

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da absorção em rolhas de cortiça técnica de microgranulado (Neutrocork®)

Dissertação de Mestrado

de

Pedro Alexandre Correia Brito

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial de Sousa



Orientador na FEUP: Professor Doutor Adélio Mendes

Orientador na Amorim & Irmãos: Engenheira Juliana Marques



Departamento de Engenharia Química

julho de 2017

A ti avô, meu herói!

Agradecimentos

Ao concluir este trabalho, quero agradecer a todas as pessoas e instituições que de uma forma ou de outra contribuíram para a sua realização.

Gostaria de começar por expressar o meu maior reconhecimento à Eng^a Juliana Marques, que orientou todo o meu trabalho na De Sousa e a quem devo a oportunidade de me ter selecionado e atribuído as responsabilidades necessárias à realização deste projeto de estágio na Amorim & Irmãos. Agradeço ainda a valiosa disponibilidade, compreensão, motivação e abertura que me concedeu. As suas críticas e sugestões foram imprescindíveis para desenvolver todo este trabalho de estágio.

Ao Professor Doutor Adélio Mendes, orientador deste projeto pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, agradeço a sua disponibilidade em reunir comigo mesmo quando os nossos horários não eram compatíveis e todo o seu interesse, apoio e discussões que tivemos ao longo do semestre.

Queria ainda agradecer a toda a equipa da DS, principalmente ao Mário Brandão com quem pude discutir todos os assuntos e dúvidas que surgiam sobre o processo produtivo. Obrigado à equipa do laboratório: Nancy, Madalena e Marla que me acolheram da melhor maneira, contribuindo para a minha rápida e fácil integração na equipa. Gostaria ainda de manifestar o meu apreço aos trabalhadores da fábrica, principalmente ao Zé, Hélder e Vítor. Agradeço também ao André Henriques, Vítor Santos e Venâncio Fernandes por todas as conversas e discussões pertinentes à realização deste projeto. Ainda à Dra. Isabel Roseira e ao Dr. Paulo Gil por todo o apoio e disponibilidade que demonstraram ao longo do meu estágio.

Gostaria ainda de agradecer ao Professor Doutor Fernão, Dra. Diana Paiva e Eng. Judith pela ajuda na interpretação sobre o comportamento e reologia da cola de poliuretano.

Por fim, mas não menos importante, gostaria de demonstrar a minha gratidão aos meus pais, avós, madrinha e amigos pelo carinho e paciência com que me aturaram numa fase particularmente difícil e o constante incentivo que me deram para que concluísse o curso com o melhor aproveitamento possível. Gostaria também de agradecer à Lisa pela total e incansável paciência que teve para me ouvir, aconselhar e motivar. Mais do que namorada, foste a minha melhor amiga! Sem ti, muita coisa não seria possível!

A todos, um eterno obrigado!

“Não receies o espaço entre os teus sonhos e a realidade.

Se és capaz de a sonhar, também és capaz de a fazer acontecer.”

Belva Davis

Este trabalho foi também desenvolvido no âmbito dos projetos:

- i) POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P;
- ii) NORTE-01-0145-FEDER-000005 - LEPABE-2-ECO-INNOVATION, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Resumo

A produção de rolhas de microaglomerados de cortiça é um processo capaz de originar produtos com alguma heterogeneidade. Uma das principais preocupações a nível de desempenho da rolha, para além da sua capacidade de vedação, recai sobre a capacidade que esta tem em reter líquido no seu interior, fenómeno denominado comumente de absorção.

No caso das rolhas Neutrocork[®], produzidas na Unidade Industrial de Sousa, as diferentes produções originam resultados de absorção muito variados e elevados, sendo produzidos muitos lotes fora da especificação. Assim, torna-se imperativo conhecer as variáveis de processo e a forma como influenciam a absorção.

Começou-se por construir um diagrama de Ishikawa, onde foram identificadas todas as possíveis causas para a elevada variabilidade dos valores de absorção. A partir do diagrama estudaram-se as características do granulado, nomeadamente a massa volúmica e humidade deste. Posteriormente, com recurso a uma moldadora piloto, realizou-se um projeto de experiências DOE, onde se estudou a influência de três parâmetros: a massa volúmica e a humidade do granulado e a taxa de compressão da moldadora, tendo-se verificado que a taxa de compressão é o parâmetro que mais influência os resultados do ensaio de absorção. Contudo, a massa volúmica e humidade do granulado influenciam diretamente a massa volúmica e humidade da rolha final, sendo que para os valores mais elevados de massa volúmica, a rolha final apresenta massas volúmicas fora de especificação. Também se estudou a influência que diferentes quantidades de cola têm no fenómeno de absorção, sendo possível afirmar que o aumento do teor de cola na mistura origina rolhas com menor absorção. Por último, fizeram-se ensaios à escala industrial a fim de compreender a influência da taxa de expansão, que surge após desmolde da rolha; valores maiores de expansão originam rolhas com maior absorção.

Palavras Chave: Cortiça, rolha aglomerada, absorção, moldação

Abstract

The production process of agglomerated cork stoppers is capable of originating heterogeneous products. One of the biggest concerns related with the stopper's performance, besides the ability to seal wine bottles, is related with its ability to retain liquid, commonly referred as absorption.

At Amorim & Irmãos' industrial unit, de Sousa, the production of Neutrocork® stoppers generates outputs with high and dispersed absorption results, which leads to the rejection of many productions. Thus, the knowledge of how all the process variables may influence this results, becomes mandatory.

First, an Ishikawa diagram was built aiming to identify all possible causes responsible for the inconstant absorption results. Thereby, all characteristics related to granulated cork, such as its apparent density and humidity, were studied. Using a pilot molding machine, a design of experiments (DOE) was tested, studying the influence of three different parameters: apparent density and humidity of granulated cork and the machine's compression rate. It has shown that absorption is most sensible to the compression rate, than any other parameter. However, granulated cork's apparent density and humidity have high influence on the stopper's final density and humidity, with its elevated values leading to final densities above the imposed upper limit. Also, the influence of different adhesive quantities on absorption results was studied. Favorable results were attained for adhesive contents above standard. At last, to evaluate the expansion rate's influence on absorption, some essays were made, on an industrial scale. Higher expansions lead to higher absorptions.

Key words:

Cork, agglomerated cork stopper, absorption, molding.

Declaração

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

Porto, 10 de julho de 2017

Pedro Alexandre Correia Brito

(Pedro Alexandre Correia Brito)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	A cortiça	5
2.2	Cinética de Absorção	7
2.3	Projeto de Experiências (Design of experiments - DOE)	11
2.4	Processo de Produção da Unidade Industrial de Sousa	11
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Absorção em rolha Neutrocork®	15
3.2	Absorção em granulado de cortiça	16
3.3	Estudo das variáveis de processo	17
3.4	Moldação à escala piloto.....	17
3.5	Moldação à escala industrial	19
4	Resultados e Discussão.....	21
4.1	Condições de absorção da rolha Neutrocork®	21
4.2	Absorção em granulados de cortiça	24
4.3	Absorção em rolha Neutrocork® e em rolha Natural	27
4.4	Estudo das variáveis de processo	28
4.5	Moldação à escala piloto.....	31
4.5.1	Projeto de experiências DOE.....	31
4.5.2	Teor de cola.....	34
4.5.3	Dispersão de cola	35
4.6	Moldação à escala industrial	37

5	Conclusões	41
6	Avaliação do trabalho realizado.....	43
6.1	Objetivos Realizados	43
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	43
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	43
6.4	Apreciação Final	44
	Referências	45
Anexo A	Procedimentos.....	47
A.1	Absorção em rolha de cortiça	47
A.2	Absorção em granulado de cortiça (cálculo com base em massa)	47
A.3	Absorção em granulado de cortiça (cálculo com base em humidade)	48
Anexo B	Granulometria em Granulado.....	49
B.1	Granulado RCT.....	49
B.2	Granulado RN	49
Anexo C	Projeto de Experiências DOE	51
Anexo D	Taxa de Expansão	53
Anexo E	Teor de Cola	55

Notação e Glossário

<i>D</i>	Coeficiente de difusão	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
<i>H</i>	Humidade	%
<i>m</i>	Massa	g
<i>S</i>	Absorção	%
<i>T</i>	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
<i>t</i>	Tempo	h
<i>x</i>	Avanço da água nas paredes	mm

Letras gregas

ρ	Massa volúmica	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
--------	----------------	---------------------------------

Lista de Siglas

CCD	Central Composite Design
DOE	Design Of Experiments
EDS	Energy Dispersive X-Ray Detector
ROSA [®]	Rate of Optimal Steam Application
RPM	Rotações Por Minuto
RSM	Response Surface Methods
SEM	Scanning Electron Microscop
TCA	Tricloroanisol
UI-DS	Unidade Industrial de Sousa

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A cortiça é uma matéria-prima natural e renovável extraída da casca do sobreiro (*Quercus suber L.*), predominante na zona ocidental do mediterrâneo (Portugal, Espanha, sudoeste de França e Norte de África) (Fortes, Rosa, & Pereira, 2004). Por norma, o sobreiro tem um tempo de vida entre os 150 e os 200 anos, sendo que o primeiro descortiçamento é realizado 25 anos após a sua plantação. Os descortiçamentos posteriores realizam-se com uma periodicidade entre 9 e 12 anos, dependendo da região e das condições de crescimento e desenvolvimento da casca do sobreiro. A Figura 1.1 ilustra as marcas de crescimento anual de uma prancha de cortiça. A cortiça obtida no primeiro descortiçamento é chamada de cortiça virgem e não pode ser utilizada para a produção de rolhas uma vez que apresenta uma estrutura interna muito irregular e é bastante dura para ser trabalhada. No segundo descortiçamento obtém-se a cortiça secundeira que, apesar de apresentar uma estrutura regular e de ser menos dura que a cortiça virgem, ainda é imprópria para o fabrico de rolhas. Estes dois tipos de cortiça servem de matéria-prima para outras indústrias, como são exemplo os isolamentos, os pavimentos e os diversos produtos na área da construção, moda, saúde, *design*, indústria aeroespacial ou ainda para a produção de energia. A cortiça extraída do sobreiro só pode ser utilizada para a produção de rolhas, no mínimo, ao fim de 43 anos após a plantação da árvore, ou seja, a partir do terceiro descortiçamento, sendo denominada de amadia ou de reprodução (Fortes, Rosa, & Pereira, 2004). É de notar ainda que a cada descortiçamento a textura da casca do sobreiro torna-se cada vez mais lisa, podendo o mesmo sobreiro ser descortiçado, em média, 16 vezes ao longo da sua vida (Fortes, Rosa, & Pereira, 2004).

A Europa produz mais do que 80 % da cortiça mundial, sendo que Portugal é o maior produtor, processando cerca de três quartos da cortiça total (Silva, et al., 2005).

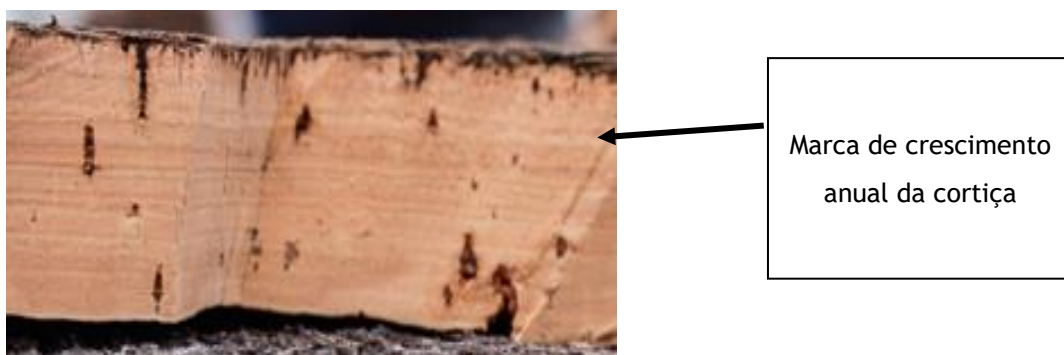


Figura 1.1 - Representação dos anéis de crescimento numa prancha de cortiça

A cortiça é utilizada como vedante de bebidas alcoólicas há já vários séculos, sendo a sua principal aplicação as rolhas de cortiça natural. Mais tarde, de modo a potenciar ao máximo este produto e aproveitando os desperdícios associados à sua produção, surgiram as rolhas produzidas à base de granulado de cortiça.

A rolha Neutrocork®, marca registada da Amorim & Irmãos, é produzida por um processo de moldação e é considerada uma rolha técnica de microaglomerado de cortiça. Para a sua produção recorre-se não só ao granulado de cortiça, mas também a óleo parafínico e a um pré-polímero de poliuretano que ao polimerizar confere forma à rolha. São vários os fatores inerentes ao processo de produção desta rolha e que podem influenciar o seu desempenho como produto final, podendo nalguns casos afetar o objetivo final de vedar a garrafa.

Assim, o presente trabalho visou o estudo e compreensão de todas as variáveis do processo desde a receção da matéria-prima até à etapa de moldação. Houve um foco principal na perceção de que modo esses fatores afetam a absorção de líquido por parte das rolhas.

Na indústria corticeira, a absorção designa o fenómeno de entrada e retenção de água numa rolha, tanto absorvida nas paredes das células como retida no seu interior e nos defeitos da rolha.

1.2 Apresentação da Empresa

A Corticeira Amorim foi fundada em 1870 e é a maior empresa mundial de produtos de cortiça. Encontra-se dividida em 6 áreas de negócio: matéria-prima, aglomerados compósitos, rolhas, revestimentos, isolamento e investigação & desenvolvimento. A produção de rolhas de cortiça é da responsabilidade da empresa Amorim & Irmãos S.A., sediada em Portugal e constituída por 8 unidades industriais. Por sua vez, a Unidade Industrial De Sousa (UI-DS) é responsável pela produção de rolhas técnicas de microaglomerado, como a marca registada Neutrocork®.

1.3 Contributos do Trabalho

A presente tese visou o estudo do fenómeno de absorção de líquidos por parte da rolha de microaglomerado, com o objetivo de diminuir os valores atualmente obtidos sem que os restantes parâmetros de qualidade fossem afetados. Para isso foi realizado um estudo exaustivo acerca do processo de moldação, de forma a perceber quais as variáveis e de que forma estas seriam capazes de influenciar o fenómeno em causa.

Esse estudo contribuiu para aumentar significativamente o conhecimento, por parte da UI-DS, sobre o processo. No futuro as conclusões do trabalho vão permitir à produção melhorar a qualidade do produto e os indicadores de eficiência operacional.

Paralelamente, foram realizados estudos de forma a diminuir o tempo associado ao ensaio laboratorial, com vantagens importantes ao nível do fluxo produtivo e na disponibilidade de venda do produto.

Todos os resultados e discussão apresentados nesta dissertação foram obtidos pelo autor.

1.4 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em seis capítulos. O capítulo 1 diz respeito à Introdução e começa por dar ao leitor uma perspetiva geral sobre a cortiça e a sua importância no mundo. Foca-se, depois, na problemática de estudo de maneira a enquadrar o projeto.

O capítulo seguinte, o Contexto e Estado da Arte, descreve o estado atual dos estudos relacionados com o problema da absorção de líquidos na cortiça e nas rolhas. Neste capítulo, é também feita uma apresentação ao processo de produção de rolhas de microaglomerado de cortiça.

No capítulo 3 encontram-se descritas todas as metodologias testadas, bem como os ensaios realizados tanto à escala piloto como industrial.

No seguimento do capítulo Materiais e Métodos, encontra-se o capítulo 4 que diz respeito à apresentação dos resultados e discussão dos mesmos.

O capítulo 5 refere-se às conclusões gerais mais importantes do projeto, baseadas em todos os resultados obtidos no capítulo anterior.

Por último, é descrito no capítulo 6 a avaliação geral do trabalho realizado. São apresentados os objetivos realizados, os outros trabalhos de menor importância realizados em paralelo com o projeto, as limitações do trabalho, o desenvolvimento futuro do projeto e a apreciação final de todo o trabalho desenvolvido durante o tempo de estágio.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 A cortiça

A composição química da cortiça apresenta valores bastante variáveis, já que está diretamente dependente de vários fatores, tais como: a origem geográfica e as condições do solo e do clima.

Existem três principais direções definidas para a cortiça, sendo elas: radial (segundo o raio da árvore), axial (direção vertical da árvore) e tangencial (tangente à circunferência da árvore) (Gil L. , 2012). A Figura 2.1 apresenta esquematicamente essa disposição celular.

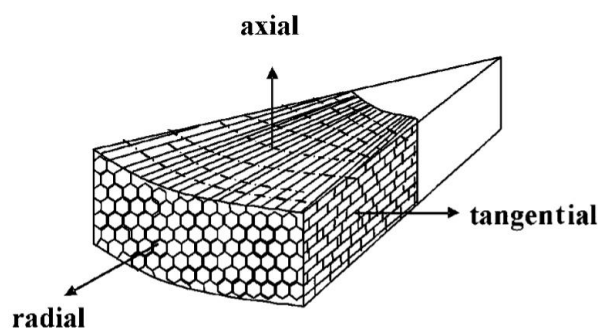


Figura 2.1-Representação esquemática da disposição celular no crescimento da cortiça, com a indicação das três direções definidas para as pranchas de cortiça. (Adaptado de (Silva, et al., 2005)).

Uma das complexidades da estrutura da cortiça está relacionada com a irregularidade das paredes. Durante o crescimento em espessura da cortiça, as novas células comprimem as células formadas anteriormente, pelo que as paredes laterais tornam-se mais enrugadas (Silva, et al., 2005). Na Figura 2.2 encontram-se duas imagens obtidas através de um microscópio eletrónico de varrimento e que ilustram as secções radial e tangencial da cortiça.

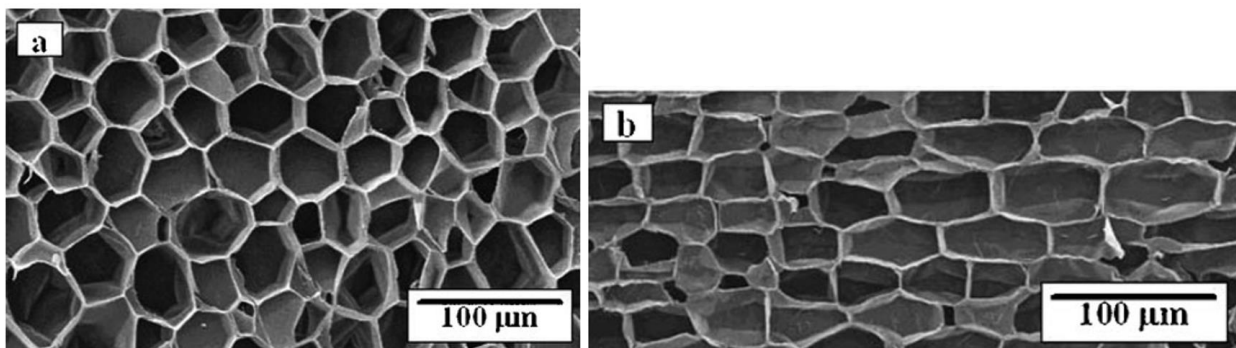


Figura 2.2 - Células da cortiça em secção radial (a); Células de cortiça em secção tangencial (b) (Adaptado de (Silva, et al., 2005)).

A cortiça é um recurso bastante utilizado, não só por ser natural e renovável, mas também porque possui inúmeras características favoráveis. Uma delas é a sua leveza, sendo que 50 % do seu volume é ar, o que lhe confere uma massa volúmica aparente muito inferior à da água (aproximadamente $0,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (Natural, versátil e sustentável, 2017). Para além disso, é um material elástico e compressível, que quando sofre uma compressão num dos lados, não aumenta o volume no outro. Tem também a capacidade de se adaptar a variações de pressão e temperatura, podendo ser comprimida até cerca de metade da sua largura, regressando posteriormente ao tamanho inicial. A cortiça é também impermeável a gases e líquidos, característica conferida pela suberina e ceroides, presentes nas paredes celulares. É essa capacidade de resistência à humidade que permite um envelhecimento sem deterioração do material. Outras das características mais exploradas da cortiça são a sua capacidade de isolamento térmico e acústico graças à baixa condutividade de calor, som e vibração. Apresenta ainda uma capacidade de combustão muito lenta, conferindo a característica retardadora de fogo, uma vez que não faz chama nem liberta gases tóxicos durante a combustão. Apenas o pó de cortiça é inflamável, podendo originar incêndios (Natural, versátil e sustentável, 2017).

O estudo de propriedades físicas da cortiça é um fator bastante importante para diversas aplicações. A grande maioria dos trabalhos publicados, no que diz respeito a estas propriedades, debruçam-se sobre o seu isolamento, a impermeabilidade à água e a sua superfície. Na Tabela 2.1 encontram-se apresentadas algumas propriedades da cortiça presentes na literatura.

Tabela 2.1- Propriedades gerais da cortiça (R - medição em direção radial; NR - medição em direção não-radial). Adaptado de (Silva, et al., 2005)

Propriedade	Valor
Coeficiente de fricção, fervido	0,2 - 1,2 (cortiça/vidro e cortiça/aço)
	0,97 (cortiça/cortiça, R)
	0,77 (cortiça/cortiça, NR)
	0,76 (cortiça/vidro, R)
	0,35 (cortiça/vidro, NR)
Massa volúmica, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	120 - 180 (amadia)
	160 - 240 (virgem)
Condutividade térmica, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,045 (cortiça)
	0,025 (ar)
	0,2 (parede celular da cortiça)
Calor específico, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	350
Difusividade Térmica, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	1×10^{-6}

Atualmente, a cortiça é capaz de competir com a grande maioria dos materiais sintéticos em determinadas aplicações, porque combina várias propriedades, nomeadamente, um elevado coeficiente de fricção, resiliência, elevada energia de absorção, excelente isolamento e coeficiente de *Poisson* praticamente nulo. A sua principal utilização é a produção de rolhas de cortiça natural (Silva, et al., 2005). Os resíduos ou subprodutos desta produção servem como matéria-prima para as outras aplicações, nomeadamente, a produção de rolhas aglomeradas, isolamentos e revestimentos.

2.2 Cinética de Absorção

A rolha de cortiça é usada como principal vedante na indústria vinícola, devido às suas propriedades mecânicas e químicas. Apesar de a área de contacto entre a rolha e o vinho ser reduzida, vários estudos mostraram que a progressão de vinho na rolha é significativa, podendo alterar as propriedades do líquido devido à transferência e absorção de compostos voláteis do exterior, através da rolha de cortiça (Skouroumounis, et al., 2005). Rosa *et al.* (1993) estudou a cinética de absorção de água. Devido à anisotropia da estrutura física interna da cortiça, a água penetra com velocidades diferentes em direções diferentes (Fortes, *et al.*, 2004). De acordo com Fortes *et al.* (2004) foram realizados testes experimentais para medir os coeficientes de difusão da água na cortiça, utilizando medições de resistência elétrica que dependem da quantidade de água presente. Para isso, recorreu-se a uma placa espessa de cortiça imersa apenas numa das extremidades, tendo sido colocados pares de alfinetes metálicos paralelos ao nível da água e a alturas diferentes. A resistência elétrica entre um par de alfinetes diminui fortemente quando a água atinge o nível do par. Ao serem registados os tempos em que se verifica a queda da resistência em sucessivos pares, a alturas crescentes, permite caracterizar a cinética da absorção de água.

A cinética da absorção de água é descrita por curvas de variação da massa relativamente à massa inicial, $\Delta M/M_0$,

A Figura 2.3 ilustra as curvas de variação da massa relativamente à massa inicial, $\Delta M/M_0$, em função do tempo t , para a absorção de água em cortiça, em ensaios realizados a 20 °C. A massa inicial de cortiça seca é M_0 e a massa de água absorvida, ou seja, a variação de massa da amostra imersa em água, é ΔM .

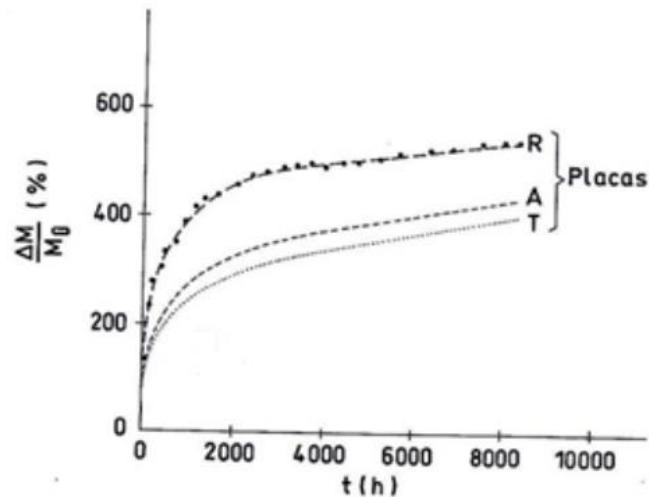


Figura 2.3-Curva de absorção de água, $\Delta M/M_0$, em função de t , para placas de cortiça amadia de boa qualidade, a 20 °C. Indica-se a direção de penetração da água nas placas: R - radial, A - axial e T - tangencial. Adaptado de (Fortes, et al., 2004).

A Figura 2.4 apresenta as curvas de absorção, $\Delta M/M_0$ em função de t , obtidas em ensaios realizados a 90 °C.

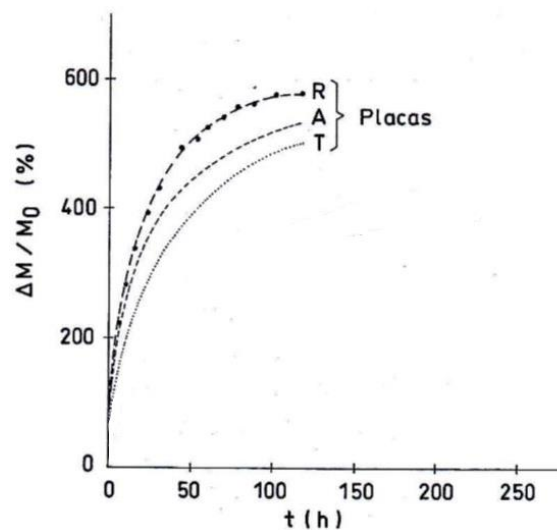


Figura 2.4-Curva de absorção de água, $\Delta M/M_0$ em função de t , para placas de cortiça amadia de boa qualidade, a 90 °C. Indica-se a direção de penetração da água nas placas: R - radial, A - axial e T - tangencial. Adaptado de (Fortes, et al., 2004).

Outros estudos concluíram que a água penetra em todas as direções e que a velocidade de penetração da água depende da temperatura. No que diz respeito à pressão, esta não tem qualquer influência na cinética de absorção. A cortiça é capaz de absorver quantidades significativas de água, o que altera as suas propriedades, nomeadamente as propriedades mecânicas e características dimensionais (Fortes, *et al.*, 2004).

Estudos realizados apontam para a existência de dois mecanismos de absorção na cortiça quando em contacto com água líquida: difusão de água ao longo das paredes celulares e penetração de água dentro das células, por permeação através das paredes celulares saturadas (Fortes, *et al.*, 2004); a entrada da água dentro das células corresponde à saída do ar que as ocupa inicialmente.

Segundo Gonzalez *et al.* (2008), numa rolha de cortiça, o fenómeno de difusão de água através das paredes celulares é consequência de um gradiente de concentração (humidade) entre os topos da rolha, sendo que o teor em água vai aumentando progressivamente até se atingir a saturação. Fortes *et al.* (2004) comprovou que a saturação celular é atingida quando a absorção é de 60 %. Tal como em outros processos semelhantes, esta difusão segue aproximadamente a lei de Fick:

$$x = \sqrt{cDt} \quad (2.1)$$

onde c é um fator da ordem da unidade, cujo valor depende da definição usada para localizar a frente de água, D é o coeficiente de difusão e x é o avanço da água nas paredes (Rosa & Fortes, 1993).

O valor do coeficiente de difusão, para um caso de absorção de água em rolha natural à temperatura ambiente, é bastante baixo e, segundo Skurray *et al.* (2000) é afetado por fatores como a posição relativa do tecido de cortiça (no que diz respeito à direção de progressão do líquido), temperatura e humidade relativa da rolha.

De acordo com Fortes *et al.* (2004), o mecanismo de sorção/difusão associado à penetração de água através das membranas das células, é um processo muito lento. A mesma fonte mostrou ainda que com $c = 1$ e para $D = 1,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a água avança 0,21 mm, em 1 hora, e 5,68 mm em 30 dias, sem ser referenciada a temperatura de ensaio. Ou seja, para uma rolha de 45 mm de comprimento em contacto num dos topos com a água, esta levará cerca de 8 meses a passar até ao outro topo. O aumento do coeficiente de difusão na direção radial pode resultar num avanço sempre na mesma direção, enquanto na direção axial resulta num caminho em ziguezague (Fortes, *et al.*, 2004). Ao atingir saturação das paredes não se verifica uma estabilidade dimensional, de acordo com ensaios realizados por Fortes, *et al.* (2004). Pelo que

é possível concluir que o valor da concentração de saturação não depende da direção de penetração da água nem da forma e dimensões das amostras.

Fortes *et al.* (2004) refere ainda que a entrada de água obriga à saída do ar do interior das células, o que poderá também contribuir para que o mecanismo seja tão mais demorado. Isto deve-se ao facto de a penetração não se dar propriamente por permeação, mas sim por um processo de evaporação-condensação (evaporação a partir das paredes, e condensação no interior das células). Tal facto foi constatado já em diversos estudos, tendo-se concluído que o efeito da pressão da água não influenciava a velocidade de absorção, ao contrário do que presumivelmente aconteceria se houvesse permeação.

Por outro lado, Pereira (2007) menciona que o mecanismo de permeação através dos interstícios da cortiça está sob a influência de um gradiente de pressão, transporte por convecção ao qual a cortiça é bastante resistente graças à sua composição química e estrutura celular. Estudos feitos em rolha de cortiça natural e em rolha “1+1” (rolha com corpo de aglomerado de cortiça e um disco de cortiça natural em cada um dos topos) indicam que os poros não estão orientados sob a mesma direção em todas as rolhas, havendo grandes diferenças de porosidade entre uma rolha aglomerada e uma rolha natural.

Existe pouca informação sobre o fenómeno de permeação em rolha aglomerada de cortiça, contudo existe um modelo de regressão linear proposto por Rosa *et al.* (1993) e Skurray *et al.* (2000) e que tem como base a lei de Fick, relacionando a absorção com o tempo:

$$\Delta M/M_0 = a\sqrt{t} \quad (2.2)$$

Segundo Gonzalez *et al.* (2008) a absorção em rolha natural é bastante superior a uma rolha do tipo “1+1”, sendo que esta diferença tem tendência a aumentar com o decorrer do tempo. Justifica-se a baixa absorção por parte das rolhas “1+1” pela barreira de cola entre o disco de cortiça natural e o corpo aglomerado. O coeficiente de difusão do aglomerado é muito inferior ao da cortiça natural, independentemente da direção, o que vem corroborar a ideia de valores muito superiores de absorção para a rolha natural.

O presente projeto visa completar e aprofundar a bibliografia existente, por forma a aumentar o conhecimento sobre o fenómeno de absorção em rolha aglomerada de cortiça. Permitirá, também, compreender e identificar as principais variáveis do processo que influenciam negativamente a absorção nesta categoria de rolhas.

2.3 Projeto de Experiências (Design of experiments - DOE)

O projeto de experiências é um método sistemático, que tem como objetivo explorar a relação de causa-efeito entre as variáveis do processo e as do seu funcionamento. Segundo Chen *et al.* (2008) existem duas formas de ser utilizado, uma análise fatorial completa ou fracionada. Uma DOE completa é mais profunda e implica mais experiências e recursos, uma fracionada é mais simples e, embora não dê tanta informação, pode ser útil na pesquisa de causas particulares já identificadas. Este processo passa por escolher a variável que se pretende estudar e fazê-la variar enquanto as outras se mantêm inalteradas. As variações no resultado em estudo poderão assim ser atribuídas à variável que se manipulou.

A análise de resultados do projeto de experiências pode ser feita com auxílio a métodos de resposta de superfície (RSM), que envolvem a realização de diferentes ensaios de maneira a perceber o caminho a tomar para obtenção de um ponto ótimo (Anderson & Whitcomb, 2005). Consiste numa combinação de técnicas matemáticas e estatísticas para construção de modelos de forma a atingir o objetivo desejado, o de otimizar uma resposta influenciada por variáveis independentes. Normalmente este método é utilizado para redução de custos associados a métodos de análise caros (por exemplo, método de elementos finitos ou CFD). O tratamento de resultados é feito recorrendo a funções suaves que melhoram a convergência do processo de otimização já que diminuem o efeito de ruído e permitem a utilização de algoritmos baseados em derivadas (Venter, *et al.*, 1997).

2.4 Processo de Produção da Unidade Industrial de Sousa

A escolha da matéria-prima e a produção de rolhas de cortiça natural produzem uma grande quantidade de desperdícios (cortiça de qualidade inferior, pedaços não aproveitados, aparas e rolhas com defeitos). Todo este material é triturado em granulados de cortiça com diferentes dimensões e que são, posteriormente, utilizados na produção de rolhas técnicas. O granulado RN, com dimensão entre 1 e 2 mm, é encaminhado para a produção das rolhas técnicas de microaglomerado e o granulado RCT, com dimensão entre 3 e 7 mm, é enviado para a Unidade Industrial responsável pela produção de rolhas de champagne (UI-Champcork). Durante o processo de trituração formam-se grandes quantidades de pó de cortiça - todas as partículas com granulometria inferior a 0,5 mm. Este pó é utilizado como combustível em caldeiras, para a produção de energia.

Relativamente ao granulado RN, segue para o sistema de tratamento ROSA[®] (*Rate of Optimal Steam Application*), um mecanismo desenvolvido para eliminação de TCA (2,4,6 -

Tricloroanisol) - com um funcionamento à base de vapor de água a altas pressões e temperaturas. O TCA é um composto presente na natureza e que, apesar de não representar qualquer risco para a saúde, tem a capacidade de influenciar o gosto do vinho, conferindo-lhe um aroma a mofo e bafio.

Após a saída do tratamento ROSA®, o granulado passa por uma etapa de secagem, para baixar a humidade, e é armazenado em silos de estabilização, antes de seguir para a fase de aglomeração.

As rolhas microaglomeradas Neutrocork® são produzidas por moldação individual, sendo o granulado misturado com um pré-polímero de poliuretano e comprimido sob pressão e calor. Existem várias variáveis influenciadoras no processo, desde as características e quantidades da mistura até às condições de operação das máquinas. Atualmente, na UI-DS, existem em funcionamento contínuo 10 moldadoras que produzem, em média, cerca de 4 200 000 de rolhas por dia.

Após a saída da moldadora, os corpos ficam a estabilizar durante cerca de 48 horas, uma etapa bastante crucial para a estabilização do processo de reticulação da cola, humidade e dimensões dos corpos. A Figura 2.5 ilustra os corpos a estabilizar após saída da etapa da moldação.



Figura 2.5-Estabilização de corpos durante 48h, após saída da moldação.

Após o período de estabilização, os corpos seguem para a etapa dos acabamentos mecânicos (retificação), para os transformar nos calibres finais pretendidos. Existem 3 tipos de máquinas que estão dispostas em série numa única linha de retificação. Inicialmente, é corrigido o diâmetro da rolha, nas ponçadeiras, depois a rolha passa pelas topejadeiras, onde são retificados os topos, e por fim são retificados os chanfros, nas chanfradeiras.

A fase que se segue é denominada de lavação. Nesta etapa, as rolhas são lavadas com peróxido de hidrogénio (H_2O_2), que ao reagir com bissulfato de sódio ($NaHSO_4$) e hidróxido de sódio ($NaOH$), em diferentes quantidades, permite obter 3 tipos de lavação com colorações diferentes (*Clean0*, *Clear* e *Clean2000*), como apresentado na Figura 2.6.



Figura 2.6-Coloração da rolha após o processo de lavação. Da esquerda para a direita, o programa utilizado é: *clean0*, *clear* e *clean 2000*.

As rolhas seguem depois para a etapa de escolha eletrónica, onde são avaliadas individualmente a fim de detetar defeitos de superfície através de leitura ótica. A Figura 2.7 representa esquematicamente o processo de produção da Unidade Industrial De Sousa.



Figura 2.7-Esquema representativo do processo de produção da Unidade Industrial De Sousa

3 Materiais e Métodos

No que respeita à absorção de rolhas microaglomeradas para vinhos tranquilos, são vários os parâmetros capazes de influenciar o seu desempenho. As características variáveis da matéria-prima (como tamanho do grão, massa volúmica e humidade do granulado de cortiça e tipo de material aglomerante) e as condições processuais e de funcionamento mecânico das moldadoras levam a produções com produtos finais pouco homogêneos.

Deste modo, e de maneira a perceber a influência dos diferentes parâmetros na qualidade da rolha, foram realizados vários ensaios com o objetivo de encontrar as condições processuais capazes de originar um produto com melhor desempenho.

3.1 Absorção em rolha Neutrocork®

O ensaio de absorção tem como objetivo a determinação da quantidade de líquido que uma rolha é capaz de absorver após submersão em água a 50 °C durante 72 horas (ver Anexo A.1).

A quantidade relativa de água retida numa rolha, S , é calculada através da equação (3.1):

$$S = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (3.1)$$

onde, m_f corresponde à massa final e m_i à massa inicial.

Para melhor compreensão do fenómeno de absorção, realizaram-se diferentes estudos sobre a evolução da absorção ao longo do tempo e com diferentes temperaturas de condicionamento. O estudo da absorção com variação do tempo de ensaio foi efetuado com 6 amostras, de 10 rolhas cada, do mesmo lote de produção. Cada uma das amostras foi colocada na estufa, sendo posteriormente retirada após 15, 23, 41, 64, 78 e 87 horas.

Quanto à influência da temperatura, recolheram-se 4 amostras, de 10 rolhas cada, do mesmo lote de produção. Todas as amostras foram mantidas na estufa durante 15 horas, com diferentes temperaturas de ensaio: 21,6 °C, 30 °C, 50 °C e 70 °C.

De modo a compreender a forma de penetração do líquido no interior da rolha Neutrocork®, foram realizados ensaios de absorção com solução aquosa corada para posterior visualização ao microscópio ótico. O corante utilizado foi o laranja II. O ensaio foi levado a cabo em três soluções distintas, água e solução aquosa corada e solução etanólica de 12% v/v corada. Todos os ensaios seguiram as condições definidas para o ensaio de absorção *standard*.

Foi ainda determinada a variação dimensional das rolhas após o ensaio de absorção. Todas as rolhas foram numeradas e medidas em comprimento e diâmetro, antes e após o ensaio. O

diâmetro da rolha é determinado pelo valor médio de dois diâmetros medidos, separados por um ângulo de 90°.

A variação dimensional foi calculada para 64 rolhas do mesmo lote, em que 32 foram submetidas ao ensaio de absorção e as restantes foram mantidas à temperatura ambiente e não sofreram qualquer alteração.

Para termos comparativos, os mesmos ensaios foram realizados em rolha natural de classe superior.

3.2 Absorção em granulado de cortiça

Para além dos ensaios em rolha, foram feitos ensaios de absorção em granulados RCT (tamanho de grão entre 3 e 7 mm) e RN (tamanho de grão entre 1 e 2 mm). As amostras de granulado RCT foram recolhidas do setor de trituração. As amostras de granulado RN foram recolhidas de um lote proveniente da Unidade Industrial Equipar e de silos de estabilização após tratamento ROSA®.

Os ensaios foram realizados em quadruplicado, para cada uma das amostras, nas mesmas condições utilizadas para o ensaio de absorção em rolha de cortiça (ver Anexos A.2 e A.3).

O ensaio em questão encontra-se mais sujeito à ocorrência de erros associados à perda de amostra durante a transferência das partículas do frasco para o papel absorvente. Assim, para além do cálculo convencional de absorção (equação (3.1)), procedeu-se também ao cálculo da absorção através da medição da humidade do granulado em balança, antes e após o ensaio. O cálculo para a determinação da fração de água absorvida pelo granulado, baseada na humidade, é realizado com base na equação (3.2).

$$S = \frac{m_f - m_i}{m_i} = \frac{(m_f - m_0) - (m_i - m_0)}{m_i - m_0 + m_0} = \frac{(m_f - m_0) - (m_i - m_0)}{\frac{m_i - m_0 + m_0}{m_0}} = \frac{H_f - H_i}{H_i + 1} \quad (3.2)$$

em que H_f corresponde ao valor da humidade final do granulado e H_i ao valor da humidade inicial.

Foi ainda analisada a variação dimensional do granulado, antes e após os ensaios de absorção. Realizou-se um ensaio de granulometria de forma a determinar a distribuição dimensional dos grãos, com recurso a peneiros vibratórios. Para o granulado RN, partiu-se de uma amostra de 50 g e foram utilizados 8 peneiros com dimensões entre 2,36 e 0,71 mm. Para o granulado RCT, foi utilizada uma amostra de 100 g e 8 peneiros entre 8,00 e 2,00 mm. O ensaio consiste na

agitação constante dos peneiros a 1,5 rpm durante 10 minutos. No final, é pesada a quantidade retida em cada peneiro e o resultado é apresentado sob a forma de percentagem.

3.3 Estudo das variáveis de processo

A fim de verificar as potenciais causas capazes de influenciar o fenómeno da absorção, construiu-se um diagrama de causa-efeito (Diagrama de Ishikawa). Este diagrama permite estruturar hierarquicamente e de uma forma esquemática as potenciais causas para a ocorrência de um determinado problema (Ishikawa, 1990).

Foram estudadas as características físicas do granulado RN ao longo do processo produtivo, pela realização de ensaios de massa volúmica e humidade. Para isso, recolheram-se amostras após passagem pelo secador rotativo, nos silos de estabilização e nos silos de alimentação à moldação.

A humidade presente no granulado foi medida com o auxílio de um higrómetro analógico (*Aqua Boy*) composto por um registador e um eléctrodo.

A determinação da massa volúmica é feita pela medição da massa de granulado dentro de um cubo de volume conhecido de 1 dm³. O enchimento do cubo é feito por ação gravítica, sem que haja qualquer influência humana ou pressão associada.

O valor deste parâmetro é bastante influenciado pela humidade do granulado, assim, por norma, para efeitos comparativos, calcula-se a massa volúmica corrigida a 8 % de humidade (valor média da especificação de humidade para granulados de cortiça), de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_{\text{corrigida}} = \rho_{\text{aparente}} + (0,08 - H) \times \rho_{\text{aparente}} \quad (3.3)$$

onde, $\rho_{\text{corrigida}}$ corresponde à massa volúmica aparente corrigida do granulado, ρ_{aparente} à massa volúmica aparente do granulado e H à humidade do granulado.

3.4 Moldação à escala piloto

A moldadora piloto é uma máquina usada para a produção de rolhas de cortiça, normalmente utilizada quando se pretende estudar alguma variável ou alteração face ao processo industrial. A mistura de granulado, cola de poliuretano e óleo parafínico é feita segundo as proporções utilizadas à escala industrial, com o auxílio de uma batedeira automática. Os moldes são pré-aquecidos até 80 °C e posteriormente enchidos com o auxílio da tremonha. O cozimento das rolhas é feito a 115 °C durante 45 min. Terminado este tempo, o molde arrefece à temperatura

ambiente durante 10 min para posterior desmolde das rolhas. Estas condições foram definidas de forma a simular o mais fielmente possível as condições industriais.

Com recurso ao programa informático de estatística JMP, da empresa SAS® | *The Power To Know*, foi realizado um projeto de experiências (DOE), tendo-se considerado três variáveis de estudo: taxa de compressão (quociente entre o volume total do armazém e o volume do molde), massa volúmica do granulado e a humidade do granulado. Foi utilizado um método de superfície de resposta, numa abordagem clássica, técnica estatística muito útil na análise de problemas cuja resposta é influenciada por vários fatores. O objetivo da utilização desta técnica recai sobre a otimização da resposta, que foi conseguida utilizando o CCD (*Central Composite Design*) (Gil M. G., 2006/2007).

O DOE consistiu na realização de 16 ensaios, gerados aleatoriamente pelo programa informático. Na Tabela 3.1 encontram-se patentes as condições utilizadas.

Tabela 3.1 - Variáveis de estudo para o projeto de experiências realizado na moldadora piloto

	Valor mínimo	Valor intermédio	Valor máximo
Taxa de compressão	3,6	4,0	4,4
Massa volúmica / kg·m ⁻³	63	68	73
Humidade / %	8	10	12

Para além do estudo das variáveis definidas para o DOE, foi ainda estudada a influência da quantidade de cola. Assim, a quantidade de cola foi variada em $\pm 2\%$, relativamente à receita industrial, mantendo sempre a percentagem de óleo parafínico. As características do granulado utilizado (humidade e massa volúmica) foram as utilizadas em condições normais de operação.

Para além dos ensaios de absorção foram realizados os restantes testes de controlo de qualidade utilizados na UI-DS, nomeadamente dimensões, massa volúmica, humidade, testes de torção, compressão/relaxação e impermeabilidade a gás. A amostragem utilizada para cada um dos ensaios encontra-se descrita na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Amostragem utilizada para cada ensaio no estudo do DOE e da variação da quantidade de cola.

Ensaio	Número de rolhas por ensaio	
	DOE	Variação da quantidade de cola
Absorção	8	14
Dimensões	24	24
Massa Volúmica	24	24
Humidade	5	4
Torção	5	4
Compressão/Relaxação	6	2
Impermeabilidade a gás	5	4

As dimensões das rolhas foram obtidas com o auxílio de uma mesa comparadora. Para o diâmetro da rolha, são realizadas duas medições separadas por um ângulo de 90 °C. O diâmetro efetivo utilizado para cálculos consiste na média aritmética dos dois valores medidos.

Adicionalmente, foram realizados ensaios de forma a estudar a dispersão da cola no interior das rolhas de cortiça técnica. Assim, para possibilitar a visualização ao microscópio eletrónico de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscop*) - *Phenom World XL*, foram adicionadas nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) à cola. A mistura foi feita com auxílio de um dispersor (*Heidolph RZR 2041*), utilizando uma velocidade de agitação de 600 rpm durante 5 minutos. A quantidade de TiO₂ adicionada à cola de poliuretano foi de 0,5 % m/m.

De forma a estudar a dispersão da cola no interior das rolhas de cortiça técnica, foi feita uma análise de imagem a 4 rolhas, com recurso ao microscópio ótico. Selecionaram-se duas moldadoras, as que apresentavam o melhor e o pior historial de absorções. De cada moldadora retiraram-se aleatoriamente duas rolhas que foram posteriormente cortadas ao meio na direção axial, com uma faca, e analisadas.

3.5 Moldação à escala industrial

De forma a contornar as limitações inerentes à produção de rolhas à escala piloto, foram feitos ensaios à escala industrial, fazendo variar a taxa de expansão dos corpos e o teor de cola da mistura.

A taxa de expansão é dada pelo aumento volumétrico dos corpos face ao volume dos moldes da moldadora. A alteração da taxa de expansão dos corpos, é feita alterando a temperatura dos fornos inerentes à moldadora. O aumento da temperatura leva a uma maior expansão do corpo assim que este é retirado do molde. Analogamente, a diminuição da temperatura dos fornos obriga a uma menor taxa de expansão.

A forno frio da moldadora utilizada operava a uma temperatura de 58,5 °C, pelo que os ensaios foram realizados nos valores extremos de temperatura possíveis. Para obrigar uma expansão máxima do corpo, estabeleceu-se uma temperatura de 65 °C e para uma expansão mínima do corpo, foi estabelecida uma temperatura de 30 °C.

Quanto à variação do teor de cola à escala industrial, reproduziu-se a condição que demonstrou um melhor resultado à escala piloto.

Como referência, foram realizados ensaios de absorção à produção normal da fábrica para a mesma moldadora. Monitorizaram-se fatores influenciadores do processo como: temperatura e humidade ambiental, massa volúmica e humidade do granulado e temperatura dos fornos quente e frio.

4 Resultados e Discussão

4.1 Condições de absorção da rolha Neutrocork®

A produção de rolhas microaglomeradas de cortiça é um processo cujo produto final é pouco homogêneo, possuindo características muito variadas de lote para lote. Na Tabela 4.1 é apresentado um resumo do historial de resultados das produções entre novembro de 2016 e fevereiro de 2017, com valores médios, mínimos e máximos de absorção verificados e percentagem de lotes rejeitados.

Tabela 4.1-Histórico de absorções entre os meses de novembro de 2016 e fevereiro de 2017.

Valor mínimo de absorção / %	Valor médio de absorção / %	Valor máximo de absorção / %	Não Conformes / %
7,92	21,17 ± 3,02	78,91	6,00

Verifica-se uma grande disparidade entre os valores máximo e mínimo absorvidos, evidência da variação das características pouco homogêneas do produto final. Assim, torna-se imperativo o melhoramento do processo, de maneira a obter um produto com melhor desempenho e mais homogêneo. De forma a perceber a determinação das condições atuais do ensaio de absorção, efetuaram-se ensaios com diferentes durações e a diferentes temperaturas.

Na Figura 4.1 encontram-se representados os valores médios de absorção obtidos para uma determinada produção de rolhas, ao longo dos diferentes tempos de ensaio definidos.

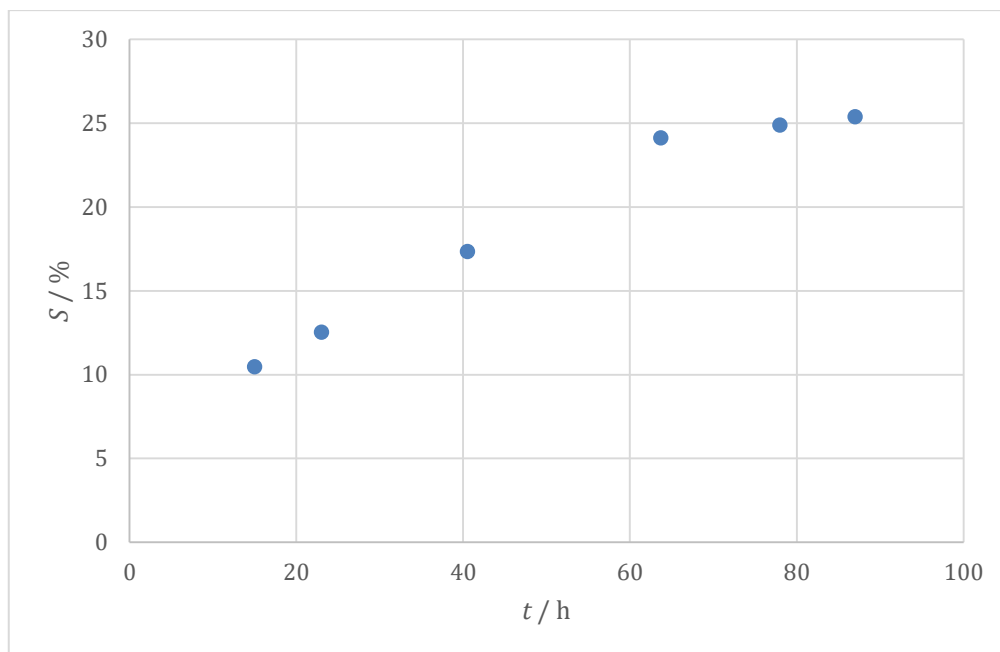


Figura 4.1 - Valores de absorção em função do tempo, obtidos a 50 °C.

Pela análise da Figura 4.1, verifica-se que durante as primeiras 64 horas de ensaio a absorção aumenta linearmente (coeficiente de determinação igual a 0,9995). A partir dessa altura, o valor associado à capacidade de retenção de água, por parte da rolha, mantém-se estável, não havendo alterações significativas. Assim, conclui-se que é necessário um tempo de ensaio mínimo de dois dias e meio, para determinação da capacidade de absorção total, corroborando o valor estabelecido pelas normas da empresa.

Quanto ao estudo da influência da temperatura no valor de absorção, na Figura 4.2 encontram-se representados os resultados associados a um tempo de ensaio de 15 h.

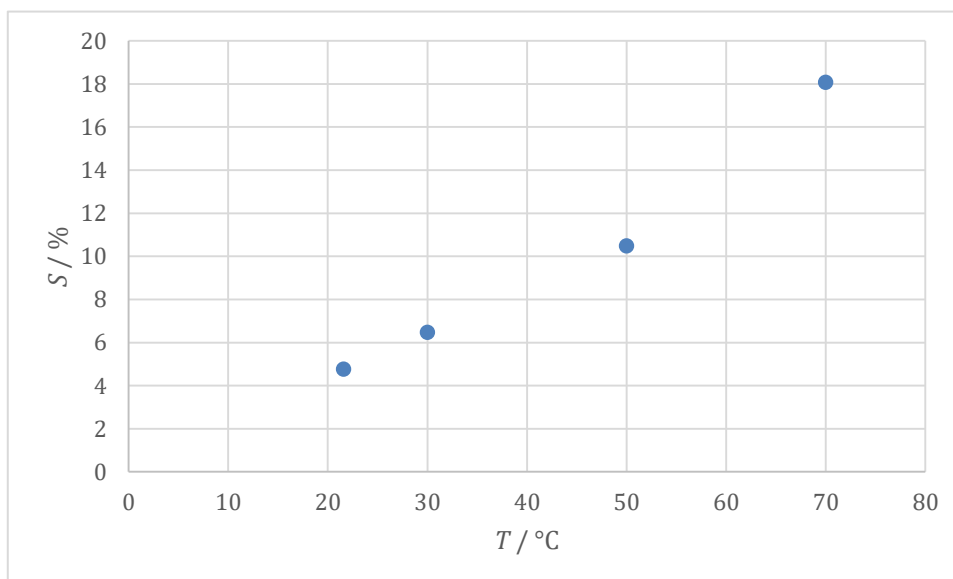


Figura 4.2 - Valores de absorção para várias temperaturas de ensaio, ao fim de 15 h.

É possível constatar que o aumento da temperatura leva a uma maior absorção, para o mesmo tempo de ensaio, tal como foi verificado por Rosa & Fortes (1993).

Após retiradas de água, verificou-se uma degradação visual das rolhas sujeitas a temperaturas superiores a 50 °C, tornando-se mais escuras e elásticas. Desta maneira, e tendo em conta a possível perda de propriedades associada à elevada temperatura de ensaio, definiram-se os 50 °C como valor ideal. No entanto, tendo em conta que o ensaio de absorção é um ensaio destrutivo (as rolhas não são reaproveitadas) seria pertinente a tentativa de validação de uma temperatura superior, de maneira a diminuir o tempo de ensaio.

Quanto ao estudo da penetração do líquido ao longo da rolha, os valores médio, máximos e mínimos de absorção para cada um dos ensaios encontram-se descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resumo da absorção para estudo da penetração do líquido na rolha, em diferentes soluções a 50 °C.

Solução	Valor mínimo de absorção / %	Valor médio de absorção / %	Valor máximo de absorção / %
Água	21,87	22,71 ± 0,95	24,62
Água + Corante	22,54	24,48 ± 1,77	28,19
12 % v/v + corante	25,17	26,67 ± 0,94	28,16

Verificou-se um maior valor de absorção para a solução aquosa corada, em comparação à absorção em água. No entanto, esta diferença não é significativa, podendo concluir-se que a presença de corante não afeta a quantidade de água retida na rolha.

Relativamente ao ensaio em solução etanólica de 12 % v/v, no geral obtiveram-se valores de absorção mais elevados (média e mínimo) com uma diferença significativa quando comparado com os ensaios em água. Isto encontra-se relacionado com facto de a cortiça ter características hidrofóbicas e, assim, ter mais afinidade com o etanol (parte hidrofílico e parte hidrofóbico) do que com a água.

Na Figura 4.3 encontram-se três imagens das rolhas submetidas aos ensaios com corante, obtidas com recurso a um microscópio ótico.

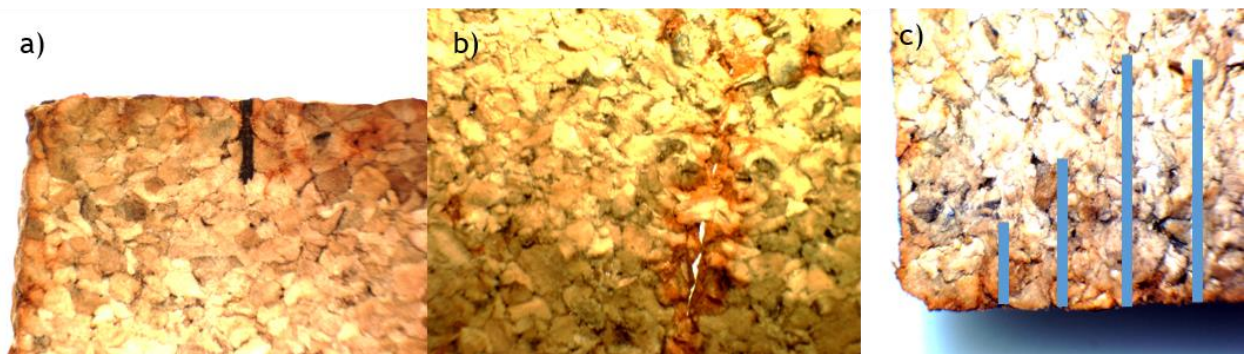


Figura 4.3 - Imagens de rolhas vistas ao microscópio ótico. a) penetração em torno de toda a rolha, com marca de 3 mm para escala; b) rolha com corte axial; c) rolha com diferentes distâncias de penetração de líquido.

Na Figura 4.3a, encontra-se representada uma marca de 3 mm apenas para termos comparativos de escala. Verificou-se que não existe uma penetração preferencial quer pelos topos quer pelas laterais da rolha. Na Figura 4.3c, encontram-se 4 marcas que representam várias distâncias de penetração do líquido dentro da mesma rolha. Estas imagens permitem concluir que apesar de não existir uma preferência na superfície de penetração da rolha, esta não é uniforme, penetrando diferentes distâncias ao longo do mesmo eixo.

4.2 Absorção em granulados de cortiça

A absorção em granulado de cortiça foi feita em dois tipos distintos (RCT e RN), com diferentes tamanhos de grão.

No ensaio realizado ao granulado RCT, obteve-se um valor de absorção de 153 % com base nos cálculos em massa e de 152 % com base nos valores de humidade.

Na Figura 4.4 estão representados os resultados dos ensaios de granulometria realizados à amostragem de RCT, antes e após o ensaio de absorção.

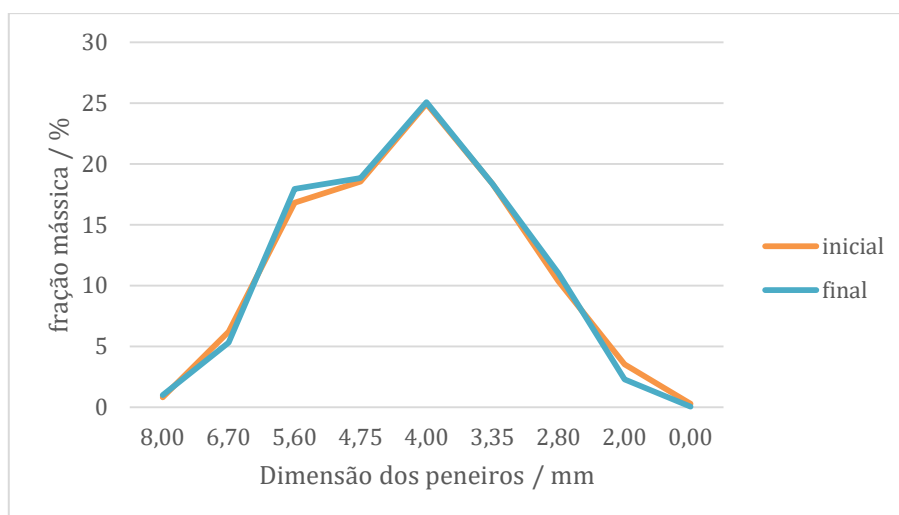


Figura 4.4 - Fração mássica de granulado em função do diâmetro dos peneiros no ensaio de granulometria para granulado RCT antes e após o ensaio de absorção.

Pela análise da Figura 4.4, é possível constatar uma sobreposição quase perfeita da distribuição da dimensão do granulado antes e após o ensaio de absorção. Verifica-se um ligeiro aumento da quantidade de amostra presente no peneiro de 5,60 mm, e uma ligeira diminuição nos peneiros de 6,70 e 2 mm face às condições iniciais. No Anexo B.1 é possível encontrar o registo dos valores associados ao ensaio.

Relativamente ao granulado RN, os valores médios de absorção obtidos encontram-se resumidos na Tabela 4.3. Na Tabela B.2 encontram-se patentes os registos para os ensaios de absorção em granulado.

Tabela 4.3 - Valores de absorção para os vários ensaios realizados às várias amostras de granulado RN.

Origem da amostra	S / %				
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Média
Equipar	339	341	316	314	327 ± 14,39
Silo de Estabilização	325	372	311	320	332 ± 27,20

Verificou-se que a quantidade de água retida no granulado RN não apresenta diferenças significativas entre os diferentes locais de onde este foi recolhido, tendo-se obtido massas finais três vezes superiores à massa inicial da amostra. A capacidade de absorção em mostra-se maior em granulado RN quando comparado com o granulado RCT.

Os resultados do ensaio de granulometria aos dois tipos de RN estudados encontram-se representados na Figura 4.5.

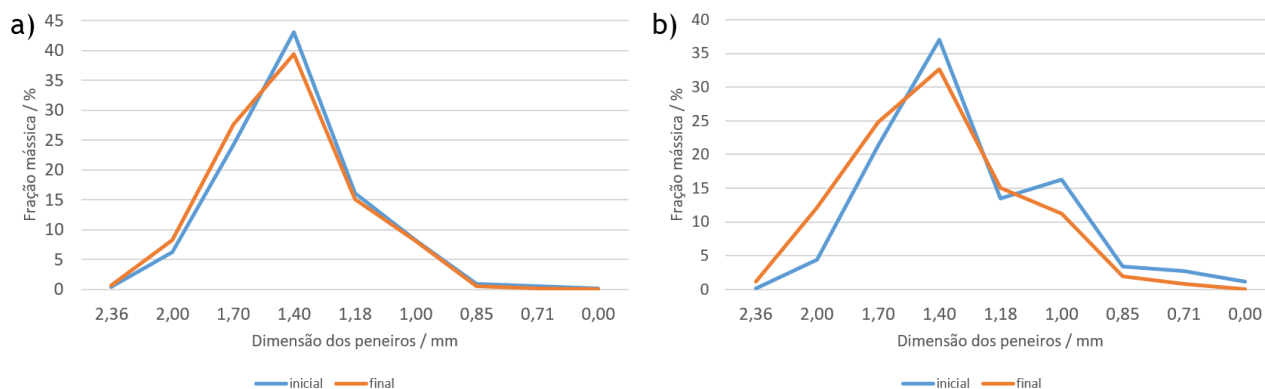


Figura 4.5 - Fração mássica de granulado em função do diâmetro dos peneiros no ensaio de granulometria para a) granulado RN proveniente da Equipar e b) granulado RN em silos de estabilização, antes e após absorção

Pela análise do resultado aos ensaios com granulado proveniente da Equipar, Figura 4.5a, verifica-se que no geral a distribuição dimensional do granulado se mantém praticamente inalterada, com ligeira tendência para aumento da dimensão do granulado.

Relativamente aos resultados dos testes realizados ao granulado dos silos de estabilização, Figura 4.5b, é verificável uma maior diferença entre a distribuição dimensional dos grãos antes e após ensaio de absorção. As maiores diferenças encontram-se nos peneiros de maior dimensão, verificando-se um aumento da quantidade de granulado lá retido. Nos peneiros de menor dimensão verifica-se uma ligeira diminuição da quantidade de granulado neles retido. Assim, foi possível concluir que, no geral, o granulado de cortiça sofre um aumento dimensional após ensaio de absorção. Nos peneiros de dimensão limite para a especificação de granulado RN, verificou-se uma diminuição da quantidade retida no peneiro de 1 mm em 4,98 % e um aumento da quantidade retida no peneiro de 2 mm de 7,74 %. O Anexo B.2 apresenta o registo dos valores associados ao ensaio. As Tabelas B.2 e B.3 em anexo apresentam os registos dos valores associados aos ensaios para os granulados da Equipar e do silo de estabilização, respetivamente.

4.3 Absorção em rolha Neutrocork® e em rolha Natural

Durante o estudo da caracterização das rolhas Neutrocork®, foi comparada a capacidade de absorção entre rolhas aglomeradas e rolhas naturais. Além da capacidade de absorção, estudou-se a variação dimensional das mesmas, bem como a variação dimensional de rolhas mantidas em condições ambiente. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Absorção e variação dimensional média para os ensaios efetuado em rolhas naturais e aglomeradas.

	Valor médio de absorção / %	Variação dimensional média / %
Rolha Neutrocork® após absorção	21,60 ± 1,27	-4,81 ± 0,94
Rolha Neutrocork® em condições ambiente	-	-0,87 ± 0,60
Rolha Natural após absorção	41,07 ± 13,64	3,85 ± 1,61
Rolha Natural em condições ambiente	-	-0,14 ± 1,15

Ao contrário do que seria esperado, associado ao ganho de massa das rolhas aglomeradas submetidas ao ensaio de absorção, verificou-se uma diminuição dimensional em cerca de 5 %.

Relativamente às rolhas aglomeradas mantidas em condições ambiente, verificou-se igualmente uma retração dimensional de cerca de 1 %. Esta retração pode estar associada a uma contínua estabilização da cola de poliuretano, com aumento da reticulação da mesma.

Contrariamente ao verificado para as rolhas aglomeradas de cortiça, após ensaio de absorção as rolhas naturais apresentam uma dilatação dimensional de cerca de 4 %. Quanto às rolhas naturais mantidas à temperatura ambiente, houve uma retração volumétrica média praticamente insignificante, com elevado erro associado.

Verificou-se ainda uma capacidade de absorção de água mais elevada em rolha natural (cerca do dobro), quando comparada com a rolha aglomerada. O elevado desvio associado a este valor evidencia as características variáveis associadas à cortiça natural.

Em suma, e tendo em conta que tanto o granulado RN como a rolha natural apresentam dimensões superiores às originais, após ensaio de absorção, associou-se o fenómeno de retração da rolha aglomerada à cola de poliuretano utilizada como aglomerante. A diminuição de volume da rolha pode estar associada a um rearranjo molecular do polímero quando em contacto com água a 50 °C. Este rearranjo pode levar à formação de uma cadeia mais cristalina que, conseqüentemente, ocupa menos espaço. Por outro lado, poderá também ocorrer uma continuação da reticulação do polímero, sendo esta favorecida pelo excesso de moléculas de água a que a cola está sujeita durante o ensaio de absorção.

4.4 Estudo das variáveis de processo

Após estudo pormenorizado do processo produtivo das rolhas Neutrocork® foi elaborado um diagrama de causa-efeito - Ishikawa, a fim de verificar os parâmetros capazes de influenciar as características do produto final, principalmente a nível de absorção. O diagrama encontra-se apresentado na Figura 4.6.

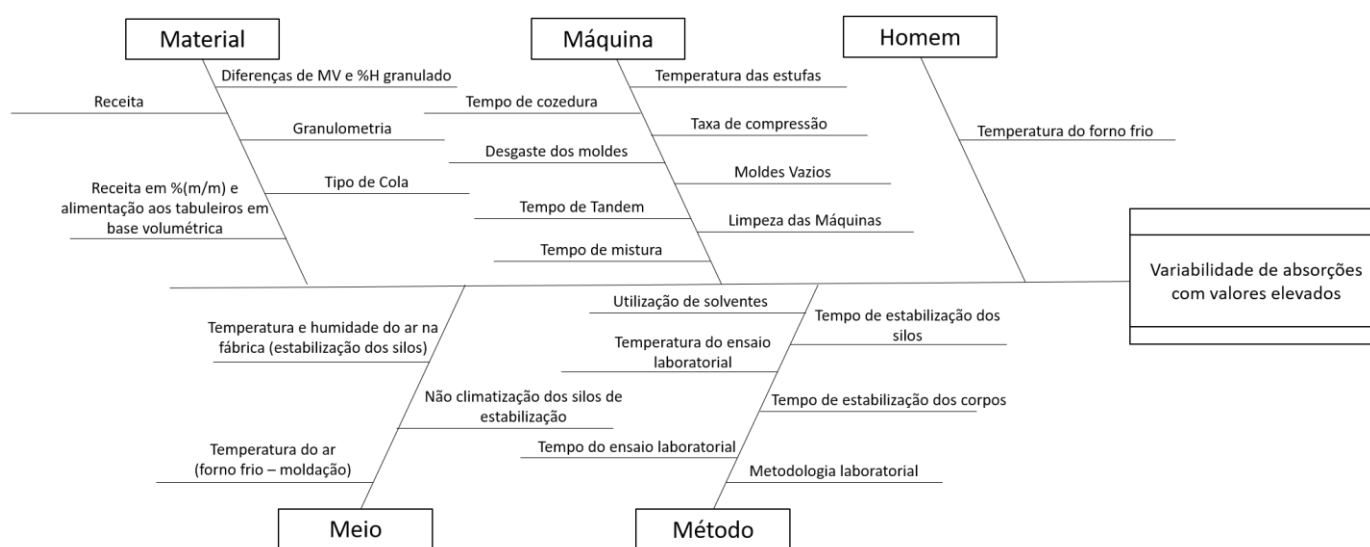


Figura 4.6-Diagrama de causa-efeito - Ishikawa associado à variabilidade de absorções com valores elevados.

Da análise do diagrama verifica-se que são muitos os parâmetros com potencial para influenciar a absorção e que a sua grande variação e, nalguns casos, falta de controlo podem originar a grande variabilidade de absorções verificada para as rolhas Neutrocork®.

A humidade e massa volúmica do granulado de estabilização são duas das variáveis com maior variabilidade de características e podem facilmente influenciar o desempenho e qualidade de rolha. Posto isto, estudou-se a variação do valor de massa volúmica e humidade do granulado

dentro da mesma amostra do silo de estabilização, em diferentes dias. Verificou-se uma variabilidade de massa volúmica e humidade bastante grande. Todas as amostras de granulado recolhido foram analisadas em triplicado, notando-se a mesma amostra apresenta uma grande disparidade de valores de massa volúmica corrigida e humidade.

Da primeira amostra recolhida obtiveram-se massas volúmicas de $76,82 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $71,69 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $68,33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, e humidades de 9, 12 e 14 %, respetivamente. Repetiu-se à recolha de amostra num dia diferente, tendo-se obtido valores de massa volúmica corrigida de $70,86 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $71,40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $69,89 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e de humidade de 12%, 12% e 13%, respetivamente. Estes ensaios permitem afirmar a elevada variabilidade das características da matéria-prima, podendo este ser um dos principais fatores associados à falta de homogeneidade do desempenho do produto final. A Tabela 4.5 apresenta o historial de humidade e massa volúmica para os silos de estabilização entre novembro de 2016 e fevereiro de 2017.

Tabela 4.5 - Histórico de humidade e massa volúmica aparente entre os meses de novembro de 2016 e fevereiro de 2017, para o granulado dos silos de estabilização.

	Humidade / %	Massa Volúmica Aparente / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Valor mínimo	8,00	62,35
Valor médio	$11,47 \pm 1.25$	$70,17 \pm 4,29$
Valor máximo	17,00	80,14

A grande variação de características do granulado encontra-se relacionada com o processo a que este é sujeito para remoção do TCA. À saída do secador, imediatamente antes da entrada para os silos de estabilização, o granulado encontra-se bastante quente. Ao chegar aos silos, ocorre uma evaporação da humidade do granulado, que condensa imediatamente nas paredes destes. Este fenómeno provoca um aumento da humidade do granulado e conseqüentemente a diminuição da massa volúmica aparente. A magnitude deste fenómeno encontra-se diretamente dependente das condições ambientes, também elas variáveis.

A variabilidade associada ao granulado influencia significativamente a mistura utilizada na moldação, já que a receita utilizada, onde se combina granulado, cola de poliuretano e óleo parafínico, é feita em frações mássicas. Por sua vez, a alimentação da mistura aos moldes, é feita volumetricamente. Deste modo, conclui-se que as rolhas produzidas nem sempre apresentam os mesmos valores percentuais mássicos de cola, nem são fabricadas com a mesma massa de mistura.

Verifica-se, assim, que o controlo das características de granulado é um fator crucial para a uniformidade da qualidade das rolhas. Uma alternativa capaz de ultrapassar a problemática das condições de granulado, passaria pela climatização dos silos de estabilização. Contudo, esta é uma solução bastante dispendiosa, podendo não ser vantajoso para a empresa.

Numa tentativa de reduzir a condensação do vapor de água no interior dos silos, foram feitas aberturas no topo do silo para circulação de ar, tendo-se verificado uma diminuição da variabilidade da humidade do granulado. Assim, outra solução alternativa passaria pela climatização dos silos ou por aumentar o controlo do granulado, aprovando produção granulados com características ideais. Industrialmente, este controlo mais rigoroso de granulado obriga a um aumento de gastos, resultante da compra de maior volume de matéria-prima, com uma diminuição da produção.

De modo a tentar replicar em pequena escala a etapa de estabilização, foram recolhidas amostras de granulado à saída do secador. Estas amostras foram colocadas em três tabuleiros metálicos. Um dos tabuleiros ficou completamente tapado com papel de alumínio, outro com papel de alumínio com duas aberturas em cada uma das extremidades e outro foi deixado aberto à atmosfera, durante cerca de 21 horas. Os valores iniciais de massa volúmica e humidade foram de $73,40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e 9 %, respetivamente.

Os resultados obtidos após ensaio encontram-se patentes na Tabela 4.6.

Tabela 4.6-Valores médios de massa volúmica e humidade do granulado estudado ao fim de 21 horas.

Tabuleiro	Massa volúmica / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Humidade / %
Completamente tapado	73,86	9
Com duas aberturas	72,42	9
Completamente aberto	74,72	7,7

Os ensaios realizados não foram conclusivos, uma vez que a variabilidade de valores não foi significativa. As razões associadas à pequena variabilidade de características do granulado podem estar relacionadas com a pequena quantidade de amostra utilizada no ensaio e com o facto de os tabuleiros terem sido colocados durante 21 horas em laboratório com ambiente controlado, com temperatura média de $20,6 \text{ }^\circ\text{C}$ e humidade relativa média de 49,8 %, o que não é possível de se conseguir em fábrica.

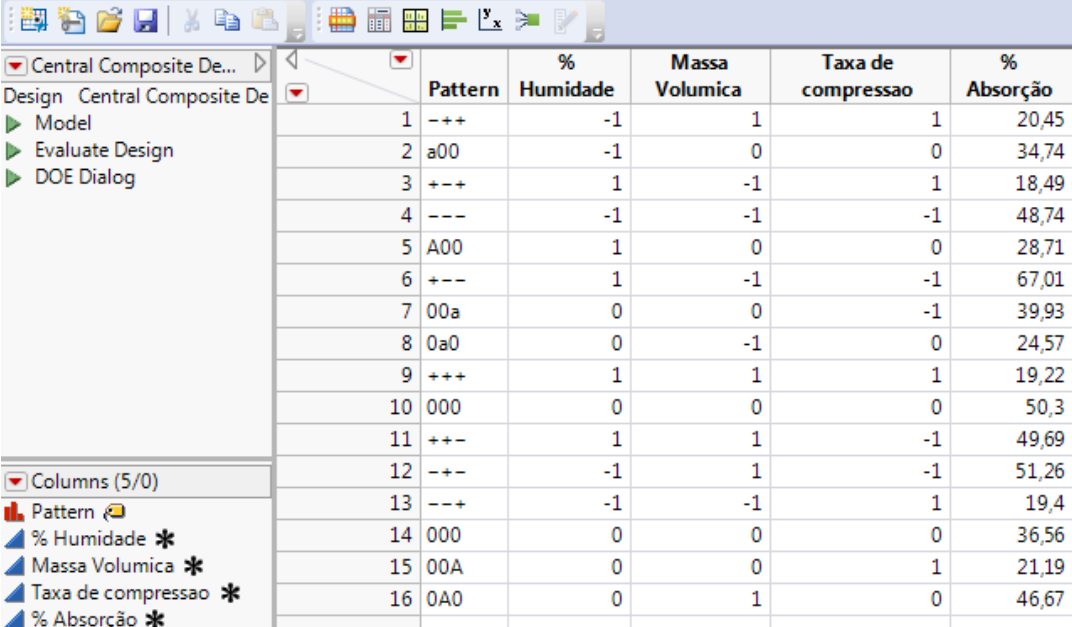
4.5 Moldação à escala piloto

4.5.1 Projeto de experiências DOE

Tal como já referido, recorreu-se a uma aplicação informática para planeamento de experiências, responsável por gerar condições de ensaio aleatoriamente.

Os valores limite para cada parâmetro de estudo foram decididos e encontram-se apresentados na Tabela 3.1. O programa atribui os valores de -1, 0 e 1 aos valores mínimos, médios e máximos, respetivamente, para cada uma das condições. A descrição das condições utilizadas para cada ensaio e o valor de absorção conseguido para cada um deles encontram-se descritos na Figura 4.7.

Durante a produção de rolhas à escala piloto, tentou-se replicar ao máximo as condições de operação de uma moldadora industrial, nomeadamente, a temperatura do molde no momento de compressão da mistura, a temperatura do forno, o tempo de cozedura e a temperatura de desmolde. A maior dificuldade encontrou-se associada à taxa de expansão, que não era possível de conseguir na moldadora piloto. Deste modo, todos os resultados obtidos estão condicionados pela inexistência deste fator, de grande importância para a produção nas moldadoras industriais.



	Pattern	% Humidade	Massa Volumica	Taxa de compressao	% Absorção
1	---	-1	1	1	20,45
2	a00	-1	0	0	34,74
3	+++	1	-1	1	18,49
4	---	-1	-1	-1	48,74
5	A00	1	0	0	28,71
6	+++	1	-1	-1	67,01
7	00a	0	0	-1	39,93
8	0a0	0	-1	0	24,57
9	+++	1	1	1	19,22
10	000	0	0	0	50,3
11	++-	1	1	-1	49,69
12	---	-1	1	-1	51,26
13	---	-1	-1	1	19,4
14	000	0	0	0	36,56
15	00A	0	0	1	21,19
16	0A0	0	1	0	46,67

Figura 4.7 - Valores de absorção obtidos para todos os ensaios realizados para o projeto de experiências DOE.

Na Tabela C.1 em anexo, encontram-se resumidos os resultados de todos os ensaios realizados às produções, referindo a aprovação ou rejeição da produção segundo os limites impostos pela UI-DS.

Relativamente aos resultados de absorção, obtiveram-se valores com elevada variabilidade. Os melhores resultados foram obtidos para os ensaios com maior taxa de compressão e maior humidade e o pior resultado foi obtido para o ensaio realizado com a taxa de compressão e massa volúmica do granulado inferiores e humidade máxima.

O programa informático permite obter uma correlação acerca da influência de todos os parâmetros estudados sobre o efeito desejado (diminuição da absorção). Os resultados gerais obtidos para os ensaios realizados encontram-se descritos na Figura 4.8.

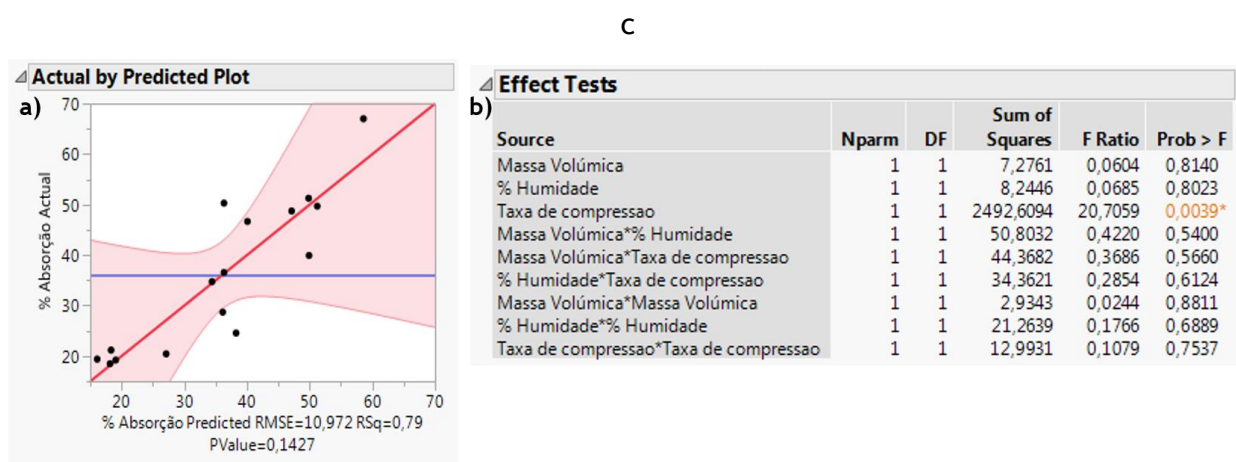


Figura 4.8 - a) Representação gráfica da resposta verdadeira em relação à resposta prevista pelo modelo; b) Testes de efeito.

Pela análise da Figura 4.8a, verifica-se um afastamento dos valores de absorção obtidos face aos valores esperados, com um coeficiente de determinação de 0,79. Os testes de efeito ou resultados ANOVA (Figura 4.8b) avaliam a probabilidade de acontecimento da hipótese nula, ou seja, a probabilidade de não afetarem o resultado da absorção. O valor do *p-value* (traduzido pela Prob > F) indica que a taxa de compressão é a variável de maior influência no valor do efeito estudado (valor de absorção), sendo esta a única variável com significância superior a 95 %.

A otimização das condições de funcionamento foi calculada pelo modelo, baseado nos resultados do projeto de experiências. O ponto máximo do efeito desejado encontra-se representado na Figura 4.9.

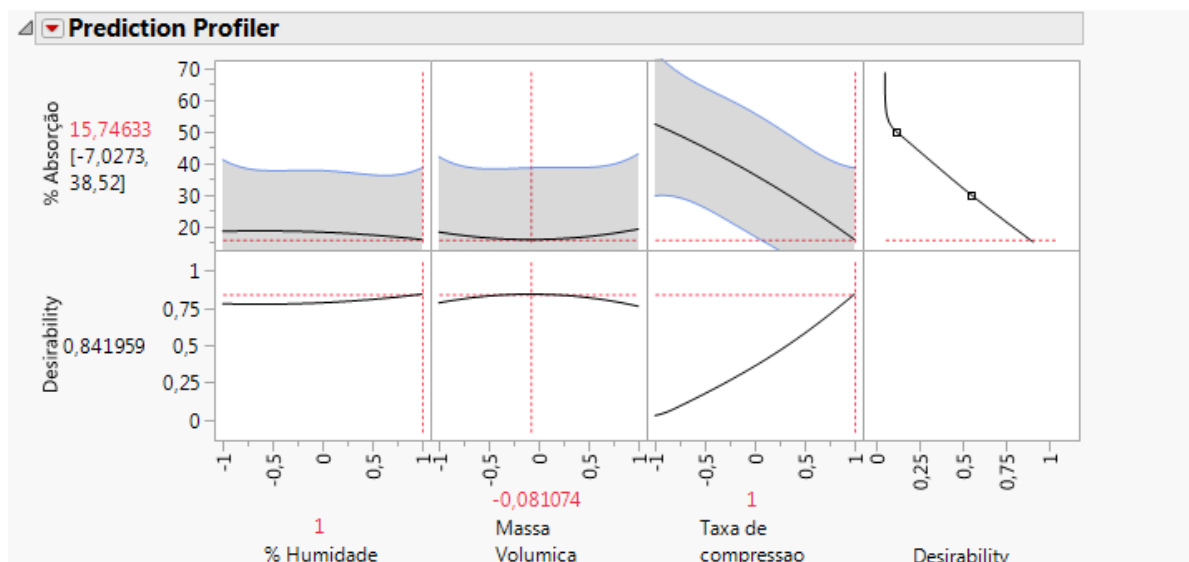


Figura 4.9 - Condições ótimas de funcionamento calculadas pelo modelo estatístico.

Verificou-se que as condições ótimas de funcionamento foram conseguidas para os valores máximos de humidade de granulado e taxa de compressão e um valor intermédio de massa volúmica. A Tabela 4.7 resume os valores ótimos reais de operação para as três variáveis de estudo.

Tabela 4.7 - Condição ótima de funcionamento.

	Taxa de compressão	Massa volúmica / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Humidade / %
Valor ótimo	4,4	67,6	12

Apesar de a massa volúmica e humidade do granulado não terem uma influência significativa no resultado final de absorção, verificou-se que influenciavam outros parâmetros na rolha final, principalmente a massa volúmica e humidade, respetivamente. A Tabela 4.8 apresenta, resumidamente, os valores de humidade e massa volúmica do granulado utilizado bem como a humidade e massa volúmica das rolhas produzidas.

Tabela 4.8 - Valores médios de massa volúmica e humidade do granulado utilizado na mistura e da rolha final.

	Granulado inicial	Rolha final
Massa Volúmica / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	63	$295,2 \pm 5,9$
	68	$317,5 \pm 7,0$
	73	$327,4 \pm 9,8$
Humidade / %	8	$4,54 \pm 1,38$
	10	$5,23 \pm 0,81$
	12	$6,16 \pm 1,21$

É de realçar que para valores superiores de massa volúmica do granulado, a rolha final apresenta valores de humidade superiores ao limite máximo da especificação estabelecida pela empresa.

4.5.2 Teor de cola

Quanto ao estudo da influência do teor de cola da mistura no resultado de absorção, foram produzidas rolhas à escala piloto com diferentes quantidades de cola.

O granulado utilizado na mistura foi recolhido diretamente de um silo de estabilização da fábrica, tendo uma massa volúmica aparente de $72,09 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e humidade de 10,7 %.

Na Tabela 4.8 encontram-se os resultados obtidos para este ensaio, comparando com uma referência. De notar que como referência foram utilizados os resultados do décimo sexto ensaio do DOE.

Tabela 4.9- Valores de absorção e desvios padrão para produções à escala piloto com diferentes teores de cola.

Teor de cola	S / %
- 2 %	$45,40 \pm 21,92$
Referência	$46,67 \pm 9,51$
+ 2 %	$28,24 \pm 6,22$

Facilmente se verifica que a produção de rolhas com maior quantidade de cola apresenta um valor de absorção muito inferior, quando comparada com aos restantes ensaios, bem como uma variabilidade de resultados inferior.

Foi ainda realizado um estudo dimensional antes e após o ensaio de absorção a fim de comparar apenas a produção de rolhas com mais e menos teor de cola. Tendo-se constatado um inchamento volumétrico de $(8,60 \pm 7,14) \%$ e $(3,97 \pm 2,03) \%$ após o ensaio de absorção, para os testes com menos e mais 2 % de cola, respetivamente.

Assim, é possível verificar que a cola de poliuretano utilizada confere uma maior consistência dimensional e resistência mecânica à rolha quando sujeita a condições de absorção. Pode-se também concluir que para valores percentuais de cola superiores, a absorção diminui consideravelmente.

Quanto aos restantes ensaios laboratoriais, para as rolhas com mais teor de cola, notou-se uma melhoria nos ensaios de compressão/relaxação e impermeabilidade a gás.

De relembrar que a realidade destes resultados para analogia à escala industrial se encontra condicionada pelo facto de não existir uma taxa de expansão.

4.5.3 Dispersão de cola

Para o estudo da dispersão de cola, produziram-se rolhas utilizando uma cola de poliuretano com nanopartículas de dióxido de titânio dispersas, com o objetivo de utilizar o microscópio eletrónico de varrimento para tratamento de imagem. Contudo, devido às limitações do equipamento, não foi possível visualizar vários grãos em simultâneo de forma a perceber se a dispersão da cola na rolha era homogénea. A Figura 4.10 ilustra uma imagem obtida com recurso ao microscópio eletrónico de varrimento onde é possível observar a fronteira entre um grânulo de cortiça e cola de poliuretano.

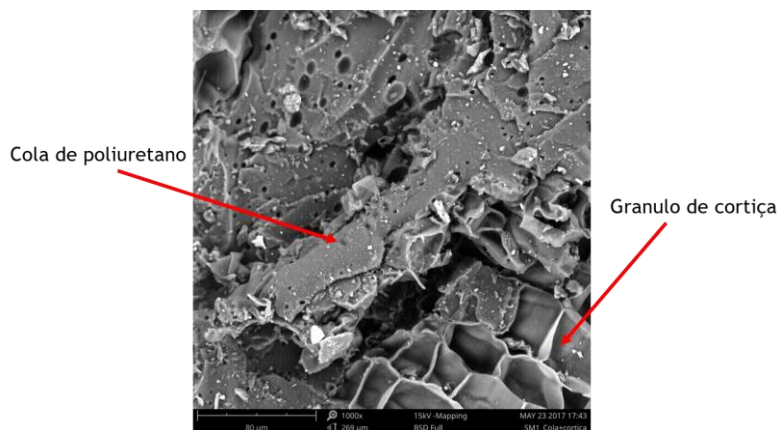


Figura 4.10 - Imagem de uma rolha, obtida no microscópio eletrónico de varrimento, com ampliação (1000x).

De maneira a identificar e quantificar o TiO_2 , foi feita uma análise EDS (*Energy Dispersive X-Ray Detector*). A identificação do composto não foi possível, já que a relação de 0,05 % m/m entre TiO_2 e a cola pode ter sido insuficiente. Para além disso, as elevadas dimensões das partículas utilizadas (20 nm) levavam à formação de aglomerados e conseqüente má dispersão na cola.

Por outro lado, e recorrendo a um microscópio ótico, pretendia-se analisar rolhas provenientes de moldadoras diferentes. A principal diferença entre as moldadoras selecionadas prende-se com a temperatura do forno quente, sendo que a moldadora cujo forno quente opera a uma temperatura mais elevada apresenta melhores valores de absorção ($(18,69 \pm 0,76)\%$) e a moldadora cujo forno quente se encontra a uma temperatura inferior, apresenta piores valores de absorção ($(27,10 \pm 3,59)\%$).

A Figura 4.11 ilustra as imagens obtidas ao microscópio ótico para as duas situações, pelo que na Figura 4.11a encontra-se uma imagem da rolha retirada da moldadora de pior absorção e a Figura 4.11b apresenta uma imagem da rolha escolhida aleatoriamente da moldadora com os melhores resultados de absorção.

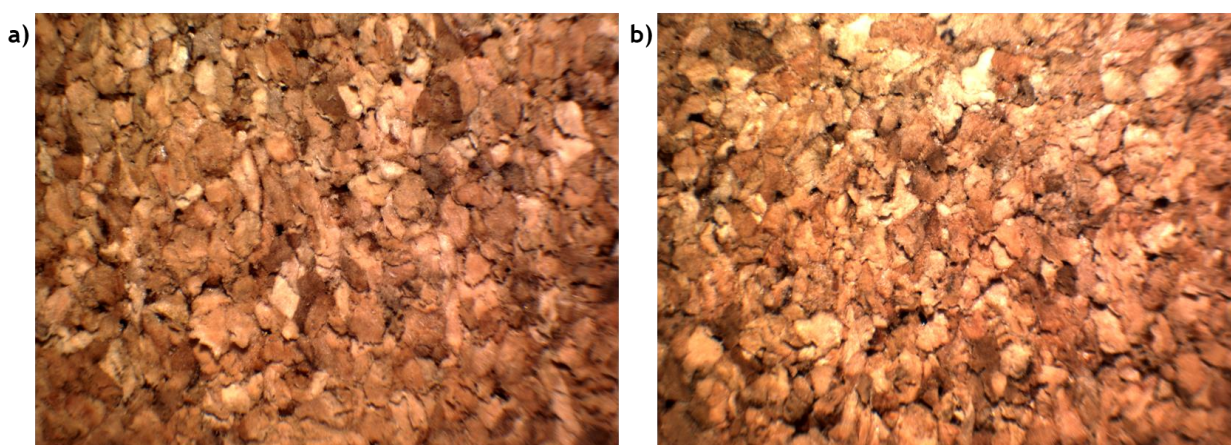


Figura 4.11 - Imagens, de rolhas, obtidas ao microscópio ótico. a) rolha com pior resultado de absorção; b) rolha com melhor resultado de absorção.

Pela análise das figuras, é possível notar que a Figura 4.11b, cujo forno quente da moldadora opera a uma temperatura superior, apresenta uma maior compressão entres os grãos. Estas diferenças de compressão afetam diretamente o ensaio de absorção da rolha, podendo estar relacionadas com o facto de:

- i. A reticulação da cola ser favorecida pelo aumento de temperatura. Assim, no caso do forno quente da moldadora operar a uma temperatura mais elevada, este fenómeno ocorre mais rapidamente, originando um corpo mais consistente;

- ii. O aumento de temperatura diminui a viscosidade da cola de poliuretano. Assim, a resistência à força do pistão (igual em ambas as moldadoras) é menor na moldadora cuja temperatura do forno quente é superior. A diminuição desta resistência leva a uma maior compressão da mistura, que resulta numa diminuição da quantidade de espaços vazios no interior do corpo e conseqüentemente melhoria da absorção.

Contudo, não foi possível analisar experimentalmente estas hipóteses de forma a obter uma conclusão mais objetiva.

4.6 Moldação à escala industrial

Devido à condicionante associada à produção de rolhas à escala piloto, capaz de influenciar os resultados dos ensaios de qualidade, foi feito um estudo à escala industrial onde se mantiveram todas as condições de operação constantes, forçando apenas a alteração da taxa de expansão dos corpos. Esse parâmetro é controlado pelo aumento ou diminuição da temperatura dos fornos.

Para o estudo da influência da taxa de expansão, optou-se por recorrer a valores extremos de temperatura, isto é, mantendo a temperatura do forno quente, fez-se diminuir e aumentar a temperatura do forno frio para o valor mínimo e máximo possível, tendo como referência a produção *standard* realizada no dia do ensaio.

Adicionalmente foi estudada a influência da temperatura do forno quente. Realizaram-se dois ensaios em que a temperatura do forno quente foi aumentada. As temperaturas do forno frio utilizadas foram a mínima e a máxima. Na Tabela 4.10 encontram-se as condições de ensaio utilizadas.

Tabela 4.10 - Lista de ensaios realizados na moldadora industrial para estudo da taxa de expansão.

Nº do ensaio	$T_{\text{Quente}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Frio}} / ^\circ\text{C}$
1	115,0	40,0
2	115,0	58,3
3	115,0	63,0
4	130,0	43,0
5	130,0	65,0

De notar que os valores apresentados dizem respeito à temperatura real medida dentro do forno e não ao valor estabelecido, não tendo sido possível atingir temperaturas de forno frio inferiores a 40 °C.

Ao longo da produção foram registados e controlados todos os parâmetros associados ao granulado, moldadora e condições climatéricas da fábrica. No Anexo D encontra-se a tabela de controlo de todos os parâmetros registados.

As dimensões e massa dos corpos à saída da moldadora, foram medidos com auxílio do *MedCork*, pelo que a Tabela 4.11 apresenta os valores da taxa de expansão volumétrica, referente ao ensaio de número 2 (referência), para os vários ensaios realizados e os respetivos resultados do ensaio de absorção.

Tabela 4.11 - Resultados da Taxa da expansão obtida face à produção standard e valores de absorção obtidos para cada ensaio.

Nº de Ensaio	Expansão dos corpos / %	Absorção em rolha / %
1	-8,16	20,51 ± 1,46
2	0,00	20,30 ± 0,90
3	-2,00	19,41 ± 1,54
4	-3,50	20,39 ± 1,16
5	1,64	21,68 ± 1,42

É possível constatar que a expansão mínima foi obtida no ensaio 1, com os menores valores de temperatura dos fornos, tendo-se conseguido retrain em 8,16 % o tamanho do corpo face ao corpo da produção de referência (2º ensaio). Ao utilizar os valores máximos de temperatura dos fornos quente e frio (ensaio número 5) conseguiu-se uma expansão máxima de 1,64 % face ao corpo da produção de referência. Concluindo que de facto, o aumento da temperatura dos fornos associados às moldadoras influencia diretamente a expansão dos corpos à saída destas.

No que diz respeito aos valores de absorção, é possível concluir que a taxa de expansão não influencia de uma forma muito significativa. O melhor resultado para o resultado de absorção foi obtido no 3º ensaio, ensaio esse que se optou por utilizar a temperatura do forno frio igual à da produção de referência, mas com a temperatura do forno quente no valor máximo possível. Neste ensaio, houve uma retração de 2,00 % no volume do corpo, face ao *standard*. O pior valor de absorção foi obtido no ensaio cuja expansão foi máxima, ensaio número 5.

Foi ainda replicado, à escala industrial, o ensaio de melhor resultado da variação de quantidade de cola da mistura. Assim, as proporções da receita utilizada na moldadora utilizada foram modificadas, impondo um acréscimo de 2% m/m na quantidade de cola utilizada, com conseqüente redução da quantidade de granulado. Na Tabela 4.12 encontram-se os resultados do ensaio de absorção associados a este ensaio.

Tabela 4.12 - Valores de absorção e desvios padrão para produções à escala industrial, com alteração do teor de cola.

Teor de cola	% de Absorção
Referência	20,06 ± 1,32
+ 2 % m/m de cola	18,18 ± 0,79

Com o aumento do teor de cola na mistura notou-se uma melhoria dos valores de absorção, com diminuição da variabilidade de resultados, face à produção de referência. Contudo, estas melhorias não são tão significativas como as obtidas nos ensaios com a moldadora piloto, sendo o único fator diferenciador entre as produções a taxa de expansão.

O Anexo E apresenta os registos das características físicas do granulado bem como as condições ambientais, de modo a garantir que o ensaio realizado com maior quantidade de cola era executado nas mesmas condições de operação do ensaio de referência.

5 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo o estudo do fenómeno de absorção de água por rolhas de microaglomerado de cortiça. Foi feita a análise de todas as variáveis com potencial de influenciar a razão de absorção de maneira a compreender quais os fatores que mais a influenciavam, para posterior otimização do processo de fabrico. O estudo teve, assim, como objetivo identificar estratégias para diminuir os valores de absorção de água para o mínimo possível bem como reduzir a elevada variabilidade de valores de absorção.

Foi ainda estudada a influência do tempo e da temperatura na absorção da água. Finalmente, foram analisadas as variáveis processuais que mais influenciam a absorção de água pela rolha.

Concluiu-se que a retenção de água por parte da rolha segue uma cinética linear, estabilizando ao fim de 64 horas de ensaio, a 50 °C. Quanto à influência da temperatura verificou-se que a cinética de absorção é favorecida pelo aumento desta. No entanto, a temperaturas acima de 50 °C, conclui-se uma degradação visual mecânica da rolha.

O estudo da influência de parâmetros processuais associados à moldação foi realizado com auxílio de um projeto de experiências e com recurso a uma moldadora piloto. Foram variados três parâmetros: a massa volúmica e a humidade do granulado e a taxa de compressão da moldadora. Foi possível concluir que a variação da massa volúmica e da humidade praticamente não influenciam os resultados de absorção, tendo uma maior influência nos de massa volúmica e humidade da rolha final. Por outro lado, uma variação da taxa de compressão à qual a mistura é submetida tem uma influência significativa na quantidade de água capaz de ser absorvida pela rolha. Concluiu-se que quanto maior a taxa de compressão, melhor o resultado do ensaio de absorção, ou seja, menor é a absorção de água. Pelos ensaios realizados foi possível estimar o ponto ótimo das condições operatórias, tendo-se concluído que os melhores resultados de absorção são obtidos com uma humidade de granulado de 12 %, uma massa volúmica de 67,6 kg·m⁻³ e uma taxa de compressão de 4,4.

Foi ainda realizados dois estudos: um sobre a influência da variação da quantidade de cola utilizada na mistura e outro sobre a influência da taxa de expansão dos corpos. Verificou-se que um aumento quantidade de cola utilizada leva a uma melhoria no resultado do ensaio de absorção. No entanto, esta diferença, a nível industrial, foi pouco significativa. Relativamente ao ensaio da taxa de expansão dos corpos concluiu-se que o aumento da taxa de expansão leva a uma degradação do resultado de absorção.

Em suma, a quantidade de água que uma rolha é capaz de reter pode ser melhorada pelo aumento da taxa de compressão associada à moldadora, pelo aumento da quantidade de cola utilizada e/ou pela diminuição da taxa de expansão sofrida pelo corpo após desmolde.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Foram cumpridos com sucesso todos os objetivos propostos inicialmente, tendo sido realizado um estudo detalhado de todo o processo produtivo e identificadas todas as entradas e saídas de cada etapa do processo.

Realizou-se um projeto de experiências com o objetivo de identificar as condições ótimas de funcionamento. Assim, determinaram-se os fatores que mais influenciavam a absorção da rolha técnica de microaglomerado determinando as condições ótimas de operação.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Paralelamente ao projeto desenvolvido, foi feito um estudo de maneira a diminuir o tempo do ensaio de absorção, que atualmente tem uma duração de dois dias e meio. Entre várias possibilidades, foi selecionada aquela cujos equipamentos na empresa permitiam fazer. Assim, estudou-se possibilidade de utilização de um solvente em substituição da água.

Selecionou-se como solvente solução etanólica de 12 % v/v, tendo sido realizados vários ensaios em simultâneo entre água e etanol a fim de comparar ambos os testes. Concluiu-se que era possível reduzir o tempo de ensaio em 24 horas, com uma menor variabilidade entre os resultados de cada ensaio.

Assim, o ensaio de absorção passará a ser realizado em estufa, a 50 °C e com a duração de 40 horas, trazendo vantagens ao nível do fluxo produtivo e na disponibilidade de despacho e venda do produto.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Durante o estágio surgiram várias condicionantes, principalmente associadas à disponibilidade de alguns equipamentos. Assim, e tendo em conta o resultado obtido no projeto de experiências, sugere-se a replicação da condição ótima obtida ou a realização de uma nova abordagem, estudando a influência de mais variáveis em diferentes limites. Sugere-se ainda a replicação do ponto ótimo à escala industrial, de maneira a corroborar os resultados obtidos com o projeto de experiências.

Outra condicionante associada ao projeto realizado prende-se às imagens obtidas ao microscópio ótico, onde todas as rolhas analisadas foram cortadas com o auxílio de uma faca, provocando uma tendência direcional. Assim sugere-se que os cortes sejam realizados com recurso a azoto líquido.

Uma vez que não foi possível obter resultados conclusivos relativamente à dispersão da cola na mistura, seria interessante utilizar um pigmento de cor não reativo, por exemplo óxido de ferro, na cola de poliuretano, de maneira a que a análise da rolha ao microscópio permita obter resultados conclusivos.

Por último, quanto ao projeto associado à diminuição do tempo de ensaio de absorção, sugere-se a realização de ensaios adicionais alterando a temperatura de condicionamento.

6.4 Apreciação Final

Este trabalho é o primeiro projeto a ser realizado na Unidade Industrial de Sousa focando-se somente sobre a problemática da absorção na rolha Neutrocork®. A compreensão global deste fenómeno é fundamental para um maior controlo das variáveis de processo e melhoria do desempenho da rolha final. O presente estudo teve uma contribuição importante no controlo de qualidade da rolha de cortiça produzida.

A grande variedade de atividades realizadas durante o estágio permitiu amplificar a experiência profissional e alargar os conhecimentos sobre as áreas envolvidas. A nível pessoal, o estagio numa mais-valia, permitindo o enriquecimento da formação contínua adquirida no curso e desenvolvendo o espírito crítico essencial no dia-a-dia de um engenheiro.

No global, este estágio foi bastante enriquecedor, evidenciando que a atividade profissional de um engenheiro exige uma aprendizagem permanente e uma atualização constante dos conhecimentos, experiências e competências de modo a acompanhar os avanços tecnológicos.

Referências

- Anderson, M., & Whitcomb, P. (2005). *RSM Simplified*. Boca Raton: CRC Press.
- Chen, J. C., Li, Y., & Shady, B. D. (2008). From value stream mapping toward a lean/sigma continuous improvement process: an industrial. *International Journal of Production Research*, 1069-1086.
- Cortiça. (2017, 02). (APCOR) Retrieved 02 09, 2017, from <http://www.apcor.pt/cortica/o-que-e/>
- Fortes, M. A., Rosa, M. E., & Pereira, H. (2004). *A cortiça*. Lisboa: IST Press.
- Gil, L. (2012). Cortiça. In F. Margarido, M. C. Gonçalves, A. Simões, A. C. Diogo, C. M. Costa, F. Montemor, . . . J. S. Fernandes, *Ciência e Engenharia de Materiais de Cosntrução*. Lisboa: IST PRESS.
- Gil, M. G. (2006/2007). Laboratório de Engenharia Química IV - Programação de ensaios. Lisboa: Instituto Superior Técnico.
- Gonzalez, A. J., Gonzalez, H. F., Ceca, J., Caceres, M. J., & Garcia, V. M. (2008). Cork-Wine Interaction Studies: Liquid Absorption and Non-Volatile Compound Migration. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 161-165.
- Ishikawa, K. (1990). *Introduction to Quality Control*. Taylor & Francis.
- *Natural, versátil e sustentável*. (2017, 02). (Amorim) Retrieved 02 09, 2017, from <http://www.amorim.com/a-cortica/caracteristicas>
- Pereira, H. (2007). *Cork: Biology, Production and Uses*. Oxford: Elsevier.
- Rosa, M. E., & Fortes, M. A. (1993). Water absorption by cork. *Wood Fibre Sci*, 25, 339-348.
- Siau, J. F. (2012). *Transport Processes in Wood*. Berlin: Springer Science+Business Media.
- Silva, S. P., Sabino, M. A., Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Boesel, L. F., & Reis, R. L. (2005). *Cork: properties, capabilities and applications*. Maney for the Institute and ASM International.
- Skouroumounis, G. K., Kwiatkowski, M. J., Francis, I. L., Oakey, H., Capone, D. L., Duncan, B., . . . Waters, E. J. (2005). The impact of closure type and storage conditions on the composition, colour and flavour properties of a Riesling and a wooded

Chardonnay wine during five years' storage. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11(3), 369-370.

- Skurray, G., Castets, E., & Holland, B. (2000). Factors of affecting of cork permeability. *Australian Grapegrower Winemaker*, 56-60.
- Venter, G., Haftka, R., & Chiredast, M. (1997). Response Surface approximations for fatigue life predictions. *AIAA*, 1383-1396.

Anexo A Procedimentos

A.1 Absorção em rolha de cortiça

1. Recolher uma amostra de 8 rolhas de cada lote;
2. Numerar as rolhas de 1 a 8;
3. Pesar e registar a massa inicial de cada rolha;
4. Colocar dentro de um frasco de vidro;
5. Encher o frasco de vidro na sua totalidade, com água;
6. Colocar o frasco de vidro na estufa a 50 °C e durante 72 horas;
7. Retirar o frasco de vidro da estufa e escorrer a água;
8. Organizar as rolhas e coloca-las em cima de papel absorvente durante 30 minutos;
9. Pesar e registar a massa final de cada rolha;
10. Aprovar ou rejeitar o lote com base no valor médio de absorção (o limite máximo permitido é 25,00%).

A.2 Absorção em granulado de cortiça (cálculo com base em massa)

1. Tamar um frasco de vidro;
2. Colocar uma amostra de granulado dentro do frasco e registar a sua massa;
3. Encher o frasco de vidro na sua totalidade, com água, sem que haja perda de amostra;
4. Colocar o frasco de vidro na estufa a 50 °C e durante 72 horas;
5. Retirar o frasco de vidro da estufa e escorrer a água com a ajuda de um papel de filtro, sem que haja perda de amostra;
6. Espalhar todo o granulado em cima de uma folha de papel absorvente e colocar outra por cima do granulado;
7. Aguardar pelo menos 1 hora;
8. Tamar um frasco de vidro ou tabuleiro;
9. Com o auxílio de uma espátula, passar todo o granulado para dentro do frasco de vidro ou tabuleiro.
10. Registar a massa final da amostra.

A.3 Absorção em granulado de cortiça (cálculo com base em humidade)

1. Colocar 2,0 g de granulado no prato da balança de humidades e aguardar que esta faça a leitura. Registrar o valor de humidade inicial;
2. Tarar um frasco de vidro;
3. Colocar uma amostra de granulado dentro do frasco e registar a sua massa;
4. Encher o frasco de vidro na sua totalidade, com água, sem que haja perda de amostra;
5. Colocar o frasco de vidro na estufa a 50 °C e durante 72 horas;
6. Retirar o frasco de vidro da estufa e escorrer a água com a ajuda de um papel de filtro, sem que haja perda de amostra;
7. Espalhar todo o granulado em cima de uma folha de papel absorvente e colocar outra por cima do granulado;
8. Aguardar pelo menos 1 hora;
9. Colocar 2,0 g de granulado no prato da balança de humidades e aguardar que esta faça a leitura. Registrar o valor de humidade final.

Anexo B Granulometria em Granulado

B.1 Granulado RCT

Tabela B.1 - Resultados do ensaio de granulometria antes e após o ensaio de absorção, ao granulado RCT

Granulometria	Peneiros [mm]	Ensaio pré-absorção		Ensaio pós-absorção		Diferença percentual (final - inicial)
		Massa [g]	Porcentagem	Massa [g]	Porcentagem	
		99,52		108,89		
	8,00	0,83	0,83%	1,11	1,02%	0,19%
	6,70	6,19	6,22%	5,79	5,32%	-0,90%
	5,60	16,75	16,83%	19,55	17,95%	1,12%
	4,75	18,47	18,56%	20,53	18,85%	0,29%
	4,00	24,85	24,97%	27,32	25,09%	0,12%
	3,35	18,30	18,39%	20,00	18,37%	-0,02%
	2,80	10,32	10,37%	12,02	11,04%	0,67%
	2,00	3,51	3,53%	2,50	2,30%	-1,23%
	abaixo	0,30	0,30%	0,07	0,06%	-0,24%

B.2 Granulado RN

Tabela B.2 - Resultados do ensaio de granulometria antes e após o ensaio de absorção, ao granulado RN proveniente da Equipar.

Granulometria	Peneiros [mm]	Ensaio pré-absorção		Ensaio pós-absorção		Diferença percentual (final - inicial)
		Massa [g]	Porcentagem	Massa [g]	Porcentagem	
		50,02		53,06		
	2,36	0,23	0,46%	0,34	0,64%	0,18%
	2,00	3,13	6,26%	4,42	8,33%	2,07%
	1,70	12,12	24,23%	14,67	27,65%	3,42%
	1,40	21,54	43,06%	20,92	39,43%	-3,64%
	1,18	8,04	16,07%	8,02	15,11%	-0,96%
	1,00	4,12	8,24%	4,30	8,10%	-0,13%
	0,85	0,49	0,98%	0,30	0,57%	-0,41%
	0,71	0,25	0,50%	0,08	0,15%	-0,35%
	abaixo	0,10	0,20%	0,01	0,02%	-0,18%

Tabela B.2 - Resultados do ensaio de granulometria antes e após o ensaio de absorção, à amostra de granulado RN retirada de um dos silos de estabilização da UI-DS.

	Peneiros [mm]	Ensaio pré-absorção		Ensaio pós-absorção		Diferença percentual (final - inicial)
		Massa [g]	Porcentagem	Massa [g]	Porcentagem	
		51,32		54,11		
Granulometria	2,36	0,10	0,19%	0,66	1,22%	1,02%
	2,00	2,24	4,36%	6,55	12,10%	7,74%
	1,70	10,95	21,34%	13,43	24,82%	3,48%
	1,40	18,98	36,98%	17,66	32,64%	-4,35%
	1,18	6,94	13,52%	8,17	15,10%	1,58%
	1,00	8,36	16,29%	6,12	11,31%	-4,98%
	0,85	1,75	3,41%	1,06	1,96%	-1,45%
	0,71	1,38	2,69%	0,44	0,81%	-1,88%
	abaixo	0,62	1,21%	0,02	0,04%	-1,17%

Anexo C Projeto de Experiências DOE

Na Tabela C.1 encontram-se, resumidamente, os resultados dos ensaios realizados às várias produções, indicando aprovação ou rejeição de acordo com os limites mínimos e máximos impostos pela UI-DS

Tabela C.1 - Resumo dos ensaios realizados às rolas produzidas na moldadora piloto para cada ensaio do projeto de experiencias DOE. (✓ - Aprovado ; X - Rejeitado)

	Absorção	Massa Volúmica	Dimensões	Humidade	Compressão/Relaxação	Torção	Vedação
1	✓	X	✓	✓	X	✓	✓
2	X	X	✓	✓	X	✓	✓
3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
4	X	✓	✓	X	✓	✓	✓
5	X	X	✓	✓	✓	✓	✓
6	X	✓	✓	✓	X	✓	✓
7	X	✓	✓	✓	X	✓	✓
8	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
9	✓	X	✓	✓	✓	✓	✓
10	X	X	✓	✓	X	✓	✓
11	X	✓	✓	✓	X	✓	✓
12	X	X	✓	✓	X	✓	✓
13	✓	✓	✓	X	X	✓	✓
14	X	X	✓	✓	X	✓	✓
15	✓	X	✓	X	X	✓	✓
16	X	X	✓	✓	X	✓	✓

Anexo D Taxa de Expansão

Na tabela D.1 encontram-se registados todos os parâmetros controlados durante a produção para o estudo da taxa de expansão.

Tabela D.1 - Registo das condições de operação para os vários ensaios realizados no estudo da taxa de expansão.

Nº de Ensaio	Fornos		Granulado		Ambiente	
	T _{Quente} / °C	T _{Frio} / °C	H / %	MV / kg·m ⁻³	T _{amb} / °C	H / %
1	115,0	40,0	11,0	72,4	27,3	52,0
2 (referência)	115,0	58,5	11,0	72,4	26,4	55,0
3	115,0	63,0	11,0	72,6	28,7	51,0
4	130,0	43,0	11,0	71,2	28,9	47,0
5	130,0	65,0	11,5	71,0	28,4	44,0

Anexo E Teor de Cola

Na tabela E.1 encontram-se registados todos os parâmetros controlados durante a produção para o estudo do aumento do teor de cola.

Tabela E.1 - Registo das condições de operação para os vários ensaios realizados no estudo do teor de cola.

Nº de Ensaio	Teor de Cola / %	Fornos		Granulado		Ambiente	
		T _{Quente} / °C	T _{Frio} / °C	H / %	MV / kg·m ⁻³	T _{amb} / °C	H / %
1	(referência)	115,0	50,4	11,0	72,00	26,8	52,0
2	+ 2	115,0	50,2	11,0	71,80	27,5	55,0