ao

do TDII devido à presença do grupo CH_2 entre os anéis aromáticos que conferem maior mobilidade ao MDI. Não se obteve diferença significativa entre os valores para o MDI e o MDII, visto a sua natureza química ser bastante semelhante.

Tabela IV.A.11- Valores de T_g dos produtos reticulados provenientes da síntese da suberina com o TDII, MDI, MDII e HMDI, em condições estequiométricas.

Diisocianato	T_g do produto reticulado ($^{\circ}\text{C}$)
TDII	105
MDI	98
MDII	97
HMDI	25

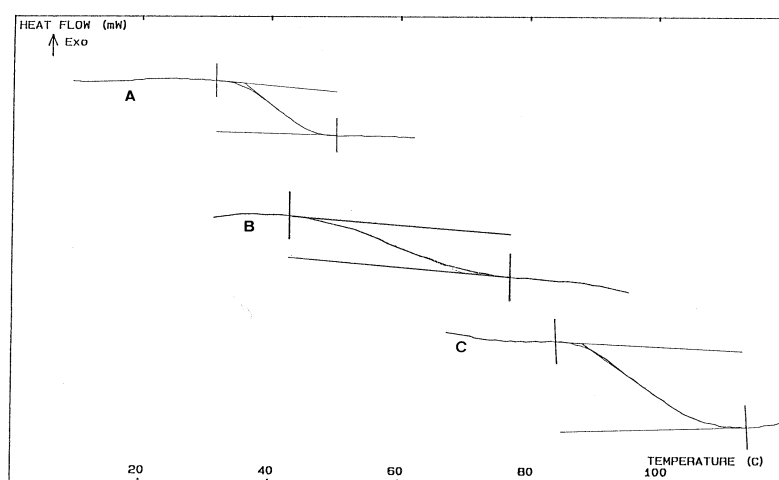


Figura IV.A.25- Termogramas de DSC dos produtos da reacção da suberina-MDI (A: produto não reticulado; B: produto antes da extracção; C: produto reticulado).

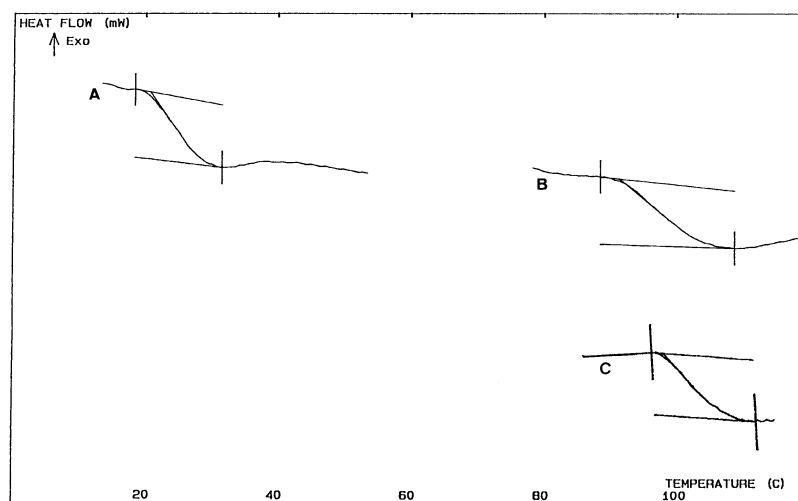


Figura IV.A.26- Termogramas de DSC dos produtos da reacção da suberina-HMDI (A), da suberina-MDI (B) e da suberina-TDII (C).

CONCLUSÕES DA PARTE IV.A

O estudo das cinéticas de condensação da suberina com os isocianatos teve como objectivo estabelecer a reactividade dos diferentes isocianatos e determinar o modelo cinético e respectivas constantes de velocidade das reacções, comparando com reacções modelo.

A cinética de policondensação dos monoisocianatos com a suberina seguiu o modelo de segunda ordem até taxas de conversão superiores a 85%. No estudo da influência da temperatura nestas reacções verificou-se que o aumento da temperatura provocou (i) um aumento da constante de segunda ordem, (ii) um desvio à linearidade mais pronunciado dos valores de $(A_0-A)/A$, bem como (iii) uma diminuição dos domínios de validade.

A catalise da reacção da suberina com os monoisocianatos provocou um aumento da constante de velocidade de cerca de 11 vezes no caso do fenilisocianato, enquanto no caso do isocianato aromático (n-butilisocianato) o aumento foi de 23 vezes. A natureza do monoisocianato foi estudada mostrando que a constante de velocidade do componente aromático é 6 vezes superior ao seu homólogo alifático.

Um outro factor em estudo foi a natureza do álcool, verificando-se que a constante cinética da reacção do fenilisocianato com um diol primário foi cerca de 3 vezes superior à reacção com o diol secundário correspondente. No entanto, as constantes cinéticas obtidas para estes dois diois, quando comparadas com a constante obtida para a reacção da suberina com o fenilisocianato, verifica-se que são diversas vezes superiores. Estas diferenças de reactividade podem ser devidas (i) à presença de grupos hidroxilo terciários na suberina e/ou (ii) ao impedimento estereoquímicos devido ao grande comprimento e possível organização das moléculas da suberina que poderão provocar dificuldades de acesso aos grupos reactivos, logo uma diminuição da velocidade da reacção.

Nas reacções da suberina com o 2,4-TDI e 2,6-TDI verificou-se o aparecimento duma segunda constante de velocidade para conversões de 50%, devido à diferente reactividade das duas funções reactivas NCO. O comportamento cinético destas reacções foi tratado segundo o modelo de segunda ordem e segundo o modelo competitivo e consecutivo de segunda ordem, obtendo-se valores coerentes.

A reacção da suberina com o TDI industrial, apresentou uma primeira constante, referente à fase inicial da reacção, próxima do valor obtido para o 2,4 TDI referente à reacção do NCO em posição *para*. A segunda constante obtida apresentou um valor semelhante ao obtido para a reacção do

grupo NCO em posição *orto* do 2,4-TDI e para a reacção do primeiro grupo NCO do 2,6-TDI. Para conversões superiores a 45% a evolução não é linear, correspondendo à sobreposição de quatro tipos de NCO disponíveis para reagir com a suberina.

A reacção da suberina com o MDI ($f=2$) apresentou aplicabilidade do modelo de segunda ordem até 80% de conversão, com constante idêntica à obtida para o fenilisocianato e para a reacção da função NCO em posição *para* do 2,4-TDI. Para o MDII, com funcionalidade média de 2.7, a conversão máxima de aplicabilidade do modelo de segunda ordem é de 35% e a sua constante é inferior ao valor encontrado para do MDI, devido, em grande parte, à gelificação prematura e mais acentuada consequência da sua funcionalidade superior a 2.

Na reacção da suberina com o HMDI, a constante de velocidade foi cerca de três vezes inferior à obtida para o MDI, tal como observado para as reacções dos monoisocianatos. A influência da temperatura sobre esta reacção foi estudada, obtendo-se um valor superior ao obtido para o fenilisocianato.

Concluiu-se do estudo da cinética das reacções da suberina com diferentes isocianatos que (i) a condensação da suberina segue o clássico modelo de segunda ordem, com desvio positivo ou negativo, para altas taxas de conversão e (ii) a reactividade dos diferentes isocianatos segue uma tendência que pode ser relacionada com a influência de impedimentos estereoquímicos e com factores electrónicos ligados às estruturas específicas dos diferentes tipos de isocianatos.

Não se tendo detectado anomalias no estudo prévio da cinética de condensação, o nosso trabalho prosseguiu para a síntese e caracterização duma nova família de polímeros baseados na reacção da suberina com os diferentes isocianatos.

A reacção da suberina com o fenilisocianato teve um rendimento de 90,2%. O espectro de FTIR do produto obtido apresentou as bandas características do uretano formado, bem como o desaparecimento das bandas correspondentes aos grupos OH da suberina e aos grupos NCO do isocianato. A análise por RMN de ^1H mostrou os sinais correspondentes aos prótons dos grupos metileno da suberina, os sinais dos prótons OCH_3 da suberina e os sinais atribuídos aos prótons aromáticos provenientes dos grupos feniluretano.

O termograma de DSC apresentou um pico largo endotérmico com máximo a $42,3^\circ\text{C}$ idêntico ao observado para a suberina extraída da cortiça, o que indica que os grupos feniluretano introduzidos nas longas cadeias alifáticas da suberina não afectam grandemente as propriedades térmicas da suberina, sendo assim estas determinadas pela suberina.




As reacções da suberina com os diferentes diisocianatos originaram materiais reticulados e não reticulados como consequência da funcionalidade variável dos monómeros que constituem a suberina. Estas reacções mostram quantidades de produtos reticulados em torno dos 70%.


Os resultados obtidos no estudo da influência da razão $[NCO]/[OH]$ na reacção da suberina com o MDI, mostram que a fracção reticulada tem um máximo para uma razão de 1. A fracção de produto não reticulado corresponde aos monómeros da suberina com funcionalidade inferior a dois, provenientes em grande percentagem da fracção de baixo peso molecular detectada e analisada por GC/MS com funcionalidade média de 1,7.

Os espectros de FTIR e de RMN de 1H dos poliuretanos obtidos apresentam bandas idênticas às observadas para o uretano obtido da reacção da suberina com o fenilisocianato, excepto as bandas aromáticas características dos isocianato aromáticos utilizados, e, no caso do poliuretano proveniente da reacção da suberina com o HMDI, as bandas associadas às ligações CH alifáticas encontram-se reforçadas. Verifica-se no entanto, sistematicamente, que os espectros de FTIR destes poliuretanos possuem uma intensidade relativa dos sinais correspondentes aos CH alifáticos maior na fracção não reticulada. Estes resultados, apoiados pelos resultados anteriores, sugerem que a fracção não reticulada é constituída por moléculas alifáticas com menor número de grupos hidroxilo por carbono alifático, comparativamente à fracção reticulada onde o número de grupos hidroxilo (e consequentemente o grupo uretano) aumentam por carbono alifático.

Nas reacção da suberina com o MDI cristalino com diferentes razões $[NCO]/[OH]$, o valor da Tg é mais elevado para condições estequiométricas onde a reticulação é máxima, diminuindo bruscamente quando nos afastamos da estequiometria. Comparando o valor da Tg do produto antes da extracção com CH_2Cl_2 , e depois da extracção, nota-se que a Tg para o produto não extraído é bastante mais baixa, devido à presença da fracção não reticulada possuidoras de Tg bastante mais baixas.

As reacções da suberina com o TDII, MDII e HMDI, em condições estequiométricas, originam polimeros reticulados com valores de Tg de 105°C, 97°C e 25°C, respectivamente. Os valores encontrados estão intimamente ligados com os diisocianatos envolvidos na reacção. Assim, para o produto reticulado proveniente da reacção com o HMDI, o valor da Tg é bastante mais baixo em comparação com os poliuretanos aromáticos, devido à sua natureza alifática com cadeias mais flexíveis, o que permite uma maior mobilidade da cadeia, comparativamente com os aromáticos que provocam rigidez no produto sintetizado, logo um correspondente aumento da Tg do polímero amorfo. O valor da Tg para o MDI é um pouco inferior ao do TDII, devido à presença do grupo CH_2 entre os anéis aromáticos que lhe conferem maior mobilidade. Não se obteve diferença significativa entre os valor para o MDI e o MDII, visto a sua natureza química ser bastante semelhante.

 Concluiu-se deste estudo que (i) a condensação da suberina com o monoisocianato deu origem a um produto com características semelhantes à suberina; (ii) a condensação da suberina com os diisocianato deu origem a produtos solúveis (polímeros lineares e ramificados) e a produtos insolúveis ou reticulados; (iii) as características térmicas dos produtos obtidos pela condensação com os diisocianatos dependem grandemente da razão $[NCO]/[OH]$ e do diisocianato usado, podendo a temperatura de transição vítrea dos poliuretanos ser modelada pelo uso adequado de um determinado isocianato tendo em vista a aplicação pretendida.

 A síntese e caracterização destes uretanos e poliuretanos prova que a suberina tem aplicabilidade no contexto do seu uso como polioliol na formação de poliuretanos, abrindo caminho na preparação duma nova família de materiais poliméricos, baseados na suberina proveniente dos excedentes industriais.

B- EXTRACÇÃO DA SUBERINA POR
METANÓLISE ALCALINA (NaOH)
E SUA CARACTERIZAÇÃO

A existência de uma fracção de altos pesos moleculares, de uma fracção microcristalina, o forte comportamento plástico-tixotrópico, a alta energia de superfície, com elevada componente dispersiva e carácter ácido, constituíram um incentivo estimulante na procura de aplicações para a suberina como aditivo capaz de induzir melhorias em certos materiais, nomeadamente na resposta óptica de superfícies ou como modificador reológico. Nesta perspectiva, estudamos o papel da suberina como aditivo em novas formulações de tintas de impressão.

Nesta parte do trabalho estudou-se a influência da adição de suberina a uma tinta de impressão offset sem solução de molhagem e a uma tinta denominada vegetal. Estudaram-se previamente as características de alguns componentes das tintas e as alterações provocadas nestes quando se adiciona a suberina.

1.1- Processo offset

O processo offset [25] é actualmente o processo de impressão mais utilizado graças à possibilidade de utilização numa grande variedade de produtos e numa grande gama de tiragens, bem como a obtenção de produtos de boa qualidade a custo relativamente baixo. As unidades deste tipo de impressão podem ser máquinas de folhas ou rotativas funcionando a ritmos bastante diferentes.

A impressão offset é caracterizada pela transferência da tinta de uma placa de alumínio (placa offset) para uma superfície intermediária de elastómero e seguidamente desta para o papel ou outro suporte de impressão. A placa offset, contrariamente às dos outros processos de impressão, apresenta diferenças de relevo da ordem dos μm , sendo as diferenças entre as zonas de impressão e as zonas de não impressão unicamente devidas a propriedades físico-químicas. O princípio do processo offset é baseado nessas diferenças e nas incompatibilidades dos dois líquidos usados na impressão: a tinta e a solução de molhagem. A zona de não impressão, constituída por uma película de Al_2O_3 , na maioria dos casos, é hidrofílica, aceitando o líquido polar, como a solução de molhagem. A solução de molhagem é constituída por 85 a 95% de água e por 5 a 10% de álcool isopropílico (que tem como função baixar a tensão superficial) e por 2 a 3% de aditivos, como estabilizadores de pH, anti-espuma, produtos biocidas e/ou outros. A zona de impressão é constituída, em geral, por um polímero fotoreticulado que tem uma energia superficial mais baixa, sendo a sua componente polar muito pequena. É nesta zona lipofílica que a tinta adere facilmente. Na ausência de solução de molhagem, a tinta vai cobrir os dois tipos de superfícies, sendo então indispensável manter durante o processo uma quantidade suficiente de solução aquosa, emulsionada na tinta, para assegurar que as partes de Al_2O_3 estejam cobertas pelo líquido polar.

1.2- Características de uma tinta offset

1.2.1- Características gerais de uma tinta offset

As tintas de impressão são suspensões coloidais de constituintes de diferente natureza que podem ser agrupados em três diferentes classes [26]:

- veículo ou verniz: é constituído por uma mistura de polímeros, de diluentes e/ou de solventes. O veículo tem a função de ligar o pigmento ao suporte (no caso das tintas) e formar um filme contínuo;

- matéria corante: é normalmente um pigmento muito fino, com diâmetro menor ou igual a 1 μm , que fica em suspensão na fase fluida;

- aditivos: podem ser de natureza muito variada, tendo a função de melhorar determinadas propriedades da tinta.

Os vernizes têm a mesma composição que as tintas com excepção da utilização do pigmento.

As gamas típicas dos componentes principais de uma tinta são aproximadamente as seguintes:

i) pigmento: 12 a 25%; ii) diluentes e solventes: 5 a 25%; iii) resinas: 20 a 55%; iv) outros polímeros: 0 a 10%; v) aditivos: 0 a 5%.

Esta composição depende do tipo de tinta, do processo de impressão a usar e da secagem a efectuar após impressão [26-27]. Existem processos de secagem inteiramente físicos (evaporação e/ou penetração nas fibras de suporte, de parte ou da totalidade do diluente ou solvente) ou baseados em reacções químicas (oxipolimerização de estruturas insaturadas ou fotopolimerização). Existem também processos de secagem nos quais se misturam estes dois tipos de fenómenos físicos e químicos.

1.2.2- Componentes de uma tinta offset

1.2.2.1- Solventes e diluentes

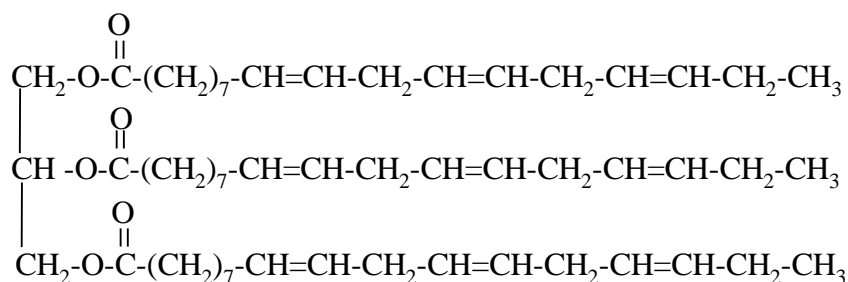
São fracções de origem petrolífera com alto ponto de ebulição. São escolhidos para a formulação duma determinada tinta, de acordo com a sua temperatura de ebulição, solubilidade, côr, odor e quantidade de compostos aromáticos, de forma a apresentar um poder solvente correcto, uma evaporação e estabilidade na prensa de impressão adequada.

Do ponto de vista reológico, os solventes e diluentes têm uma acção importante sobre a viscosidade da tinta de impressão.

1.2.2.2- Óleos e resinas

A composição do veículo da tinta é um dos aspectos mais importantes numa tinta, sendo geralmente composto, nas tintas offset, por mistura duma ou várias resinas e óleos vegetais ou minerais.

Os óleos vegetais são misturas de triglicerídeos de ácidos gordos insaturados. O triglicerídeo do ácido linolénico é um exemplo dum óleo vegetal utilizado na formulação de tintas de impressão:



Os óleos podem ser classificados em sicativos, semi-sicativos e não sicativos [25]. A siccatividade depende do número de insaturações, C=C, conjugadas ou não, que na presença de O₂ atmosférico induzem a polimerização radicalar, conduzindo à reticulação das estruturas moleculares, secagem e fixação. A siccatividade pode ser quantificada pelo índice de iodo (quantidade de iodo (g) que é fixado por 100 g de óleo) sendo assim os óleos classificados como muito sicativos (com índice superior a 150), semi-sicativos (com índice entre 110 e 150) e não sicativos (com índice entre 0 e 110).

Um óleo muito sicativo utilizado com frequência nas tintas é o óleo de linho, usado como óleo simples ou combinado em resinas. Este óleo é constituído por uma forte quantidade de triglicerídeo linolénico (45 a 70%), que lhe confere a alta siccatividade (índice de iodo entre 177 a 183), e pelos triglicerídeos do ácido linoleico (12 a 24%), oleico (10 a 21%) e ácidos gordos saturados (6 a 18%).

O óleo de girassol é um exemplo dum óleo semi-sicativo (índice de iodo de 133) constituído pelo triglicerídeo do ácido linoleico (62 a 70%), triglicerídeo do ácido oleico (15 a 25%), por ácidos gordos saturados (0 a 13%) e pelo triglicerídeo do ácido linolénico (<0.2%). Este óleo é bastante utilizado na preparação de resinas alquídicas. Esta classe de óleos semi-sicativos apresenta-se como substituinte dos óleos minerais na formulação de novas tintas.

Como óleos não sicativos temos os óleos minerais. Estes óleos têm vindo a ser substituídos, sendo, no entanto, ainda largamente utilizados na impressão de jornais.

As **resinas** são oligómeros ou polímeros sólidos, não cristalinos, ou líquidos naturais ou sintéticos. Tem a função importante de ligante entre o pigmento e o suporte de impressão, determinando as características reológicas da tinta antes e após a impressão. A natureza das resinas afecta as propriedades do filme de tinta quanto à sua dureza, flexibilidade, brilho e adesão ao suporte. A escolha dum determinada resina depende do tipo de impressão desejada e das suas características, tais como a duração do processo, o número de tiragens, o tipo de secagem e o suporte de impressão.

As resinas alquídicas ocupam um lugar preponderante nas tintas gordas mas são também utilizadas nouro tipo de tintas. Estas resinas são poliésteres não lineares, preparadas a partir dum diácido, como o ácido ftálico, e um polioliol, como o glicerol. No caso das tintas gordas, estas resinas são

modificadas com ácidos gordos provenientes de óleos vegetais, como o óleo de linho e girassol, que permitem obter resinas alquídicas mais ou menos sicaticas, dependendo do óleo vegetal usado. A poliesterificação para a formação de resinas pode dar origem a resinas alquídicas de massas da ordem de alguns milhares (figura IV.B.1). As resinas à base de monómeros têm massas moleculares mais elevadas e são sólidas, as quais aumentam a viscosidade da tinta relativamente ao diluente a às resinas alquídicas.

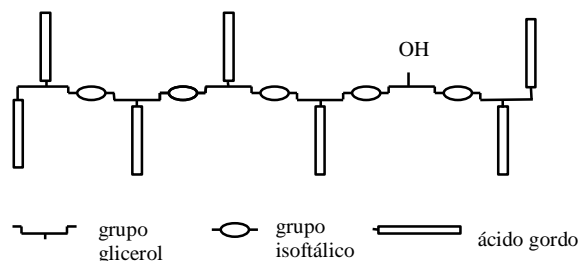


Figura IV.B.1- Representação esquemática geral da estrutura dum resina alquídicas.

1.2.2.3-Pigmentos

O pigmento é uma substância colorida, geralmente com estrutura cristalina, insolúvel no veículo da tinta e disperso a um nível de subdivisão muito grande. Exceptuando os pigmentos brancos, de origem mineral, e os negros de carbono, a maioria dos pigmentos, actualmente usados nas tintas de impressão, são de origem orgânica. Estes pigmentos possuem grupos cromóforos conjugados, como o C=C, C=O, C=N e grupos aromáticos que lhes conferem cor (figura IV.B.2) frequentemente encontrados na forma neutra ou salina.

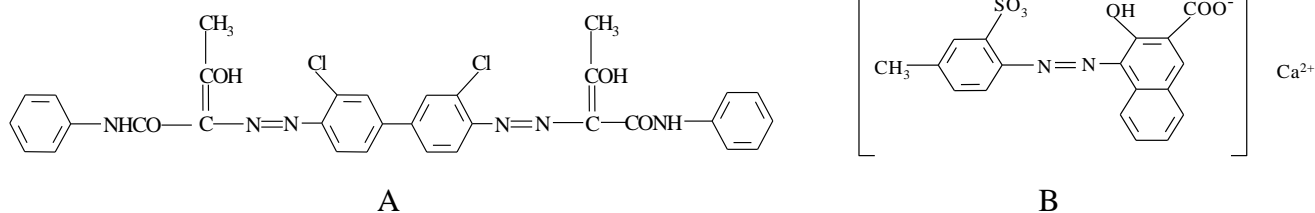


Figura IV.B.2- Formulas de dois pigmentos típicamente usados nas tintas de impressão (A: pigmento magenta; B: pigmento amarelo)

Para poder ser um bom corante, o pigmento deve ser uma dispersão bastante fina (0,01 a 0,5 μm). Quanto à forma dos pigmentos ela é variada, dependendo da sua estrutura química e do processo de preparação dos cristais. O tamanho, a forma e a natureza química do pigmento determinam a transparência, opacidade e índice de refração da tinta, devendo assim ser seleccionado de acordo com

o tipo de impressão pretendida. Os pigmentos, para além de serem os responsáveis pela coloração das tintas de impressão, afectam também as suas características reológicas [26]. Assim, no caso das impressões offset, os pigmentos devem possuir, entre outras, as seguintes características: i) a dispersão do pigmento na tinta deve ser estável; ii) o pigmento deve ser compatível com os outros componentes da tinta; iii) apesar da quantidade importante do pigmento (12 a 25%), não devem ocorrer modificações excessivas das propriedades reológicas da tinta; iv) não deve perturbar o equilíbrio tinta/solução de molhagem no processo de impressão convencional; v) deve resistir a temperaturas elevadas.

1.2.2.4- Aditivos

A adição de um ou vários aditivos tem como função melhorar a qualidade da tinta, optimizando-a para o fim a que se destina. Os aditivos são adicionados em pequenas quantidades (menores que 5%) e são produtos que melhoram uma ou várias propriedades das tintas, tais como o brilho e a resistência da tinta, devendo acelerar o processo de secagem. Os aditivos mais usados nas tintas offset são as ceras, os produtos antioxidantes, modificadores reológicos e os sicativos.

As **ceras**, frequentemente aplicadas na formulação de grande parte das tintas, eram inicialmente de origem natural (animal, vegetal ou mineral) e tinham como função principal reduzir o *tack* da tinta. Presentemente, as ceras sintéticas dominam o mercado e têm como funções adicionais a melhoria das superfícies das impressões, o tempo de secagem e o brilho. As propriedades óptimas são conseguidas com adição de apenas 3 a 4%, relativamente ao peso total da tinta. As ceras encontram-se disponíveis em forma de pó e na forma de dispersão em óleo vegetal ou mineral, em resinas alquídicas ou outras resinas. As ceras sintéticas mais utilizadas nas tintas offset são o polietileno ou o politetrafluoroetileno. O mecanismo de acção das ceras é representado esquematicamente na figura IV.B.3, onde as partículas de cera, de tamanho superior ao pigmento e densidade inferior aos vernizes, migram à superfície da tinta no decorrer do processo de secagem protegendo desta forma a superfície da tinta.

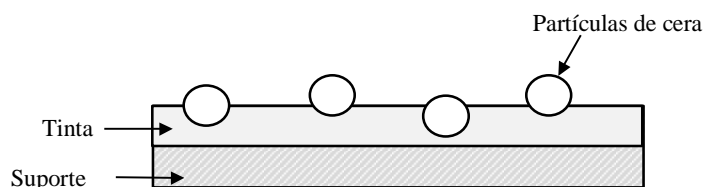


Figura IV.B.3- Esquema representativo do mecanismo de migração das ceras nas tintas de impressão.

1.2.3- Tintas para offset sem solução de molhagem

As tintas para offset sem solução de molhagem despertam actualmente grande interesse no processo de impressão, apesar das primeiras tentativas de impressão remontarem já a 1960. A supressão da solução de molhagem origina simplificações consideráveis, nomeadamente nas operações de regulação das prensas e evita a utilização do álcool isopropílico, composto da solução de molhagem, prejudicial ao meio ambiente.

As primeiras placas para o processo sem molhagem remontam a 1970 [28-29]. Estas placas são constituídas por uma camada de alumínio, cobertas por uma camada fina de um fotopolímero, sendo este por sua vez coberto por silicone (figura IV.B.4). O princípio da impressão offset sem molhagem consiste na repulsão da tinta pelo silicone, impedindo a tinta de cobrir as zonas de não impressão da placa, tendo assim função idêntica à da solução de molhagem numa tinta offset convencional. Este novo processo de impressão e interacção tinta/placa permite a reprodução de traços muito finos, sendo assim adequado a trabalhos de alta qualidade, podendo obter-se 600 linhas por polegada, contrariamente à impressão offset convencional de 150 linhas por polegada.

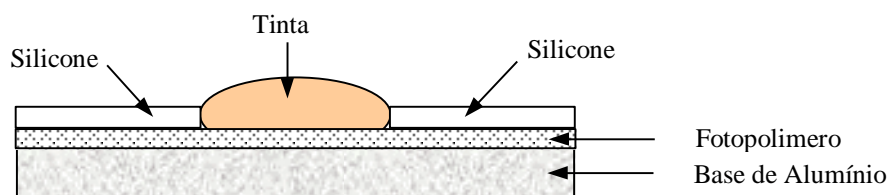


Figura IV.B.4- Esquema representativo duma placa para o processo offset sem solução de molhagem [29].

Os constituintes de base das tintas para offset sem solução de molhagem são semelhantes aos da offset convencional, no entanto são utilizadas resinas específicas no veículo da tinta, de forma a obter propriedades reológicas adequadas para um determinado domínio de temperatura. Com efeito, o principal problema das tintas para offset sem solução de molhagem é o controlo da temperatura, pois na ausência do efeito refrigerante da solução de molhagem os rolos de impressão têm tendência a aquecer. A tinta para offset sem solução de molhagem é muito viscosa e um aumento de temperatura faz baixar a viscosidade abaixo de um valor crítico, originando por vezes que as zonas de impressão da placa não conseguem repelir a tinta. Para evitar este problema de temperatura, o sistema de não impressão deve ser controlado por sistemas de regulação. Este factor tem sido limitante para a difusão deste tipo de tinta, apesar das vantagens que apresenta.

1.2.4- Tinta vegetal

Designam-se por tintas vegetais ou ecológicas as tintas nas quais os óleos minerais, contendo compostos orgânicos voláteis, foram completamente ou parcialmente substituídos por óleos vegetais. Foi na década de 70, quando a crise petrolífera provocou um aumento dos preços dos óleos minerais, que foi estimulada a procura de materiais alternativos na preparação de veículos para tintas de impressão e para a formulação destas novas tintas [29]. Infelizmente, passada a crise, os estudos neste domínio foram diminuindo e quase totalmente esquecidos. No entanto, nos últimos anos, cada vez mais se incentiva o emprego de materiais provenientes de fontes renováveis e ecologicamente correctos. Devido às suas bem conhecidas características de pouco voláteis e biodegradáveis os óleos vegetais são uma escolha óbvia para futuras formulações [30-34].

Na América do Norte estas tintas são utilizadas correntemente há já mais que 15 anos. Na Europa foi a empresa belga *Trenal* que em primeiro lugar lançou comercialmente, em 1987, as tintas vegetais. Actualmente diversas empresas desenvolvem diferentes composições de tintas à base de óleos vegetais [29].

1.3- Reologia das tintas

Uma tinta depois do seu fabrico e até à sua secagem sobre um suporte de impressão, é submetida a condições de velocidade de corte muito diferentes, de 10^{-6} a 10^{-4} s^{-1} (no nivelamento da tinta) a 10^5 a 10^6 s^{-1} (no escoamento da tinta na zona de impressão) [26].

A qualidade da imagem depende consideravelmente da uniformidade do filme sobre o suporte, o que exige propriedades específicas da tinta. Estas propriedades, essenciais para a qualidade da impressão, dependem das características reológicas da tinta. O fabricante deverá portanto formular as propriedades reológicas das tintas de forma a satisfazer todas as condições de impressão de qualidade. Propriedades como a tixotropia, o comportamento viscoelástico e o *tack*, são fundamentais para uma impressão de qualidade.

1.3.1- *Tack*

1.3.1.1- Aspectos gerais do *tack*

Apesar de ser de grande importância prática, o *tack* não tem nenhuma definição puramente física, nem nenhum método de medida standizado. Este parâmetro é, no entanto, geralmente definido

como a força por unidade de área, que é necessário aplicar, *a uma dada velocidade*, para separar duas superfícies, cada uma estando em contacto com um filme fino de material em análise que as separa. Este parâmetro é largamente utilizado em numerosas indústrias para descrever as forças ou energias postas em jogo, quando da cisão dum filme fino comprimido entre duas superfícies e serve para descrever a coesividade dinâmica do filme. Na impressão e no fabrico de tintas, o *tack* é relacionado com a força desenvolvida na cisão do filme de tinta, à saída da zona de impressão onde os rolos se separam, provocando uma tensão na tinta até à cisão em duas partes assimétricas [26]. Esta cisão pode ser decomposta em 4 etapas (figura IV.B.5): i) formação de cavidades; ii) formação de filamentos; iii) alongação de filamentos; iv) ruptura.

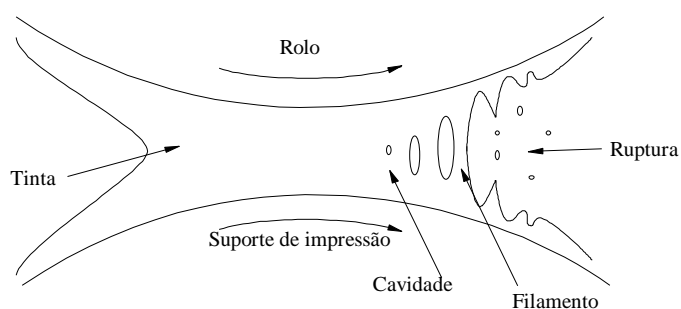


Figura IV.B.5- Esquema representativo da cisão dum filme de tinta na zona de impressão.

É evidente que o *tack* deve garantir uma ruptura coesiva (metade/metade) no interior do filme da tinta. Caso contrário pode haver problemas, desde uma ruptura adesiva entre o suporte e a tinta até à grave ruptura das fibras do suporte de impressão.

O *tack* é o centro de numerosos estudos relacionados com a relação tinta/papel e de maneira mais geral, relacionados com o comportamento de um líquido viscoso ou viscoelástico, normalmente uma tinta, entre dois cilindros em rotação.

Os efeitos do *tack* são múltiplos, tanto sobre a transferência de tintas, como sobre o comportamento das tintas durante a secagem.

1.3.1.2- Importância prática do tack numa tinta

O *tack* varia sobretudo em função da temperatura, velocidade de impressão e do tempo. Como já foi referido, o *tack* é uma das características mais importantes de uma tinta, afectando o processo de impressão e imprimibilidade do papel. Cada um dos diferentes elementos que a tinta encontra no decorrer da impressão (no caso das tintas com solução de molhagem: solução de molhagem, placa

offset, papel, entre outros), é susceptível de modificar a tinta, ou seja, o seu *tack*. O *tack* da tinta, para além de depender da temperatura, velocidade de rotação dos cilindros e do tempo, também depende da espessura do filme de tinta e da natureza das superfícies de contacto.

A estabilidade do *tack* é uma das propriedades mais importante, principalmente quando as velocidades de impressão são elevadas. Seguindo a variação dos valores de *tack* no tempo, obtém-se informações sobre a estabilidade da tinta na prensa. Como já referido, uma tinta com *tack* muito elevado pode arrancar as fibras do papel, as partículas do suporte ou de outra tinta no caso de uma impressão policromo, conduzindo a consequências desastrosas para a qualidade de impressão.

1.3.1.3- Medição do *tack*

Vários aparelhos são usados para medir o *tack* de uma tinta, sendo denominados por medidores de *tack*. O método de medição mais coerente com a situação real é baseado numa medida a partir de rolos em rotação. Este aparelho mede a força necessária para cindir um filme de tinta em duas partes, a uma dada velocidade (figura IV.B.6). É constituído por três rolos: i) um rolo motor, onde a temperatura é controlada; ii) um rolo distribuidor, que tem como função distribuir a tinta uniformemente; e iii) um rolo de medida, que é puxado por fricção sobre o rolo motor, onde é efectuada a medida do *tack*.

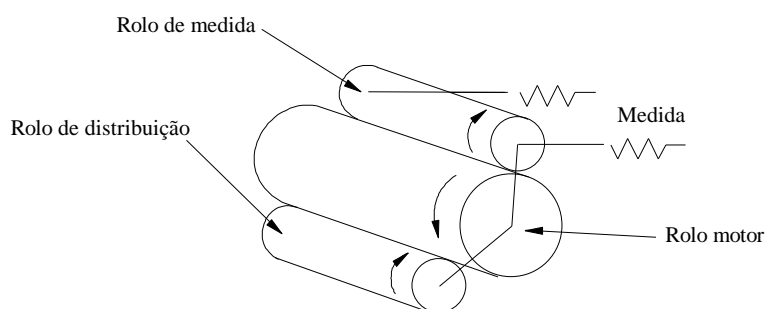


Figura IV.B.6- Esquema representativo de um medidor típico de *tack*.

As diferentes concepções destes aparelhos, tais como a geometria dos rolos, a natureza da superfície, a posição e natureza do rolo de medida, implica que não se possa correlacionar as medidas obtidas por aparelhos diferentes. Os fabricantes de tintas utilizam um determinado aparelho na comparação de diferentes tipos de tintas, assegurando desta forma o controle da produção na sua empresa.

1.3.2- Viscosidade

1.3.2.1- Comportamento reológico

A viscosidade de uma tinta ou de um fluido no geral é determinada segundo o modelo reológico que o fluido segue [29, 35]. Dependendo da natureza dos fluidos, temos comportamentos reológicos diferentes. Um fluido **Newtoniano** é caracterizado por uma viscosidade constante em função da velocidade de corte (figura IV.B.7A). Um fluido com comportamento não Newtoniano pode ter diferentes comportamento, realçando-se o **reofluidificante**, o **plástico** e o **tixotrópico** (figura IV.B.7).

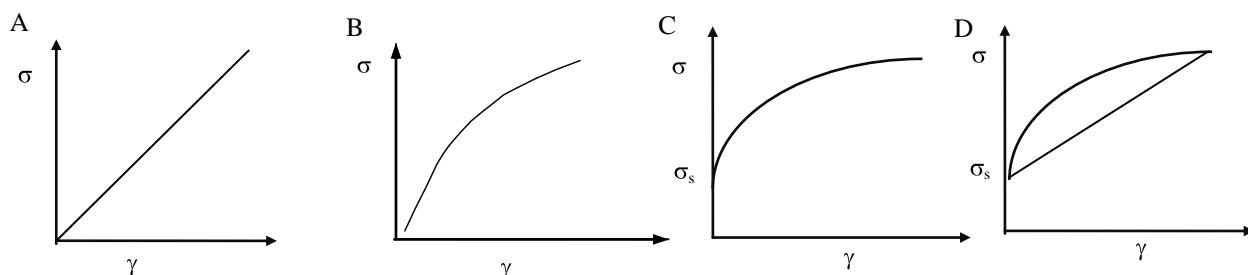


Figura IV.B.7- Diferentes comportamentos reológicos (A: Newtoniano; B: Reofluidificante; C: Plástico; D: Tixotrópico). γ é a velocidade de corte, σ a tensão aplicada e σ_s é a tensão a partir da qual o material começa a deformar-se (tensão mínima de deformação).

Estes fluidos podem ser descritos por vários modelos. Descreveremos os modelos frequentemente aplicados. Assim, para o caso dum fluido **reofluidificante**, verifica-se a aplicação da equação:

$$\sigma = \eta_p \gamma^c$$

onde σ a tensão aplicada, η_p a viscosidade plástica, γ a velocidade de corte e c o índice da velocidade de corte.

Segundo **Bingham** temos:

$$\sigma = \eta_p \gamma + \sigma_s$$

onde σ_s é a tensão mínima de deformação. Esta equação descreve uma classe de fluidos denominados fluidos plásticos. As substâncias que seguem este modelo só apresentam velocidade de corte a partir de uma certa tensão σ_s , a partir da qual o material começa a deformar-se ($\sigma < \sigma_s \Rightarrow \gamma = 0$). A σ_s pode ser interpretada como originada por uma estrutura rígida ou semi-rígida do material, que só é destruída após este valor crítico. Para esta classe de fluidos pode igualmente aplicar-se o modelo de **Herschel-Bulkley** onde para:

$$\sigma < \sigma_s \Rightarrow \gamma = 0 \qquad \sigma > \sigma_s \Rightarrow \sigma = \eta_p \gamma^c + \sigma_s$$

Um outro modelo é frequentemente utilizado nas tintas: o modelo de **Casson**, para o qual:

$$\sigma < \sigma_s \Rightarrow \gamma = 0 \qquad \sigma > \sigma_s \Rightarrow \sigma^{1/2} = (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2} + \sigma_s^{1/2}$$

A aplicabilidade dum destes modelos depende das características do fluido ou, mais especificamente, da tinta de impressão analisada.

1.3.2.2- Influência da temperatura na viscosidade

Numa impressão, as variações da viscosidade da tinta, com o aumento da temperatura no decorrer do processo, podem representar um factor limitante entre uma impressão de qualidade e uma má impressão. Pela aplicação da equação de **Eyring** podemos relacionar a viscosidade (η) e a temperatura:

$$\eta = A \exp(Ea/RT)$$

sendo Ea a energia de activação que depende do fluido (flexibilidade, ramificação, microestrutura, massa molecular, polaridade, entre outras) e A uma constante que é função da frequência das vibrações intermoleculares.

2- CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS COMPONENTES DAS TINTAS

A composição do veículo da tinta é um dos aspectos mais importantes na sua formulação, sendo nas tintas offset geralmente composto por mistura de óleos vegetais ou minerais e por uma ou várias resinas [26].

Tendo em vista a aplicação da suberina nas tintas de impressão offset, efectuou-se um estudo prévio com o objectivo de nos familiarizarmos com as técnicas, bem como com as características químicas e reológicas de alguns dos componentes dos veículos das tintas, nomeadamente de dois óleos vegetais, óleo de linho e de girassol, um óleo mineral e uma resina alquídica (76% em óleo de linho). Estes componentes foram escolhidos por serem frequentemente usados em diferentes tintas para impressão offset. A sua caracterização, antes e após a adição da suberina, teve como finalidade conhecer as suas características químicas e reológicas, para melhor compreender as alterações provocadas pela adição da suberina às tintas offset.

2.1- Caracterização química

2.1.1- Análise elementar

Para melhor conhecer a composição molecular de alguns dos componentes das tintas efectuou-se a sua análise elementar (tabela IV.B.1).

Tabela VI.B.1- Resultados das análises elementares para os diferentes componentes em estudo.

	% C	% H	% O	Composição molecular
Óleo mineral	85.3	14.7	-	$C_{7.1}H_{14.7}$
Óleo de linho	77.5	11.6	11.2	$C_{9.2}H_{16.6}O$
Óleo de girassol	77.3	12.2	10.8	$C_{9.5}H_{18}O$
Resina alquídica	73.4	9.8	16.8	$C_{5.9}H_{9.3}O$

2.1.2- Caracterização por FTIR

Os espectros dos óleos vegetais em estudo são apresentados na figura IV.B.8. Nestes espectros observam-se diferentes bandas em comum que podem ser atribuídas às:

- ligações OH, a cerca de 3500 cm^{-1}
- ligações CH_2 , a cerca de 2930 cm^{-1} e a 2850 cm^{-1}
- ligações C=O, a cerca de 1745 cm^{-1}
- ligações C-O a cerca de 1160 cm^{-1}
- ligações $(CH_2)_n$ a cerca de 720 cm^{-1}

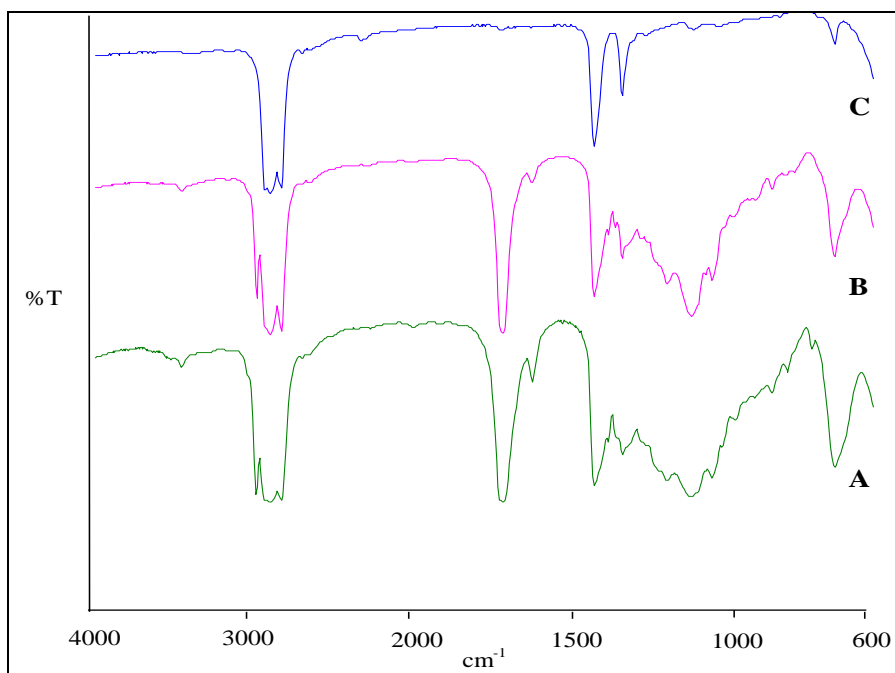


Figura VI.B.8- Espectros de FTIR do óleo de linho (A), óleo de girassol (B) e do óleo mineral (C).

Sendo o óleo de linho um óleo muito sicativo, constituído por uma mistura de triglicérides do ácido linolénico (C18 com três ligações duplas não conjugadas em cada cadeia carbonada) e do ácido linoleico (C18 com duas ligações conjugadas), as bandas a ca. 3010 e 1650 cm^{-1} no espectro de FTIR (figura IV.B.8A) são atribuídas às insaturações. O óleo de girassol é um óleo semi-sicativo que se distingue por FTIR do anterior pela diminuição do pico a ca 3010 cm^{-1} (figura IV.B.8B). O espectro de FTIR do óleo mineral (figura IV.B.8C) é bastante simples, apresentando unicamente as bandas correspondentes às ligações CH alifáticas entre 2870 e 2960 cm^{-1} , 1470, 1380 e 720 cm^{-1} , o que está de acordo com a composição molecular deste alcano referida anteriormente.

A resina alquídica 76% em óleo de linho apresentada na figura IV.B.9 possui um espectro mais complexo onde se destaca a:

- 3500 cm^{-1} a banda correspondente às ligações OH
- 3010 cm^{-1} a banda característica das ligações C=C alifáticos
- 2900 cm^{-1} a banda correspondente às ligações (CH)_n alifáticos
- 1730 cm^{-1} a banda correspondente às ligações C=O dos carbonilos
- 1610 cm^{-1} a banda correspondente às ligações C=C
- 1160 cm^{-1} a banda correspondente às ligações C-O
- 970 cm^{-1} a banda correspondente às ligações C=C em posição *trans*
- 730 cm^{-1} a banda correspondente às ligações aromáticos.

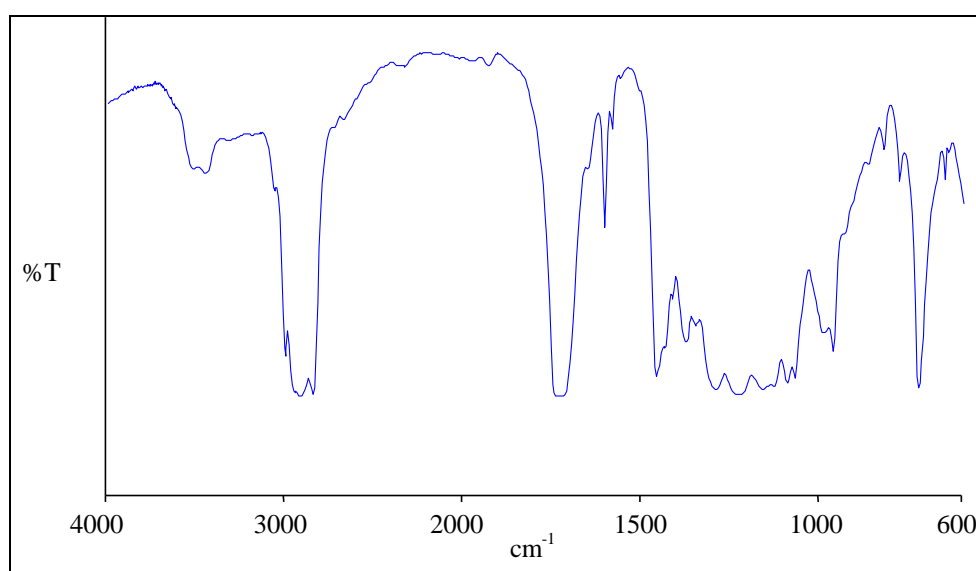


Figura VI.B.9- Espectro de FTIR da resina alquídica (76% óleo de linho).

2.1.3- Caracterização por RMN de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos usando como solvente o clorofórmio deutrado e como referência o TMS (anexo B.1). Os espectros dos óleos vegetais em estudo (figura IV.B 10 e 11) apresentam vários sinais correspondentes a:

- CH_3 a 0.8 – 1.0 ppm
- CH_2 a 1.2 - 1.3 ppm
- CH_2 do $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$ a 1.6 ppm
- CH_2 do $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}$ a 2.0 ppm
- CH_2 do $\text{-CH}_2\text{-C=O}$ a 2.3 ppm
- CH_2 do $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ a 2.8 ppm
- CH_2 e CH do $\text{CH}_2\text{-O-C=O}$ e CH-O-C=O entre 4.1 e 4.3 ppm
- CH do CH=CH a 5.3 ppm

Da análise quantitativa proveniente da integração dos sinais do espectro de RMN de ^1H do óleo de linho (figura IV.B. 10), encontramos por cada grupo CH_3 um grupo O-C=O , 2.5 grupos HC=CH e 7 grupos CH_2 do meio da cadeia. Estes resultados, em conjunto com a sua composição molecular, ($\text{C}_{57}\text{H}_{103}\text{O}_6$) indicam que o óleo de linho possui uma composição molecular próxima do triglicerídeo do ácido linolenico, seu componente maioritário. O espectro de RMN de ^1H do óleo de girassol (figura IV.B. 11) indica por cada grupo CH_3 0.9 grupos O-C=O , 2 grupos HC=CH e 8.3 grupos CH_2 do meio da cadeia, o que, em conjunto com a sua composição molecular ($\text{C}_{57}\text{H}_{108}\text{O}_6$), indica que o óleo de girassol possui uma composição molecular próxima do triglicerídeo do ácido linoleico, seu componente maioritário.

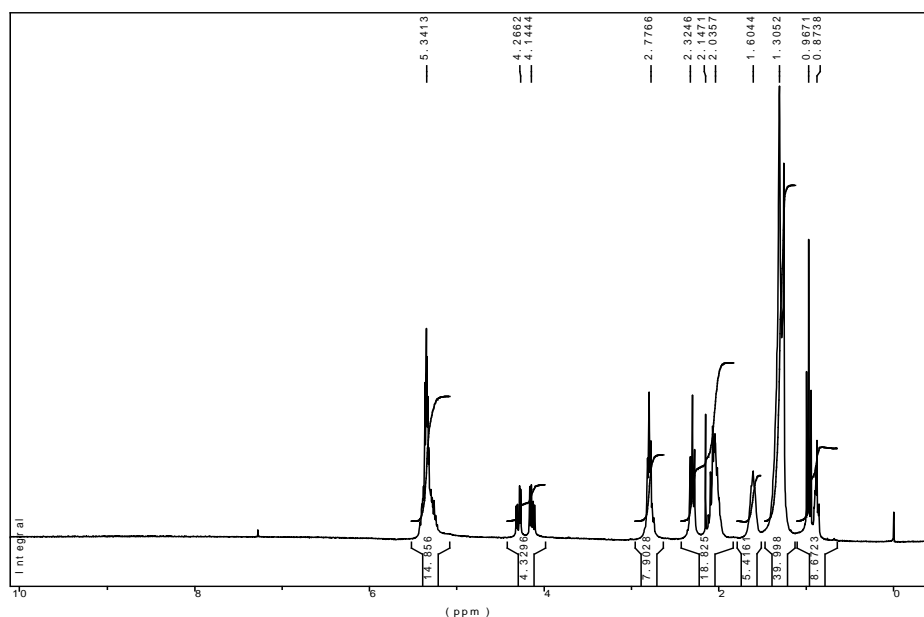


Figura IV.B.10- Espectro de RMN de ^1H do óleo de linho.

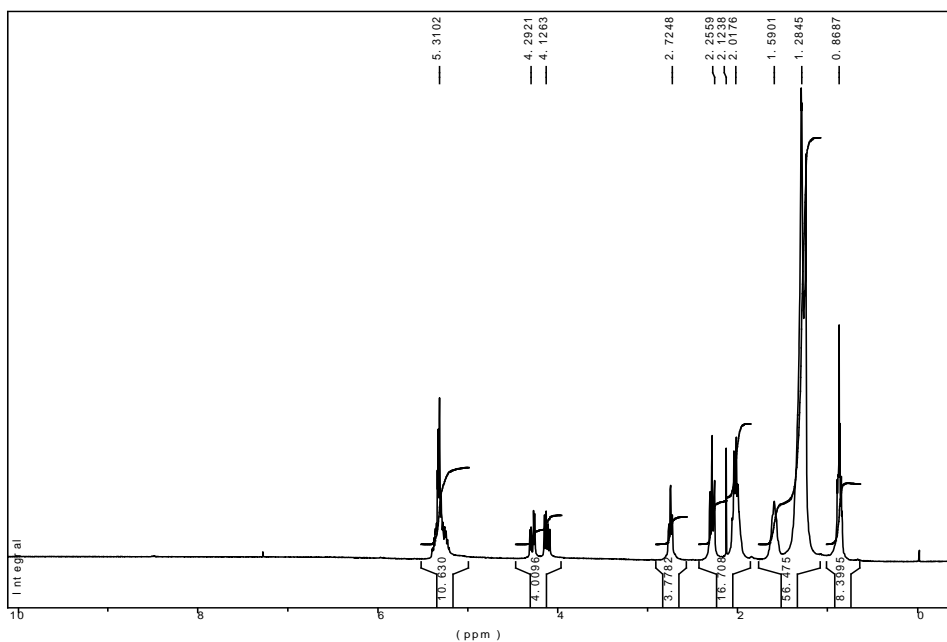


Figura IV.B.11- Espectro de RMN de ^1H do óleo de girassol.

O espectro de RMN de ^1H do óleo mineral (figura IV.B.12) leva-nos a concluir que se trata dum alcano linear sem ramificações ou insaturações. Pela análise quantitativa podemos concluir que este apresenta por cada 2 grupos CH_3 (0.88 ppm) 7 grupos CH_2 (1.27 ppm), enquanto pela análise elementar obteve-se C_9H_{19} . Este resultados indicam que o óleo mineral possui uma estrutura tipo nonano.

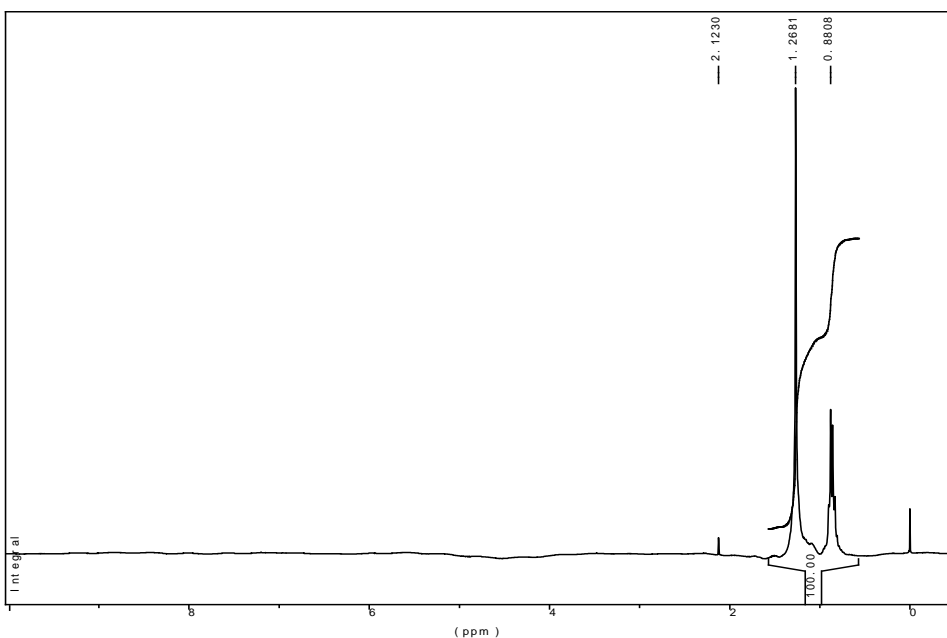


Figura IV.B.12- Espectro de RMN de ^1H do óleo mineral.

O espectro de RMN de ^1H torna-se mais complexo para a resina alquídica (figura IV.B.13), visto tratar-se já de uma estrutura complexa e variada. Para além dos picos observados para os óleos vegetais anteriormente analisados, temos sinais entre 8,2 e 8,7 ppm correspondentes aos grupos aromáticos presentes e a 7,5 ppm proveniente do ácido ftálico presente na resina. Assim, esta resina é constituída por estruturas alifáticas com funções éster, insaturações e grupos aromáticos em baixas quantidades.

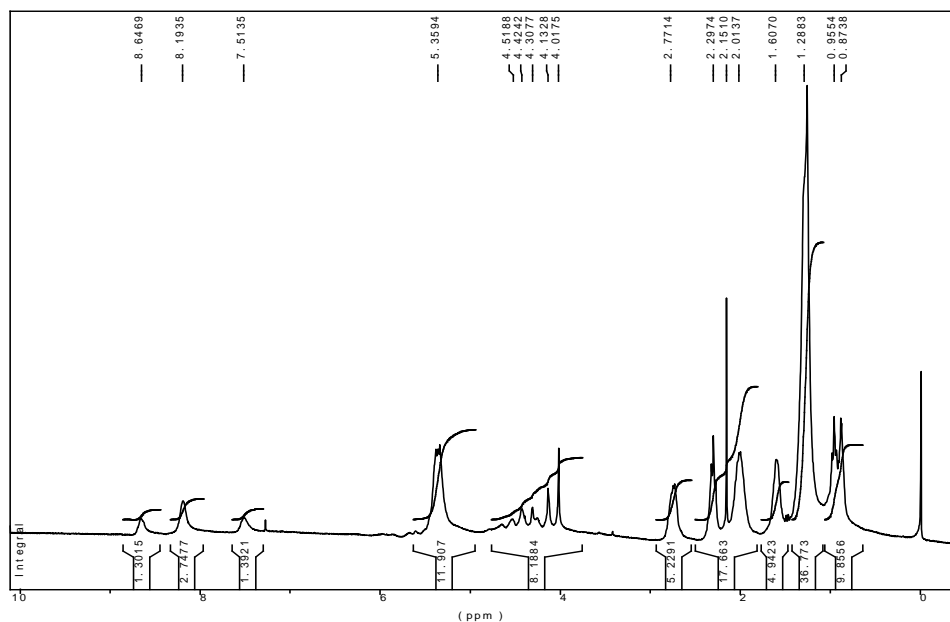


Figura IV.B.13- Espectro de RMN de ^1H da resina alquídica.

2.2- Propriedades reológicas

2.2.1- Comportamento reológico

Os óleos e a resina alquídica apresentam um comportamento linear seguindo um modelo Newtoniano (figura IV.B.14 e 15). Este comportamento também é observado quando se aplica uma tensão decrescente, não apresentando qualquer comportamento tixotrópico (figura IV.B. 15).

Nestes resultados observa-se que, para a mesma tensão aplicada, os gradientes de velocidade variam pela seguinte ordem: resina alquídica < óleo de girassol < óleo de linho < óleo mineral. Esta ordem está relacionada com a natureza dos componentes e consequentemente com a sua viscosidade (seguidamente discutidas).

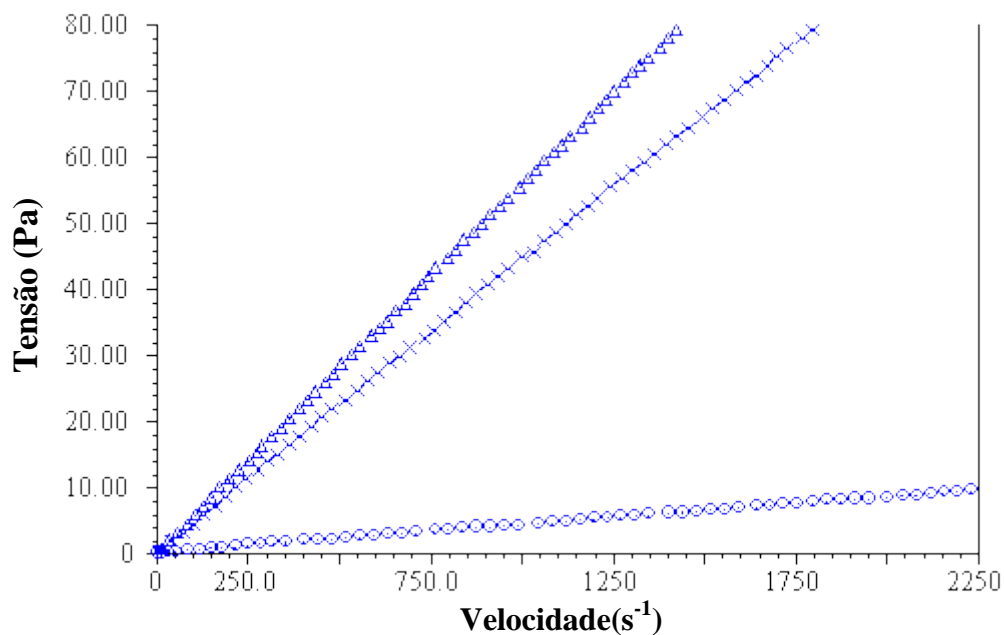


Figura IV.B.14- Comportamento reológico dos óleos analisados (Δ - óleo de girassol; X- óleo de linho; o- óleo mineral) .

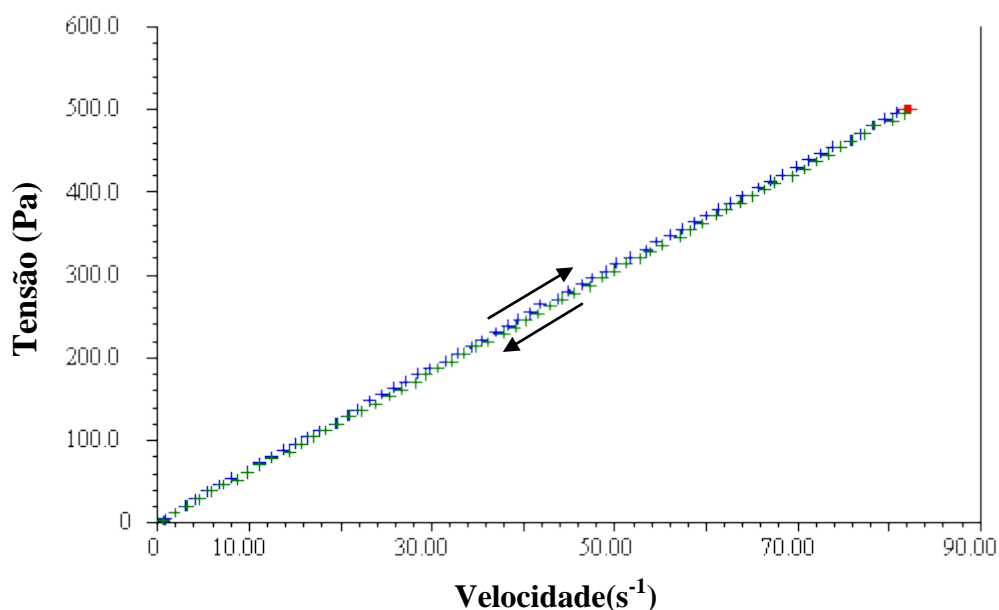


Figura IV.B.15- Comportamento reológico da resina alquídica por aplicação duma tensão crescente, constante e decrescente (35°C).

2.2.2- Viscosidade e energia de activação

Os valores das viscosidades, obtidos em função da temperatura, são apresentados na tabela IV.B.2. As viscosidades do óleo de linho e de girassol são idênticas. No entanto, são cerca de 10 vezes

superiores à viscosidade do óleo mineral. A resina alquídica apresenta viscosidades muito elevadas, o que influenciou os mais baixos gradientes de velocidade, comparativamente com os óleos estudados. A figura IV.B.16 mostra os reogramas típicos da resina alquídica em função da temperatura. Para os outros componentes em estudo verifica-se um aumento da velocidade de corte com a temperatura.

Tabela IV.B.2- Valores de viscosidade (Pa.s) e respectivas energias de activação, E_a , em função da temperatura, para os diferentes componentes em estudo.

Componente	Temperatura				E_a (KJ/mol)
	20°C	30°C	40°C	50°C	
Óleo de linho	0,06	0,04	0,03	0,03	23,5
Óleo de girassol	0,08	0,06	0,04	0,03	27,6
Óleo mineral	0,005	0,004	0,004	0,003	13,7
Resina alquídica	21,0	9,16	4,37	2,26	58,8

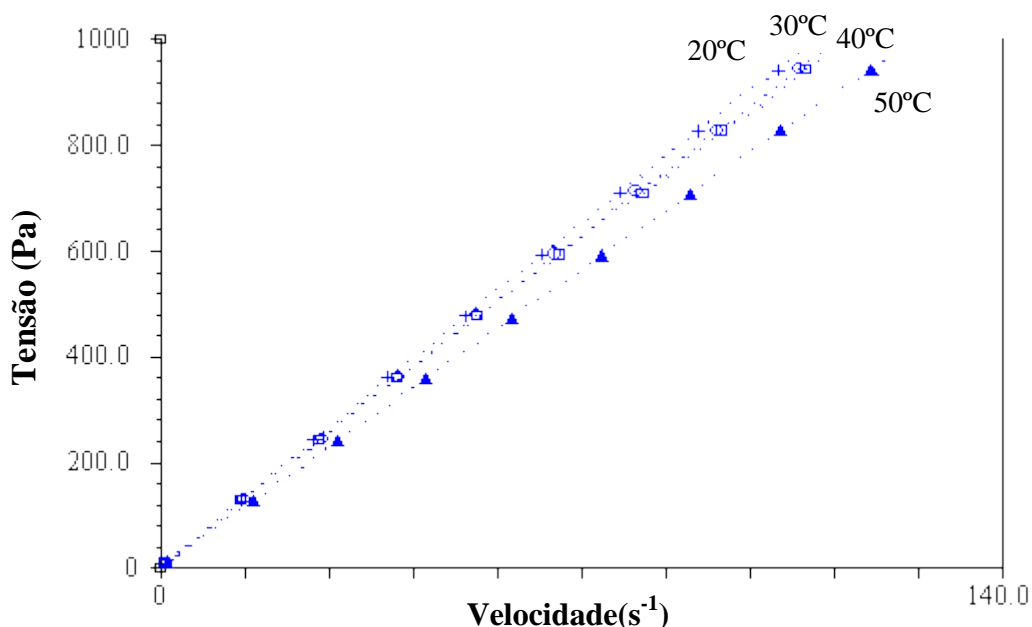


Figura IV.B.16- Comportamento reológico da resina alquídica para as diferentes temperaturas.

Aplicando a equação de Eyring aos componentes em estudo, calcularam-se as correspondentes energias de activação, E_a (tabela IV.B.2). Destes valores conclui-se que a resina alquídica tem uma maior dependência da temperatura que os óleos estudados.

Os resultados por nós encontrados são similares aos encontrados por Blayo [35] para componentes de natureza idêntica. Assim, os óleos vegetais apresentam gradientes de velocidade menores e, tanto viscosidades como energias de activação, superiores ao óleo mineral, devido à sua maior polaridade induzida pelos grupos COO do triglicerídeo. Na resina alquídica, para além da maior

polaridade, o facto de possuir massas moleculares mais elevadas, aumenta a viscosidade e a E_a e diminui conseqüentemente a velocidade de corte.

No estudo reológico da suberina (Parte III.B.8) observaram-se elevadas viscosidades e energias de activação de 88,3 KJ/mol, para temperaturas inferiores a 37°C e 34,2 KJ/mol para as temperaturas superiores a 57°C. Este último valor (34,2 KJ/mol) é superior ao dos óleos vegetais, devido à maior polaridade da suberina induzida pelas funções polares (OH e COO) que esta possui, no entanto é menor que a resina alquílica, possivelmente devido à presença de moléculas de mais baixo peso molecular. O valor elevado de 88,3 KJ/mol, para temperaturas inferiores a 37°C, deve-se à presença dos microcristais na suberina. Estes resultados levam-nos a esperar comportamentos diferentes antes e após fusão da suberina, quando esta for adicionada a estes componentes.

3- EFEITO DA ADIÇÃO DA SUBERINA

Efectuou-se um estudo sistemático da alteração das características individuais dos componentes anteriormente analisados, com a adição da suberina em diferentes percentagens.

3.1- Adição da suberina a alguns componentes das tintas

Neste estudo foram adicionados 2 e 10%, em peso, de suberina aos óleos e à resina em estudo. As misturas foram agitadas num “Dispermat” durante 2 minutos. A suberina apresentou-se pouco solúvel nos óleos vegetais em estudo, mesmo após aquecimento. No óleo mineral apresentou insolubilidade. No entanto, na resina alquílica, a suberina apresenta-se solúvel após aquecimento com agitação vigorosa. Por este motivo foram estudadas as alterações provocadas pela adição aos óleos da resina alquílica com 2 e 10% de suberina em misturas 50/50 (p/p).

3.1.1- Alterações químicas

Pelos espectros de FTIR obtidos (figura IV.B.17) para a resina alquílica com 2 e 10% de suberina, não se verificam alterações significativas relativamente ao espectro da resina sem suberina (figura IV.B.17A). No estudo dos restantes componentes conclui-se também que não houve alterações a nível químico detectáveis por FTIR.

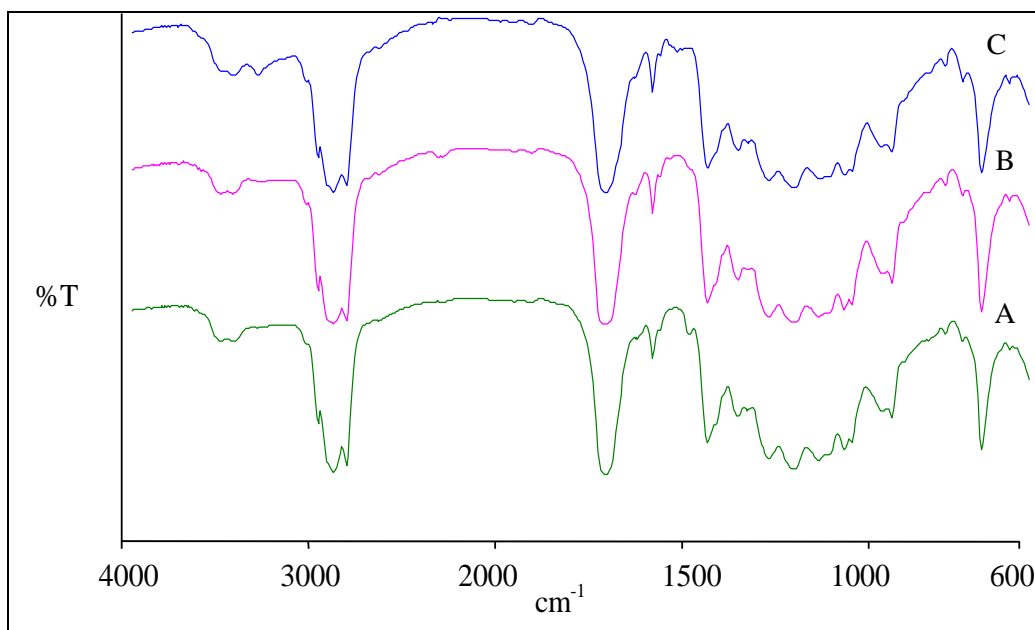


Figura VI.B.17- Espectro de FTIR da resina alquídica (A), com 2% (B) e com 10% (C) de suberina.

3.1.2- Alterações reológicas

A nível reológico verificou-se que o comportamento Newtoniano dos fluidos em estudo não foi alterado com a adição de suberina (figura IV.B.18 a 21). Apesar da suberina ter apresentado um comportamento reofluidificante (Parte III.B.8) seguindo o modelo de Herschel-Bulkley, com baixas velocidades de corte para tensões aplicadas elevadas, a adição de 2 e 10% de suberina não afectou consideravelmente o comportamento reológico geral do fluido em estudo.

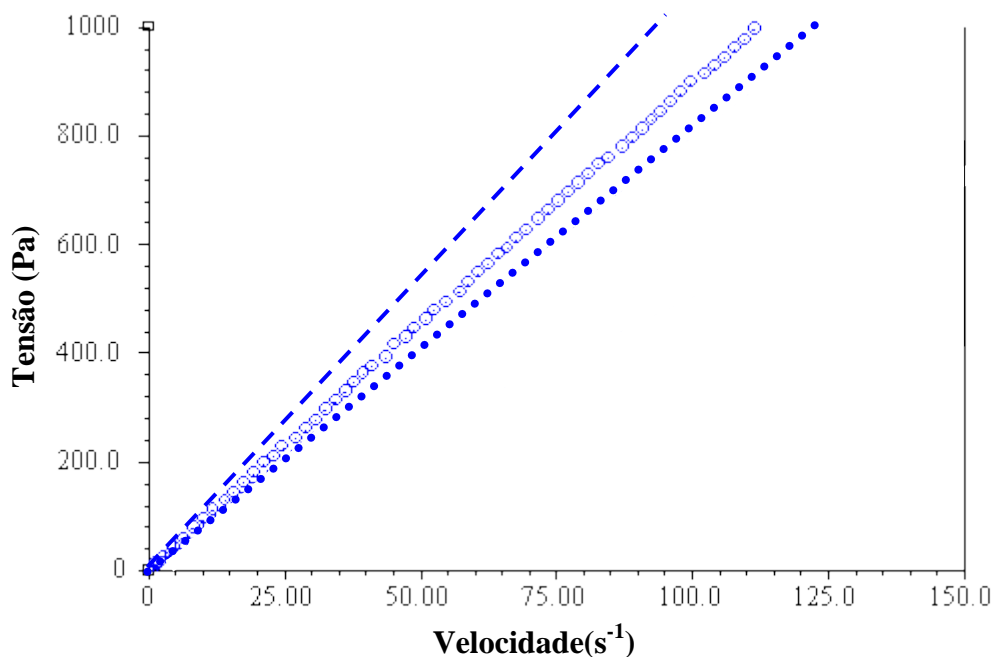


Figura IV.B.18- Comportamento reológico da resina alquídica a 30°C com diferentes percentagens de suberina (o: sem suberina; ●: 2%; -:10%).

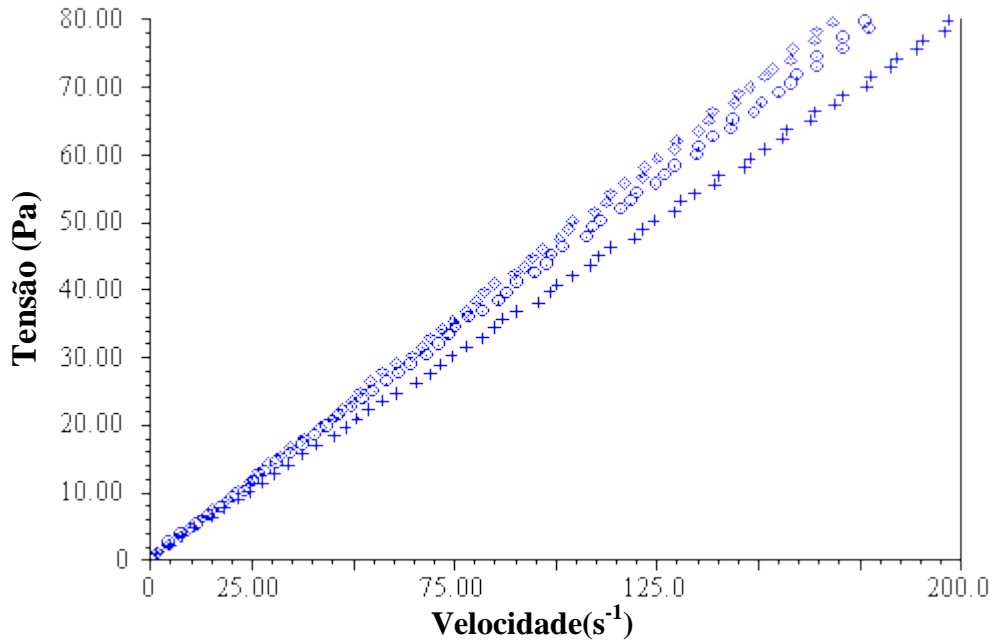


Figura IV.B.19- Comportamento reológico da mistura do óleo de girassol e da resina alquídica (50/50, p/p) a 30°C, com diferentes percentagens suberina (◇ : mistura; o: 2%; +: 10%).

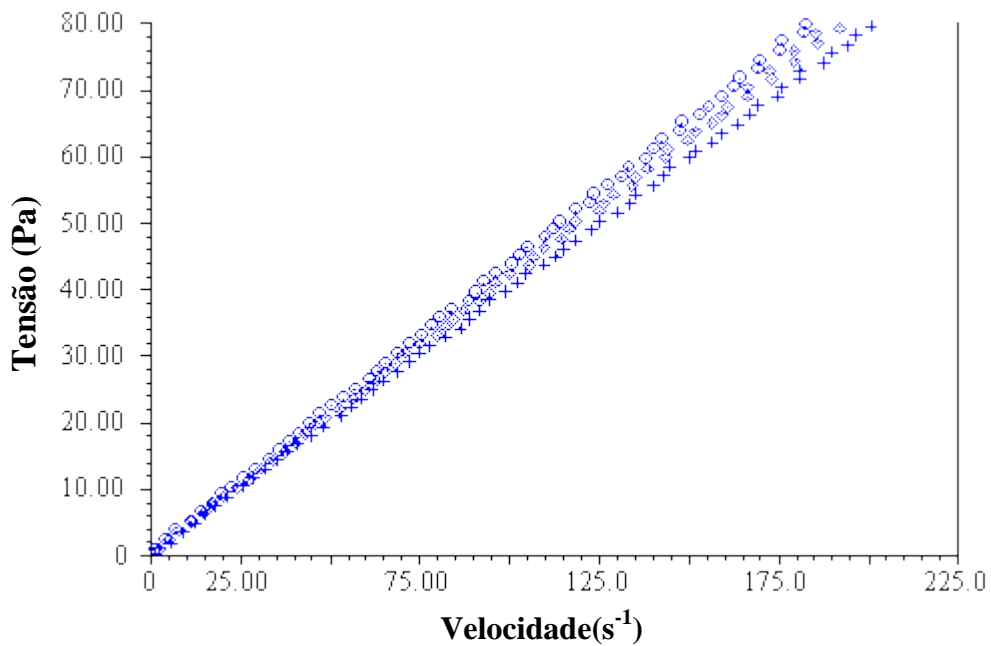


Figura IV.B.20- Comportamento reológico da mistura do óleo de linho e resina alquídica (50/50, p/p) a 30°C, com diferentes percentagens suberina (◇ : mistura; +: 2%; o: 10%).

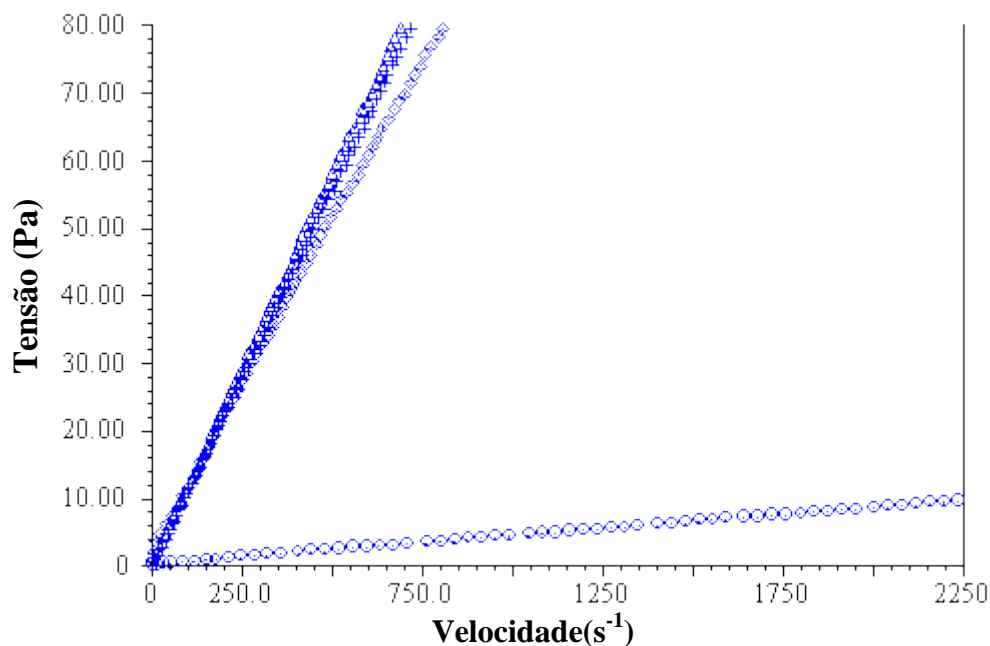


Figura IV.B.21- Comportamento reológico da mistura do óleo mineral com resina alquídica (50/50, p/p) com diferentes percentagens de suberina (+: mistura; o: óleo mineral; Δ : 2% suberina; \diamond :10% suberina).

No entanto, inesperadamente, se pensarmos num simples critério de aditividade de viscosidades, e tendo em conta as altas viscosidades da suberina, verificou-se que o aumento da percentagem da suberina à resina alquídica aumentou a velocidade de corte para a mesma tensão.

A adição da resina alquídica (sem suberina) aos óleos em estudo provocou uma diminuição da velocidade de corte relativamente à tensão aplicada, como é exemplo a figura IV.B.21. No entanto, a adição da resina com diferentes percentagens de suberina aos óleos em estudo (figura IV.B.19 a 21) não provocou alterações significativas.

3.1.3- Alterações na viscosidade

Os valores da viscosidade foram determinados como descrito no Anexo F.1 e calculados pelo modelo Newtoniano e as energias de activação por aplicação da equação de Eyring (tabela IV.B.3 e 4).

Tabela IV.B.3- Influência da adição da suberina à resina alquídica nos valores da viscosidade e energia de activação, Ea.

Suberina adicionada	Viscosidade (Pa.s)				Ea (KJ/mol)
	20°C	30°C	40°C	50°C	
0%	21,0	9,2	4,4	2,3	58,8
2%	20,9	8,9	4,4	2,3	58,1
10%	23,4	10,7	4,9	2,0	64,3

No estudo da adição da suberina à resina alquídica, verifica-se que, com a adição de 2% de suberina, a viscosidade da mistura não teve alteração significativa para as diferentes temperaturas. No entanto, o efeito da adição da suberina é sentido quando a percentagem é aumentada para 10%. Neste caso, a viscosidade é aumentada para as temperaturas de 20, 30 e 40°C, sendo, no entanto, diminuída para o processo a 50°C. O aumento da viscosidade com a percentagem de 10% pode ser explicado (i) pela elevada viscosidade e presença dos microcristais na suberina e/ou (ii) pelas possíveis interacções suberina/resina, nomeadamente ligações por ponte de hidrogénio entre os grupos hidroxilo da suberina e os grupos hidroxilo e carbonilo da resina. A diminuição da viscosidade para 50°C, quando se adiciona os mesmos 10% de suberina, deve-se à fusão dos microcristais e consequentemente à brusca diminuição da viscosidade após fusão. Estes resultados levam-nos a favorecer a hipótese (i) da influência da viscosidade da suberina e a presença de microcristais como fonte causadora das alterações observadas.

Para as misturas da resina alquídica (com diferentes percentagens de suberina) com os óleos, não se verificam alterações qualitativas ou quantitativas significativas (tabela IV.B.4), para a mesma temperatura.

Tabela IV.B.4- Influência da adição da resina alquídica (com suberina em diferentes percentagens) aos óleos, sobre os valores da viscosidade e energia de activação, Ea.

Resina alquídica + óleo	+ suberina	Viscosidade (Pa.s)					Ea (KJ/mol)
		20°C	25°C	30°C	40°C	50°C	
óleo de linho	0%	0,72	---	0,42	0,26	0,17	38,1
	2%	0,70	---	0,40	0,25	0,16	38,7
	10%	0,74	---	0,44	0,26	0,15	42,6
óleo de girassol	0%	0,86	---	0,47	0,29	0,19	39,9
	2%	0,80	---	0,45	0,27	0,18	39,6
	10%	0,71	---	0,40	0,24	0,15	41,3
óleo mineral	0%	0,20	---	0,11	0,07	0,05	37,4
	2%	0,20	0,15	0,12	---	---	40,8
	10%	0,18	0,13	0,10	---	---	40,4

3.1.4- Análise microscópica

Com a finalidade de observar a dispersão da suberina nos diferentes componentes estudados, fizeram-se observações por microscopia óptica (figuras IV.B.22 e 23), as quais mostraram a presença da suberina na forma de aglomerados insolúveis nas misturas, contrastando com o aspecto homogêneo dos óleos e da resina alquídica na ausência de suberina.

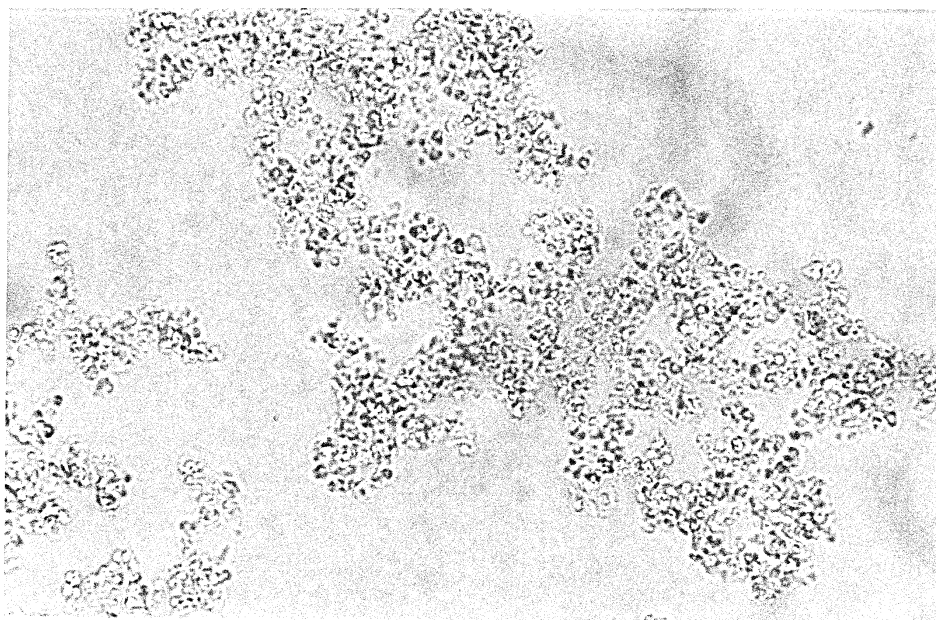


Figura IV.B.22- Fotografia ao microscópico óptico (x40) da mistura constituída pela resina alquídica (com 10% de suberina) e o óleo de girassol (50/50, p/p).

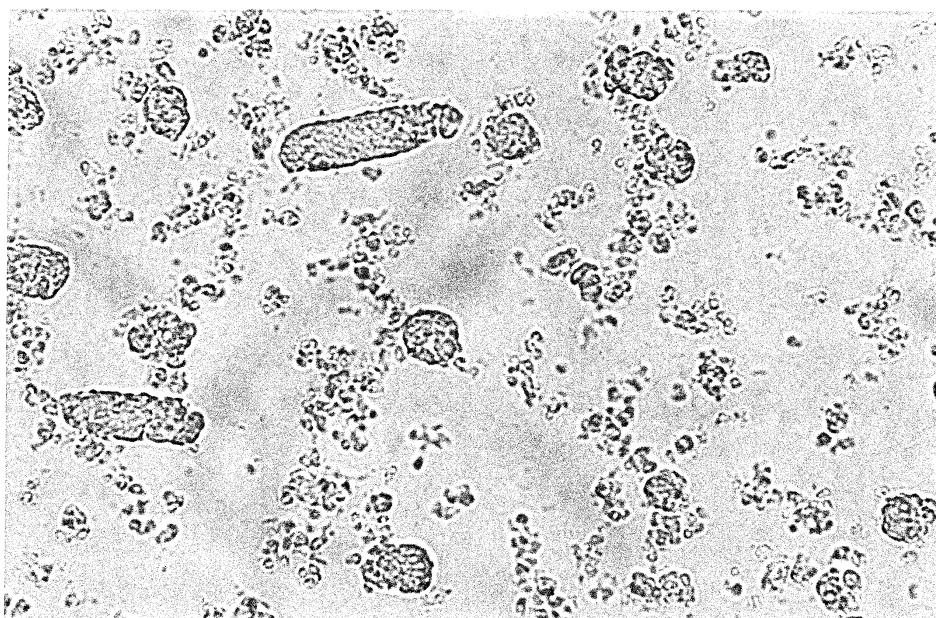


Figura IV.B.23- Fotografia ao microscópico óptico (x40) da mistura constituída pela resina alquídica (com 10% de suberina) e o óleo de mineral (50/50, p/p).

Por microscopia óptica com luz polarizada não foi observada qualquer presença de cristais nas diferentes misturas estudadas, o que indica que a suberina poderá ter perdido a sua forma cristalina quando foi misturada com os óleos e com a resina, ou que as dispersões dos microcristais tornaram as partículas indetectáveis por microscopia óptica.

3.2- Adição da suberina a uma tinta offset sem solução de molhagem

Neste trabalho foi usada uma tinta para offset sem solução de molhagem comercial de cor vermelha da *Sun Chemical* (28514 S/F Drilith ‘S’ Series) [29].

3.2.1- Comportamento reológico

As medidas foram feitas com um cone de 4° de ângulo e 2 cm de diâmetro, como descrito no Anexo F.1.

Em termos de comportamento reológico, a tinta para offset sem solução de molhagem comporta-se como um fluido reofluidificante (figura IV.B.24), não havendo alteração do comportamento geral com a adição da suberina (figura IV.B.25). O modelo de Herschel-Bulkley foi aquele que apresentou melhores resultados para a tinta em estudo, antes e após a adição da suberina.

O estudo reológico para as diferentes temperaturas mostrou um aumento da velocidade de corte com a temperatura (figura IV.B.24), tal como observado anteriormente para os óleos e a resina alquídica estudada. No entanto, é de salientar a baixa velocidade de corte obtido para a mesma tensão aplicada quando comparado com os elementos individuais estudados anteriormente. Estes baixos gradientes são uma consequência da formulação da tinta, nomeadamente o uso de resinas específicas que dão origem às altas viscosidades, que a tinta necessita de ter, e que está inerente ao processo offset sem solução de molhagem.

Relativamente ao estudo das alterações reológicas devido à adição de diferentes percentagens de suberina, a figura IV.B.25 mostra que não existem alterações significativas por adição de 2% de suberina, enquanto a adição de 10% provocou um considerável aumento da velocidade de corte relativamente à mesma tensão aplicada. Esta constatação sugere que a adição de 10% de suberina provoca a destruição da “estruturação” existente na tinta antes da suberina ser adicionada. Esta destruturação da tinta poderá ser devido à afinidade da suberina para algum dos componentes da tinta, tal como a resina presente ou o pigmento. Assim, a suberina poderá ser aplicada neste tipo de tintas offset quando se pretender maiores gradientes de velocidade da prensa de impressão.

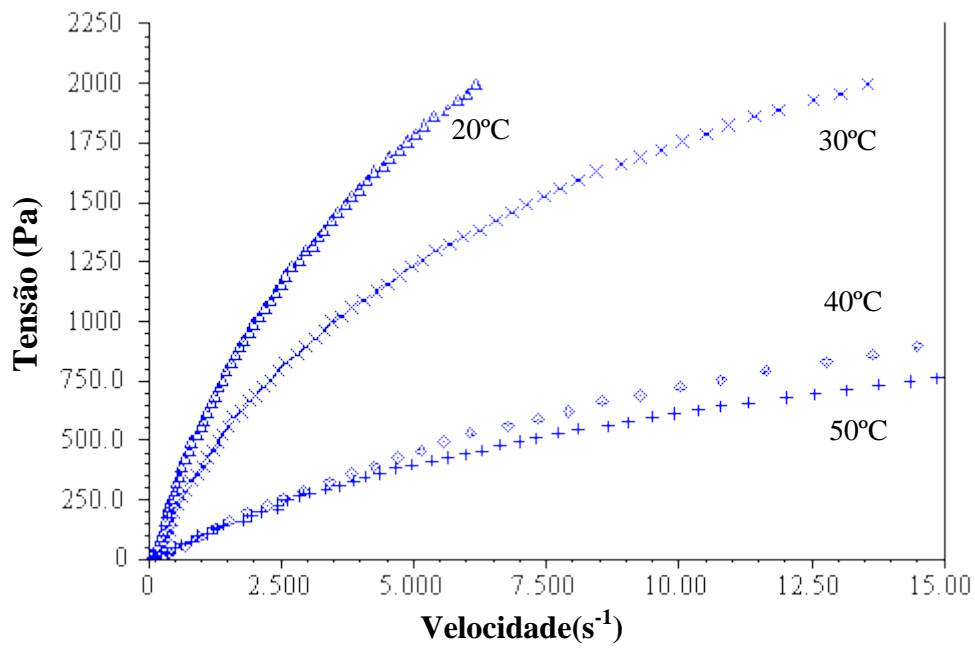


Figura IV.B.24- Comportamento reológico da tinta offset sem solução de molhagem para diferentes temperaturas.

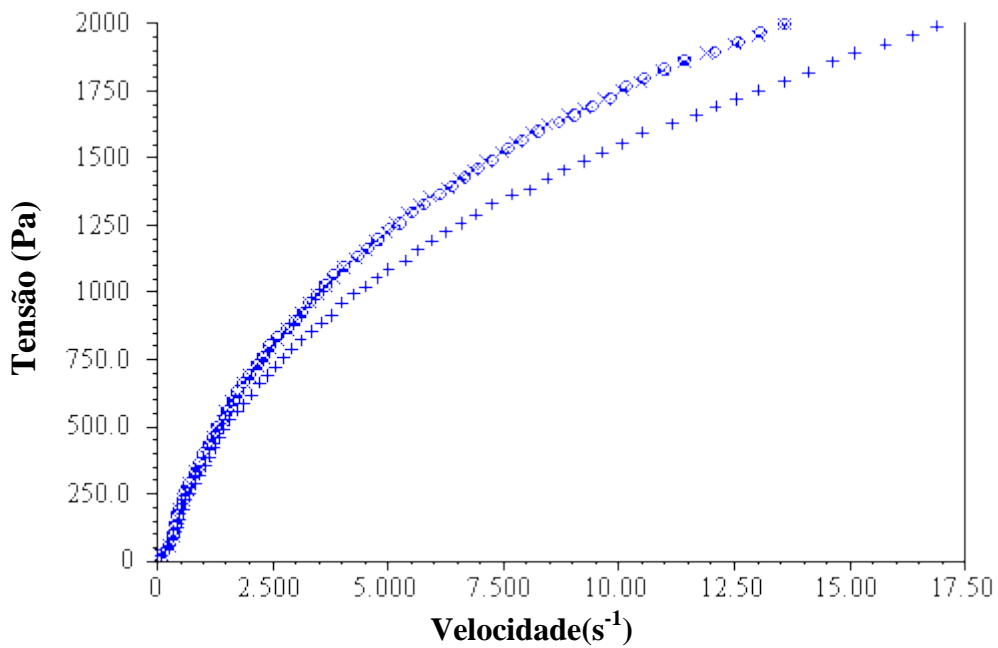


Figura IV.B.25- Comportamento reológico da tinta offset sem solução de molhagem com diferentes percentagens de suberina a 30°C (x: sem suberina; o: 2%; +: 10%).

3.2.2- Viscosidade e energia de activação

Pelos resultados apresentados na tabela VI.B.5 conclui-se que a viscosidade da tinta é diminuída pela adição da suberina. Essa diminuição é mais significativa quando se aumenta a percentagem de suberina adicionada. Verifica-se também uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura (6,2% para 20°C; 8,7% para 30°C; 18,9% para 40°C; 33,5% para 50°C), quando comparamos a tinta sem suberina com a tinta após a adição de 10% de suberina.

Tabela VI.B.5- Variação da viscosidade com a temperatura para a tinta antes e após adição de suberina.

Tinta + suberina	Viscosidade (Pa.s)				Ea (KJ/mol)
	20°C	30°C	40°C	50°C	
0%	901,1	451,3	220,6	143,2	49,2
2%	893,8	447,8	203,3	122,7	53,2
10%	844,9	411,9	178,9	95,16	58,2

Se pensarmos num simples critério de aditividade das viscosidades da tinta e da suberina, seria de esperar que a viscosidade da tinta aumentasse. No entanto houve uma diminuição, que pode ser atribuída à diminuição da estruturação da tinta, como referido anteriormente, ou a um possível efeito plastificante que poderá ocorrer quando a suberina é adicionada.

A adição da suberina sobre a tinta provoca um aumento da energia de activação (7,5% para 2% e 15,5% para 10%), o que significa uma maior dependência da tinta relativamente à temperatura, que poderá ser um factor importante de optimização do processo de impressão.

3.2.3- Medidas de *tack*

As medidas de *tack* foram efectuadas de acordo com o descrito no anexo F.3 e mostradas graficamente na figura IV.26. Observa-se que o *tack* da tinta offset sem solução de molhagem apresenta um aumento inicial do *tack*, originado pela evaporação do solvente, e após alguns minutos um decréscimo com o tempo, devido à própria siccidade da tinta.

Após adição da suberina à tinta (figura IV.B.26) observou-se que (i) o valor inicial não foi alterado significativamente, apesar da viscosidade ter diminuído, mostrando independência destes dois factores neste caso concreto; e que (ii) o comportamento evolui para um máximo com valores superiores de *tack*, aumentando quanto maior for a percentagem de suberina adicionada. Este comportamento da tinta após adição da suberina pode ser originado pelo facto da suberina provocar uma separação ou uma menor afinidade entre o diluente e os outros constituintes da tinta, apoiando a hipótese de destruição da estrutura da tinta anteriormente referida. Este efeito poderá revelar-se

bastante importante na secagem da tinta após impressão, pois ao diminuir a referida afinidade, o solvente poderá ser mais facilmente evaporado, sendo a secagem desta forma mais rápida.

Estas observações foram também observadas para as temperaturas de 25, 30 e 40°C, mostrando que o efeito da suberina sobre o diluente e os restantes constituintes da tinta continuou a fazer-se sentir. Para a temperatura de 50°C verificou-se também que após 30 minutos a tinta sem suberina apresentava-se quebrada, ou seja, como um filme heterogêneo, enquanto que com 10% de aditivo o filme encontrava-se homogêneo. Isto mostra que a suberina apesar de facilitar a evaporação não provoca a quebra do filme de tinta podendo ser utilizada com sucesso também quando houver problemas de impressão devido a temperaturas elevadas durante o processo de impressão.

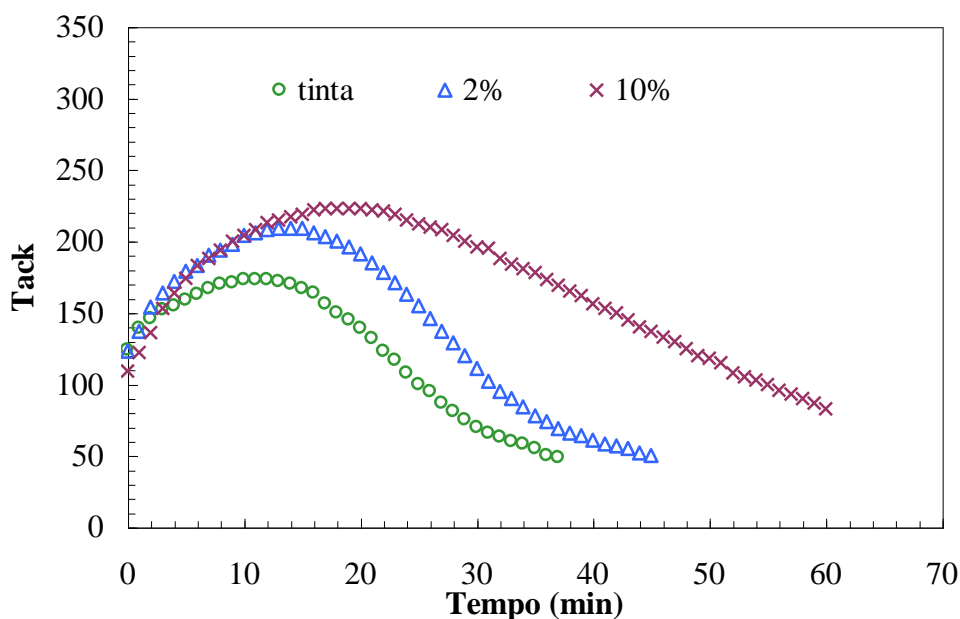


Figura VI.B.26- Variação do *tack* da tinta offset sem solução de molhagem com diferentes percentagens de suberina (temperatura de 50°C e um volume de amostra de 0.6 ml).

3.2.4- Reflectância e brilho da tinta

Para este estudo foram usadas amostras de tinta sem suberina, com 2% e 10% de suberina. As amostras foram agitadas num “Dispermat” durante 2 minutos seguida de impressões efectuadas numa prensa a 50 Kgf, com 1,5 ml de amostra e 2 minutos de distribuição inicial sobre o rolo. Após secagem adequada das impressões, foi determinada a percentagem de reflectância em função do comprimento de onda (figura IV.B.27) e o brilho da tinta (figura IV.B.28).

Os resultados mostraram que a suberina não altera significativamente a reflectância e o brilho da tinta.

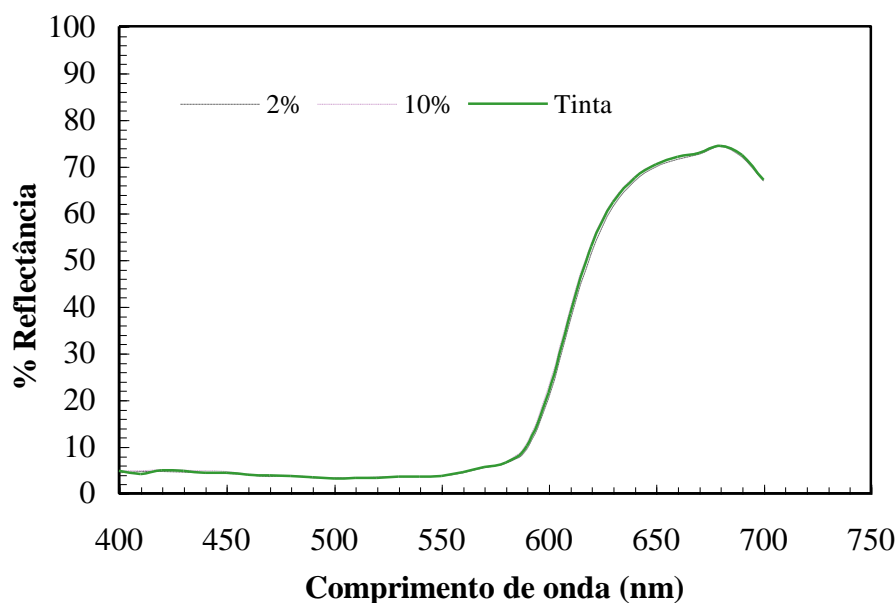


Figura IV.B.27- Representação gráfica da porcentagem de reflectância em função do comprimento de onda para a tinta offset sem solução de molhagem antes e após a adição da suberina.

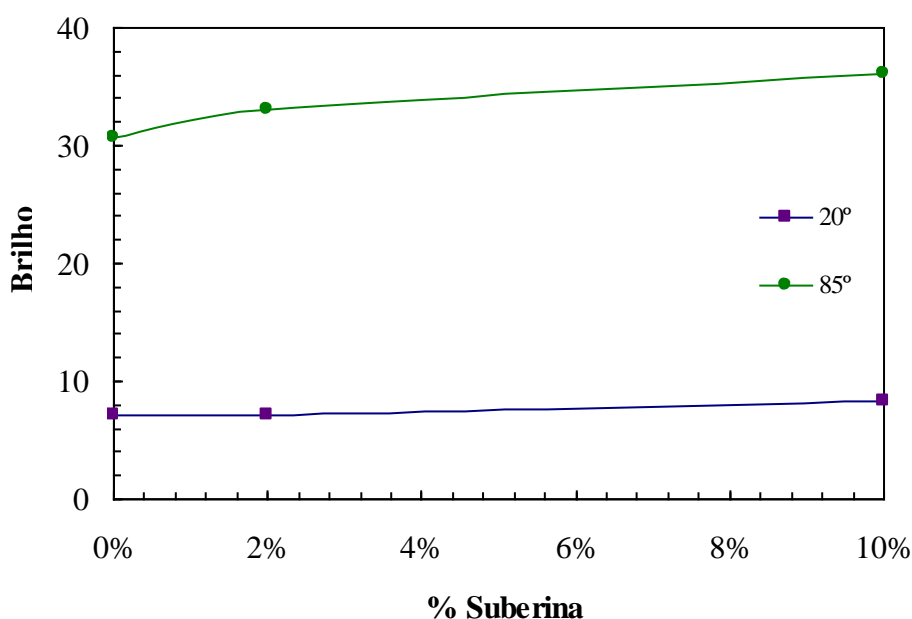


Figura IV.B.28- Representação do brilho da tinta offset sem solução de molhagem em função da porcentagem da suberina adicionada, para dois ângulos de medida.

Deste estudo conclui-se que a adição da suberina à tinta para offset sem solução de molhagem poderá ser aplicada na formulação deste tipo de tintas, quando se pretender aumentar a viscosidade e consequentemente a velocidade de corte do processo de impressão, ou se pretenda secagens mais rápidas.

3.3- Adição da suberina a uma tinta vegetal

Neste estudo foi usado uma tinta vegetal preta da marca *Trenal* (L.31008 Belgalam).

3.3.1- Comportamento reológico

Os estudos foram efectuados com um cone de 4° de ângulo e 2 cm de diâmetro, como descrito no anexo F.1.

À tinta vegetal analisada aplicaram-se vários modelos, sendo o modelo de Casson o que originou melhores resultados. Esta tinta apresentou um comportamento tixotrópico que é mostrado na figura IV.B.29. O estudo efectuado para as diferentes temperaturas mostrou um aumento da velocidade de corte com a temperatura, como observado nos estudos anteriores.

A adição de 2% de suberina provocou um aumento da velocidade de corte relativamente à tinta sem suberina. No entanto, a adição de 10% provocou um efeito contrário de diminuição da velocidade de corte (figura IV.B.30). Verificou-se também que a adição de 10% de suberina provocou uma alteração no comportamento reológico da tinta, introduzindo uma tensão mínima de deformação, σ_s , abaixo do qual a velocidade de corte é nulo (figura IV.B.31). Estes resultados parecem indicar que, contrariamente ao que aconteceu para a tinta offset sem solução de molhagem, a tinta vegetal é afectada de forma mais significativa pela adição de 10% de suberina.

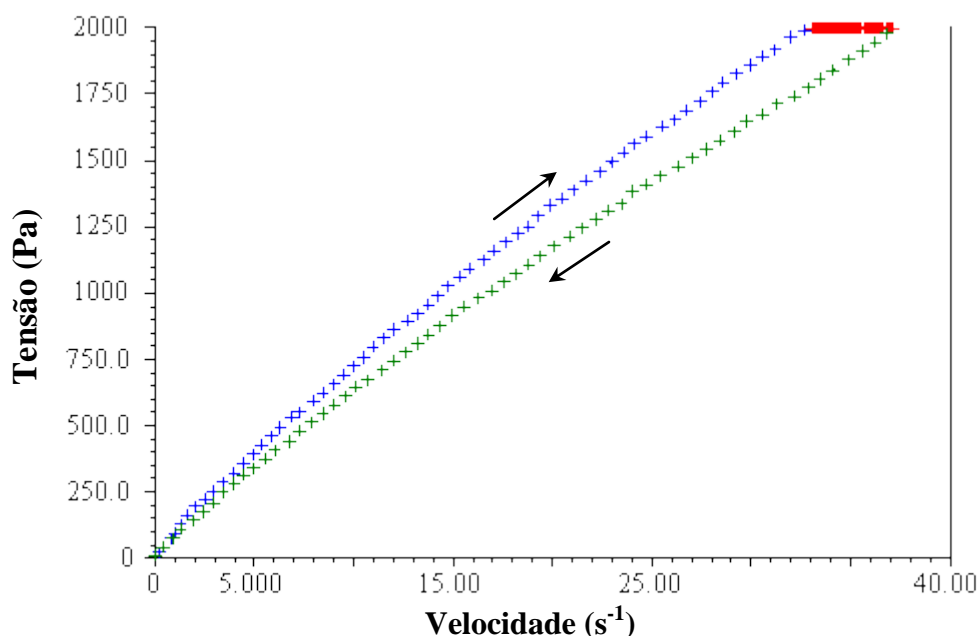


Figura IV.B.29- Comportamento reológico geral da tinta vegetal por aplicação duma tensão crescente (+), constante (+) e decrescente (+).

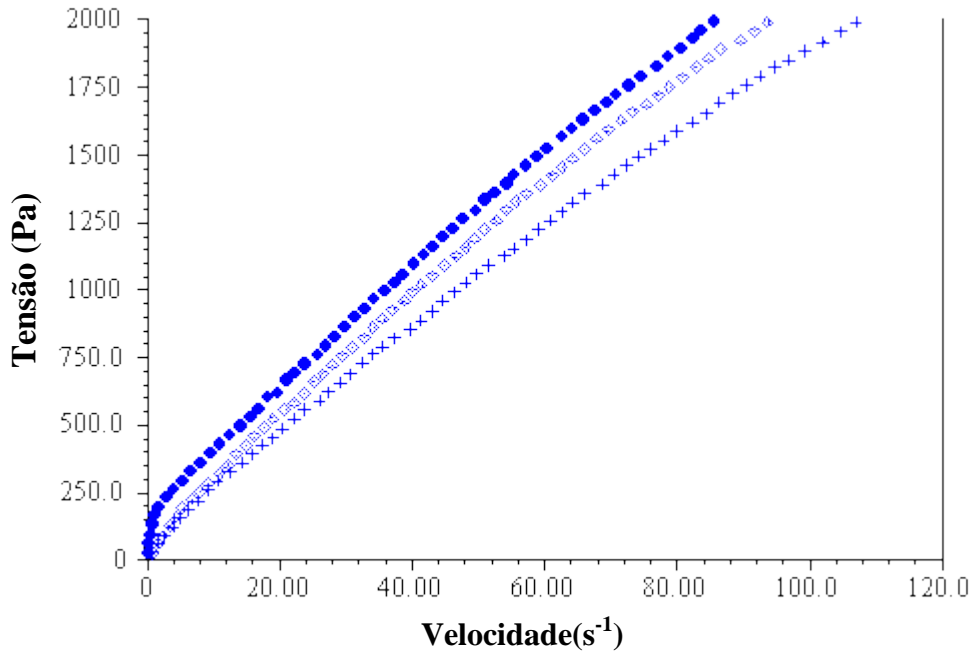


Figura IV.B.30- Comportamento reológico da tinta vegetal a 30°C para diferentes % de suberina (\diamond : sem suberina; +: 2%; \bullet : 10%).

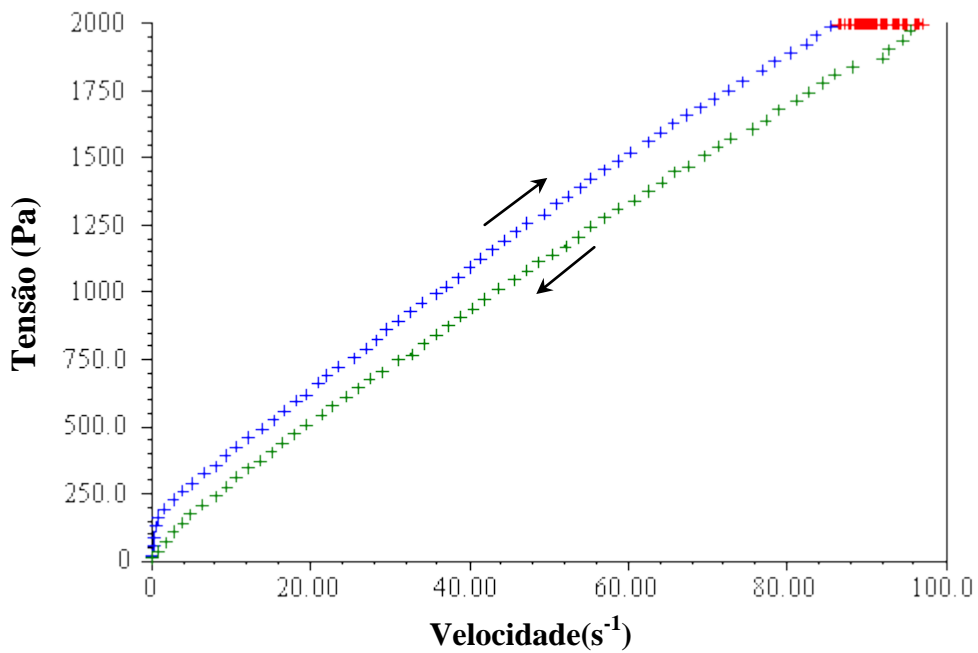


Figura IV.B.31- Comportamento reológico da tinta vegetal com 10% de suberina a 30°C, por aplicação duma tensão crescente (+), constante (+) e decrescente (+).

Várias possibilidades não exclusivas podem ser colocadas: i) a presença dos microcristais da suberina e/ou as altas viscosidades desta fazem-se sentir mais fortemente neste tipo de tintas; ii) o meio polar proveniente da presença dos óleos vegetais [29] aumenta a compatibilidade da tinta relativamente à suberina, o que não aconteceu na tinta para offset sem solução de molhagem, originando um reticulado com formação de um gel físico-químico, logo um σ_s pequeno mas presente e valores de E_a mais significativos; ou iii) interações suberina/pigmento, que afectam de forma significativa a estrutura original da tinta.

3.3.2- Viscosidade e energia de activação

De forma análoga à realizada para a tinta offset sem solução de molhagem, a tabela IV.B.6 mostra os resultados referentes à variação da viscosidade com a temperatura e respectiva energia de activação, para a tinta isolada e com adição de suberina.

Tabela IV.B.6- Variação da viscosidade com a temperatura e respectiva energia de activação, E_a , para a tinta vegetal com diferentes percentagens de suberina.

Tinta + suberina	Viscosidade (Pa.s)				E_a (KJ/mol)
	20°C	30°C	40°C	50°C	
0%	50,95	17,56	6,791	3,192	73,0
2%	42,85	15,48	6,139	2,906	71,0
10%	46,83	16,33	4,699	2,231	81,8

A viscosidade da tinta vegetal teve uma diminuição com a adição de 2% de suberina, no entanto para 10% essa diminuição só foi verificada para 40 e 50°C (após fusão da suberina). O aumento da viscosidade da suberina, para temperaturas antes da fusão (20 e 30°C), parece comprovar a influência efectiva dos microcristais quando a suberina se encontra a 10% do peso total da tinta, como indicado anteriormente. A adição de 2% de suberina fez descer a E_a quase insignificamente, no entanto a adição de 10% aumentou a E_a de 11 KJ/mol, logo esta mistura tem maior dependência da temperatura.

3.3.3- Medidas de *tack*

As medidas de *tack* foram realizadas como descrito no anexo F.3.

Para esta tinta vegetal observou-se (figura IV.B.32) um *tack* estável ao longo do tempo, tal como foi observado para a suberina na Parte III.B.9. Pela figura IV.B.32 pode observar-se que o aumento da percentagem de suberina fez diminuir o *tack* da tinta (figura IV.B.32). No entanto, a adição da suberina não altera a forma geral da variação do *tack* da tinta vegetal, mantendo-se este estável ao

longo do tempo, não havendo evaporação do solvente, tal como verificado para a tinta sem solução de molhagem anteriormente estudada. Este comportamento estável é verificado para as diferentes temperaturas estudadas (25, 30, 40 e 50°C), mostrando que a suberina pode ser usada como aditivo em tintas deste tipo, para as quais se pretenda diminuir o *tack*, ou seja, a coesão entre a tinta e o suporte de impressão. Desta forma, a suberina poderá ser um aditivo interessante a aplicar em tintas para jornais, onde a secagem é efectuada por penetração do solvente da tinta no papel, pois a suberina ao diminuir o *tack* da tinta, diminui a possibilidade de arrastamento das fibras do papel e poderá melhorar a secagem por penetração do solvente. Este efeito é mais importante quanto maior for a velocidade de impressão, um aspecto de grande importância na impressão de jornais onde a velocidade de impressão é elevada (tiragens elevadas).

De salientar a inversão de comportamentos das duas tintas estudadas relativamente à suberina adicionada, tinta para offset sem solução de molhagem e tinta vegetal, o que indica que a suberina, dependendo da tinta usada, pode conferir-lhe propriedades diferentes.

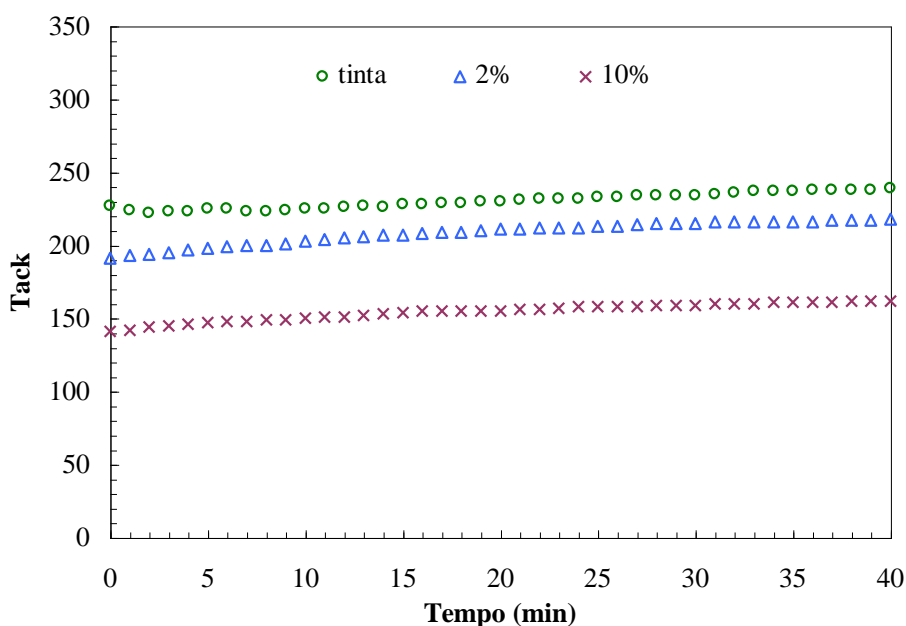


Figura IV.B.32- Variação do *tack* da tinta vegetal para diferentes percentagens de suberina adicionada (temperatura de 25°C e um volume de amostra de 0.6 ml).

3.3.4- Reflectância e brilho da tinta

O estudo foi realizado, como descrito anteriormente, para a tinta offset sem solução de molhagem, obtendo-se os resultados mostrados na figura IV.B.33 e 34. A adição da suberina não alterou significativamente a reflectância da tinta (figura IV.B.33), no entanto o estudo do brilho das

amostras mostrou um decréscimo para os ângulos de 20° e 85° (figura IV.B.34). Este efeito pode ser devido (i) à rugosidade da superfície da tinta devido à migração de partículas à superfície ou (ii) à interação pigmento/suberina referida anteriormente.

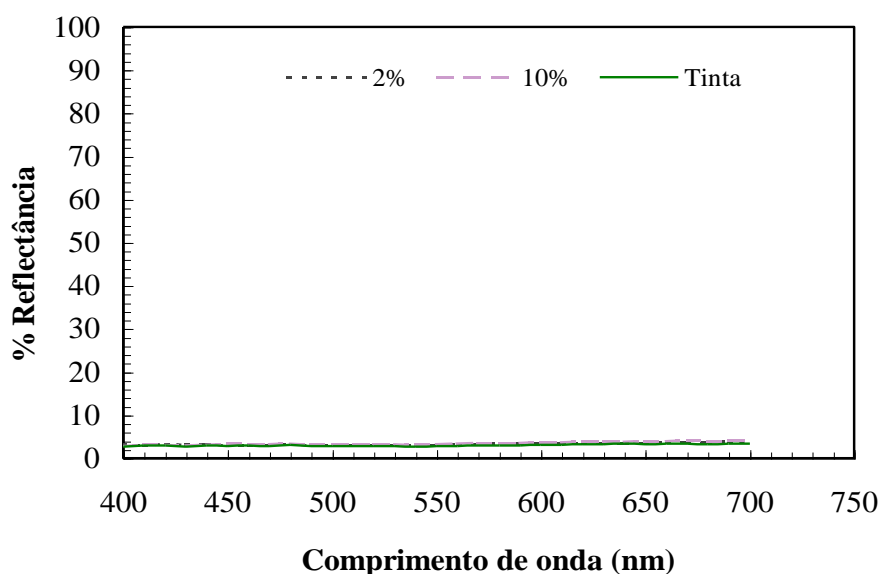


Figura IV.B.33- Representação gráfica da porcentagem de reflectância em função do comprimento de onda para a tinta vegetal antes e após a adição de 2 e 10% de suberina.

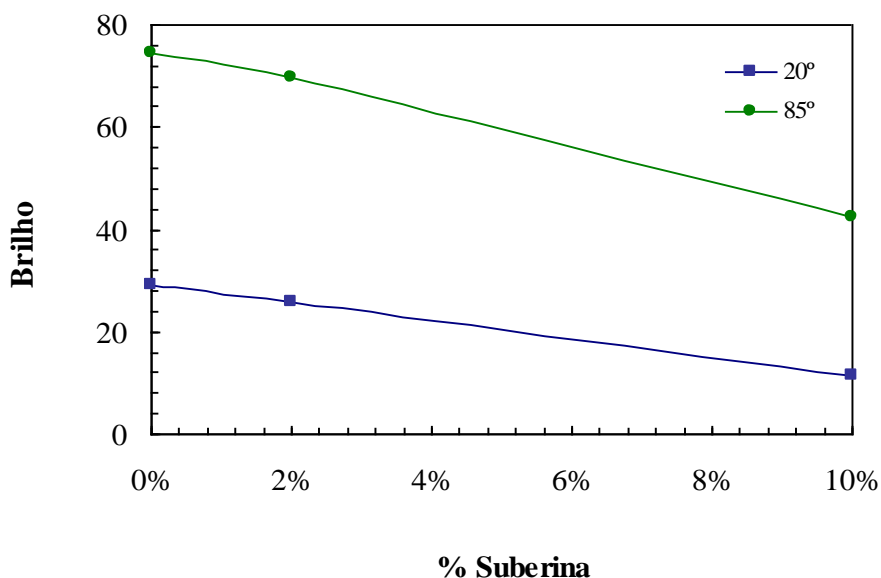


Figura IV.B.34- Representação do brilho da tinta vegetal em função da porcentagem da suberina adicionada, para ângulos de medida de 20 e 85°.

CONCLUSÕES DA PARTE IV.B

A existência duma fracção de altos pesos moleculares, duma fracção microcristalina, o forte comportamento plástico-tixotrópico, a alta energia de superfície com elevada componente dispersiva e carácter ácido, constituíram um incentivo estimulante na procura de aplicações para a suberina como aditivo capaz de induzir melhorias em certos materiais, nomeadamente na resposta óptica de superfícies ou como modificador reológico. Nesta perspectiva estudámos o papel da suberina como aditivo em novas formulações de tintas de impressão.

Nesta parte do trabalho estudou-se a influência da adição da suberina a uma tinta de impressão offset sem solução de molhagem e a uma tinta vegetal. Efectuou-se um estudo prévio das características químicas e reológicas de alguns dos componentes das tintas, nomeadamente de dois óleos vegetais, óleo de linho e de girassol, um óleo mineral e uma resina alquídica. Estudou-se também a alteração provocada nestes componentes quando se adiciona a suberina.

A caracterização por análise elementar, FTIR e RMN de ^1H revelaram que o óleo de linho estudado possuía composição molecular muito próxima ao triglicerídeo do ácido linolénico, enquanto o óleo de girassol era bastante próximo do triglicerídeo do ácido linoléico. O óleo mineral é essencialmente constituído por um alcano linear sem ramificações ou insaturações, semelhante ao nonano. A resina alquídica, 76% em óleo de linho, é essencialmente constituído por uma mistura complexa onde, para além da componente alifática com funções éster e insaturações, foram encontrados grupos aromáticos provenientes do ácido ftálico. A nível reológico, os óleos apresentaram comportamentos Newtonianos, variando as velocidade de corte (para a mesma tensão aplicada) na seguinte ordem: resina alquídica < óleo de girassol < óleo de linho < óleo mineral, enquanto a viscosidade e a E_a variaram na ordem inversa. Estes comportamentos estão relacionados com a natureza dos componentes, tal como a polaridade induzida pelos grupos COO dos triglicerídeos ou o facto de possuírem massas moleculares mais elevadas, como é o caso da resina alquídica. Estes mesmos factores explicam o comportamento reológico da suberina, estudado na Parte III.B.4, onde, para temperaturas superiores a 57°C obteve-se a E_a superior aos óleos vegetais devido à maior polaridade da suberina induzida pelas funções polares (OH e COO), no entanto menor que a resina alquídica, possivelmente devido à presença de moléculas de mais baixo peso molecular. Para

temperaturas inferiores a 37°C, encontraram-se elevadas viscosidades e energia de activação de 88,3 KJ/mol, devido à presença dos microcristais na suberina.

A nível químico não se verificaram alterações significativas, quando se adicionou a suberina aos óleos em estudo, não sendo também o comportamento Newtoniano dos fluidos em estudo alterado com a adição de suberina. A adição da resina, com diferentes percentagens de suberina, aos óleos vegetais e ao mineral não provocou alterações significativas nos valores de viscosidade e E_a . No entanto, no estudo da adição de 10% de suberina à resina alquídic, o efeito da adição da suberina é bastante sentido, aumentando a viscosidade para as temperaturas de 20, 30 e 40°C, sendo no entanto, diminuída para o processo a 50°C. O aumento da viscosidade com a percentagem de 10% pode ser explicado pela elevada viscosidade e presença dos microcristais que, após fusão, diminuem bruscamente a viscosidade para a temperatura de 50°C.

A observação por microscopia óptica das dispersões da suberina nos diferentes componentes estudados mostrou a presença da suberina na forma de aglomerados insolúveis, onde o carácter microcristalino foi perdido, não sendo observado por microscopia com luz polarizada.



A tinta para offset sem solução de molhagem estudada apresentou um comportamento reofluidificante, seguindo o modelo de Herschel-Bulkley, mesmo após a adição da suberina. A adição de 2% de suberina não provocou alterações significativas na velocidade de corte, para a mesma tensão aplicada, enquanto a adição de 10% provocou um considerável aumento, sugerindo que a suberina destrói a “estruturação” existente na tinta, por afinidade da suberina a algum dos componentes da tinta, tal como a resina presente ou o pigmento. Assim, a viscosidade da tinta é diminuída pela adição da suberina, sendo mais significativa quando se aumenta a percentagem de suberina adicionada e quando a temperatura é aumentada.

No estudo do *tack* da tinta observa-se um aumento inicial, originado pela evaporação do solvente, e após alguns minutos um decréscimo com o tempo, devido à própria siccatividade da tinta. Após adição da suberina à tinta, observou-se que o valor inicial não foi alterado significativamente e que o comportamento evolui para um máximo com valores superiores de *tack* para tempos maiores, aumentando esta tendência quanto maior for a percentagem de suberina adicionada. Este comportamento pode ser originado pelo facto da suberina provocar um separação ou uma menor afinidades entre o diluente e os outros constituintes da tinta. Este efeito poderá revelar-se bastante importante na secagem da tinta após impressão, pois ao diminuir a referida afinidade, o solvente poderá ser mais facilmente evaporado, sendo a secagem desta forma mais rápida.

Os estudos de reflectância e brilho mostraram que a suberina não altera significativamente a reflectância e o brilho da tinta para offset sem solução de molhagem.



A tinta vegetal analisada segue o modelo de Casson apresentando um comportamento tixotrópico signficante. A adição de 2% de suberina provocou um aumento da velocidade de corte relativamente à tinta isolada. No entanto, a adição de 10% mostrou um efeito contrário, diminuindo a velocidade de corte para a mesma tensão aplicada. A adição de 10% também provocou uma alteração no comportamento reológico da tinta, introduzindo uma tensão mínima, σ_s , para o qual a velocidade de corte é nulo. A viscosidade da tinta teve uma diminuição com a adição de 2% de suberina, no entanto, para 10%, essa só foi verificada após a temperatura de fusão da suberina. A adição de 2% de suberina provocou um decréscimo pequeno na E_a enquanto que a adição de 10% aumentou de 11 KJ/mol a E_a da tinta. Este comportamento pode ser devido: à presença dos microcristais da suberina e/ou as altas viscosidades; ou ao meio polar proveniente da presença dos óleos vegetais que aumenta a compatibilidade da tinta relativamente à suberina, originando um reticulado com formação de um gel fisico-químico, logo um σ_s pequeno mas presente, e valores de E_a mais significativos; ou as interacções suberina/pigmento afectam de forma significativa a estrutura original da tinta.

Para esta tinta vegetal observou-se que os valores de *tack* são estáveis ao longo do tempo, diminuindo com o aumento da percentagem de suberina. Estes resultados mostram que a suberina poderá ser usada como aditivo em tintas deste tipo, quando se pretender diminuir a coesão entre a tinta e o suporte de impressão. Desta forma, a suberina poderá ser um aditivo interessante a aplicar em tintas para jornais, onde a secagem é efectuada por penetração do solvente da tinta no papel, pois a suberina ao diminuir o *tack* da tinta, diminui a possibilidade de arrastamento das fibras do papel e poderá melhorar a secagem por penetração do solvente. Este efeito é tanto mais importante quanto maior for a velocidade de impressão, um aspecto de grande importância na impressão de jornais onde a velocidade de impressão é elevada na obtenção de elevadas tiragens.



Este estudo da aplicação da suberina em tintas de impressão mostrou que a suberina é um aditivo com interesse para tintas offset sem solução de molhagem ou tintas vegetais, abrindo perspectivas na formulação de novas tintas de impressão.

BIBLIOGRAFIA DA PARTE IV

- [1] Bayer, O., *Angew. Chem.*, A59, 257 (1957).
- [2] Frisch, K. C., Saunders, J. H. (eds.), In “Polyurethane Chemistry and Technology”, vol. 1 e 2, Interscience, New York, (1962).
- [3] Oertel, G. (ed.), In “Polyurethane Handbook”, Hanser Publishers (1985).
- [4] Hepburn, C. (ed.), In “Polyurethane Elastomers”, Applied Science Publishers, London (1982).
- [5] Frisch, K. C., Rumao, L. P., *J. Macrom. Chem.*, C5, 103 (1970).
- [6] Baker, J.W., Holdworth, J. B., *J. Chem. Soc.*, 713 (1947).
- [7] Frisch, K. C., Reegen, S. L., *Adv. Ureth. Sci. Techn.*, 1, 1 (1971).
- [8] Baker, J. W., Gaunt, J., *J. Chem. Soc.*, 19 (1949).
- [9] Mercier, J. P., Maréchal, E., *Chimie des Polymères*, Inst. Nat. Poly. Grenoble (1993).
- [10] Entelis, S.G. and Nesterov, O.V., *Russ. Chem. Rev.*, 35, 917 (1966).
- [11] Eckert, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5948 (1958).
- [12] Chang, M. C., Chen, S. A., *J. Polym. Sci.*, 25 (A), 2543 (1987).
- [13] Reegen, S. L., Frish, K. C., *J. Polym. Sci.*, 8 (A), 2883 (1976).
- [14] Boufi, S., Tese de doutoramento, Inst. Nat. Poly. Grenoble (1993).
- [15] Belgacem, N., Tese de doutoramento, Inst. Nat. Poly. Grenoble (1991).
- [16] Frost, A.A., Schwemer, W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1268 (1952).
- [17] Burkus, J. and Eckert, C.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5948 (1958).
- [18] Chang, V. S., Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, 9, 479 (1983).
- [19] Anzuino, G., Pirro, A., Rossi, O., Friz, L.P., *J. Polym. Sci.*, 13, 1657 (1975).
- [20] Hager, W., Ueberreiter, K., *Makromol. Chem.*, 180, 939 (1979).
- [21] Boufi, S., Belgacem, M. N., Quillerou, J., Gandini, A., *Macromolecules*, 26, 6706 (1993).
- [22] Belgacem, M. N., Quillerou, J., Gandini, A., Rivero, J., Roux, G., *Eur. Polym. J.*, 25, 1125 (1989).
- [23] Belgacem, M. N., Quillerou, J., Gandini, A., *Eur. Polym. J.*, 29, 1217 (1993).
- [24] Shashoua, V. E., Sweeny, W., Tietz, R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 866 (1960).
- [25] MacPhee, J. (ed.), In “Fundamental of Lithographic Printing”, GatFPress, Pittsburg (1998).

- [26] Leach, R. H., Armstrong, C., Brown, J. F., Kenzie, M. J., Randall, L., Smith, H. G., In “The Printing Ink Manual”, Ed. Van Nostand-Reinhold, London (1988).
- [27] Oldring, R. K. T., In “Chemistry and Technology of UV and EB formulation for coating, inks and paints”, Ed. P. Oldring, London (1991).
- [28] Cross, L., *Graphic Arts Monthly*, 38 (1992).
- [29] Lanet, V., Tese de doutoramento, Inst. Nat. Poly. Grenoble (1997).
- [30] Erhan, S. Z., Bagby, M. O., *Ind. Crops Prods.*, 3, 237 (1995).
- [31] Emeriau, L., *Caractère*, 358 (1993).
- [32] Emeriau, L., *L'evement technique*, 218 (1994)
- [33] Erhan, S. Z., Bagby, M. O., *TAGA proceeding*, 314 (1993).
- [34] Gandini, A., Blayo, A., In “Encyclopedic of Polymeric Materials”, vol. 11, p. 1239, CRC Press (1996).
- [35] Blayo-Le Moal, A., Tese de Doutoramento, Inst. Nat. Poly. Grenoble (1994).

**CONCLUSÕES
GERAIS**

CONCLUSÕES GERAIS



O processamento da cortiça, nos diferentes produtos, dá origem a largas quantidades de pó (25-30% da matéria-prima), o qual é usualmente queimado para aproveitamento de energia. O baixo valor acrescentado deste aproveitamento incentivou-nos a iniciar um programa de pesquisa, no sentido de melhorar o conhecimento da química da cortiça e, como consequência, explorar o uso da cortiça como fonte de produtos químicos.

Neste trabalho foram apresentados os resultados obtidos (i) da caracterização química e físico-química da cortiça, (ii) do desenvolvimento de processos de fraccionamento dos seus constituintes e da sua caracterização exaustiva e (iii) do estudo de possíveis aplicações do seu componente maioritário- a suberina, como monómero na síntese de uretanos e poliuretanos e como possível aditivo em novas tintas de impressão offset.



A compreensão das propriedades da cortiça, enquanto matéria prima e como produto final, são de extrema importância para ultrapassar o simples conhecimento intuitivo que vem de geração em geração, de forma a melhorar os produtos ou até a criar novos produtos. Por este motivo estudou-se a composição química e algumas das características específicas da cortiça, tais como as propriedades térmicas e propriedades de superfície, revelando que:

- a cortiça por nós usada apresentava 44,7% de suberina, 17,9% de lenhina, 16,3% de polissacarídeos e 19,3% de extractáveis.
- a caracterização da cortiça por RMN de ^{13}C do estado sólido evidenciou como sinais principais dois picos alifáticos CH_2 a 30 e 33 ppm, que revelavam mobilidades distintas; a suberina é assim constituída por uma porção alifática, possivelmente ligada à matriz lenhocelulósica, com pouca mobilidade a 33 ppm, e uma porção mais móvel, responsável pelo sinal a 30 ppm no espectro. Este mesmo espectro apresenta um sinal intenso a 55.8 ppm, atribuído aos metoxilos da lenhina, e diversos sinais atribuídos à celulose, hemicelulose e lenhina, bem como o sinal dos grupos COO provenientes maioritariamente da suberina.

- o espectro de FTIR da cortiça comprovou a natureza complexa do material, sendo dominado por uma banda larga proveniente dos grupos OH, pelos sinais intensos na região alifática e pela região correspondente aos grupos CO, que mostram claramente a grande componente alifática presente na cortiça. As bandas na região aromática, bem como as bandas atribuídas aos polissacarídeos, também estão presentes neste espectro.
- o termograma de TGA mostra estabilidade térmica até 250°C, sendo o seu comportamento térmico grandemente alterado após extracção da suberina, reforçando a ideia da suberina ser o componente principal responsável pela alta resistência térmica deste material.
- a análise térmica por DSC mostrou que a cortiça é um material termoplástico com uma Tg a 65°C; por extracção da suberina este valor é aumentado para 76°C, mostrando assim o efeito plastificante da suberina na cortiça.
- os estudos térmicos por RMN de ^{13}C do estado sólido confirmaram os estudos anteriores, indicando que a degradação térmica dos componentes da cortiça começa a temperaturas em torno de 150°C, sendo os polissacarídeos, ceras e outros extractáveis decompostos nos estágios iniciais do processo. A degradação parcial da suberina também foi iniciada a 150°C, provavelmente em pontos de ligação das cadeias alifáticas à matriz lenhocelulósica da parede celular. As principais modificações estruturais dos componentes da cortiça têm lugar entre 200 e 350°C com a decomposição da lenhina, a começar a 250-300°C, e a suberina a sofrer degradação mais acentuada. Mesmo a temperaturas de 350-400°C, vestígios de suberina parcialmente decomposta estão presentes conjuntamente com quantidades significativas de cinza, evidenciando assim o papel determinante da suberina no comportamento térmico da cortiça.
- a utilização da IGC na caracterização da energia de superfície da cortiça indicou que este material possui uma alta componente dispersiva ($\gamma_s^D = 42 \text{ mNm}^{-1}$ para 25°C), compatível com a sua natureza hidrofóbica, e uma natureza anfotérica ($K_A/K_B = 1.1$), sendo assim compatível tanto com matrizes poliméricas ácidas como com básicas na formação de aglomerados.



A necessidade de aplicar novos métodos de extracção dos componentes da cortiça levou-nos a usar técnicas de fraccionamento organosolv, usualmente utilizadas em materiais lenhocelulósicos. As técnicas organosolv foram aplicadas à cortiça em pó, usando como solvente etanol/água e como catalisador o ácido acético, ácido sulfúrico, uma amina terciária e hidróxido de

sódio. Os resultados obtidos, usando condições básicas, mostraram que a técnica organosolv nestas condições é a mais adequada na separação dos componentes da cortiça. No entanto, usando aminas como catalisador, o processo apresentou problemas no fraccionamento e de implementação industrial difícil. Foi o processo usando o hidróxido de sódio como catalisador em meio etanol/água, que apresentou melhores resultados. Assim, este processo organosolv tornou possível a extracção e fraccionamento dos componentes da cortiça quase completamente, tornando possível perspectivar a cortiça, nomeadamente a suberina e a lenhina, como fonte de químicos interessante. As proporções etanol/água, a temperatura e a concentração do catalisador foram variadas no sentido de obter o máximo de cortiça extraída. Os resíduos sólidos após processamento foram caracterizados por FTIR e RMN de ^{13}C do estado sólido, o que deu informações acerca da selectividade da remoção dos diferentes componentes da cortiça, como função das condições de tratamento e assim como da sua organização na parede celular. Os resultados obtidos sugerem que (i) os CH_2 da suberina mais móveis se encontram envolvidos em ligações do tipo éster e (ii) os CH_2 menos móveis na suberina se encontram associados, provavelmente por ligações tipo éter, aos polissacarídeos, e/ou se encontram em zonas da parede celular de mais difícil acesso ao ataque químico, sendo assim mais resistentes ao ataque alcalino, mesmo para condições alcalinas fortes.



A estrutura da suberina não está ainda totalmente estabelecida, mas tem sido proposto que se trata de um poliéster alifático contendo grupos fenólicos, ligada à matriz dos carboidratos da parede celular. A suberina *in situ* é insolúvel em solventes orgânicos, mas pode ser solubilizada por quebra das ligações éster. Vários trabalhos têm sido publicados sobre a composição química da suberina, no entanto, são encontradas variações significativas entre eles. Para além disso, pouco se conhece sobre as propriedades físico-químicas da suberina. Assim, a suberina, extraída por metanólise alcalina, foi exaustivamente caracterizada usando diversas técnicas que possibilitaram um melhor conhecimento da suberina e das suas propriedades químicas, físicas, térmicas, de superfície e reológicas. Concluiu-se que:

- a metanólise alcalina usando NaOH 0,1 M apresentou-se como um método alternativo à metanólise clássica, com metóxido de sódio na obtenção da suberina, extraindo 83% deste componente.

- a grande intensidade dos sinais correspondentes aos grupos CH₂ e CH alifáticos e COO, nos espectros de FTIR e RMN, mostram que a suberina é composta por longas cadeias alifáticas de hidroxiácidos, essencialmente na forma de esteres metílicos.
- na análise de GC-MS mais de 90% dos componentes da suberina foram identificados, correspondendo maioritariamente a hidroxiácidos alifáticos com cadeias entre C₁₆ e C₂₄. O grupo dominante foi o dos ω-hidroximonoácidos (23,0 a 29,7% do total dos componentes identificados), sendo o ácido 22-hidroxidocosanoico o componente maioritário (13,7-17,1%). O monómero mais abundante detectado foi o ácido 9,10-epoxi-octadecano-1,18-dioico (18,4 a 21,5%). No entanto, estes monómeros identificados por GC-MS, correspondem a apenas uma fracção da suberina (40%) com mais baixos pesos moleculares.
- técnicas como VPO, GPC e MS-CI mostraram a existência de uma fracção de altos pesos moleculares, não detectada por GC-MS, e até ao presente não referenciada na literatura. O valor de \overline{M}_n encontrado por VPO para a suberina total foi de 800 ± 30 .
- o I_{OH} encontrado para a suberina foi de 160 ± 5 , indicando uma *funcionalidade média* de 2,3 grupos hidroxilo por molécula, concluindo-se que a fracção de altos pesos moleculares não detectada por GC-MS tem funcionalidade superior a dois.
- a análise por DSC mostrou um ciclo de fusão-recristalização com um pico endotérmico centrado a cerca de 40°C e um pico exotérmico de recristalização a 31°C. Uma fracção da suberina birefractante foi observada através de um microscópio de luz polarizada à temperatura ambiente. O difractograma de raio-X da suberina, muito similar aos das ceras microcristalinas, confirmou esta observação. A análise termogravimétrica da suberina mostrou estabilidade térmica até 300°C, a qual foi seguida por progressiva perda de massa culminando a 470°C com mais de 80% de volatilização.
- a determinação da energia de superfície foi efectuada por diferentes métodos, que se mostraram concordantes, indicando um elevado valor de energia, com um carácter ácido de superfície, mostrando que a suberina é o componente determinante da elevada energia de superfície da cortiça e da sua baixa permeabilidade a líquidos.

- as propriedades reológicas revelaram um comportamento plástico e tixotrópico, seguindo um modelo de Herschel-Burkley, à temperatura ambiente, sendo este comportamento alterado para Newtoniano para temperaturas superiores à fusão da suberina.



Apesar de várias tentativas terem sido efectuadas para extrair e caracterizar a lenhina da cortiça, a sua estrutura não foi ainda totalmente estabelecida e a ambiguidade entre as suas possíveis ligações à parte aromática das macromoléculas da suberina não foram resolvidas, sendo uma questão chave neste contexto, estabelecer se estes componentes formam uma mistura física ou se encontram covalentemente ligados. Os processos clássicos de extracção da lenhina apresentam rendimentos de extracção muito baixos ou a lenhina encontra-se bastante contaminada com outros componentes. Usando processos organosolv tendo como catalisador o ácido acético, obteve-se uma fracção aromática, livre de carboidratos, semelhante à lenhina, que revelou que este polímero continha grupos alifáticos. De acordo com os estudos por RMN de ^{13}C , FTIR e análise dos produtos oxidados por nitrobenzeno, foi confirmado que este polímero, apesar de ser duma planta folhosa, é composto principalmente de unidades G, estando as unidades S presentes em pequenas quantidades (características de lenhinas de plantas resinosas). A análise por RMN de ^{13}C indicou que as cadeias alifáticas pertencem às estruturas da suberina e que, na parede celular da cortiça, a lenhina e a suberina alifática se encontram covalentemente ligadas, e que a chamada fracção aromática da suberina será pelo menos parcialmente um polímero do tipo lenhina.



As suberinas isoladas da cortiça não foram ainda exploradas como monómeros na elaboração de materiais poliméricos ou em outros domínios. Decidimos assim investigar, de maneira sistemática, o possível papel da suberina como mistura de monómeros portadores de OH na síntese de poliuretanos e como aditivo em novas formulações de tintas de impressão para offset.

1. Iniciou-se o estudo da aplicação da suberina como monómero na síntese de poliuretanos, estudando-se as cinéticas de condensação da suberina com diferentes mono- e di-isocianatos aromáticos e alifáticos. Concluiu-se que (i) as reacções de policondensação seguem o clássico modelo de segunda ordem com desvio positivo ou negativo, para altas taxas de conversão; e (ii) a reactividade dos diferentes isocianatos segue uma tendência que pode ser relacionada com a influência de impedimentos estereoquímicos e com factores electrónicos ligados às estruturas específicas dos diferentes tipos de isocianatos. Não se tendo detectado anomalias no estudo prévio da cinética de condensação, o nosso trabalho prosseguiu para a síntese e caracterização duma nova família de

polímeros, baseados na reacção da suberina com os diferentes isocianatos. Concluiu-se deste estudo que: (i) a condensação da suberina com o monoisocianato deu origem a um produto com características semelhantes à suberina; (ii) a condensação da suberina com os diisocianato deu origem a produtos solúveis (polímeros lineares e ramificados) e a produtos insolúveis ou reticulados; (iii) as características térmicas dos produtos obtidos pela condensação com os diisocianatos dependem grandemente da razão $[NCO]/[OH]$ e do diisocianato usado, podendo a temperatura de transição vítrea dos poliuretanos ser modelada pelo uso adequado de um determinado isocianato tendo em vista a aplicação pretendida.

A síntese e caracterização destes uretanos e poliuretanos provou que a suberina tem aplicabilidade no contexto do seu uso como polioliol na formação de poliuretanos, abrindo caminho na preparação duma nova família de materiais poliméricos, baseados na suberina proveniente dos excedentes industriais de um produto renovável que, usualmente, se destroi na queima, não sendo rentabilizado o seu aproveitamento.

2. Os vários comportamentos específicos obtidos no nosso trabalho de caracterização da suberina extraída, tais como a existência de uma fracção de alto peso molecular, uma fracção microcristalina, uma alta energia de superfície com um alto termo dispersivo e um carácter ácido, bem como o comportamento plástico-tixotrópico forte, constituíram um incentivo estimulante para a procura de aplicações no campo de aditivos capazes de introduzir melhorias em novas tintas de impressão. Observou-se que:

- a nível geral não se verificaram alterações significativas quando se adiciona a suberina a alguns componentes do veículo das tintas, com excepção da adição de 10% de suberina à resina alquídica, onde o efeito da adição da suberina aumenta a viscosidade para as temperaturas de 20, 30 e 40°C, diminuindo para o processo a 50°C, devido à elevada viscosidade e à presença dos microcristais na suberina.
- a tinta para offset sem solução de molhagem não sofreu alterações significativas por adição de 2% de suberina, enquanto a adição de 10% provocou um considerável aumento da viscosidade, sugerindo que a suberina destroi a “estruturação” existente na tinta, provavelmente por afinidade da suberina a algum dos componentes da tinta, tal como a resina presente ou o pigmento. Observa-se que o *tack* da tinta teve um aumento inicial, originado pela evaporação do solvente, e após alguns minutos, um decréscimo com o tempo, devido à própria siccatividade

da tinta. Após adição da suberina à tinta observou-se que o valor inicial não foi alterado significativamente e que o comportamento evolui para um máximo, com valores superiores de *tack* para tempos maiores, aumentando esta tendência com a percentagem de suberina adicionada. Este comportamento pode ser originado pelo facto da suberina provocar uma separação ou uma menor afinidade entre o diluente e os outros constituintes da tinta. Este efeito poderá revelar-se bastante importante na secagem da tinta após impressão, pois ao diminuir a referida afinidade, o solvente poderá ser mais facilmente evaporado, sendo a secagem desta forma mais rápida.

- a adição de 2% de suberina a uma tinta vegetal provocou um aumento da velocidade de corte relativamente à tinta isolada. No entanto, a adição de 10% mostrou um efeito contrário, diminuindo a velocidade de corte para a mesma tensão aplicada e introduzindo uma tensão mínima, σ_s . Este comportamento pode ser devido: (i) à presença dos microcristais da suberina e/ou as altas viscosidades; (ii) ao meio polar proveniente da presença dos óleos vegetais que aumenta a compatibilidade da tinta relativamente à suberina; (iii) às interações suberina/pigmento que afectam de forma significativa a estrutura original da tinta. Para esta tinta vegetal observou-se que os valores de *tack* são estáveis ao longo do tempo, diminuindo os valores com o aumento da percentagem de suberina. Estes resultados indicam que a suberina poderá ser um aditivo interessante a aplicar em tintas para jornais, onde a secagem é efectuada por penetração do solvente da tinta no papel, pois a suberina ao diminuir o *tack* da tinta, diminui a possibilidade de arrastamento das fibras do papel e poderá melhorar a secagem por penetração do solvente.

O estudo da aplicação da suberina em tintas de impressão mostrou que este componente da cortiça é um aditivo com interesse para tintas offset sem solução de molhagem ou tintas vegetais, abrindo perspectivas na inclusão da suberina na formulação de novas tintas de impressão.

Com este trabalho, vários domínios relacionados com a cortiça foram abordados, avançando-se com o conhecimento fundamental deste material, abrindo-se novas perspectivas no seu fraccionamento bem como na aplicação da suberina como forma de valorização dos excedentes industriais. Existem diversas áreas que poderão vir a ser exploradas numa investigação futura, entre as quais se destacam:

- Estudos de aplicação da suberina como monómero em reacções de policondensação com ácidos carboxílicos, na formação de novas famílias de poliésteres e poliéteres tendo em vista posteriores aplicações tecnológicas.
- Estudos detalhados de caracterização das fracções extraídas pelo processo organosolv usando o etanol/água como solvente e o NaOH como catalisador, com o objectivo de obter novas indicações sobre a organização morfológica dos diferentes componentes na parede celular da cortiça.
- Continuar os estudos de aplicação da suberina como aditivo em tintas de impressão offset tais como nas denominadas tintas líquidas.
- Estudar outros possíveis domínios de aplicação da suberina ou seus derivados, tais como agentes modificadores de superfície como por exemplo na lubrificação de superfícies.

ANEXOS

PARTE EXPERIMENTAL

A.1- Suberina

A.1.1- Extracção por metanólise alcalina usando metóxido de sódio

O processo de extracção por metanólise alcalina usando o metóxido de sódio, desenvolvido por Pereira e outros em 1981 [1-2], tem sido frequentemente referido na literatura e foi por nós utilizado como método de referência. Neste método amostras de 2 g de cortiça, sem extractáveis, foram refluxadas em 250 ml duma solução 3% de metóxido de sódio em metanol, durante 3 horas. Após filtração, o resíduo foi novamente refluxado com 250 ml de metanol, durante 15 minutos. Filtrou-se e juntaram-se as duas fracções. Acidificou-se a pH 5-6 com H₂SO₄ 2M e levou-se à secura num evaporador rotativo. O resíduo foi suspenso em 100 ml de água e extraído com três porções de 200 ml de clorofórmio previamente secas sobre sulfato de sódio. Evaporou-se à secura e determinou-se a percentagem gravimetricamente após secagem adequada sob vácuo durante vários dias de forma a não existir qualquer vestígio de solvente.

A.1.2- Metilação

Para a análise da suberina por GC e GC-MS os grupos COOH da suberina foram convertidos em ésteres metílicos usando diazometano [3].

Assim, uma amostra de suberina foi dissolvida em 5 ml de metanol e 15 ml de éter etílico destilado, e colocada num tubo reactor representado na figura 1. Colocou-se no tubo gerador 2.18 g de n-metil-n-nitroso-p-toluenosulfonamida e nos tubos laterais da montagem éter etílico. No erlenmeyer colocou-se ácido acético para destruir o diazometano que se pode-se libertar. Dissolveu-se 0.5 g de KOH em 10 ml de etanol e adicionou-se ao tubo gerador. Fechou-se imediatamente o tubo com uma tampa plástica e colocou-se sob corrente de N₂ até se observar a persistência da cor amarela nos outros dois tubos. Desligou-se então a corrente de N₂ e destruiu-se o excedente de diazometano no tubo gerador com ácido acético. A amostra ficou a metilar durante 1h.

Terminada a metilação evaporou-se o excesso de diazometano e de solvente com corrente de azoto e seguidamente levou-se a solução quase até à secura num evaporador rotativo. A amostra metilada foi recolhida num tubo de soviril, pronta para ser sililada.

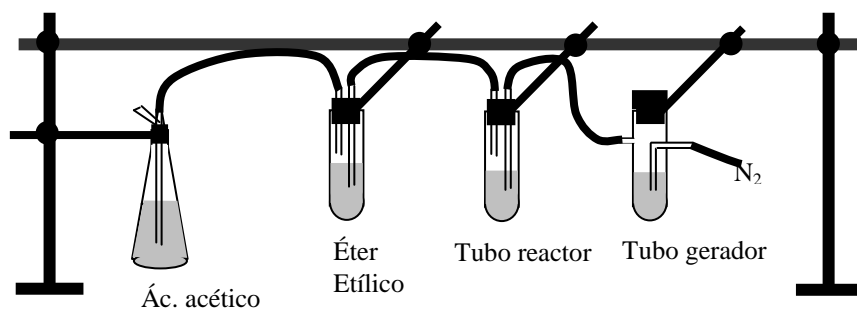


Figura 1- Esquema representativo da montagem efectuada para a metilação com diazometano.

A.1.3- Sililação

Os grupos OH existentes na suberina foram sililados como descrito por Eglinton [3]. Assim, à amostra, anteriormente metilada, foi adicionado 250 μl de piridina, 50 μl de bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida e 200 μl de trimetilclorosilano. Deixou-se durante 30 minutos em banho de óleo a 80°C, após os quais a amostra foi analisada por GC-MS.

A.2- Lenhina

A.2.1- Método de Klason

O método de Klason [4] baseia-se no tratamento do material com ácido sulfúrico onde se procede à hidrólise dos polissacarídeos (que ficam em solução), sendo a lenhina recuperada como resíduo insolúvel. Assim, após eliminação da suberina, pelo processo descrito anteriormente, a 1g de cortiça foi adicionado lentamente 15 ml de H_2SO_4 72% e a mistura foi deixada duas horas à temperatura de 18 a 20°C com agitação frequente. Diluiu-se com 560 ml de água e deixou-se refluxar durante quatro horas. Filtrou-se e lavou-se até ficar livre de ácido. Após secagem a 105°C determinou-se gravimetricamente a lenhina insolúvel de Klason.

A.2.2- Extração com dioxano

A extração com dioxano foi efectuada de acordo com o descrito por Browning [4]. A cortiça sem extractáveis foi refluxada durante uma hora numa mistura dioxano/água (9/1, v/v) com HCl 0,2M.

Após filtração e concentração, a lenhina foi precipitada em éter etílico, seca sob vácuo e purificada por diluição numa mistura 1,2-dicloroetano/etanol (2/1, v/v), seguida de precipitação em éter etílico. A lenhina purificada foi centrifugada, lavada com éter etílico e seca sob vácuo.

A.2.3- Método de Björkman

Por este método [5] 3g de cortiça sem extractáveis foram colocadas em agitação num moinho de bolas com tolueno durante 72 horas. O tolueno foi removido por centrifugação e o resíduo extraído com dioxano/H₂O (94/4, v/v) durante 24 horas. O extracto foi centrifugado e lavado com a mistura, e novamente extraído durante 24 horas. Repetiu-se o processo de extracção. Os extractos foram juntos e o solvente evaporado. A lenhina foi quantificada por pesagem do resíduo extraído, após secagem adequada.

A.2.4- Oxidação por nitrobenzeno

A oxidação alcalina, por nitrobenzeno, da lenhina e da cortiça foi realizada num reactor de aço de 20 ml durante 2,5 horas a 170°C. As soluções obtidas foram extraídas com éter etílico e a fase orgânica foi desprezada. A fase aquosa foi acidificada a pH de 1-2 com HCl aquoso e os componentes aromáticos, provenientes da oxidação da lenhina, foram recuperados por extracção com éter etílico. Após a eliminação do solvente, por evaporação em vácuo, o sólido residual foi dissolvido numa mistura acetonitrilo/água 1/2 (v/v). A solução foi filtrada através de um filtro MILLIPORE de 45µm e analisada por HPLC (Anexo B.7).

A.2.5- Oxidação por permanganato

As oxidações da lenhina por permanganato foram efectuadas com base no processo descrito por Gellerstedt em 1992 [6]. Esta análise consistiu em quatro etapas: 1) alquilação; 2) oxidação com MnO₄⁻/IO₄; oxidação com H₂O₂; 4) metilação com diazometano.

1. A amostra contendo entre 10 e 100 mg de lenhina foi colocada num balão de três tubuladuras e adicionou-se, sob agitação constante e corrente de azoto, 3.5 ml de metanol, 3.5 ml de 1,2-

dimetoxietano e 3 ml de água destilada. Após a solubilização da amostra adicionou-se 2 ml de dimetilsulfato e manteve-se o pH da mistura a 7.5-12 por adição gota-a-gota de KOH a 15%. A metilação foi terminada quando o pH da mistura se manteve constante. Adicionou-se H_3PO_4 0.5M até pH 3 e passado 30 minutos adicionou-se novamente KOH a 15% até pH 6.5. Transferiu-se a mistura para um balão de fundo redondo e evaporou-se até à secura lavando-se três vezes com 40 ml de uma mistura 3/1 (v/v) de álcool t-butílico/água.

2. Após a alquilação o resíduo seco foi dissolvido em 40 ml de álcool t-butílico e colocado em banho de óleo a 85°C. Adicionou-se por ordem os seguintes reagentes: 40 ml de NaOH 0.5M, 100 ml de NaIO_4 0.06M e 20 ml de KMnO_4 0.03M, deixando-se reagir durante 6h. A cor purpura da mistura foi mantida por adição de 125 mg de KMnO_4 e 1.28 g de NaIO_3 . A reação foi terminada adicionando-se 10 ml de etanol. Após arrefecimento filtrou-se num cadinho G4, com uma camada de 5 mm de sílica gel fina previamente lavada com água. O resíduo foi lavado com um pouco de NaHCO_3 a 1% e o filtrado foi posteriormente extraído com 50 ml de éter etílico destilado sobre NaOH. Extraíu-se novamente com 14 ml NaHCO_3 a 1% e a fase aquosa resultante foi adicionada ao filtrado anterior. A solução aquosa foi lavada com 50 ml de éter etílico destilado e o seu pH corrigido a 6.5 com H_2SO_4 9M. Procedeu-se à evaporação até um volume de cerca de 100 ml.

3. A amostra obtida foi colocada num banho de óleo a 50°C e adicionou-se 0.25 ml de DTPA a 0.3%, 20 ml duma mistura álcool t-butílico/ H_2O (1/1, v/v), 0.9 g de Na_2CO_3 anidro e 5 ml de H_2O_2 a 30%. Deixou-se reagir durante 10 minutos e terminou-se a reação com a adição de 100 mg de MnO_2 . Deixou-se em repouso durante 2h para destruir todo o H_2O_2 e filtrou-se por um cadinho G4. Lavou-se o resíduo com água destilada e acidificou-se a solução até pH 2 com H_2SO_4 9M. Após extração com 100 ml de uma mistura 70/30 (v/v) de diclorometano/acetona (três vezes), secou-se a fase orgânica com Na_2SO_4 . Filtrou-se a solução em cadinho G2 e evaporou-se até secura.

4. O resíduo obtido foi metilado como descrito em A.1.2, deixando a amostra a metilar durante no mínimo 5h.

Os produtos metilados provenientes da oxidação foram identificados por GC-MS (Anexo B.3). Nos estudos quantitativos utilizou-se o éster do ácido piromelítico como padrão interno, preparado da seguinte forma: pesou-se cerca de 10.9 mg de ácido piromelítico e metilou-se seguindo o procedimento descrito em A.1.2, dissolveu-se em 8 ml de diclorometano, e a solução (1.575 mg/ml) foi colocada num tubo soviril e armazenada no frigorífico a 4°C sendo as perdas de solvente controladas por pesagens entre utilizações.

A.3- Polissacarídeos

Os polissacarídeos foram determinados como acetatos de alditol e ácidos urónicos [7-8] resultantes da hidrólise total da cortiça sem suberina. Os acetatos de alditol provenientes dos açúcares neutros foram determinados por Cromatografia de Gás -GC (adaptação do método de Blakeney e outros [7]). A 3-5µg de amostra foram adicionados 200 µl de H₂SO₄ a 72% e deixou-se reagir durante 3 horas. Adicionou-se 2.2 ml de água e deixou-se incubar a 100°C durante 2.5 horas. Após 1 hora retirou-se 0.5 ml para a determinação dos ácidos urónicos (descrito seguidamente). Arrefeceram-se as amostras, decorridas as 2.5 horas, e adicionou-se 200 µl de 2-desoxiglucose (padrão interno). A 1 ml de hidrolisado adicionou-se 0.2 ml de NH₃ 25% (para neutralizar o ácido) e 0.1 ml de NaBH₄ 15% em NH₃ 3M (para reduzir os açúcares a alditóis). Incubou-se durante 1 hora a 30°C. De seguida foi arrefecido em banho de gelo e o excesso de NaBH₄ foi eliminado com ácido acético. A 0.3 ml de solução adicionou-se 3 ml de anidrido acético e 0.45 ml de 1-metilimidazole, deixando-se reagir durante 30 minutos a 30°C. O anidrido acético em excesso foi destruído com a adição de 4.5 ml de água destilada, sendo os acetatos de alditol extraídos com 3 ml de diclorometano. Após agitação e centrifugação a fase aquosa foi aspirada. Adicionou-se mais 2 ml de diclorometano e lavou-se 3 vezes com 3 ml de água (para remoção do 1-metilimidazole). Removeu-se a camada superior para um tubo limpo e secou-se sob corrente de azoto a 30°C. Adicionou-se 1 ml de acetona (para eliminar a água) e repetiu-se o processo de evaporação. A amostra final foi dissolvida em diclorometano e analisada por GC (Anexo B.3).

Os ácidos urónicos foram determinados a partir da alíquota de hidrolisado (0.5 ml) diluída 4 vezes e centrifugada (para retirar possíveis matérias suspensas). Transferiu-se 0.5 ml para três tubos e adicionou-se 3 ml de 50 mM de ácido bórico em H₂SO₄ concentrado. Agitou-se e aqueceu-se a 100°C durante 10 minutos. Adicionou-se 100 µl de 3-fenilfenol e deixou-se repousar no escuro durante 30 minutos. Leu-se a observação a 520 nm num aparelho UV/Vis. A análise quantitativa foi efectuada através duma curva de calibração com padrões de ácido galacturónico.

B- ANÁLISES ESTRUTURAIS

B.1- Espectrometria de RMN de ^{13}C e de ^1H

Os espectros de RMN de líquidos foram efectuados num espectrómetro Bruker AMX-300 a 75.4 MHz à temperatura ambiente. Os solventes foram o clorofórmio e o diclorometano deuterados. Os desvios químicos são dados em ppm relativamente ao tetrametilsilano (TMS).

Os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido foram efectuados com uma frequência de ressonância de 100.6 MHz num espectrómetro Bruker MSL-400, com uma rotação entre 5.9 e 12kHz. Os espectros de CP-MAS foram gravados com ciclos de 3s entre *scans*, impulsos de 90° e tempos de contacto ^{13}C - ^1H de 1 a 11ms. O estudo por HPDEC foi efectuado com impulsos de 45° e de 1-100s entre *scans*. Nas experiências de CPDP foram usados desfasamentos de 50 a 90 μs entre *scans*.

B.2- Espectroscopia de FTIR

Os espectros de FTIR foram obtidos num aparelho Perkin-Elmer PARAGON 1000 com transformada de Fourier. No estudo de sólidos, os espectros foram efectuados com cerca de 500 mg de KBr para 1.5 mg de amostra. Na caracterização da suberina e de fluidos foram usadas duas faces de NaCl, entre as quais foi colocada a amostra. Para o estudo cinético, na síntese de uretanos e poliuretanos, foi utilizado o dispositivo apresentado na figura 2, que permite seguir a reacção *in situ*.

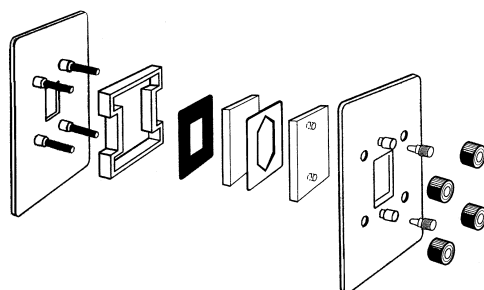


Figura 2- Dispositivo usado para o estudo cinético das reacções.

O dispositivo é constituído por uma célula de líquido fixa, formada por duas janelas de NaCl, contendo um espaçador de teflon com 20 µm de espessura. A mistura foi introduzida com a ajuda de uma seringa de forma a todo o ar ser expulso. Os orifícios foram imediatamente fechados com juntas de teflon não permitindo trocas com o meio exterior. O dispositivo foi colocado no espectrómetro e a reacção seguida em função do tempo.

B.3- Cromatografia de gás-espectrometria de massa (GC-MS)

As amostras de **suberina** foram previamente metiladas (Anexo A.1.2) e sililadas (Anexo A.1.3). As análises foram feitas usando um cromatografo de gás HEWLETT PACKARD, equipado com um detector HEWLETT PACKARD MSD II, com uma coluna capilar de sílica fundida J&W DB-1 (30 m de comprimento, 0.32 mm de diâmetro interno e 25 µm de espessura de filme). A corrente de hélio foi de 35 cm/s com uma razão de "split" de 1:100. O programa de temperaturas usado foi: i) temperatura inicial de 150°C; ii) razão de aquecimento de 4°C por minuto; iii) temperatura final de 285°C; iv) temperatura do injector de 290°C; v) temperatura do detector de 290°C.

A identificação dos componentes foi feita por comparação do seu espectro de massa com a biblioteca do aparelho, por análise dos seus fragmentos e baseando-nos em publicações prévias [3, 9-23]. Na quantificação dos componentes foi usado o colesterol como padrão interno. Para o cálculo do factor resposta usou-se o ácido linoleico, o ácido oleico, o ácido 16-hidroxihexadecanoico, o metil linoleato e o n-tetracosano, obtendo-se um valor médio de resposta de 2.2 em relação ao colesterol. Estes compostos foram metilidos e sililados de forma idêntica à suberina.

Os produtos provenientes da oxidação por permanganato da **lenhina** (Anexo A.2.5) foram metilados (Anexo A.1.2) e identificados por GC-MS. O cromatografo foi equipado com uma coluna DB-5 e operou-se a 150-260°C, com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. O injector e detector FID foram regulados a 220°C e 270°C, respectivamente. Foi usado como padrão interno o ácido piromelítico metilado.

Na análise dos **polissacarídeos** a amostra de cortiça após tratamento (Anexo A.3) foi dissolvida em diclorometano e analisada por GC, usando um cromatógrafo HP 5890 equipado com uma coluna capilar Chrompack OV-225, nas seguintes condições: i) temperatura inicial: 180°C (5 min); ii) razão de aquecimento: 0.5°C/min; iii) temperatura final: 200°C; iv) temperatura do injector: 220°C; v) temperatura do FID: 225°C.

B.4- Espectrometria de massa com ionização química (MS-CI)

Nesta técnica a amostra reveste directamente um filamento tipo serpentina de tungsténio, rénio, platina, ou platina - íridio [14], aquecido electricamente. O filamento da amostra é introduzido numa fonte convencional de CI e aquecido a temperaturas de 500-1000°C. A estas altas temperaturas e com uma razão de aquecimento elevada, a evaporação é favorecida sobre a decomposição. O uso de uma fonte de CI com gases reagentes, tais como o metano ou amónia, resulta na produção de iões moleculares.

O espectro de massa por ionização química (MS-CI) da suberina foi obtido num espectrómetro NERMAG R1010C usando a amónia como gás.

B.5- Osmometria por pressão de vapor (VPO)

Este método baseia-se na medida de diferenças de temperatura (ΔT) entre duas gotas (uma do solvente e outra da solução contendo a amostra, de concentração conhecida) que se relaciona com a massa molecular média aritmética da seguinte forma [24]:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta R}{C} \right) = \frac{K}{\overline{M}_n}$$

sendo ΔR o valor lido pelo aparelho (variação da resistência que é directamente proporcional a ΔT), C a concentração conhecida (em g/l) e K uma constante que depende do aparelho, do solvente utilizado e da temperatura (uma temperatura diferente requer nova calibração).

A massa molecular média (\overline{M}_n), foi determinada num Osmómetro KNAUER, usando o benzil como padrão primário e o ácido oleico como padrão secundário, para a calibração. As soluções de suberina com concentrações de C , $2/3C$, $C/2$ e $C/3$, sendo C de 100 g/l, foram feitas em diferentes solventes.

B.6- Cromatografia por exclusão de tamanho (GPC)

A cromatografia por exclusão de tamanho permite a separação dos componentes da amostra em função da massa molecular. A calibração, normalmente efectuada por padrões de poliestireno, permite calcular: i) a ordem de grandeza das massas moleculares (\overline{M}_n e \overline{M}_w), que serão dadas em equivalente de poliestireno; ii) o índice de heterogeneidade- I_p ($I_p = \overline{M}_w/\overline{M}_n$) [25].

As massas moleculares médias, aritmética (\overline{Mn}) e ponderal (\overline{Mw}), da suberina foram determinadas num aparelho WATERS 150 CV, a 30°C, com três colunas STYRAGEL usando um refractómetro diferencial como detector. O tetrahydrofurano foi usado como eluente com um fluxo de 0.3 ml/min. A curva de calibração das massas moleculares foi efectuada a partir de padrões de poliestireno de baixo índice de heterogeneidade

B.7- Cromatografia líquida de alta pressão (HPLC)

A lenhina após oxidação por nitrobenzeno (Anexo A.2.4) foi analisada por HPLC usando uma coluna C18 de fase inversa e um detector UV regulado a 280 nm. O eluente foi composto por uma mistura de água com 1% de ácido acético (A) e metanol/acetonitrilo 7/3 (B) variando a composição como se segue: 0-20 min, 80% A + 20% B (0,7 ml/min); 22-37 min, 80-65% A + 20-35% B (0,7-1,2 ml/min); 37-41 min, 65-80 % A + 35-20% B (1-2-0.7 ml/min).

C- ANÁLISES POR TGA e DSC

As análises termogravimétricas (TGA) e as análises por calorimetria diferencial (DSC) foram efectuadas num aparelho SETARAM DSC 92. As amostras foram colocadas em cápsulas fechadas e as análises efectuadas em atmosfera de azoto. As amostras para DSC tinham cerca de 10 mg e para TGA cerca de 20 mg. As amostras de DSC foram efectuadas com diferentes razões de aquecimento e arrefecimento compreendidas entre 2 e 20°C/minuto. O arrefecimento brusco das amostras foi efectuado em azoto líquido.

Nos estudos por DSC é usado frequentemente a temperatura “*onset*” como valor do ponto de fusão. A temperatura “*onset*” é a abcissa do ponto de intersecção entre a tangente à curva decrescente do pico de fusão e a linha base escolhida para a integração do pico. No entanto, este valor encontra-se muitas vezes afastado do ponto de fusão convencional, por isso, nos estudos por nós realizado será utilizado o máximo do pico de fusão.

As temperaturas de transição vítrea, T_g , apresentadas no trabalho serão do tipo T3 (figura 3).

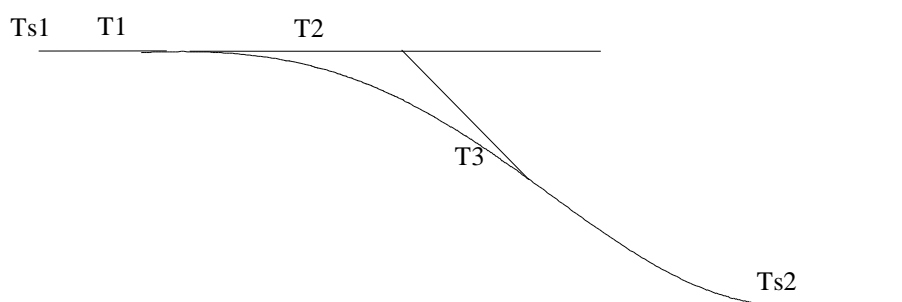


Figura 3- Curva representativa de uma transição vítrea.

Ts1 e Ts2: temperatura antes e após a transição, escolhidas pelo operador na parte linear. T1: valor correspondente a uma variação de 2% em relação às tangentes Ts1 e Ts2. T3: valor correspondente a uma variação de 50% do sinal relativamente as tangentes Ts. T2: intersecção das tangentes T3 e Ts.

D- ANÁLISES POR MICROSCOPIA ÓPTICA

As observações ao microscópio foram realizadas num microscópio OLYMPUS DH2 equipado com uma placa que permitiu o aquecimento e arrefecimento da amostra com um controlo de temperatura de $\pm 0.3^\circ\text{C}$ (figura 4 e 5).

Para os estudos cinéticos o sistema ocular do microscópio foi substituído por uma câmara de filmar ligada a um registador possibilitando a observação das alterações e respectiva quantificação relativa da matéria birefractante (pela quantidade de luz recebida pela câmara) em função do tempo e da temperatura. As razões de aquecimento foram variadas entre 2 e $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

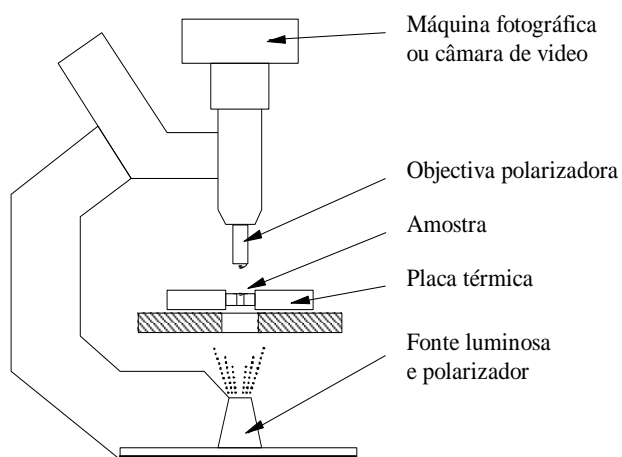


Figura 4- Esquema representativo do microscópio óptico usado.

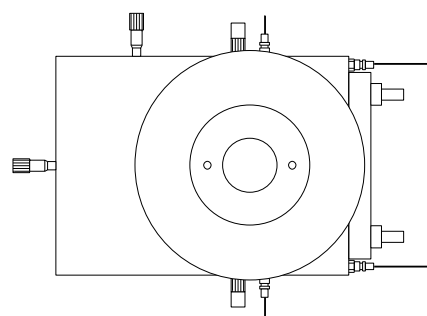


Figura 5- Esquema representativo da placa usada no microscópio para os estudos térmicos das amostras.

E- ANÁLISES DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE

E.1- Ângulos de contacto estáticos (CA)

A energia de superfície representa o mínimo de energia que uma molécula necessita para se manter à superfície dum material [26]. Esta energia pode ser devida às interacções intermoleculares de Van der Waals, interacções ácido/base e ligações de hidrogénio. As interacções de Van der Waals agrupam: i) interacções dispersivas (ou de London) que são interacções de longa distância de dipolos instantâneos e induzidos que existem em todas as moléculas (polares ou não polares); ii) interacções dipolo-dipolo induzido (ou de Debye) que aparecem entre moléculas polares que induzem dipolos sobre moléculas não polares; iii) interacções dipolo-dipolo (ou de Keeson) que surgem entre moléculas polares provenientes de dipolos permanentes. As interacções ácido/base são interacções do tipo dador-receptor segundo Lewis. As ligações de hidrogénio podem ser consideradas um caso particular das ligações ácido/base correspondente às ligações dos átomos de hidrogénio a grupos de átomos mais electronegativos.

A energia de superfície ou tensão superficial, γ , pode ser expressa pelas interacções de natureza polar (interacções de Debye, Keeson e ácido/base), γ^P , e pelas interacções dispersivas (interacções de London), γ^D :

$$\gamma = \gamma^P + \gamma^D$$

Quando uma gota de líquido é deposita sobre a superfície dum sólido (figura 6) estabelece-se um equilíbrio descrito pela equação de Young:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV}$$

onde γ_{SV} é a energia de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido, γ_{SL} é a energia interfacial entre o sólido e o líquido, γ_{LV} é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor e θ é o ângulo de contacto.

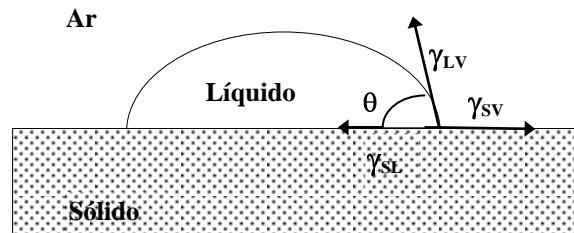


Figura 6- Representação esquemática da relação de Young.

Para aplicação da equação de Young a superfície deve ser: lisa (sem porosidade ou rugosidade); homogénea; limpa; indeformável (módulo de Young elevado); insolúvel nos solventes utilizados como padrões. Estas condições são raramente reunidas, o que complica o estudo das energias de superfície usando este método. Por este motivo a energia de superfície não pode ser determinada directamente, recorrendo-se a métodos indirectos.

A partir das medidas dos ângulos de contacto calcula-se a energia de superfície usando diferentes métodos de cálculo.

Métodos de cálculo da energia de superfície [26]:

Zisman

Este método de cálculo é definido como a tensão superficial crítica, γ_c , a partir da qual todos os líquidos molham completamente o sólido, ($\theta = 0$).

Este modelo puramente empírico dá bons resultados, nos casos de sólidos puramente dispersivos. No caso de superfícies com certa polaridade a função definida por $\cos \theta$ vs γ_s não é necessariamente um linha recta, originando erros de cálculo no γ_c ($\cos \theta = 1$).

Fowkes

O método de Fowkes baseia-se na aditividade das interacções moleculares na interface sólido/líquido. O trabalho de adesão é decomposto numa componente dispersiva e numa componente não-dispersiva:

$$W_a = W_a^D + W_a^{nD}$$

A componente dispersiva do trabalho de adesão, W_a^D , pode ser expressa como uma média geométrica envolvendo a contribuição dispersiva da energia de superfície do material e a tensão superficial dos padrões:

$$W_a^D = \gamma_L (1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^D \gamma_L^D})$$

O parâmetro de interacção não-dispersiva de Fowkes, I_{sL} , reflecte a contribuição da energia de adesão não-dispersiva e pode ser calculado pela expressão:

$$I_{sL} = W_a - W_a^D = \gamma_{H_2O} (1 + \cos\theta) - 2(\sqrt{\gamma_s^D \gamma_L^D})$$

Owens-Wendt

O método de Owens-Wendt é uma extensão do método de Fowkes para a componente não-dispersiva (polar) da energia de adesão.

A tensão superficial é decomposta, numa componente dispersiva e numa componente polar:

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P$$

Assume-se que a componente polar do trabalho de adesão é a média geométrica das componentes polares intrínsecas dos materiais em contacto:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^D \gamma_L^D}) + 2(\sqrt{\gamma_s^P \gamma_L^P})$$

Este método é usado para comparação do γ_s^D e γ_s^P de diferentes materiais poliméricos.

Van Oss

Os métodos previamente descritos não diferenciam entre interacções polares e ácido/base, no entanto, o modelo de Van Oss permite o estudo das interacções ácido/base na interface sólido/líquido, pela equação:

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}$$

onde γ_s^{LW} é a componente não-polar ou contribuição de Van der Waals. Esta variável tem em conta não só as interacções dispersivas de London, mas também as interacções dipolo/dipolo e dipolo/dipolo induzido. γ_s^{AB} é a contribuição ácido/base da energia de superfície. A energia de adesão é expressa por Van Oss como:

$$\begin{aligned} W_a &= \gamma_L (1 + \cos\theta) = W_a^{LW} + W_a^{AB} = \\ &= 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}}) + 2(\sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}) + 2(\sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}) \end{aligned}$$

Parte experimental:

As medidas de ângulos de contacto foram feitas com um goniómetro, representado na figura 7, equipado com um sistema de vídeo, com uma câmara rápida possibilitando adquirir até 200 imagens por segundo [27].

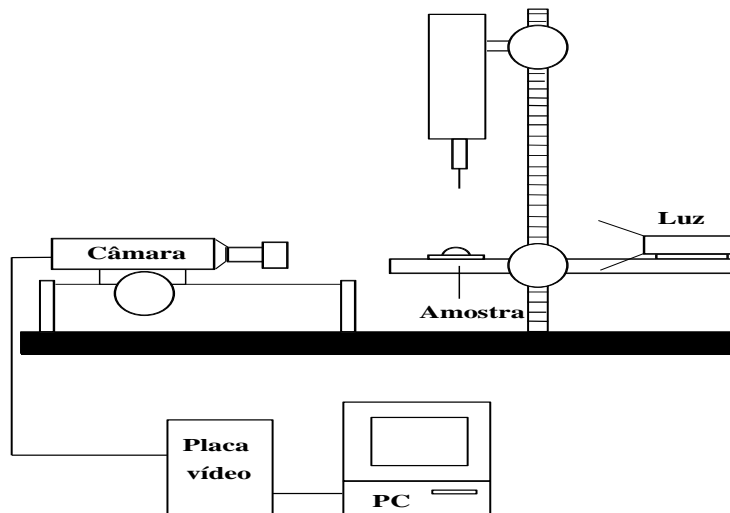


Figura 7- Esquema da montagem que permitiu a aquisição de dados pelo goniómetro.

Os resultados recolhidos são tratados com um software de análise de imagem. A reprodutibilidade dos valores foi de $\pm 1^\circ$. O cálculo dos ângulos de contacto, θ , faz-se a partir das dimensões da gota, depositada sobre o material, considerando-se esta como meia gota esférica:

$$\tan(\theta/2) = 2h/D$$

onde h é a altura da gota e D a largura da sua base.

Gotas de vários líquidos, nomeadamente, α -bromonaftaleno, água, diiodometano e formamida, foram depositadas sobre a camada de suberina de forma a adquirir os valores dos ângulos de contacto relativos às substâncias polares, não-polares, ácidas ou básicas. A tabela 1 mostra as propriedades específicas desses líquidos, nomeadamente a sua tensão de superfície, γ_L , e a correspondente tensão dispersiva, γ_L^D .

Tabela 1- Propriedades específicas dos líquidos usados na medição dos ângulos de contacto.

Líquido	γ_L	γ_L^D
água	72.8	21.1
diiodometano	50.8	48.5
formamida	58.0	37.6
α -bromonaftaleno	44.6	44.6

Cada gota foi lentamente gerada na ponta da agulha de uma micro-seringa e mantida a uma distância de cerca de 1 mm da suberina durante o aumento de volume, até que ela própria despegou-se devido ao seu peso. O volume das gotas foi entre 5 a 10 μl .

E.2- Método da lâmina de Wilhelmy

Nas análises efectuadas foi usado um tensiómetro "Dognon Abribat Wilhelmy Plate" com uma reprodutibilidade de $\pm 0.5 \text{ mNm}^{-1}$. As medidas são efectuadas com uma lâmina de platina, aquecida ao rubro antes de cada medição, e introduzida na superfície do líquido para o qual se pretende calcular a tensão superficial [26]. Quando retiramos a lâmina do líquido, o qual molhou totalmente a superfície imersa de platina ($\theta=0$), a força F exercida sobre a lâmina (causada pela tensão superficial do líquido) é medida por uma balança que se encontra ligada à lâmina (figura 8A) [26] no momento do despreendimento da interface líquido/ar (figura 8B).

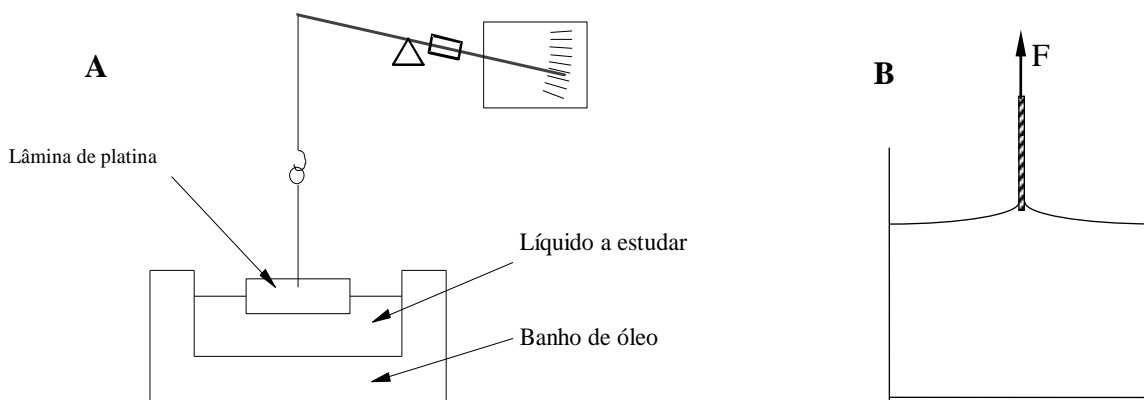


Figura 8- Esquema representativo do método de medida (A) e do princípio de medida da tensão superficial pela lâmina Wilhelmy (B).

Quando se dá o despreendimento da superfície, F é relacionada com a tensão superficial γ pela relação:

$$F = p \cdot \gamma$$

onde p é o perímetro da secção da lâmina.

A lâmina é colocada em contacto com a amostra contida num recipiente envolvido por um banho de óleo de silicone. Esta montagem permite efectuar medidas de tensão superficial para diferentes temperaturas.

E.3- Pressão máxima de bolhas

Este método permite-nos o cálculo da tensão superficial trabalhando em condições dinâmicas de formação de interfaces ar/líquido. Tem como princípio a medição da diferença de pressão entre dois tubos de diferentes raios onde passa um gás inerte (normalmente azoto) que se encontram mergulhados no líquido em estudo [26] (figura 9). De acordo com a equação de Young-Laplace, a tensão superficial do líquido é relacionada com a pressão e com o raio da bolha aquando da sua formação da seguinte forma:

$$P = P_0 + 2 \gamma/R$$

onde γ é a tensão superficial dinâmica, P a pressão observada no instante t , P_0 a contribuição hidrostática (pressão exercida pelo fluido à altura de imersão do capilar) e R o raio da bolha no instante t .

Nos nossos estudos usámos um aparelho SENSADYNE 6000, funcionando como mostra a figura 9. Os dois capilares de raio r_1 e r_2 , ligados a um sistema pneumático de regulação do fluxo de gás, encontram-se imersos no líquido a estudar a uma distância igual da superfície. Estes dois capilares permitem suprimir a influência da pressão hidrostática no processo. O fluxo de gás sobre o capilar de diâmetro menor é escolhido pelo utilizador de forma a aumentar ou diminuir a frequência das bolhas de gás, permitindo obter condições dinâmicas para as medidas a efectuar. Na prática ajustando convenientemente o fluxo nos dois capilares, a medida pode ser efectuada entre 0.1 a 3 segundos.

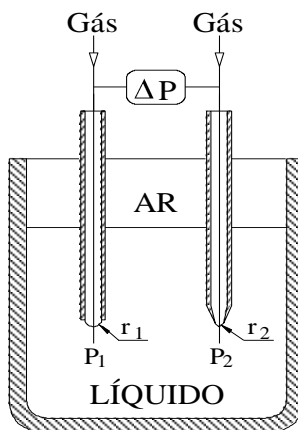


Figura 9- Esquema representativo do princípio de medida da γ_s pelo método da pressão máxima de bolhas.

A tensão de superfície da suberina líquida em função da temperatura foi estudada para temperaturas entre 57 e 86°C (temperaturas superiores à sua fusão). Para cada temperatura o tensiómetro foi recalibrado com H₂O e metanol. A frequência das bolhas (N_2) é de aproximadamente 1 Hz de forma a corresponder a condições semi-dinâmicas.

E.4- Cromatografia de gás inversa (IGC)

O princípio de IGC consiste em usar a técnica tradicional de GC, no entanto, em vez de analisarmos o gás introduzido na coluna, analisamos as propriedades superficiais da amostra, que é utilizada como suporte sólido, utilizando padrões gasosos com propriedades moleculares perfeitamente conhecidas [28-29]. Esta técnica permite a determinação da contribuição da componente dispersiva da energia de superfície de substâncias cuja morfologia não se adapte a medidas convencionais tais como de ângulos de contacto (pó, fibras e outros materiais inclusive líquidos viscosos que podem ser depositados sobre um suporte sólido). Duas contribuições tiveram de ser provadas negligenciáveis com as condições experimentais escolhidas, nomeadamente: (i) a grandeza da adsorção e (ii) difusão dos componentes do padrão para dentro do material. Isto é verificado se: i) os picos cromatográficos tanto para padrões polares como não-polares são afilados e simétricos; ii) os tempos de retenção dos padrões polares e não polares escolhidos, tal como o propano (o marcador), são reprodutíveis; iii) os tempos de retenção dos padrões repetidos no fim da experiência, i.e., após o uso de diferentes padrões, mantêm-se constante, excluindo contaminações permanentes da superfície.

As medidas foram efectuadas usando um cromatógrafo DELSI 121 DFL equipado com uma coluna pirex (28 cm x 4 mm) e um detector de ionização por chama (figura 10).

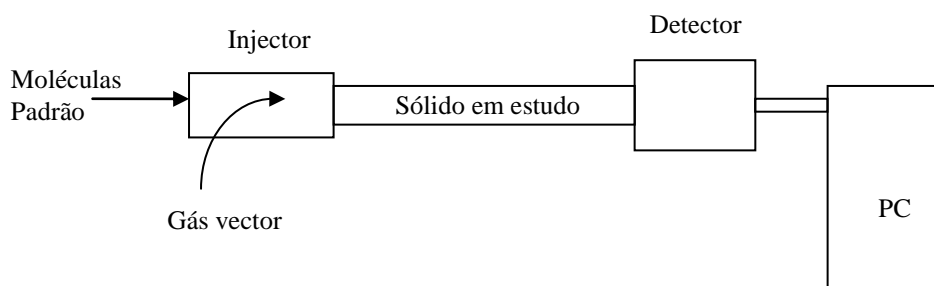


Figura 10- Esquema representativo do processo usado em IGC.

Esta técnica apresenta diversas vantagens como: i) a rugosidade da superfície e a porosidade do material não influenciam as medidas; ii) o material pode ser estudado sem ser necessário colocar o material sobre a forma plana, não sendo desta forma submetido a nenhuma degradação ou desgaste; iii) o material a ser estudado encontra-se, constantemente sobre atmosfera inerte (gás vector) não se dando contaminações do exterior; iv) facilmente se estabelece uma correlação entre a variação da componente dispersiva da energia da superfície e a temperatura ($d\gamma_s^D/dT$); v) são facilmente detectados fenómenos de contaminação permanentes, de difusão ou de adsorção.

Devido ao carácter de interacção a nível molecular a técnica de IGC origina valores mais elevados de energia de superfície que os calculados a partir dos ângulos de contacto. Por exemplo,

numa superfície de alta energia parcialmente contaminada por depósito de componentes com carácter dispersivo origina resultados distintos pelas duas técnicas, sendo os ângulos de contacto (medição macroscópica) mais afectados por essa contaminação.

A componente dispersiva da energia da superfície é obtida a partir dos resultados relativos à injeção duma série de padrões de n-alcenos. As propriedades ácido/base são estimadas usando o tetrahidrofurano (base), clorofórmio (ácido) e acetato de etilo (anfotérico) como moléculas padrão (tabela 2).

Tabela 2- Características dos padrões usados em IGC.

Padrão	a (Å ²)	γ_L^D	DN	AN	Características de Lewis
heptano	57	20.3			neutro
octano	62.8	21.3			
nonano	68.9	22.7			
THF	45	22.5	20.0	8.0	básico
clorofórmio	44	25	0.0	23.1	ácido
acetato de étilo	48	19.6	17.1	9.3	anfotérico

No estudo das propriedades de superfície da suberina usou-se aproximadamente 1g de suberina fundida adsorvida sobre um suporte inerte, chromosorb w sililado (60/80 mol). A coluna de vidro cheia foi condicionada durante a noite a 100°C numa atmosfera de nitrogénio seco.

No caso da cortiça, a coluna de vidro foi cheia com a cortiça em pó (granulometria inferior a 40 mesh) e condicionada durante a noite a 100°C numa atmosfera de nitrogénio seco.

O tratamento dos resultados, para obter a componente dispersiva da tensão da superfície do material sólido ou simplesmente tensão superficial dispersiva (γ_S^D), baseia-se nas equações termodinâmicas dos fenómenos que governam a cromatografia em fase gasosa convencional. O método de cálculo de γ_S^D e das propriedades ácido/base (K_A/K_B), partindo dos resultados de cromatografia de gás inversa (IGC), é descrito seguidamente de forma resumida [28-29].

Pelas injeções efectuadas obtém-se o tempo de retenção correspondente a cada padrão e para o marcador (normalmente metano ou propano). Estes tempos são inseridos na equação:

$$V_n = j.D.(t_r - t_0)$$

que permite o cálculo do volume de retenção, V_n , para cada padrão, onde t_r é o tempo de retenção do padrão injectado, t_0 a retenção do marcador, j o fluxo do gás vector e D o factor de correcção da compressibilidade do gás. A tensão dispersiva da superfície (γ_S^D) é dada pela expressão:

$$RT \ln V_n = 2N \left(\gamma_S^D \right)^{1/2} a \left(\gamma_L^D \right)^{1/2} + Cte$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, T a temperatura, V_n o volume de retenção, N o número de Avogadro, a a área de superfície das moléculas padrões e γ_L^D a tensão dispersiva da superfície dos padrões no estado líquido. Para obter os parâmetros ácido e básico da superfície (K_A e K_B respectivamente) e a energia livre específica (ΔG_{SP}), para a interacção entre o padrão polar e a superfície da cortiça, foi feita a representação de $RT \ln V_n$ vs $a(\gamma_L^D)^{1/2}$. Determinou-se ΔG_{SP} pela equação:

$$\Delta G_{SP} = RT \ln(V_n) - RT \ln(V_{n_{ref}})$$

onde V_n é o volume de retenção do padrão polar e $V_{n_{ref}}$ é o volume de retenção obtido pela linha dos n-alcenos para um valor correspondente de $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ para o padrão polar.

A entalpia específica (ΔH_{SP}) foi calculada usando a equação:

$$\frac{\Delta G_{SP}}{T} = \frac{\Delta H_{SP}}{T} - \Delta S_{SP}$$

Os valores de ΔH_{SP} obtidos pela representação de $\Delta G_{SP}/T$ vs $1/T$ para cada padrão são substituídos na equação:

$$\frac{\Delta H_{SP}}{AN} = K_A \frac{DN}{AN} + K_B$$

onde DN e AN são, respectivamente, os denominados números de aceitador e dador de Gutmann [30] para os padrões polares. K_A e K_B são obtidos pela representação de $\Delta H_{SP}/AN$ vs DN/AN como o declive e a intercepção na origem, respectivamente.

F- ANÁLISES REOLÓGICAS

F.1- Reologia

Com a finalidade de estudar as propriedades reológicas tais como a viscosidade e a tixotropia utilizou-se um reómetro rotativo de cone e prato [31] (figura 12) CARRI-MED 500.

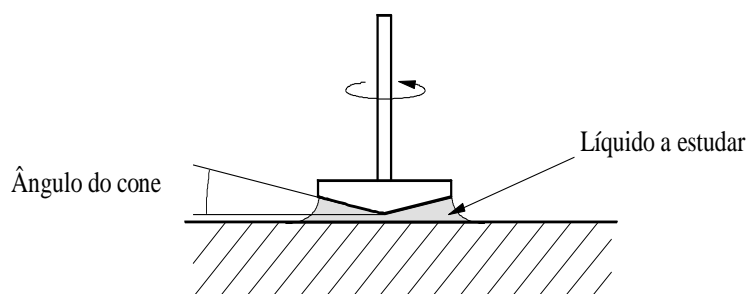


Figura 11- Esquema representativo do princípio do reômetro.

A partir deste instrumento pode determinar-se a dependência das propriedades reológicas com a temperatura num grande domínio de velocidades. O funcionamento do reômetro baseia-se na colocação do material em estudo sobre a placa metálica reguladora da temperatura, o plano desce e dependendo do protocolo utilizado assim é aplicada uma tensão originando uma velocidade de corte no cone (figura 11). Para cada série de medidas utilizou-se o mesmo protocolo que definia a temperatura, a tensão máxima a atingir, o tempo após a qual é atingida, duração dessa tensão máxima e o tempo até retornar à tensão zero.

A tensão σ aplicada ao fluido é dada por:
$$\sigma = \frac{3C}{2\pi a^3}$$

onde C é o binário aplicado e a o raio do cone utilizado.

A velocidade de corte medida é dada por:
$$\gamma = \frac{\Omega}{\theta_0}$$

onde Ω é a velocidade angular e θ_0 o ângulo do cone.

F.2- Viscoelasticidade

As propriedades viscoelásticas foram medidas à temperatura ambiente usando um viscoanalisador METRAVIB. Este aparelho permite determinar as características viscoelásticas em materiais poliméricos em fase sólida, pastosa ou líquida.

O princípio destas medidas baseia-se em oscilações mecânicas que transmitem uma deformação sinusoidal de baixa amplitude à amostra. Um sensor capta o valor da força transmitida pela amostra e o desfasamento entre a força aplicada e a deformação, o que permite calcular o módulo elástico e viscoso (figura 12).

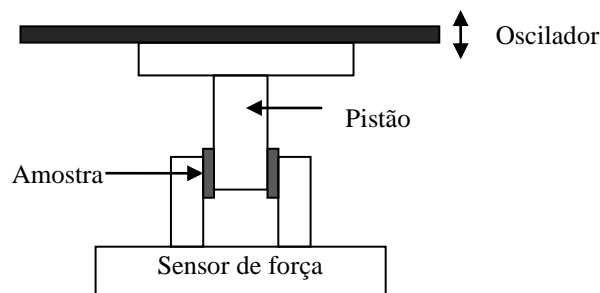


Figura 12- Esquema representativo do princípio de medida da viscoelasticidade no viscoanalizador METRAVIB.

Quando um material viscoelástico for sujeito a uma tensão sinusoidal a resposta será uma deformação sinusoidal da mesma frequência mas desfasada de um ângulo δ :

$$\delta = \delta_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$$

A tensão $\sigma(t)$ possui duas componentes, uma oscilando em fase com a deformação ($\alpha \sin \omega t$) e outra desfasada de $\pi/2$ ($\cos \omega t$):

$$\sigma(t) = \epsilon_0 G' \sin \omega t + \epsilon_0 G'' \cos \omega t$$

com:

$$G' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cos \omega \delta$$

e

$$G'' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \sin \omega \delta$$

G' chama-se módulo elástico (ou componente elástica do módulo de elasticidade) e G'' módulo de dissipação ou amortecimento.

O quociente $G''/G' = \tan \delta$ é o chamado factor de amortecimento.

F.3- Medição do *tack*

As medidas do *tack* realizadas, foram efectuadas num medidor do *tack*, TACK-O-SCOPE. Este aparelho é constituído por um sistema de rolos (figura 13) com um mecanismo motor e um sistema de medida.

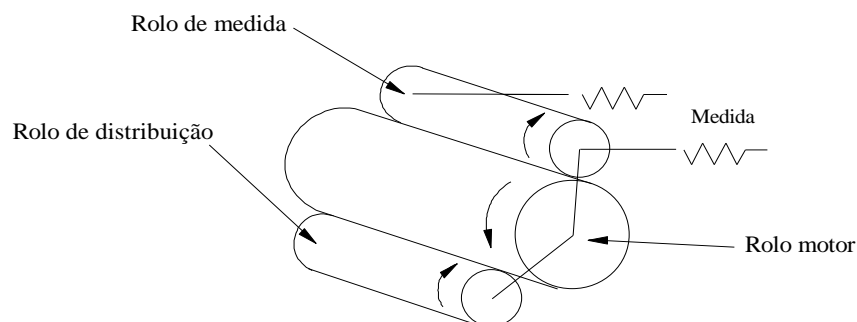


Figura 13- Esquema representativo de um medidor de *tack*.

O sistema de rolos é composto por: (i) um rolo motor central metálico, onde a temperatura é regulada por um banho de água termostaticado; (ii) um rolo distribuidor, revestido de um elastómero, que é puxado por fricção sobre o rolo central (este rolo possui um movimento lateral de forma a assegurar uma boa distribuição da tinta); (iii) um rolo de medida, também revestido por um elastómero que se encontra fixo num rolamento de esferas onde é efectuada a medida (rolo de medida possui assim um movimento livre sobre o rolo central).

Este medidor do *Tack* permite o ajustamento da velocidade do sistema de rolos de 50 m/min a 350 m/min.

O protocolo de medida efectuado para todas as medidas foi o seguinte:

- tempo de estabilização da temperatura de 30 minutos;
- volume da tinta foi medido por uma pipeta IGT e a tinta colocada sobre o rolo distribuidor onde foi repartida durante 20 segundos antes do rolo de medida ser colocado.

BIBLIOGRAFIA DOS ANEXOS

- [1] Marques, A. V., Pereira, H., *Anais ISA*, 42, 321 (1987).
- [2] Pereira, H., *Bol. Inst. Prod. Florest.*, 516, 233 (1981).
- [3] Elington, G., Hunneman, D. H., *Org. Mass Spectrometry*, 1, 593 (1968).
- [4] Hon, D. N. S., Shiraishi, N. (eds.), In “Wood and Cellulosic Chemistry”, M. Dekker Inc., New York (1991).
- [5] Bjorkman, A., *Svensk Papperstion*, 59, 477 (1956).
- [6] Gellerstedt, G., In “Methods in Lignin Chemistry”, p. 222, Eds. S. Y. Lin, C. W. Dence, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [7] Blakeney, A. B., Harris, P. J., Henry, R. J., Stone, B. A., *Carbohydr. Res.*, 113, 219 (1983).
- [8] Selvendram, R. R., March, J. F., Ring, S. G., *Anal. Biochem*, 96, 282 (1979).
- [9] Holloway, P. J., Deas, H. B., *Chem. Ind.*, 1140 (1971).
- [10] Kolattukudy, P. E., Agrewal, U. P., *Lipids*, 9 (9), 682 (1974).
- [11] Sharkey, A. G., Fridel, R. A., Langer, S. H., *Anal. Chem.*, 29 (5), 770 (1957).
- [12] Ekman, R., *Holzforschung*, 37, 205 (1983).
- [13] Ekman, R., Kotola, M., *Finn. Chem. Lett.*, 1981, 44 (1981).
- [14] Evershed, R. P., In “Lipids Analysis – A practical approach”, p. 268, Eds. J. R. Hamilton, S. Hamilton, IRLPress, New York (1992).
- [15] Murata, T., *Anal. Chem.*, 49 (14), 2209 (1977).
- [16] Holloway, P. J., *Phytochemistry*, 22 (2), 495 (1983).
- [17] Holloway, P. J., *J. Chem. Phys. Lipids*, 9, 158 (1972).
- [18] Kolattukudy, P. E., Dean, B. B., *Plant Physiol.*, 54, 116 (1974).
- [19] Kolattukudy, P. E., Kronman, K., Poulouse, A. J., *Plant Physiol.*, 55, 567 (1975).
- [20] Adams, K. R., Bonnett, R., *Phytochemistry*, 10, 1885 (1971).
- [21] Ray, A. K., Lin, Y. Y., Gerald, H., Chen, Z., Osmar, S. F., Fett, W. F., Moreau, R. A., Stark, R. E., *Phytochemistry*, 38 (6), 1361 (1995).
- [22] Elington, G., Hunneman, D. H., *Phytochemistry*, 7, 313 (1968).
- [23] Holloway, P. J., Deas, A. H. B., *Phytochemistry*, 10, 2781 (1971).
- [24] Allen, P. W. (ed.), In “Techniques of Polymer Characterization”, Butterworth, London (1959).

- [25] Altgelt, K. H., Segal, E. (eds.), In “Gel Permeation Chromatography”, M. Dekker Inc., New York (1971).
- [26] Wu, S. (ed.), In “Polymer Interface Science and Adhesion”, M. Dekker Inc., New York (1982).
- [27] Aurenty, P., Schroedes, A., Jallu, J., Gandini, A., Tessadro, A., *Rev. Sci. Inst.*, 68, 1801 (1995).
- [28] Belgacem M. N., Gandini A., In “Interfacial Phenomena in Chromatography”, M. Dekker Inc., New York, em impressão.
- [29] Belgacem, M. N., Czeremuskin, G., Sapieha, S., Gandini, A., *Cellulose*, 2, 145 (1995).
- [30] Gutmann, V., In “The Donnor-Acceptor Approach to Molecular Interactions”, Plenum Press, New York, (1989).
- [31] Leach, R. H., Armstrong, C., Brown, J. F., Kenzie, M. J., Randall, L., Smith, H. G., In “The Printing Ink Manual”, Eds. Van Nostand-Reinhold, London (1988).