

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento e validação de novas soluções anti-dust

Dissertação de Mestrado

de

Jorge Daniel Ramos Moreira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim Top Series, S.A./ Laboratório do DEQ - FEUP



Orientador na FEUP: Dra. Diana Paiva

Orientador na Amorim Top Series: Dra. Sarah Pontes



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2018

Agradecimentos

À Dr^a Diana Paiva, por todo o tempo disponibilizado, por toda a ajuda prestada e pela partilha de conhecimento que providenciou ao longo de toda esta dissertação.

À Dr^a Sarah Pontes pela oportunidade de efetuar este estágio, pelo envolvimento desde do momento inicial, pela disponibilidade e ajuda ao longo durante todo o estágio, e pela confiança que sempre demonstrou em mim.

À Dr^a Ângela Dias por todo o apoio e preocupação demonstrada durante o estágio, pelo envolvimento diário, pela partilha de conhecimento e por ter contribuído bastante para uma boa integração.

À Amorim & Irmãos, S.A. e à Amorim Top Series S.A. pela oportunidade concedida e pelo apoio prestado ao longo de todo este estágio.

À Conceição Santos, que me recebeu como colega de gabinete durante largos meses de braços abertos, sempre disponível para me ajudar com a minha integração.

A todos os colaboradores da Amorim Top Series, foram demasiados os elementos que me ajudaram para referir individualmente, sendo assim agradeço por me terem recebido da melhor forma possível, sempre disponíveis a ajudar, contribuindo para uma excelente integração. O meu mais sincero obrigado!

Aos meus pais, por terem confiado nas minhas capacidades desde sempre, por me terem ajudado com tudo o que sempre precisei, em grande parte esta conquista também é vossa!

À Ana Teixeira, por tudo o que passamos juntos, por todo o apoio, amizade, carinho e muito mais com que me presenteaste. Esta conquista também te pertence!

A todos os que contribuíram de alguma forma para eu atingir esta etapa, família, amigos, esta conquista também vos pertence!

A Doutora Diana Paiva, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Projeto 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.; Projeto “LEPABE-2-ECO-INNOVATION”, com a referência NORTE-01-0145-FEDER-000005, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Resumo

A presente dissertação, realizada em ambiente empresarial na unidade de negócios Amorim Top Series® baseou-se nos seguintes objetivos: desenvolvimento de um novo tratamento de superfície 100 % natural, tendo por base um polímero natural e desenvolvimento de um tratamento de superfície utilizando como base um elastómero de silicone, ambos para aplicação em rolhas de cortiça que estarão em contacto com bebidas espirituosas, bebidas com teor de álcool superior a 40 %. Os tratamentos superficiais utilizados atualmente, à base de parafina e óleo de silicone, quando em contacto com álcool e quando sujeitos a altas temperaturas migram parcialmente para a bebida, levando à possível desproteção da rolha e consequente degradação, revelando assim possibilidades de melhoria.

Para o tratamento 100 % natural foram desenvolvidas várias formulações, variando quantidades e componentes, sendo posteriormente feita a aplicação em rolha e a respetiva caracterização através de vários ensaios pré-estabelecidos com o intuito de obter a sua validação. A formulação final otimizada consiste em: solução aquosa de quitosano 1 % (m/m) dissolvido em ácido acético 0,5 % (m/m) misturada com uma emulsão aquosa de cera 0,1 % (m/m). Esta formulação, após aplicada em rolha, permitiu obter valores de libertação de pó reduzidos em várias condições (aproximadamente $0,05 \pm 0,02$ mg/rolha natural), valores bastante inferiores aos valores obtidos pelos tratamentos de referência. Este tratamento demonstrou também uma elevada resistência ao contacto com elevados teores de álcool, verificando-se uma diminuição dos valores de libertação de pó, ao contrário do que acontece com as referências. Neste estudo obteve-se os resultados esperados encontrando-se o desenvolvimento na fase final do processo de validação.

Para o tratamento à base de elastómero de silicone foi realizado uma caracterização global, através de ensaios pré-estabelecidos. Este tratamento obteve igualmente valores de libertação de pó inferiores às referências (aproximadamente $0,20 \pm 0,07$ mg/rolha natural) e verificou-se estabilidade do tratamento quando em contacto com álcool. Obteve-se os resultados desejados em quase todos os ensaios de caracterização, sendo apenas necessário uma revisão dos valores de forças de inserção e extração obtidos, havendo a necessidade da diminuição de quantidade de tratamento aplicado. Este tratamento encontra-se assim na etapa final do processo de validação para implementação industrial.

Este estágio permitiu enormes progressos no processo de validação de dois novos tratamentos superficiais, que podem num futuro próximo ser implementados industrialmente, aumentando as soluções oferecidas em termos de produto final.

Palavras chave: Cortiça, Pó, Bebidas espirituosas, Tratamento de superfície, Quitosano, Elastómero de silicone

Abstract

The present dissertation, performed in a industrial environment at Amorim Top Series® unit (part of Amorim & Irmãos) was based on the following goals: development of a new 100 % natural surface treatment using a natural polymer and development of a surface treatment using a silicone elastomer, both for application in cork stoppers that will be in contact with spirit drinks, beverages containing more than 40 % alcohol. The surface treatments currently used, based on paraffin and silicone oil, when in contact with alcohol and when subjected to high temperatures partially migrate to the beverage, leading to a possible deprotection of the cork stopper subsequent degradation, thus revealing possibilities for improvement.

For the 100 % natural treatment, several formulations were developed, varying quantities and components, followed by the application and the respective characterization through several pre-established tests with the intention of achieving validation. The final formulation was composed by: Chitosan 1 % (m/m) dissolved in acetic acid 0.5 % (m/m) with wax addition 0.1 % (m/m). This formulation showed low dust release values under various conditions (approximately 0.05 ± 0.02 mg / natural cork stopper), values well below the values obtained by reference treatments. This treatment also demonstrated a high resistance to contact with high alcohol contents, with a decrease in the values of dust release, contrary to the references. The desired results were obtained in all the characterization tests, currently being in the final stage of the validation process for industrial implementation

For the silicone elastomer treatment an overall characterization was carried out, through pre-established tests. This treatment also obtained values of dust release lower than the standard treatments (approximately 0.20 ± 0.07 mg / natural cork) and it has shown stability when in contact with alcohol. The expected results were obtained, being only necessary a revision of the extraction forces obtained and the consequent reduction of treatment applied. The treatment is currently in the final phase of the validation process.

This internship lead to tremendous progress in the validation process of two new surface treatments, which may be implemented industrially in the near future, increasing the product solutions available.

Key words: Cork, Dust, Spirit drinks, Surface treatment, Chitosan, Silicone elastomer

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.

Assinar e data

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Corticeira Amorim, S.G.P.S, S.A.	2
1.2.1	Amorim Top Series	4
1.2.2	O processo de produção de rolhas	5
1.3	Contributos do Trabalho	6
1.4	Organização da Tese	6
2	Contexto e Estado da Arte	7
2.1	A cortiça	7
2.1.1	O sobreiro	7
2.1.2	O ciclo da cortiça	7
2.1.3	A cortiça macroscopicamente	8
2.1.4	A cortiça ao microscópio.....	9
2.1.5	A química da cortiça.....	9
2.2	Tratamento de superfície	10
2.2.1	Parafinas.....	10
2.2.2	Silicones	11
2.3	Quitosano.....	12
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Caracterização.....	15
3.1.1	Quantificação de teor de pó	15
3.1.2	Absorção em estufa.....	15
3.1.3	Determinação de forças de inserção e extração	16
3.1.4	Determinação da migração de cor	16
3.1.5	Teste de colagem	16
3.1.6	Teste de molhabilidade	17
3.1.7	Teste de capilaridade	17
3.1.8	Teste de envelhecimento.....	17

3.1.9	Teste de colagem com resistência a ciclos térmicos	17
3.1.10	Teste de teor pó em garrafa.....	18
3.1.11	Preparação de filmes de quitosano.....	18
3.2	Análise sensorial	19
3.2.1	<i>Dry Soak</i>	19
3.2.2	Maceração	19
3.2.3	Ensaio standard.....	19
3.2.4	Ensaio triangular	20
4	Resultados e Discussão.....	21
4.1	Tratamento de superfície: “Quitosano”	21
4.1.1	Preparação de soluções	21
4.1.2	Filmes	23
4.1.3	Teor de pó.....	25
4.1.4	Teste de molhabilidade	28
4.1.5	Teste de capilaridade	29
4.1.6	Forças de extração e inserção	31
4.1.7	Absorção em estufa	32
4.1.8	Teste colagem	32
4.1.9	Colorimetria.....	33
4.1.10	Análise sensorial	34
4.1.11	Migração de cor	35
4.1.12	Ensaio de envelhecimento	36
4.1.13	Resultado global	36
4.2	Tratamento de superfície: “ES”	37
4.2.1	Teor de pó.....	37
4.2.2	Teste de molhabilidade	39
4.2.3	Teste de capilaridade	40
4.2.4	Forças de extração e inserção	40
4.2.5	Absorção em estufa	41
4.2.6	Teste de colagem	42

4.2.7	Tecnologia de plasma	43
4.2.8	Migração de cor	45
4.2.9	Resultado global.....	45
5	Conclusões	46
6	Avaliação do trabalho realizado.....	47
6.1	Objetivos Realizados	47
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	47
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	47
6.4	Apreciação Final	48
7	Referências	49
Anexo 1	Unidades Industriais	51
Anexo 2	Produtos comercializados e respectivas características	52
Anexo 3	Suberina e lenhina.....	54
Anexo 4	Quitosano.....	55
Anexo 5	Propriedades físico-químicas de alguns ácidos	56
Anexo 6	Aplicação Industrial.....	59
Anexo 7	Glioxal - agente reticulante.....	60
Anexo 8	Tabela de valores de migração de cor quitosano	61
Anexo 9	Variação de cor após maceração.....	62
Anexo 10	Desvios sensoriais	65
Anexo 11	Método de quantificação de quitosano	67
Anexo 12	Plasma.....	69
Anexo 13	Resultados visuais do teste de colagem após utilização de plasma	70
Anexo 14	Tabela de valores de migração de cor ES.....	71
Anexo 15	Corpos técnicos-rolhas de disco.....	73
Anexo 16	Rolhas Superior colmatadas.....	78

Índice de figuras

<i>Figura 1.1- Programa de reciclagem do Grupo Amorim (extraído de [3]).</i>	2
<i>Figura 1.2-Estrutura organizacional da Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A.</i>	3
<i>Figura 1.3-Exemplos de produtos Prestige, Elegance, Premium, Classic Value (extraído de [5]).</i>	4
<i>Figura 2.1-Composição da cortiça.</i>	9
<i>Figura 2.2-Forma geral dos silicones (extraído de [12]).</i>	11
<i>Figura 2.3- Exemplo de mecanismo de polimerização vinílica de pré-polímeros (extraído de [12]).</i>	11
<i>Figura 2.4- Exemplo de mecanismo hidrólise de acetatos (extraído de [12]).</i>	12
<i>Figura 2.5- - Exemplo de mecanismo adição catalítica (extraído de [12]).</i>	12
<i>Figura 2.6- Obtenção de quitosano através da quitina (extraído de [13]).</i>	12
<i>Figura 3.1-ExtraLab Plus.</i>	16
<i>Figura 3.2-Ensaio teor de pó em garrafa.</i>	18
<i>Figura 3.3-Preparação para análise sensorial.</i>	19
<i>Figura 3.4-Preparação para ensaio triangular.</i>	20
<i>Figura 4.1-Filmes de quitosano.</i>	23
<i>Figura 4.2-Gráfico de teor de pó libertado em H₂O.</i>	25
<i>Figura 4.3- Gráfico de teor de pó libertado em solução de EtOH 50 %.</i>	26
<i>Figura 4.4- Gráfico de teor de pó libertado em solução de EtOH 50 % + Aac 3 %.</i>	27
<i>Figura 4.5-Resultados visuais do teste de molhabilidade.</i>	28
<i>Figura 4.6- Resultados visuais do teste de capilaridade.</i>	29
<i>Figura 4.7-Resultados teste de capilaridade.</i>	30
<i>Figura 4.8-Gráfico com resultados de forças de extração e inserção.</i>	31
<i>Figura 4.9-Resultados visuais do teste de colagem.</i>	32
<i>Figura 4.10-Resultados de variação de cor.</i>	33
<i>Figura 4.11-Absorvância durante 10 dias.</i>	36
<i>Figura 4.12-Gráfico de teor de pó libertado em H₂O.</i>	37
<i>Figura 4.13- Gráfico de teor de pó libertado em EtOH 50 %.</i>	38
<i>Figura 4.14- Gráfico de teor de pó libertado em EtOH 50 % +Aac 3 %.</i>	38
<i>Figura 4.15-Resultados visual teste de molhabilidade.</i>	39
<i>Figura 4.16- Resultados visual teste de capilaridade.</i>	40

<i>Figura 4.17-Resultados forças de extração e inserção</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.18-Resultado visuais do teste de colagem.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.19-Resultados visuais do teste de colagem com ciclo térmico.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.20-Equipamento de plasma em funcionamento.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.21-Absorvância durante 10 dias.</i>	<i>45</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1.1-Produtos e as suas características.</i>	<i>4</i>
<i>Tabela 4.1-Valores de absorção em estufa.</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4.2-Resultados ensaios triangulares.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4.3-Resultados ensaio standard.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.4-Resultados ensaio de absorção em estufa.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 4.5-Ensaio com rolhas naturais cola K.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 4.6-Ensaio com rolhas naturais e cola P.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 4.7-Ensaio com rolhas Neutro® e cola P.</i>	<i>44</i>

Notação e Glossário

Aac	Ácido Acético
ES	Elastómero de silicone
GD	Grau de desacetilação
Q	Quitosano
liq	Emulsão de cera
Neutro®	Rolha de cortiça microaglomerada
C	Cera

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Um produto pode tornar-se uma necessidade quando ocorre conjugação das suas características intrínsecas com um processo de produção rigoroso e um controlo de qualidade exigente. O âmbito deste projeto caracteriza-se como uma tentativa de otimização das características dos produtos existentes e um desenvolvimento de estratégias de possível aplicação industrial e envolve a mitigação de um dos maiores problemas que afeta a indústria corticeira, a libertação de partículas. Um dos maiores receios por parte dos clientes passa pela possibilidade de depararem-se com partículas na bebida. As rolhas naturais possuem lenticelas que atravessam o tecido suberoso e são o grande canal de libertação de partículas por parte das rolhas. Quanto menor a qualidade visual da cortiça maior o número de lenticelas, ou poros, e maior será a possível libertação. Esta libertação também pode ser afetada por fatores como as condições de armazenamento e teor alcoólico da bebida. Em bebidas espirituosas, bebidas de elevado teor alcoólico que geralmente apresentam uma tonalidade transparente, este problema aumenta de preponderância sendo necessário o desenvolvimento e otimização de estratégias que possam mitigar este problema e por consequência diminuir os receios dos consumidores finais.

Nessa perspetiva existem várias possibilidades de otimização do produto final como o desenvolvimento de novos corpos técnicos, o desenvolvimento e otimização de tratamentos de superficiais e a possível incorporação de novos sistemas de despoeiramento.

Focando os tratamentos superficiais atualmente utilizados, de base parafina e óleo de silicone com ponto de fusão de aproximadamente 55°C, em contacto com álcool e temperaturas elevadas, durante por exemplo o transporte, migram com alguma facilidade para a bebida levando a uma desproteção da rolha e a sua possível degradação. Existe assim uma necessidade de desenvolvimento de tratamentos superficiais com maior resistência ao contacto com álcool e a variações climáticas, do que os existentes atualmente.

No âmbito desta dissertação foram determinados os seguintes objetivos:

- i) Desenvolvimento, caracterização e validação de um novo tratamento 100 % natural para aplicação superficial;
- ii) Caracterização e validação de um elastómero de silicone como novo tratamento de superfície;

1.2 Corticeira Amorim, S.G.P.S, S.A.

A unidade de negócios Amorim Top Series é uma unidade pertencente ao grupo Corticeira Amorim, S.G.P.S, S.A. e está sediada na Vergada. A Corticeira Amorim, S.G.P.S, S.A. é o maior grupo a nível mundial de produtos de cortiça e das mais internacionais de todos os grupos portugueses, com operações em mais 100 países, de todos os continentes[1].

A atividade da corticeira Amorim iniciou-se em 1870 com a fundação de uma fábrica de produção manual de rolhas de cortiça no Cais de Vila Nova de Gaia. A proximidade estratégica com os produtores de vinho contribuiu para criar afinidades e antecipar as necessidades dos seus clientes[1].

Sob o lema "nem um só mercado, nem um só cliente, nem uma só divisa, nem um só produto" o Grupo Amorim apresentou a cortiça ao mundo e destacou-se em setores como o imobiliário, o financeiro, as telecomunicações e o turismo[1].

Em termos de presença mundial o Grupo Amorim incorpora atualmente 10 unidades industriais de matéria prima, 18 unidades industriais de soluções de cortiça, 45 empresas de distribuição e 9 joint ventures[2].

Ao longo dos anos, o Grupo Amorim tem contribuído ativamente para o desenvolvimento nos domínios económico, social e humanitário, dinamizando iniciativas em áreas tão diversas quanto a cultura, o ensino, a solidariedade social e a investigação científica. Assiste-se também a uma viabilização de forma única da cortiça e a conservação do montado de sobreiro sendo um exemplo de economia verde com a constante motivação em adotar e reforçar práticas de desenvolvimento sustentável tornado a Corticeira Amorim uma das empresas mais sustentáveis do mundo. Um excelente exemplo é o programa de reciclagem de rolhas desenvolvido pelo Grupo Amorim com abrangência em vários países como Portugal, Estados Unidos, França, Itália, Reino Unido e África do Sul que se encontra explicado na figura 1.1[3].



Figura 1.1- Programa de reciclagem do Grupo Amorim (extraído de [3]).

A Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A encontra-se organizada em cinco unidades de negócios compreendendo: Matérias Primas, Rolhas, Revestimentos, Aglomerados Compósitos e Isolamentos, como se observa na figura 1.2. Não se considerando uma unidade de negócio é de salientar também uma forte aposta na Investigação e Desenvolvimento sendo um pilar estratégico da liderança da Corticeira Amorim nos diversos segmentos da sua atividade levando ao aumento de conhecimentos e potenciando a otimização de processos e de tecnologias e a conceção de novos produtos e negócios[3].

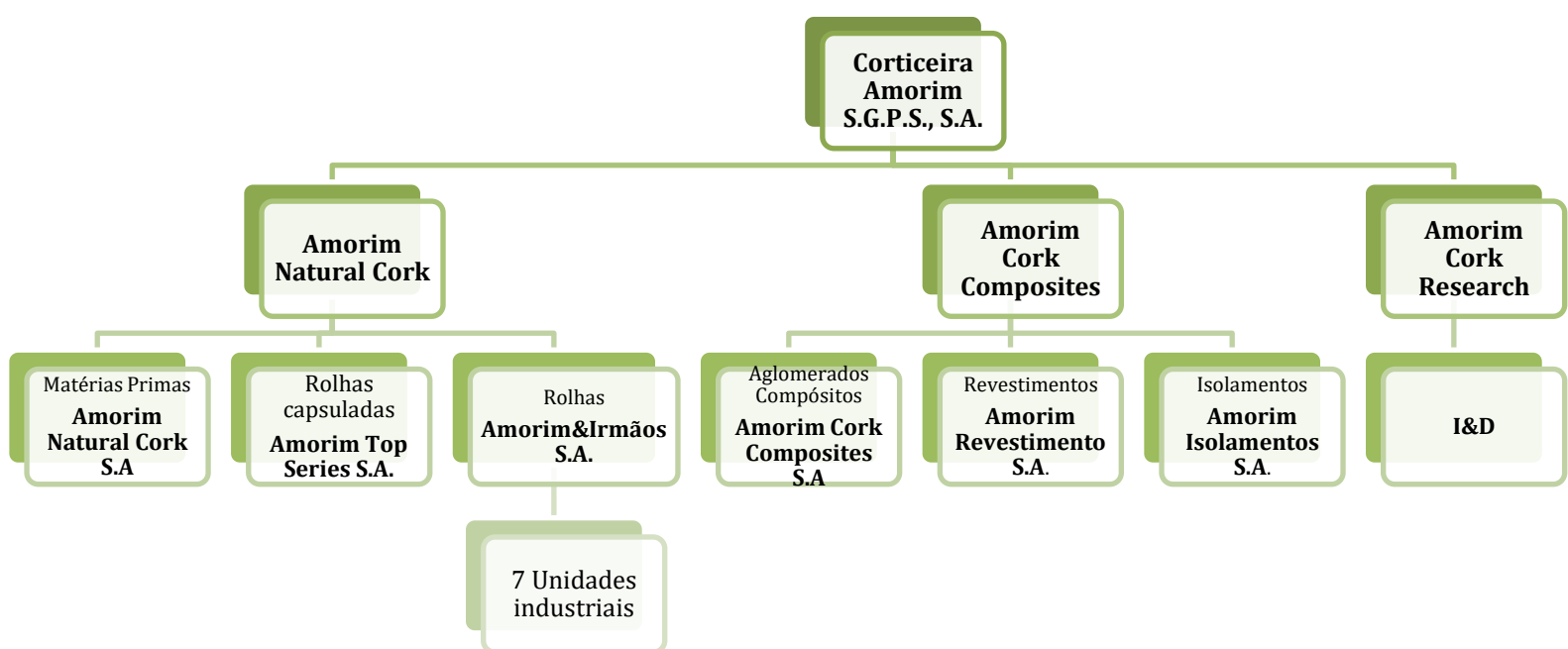


Figura 1.2-Estrutura organizacional da Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A..

A unidade de rolhas incorpora 7 unidades estruturais focadas na produção de produtos diferentes como se pode ver no anexo 1 [1].

Em 2016, a Corticeira Amorim conquistou uma quota de mercado de 35 % no negócio da cortiça a nível mundial e a Unidade de Negócios Rolhas cresceu 7,6 %, atingindo um recorde de 4,4 mil milhões de unidades vendidas para todo o tipo de mercados [2]. Isto deve-se em parte à extensa gama de rolhas produzidas com diferentes aplicações e características como dimensão, cor, cápsula entre outras como se observa alguns exemplos na tabela 1.1, encontrando-se os restantes exemplos no anexo 2 [4].

Tabela 1.1-Produtos e as suas características.

 ROLHA NATURAL	Uma rolha topo de gama para os melhores vinhos. Assegura a vedação ideal e desempenha um papel determinante na correta evolução do vinho.
 TOP SERIES®	Rolhas de cortiça natural capsuladas exclusivas com design diferenciador e dividem-se em: Prestige: Cápsulas desenvolvidas a partir de materiais nobres e metais preciosos; Elegance: Utiliza materiais como cerâmica, madeira, metal. Premium: Observa-se altos e baixos-relevos Classic Value: Observa-se personalização de cores e formas.
 NEUTROCORK®	A Neutrocork® distingue-se pela sua grande estabilidade estrutural, resultante de uma composição de micro grânulos de cortiça de tamanho uniforme.

1.2.1 Amorim Top Series

A unidade de negócios Amorim Top Series produz uma gama exclusiva de rolhas capsuladas com distintivas soluções de vedação de garrafas para as melhores bebidas espirituosas no mercado. As rolhas utilizadas podem ser naturais, aglomeradas ou colmatadas oferecendo assim soluções para todo o tipo de mercados. Atualmente esta unidade exporta para mais de 100 países para os quatro segmentos de mercado distintos já referidos: Prestige, Elegance, Premium, Classic Value. Na figura 1.3 apresentam-se exemplos de rolhas capsuladas de cada segmento [5].



Figura 1.3-Exemplos de produtos Prestige, Elegance, Premium, Classic Value (extraído de [5]).

1.2.2 O processo de produção de rolhas

O processo de produção de rolhas naturais desde a sua origem até à obtenção do produto final, com as dimensões e tratamento desejado, passa por várias fases sendo de maior interesse perceber um pouco melhor os vários passos necessários até a conclusão do processo produtivo.

O processo inicia-se com a chegada das pranchas de cortiça à unidade de preparação, onde são cozidas em água a ferver durante cerca de uma hora removendo impurezas e tornando-a mais plana. A prancha é enviada para transformação e deste processo ainda resulta refugos do cozido e aparas que são enviados para a granulação. Chegada à etapa de transformação, as pranchas são submetidas à rabaneação onde são cortadas em tiras, a que se dá o nome de traços, com uma largura ligeiramente superior à das rolhas a fabricar [3, 6].

A brocagem é o passo que se segue e como o nome indica ocorre a perfuração das tiras de cortiça com tubos de diâmetro também ligeiramente superior ao das rolhas a fabricar. Estas rolhas são depois retificadas para a dimensão especificada pelo cliente. Na escolha visual através de máquinas automáticas e observação humana as rolhas são selecionadas e divididas em classes e retiram-se as que apresentem defeitos substanciais. Após o processo de seleção, são encaminhadas para a lavagem e secagem passando por um processo de desinfecção e limpeza final. Também é retirada a humidade levando a uma menor possibilidade de contaminação microbiológica. Depois, conforme a especificação do cliente, as rolhas podem passar por um processo de marcação onde podem ser colocados grafismos a tinta ou a fogo [3, 6].

Chega-se então a uma das etapas mais importantes, o tratamento de superfície, tipicamente à base de parafinas e silicones tornando as rolhas próprias para vedação. Finalmente são embaladas sob vácuo e com introdução de SO₂ para evitar contaminações biológicas e expedidas para as empresas distribuidoras ou clientes finais [3, 6].

O processo produtivo das rolhas de cortiça microaglomeradas é bastante diferente, sendo que são produzidas a partir da aglomeração de grânulos de cortiça. Ocorre então a aglutinação do grânulo de cortiça com a utilização de adesivos, normalmente, por polimerização a quente, sendo que é necessário a completa polimerização da cola e que a mistura contenha pelo menos 75 % de granulado de cortiça, em peso, de forma a respeitar as condições do código internacional das práticas rolheiras [3, 6].

1.3 Contributos do Trabalho

A presente dissertação contribui significativamente para o desenvolvimento de dois tratamentos de superfície. O primeiro, de origem 100 % natural, através de uma análise aprofundada dos diferentes constituintes deste, incluindo um estudo aprofundado sobre os diferentes ácidos passíveis de serem utilizados, aditivos e reticulantes. Foram testadas e caracterizadas várias formulações, utilizando vários métodos pré-estabelecidos, obtendo assim informações quanto à sua estabilidade física e química. Foram assim ultrapassadas várias etapas rumo à validação deste tratamento.

O segundo tratamento de superfície, tendo por base um elastómero de silicone, foi sujeito a uma caracterização físico-mecânica, visual e sensorial obtendo assim uma caracterização completa. Foram ainda realizados ensaios com incorporação de um equipamento de plasma, para tratamento superficial do topo da rolha. Foram igualmente ultrapassadas várias etapas rumo à validação deste tratamento.

1.4 Organização da Tese

A dissertação que aqui se apresenta encontra-se dividida em 6 capítulos.

No primeiro capítulo ocorre o enquadramento e contextualização do projeto seguido de uma descrição da empresa onde o projeto foi desenvolvido, o grupo Amorim, com especial destaque para a unidade Top Series.

No segundo capítulo apresenta-se um estudo teórico sobre a cortiça como matéria prima, os diferentes tipos de rolha e corpos técnicos e o processo produtivo. Observa-se uma contextualização sobre os tratamentos de superfície existentes, à base de parafina e silicone, e ainda se observa uma contextualização sobre a matéria prima quitosano.

No terceiro capítulo descrevesse os ensaios de caracterização físico-mecânica, visuais e sensoriais realizados.

No quarto capítulo ocorre a discussão e análise dos resultados obtidos ao longo do projeto.

No quinto capítulo apresenta-se um resumo das conclusões derivadas da análise dos resultados globais ao longo do projeto. No sexto e último capítulo observa-se sugestões de possíveis desenvolvimentos e projetos futuros, bem como outros trabalhos realizados ao longo do projeto.

2 Contexto e Estado da Arte

“O sobreiro foi oficialmente instituído e por unanimidade “Árvore Nacional” pela Assembleia da República Portuguesa (2011) ...”[3]

2.1 A cortiça

2.1.1 O sobreiro

O sobreiro, *Quercus suber* L., é uma árvore perene, com um ciclo de vida longo, da família dos carvalhos e dos castanheiros. Esta árvore é originária da bacia do Mediterrâneo Ocidental, onde encontram-se as condições ideais para o seu crescimento, mais especificamente, solos arenosos sem calcário, com baixo nível de azoto e fósforo e elevado nível de potássio, valores de pH entre 4,8 e 7,0, precipitação de 400-800 mm por ano, temperaturas entre -5 °C e 40 °C e altitudes de 100 a 300 m. Só existe em alguns países do Mediterrâneo nomeadamente Portugal, Espanha, Itália, França, Marrocos, Tunísia e Argélia sendo que em apenas 8 % do território português produz-se mais de 50 % da cortiça a nível mundial. O sobreiro é a única árvore em que a casca se autorregenera, adquirindo uma textura mais lisa após cada extração, podendo ser descortçada 15 a 18 vezes e atingir uma longevidade de 200 anos. Ao sobreiro associam-se variadíssimas qualidades entre as quais a prevenção da degradação dos solos, o aumento da produtividade dos solos, a regulação do ciclo hidrológico, o combate à desertificação, a geração de elevados índices de biodiversidade, o combate às alterações climáticas e a promoção do sequestro e armazenamento de carbono. Esta última qualidade merece um destaque adicional, por ser uma árvore de grande longevidade, o sobreiro promove como nenhuma outra o armazenamento de carbono durante períodos muito longos. Sendo assim as rolhas de cortiça são a melhor opção como vedante para produtores de vinho que pretendam minimizar a pegada de carbono e melhorar o seu desempenho ambiental [7]. De acordo com um estudo encomendado pela Corticeira Amorim à *PriceWaterhouseCoopers*, cada rolha de cortiça natural é responsável pela fixação de 112 g de CO₂, em comparação com os vedantes artificiais, alumínio e plástico, que emitem 37,2 g e 14,8 g, respetivamente. O montado de sobreiro pode absorver até 14,7 toneladas de CO₂ por hectare e extrapolando para a área das florestas de sobreiro da bacia ocidental do mediterrâneo observa-se um potencial de retenção de cerca de 30,7 milhões toneladas de CO₂, sendo assim uma preciosa ajuda no combate ao aquecimento global [3].

2.1.2 O ciclo da cortiça

O ciclo da extração de cortiça inicia-se aos 25 anos de idade do sobreiro e necessita de ter pelo menos 70 cm de perímetro de tronco medidos a 1,3 metros do chão, estando assim apto ao

primeiro descortiçamento. Os descortiçamentos posteriores são realizados com um intervalo de, pelo menos, nove anos, tipicamente entre os meses de maio e agosto. As 5 etapas do descortiçamento denominam-se por: “Abrir”, “Separar”, “Traçar”, “Extrair”, “Descalçar”. Em nenhuma destas etapas o sobreiro é magoado desde que o descortiçamento seja realizado de forma correta. No 1º descortiçamento, também conhecido como desbóia, aos 25 anos de idade, é obtida a cortiça virgem, que apresenta uma estrutura bastante irregular e extrema dureza não apresentando a qualidade ideal para a produção de rolhas. Esta cortiça é utilizada em outras aplicações como os isolamentos. O 2º descortiçamento ocorre 9 anos depois, aos 34 anos, onde é obtida a cortiça secundeira, que apresenta uma estrutura mais regular e uma textura menos dura. Esta é também maioritariamente transformada em aglomerados para construção e outros materiais. No 3º descortiçamento, aos 43 anos, é obtida a cortiça amadia ou de reprodução que contém as propriedades ideais para a produção de rolhas de qualidade. A partir deste momento, de nove em nove anos, obtém-se uma cortiça ótima para a produção de rolhas até ao fim do ciclo de vida do sobreiro [8].

Em termos da avaliação da qualidade da cortiça esta pode apresentar certos indicadores como a cor clara que se associa à cortiça virgem e a macieza e pequena espessura da crosta que se associa à cortiça amadia. De forma simplificada associa-se qualidade a uma homogeneidade da cortiça, ou seja, sem que existam tecidos estranhos intercalados. Outro fator que afeta intrinsecamente a qualidade da cortiça são os canais lenticulares que atravessam a cortiça e que dão origem aos poros, pois o tipo de poros e as suas características são determinantes na qualidade final da cortiça. No caso da principal aplicação da cortiça ser para aplicações rolheiras existem certos defeitos que devem ser considerados como a presença de insetos, manchas, “barrigas”, entre outros [8].

2.1.3 A cortiça macroscopicamente

A cortiça é tipicamente associada a uma das suas características de maior valor acrescentado, a capacidade de promover um bom isolamento. Esta característica deve-se à presença de pequenos compartimentos cheios de ar. As células de cortiça apresentam dimensões muito inferiores às tipicamente observadas nos materiais celulares ordinários contribuindo para que a transferência de calor por condução seja inferior pois depende da quantidade de material sólido na estrutura das células. A convecção seria também um fator a ter em conta, contudo sabemos que esta varia com as dimensões das células, sendo assim, para células de dimensões reduzidas como as da cortiça o seu efeito tem pouca influência [7].

Sendo assim, pode-se resumir as características distintivas da cortiça: excelente capacidade de isolamento térmico e acústico; impermeabilidade a líquidos e gases; ótima resistência ao fogo e a altas temperaturas; elevada resistência ao atrito; boa elasticidade, compressibilidade e resiliência; leveza e baixa densidade e o facto de ser hipoalergénica [7].

2.1.4 A cortiça ao microscópio

A casca do sobreiro é um tecido formado por microcélulas a que se dá o nome de cortiça. Foi a primeira célula identificada de sempre, pelo cientista inglês Robert Hooke, ao observar pequenos pedaços de cortiça ao microscópio. Hooke observou pequenas cavidades a que deu o nome de “células” [4].

De um ponto de vista microscópico, a cortiça é constituída por membranas celulares sem conteúdo, que sofrem um processo de suberificação. As células comunicam entre si através de microcanais que atravessam a parede celular, a que se dá nome de plasmodesmos. Estas células estão dispostas de um modo compacto e sem espaços livres. O volume ocupado pelas paredes celulares é aproximadamente 10 a 15 % do volume total e são compostas por suberina e polifenóis poliméricos, como a lenhina, e apresenta cinco camadas: duas de natureza celulósica que forram as cavidades celulares, duas mais interiores suberificadas responsáveis por conferirem impermeabilidade e uma camada média lenhificada responsável pela rigidez e estrutura da célula. Dependendo da estação do ano em que foram geradas as membranas celulares apresentam espessuras diferentes. As que são geradas na Primavera e no Verão possuem uma espessura mais fina do que as são geradas no Outono e no Inverno. Este tipo de diferenças leva também a um comportamento mecânico diferente, por exemplo as cortiças de rápido crescimento são tipicamente menos densas, mais compressíveis e menos elásticas do que as cortiças de crescimento mais lento [3].

2.1.5 A química da cortiça

A cortiça já foi analisada de um ponto de vista macroscópico e microscópico quanto às suas características, falta agora uma vertente mais química. Em termos da composição química, a cortiça é constituída por vários compostos: a suberina, que é o principal constituinte, uma visão mais completa deste composto encontra-se no anexo 3, a lenhina, os polissacarídeos, os ceróides, os taninos e por fim cinzas numa quantidade reduzida, figura 2.1.

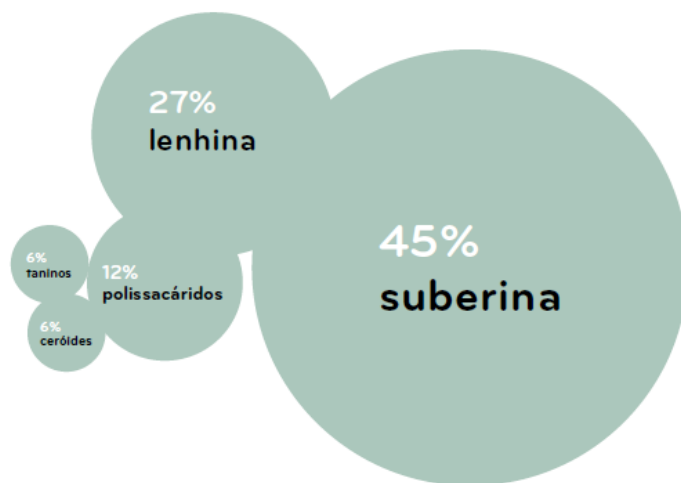


Figura 2.1-Composição da cortiça.

A conjugação destes compostos é responsável pela compressibilidade, elasticidade, impermeabilidade, integridade associada à cortiça [9, 10].

Pode-se ainda fazer uma outra consideração quanto à composição química da cortiça dividindo os seus compostos constituintes em componentes estruturais e componentes não estruturais. Os não estruturais ainda se dividem em extratáveis e não extratáveis. Os extratáveis obtêm-se sem degradação e dividem-se entre os ceroides e os compostos fenólicos [9, 10].

2.2 Tratamento de superfície

O tratamento de superfície aplicado numa rolha irá influenciar enormemente as suas características como vedante. Existem diversos produtos utilizados no tratamento de superfície, sendo que a parafina e os silicones possuem grande importância. A utilização de parafina procura principalmente garantir uma boa impermeabilização e vedação. A utilização de silicone visa proporcionar uma boa lubrificação que é de extrema importância na inserção e extração da rolha na garrafa.

Os tratamentos de superfície atualmente utilizados são maioritariamente à base de parafina e óleo de silicone.

Os elastómeros de silicone raramente são utilizados em rolhas capsuladas devido a dificuldade que se verifica na etapa de colagem da rolha à cápsula, em que o topo da rolha não adere eficazmente à cápsula independentemente da cola (Hot-melt) utilizada. Esta situação leva a que na sua utilização de momento seja necessária a introdução de uma etapa adicional ao processo responsável pelo topejamento do topo da rolha tornado assim possível a colagem à cápsula.

Em projetos internos anteriores a esta dissertação foram estudados e testados mais de 25 polímeros naturais e a sua potencialidade como tratamento de superfície em cortiça. Após este estudo o polímero que apresentou resultados mais prometedores foi o quitosano, devido à afinidade que se observou entre este e a cortiça, ao contrário do que se verificou com os restantes polímeros testados, sendo de todo o interesse a continuação do desenvolvimento até aqui realizado.

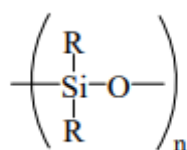
2.2.1 Parafinas

As parafinas são compostos orgânicos que podem ser de cadeia linear ou ramificada e que apresentam a composição C_nH_{2n+2} . As parafinas podem ter várias origens, naturais ou sintéticas. Em termos de escala industrial, a parafina pode ser produzida utilizando carvão e através do conhecido método Fischer-Tropsch. Apresenta tipicamente uma cor clara, não possui nenhum odor característico e apresenta-se no estado sólido à temperatura ambiente [11].

A parafina é utilizada em grande parte dos tratamentos existentes devido as suas características inerentes sendo que possuem algumas desvantagens. Mais concretamente, em bebidas com teor de álcool superior a 40 % e quando sujeita a temperaturas muito elevadas pode ocorrer migração para a bebida.

2.2.2 Silicones

Os silicones são compostos da fórmula bruta R_2SiO , um polímero sintético, constituído por cadeias de átomos de silício que alternam com átomos de oxigénio encontrando-se também ligados a radicais, figura 2.2 [12].



*Figura 2.2-Forma geral dos silicones
(extraído de [12]).*

Os silicones possuem uma combinação única de propriedades que lhes permite a utilização em campos como aeroespacial (resistência a baixas e altas temperaturas), eletrónica (isolamento), saúde (ótima biocompatibilidade), mecânica (lubrificação) [12].

Os polímeros de silicone podem facilmente ser transformados dando origem a resinas ou elastómeros através de reações de reticulação, sendo comum a formação de ligações químicas entre as cadeias adjacentes. As reações mais comuns para atingir este objetivo são as seguintes [12]:

- Polimerização vinílica de pré-polímeros;

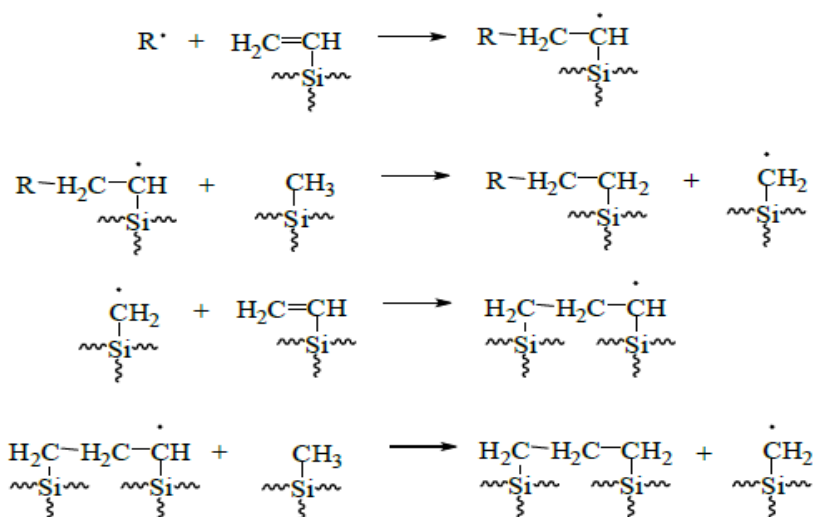


Figura 2.3- Exemplo de mecanismo de polimerização vinílica de pré-polímeros (extraído de [12]).

- Hidrólise de acetatos e condensação dos silanóis;

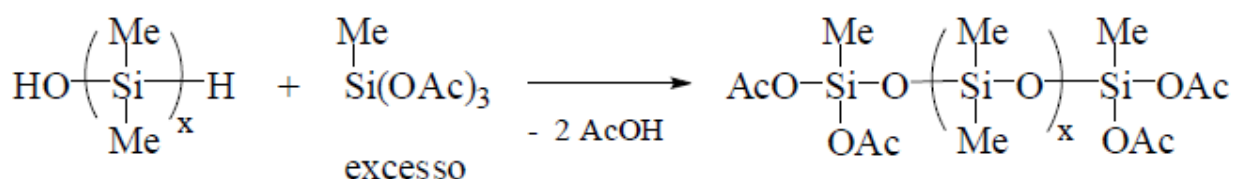


Figura 2.4- Exemplo de mecanismo hidrólise de acetatos (extraído de [12]).

- Adição catalítica de grupos vinilas em pré-polímeros silanos que contêm unidades Si-H.

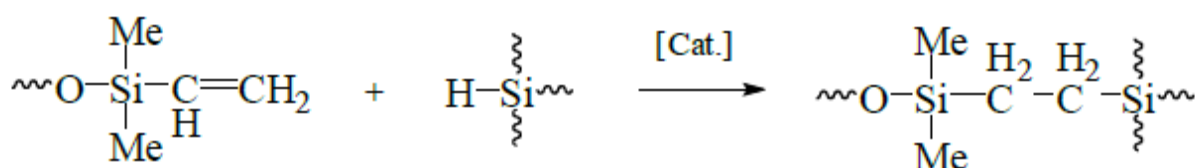


Figura 2.5- - Exemplo de mecanismo adição catalítica (extraído de [12]).

Os elastômeros de silicone apresentam tipicamente bastante estabilidade, uma baixa tensão superficial e não apresentam toxicidade.

2.3 Quitosano

O Quitosano é um polissacarídeo linear obtido através da N-desacetilação da quitina, um dos bio polímeros mais abundantes na natureza depois da celulose, como se pode ver na figura 2.6 [13].

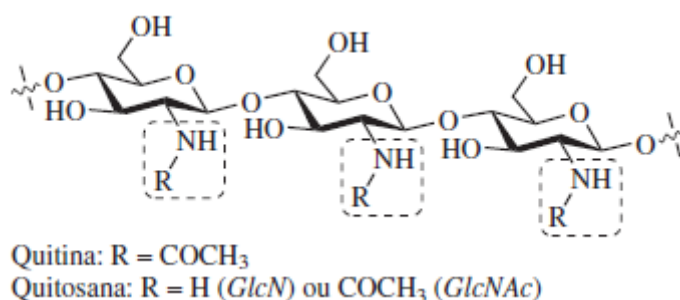


Figura 2.6- Obtenção de quitosano através da quitina (extraído de [13]).

A quitina necessita de sofrer várias transformações para se obter quitosano. Inicialmente é suspensa numa solução de caráter básico, a temperaturas tipicamente a rondar os 115 °C, sendo mantida com agitação mecânica cerca de 6 horas. De seguida a suspensão é filtrada e o sólido

é lavado com água até se obter a neutralidade das águas de lavagem. Por fim procede-se à lavagem com metanol e secagem à temperatura ambiente [14, 15].

O quitosano é obtida assim através da N-desacetilação da quitina, os grupos acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) das unidades de N-acetilglicosamina (GlcNAc) são convertidos em grupos amina ($-\text{NH}_2$) à taxa desejada, originando o heteropolissacarídeo com diferentes graus médios de substituição (GD). Em geral, o produto N-deacetilado da quitina só passa a ser considerado quitosano quando o GD se torna igual ou superior a 60 %, percentagem a partir da qual o bio polímero se torna um polímero catiónico e passa a ser solúvel em soluções ácidas diluídas devido à presença dos grupos amina. O grau de desacetilação (GD) é um parâmetro que expressa o número de unidades de GlcN, sendo capaz de influenciar as características químicas, físicas e biológicas do bio polímero. Do ponto de vista físico-químico influencia propriedades como hidrofobia, capacidade de reticulação, solubilidade e viscosidade das soluções. O grau de desacetilação (GD) e a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do quitosano obtida podem ser determinadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e viscosimetria capilar, respetivamente [13, 16].

O quitosano é constituída por unidades de glicosamina, 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcN), e unidades de acetilglicosamina, 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcNAc), unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 $\rightarrow$ 4) (figura 2.8). A unidade de glicosamina (GlcN) encontra-se sempre em maior proporção [13].

O quitosano apresenta pKa similares a bases fracas variando entre 6,3 e 7,2. Este valor é influenciado pelo GD e tende a diminuir com o aumento do GD [13]. O quitosano, ao contrário da maioria dos polissacarídeos de origem animal ou vegetal, que apresentam propriedades iónicas neutras (celulose, amido) ou aniónicas (alginato, carragenina, xantana), apresenta propriedades catiónicas e algumas das características singulares do quitosano estão diretamente relacionadas com esta característica, como as propriedades relacionadas com a reticulação. O quitosano é insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, sendo necessário soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0, para promover a sua dissolução. Após a dissolução em meio ácido, os grupos amina livres do quitosano tornam-se protonados ($-\text{NH}_3^+$) facilitando a sua solvatação em água e o bio polímero passa a ser designado como polieletrólito catiónico [13].

A estabilidade da quitina torna-se assim um elemento de extrema importância, que pode ser afetada por diversos fatores. O nível de pureza do quitosano é um dos fatores com bastante influência, sendo que toda a quitina passa por algum tipo de purificação como desmineralização ou desproteínização. Porém podem resistir certas impurezas como cinzas, metais ou proteínas. Um elevado teor de cinzas e resíduos de proteínas podem causar dificuldades na dissolução do quitosano [13].

O peso molecular e a sua distribuição são responsáveis por uma grande parte das características que são associadas ao quitosano, como hidrofobicidade, viscosidade, capacidade de absorção, biodegradabilidade, estabilidade térmica e adesão. Geralmente o quitosano de elevado peso molecular é considerado mais estável. Foi também relacionado uma perda de peso molecular do quitosano a situações em que este é sujeito a homogeneização a alta pressão, centrifugações, cisalhamento e forças compressivas [13].

O grau de desacetilação, que já foi mencionado anteriormente, afeta o comportamento hidrolítico e térmico. Quitosano com maior GD sofre uma menor hidrólise ácida durante o armazenamento devido ao facto de ter uma estrutura com menos poros e uma capacidade de absorção de água menor [13].

O teor de humidade presente no quitosano influencia o grau de degradação bem como a velocidade a que esta ocorre. Para além disso, conforme a humidade presente no quitosano, esta irá influenciar as ligações entre cadeias. Por exemplo, num quitosano com um teor de, aproximadamente, 6 % de água pode facilmente ocorrer a formação de ligações de pontes de hidrogénio. A temperatura também pode influenciar a estabilidade do quitosano afetando a humidade deste. A exposição a temperaturas elevadas (40°C) causa uma desidratação acentuada do quitosano que resulta numa diminuição de rigidez [13].

A dissolução do quitosano é tipicamente realizada utilizando o ácido acético em parte devido ao grupo carboxilo presente neste ácido. Sendo assim a utilização de ácidos carboxílicos naturais apresenta-se como uma alternativa interessante, como ácido tartárico, ácido glicólico, ácido málico, ácido ascórbico e ácido cítrico. Todos estes são usados recorrentemente na indústria alimentar. Para comparar estes ácidos pode-se levar em consideração certos parâmetros, como o pH da solução obtida e a sua viscosidade, bem como o pKa de cada ácido e a sua estrutura química [17, 18].

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo irão ser introduzidos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do projeto.

O laboratório da Amorim Top Series em conjunto com o departamento de desenvolvimento do produto utiliza vários métodos de análise para proceder à caracterização completa e validação de rolhas e de tratamentos de superfície [19].

Foram utilizadas rolhas naturais e microaglomeradas (Neutro®) de várias dimensões para o estudo e desenvolvimento dos tratamentos.

Foram preparadas soluções com a matéria prima quitosano H, anexo 4, dissolvidas em vários ácidos, nomeadamente, ácido acético, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido propiónico, derivado do ácido propiónico (ácido 2,2-dimetilpropiónico).

Os aditivos adicionados às soluções foram: cera C (em pó e em suspensão) e um reticulante, glioxal (anexo 7).

Em termos de métodos de análise, vários foram utilizados ao longo do projeto que se encontram atualmente implementados na empresa para efeitos de validação, e estão descritos em detalhe na próxima secção.

3.1 Caracterização

3.1.1 Quantificação de teor de pó

O ensaio de quantificação do teor de pó consiste na medição da quantidade de pó libertado por um determinado número de rolhas de cortiça que se encontram em contacto com um líquido, que pode ser água, etanol 50 % (v/v) ou etanol 50 % (v/v) + 3 % (v/v) ácido acético, doravante designado por Aac. Estes dois últimos solventes pretendem simular uma bebida alcoólica. A quantificação é obtida por filtração a vácuo e posterior pesagem do filtro. São realizadas duas medições por cada amostra, sendo apresentado o valor médio.

3.1.2 Absorção em estufa

O ensaio de quantificação de absorção consiste em determinar a quantidade de um líquido, água ou etanol 50 % (v/v), que uma rolha absorve após estar em contacto por 72 horas com esse líquido a 50 °C. São realizadas 5 medições por cada amostra, sendo apresentado o valor médio.

3.1.3 Determinação de forças de inserção e extração

A determinação de forças de inserção e extração da rolha na garrafa permite obter uma medida da facilidade com que se consegue inserir e retirar uma rolha na garrafa, algo que acontecerá com as rolhas capsuladas na sua utilização final. O equipamento utilizado foi um dinamómetro (*ExtraLab Plus*). São realizadas 10 medições por cada amostra, sendo apresentado o valor médio.



Figura 3.1-ExtraLab Plus.

3.1.4 Determinação da migração de cor

O ensaio de determinação da migração de cor da rolha para a bebida consiste numa leitura diária, com a duração de 10 dias, dos valores de absorvância de uma solução de etanol 40 % (v/v) que contém 10 rolhas imersas na solução. O equipamento utilizado foi espectrofotómetro UV - visível, a um comprimento de onda de 420 nm. São realizadas duas medições por cada amostra, sendo apresentado o valor médio.

3.1.5 Teste de colagem

Os testes de colagem consistem em quebrar 10 rolhas numa tábua de colagem, imprimindo uma força constante nessas mesmas rolhas até se observar ruptura do corpo da rolha ou do plano de capsulagem. Se a ruptura ocorrer no corpo da rolha, pode-se concluir que a cola tem um bom desempenho. Se houver ruptura de mais de 60 % no plano de capsulagem, o número de rolhas onde tal acontece deve ser registado e comunicado, e verificar quantas dessas rolhas apresentam mais de 60 % de cortiça colada, sendo estas consideradas válidas.

3.1.6 Teste de molhabilidade

O teste da molhabilidade consiste em colocar uma gota de corante, solução de laranja de metilo em água, em 32 rolhas. Deve-se tirar uma fotografia do momento inicial e uma fotografia 24 horas após. Isto permite observar a área de espalhamento da gota dando uma indicação se o tratamento torna a superfície da rolha mais hidrofóbica em comparação com rolhas sem tratamento.

3.1.7 Teste de capilaridade

Os testes de capilaridade consistem em colocar 6 rolhas numa placa de Petri onde se adiciona uma solução de álcool 12 % (v/v) e laranja de metilo até atingir o chanfro das rolhas. Deve-se tirar uma fotografia do momento inicial e uma fotografia 24 horas após. Finalmente, mede-se a distância entre o chanfro e o pico de corante mais alto observado na parede lateral da rolha.

3.1.8 Teste de envelhecimento

O teste de envelhecimento consiste em colocar 6 garrafas com rolhas capsuladas com solução de etanol 40 % (v/v) no interior numa estufa com uma temperatura de 40 °C e uma humidade relativa de 30 % durante 7 dias. No início do ensaio foram medidas as forças de inserção, o diâmetro e o exposto das rolhas. Após os 7 dias, foram medidas as forças de extração bem como o diâmetro e o exposto novamente.

3.1.9 Teste de colagem com resistência a ciclos térmicos

O teste de ciclo térmico consiste em colocar 20 rolhas capsuladas numa camara climática (*Aralab*) nas seguintes condições sequenciais:

1. A 70 °C durante 16 horas;
2. A -18 °C durante 3 horas;
3. A 70 °C, novamente, durante 5 horas;
4. À temperatura ambiente durante 2 horas.

No fim realiza-se o teste de colagem referido anteriormente.

3.1.10 Teste de teor pó em garrafa

O teste de teor de pó em garrafa é um complemento do teste de teor de pó standard já referido anteriormente, apresentando-se como um passo prévio. Consiste em colocar numa garrafa de 375 mL, 75 mL do líquido pretendido, água ou etanol 50 %. Procede-se à selagem manual da garrafa com as rolhas capsuladas previamente e veda-se com fita-cola de forma a impedir perda de líquido. Utiliza-se em cada ensaio 5 garrafas e rolhas capsuladas que são colocadas num prato vibratório a 90 rpm, figura 3.1. De seguida realiza-se o teste do teor de pó normalmente.



Figura 3.2-Ensaio teor de pó em garrafa.

3.1.11 Preparação de filmes de quitosano

A preparação de filmes foi realizada de acordo com os passos seguintes:

1. Colocar um forro de teflon na placa de Petri.
2. Colocar cerca de 15 mL de solução de quitosano.
3. Quando pretendido adicionar glioxal
4. Colocar na estufa a 45 °C durante 24 h.

3.2 Análise sensorial

3.2.1 Dry Soak

O *Dry Soak* consiste numa avaliação do odor da rolha, na qual é possível o reaproveitamento das rolhas no fim do ensaio. O ensaio é repetido 5 vezes e o procedimento é o seguinte:

1. Colocar uma rolha por frasco.
2. Adicionar água destilada através da utilização de um aplicador em spray
3. Garantir o isolamento do frasco utilizando papel de alumínio.
4. Avaliar o odor após 24 h.

3.2.2 Maceração

O ensaio de maceração consiste também numa análise sensorial, não sendo, contudo, possível a reutilização das rolhas. O ensaio é repetido 5 vezes e procedimento mais detalhado é o seguinte:

1. Colocar três rolhas por frasco.
2. Adicionar solução de etanol 12 % (v/v) garantindo a total submersão das rolhas na solução.
3. Após 24 horas transferir o conteúdo dos frascos para os copos de análise sensorial.
4. Avaliar o odor.

3.2.3 Ensaio standard

1. Em 20 copos, misturar as várias soluções de maceração.
2. Os avaliadores fazem uma análise qualitativa ao cheiro (podre, queimado, entre outros...)



Figura 3.3-Preparação para análise sensorial.

3.2.4 Ensaio triangular

1. Colocar em maceração o número de rolhas desejado com água desionizada em frascos de 250 mL, durante 24 horas, tendo em atenção o número de rolhas de forma a manter a área superficial.
2. Colocar os macerados individualmente em copos, sendo organizados em conjuntos de 3 copos, nos quais uma das amostras é repetida (ex: copo 1= A; copo 2 = B; copo 3= A)
3. Preparar o número de séries pretendidas



Figura 3.4-Preparação para ensaio triangular.

4 Resultados e Discussão

Uma das maiores preocupações de alguns clientes, principalmente nos mercados não tradicionais que desconhecem o produto cortiça, é a possibilidade de libertação de partículas da rolha natural para a bebidas espirituosa. Apesar de não constituir qualquer risco para o consumidor final, a presença de uma partícula de cortiça é interpretada como uma contaminação. Nas bebidas mais claras este problema ganha uma preponderância superior devido à fácil detecção por parte do consumidor de qualquer partícula das mais reduzidas dimensões, sendo este um fator dissuasor para o consumidor caso não seja bem analisado e precavido. Este fator pode levar ao deslocamento dos consumidores para o principal concorrente da rolha natural, o microaglomerado.

Existem várias possibilidades de abordagens práticas que podem reduzir a significância deste problema, como as que foram seguidas e desenvolvidas ao longo deste estágio. As abordagens em questão foram:

- i) Desenvolvimento, caracterização e validação de um novo tratamento 100 % natural para aplicação superficial, utilizando um polímero natural, quitosano, como base do tratamento e explorando as suas qualidades intrínsecas.
- ii) Caracterização e validação de um elastómero de silicone como tratamento de superfície

4.1 Tratamento de superfície: “Quitosano”

Este tratamento de superfície tem como objetivo a utilização de uma matéria prima 100 % natural como base para um tratamento de superfície alternativo aos existentes atualmente aproveitando as características intrínsecas do quitosano, possibilitando a obtenção de um tratamento com características mais vantajosas para a aplicação em causa em comparação com os tratamentos superficiais existentes. Foi estudada a variação dos seguintes parâmetros: i) ácido utilizado para a dissolução em meio aquoso; ii) adição de cera C; iii) adição de reticulante.

4.1.1 Preparação de soluções

Uma das etapas de desenvolvimento mais importantes observa-se na dissolução do quitosano. Como mencionado anteriormente é necessário um meio ácido para possibilitar a dissolução do quitosano em água. A produção das soluções foi realizada na Faculdade de Engenharia da

Universidade do Porto, em que a quantidade de ácido adicionada foi sendo gradualmente aumentada até se atingir a dissolução completa do quitosano com ajuda de agitação mecânica.

Foram estudadas várias possibilidades de utilização de ácidos naturais e não naturais, cujas propriedades físico-químicas se encontram no anexo 5, e após estudo e seleção prévia testou-se através da formação de filmes e aplicação semi-industrial, procedimento indicado no anexo 6, para os seguintes ácidos:

4.1.1.1 Ácido Acético

Foram preparadas quatro soluções em que o solvente utilizado na dissolução foi o ácido acético: Uma solução com 1 % (m/m) de ácido com pH de 4,12 e outra com 0,5 % (m/m) com pH de 4,71. Somando a estas duas foram produzidas mais duas soluções de 0,5 % (m/m) em que na primeira foi adicionada 0,1 % (m/m) de cera C (partículas de <1 µm em suspensão) obtendo um pH de 4,70 e na segunda foi adicionada 0,1 % (m/m) de cera C em pó (partículas de <15 µm) obtendo um pH de 4,68. A adição de cera foi realizada com o objetivo de obter uma melhor hidrofobização da rolha.

4.1.1.2 Ácido Ascórbico

Atingiu-se a dissolução completa quando se adicionou 3,5 % (m/m) de ácido ascórbico. Esta solução apresentou um pH de 3,53. A solução obtida não apresentava nenhum odor como era objetivo.

4.1.1.3 Ácido Cítrico

Obteve-se a desejada dissolução total do quitosano com 4 % (m/m) de ácido cítrico na solução. Esta solução apresentou um pH de 2,3. A solução obtida não apresentava nenhum odor particularmente forte tal como era objetivo.

4.1.1.4 Ácido Propiónico

A dissolução total foi atingida com 2 % (m/m) de ácido propiónico na solução. Esta solução apresentou um pH de 4,12. A solução obtida apresentava um odor forte.

4.1.1.5 Ácido Propiónico (Derivado)

Atingiu-se a dissolução completa quando se adicionou 2 % (m/m) de ácido propiónico (Derivado). Esta solução apresentou um pH de 4,39. A solução obtida não apresentava nenhum odor tal como era objetivo.

4.1.2 Filmes

Os filmes obtidos seguindo o método referido na secção 3.1.13 encontram-se na figura 4.1.

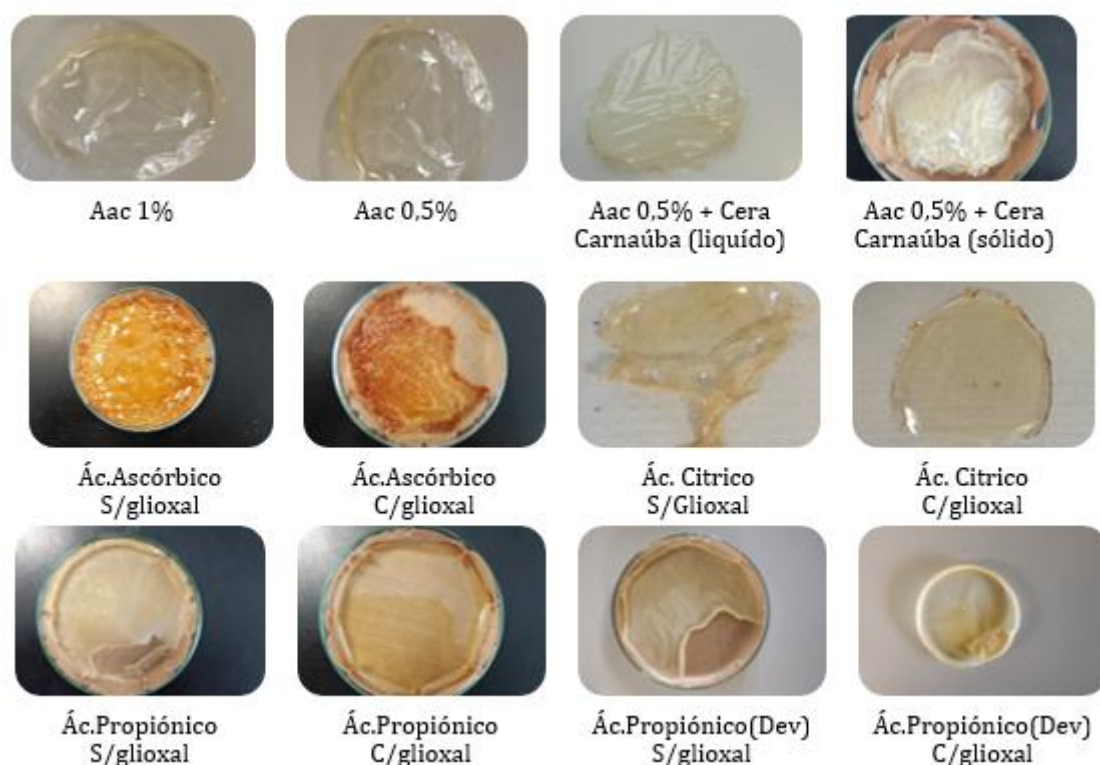


Figura 4.1-Filmes de quitosano.

Da observação dos filmes pode-se retirar de imediato algumas observações. A adição de glioxal promove a reticulação dos filmes, ou seja, estabelece ligações originando filmes mais rígidos, e mais quebradiços.

Todos os filmes preparados a partir de soluções preparadas com ácido acético apresentam alta estabilidade e reticulação, flexibilidade e resistência similar. Em termos de opacidade observa-se transparência nos filmes sem adição de cera e uma tonalidade amarelada nos filmes em que foi adicionada cera, em especial o filme em que foi adicionada cera em pó devido às dimensões superiores das partículas ($<15\mu\text{m}$) em comparação com a emulsão de cera ($<1\mu\text{m}$).

Os filmes de ácido ascórbico apresentam uma tonalidade laranja que pode estar relacionada com a sua fácil oxidação, sendo ele um antioxidante natural. Outro fator pode ser elevado número de grupos funcionais do ácido ascórbico como o hidroxilo (grupo OH ligado a um carbono saturado), o enol (grupo OH ligado a um carbono que realiza uma ligação dupla) e éster (carbono ligado por ligação dupla a um oxigénio e uma ligação simples a outro), podendo alguns destes estarem a reagir com o quitosano. Uma possibilidade passa pela reação do ácido com o grupo hidroxilo do quitosano estando assim na presença de uma reação de esterificação. Os filmes

apresentaram “bolsas” de ar consequência da libertação de água por evaporação mas também da possível reação de esterificação. Podemos também estar na presença da hidrólise do grupo éster do ácido com a água presente na solução. Os grupos amino primários do quitosano são altamente reativos possibilitando um elevado número de reações com vários grupos funcionais, podemos assim também estar a observar uma reação entre o grupo amino do quitosano e o grupo hidroxilo do ácido, uma hidrólise ácida.

Os filmes de ácido cítrico apresentaram igualmente uma tonalidade amarela. O filme em que foi adicionado glioxal apresentou uma elasticidade característica e distinta de todos os outros filmes. O baixo pKa do ácido deve-se aos seus três grupos carboxilas, um fator que pode ter contribuído para a degradação por hidrólise das cadeias de quitosano. O baixo pH da solução obtida pode também ter contribuído para a formação de amidas em que o grupo OH do ácido foi substituído pelo grupo NH_2 aumentando a hidrofiliabilidade do quitosano, pela presença dos grupos OH não reagidos provenientes do ácido, obtendo assim filmes mais hidrofílicos. Outro fator que pode ter contribuído para as características que se observam é a elevada quantidade de ácido cítrico utilizada, que devido à sua baixa volatilidade ainda se encontra presente em grande quantidade no filme.

Nos filmes de ácido propiônico observou-se um fenómeno único em que se verificou opacidade no filme obtido. Dado que o ácido propiônico é líquido à temperatura ambiente, torna o aparecimento desta opacidade ainda mais difícil de explicar. Nos filmes em que se adicionou glioxal não se observou essa opacidade possivelmente devido à reação dos grupos OH do ácido com o glioxal.

Nos filmes do derivado de ácido propiônico observou-se alguma opacidade sendo que neste caso o ácido encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente e a adição de glioxal não afetou a opacidade do filme. A tonalidade opaca que se presenciou presume-se que se deva ao facto de o derivado do ácido propiônico utilizado encontrar-se no estado sólido à temperatura ambiente, levando a que após a evaporação da água se observe o sólido homogeneamente distribuído no filme.

Levando em conta as características que se observaram realizou-se a aplicação industrial de todas as formulações, com a exceção da formulação de Aac 0,5 % com cera C (sólido) que foi desconsiderada nesta etapa devido as características que se observaram. As aplicações foram realizadas inicialmente sem adição de glioxal e este foi adicionado levando em consideração os resultados obtidos nos ensaios decorrentes nas formulações que se demonstraram mais prometedoras.

4.1.3 Teor de pó

Foram realizados ensaios de teor de pó, em água, de forma a ter um indicador da eficiência do tratamento aplicado. Os valores obtidos encontram-se resumidos na figura 4.2.

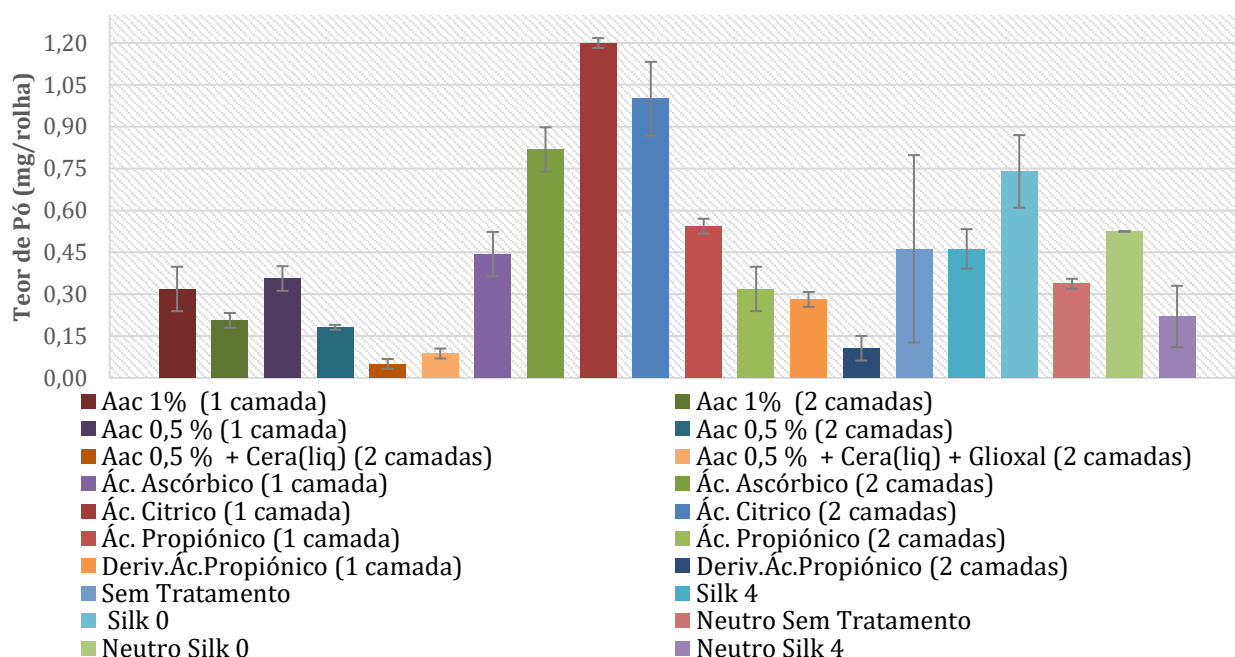


Figura 4.2-Gráfico de teor de pó libertado em H₂O.

Para uma interpretação mais expedita e por serem a minoria, apenas as rolhas Neutro® possuem essa indicação na legenda, todas as outras deve-se considerar rolhas naturais. Esta clarificação é válida para todos os gráficos. Foram utilizados como referência e objeto de comparação rolhas naturais e Neutro® sem tratamento e tratadas com os tratamentos de referência Silk0 e Silk4.

Duas conclusões gerais que se pode retirar imediatamente são que as rolhas que possuem uma aplicação em duas camadas apresentam invariavelmente valores inferiores em comparação com uma aplicação de apenas 1 camada e que a adição de glixal em termos de libertação de pó possui uma influência muito reduzida.

As rolhas em que a formulação utilizada possuía ácido cítrico destacam-se pois apresentaram os valores superiores de libertação de pó. As rolhas em que a formulação utilizada possuía ácido ascórbico também apresentaram valores elevados de libertação de pó.

Todas as outras rolhas e respectivas formulações aplicadas apresentaram valores inferiores ou similares às referências, sendo que os melhores resultados foram obtidos pelas rolhas em que formulação utilizada possuía Aac, individualizando dentro destas, a formulação de Aac 0,5 % em que foi realizada a adição de cera C (líquida) apresentou os melhores resultados.

No ensaio seguinte e levando em consideração os resultados obtidos eliminou-se as formulações que não possuíam Aac.

Os valores obtidos de libertação de pó utilizando uma solução etanólica 50 % (v/v) encontram-se representados na figura 4.3.

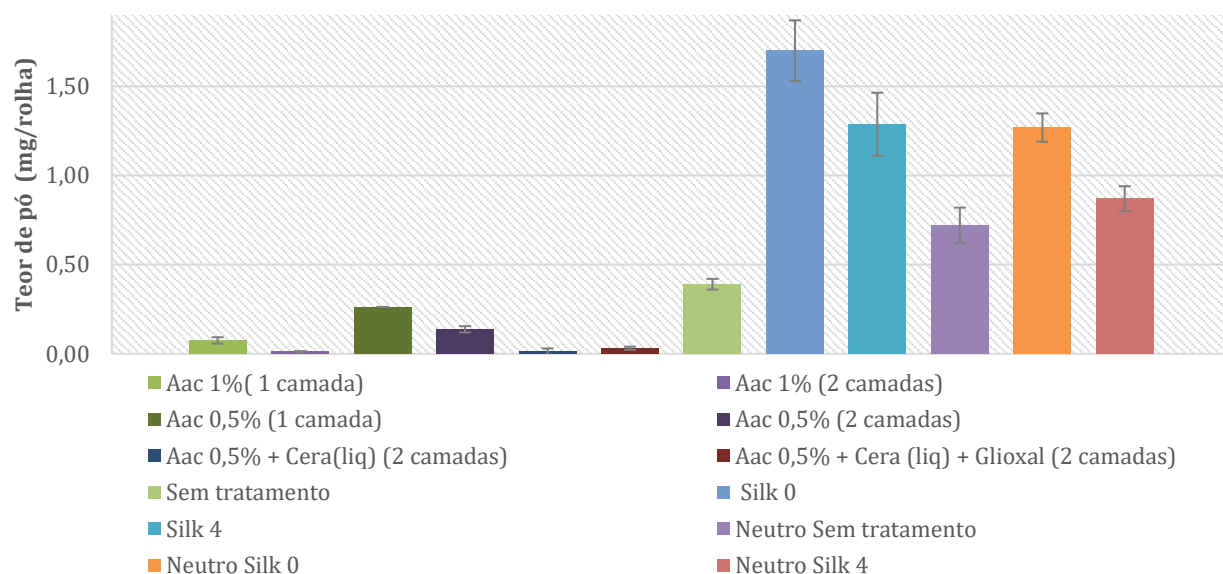


Figura 4.3- Gráfico de teor de pó libertado em solução de EtOH 50 %.

Da observação deste gráfico retira-se que as rolhas sem tratamento apresentam libertações inferiores do que as referências, num momento inicial algo inesperado, contudo deve-se ao facto de algum tratamento ser arrastado com a solução alcoólica, solução mais agressiva para tratamentos à base de parafinas e óleos de silicone, levando a que este valor seja também contabilizado na pesagem final.

Aqui observa-se uma propriedade bastante interessante do quitosano para a aplicação em questão. Enquanto que as rolhas tratadas com parafinas e óleos de silicone (referências) apresentam um aumento significativo da libertação de pó em contacto com etanol, as rolhas tratadas com quitosano mantêm ou diminuem os valores de libertação de pó. Visto que a aplicação final destas rolhas será para vedação de bebidas com elevado teor alcoólico estes valores ganham uma elevada importância. A adição de cera C (líquida) demonstrou novamente a sua importância levando à obtenção dos melhores resultados.

No ensaio seguinte a formulação analisada foi exclusivamente a formulação de Aac 0,5 %, o menor valor de Aac utilizado, diminui riscos futuros de desvios sensoriais.

Os valores obtidos de libertação de pó utilizando uma solução etanólica 50 % (v/v) em que foi adicionado 3 % (v/v) ácido acético encontram-se representados na figura 4.4:

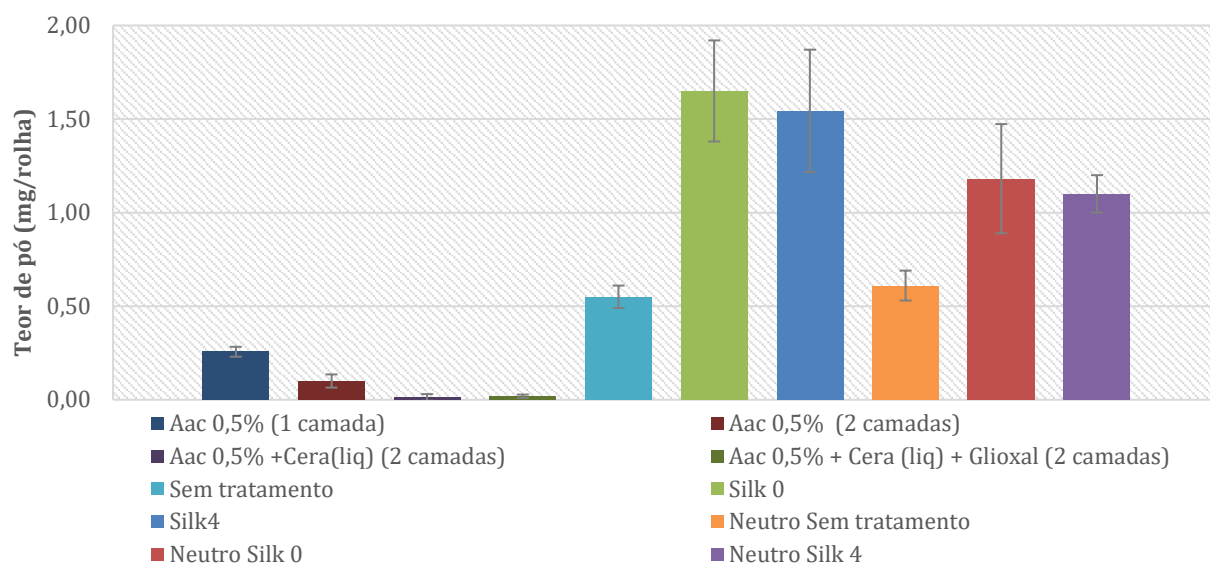


Figura 4.4- Gráfico de teor de pó libertado em solução de EtOH 50 % + Aac 3 %.

Aqui observa-se novamente uma alta libertação de pó por parte das referências, fenómeno já explicado no gráfico anterior. Entre as rolhas tratadas com formulações de quitosano e Aac verifica-se novamente que a adição de cera promove uma menor libertação de pó e que a adição de glioxal não influencia significativamente os ensaios.

Deste ensaio retira-se algumas conclusões: As rolhas com aplicação de duas camadas apresentam melhores resultados em comparação com uma aplicação de apenas 1 camada, daqui em diante, não havendo indicação contrária, os resultados apresentados serão sempre relativos a aplicações em duas camadas. A formulação em que é utilizada Aac apresenta melhores resultados do que as formulações em que são utilizados outros ácidos. A adição de cera C melhora os resultados obtidos levando a uma menor libertação de pó, possivelmente devido ao efeito de hidrofobização que lhe é atribuído e possivelmente devido a um efeito plastificante, contribuindo para uma maior resistência à rutura do filme. A adição de glioxal não afetou os resultados significativamente. Obteve-se resultados muito melhores do que os obtidos com os tratamentos superficiais atualmente utilizados.

4.1.4 Teste de molhabilidade

Este teste permite obter uma melhor percepção da hidrofobicidade do tratamento quando aplicado sobre a rolha, através da observação da tensão superficial. Quanto maior for a tensão superficial observada melhor indicador se torna para o tratamento em questão. Apresenta-se, na figura 4.5, os resultados obtidos para o teste ao fim de 24 horas.

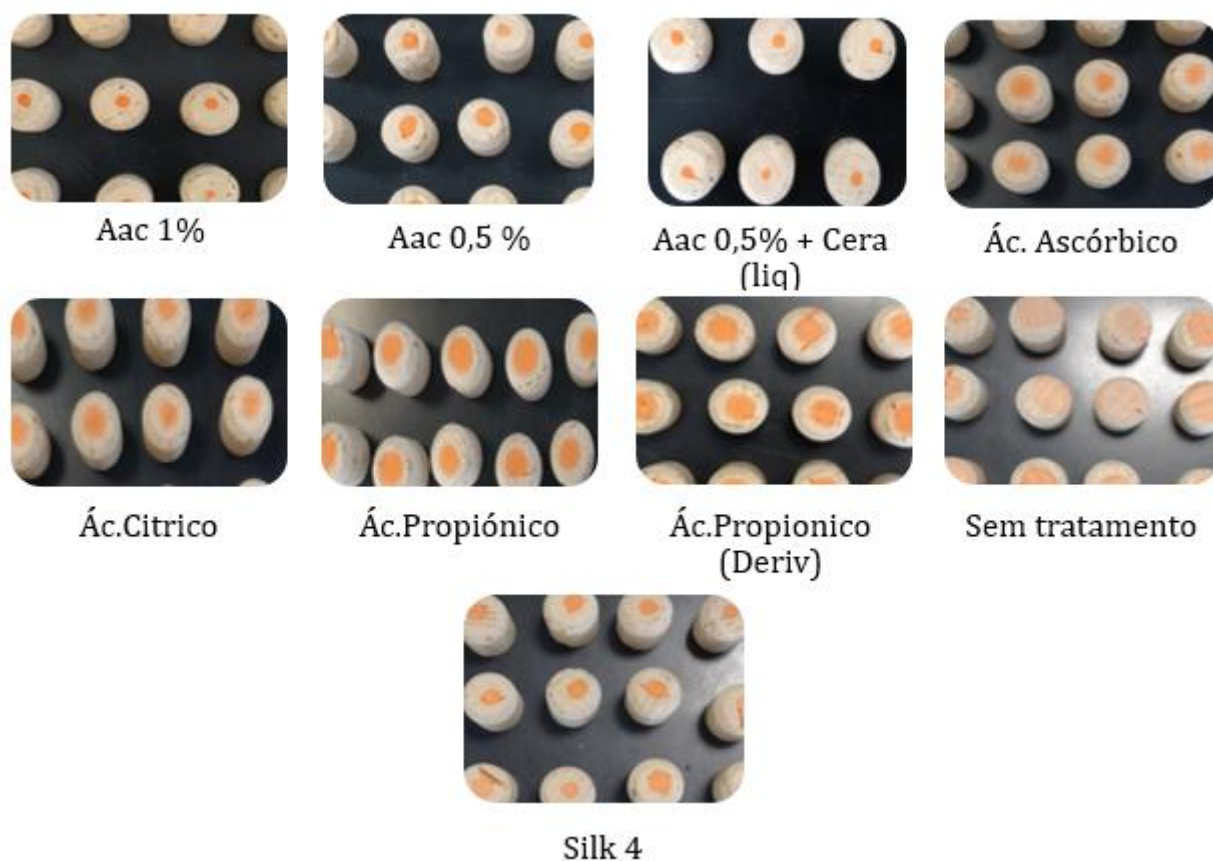


Figura 4.5-Resultados visuais do teste de molhabilidade.

A análise dos resultados deste ensaio baseia-se numa avaliação visual do espalhamento da gota de corante no chanfro da rolha. Observa-se rapidamente que existe um grande espalhamento nas formulações em que se utilizaram ác. cítrico, ác. ascórbico, ác. propiónico e derivado de ác. propiónico. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização de Aac, independentemente da percentagem utilizada, em comparação com os outros ácidos testados e verifica-se que a adição de cera C (liq) leva novamente à otimização do resultado obtido apenas com Aac.

4.1.5 Teste de capilaridade

Este teste é igualmente utilizando como indicador da hidrofobicidade do tratamento, só que de uma perspetiva diferente. Apresenta-se, na figura 4.6, os resultados obtidos para as aplicações em duas camadas:

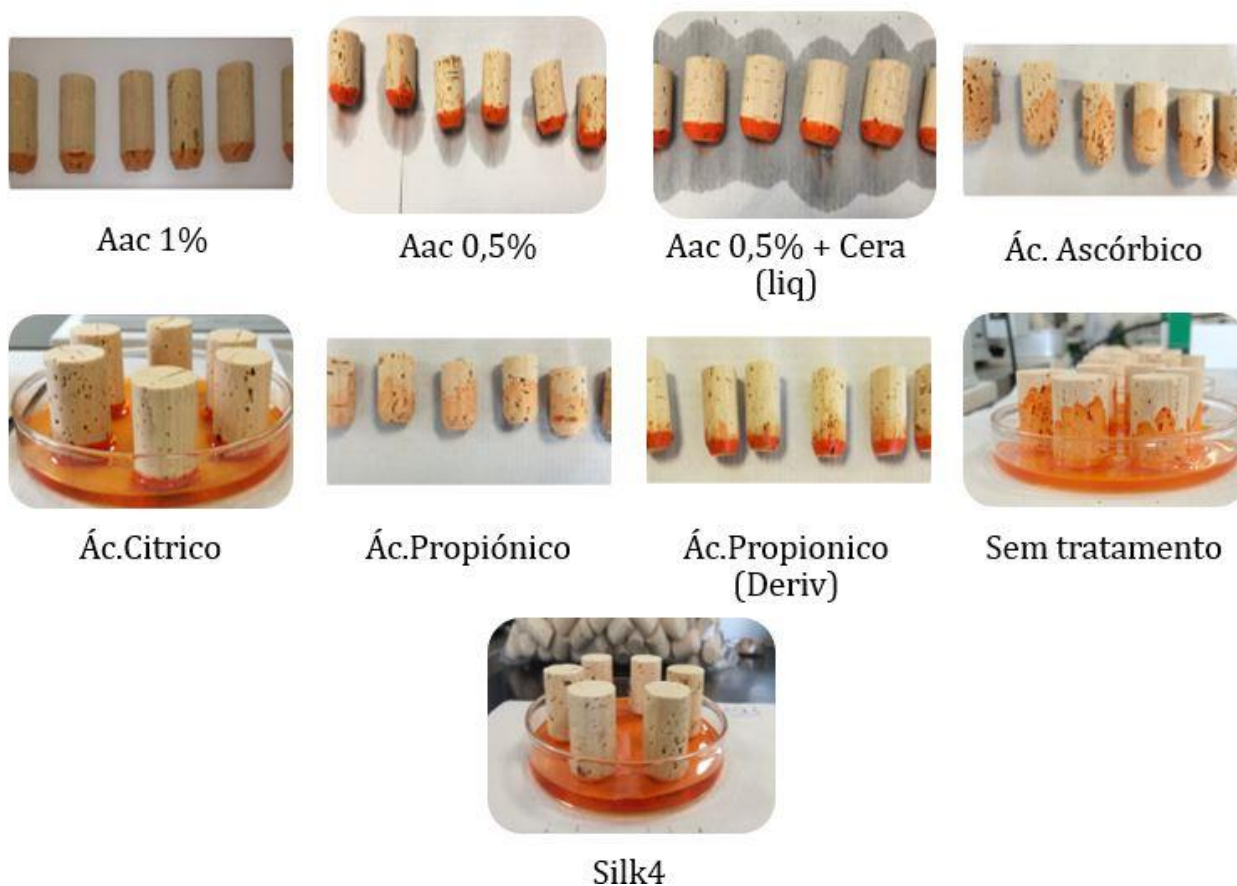


Figura 4.6- Resultados visuais do teste de capilaridade.

A análise dos resultados deste ensaio baseia-se na observação visual da subida do corante no corpo da rolha. Considerando este pressuposto observa-se facilmente uma subida de corante acentuada nas formulações que se utilizaram ác. ascórbico, ác. propiónico e derivado de ác. propiónico, fator indicador de um tratamento pouco eficaz em termos de hidrofobicidade. De forma a ser mais perceptível as diferenças observadas estes valores encontram-se resumidos na figura 4.7.

Neste ensaio compara-se novamente os dois tipos de aplicações, uma e duas camadas e observa-se novamente melhores resultados nas rolhas que possuem duas camadas de aplicação em comparação com apenas uma, verificando o resultado anterior.

Observa-se que as formulações que contém Aac 1 % apresentaram bons resultados, ou seja, não apresentaram subida de corante em nenhum dos casos testados. Neste caso a formulação que contém Aac 0,5% apresentou melhores resultados após a adição de cera. A adição de glioxal não pode ser considerada como benéfica apenas que não prejudica os resultados obtidos à priori da adição.

Neste ensaio destaque também para o resultado do ácido cítrico que também não apresentou subida de corante.

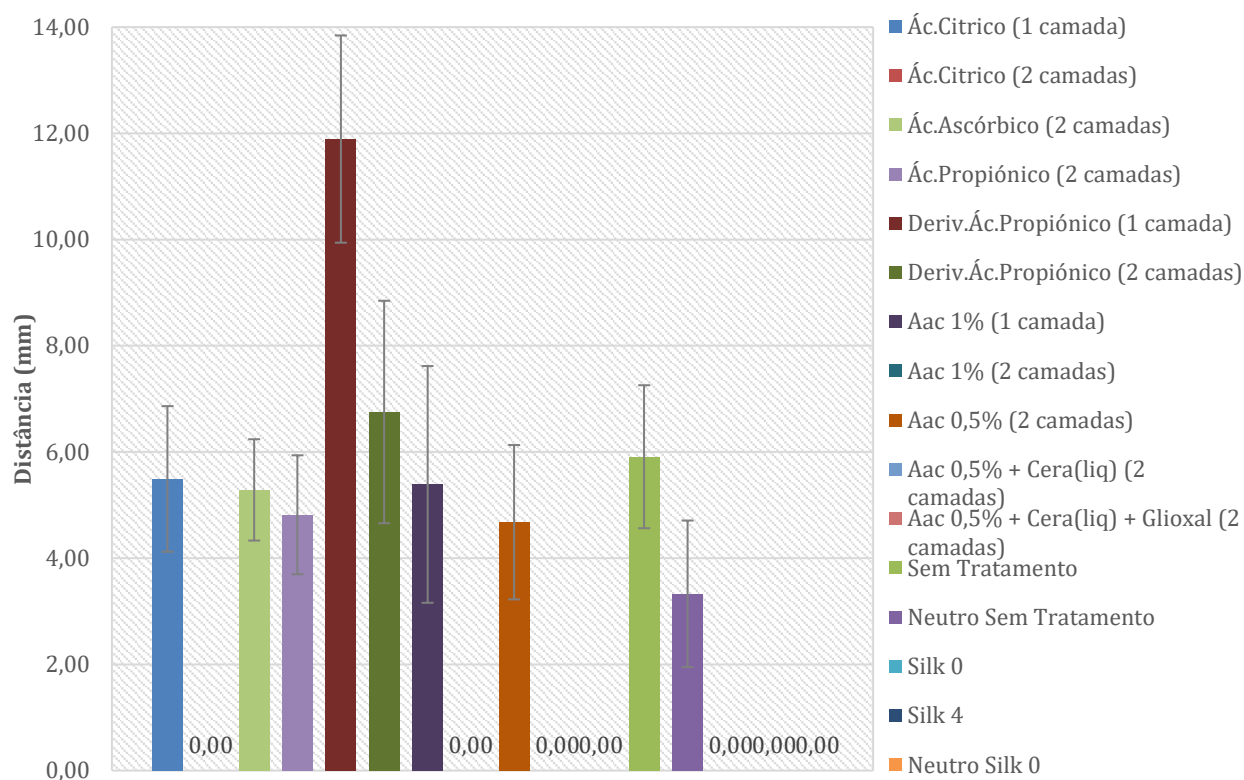


Figura 4.7-Resultados teste de capilaridade.

Após realização dos ensaios até aqui discutidos optou-se por duas formulações para os seguintes ensaios: formulação de quitosano dissolvido em Aac em meio aquoso 0,5 % e formulação de quitosano dissolvido em Aac 0,5 % em meio aquoso com adição de Cera C

4.1.6 Forças de extração e inserção

Após os ensaios prévios as formulações selecionadas foram agora submetidas aos restantes ensaios de caracterização e validação pré-estabelecidos pela empresa, como o ensaio de forças de inserção e extração. Os resultados obtidos encontram-se na figura 4.8. Os valores de forças de inserção apresentam como limites de referência, 15 a 20 daN, representado pelas linhas a vermelho, para que o tratamento seja validado tal como se verifica nos valores obtidos nas rolhas tratadas com a formulação de quitosano em que foi adicionada cera. Pelo contrário, nas rolhas em que se utilizou a formulação de quitosano na qual não foi adicionada cera, observaram-se alguns valores de forças de inserção fora dos limites.

Este foi um resultado relevante no sentido que, para além de confirmar o desempenho da cera enquanto agente impermeabilizante, também funcionou atuou como lubrificante. Este último resultado era, em parte, expectável, dado as ceras terem um teor em óleo associado.

Deparamo-nos com um efeito inicialmente inesperado, em que a adição de cera aparenta contribuir para uma maior lubrificação da superfície da rolha.

As forças de extração devem estar dentro dos limites de referência, 5 a 11 daN, como indicado pelas linhas a vermelho novamente, para que o tratamento seja validado tal como se verifica nos valores obtidos para ambas as formulações testadas em rolha.

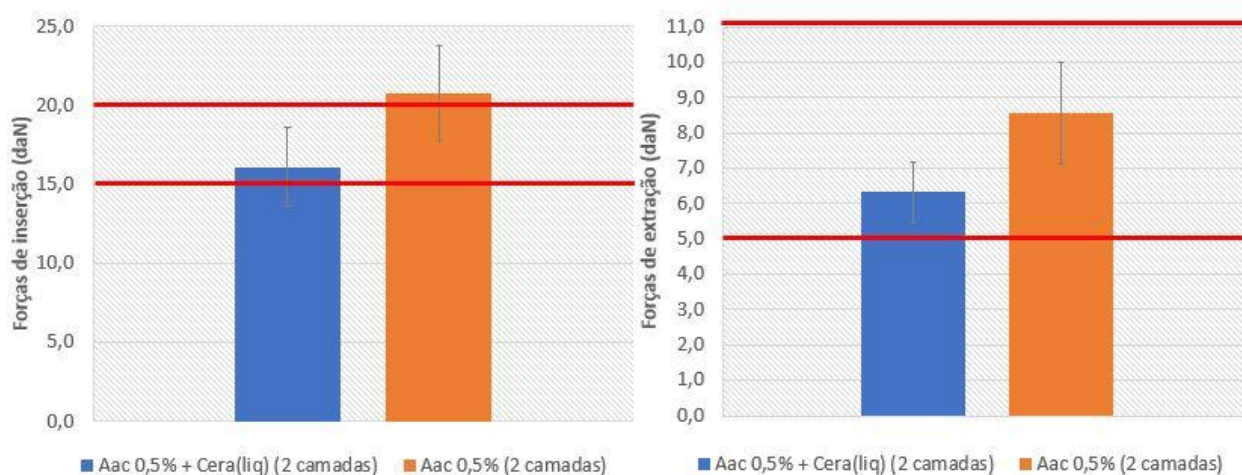


Figura 4.8-Gráfico com resultados de forças de extração e inserção.

Estes resultados permitem validar a formulação em que foi adicionada cera e reproduzem novamente os benefícios da adição da mesma.

4.1.7 Absorção em estufa

Este ensaio permite-nos obter uma percepção da influência do tratamento na absorção por parte das rolhas tratadas após maceração. Quanto menor for a absorção por parte das rolhas melhor será o resultado em questão. Obtiveram-se valores similares aos valores de referência em H₂O e em Etanol para ambos os tratamentos apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1-Valores de absorção em estufa.

		Absorção em estufa (%)
Aac 0,5 % + Cera (liq)	H ₂ O	55±2
	EtOH	71±9
Aac 0,5 %	H ₂ O	58±6
	EtOH	81±11
Referência Natural, SILK4	H ₂ O	60 % - 70 %
	EtOH	80 % - 90 %

As rolhas tratadas com a formulação em que foi adicionada cera relevaram novamente um melhor desempenho neste teste, quando comparado com o tratamento sem a incorporação da mesma, principalmente quando a maceração foi realizada com uma solução de etanol.

4.1.8 Teste colagem

Este teste, realizado à temperatura ambiente, permite uma melhor compreensão dos efeitos do tratamento na etapa de colagem à cápsula. Obteve-se 100 % de validação para as duas amostras em questão como se pode verificar na figura 4.9.

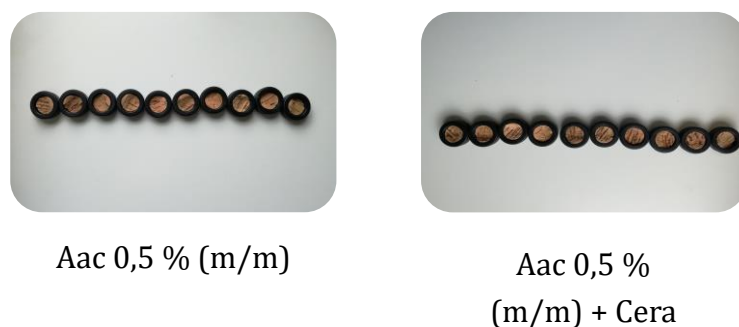


Figura 4.9-Resultados visuais do teste de colagem.

Este resultado indica que o tratamento aplicado não interfere com a eficácia da colagem da rolha à cápsula, um fator importante levando em conta a aplicação final deste produto.

Após todos estes ensaios, observa-se que a formulação de quitosano com Aac e com incorporação de cera C é a melhor formulação de todas as testadas e com a devida validação em todos os ensaios de caracterização físico-mecânicos realizados até este momento.

4.1.9 Colorimetria

A mudança de cor na superfície da rolha com a passagem do tempo, fenómeno observado em dissertações anteriores, foi igualmente alvo de análise através da utilização de um colorímetro (*ColorEye XTH*), realizando uma análise com base em parâmetros de luminosidade e variação de cor (l, a, b). A preparação das amostras envolveu a colocação das amostras em maceração numa solução de álcool 50 % (v/v) durante 1 e 4 semanas. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na figura 4.10.

Analisando estes resultados observa-se, como era expectável, uma variação de cor superior ao fim de 4 semanas em comparação com as amostras com 1 semana de maceração. Não se observam diferenças significativas na variação de cor entre as várias amostras. Em particular, as várias amostras de formulações de quitosano apresentaram valores similares às amostras utilizadas como referência, os resultados visuais encontram-se no anexo 9. Desta forma, concluiu-se que a implementação destas formulações não conduzem a um desvio de cor significativo.

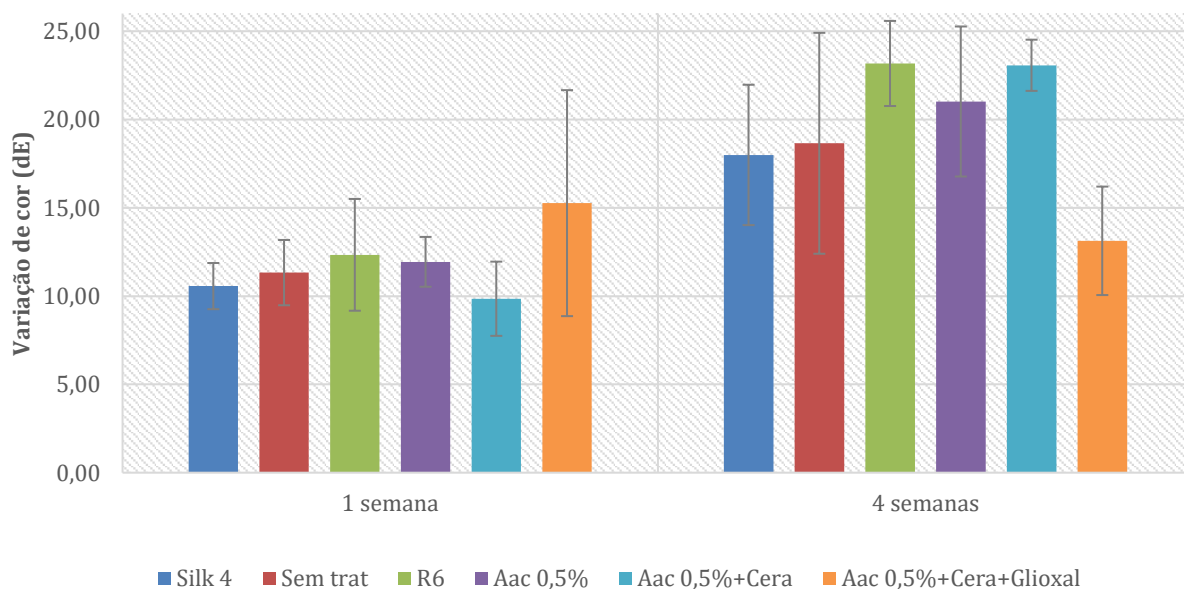


Figura 4.10-Resultados de variação de cor.

4.1.10 Análise sensorial

Esta etapa tem associada uma elevada importância devido à utilização de Aac na formulação em estudo que como sabemos se associa a um aroma intenso e não desejado para a aplicação em questão.

Foram realizadas várias análises sensoriais ao longo do desenvolvimento do tratamento sendo apresentada a última análise sensorial e a mais completa de forma a possibilitar a conclusão da validação do tratamento. Foram realizados dois ensaios distintos, dois ensaios triangulares e um ensaio standard.

O ensaio triangular consiste em proporcionar ao provador a possibilidade de escolher entre três copos com amostras, sendo que duas delas são idênticas e a terceira é diferente. Após o provador escolher a amostra diferente, terá também de descrever a diferença que observou e ainda escolher a amostra preferida. Este ensaio realiza-se em várias séries de três copos, sendo que, em cada série, a combinação dos copos com as respetivas amostras varia.

Os resultados obtidos para os dois ensaios independentes do ensaio triangular estão compilados na tabela 4.2.

Tabela 4.2-Resutados ensaios triangulares.

Tratamento Amostra	Tratamento Referência	N° Respostas	Respostas certas	Amostra Preferência	Referência Preferência	Nível de significância
Aac 0,5 % + Cera	Bopsil	72	43	15 em 20	10 em 23	$\alpha \leq 0,001$
	PWS	72	33	4 em 13	10 em 20	$\alpha \leq 0,5$

Analisando estes resultados observa-se que para o primeiro ensaio obteve-se um excelente nível de significância, $\alpha \leq 0,001$, sendo assim possível considerar como válidos os dados que se possam extrair deste ensaio. Foram obtidas 43 corretas identificações em 72 possíveis, 20 da amostra em estudo e 23 da referência. Das 20 identificações corretas da amostra em estudo, 15 foram como preferida, enquanto que das 23 identificações corretas da referência, apenas 10 foram como preferida.

Analisando os resultados do segundo ensaio obteve-se nível de significância baixo, $\alpha \leq 0,5$, sendo revelador da dificuldade dos provadores na correta identificação da amostra e da referência. Foram obtidas 33 corretas identificações em 72 possíveis, 13 da amostra em estudo e 20 da referência. Das 13 identificações corretas da amostra em estudo, apenas 4 foram como preferida, enquanto que das 20 identificações corretas da referência, 10 foram como a preferida.

O ensaio standard consiste numa análise descritiva por parte do provador, sendo que lhe são colocados um determinado número de copos com amostras diferentes. O provador analisa individualmente as amostras e dá o seu parecer descritivo sobre a amostra, os resultados do ensaio standard encontram-se descritos na tabela 4.3.

Tabela 4.3-Resultados ensaio standard.

	Água	Bopsil	PWS	Aac 0,5 % + Cera	Aac 0,5 %+ Cera + Gloxal
Neutro/Sem odor (%)	72	39	39	78	75
Químico (%)	11	25	31	14	3
Musgo (%)	6	22	8	5	8
Bolor (%)	8	3	19	0	11
Vegetal (%)	3	9	3	3	3

Neste ensaio, em que é feita uma análise puramente descritiva, foram quantificadas as respostas dentro de cada categoria que se inseriam. A quantificação da descrição do aroma/odor “neutro” será o melhor indicador para comparação entre as várias amostras testadas. As diretrizes seguidas pelos provadores encontram-se no anexo 10.

Facilmente se observa que as amostras com maior obtenção de descrições como “Neutro/Sem odor” foram a formulação quitosano com cera (liq) (78 %), a formulação o quitosano com cera (liq) e gloxal (75 %) e a água (72 %) por esta ordem. As amostras de tratamentos referência obtiveram apenas 39 % de descrições como “Neutro/Sem odor”. Estes resultados indicam que em comparação com os tratamentos atualmente utilizados pela empresa as formulações de quitosano apresentaram melhores resultados, possibilitando assim a validação desta etapa de extrema importância para a validação completa do tratamento.

4.1.11 Migração de cor

Os resultados do ensaio de migração de cor, revelaram-se extremamente positivos uma vez que se obtiveram valores ligeiramente inferiores para as rolhas naturais tratadas com a formulação otimizada de quitosano em comparação com os valores obtidos para a referência, rolhas naturais tratadas com Silk4 (anexo 8), e aproximando-se do tratamento de superfície PWS®, tratamento especial utilizado em rolhas naturais para vedação bebidas brancas e que impede a migração de compostos como os taninos para a bebida, como apresentado na figura 4.11.

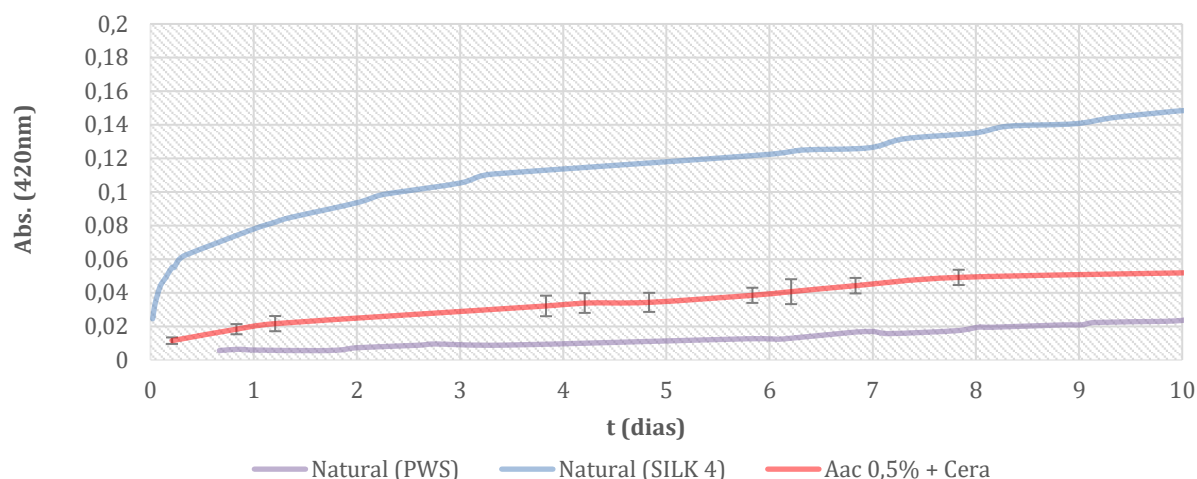


Figura 4.11-Absorvância durante 10 dias.

4.1.12 Ensaios de envelhecimento

Sendo necessário avaliar o comportamento do tratamento de superfície com a passagem do tempo, foram preparados e iniciados ensaios de envelhecimento com duração de 6 meses, pretendendo-se acompanhar a evolução e possível variação dos seguintes parâmetros:

1. Dimensão
2. Massa
3. Aspetto visual
4. Força de extração
5. Vedação
6. Colagem

Para esse efeito preparam-se 30 amostras da formulação em teste e 10 com um tratamento de referência, para rolha natural e Neutro®. Metade das amostras foram colocadas na vertical e metade na horizontal. Devido à duração estabelecida do ensaio (6 meses), não foi possível a apresentação dos resultados finais.

4.1.13 Resultado global

Finalmente podemos retirar algumas conclusões:

- O tratamento utilizando a formulação otimizada (quitosano 1 % (m/m) dissolvido em água na presença de Aac 0,5 % (m/m) com adição de uma emulsão de cera C 0,1 % (m/m) apresentou os melhores resultados em comparação com todas as outras formulações nos ensaios de caracterização.

- Em termos de libertação de pó, a formulação otimizada apresentou melhores resultados que todos os tratamentos de referência usados para comparação e demonstrou uma diminuição dos valores de libertação de pó com a alteração do solvente utilizado no ensaio de água para solução etanólica.
- Foi realizada uma análise do aspeto visual da rolha com a passagem do tempo, não se verificando um amarelecimento significativo, comprovado através do ensaio de colorimetria.
- A utilização de Aac não provocou desvios sensoriais significativos, comprovado através da realização de uma análise sensorial exaustiva.
- Obteve-se assim validação em todos os ensaios de caracterização.
- A última barreira prende-se com a validação do tratamento para contacto alimentar

4.2 Tratamento de superfície: “ES”

Esta abordagem tem como objetivo a caracterização e validação de um tratamento de superfície que consiste na utilização de um elastómero de silicone.

4.2.1 Teor de pó

Os ensaios de teor de pó em água do ES encontram-se resumidos na seguinte figura 4.12.

Em termos de teor de pó libertado tanto as rolhas naturais como as rolhas Neutro® tratadas com o tratamento ES apresentaram valores inferiores às rolhas que não possuíam qualquer tipo de tratamento e com os tratamentos referência sendo este resultado mais visível nas rolhas naturais apresentando uma diferença substancial em comparação com as referências.

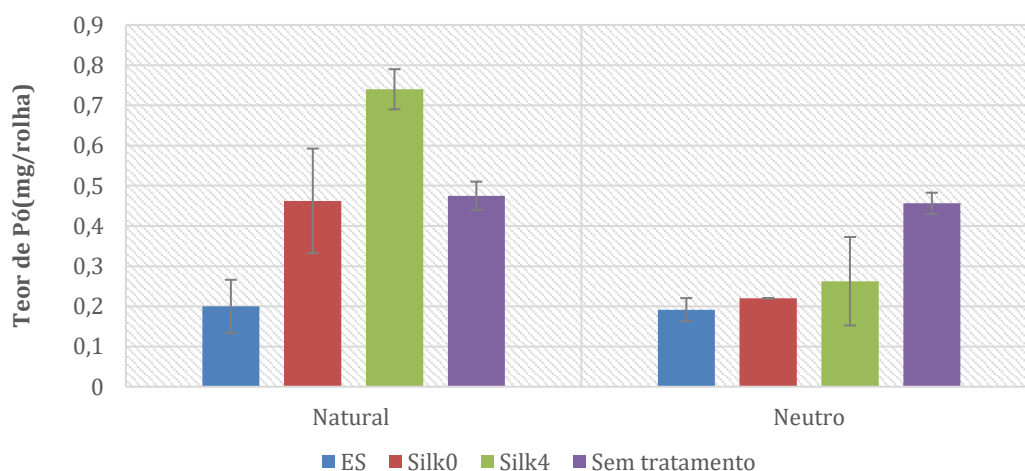


Figura 4.12-Gráfico de teor de pó libertado em H₂O.

Os ensaios de teor de pó em etanol 50 % do ES encontram-se resumidos na seguinte figura 4.13.

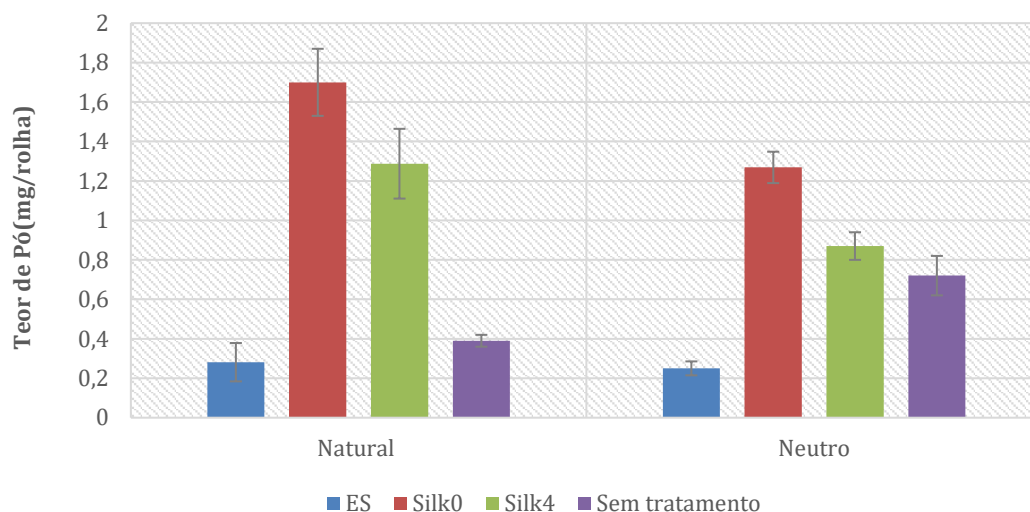


Figura 4.13- Gráfico de teor de pó libertado em EtOH 50 %.

Neste ensaio observa-se novamente uma menor libertação de pó por parte das rolhas tratadas com o ES em comparação com os outros tratamentos e rolhas sem tratamento. Para além dessa tendência observa-se também um aumento da libertação de pó por parte dos tratamentos de referência como já foi referido na abordagem anterior. Neste caso observa-se novamente que o tratamento em estudo não apresenta variações significativas com esta alteração de solvente utilizado.

Os ensaios de teor de pó em etanol 50 % + 3 % Aac do ES encontram-se resumidos na seguinte figura 4.14.

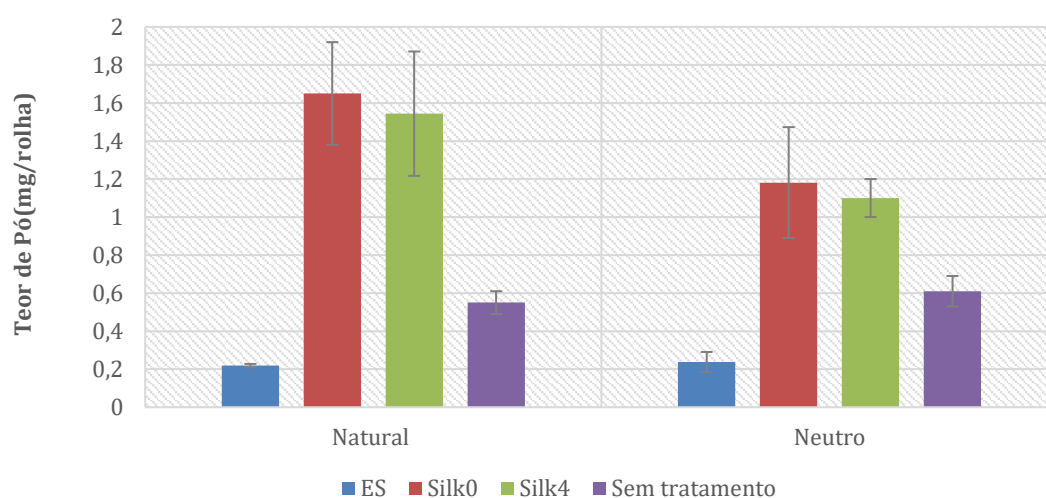


Figura 4.14- Gráfico de teor de pó libertado em EtOH 50 % + Aac 3 %.

Observa-se novamente melhores resultados por parte das rolhas tratadas com ES em comparação com todos os outros tratamentos em estudo e manteve-se a mesma tendência, observando-se uma maior libertação de pó por parte dos tratamentos de referência em contacto com soluções etanólicas e a não variação significativa por parte das rolhas tratadas com ES.

Finalmente pode-se concluir que o tratamento ES apresentou melhores resultados que todos os tratamentos de referência usados para comparação em termos de libertação de pó independentemente do solvente utilizado e que o tratamento ES não demonstrou variação significativa dos resultados com a alteração do solvente de água para solução etanólica ao contrário das referências onde a libertação de pó aumentou drasticamente.

4.2.2 Teste de molhabilidade

Neste teste as rolhas naturais e as rolhas Neutro® com tratamento de superfície ES não apresentaram qualquer sinal de dispersão da gota de corante colocada na base da rolha (figura 4.15). Em comparação, observou-se uma elevada dispersão tanto nas rolhas naturais como nas Neutro® sem tratamento.

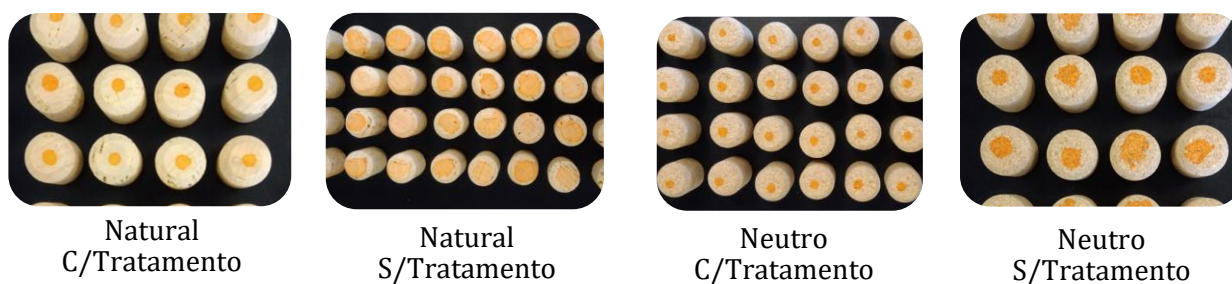


Figura 4.15-Resultados visual teste de molhabilidade.

Estes resultados validam o ES neste teste, não apresentando qualquer tipo de obstáculo, pois este apresenta uma ótima hidrofobização da superfície das rolhas em que foi aplicado.

4.2.3 Teste de capilaridade

Neste teste não se observou qualquer tipo de subida de corante nas rolhas tratadas com o elastômero (figura 4.16), tanto nas rolhas naturais como nas Neutro®, ao contrário do que se observe nas rolhas sem tratamento.

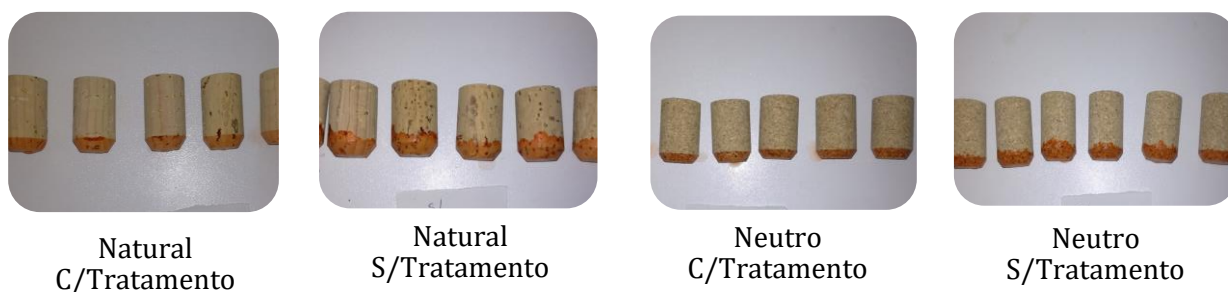


Figura 4.16- Resultados visual teste de capilaridade.

Estes resultados, demonstram de forma simples, a excelente adesão do tratamento à rolha, tornando a sua superfície completamente hidrofóbica, indicando igualmente uma boa homogeneização da distribuição do tratamento.

4.2.4 Forças de extração e inserção

Os resultados para as forças de inserção e extração de rolhas tratadas com o elastômero encontram-se na figura 4.18.

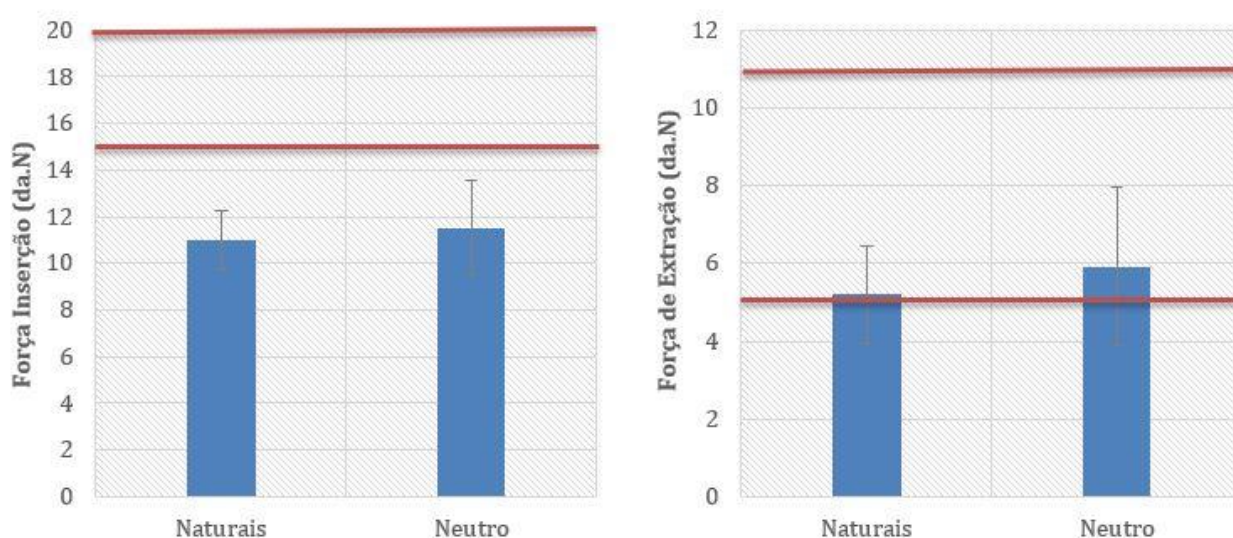


Figura 4.17-Resultados forças de extração e inserção .

Analisando os valores obtidos para as forças de inserção verifica-se valores relativamente baixos, aproximadamente 11,0 daN para as rolhas naturais e aproximadamente 11,5 daN para as rolhas Neutro®, encontrando-se abaixo dos limites de referência.

Os valores da força de extração obtidos foram também relativamente baixos, no limite do intervalo de referência. Para as rolhas naturais com tratamento obteve-se um valor de 5,2 daN e para as rolhas Neutro® com tratamento obteve-se 5,9 daN.

Para obter validação neste ensaio, ambos os resultados indicam a necessidade de uma revisão da quantidade de tratamento aplicada de forma a aumentar as forças obtidas. Esses ensaios serão realizados após o tempo de execução desta tese.

4.2.5 Absorção em estufa

No ensaio de absorção obteve-se para as rolhas naturais com tratamento ES valores de absorção de 54,5 % em água e 81,0 % em Etanol 50 % (tabela 4.4).

Tabela 4.4-Resultados ensaio de absorção em estufa.

Referências		Absorção em estufa (%)
Natural ES	H ₂ O	55 ± 6
	EtOH	81 ± 6
Referência Natural, SILK4	H ₂ O	60 % - 70 %
	EtOH	80 % - 90 %

Referências		Absorção em estufa (%)
Neutro ES	H ₂ O	27 ± 7
	EtOH	45 ± 5
Referência Neutro, SILK4	H ₂ O	20 % - 30 %
	EtOH	40 % - 50 %

Em comparação com as referências, este apresentou valores em tudo similares não apresentando nenhum prejuízo nem melhoria significativa.

4.2.6 Teste de colagem

No teste de colagem à temperatura ambiente as rolhas com tratamento ES, 90 % das rolhas naturais não foram consideradas válidas e 40 % das rolhas Neutro® não foram igualmente validadas, como se observa na figura 4.19.



Figura 4.18-Resultado visuais do teste de colagem.

No teste em que as rolhas atravessaram um ciclo térmico 60 % das rolhas naturais com tratamento não foram consideradas válidas e 35 % das rolhas Neutro® com tratamento não foram igualmente validadas (figura 4.20).

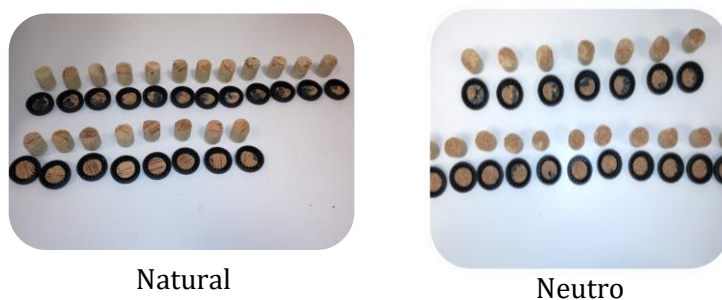


Figura 4.19-Resultados visuais do teste de colagem com ciclo térmico.

Estes resultados indicam a necessidade da adição de uma etapa no processo de forma a superar esta dificuldade que aqui se apresenta. Uma possível solução passa pela introdução de equipamento de plasma com o intuito de remover o tratamento de superfície no topo da rolha que impede a colagem de forma eficaz.

4.2.7 Tecnologia de plasma

Face ao resultado anterior surgiu a necessidade de incorporação de um equipamento de plasma (anexo 12) ao processo. Os objetivos principais passam pelo aumento de eficácia da colagem sem consequências temporais negativas para o processo produtivo, através do aumento da tensão superficial. Pode-se observar na figura 4.21 como foi incorporado o equipamento no robot responsável pela colagem e o mesmo em funcionamento:



Figura 4.20-Equipamento de plasma em funcionamento.

De forma a estabelecer as condições ótimas de operação foram realizados vários ensaios, alterando vários parâmetros, especificamente: 1) distância entre a rolha e o equipamento; 2) cola utilizada; 3) tipo de rolha.

A variação da distância deve-se ao facto de a rolha não chegar ao equipamento a uma distância constante, podendo haver pequenas variações, sendo assim pertinente um estudo sobre esta possível variação no processo real.

Para as situações em que foi utilizada rolha natural e cola K, variou-se igualmente as distâncias e obtiveram-se os resultados resumidos na tabela 4.5:

Tabela 4.5-Ensaio com rolhas naturais cola K.

	Tipo de rolha	Distância (mm)	Cola	N° de amostras	Válidas (%)
1	Natural	3	K	100	0
2	Natural	6	K	100	0
3	Natural	8	K	100	0

Verificou-se que utilizando a cola K, independentemente da distância não se obteve uma única colagem eficaz. Este resultado indica a necessidade de alterar o a cola em utilização.

Para as situações em que foi utilizada rolha natural, após alteração para cola P, variou-se as distâncias e obtiveram-se os resultados resumidos na tabela 4.6:

Tabela 4.6-Ensaio com rolhas naturais e cola P.

	Tipo de rolha	Distância (mm)	Cola	N° de amostras	Válidas (%)
1	Natural	3	P	100	100
2	Natural	6	P	100	100
3	Natural	8	P	100	100
4	Natural	10	P	100	99

Observou-se que a alteração de cola levou à obtenção de resultados bastante positivos, mais especificamente 100 % de validação para as distâncias 3,6 e 8 mm e 99 % de validação para a distância 10 mm.

Realizaram-se ensaios para rolha Neutro®, obtendo os resultados na tabela 4.7:

Tabela 4.7-Ensaio com rolhas Neutro® e cola P.

	Tipo de rolha	Distância (mm)	Cola	N° de amostras	Válidas (%)
1	Neutro®	3	P	100	100
2	Neutro®	6	P	100	100
3	Neutro®	8	P	100	100
4	Neutro®	10	P	100	100

Obtiveram-se novamente resultados bastante positivos, com 100 % de validação para todas as distâncias testadas.

Analisando os resultados globalmente, podemos concluir que a utilização do equipamento de plasma revelou-se eficaz e permite ultrapassar a barreira que se ergueu momentaneamente para a implementação deste tratamento. Os resultados visuais encontram-se no anexo 13.

4.2.8 Migração de cor

Em termos de migração de cor e após 10 dias de leituras de absorvância obtiveram-se valores para as rolhas naturais com tratamento ES ligeiramente inferiores aos valores obtidos para a referência, rolhas naturais tratadas com Silk4, como apresentado na figura 4.22. As rolhas Neutro® com tratamento ES apresentaram valores similares aos valores da referência, rolhas Neutro® tratadas com Silk4. Os valores encontram-se tabelados no anexo 14.

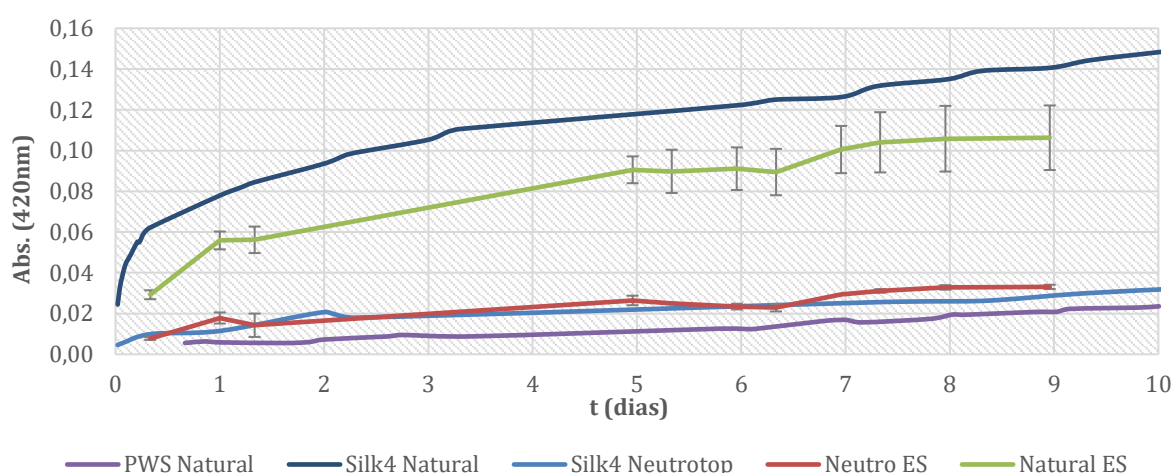


Figura 4.21-Absorvância durante 10 dias.

4.2.9 Resultado global

Finalmente podemos retirar algumas conclusões:

- O tratamento ES apresentou melhores resultados em termos de libertação de pó que todos os tratamentos de referência usados para comparação e não demonstrou variação significativa dos resultados com a alteração do solvente de água para solução etanólica.
- Obteve-se validação imediata em todos os ensaios de caracterização exceto nos ensaios de forças de inserção e extração e nos ensaios de colagem.
- É necessária uma revisão e diminuição da quantidade de tratamento aplicado de forma a obter valores de forças de extração dentro do intervalo considerado de validação.
- Após utilização do equipamento de plasma foi possível obter os resultados desejados em termos de colagem da rolha à cápsula.

5 Conclusões

No desenvolvimento deste trabalho atingiu-se vários dos objetivos propostos, ultrapassou-se várias barreiras pré-existentes e as decorrentes do desenvolvimento do projeto. Pretendia-se obter a validação de novas soluções de redução de libertação de pó, através do desenvolvimento e caracterização de dois novos tratamentos, que em comparação com os tratamentos superficiais existentes apresentassem maior resistência ao contacto com o álcool e a variações de temperatura, garantido uma eficaz proteção da rolha.

O tratamento natural de base quitosano foi desenvolvido através do estudo de várias formulações, obtendo-se a formulação otimizada, solução aquosa de quitosano 1 % (m/m) dissolvido na presença de ácido acético 0,5 % (m/m) misturada com uma emulsão aquosa de cera 0,1% (m/m). Esta formulação obteve a validação em todos os ensaios caracterização, tendo como especial destaque ter apresentado os melhores resultados de valores de libertação de pó em comparação com todos os tratamentos de referência usados para comparação. De realçar os valores baixos de teor de pó quando o ensaio foi realizado em solução etanólica visto este produto ser destinado para utilização em bebidas de elevado teor alcoólico. Outra barreira importante e igualmente ultrapassada foi a validação sensorial, em que o tratamento não apresentou desvios sensoriais relevantes. Uma última barreira prende-se com a validação para contacto alimentar, sendo necessário a determinação de um método explícito e fiável de quantificação de migração de quitosano para a bebida e o desenvolvimento de legislação sobre contacto alimentar para esta matéria prima, quitosano, em falta no momento da realização deste documento.

O tratamento ES obteve a validação imediata na maioria dos ensaios de caracterização, dando especial destaque a ter apresentado melhores resultados em termos de libertação de pó que todos os tratamentos de referência usados para comparação e não ter demonstrado variação significativa dos resultados com a alteração do solvente de água para solução etanólica, fator importante como já referido anteriormente. Os valores de forças de inserção e extração obtidos levam à necessidade de uma revisão e diminuição da quantidade de tratamento aplicado, de forma a obter os valores desejados. Os resultados iniciais nos testes de colagem revelaram-se insatisfatórios e uma barreira à validação levando à implementação de um equipamento de plasma no processo, com o intuito de tornar o topo da rolha ideal para a colagem. Foram testadas várias distâncias, dois tipos de cola, sendo que os melhores resultados foram obtidos utilizando a cola P (cola hotmelt de base poliuretano), onde se obteve percentagens entre 99 % e 100 % de validação para as várias distâncias testadas entre a rolha e o equipamento.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Na primeira abordagem foram concluídas as seguintes etapas:

1. Desenvolvimento de um novo tratamento de superfície 100 % natural, otimizando componentes e quantidades utilizados na formulação final;
2. Caracterização físico-mecânica, visual e sensorial de várias formulações, inclusive da formulação otimizada;
3. Aproximação substancial da conclusão da etapa de validação de novos tratamentos superficiais.

Na segunda abordagem foram concluídas as seguintes etapas:

1. Caracterização físico-mecânica de um ES como novo tratamento superfície;
2. Aproximação da conclusão da etapa de validação de novos tratamentos superficiais.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Ao longo do desenvolvimento do projeto também foram desenvolvidas as seguintes abordagens:

1. Aplicação de método de quantificação de quitosano, através de despolimerização do quitosano e leitura de absorvância utilizando um espectrofotômetro UV-VIS, como se pode observar no anexo 11.
2. Caracterização e validação de uma rolha natural, composta por um corpo de qualidade standard e por um disco de qualidade superior, colocado na extremidade da rolha, numa tentativa de melhoria da qualidade do produto com baixo custo para o cliente. Nesta abordagem foram realizados ensaios de teor de pó em garrafa com várias durações e ensaios de envelhecimento e envelhecimento acelerado, como se pode observar no anexo 15.
3. Caracterização e validação de um novo tipo de rolhas colmatadas derivando na obtenção de um melhor produto final sendo realizados testes de teor pó a várias amostras, como se pode observar no anexo 16.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

No tempo disponível não foi possível identificar com clareza um método expedito para a determinação de migração de quitosano, após aplicação na superfície da rolha para a bebida, sendo um projeto futuro de extrema importância, contudo foi realizada uma primeira abordagem a um possível método como se observa no anexo 11. Será igualmente importante

obter clarificação sobre limites aceitáveis de migração para contacto alimentar e o aparecimento de legislação.

Será necessária uma revisão das quantidades de tratamento ES aplicadas, de forma a obter a validação nos ensaios de forças de inserção e extração.

Será também necessário o desenvolvimento de um teste para quantificação de tratamento aplicado à rolha visto que o existente atualmente, em que é utilizado n-hexano como solvente não é o mais indicado.

6.4 Apreciação Final

Esta dissertação possibilitou avanços substanciais no desenvolvimento de um novo tratamento de superfície, com o valor acrescentado de ser 100 % natural, ultrapassando dificuldades e barreiras pré-existentes à sua possível aplicação industrial, encontrando-se muito próximo da desejada validação.

Esta dissertação permitiu igualmente realizar grandes avanços na caracterização de um ES como novo tratamento de superfície, um tratamento com características extremamente interessantes, encontrando-se igualmente muito perto da validação final.

Num âmbito pessoal, o facto de ter tido a possibilidade de realizar a dissertação em ambiente empresarial, levou-me a uma experiência enriquecedora em termos pessoais e profissionais, aumentando capacidades de trabalho em equipa e capacidades de focalização em objetivos. Permitiu também a aquisição de competências técnicas e transversais, devido aos inúmeros equipamentos que me foi dada a possibilidade de utilizar e as várias entidades com que tive de contactar. Finalmente permitiu-me um aumento de conhecimento sobre os processos operativos e industriais de uma empresa multinacional.

7 Referências

1. Amorim & Irmãos, S.A., *Manual de Acolhimento*. 2015.
2. Amorim & Irmãos, S.A., *FactSheet* 2017.
3. Amorim & Irmãos, S.A., *A Arte da Cortiça*. 2014.
4. Amorim & Irmãos, S.A. *Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça*. 2018 [cited 2018 Fevereiro]; Available from: <https://www.amorim.com/>.
5. Amorim Top Series, S.A. *Top Series by Amorim | TopSeriesAmorim*. 2018 [cited 2018 Fevereiro]; Available from: www.topseriesamorim.com/.
6. Liège, C.E.d., *Código Internacional das Práticas Rolheiras* 2013.
7. Gil, L. and C. Gonçalves, *Ciência e Engenharia de Materiais de Construção*, ISP, Editor. 2012. p. 663-715.
8. CTCOR, *Principais Areas de Inovacao*. 2010.
9. Moreira, A.C., et al., *Análise química da cortiça das árvores de Kiehmeyera coriacea Mart.* Revista Ciência da Madeira - RCM, 2017. 8(1): p. 1-9.
10. Silva, S.P., et al., *Cork: properties, capabilities and applications*. International Materials Reviews, 2013. 50(6): p. 345-365.
11. Mózes, G., M. Freund, and R. Csikós, *Paraffin Products*, in *Developments in Petroleum Science*. 1983.
12. Isenmann, A., *Silicones: Síntese, Propriedades e Usos*. 2012.
13. Szymanska, E. and K. Winnicka, *Stability of chitosan-a challenge for pharmaceutical and biomedical applications*. Mar Drugs, 2015. 13(4): p. 1819-46.
14. M. C. Santos and O.C. Nunes, *Determinação do grau de desacetilação de quitosana obtida de camarão "Saburica"*. 2011.
15. Campana, S.P. and R. Signini, *Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina*, in *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2001. p. 169-173.
16. Bezerra, A., *Síntese e avaliações físico-químicas e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular*, in *Departamento de tecnologia Bioquímico-farmacêutica*. 2011, Universidade de São Paulo.
17. Chen, P., et al., *Improvement in the properties of chitosan membranes using natural organic acid solutions as solvents for chitosan dissolution*. 2007.
18. Oliveira, C.S. and E.N.O. Junior, *Produção e Caracterização de filmes de quitosana utilizando diferentes ácidos orgânicos*. 2016, Universidade Federal de São João Del Rei.
19. *Cylindrical cork stoppers -- Physical tests*, I.O.f. Standardization, Editor. 2007.
20. Graça, J. and H. Pereira, *Cork Suberin: A Glyceryl Based Polyester*. Holzforschung, 1997. 51(3): p. 225-234.
21. Gandini, A., C. Pascoal Neto, and A.J.D. Silvestre, *Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials*. Progress in Polymer Science, 2006. 31(10): p. 878-892.
22. Graca, J. and S. Santos, *Suberin: a biopolyester of plants' skin*. Macromol Biosci, 2007. 7(2): p. 128-35.
23. Siveele. *Chitosan - Chitoseen™ - Siveele*. [cited 2018 Março]; Available from: www.siveele.com/products/antimicrobials/chitosan/.

24. Sigma-Aldrich. *Sigma-Aldrich: Analytical, Biology, Chemistry & Materials Science*. [cited 2018 Fevereiro]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/>.
25. Health, N.I.O. *The PubChem Project*. [cited 2018 Fevereiro]; Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
26. Company, T.G.S. *The Good Scents Company*. [cited 2018 Março]; Available from: <http://www.thegoodscentscompany.com/>.
27. Arlan, G., et al., *Diferentes estratégias de reticulação de quitosano*, in *Química Nova*, U.F.d.A. Instituto de Química e Biotecnologia, Editor. 2011. p. 1215-1223.
28. Badawy, M.E.I., *A New Rapid and Sensitive Spectrophotometric Method for Determination of a Biopolymer Chitosan*. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2012. 2012: p. 1-7.

Anexo 1 Unidades Industriais

As unidades industriais da Amorim&Irmãos S.G.P.S. bem como as suas respetivas atividades encontram-se na seguinte tabela:

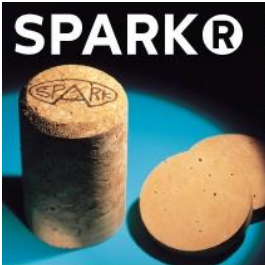
Tabela A 1.1-Unidades Industriais

Amorim&Irmãos S.G.P.S.	
Unidade Industrial (UI)	Atividade
AI	Produção de rolhas naturais e colmatadas
AD	Marcação e tratamento de rolhas naturais e colmatadas, Aglomeradas, TwinTop®, NeutroCork®, Aqcuamark® e Advantec®
CHK	Produção e tratamento de rolhas de champanhe e aglomeradas
VL	Tratamento e escolha de rolhas naturais e colmatadas
PK	Marcação, Tratamento, escolha e lavação de rolhas naturais
DS	Produção de rolhas NeutroCork® e Helix®
EQP	Produção, marcação e tratamento de rolhas TwinTop®, Advantec® e aglomeradas

Anexo 2 Produtos comercializados e respetivas características

Os produtos comercializados e as suas características encontram-se na seguinte tabela:

Tabela A 2.1-Produtos e as suas características

 ACQUAMARK®	A Acquamarck® é uma rolha natural que garante uma performance técnica superior em aspetos fundamentais como a vedação e a conservação do vinho
 HELIX®	Rolha ergonómica de grande capacidade vedante que garante a preservação do sabor
 SPARK®	A rolha apresenta um comportamento mecânico excelente e facilidade no engarrafamento.
 TWIN TOP®	Ideal para vinhos frutados sendo constituída por um disco de cortiça natural em ambos os topos e um corpo aglomerado.



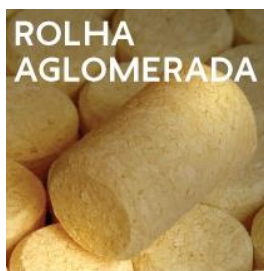
Ideal para vinhos com notas florais e de frutos, que devem estagiar em garrafa durante um período até 36 meses.



Esta rolha integra todas as medidas preventivas e corretivas de combate ao TCA, incluindo o internacionalmente conhecido Sistema ROSA®



Rolha direcionada para um público jovem e para bebidas de consumo rápido.



A Rolha Aglomerada é constituída por um corpo aglomerado de cortiça e produtos aglomerantes e é ideal para vinhos de consumo rápido.



Um produto desenvolvido inteiramente ao pedido dos clientes a partir de cortiça 100 % natural ou recorrendo à tecnologia de ponta que serve de base às rolhas técnicas.

Anexo 3 Suberina e lenhina

A suberina como referido ao longo do documento é o constituinte químico maioritário da cortiça e maior responsável pelas suas características levando a que seja necessário um maior aprofundar de conhecimento sobre este composto.

A suberina é uma macromolécula que pode representar até 50 % da composição da cortiça e encontra-se nas paredes das células alternando em camadas com os ceroides. A composição da suberina depende da espécie em questão, porém na generalidade pode ser representada por monômeros aromáticos e alifáticos α , ω -diácidos de cadeia longa, ω -hidroxiácidos e glicerol, inclui ainda o ácido ferúlico e outros compostos fenólicos [20].

Existem vários modelos propostos para descrever a estrutura macromolecular da suberina e a organização dos componentes macromoleculares nas paredes celulares suberizadas [21].

Na figura Anexo 3.1 podemos observar uma secção transversal de uma célula suberizada de cortiça através da utilização de microscopia de fluorescência UV.

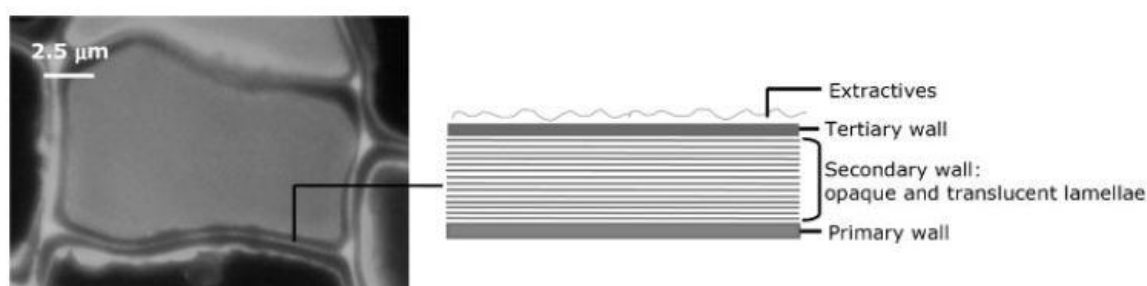


Figura A 3.1-Secção transversal de uma célula de cortiça (extraído de [23])

A parede primária é constituída por polissacarídeos e lenhina, a parede secundária, mais espessa, é constituída por suberina e polifenóis e a parede terciária, mais fina, é constituída por polissacarídeos e lenhina [9, 22].

A lenhina é um heteropolímero natural e aromático e o segundo componente mais abundante da cortiça, sendo associado tipicamente à estrutura da parede celular.

Anexo 4 Quitosano

A matéria-prima utilizada ao longo do projeto, quitosano, e as suas características encontram-se aqui descritas [23]:

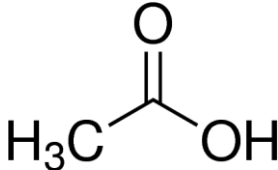
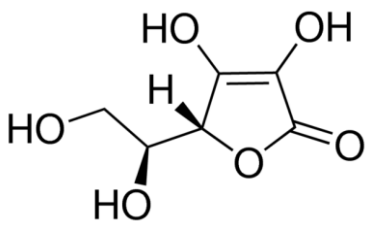
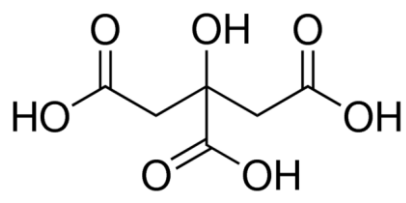
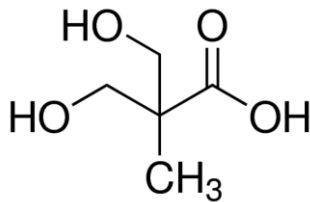
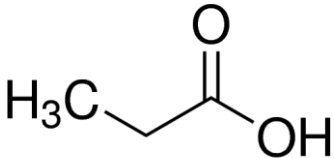
Tabela A 4.1

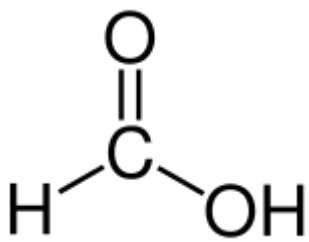
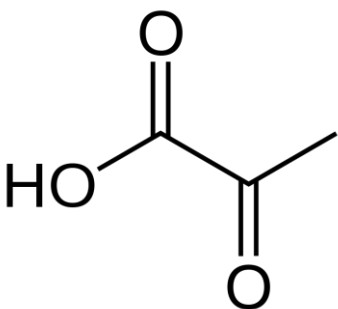
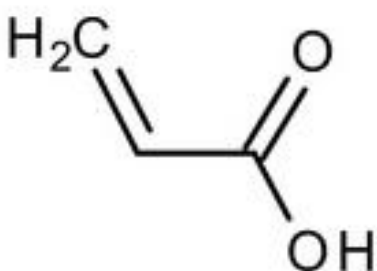
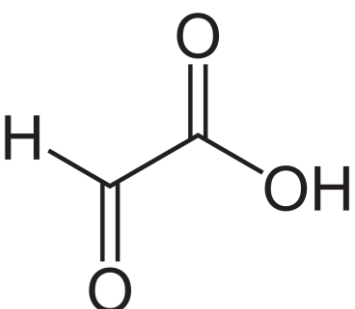
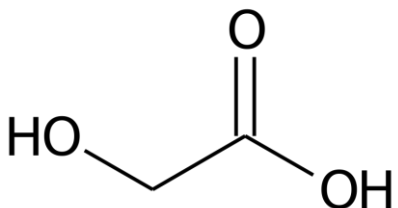
Amostra utilizada	Aspeto	Tamanho partícula (mesh)	Grau de desacetilação	Viscosidade (mpa.s)	Matéria volátil	pH	Metais pesados (mg/kg)	Arsenic (mg/kg)
Quitosano H	Pó	80-100	Min 90%	50-800	Max 10%	6,5-7,8	Max 1,5%	Max 0,5

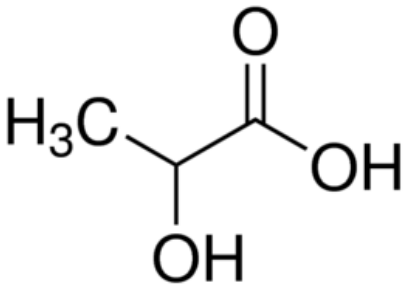
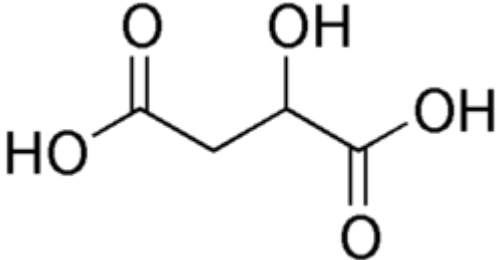
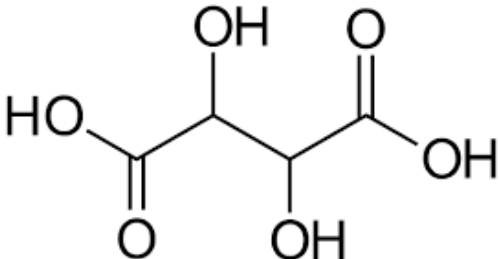
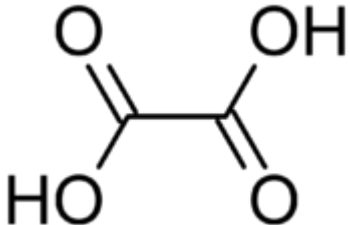
Anexo 5 Propriedades físico-químicas de alguns ácidos

As propriedades físico-químicas dos vários ácidos estudados ao longo do projeto encontram-se resumidas na seguinte tabela [24-26]:

Tabela A 5.1-Ácidos e propriedades

Estrutura	Caracterização
	Ácido Acético • Peso molecular: 60.05 g/mol • pKa: 4.76 • Temperatura de ebulição: 118.1 °C • Odor: Forte
	Ácido Ascórbico • Peso molecular: 176.12 g/mol • pKa: (1) 4.17 (2) 11.8 • Temperatura de ebulição: 553 °C • Odor: Sem odor/Muito suave
	Ácido Cítrico • Peso molecular: 192.12 g/mol • pKa: (1) 3.13 (2) 4.76 (3) 6.40 • Temperatura de ebulição: 310 °C • Odor: Sem odor
	Ácido 2,2-Dimetilpropiónico • Peso molecular: 134.13 g/mol • pKa: 4.68 • Temperatura de ebulição: 366.7 °C • Odor: Sem odor/Muito suave
	Ácido Propiónico • Peso molecular: 166.176 g/mol • pKa: 4.88 • Temperatura de ebulição: 141.15 °C

	• Odor: Muito Forte
	Ácido Fórmico • Peso molecular: 46.01 g/mol • pKa: 3,77 • Temperatura de ebulição: 101 °C • Odor: Muito Forte Não aprovado para contacto alimentar
	Ácido Pirúvico • Peso molecular: 88.06 g/mol • pKa: 2,49 • Temperatura de ebulição: 165 °C • Odor: Médio Não aprovado para contacto alimentar
	Ácido Acrílico • Peso molecular: 72.05 g/mol • pKa: 4,25 • Temperatura de ebulição: 141 °C • Odor: Forte Não aprovado para contacto alimentar
	Ácido Glioxílico • Peso molecular: 74.04 g/mol • pKa: 3,32 • Temperatura de ebulição: 111 °C • Odor: Médio Não aprovado para contacto alimentar
	Ácido Glicólico • Peso molecular: 76.05 g/mol • pKa: 3,60 • Temperatura de ebulição: 100 °C • Odor: Sem odor/muito suave

 <chem>CC(O)C(=O)O</chem>	Ácido Láctico • Peso molecular: 90,08 g/mol • pKa: 3,85 • Temperatura de ebulição: 122 °C • Odor: Sem odor
 <chem>OC(=O)C(O)CC(=O)O</chem>	Ácido Málico • Peso molecular: 134,09 g/mol • pKa: (1)3,51 (2) 5,03 • Temperatura de ebulição: 150 °C • Odor: Sem odor
 <chem>OC(=O)C(O)C(O)C(=O)O</chem>	Ácido Tartárico • Peso molecular: 150,09 g/mol • pKa: (1)2,98 (2) 4,34 • Temperatura de ebulição: 275 °C • Odor: Sem odor
 <chem>OC(=O)C(=O)O</chem>	Ácido Oxálico • Peso molecular: 90,03 g/mol • pKa: (1)1,25 (2) 4,26 • Temperatura de ebulição: 365 °C • Odor: Leve Não aprovado para contacto alimentar

Anexo 6 Aplicação Industrial

As aplicações industriais seguiram o seguinte procedimento:

A1) Monocamada

Procedimento:

1. Carga das rolhas a tratar no tambor de rede;
2. Despoeiramento;
3. Transferir rolhas para tambor fechado;
4. Adicionar manualmente solução quitosano;
5. Iniciar rotação;
6. Pré-aquecer tambor de rede;
7. Transferir rolhas para tambor de rede (“tambor de secagem”);
8. Manter a temperatura ligada e rotação;
9. Descarga.

A2) Dupla camada

Procedimento:

1. Carga das rolhas resultantes do ensaio A1 no tambor fechado;
2. Adicionar manualmente solução quitosano;
3. Iniciar rotação;
4. Pré-aquecer tambor de rede;
5. Transferir rolhas para tambor de rede (“tambor de secagem”);
6. Manter a temperatura ligada
7. Descarga.

A3) Rampa de Aquecimento (Opcional)

Procedimento:

1. Carga das rolhas no tambor de rede;
2. Manter a temperatura ligada a 60 °C e rotação;
3. Aumentar a temperatura em 10 °C e repetir o passo 2;
4. Terminar após atingir os 80 °C;

Anexo 7 Glioxal - agente reticulante

O glioxal é normalmente preparado pela oxidação de etileno glicol em fase gasosa e na presença de um catalisador de prata ou cobre ou pela oxidação em fase líquida de acetaldeído com ácido nítrico. Tem como possíveis aplicações: imobilização enzimática, incorporação e liberação de fármacos, estudos de reticulação [27].

Ao aplicar-se o glioxal, um aldeído bifuncional, nas soluções de quitosano como agente de reticulação, esta ocorre através da adição nucleofílica da amina do quitosano à carbonila do aldeído como se pode ver no seguinte esquema [27]:

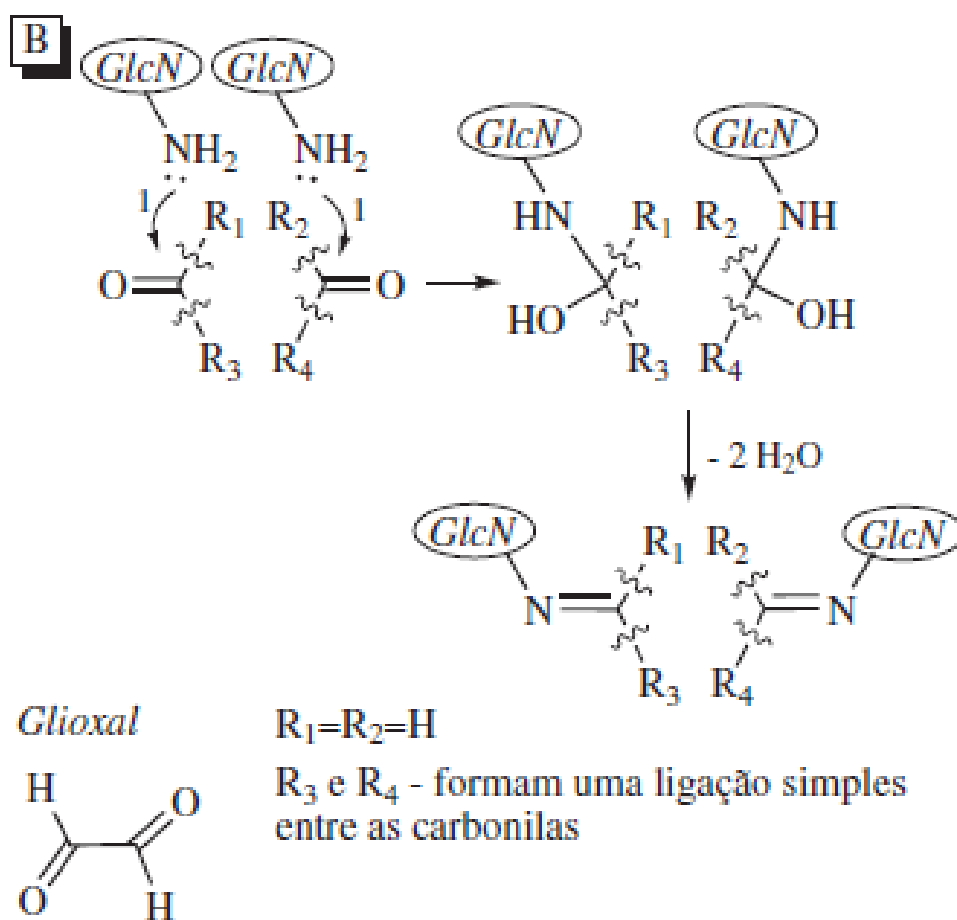


Figura A 7.1-Mecanismo de reticulação

Anexo 8 Tabela de valores de migração de cor quitosano

Tabela Anexo 8.1-Valores de absorvância de quitosano

Controlo de migração de cor

Abs ($\lambda = 420 \text{ nm}$)/ dia

DATA e HORA	12/4/18	13/4/18	13/4/18	16/4/18	16/4/18	17/4/18	18/4/18	18/4/18	19/4/18	20/4/18	23/4/18	24/4/18	26/4/18	27/4/18	30/4/18
t (dias)	0,2083	0,8333	1,2083	3,8333	4,2083	4,8333	5,8333	6,2083	6,8333	7,8333	10,8333	11,8333	13,8333	15,2083	17,8750
Branco	0,0282	0,0273	0,0274	0,0279	0,0286	0,0308	0,0306	0,0275	0,0289	0,0276	0,0276	0,0286	0,0295	0,0304	0,0323
Aac 0,5% + Cera (Rolha Natural)	0,0136	0,0218	0,0254	0,0371	0,0386	0,0388	0,0435	0,0490	0,0492	0,0540	0,0570	0,0580	0,0635	0,0665	0,0666
	0,0098	0,0165	0,0166	0,0253	0,0273	0,0279	0,0348	0,0349	0,0401	0,0450	0,0470	0,0485	0,0563	0,0596	0,0599
	0,011	0,0166	0,0228	0,0340	0,0357	0,0361	0,0371	0,0380	0,0433	0,0484	0,0541	0,0551	0,0537	0,0575	0,0608
	0,0115	0,0183	0,0216	0,0321	0,0339	0,0343	0,0385	0,0406	0,0442	0,0491	0,0527	0,0539	0,0578	0,0612	0,0624
Desvio	0,001	0,003	0,004	0,006	0,005	0,005	0,0045	0,0074	0,004	0,004	0,005	0,004	0,005	0,004	0,003

Anexo 9 Variação de cor após maceração

Tabela A 9.1- Referências sem maceração

Referência (0 semanas)	
	Sem tratamento ➤ Cor típica
	Tratamento Silk 4 ➤ Cor típica
	Dupla lavagem ➤ Cor típica
	Quitosano ➤ Escurecimento muito leve
	Quitosano + Cera ➤ Escurecimento muito leve
	Quitosano + Cera + Glioxal ➤ Escurecimento muito leve

Tabela A 9.2-Maceração 1 semana

Maceração (1 semana)	
	Sem tratamento ➤ Escurecimento leve ➤ Sinais de degradação da cortiça
	Tratamento Silk 4 ➤ Escurecimento leve ➤ Sinais de degradação da cortiça
	Dupla lavação ➤ Escurecimento leve ➤ Sinais de degradação da cortiça
	Quitosano ➤ Escurecimento leve ➤ Sem degradação da cortiça
	Quitosano + Cera ➤ Escurecimento leve ➤ Sem degradação da cortiça
	Quitosano + Cera + Glioxal ➤ Escurecimento leve ➤ Sem degradação da cortiça

Tabela A 9.3-Maceração 4 semanas

Maceração (4 semana)	
	Sem tratamento ➤ Escurecimento acentuado ➤ Degradação de cortiça acentuada
	Tratamento Silk 4 ➤ Escurecimento acentuado ➤ Degradação de cortiça acentuada
	Dupla lavagem ➤ Escurecimento leve ➤ Degradação de cortiça acentuada
	Quitosano ➤ Escurecimento acentuado ➤ Sem degradação de cortiça
	Quitosano + Cera ➤ Escurecimento acentuado ➤ Sem degradação de cortiça
	Quitosano + Cera + Glóxal ➤ Escurecimento acentuado ➤ Sem degradação de cortiça

Anexo 10 Desvios sensoriais

As descrições efetuadas nas análises sensoriais pelos provadores seguem as diretrizes representadas esquematicamente na seguinte figura:

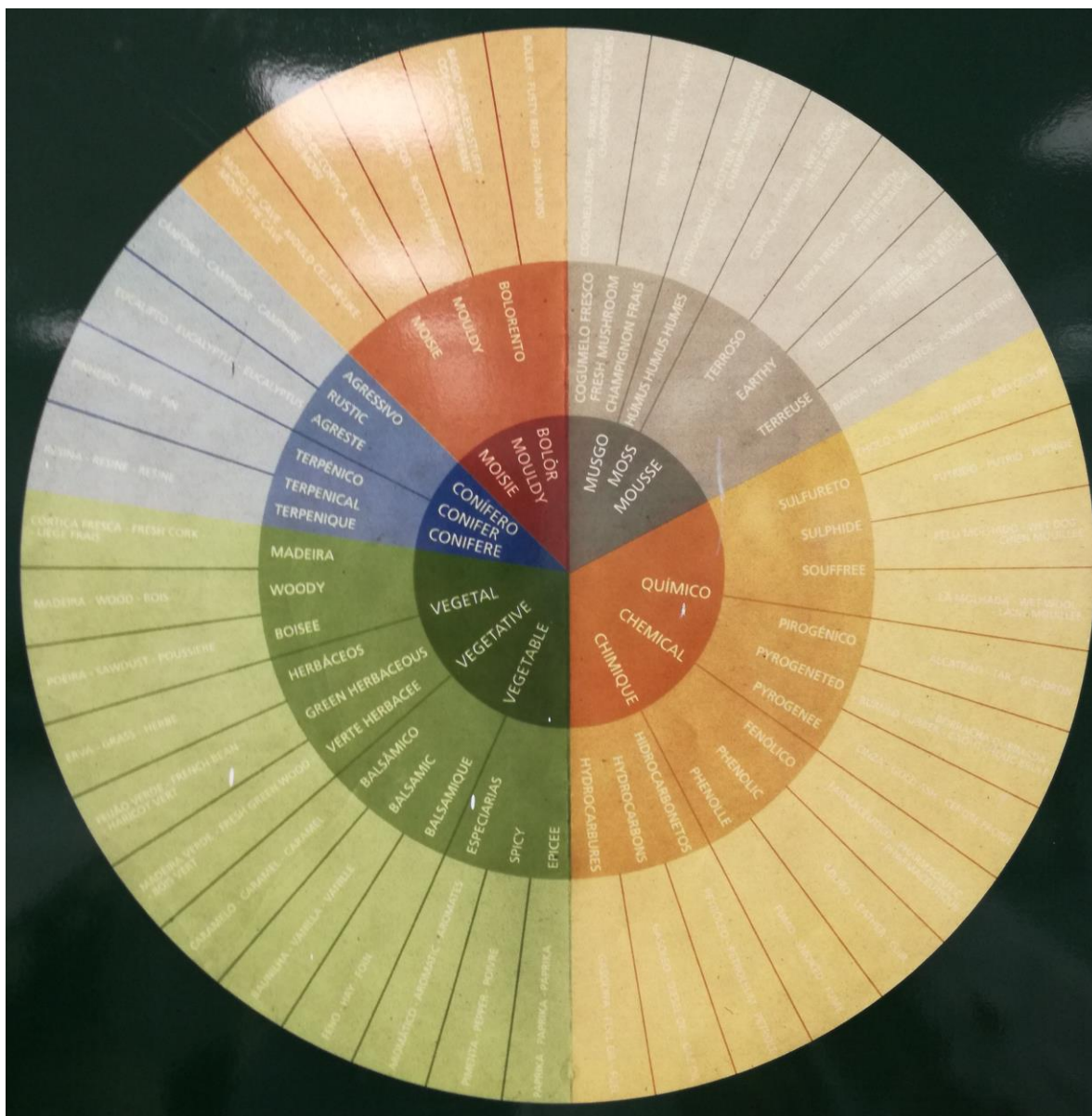


Figura A 10.1-Roda dos desvios sensoriais

As respostas dos provadores foram registadas no seguinte formato

Análise Sensorial – Novo tratamento 100% Natural

Provedor: _____

Data: 30/04

Série 1

Tem três amostras numeradas, das quais duas são idênticas e a terceira é diferente. Assinale a a que considera diferente.

1

2

3

Descreva a diferença encontrada: _____

Qual a amostra preferida? _____

Série 2

Tem três amostras numeradas, das quais duas são idênticas e a terceira é diferente. Assinale a a que considera diferente.

4

5

6

Descreva a diferença encontrada: _____

Qual a amostra preferida? _____

Série 3

Tem três amostras numeradas, das quais duas são idênticas e a terceira é diferente. Assinale a a que considera diferente.

7

8

9

Descreva a diferença encontrada: _____

Qual a amostra preferida? _____

Série 4

Tem três amostras numeradas, das quais duas são idênticas e a terceira é diferente. Assinale a a que considera diferente.

10

11

12

Descreva a diferença encontrada: _____

Qual a amostra preferida? _____

Figura A 10.2-Folha de respostas análise standard

Anexo 11 Método de quantificação de quitosano

Apesar de inúmeras aplicações utilizando quitosano estarem a ser desenvolvidas atualmente, existe uma lacuna em termos de método diretos de quantificação. Sendo assim é necessário o estabelecimento de um método, eficaz e expedito, que permita a quantificação de quitosano que migra para a bebida.

Foi assim estudado, de forma superficial devido a restrições de tempo, um possível método de quantificação de quitosano, que consistia na despolimerização do quitosano com nitrato de sódio seguido pela reação do produto desta com ácido tiobarbitúrico em meio básico. O produto formado por esta reação possui uma coloração rosa que quando medida a uma absorvância de 555 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS, permite a quantificação do quitosano na amostra [28].

Este método apresenta como limite mínimo de detecção 5 mg/ml.

O procedimento seguido foi o seguinte:

1. Em tubos de ensaio, adicionar 0,1 mL da solução de NaNO_2 à solução de quitosano e agitar;
2. Colocar os tubos num banho térmico a 80°C durante 30 min;
3. Aumentar pH para 8 adicionando NaOH (0,1 M) e agitar;
4. Adicionar 0,5 mL de ácido tiobarbitúrico (0,04 M);
5. Colocar os tubos novamente num banho térmico a 80°C durante 10 min;
6. Deixar arrefecer durante 20 minutos à temperatura ambiente e realizar a leitura de absorvância ao comprimento de onda de 555 nm.

A solução de quitosano em teste foi obtida através da maceração numa solução de etanol 50 % (v/v) de 5 rochas tratadas com a formulação otimizada de quitosano referida, colocadas em estufa a 40°C durante 10 dias. Podemos agora observar o resultado obtido:

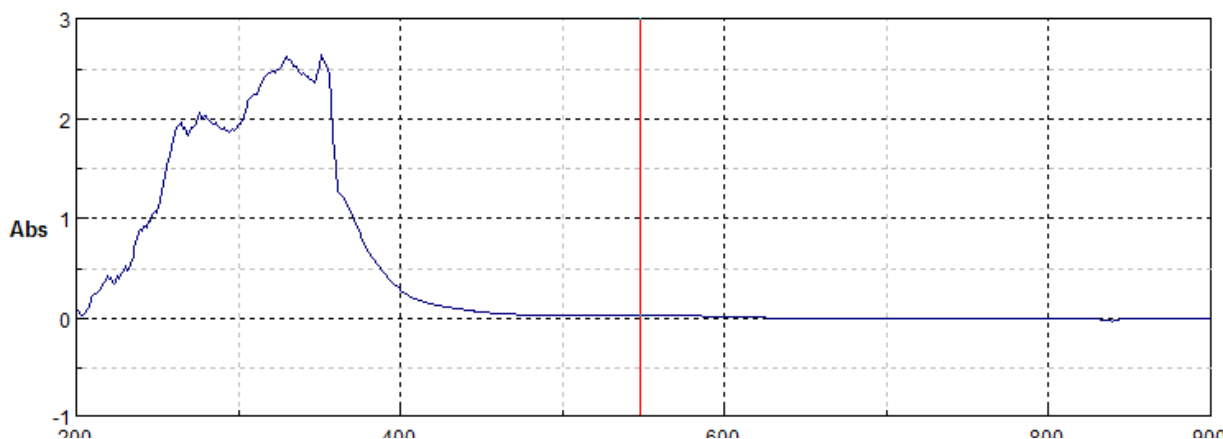


Figura A 11.1-Espectro de absorvância

Este resultado não era de facto o esperado, não se observou qualquer tipo de pico a 555 nm, levando à consideração que os compostos libertados pela cortiça possam estar a influenciar a leitura devido a possíveis reações com os reagentes utilizados levando à não formação do complexo que atribui a coloração rosa à solução. Outro fator passa pelo facto de a libertação de taninos ter uma grande influência sobre a cor da solução e sendo este um método de leitura de absorvância evidentemente poderá estar a afetar drasticamente os resultados.

Foi realizada uma segunda tentativa, utilizando desta vez apenas uma solução de quitosano pura, ou seja, sem a possibilidade de presença de compostos da cortiça, em que o resultado obtido foi o seguinte:

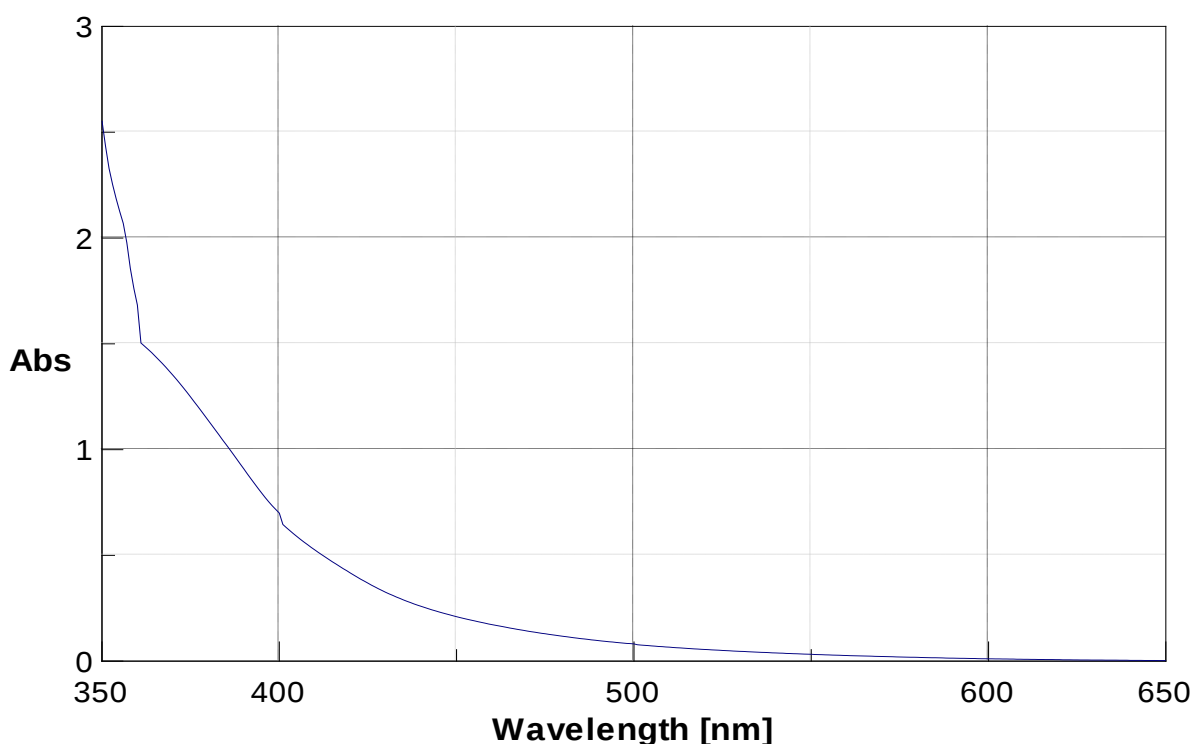


Figura A 11.2-Espectro de absorvância

Não se observou novamente os valores de absorvância esperados, ao comprimento de onda de 555 nm, indicando a possibilidade de algum tipo de problema com os reagentes utilizados, ou algum fator que não se esteja ainda a considerar. De qualquer forma, comprovando-se a fiabilidade do método, que não foi possível nos poucos ensaios realizados, seria extremamente interessante o aprofundar deste método de deteção.

Anexo 12 Plasma

Durante muito tempo apenas foram considerados três estados da matéria: sólido, líquido e gasoso, até que se descobriu o “quarto estado da matéria”, o plasma. Como se sabe, o estado da matéria altera-se quando lhe é fornecida energia e quando é fornecida energia suficiente a um gás ocorre a dissociação das ligações moleculares e a ionização dos átomos do gás encontrando-se assim no estado de plasma.

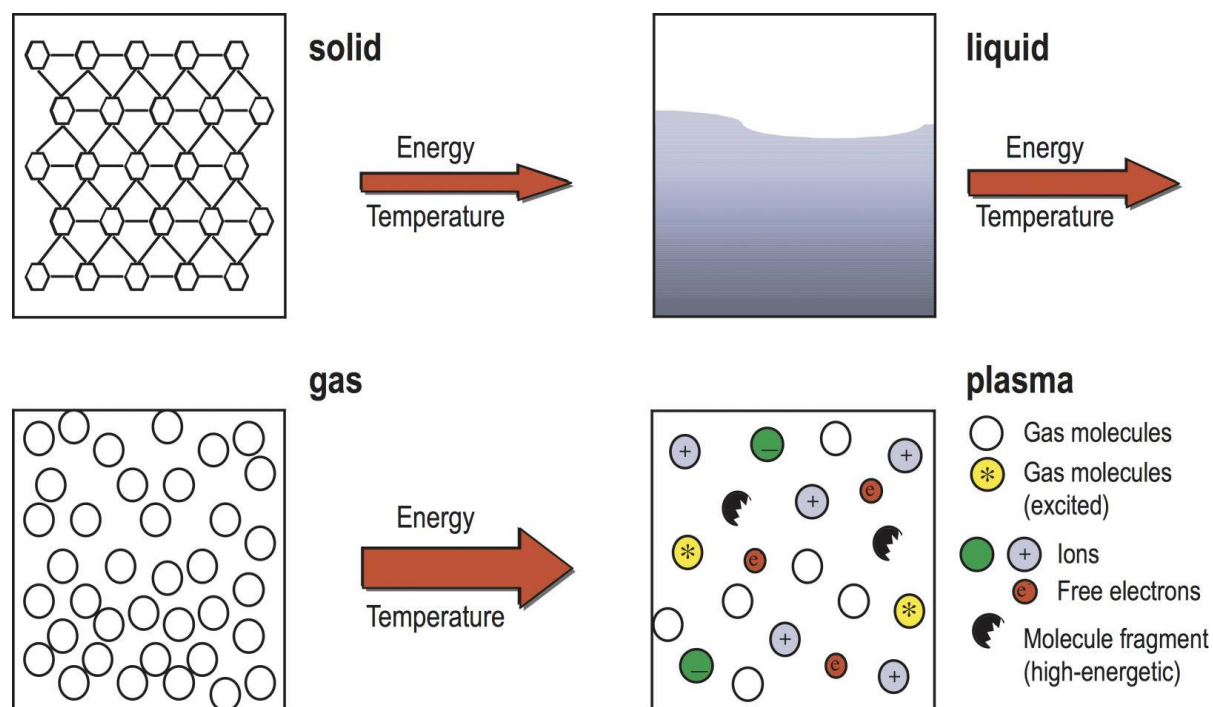


Figura A 12.1-Variação de estado da matéria

Devido à presença de eletrões e iões eletricamente carregados o plasma torna-se eletricamente condutor respondendo fortemente a campos eletromagnéticos. Mais de 99 % da matéria visível no universo encontra-se neste estado.

Quando o plasma entra em contacto com superfícies com materiais sólidos, ele atua sobre a superfície destes e altera propriedades importantes como a tensão superficial. Este tipo de tratamento leva tipicamente a um aumento na adesividade destas superfícies.

Anexo 13 Resultados visuais do teste de colagem após utilização de plasma

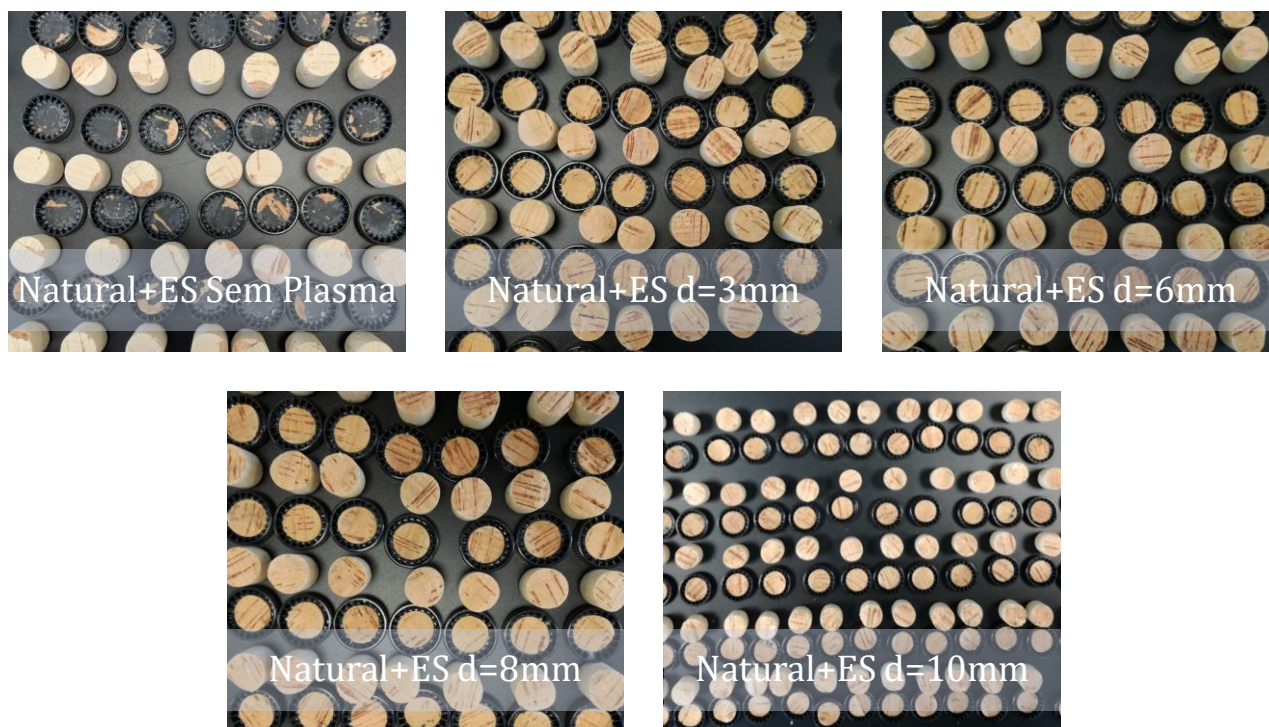


Figura A 13.1-Rolha Natural

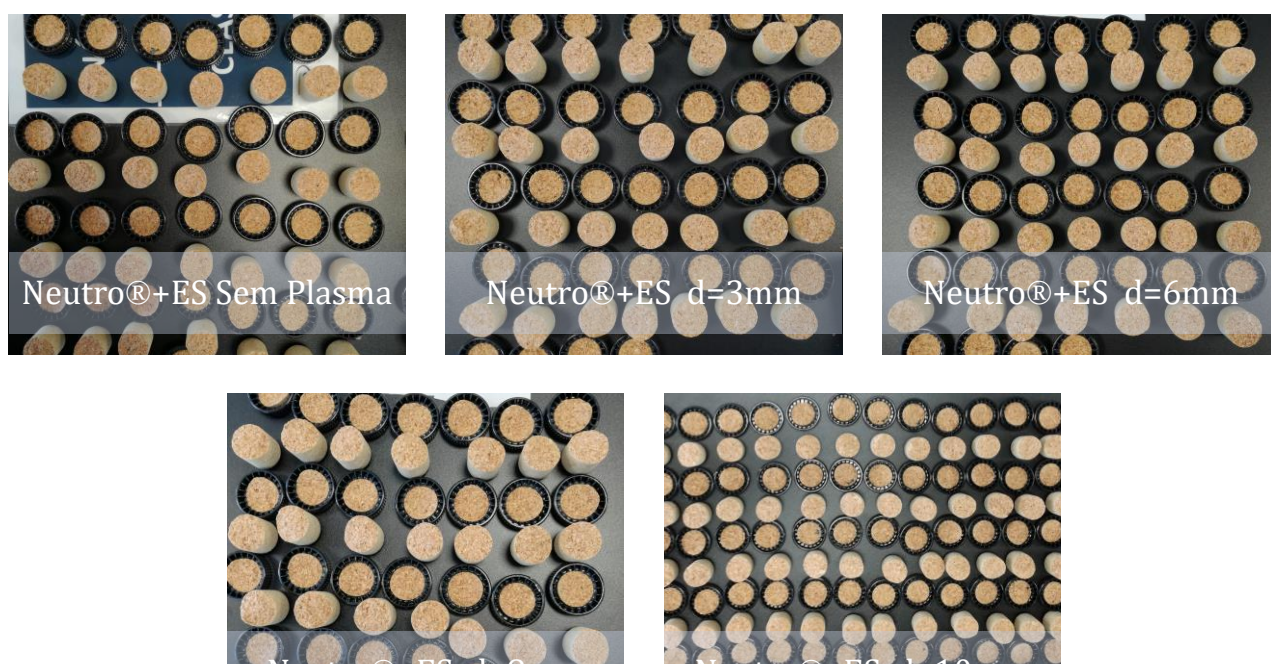


Figura A 13.2-Rolha Neutro

Anexo 14 Tabela de valores de migração de cor ES

Tabela A 14.1- Valores de absorvância ES

Controlo de migração de cor

DATA e HORA	Abs ($\lambda= 420$ nm)/ dia										
	28/2/18	1/3/18	1/3/18	5/3/18	5/3/18	6/3/18	6/3/18	7/3/18	7/3/18	8/3/18	9/3/18
t (dias)	0,3333	1,0000	1,3333	4,9583	5,3333	5,9583	6,3333	6,9583	7,3333	7,9583	8,9583
Branco	0,0334	0,0322	0,0368	0,0304	0,0308	0,0342	0,0351	0,0298	0,0299	0,0306	0,0380
A - ES Naturais	0,0308	0,0590	0,0608	0,0952	0,0973	0,0985	0,0975	0,1087	0,1145	0,1172	0,1175
	0,0277	0,0528	0,0516	0,0859	0,0823	0,0837	0,0814	0,0923	0,0936	0,0944	0,0951
	0,0471	0,0886	0,0872	0,1384	0,1365	0,1397	0,1379	0,1487	0,1540	0,1561	0,1591
	0,0352	0,0668	0,0665	0,1065	0,1054	0,1073	0,1056	0,1166	0,1207	0,1226	0,1239
B - ES Neutras	0,0071	0,0209	0,0208	0,0259	0,0250	0,0235	0,0247	0,0294	0,0311	0,0322	0,0324
	0,0084	0,0169	0,0120	0,0290	0,0253	0,0248	0,0230	0,0295	0,0320	0,0341	0,0343
	0,0077	0,0157	0,0100	0,0244	0,0245	0,0220	0,0210	0,0295	0,0302	0,0322	0,0326
	0,0077	0,0178	0,0143	0,0264	0,0249	0,0234	0,0229	0,0295	0,0311	0,0328	0,0331

Anexo 15 Corpos técnicos-rolhas de disco

Pretende-se nesta abordagem caracterizar e validar rolhas técnicas que são compostas por um corpo de qualidade standard e por um disco de qualidade superior e determinar a influência da classe do disco.

- Teor de pó em garrafa

Foram realizados ensaios com durações distintas, 15 horas e 5 dias, permitindo uma análise da reprodutibilidade dos valores obtidos e se existe estabilização dos valores de libertação de pó. Os ensaios realizados durante 15 horas estão apresentados na figura Anexo 15.1.

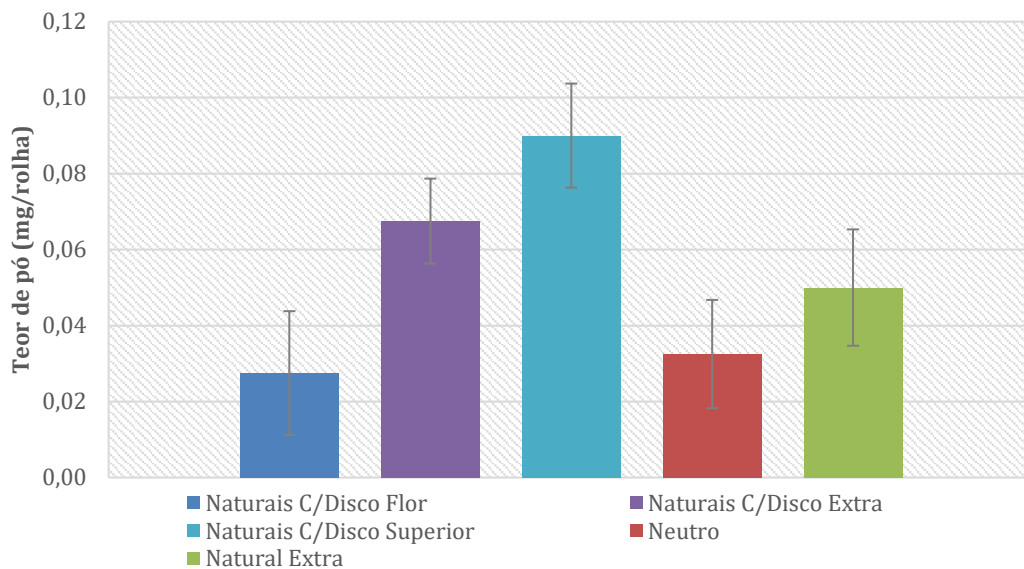


Figura A 15.1- Gráfico de teor de pó 15 horas

Observa-se que as rolhas com disco Flor apresentaram os valores mais baixos de libertação dentro das rolhas de disco, e simultaneamente inferiores aos valores obtidos para as referências, rolhas naturais e Neutro.

Observa-se também que com o aumento qualitativo da classe do disco existe uma menor libertação de pó e uma melhoria dos resultados.

Os ensaios realizados durante 5 dias estão apresentados na figura Anexo 15.2.

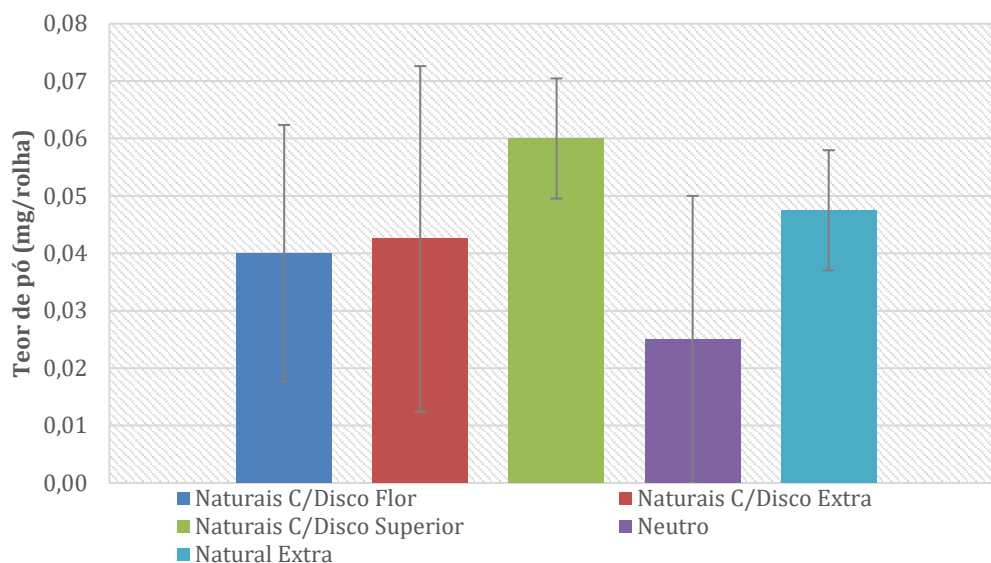


Figura A 15.2-Gráfico teor de pó 5 dias

Devido

ao facto de serem ensaios independentes existe um elevado erro associado, contudo observou-se novamente uma menor libertação de pó pelas rolhas com disco Flor, entre as rolhas com disco. Apresentou valores ligeiramente inferior às referências naturais e superiores às referências Neutro.

- Ensaio de envelhecimento

Para além destes ensaios também foi iniciado um ensaio de longa duração (6 meses) em que foram colocados corpos técnicos com discos de classe Flor, Extra, Superior e rolhas Neutro® e naturais sem tratamento em garrafa inclinadas de forma a garantir a total submersão da rolha.



Figura A 15.3- Ensaio de envelhecimento

Durante o decorrer do ensaio foram sendo realizadas análises visuais qualitativas da superfície da rolha e do líquido dentro da garrafa com um intervalo de tempo de 1 mês, como se vê um exemplo de seguida para o primeiro mês:



Figura A 15.4-Rolhas Naturais sem disco



Figura A 15.5 - Corpo técnico (natural) com disco Flor



Figura A 15.6- Corpo técnico (natural) com disco Extra

Corpo técnico disco Superior



Figura A 15.7- Corpo técnico (natural) com disco Superior

Neutro



Figura A 15.8-Rolha Neutro

- Ensaio de envelhecimento acelerado

Foi iniciado paralelamente ao anterior um ensaio de envelhecimento acelerado com a mesma duração (6 meses), realizados apenas aos corpos técnicos com disco de classe Flor, Extra e a rolhas sem tratamento Neutro®, sendo colocadas numa estufa com mesa de agitação a 30 rpm, e a 25°C.



Figura A 15.9-Ensaio de envelhecimento acelerado

Anexo 16 Rolhas Superior colmatadas

Esta abordagem possui como principal objetivo desenvolver e validar uma nova gama de rolhas colmatadas que providencie melhores resultados quer em termos visuais, pretendendo-se obter uma maior proximidade com a aparência das rolhas naturais, quer uma libertação de pó menor do que a verificada atualmente pelo processo de colmatagem utilizado.

- Teor de pó

Este ensaio torna-se extremamente importante devido à natureza intrínseca das rolhas colmatadas, predispostas a uma maior libertação de pó. Foram testadas várias amostras obtendo os resultados da figura Anexo 16.1.

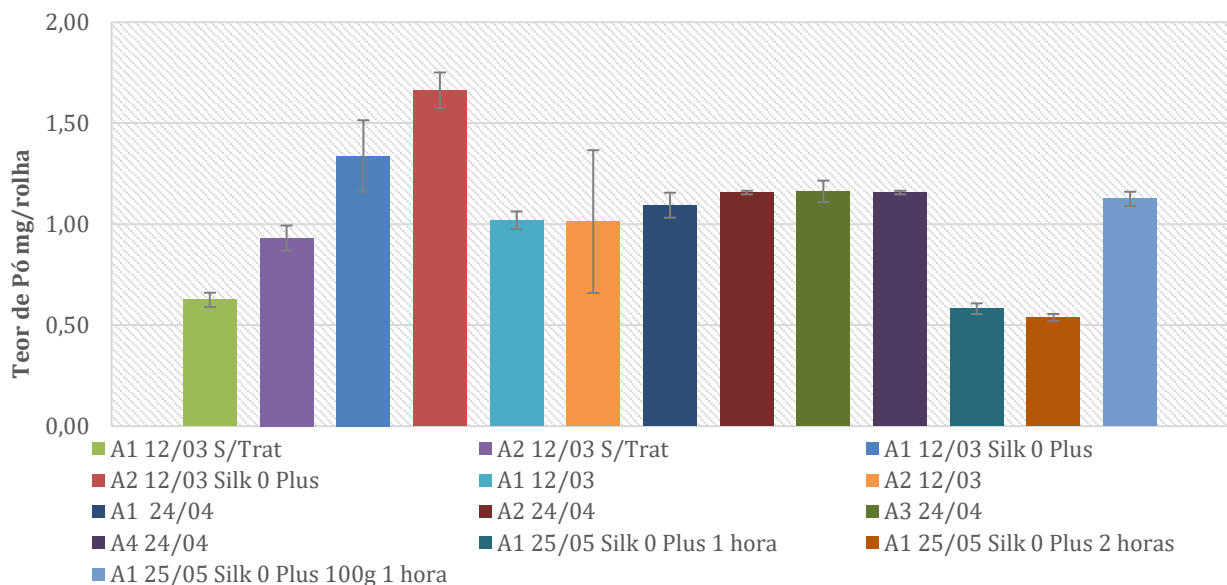


Figura A 16.1-Gráfico de teor de pó

Como se pode observar obtiveram-se valores de libertação de pó altos para todas as amostras testadas, sendo que nenhuma delas obteve a validação necessária neste teste nesta fase, apresentando todas altos valores de libertação de pó. A amostra A1 revela-se como a mais prometedora, sendo necessário a continuação do desenvolvimento desta amostra.

Convém clarificar que os valores superiores obtidos para rolhas com tratamento em comparação com rolhas sem tratamento devem-se a ocorrer libertação do tratamento de superfície aplicado que se reflete na massa final.

- Ensaio de envelhecimento

Optando pela amostra que obteve melhores resultados, A1 Silk 0 Plus 2 horas, foram iniciados ensaios de envelhecimento (6 meses), em específico 5 garrafas na vertical, tendo como referências 5 garrafas com rolhas naturais de classe Extra e 5 garrafas com rolhas Neutro® igualmente na vertical. Irá realizar-se análises visuais ao longo dos 6 meses e uma análise quantitativa no final do ensaio, em termos de teor de pó libertado.