

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Caracterização e Otimização de Tratamentos de Superfície em rolhas de cortiça

Dissertação de Mestrado

de

Cláudia Susana Pacheco Teixeira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim & Irmãos, S.A.



Orientador na FEUP: Dr. Gabriel Bernardo

Coorientador na FEUP: Dr. Adélio Mendes

Orientador na Amorim & Irmãos: Dr. João Vasco

Dr. Luís Cabrita



Departamento de Engenharia Química

outubro de 2019

Agradecimentos

Dedico este espaço para agradecer a todos aqueles que, de alguma forma, me ajudaram, a cumprir os meus objetivos e a realizar mais uma etapa da minha formação académica.

Ao meu orientador na FEUP, o Dr. Gabriel Bernardo pela orientação e disponibilidade ao longo do trabalho.

Ao meu orientador na empresa Amorim & Irmãos, o Dr. Luís Cabrita e aos restantes, Dr. João Vasco Almeida e Dra. Isabel Roseira, pelo apoio prestado desde o início da realização deste trabalho. Pela disponibilidade, paciência, atenção e por todos os conhecimentos transmitidos durante o Estágio.

À Amorim & Irmãos, S.A. pela oportunidade concebida e a todos aqueles que contribuíram para o meu processo de integração na empresa.

À Diretora de Qualidade da Unidade Industrial Amorim Distribuição, a Mestre Marta Carvalho agradeço toda a disponibilidade e compreensão.

Às equipas de laboratório da Amorim Distribuição e Porto Cork, agradeço todo o apoio e conhecimentos partilhados.

Aos meus pais, por sempre me incentivarem, motivarem perante os desafios e por todas as oportunidades que me concederam para alcançar esta meta, tudo isto foi possível graças ao esforço e dedicação, que sempre tiveram.

À minha irmã, pela confiança que sempre depositou em mim.

Por fim, aos meus amigos, que sempre estiveram presentes ao longo de todo este percurso e que sempre me apoiaram de forma compreensiva e motivadora.

A todos, muito obrigada!

Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular de Dissertação do 5º ano de Mestrado Integrado de Engenharia Química na Faculdade de Engenharia do Porto. O estágio, com uma duração de 5 meses, foi realizado na empresa Amorim & Irmãos, S.A.

O estágio teve como principal objetivo o estudo e a otimização das variáveis críticas do processo de aplicação do tratamento de superfície em tambor industrial, como a temperatura, a humidade relativa do ar e o modo de injeção do produto para melhorar a performance físico-mecânica, a força de extração da rolha da garrafa, de forma a reduzir a variabilidade das forças de extração e também, aperfeiçoar e uniformizar a aplicação dos tratamentos de superfície. Teve também um outro objetivo adicional que consistiu em introduzir na empresa novas metodologias de otimização, onde se fazem variar as variáveis simultaneamente.

O primeiro estudo consistiu na avaliação da influência das variáveis ambientais, temperatura e humidade relativa do ar ambiente, nas forças de extração. Neste estudo foram realizados ensaios com rolhas aglomeradas e naturais em três máquinas distintas para avaliar a relação entre a temperatura e a humidade ambientes e as forças de extração.

O segundo estudo envolveu diferentes experiências, baseadas num desenho fatorial 2^3 , para verificar a influência variáveis operacionais do tratamento de superfície, temperatura, humidade relativa do ar e o tipo de injeção do produto de tratamento de superfície na magnitude e na variabilidade das forças de extração.

Em relação ao primeiro estudo verificou-se, de uma forma geral, que não existe qualquer relação quer entre temperatura ambiente e as forças de extração, quer entre a humidade relativa do ar ambiente e as forças de extração.

Relativamente ao segundo estudo, foi possível concluir, para rolhas aglomeradas, que a realização de 2 pulsos de injeção do produto, com um intervalo de tempo de 2 minutos entre pulsos e independentemente das variáveis temperatura e humidade relativa do ar, é a variável com maior contribuição para a diminuição das forças de extração e para uma maior homogeneidade da distribuição do tratamento de superfície. Conclui-se também, que a introdução de 2 pulsos de injeção do produto, com um intervalo de 2 minutos entre pulsos, nos programas de aplicação automática de tratamentos de superfície, diminui a variabilidade das forças de extração.

No caso das rolhas naturais, conclui-se que a introdução da humificação é a variável com maior contribuição para uma distribuição mais homogênea do tratamento de superfície.

Palavras Chave (Tema): Rolhas, tratamento de superfície, silicone, parafina, forças de extração.

Abstract

The present work was developed within the dissertation course of the 5th year of master degree in chemical engineering. The 5 months internship was held at Amorim & Irmãos, S.A.

The main objective of the internship was the study and optimization of the critical variables of the industrial drum surface treatment application process, such as, temperature, relative air humidity and product injection mode to improve physical-mechanic performance, extraction force of the bottle cork, in order to reduce the variability of the extraction forces and also to improve and standardise the application of surface treatments. It has also another additional objective which was to introduce new optimisation methodologies in the company, where the variables are varied simultaneously.

The first study consisted in the evaluating the environment variables influence, temperature and relative humidity of the air, on the extraction forces. In these study were performed tests with agglomerated and natural corks in three different machines to evaluate the relation between temperature and environment humidity and extraction forces.

The second study involved different experiences, based on a factorial design 2^3 , to verify the influence operating variables of surface treatment, temperature, relative humidity and the type of surface treatment product injection in the magnitude and variability of extraction forces

In relation to the first study, it was verify, in a general way, that there is no relationship either between environment temperature and the extraction forces, or between relative humidity of the environment air and the extractions forces.

Relatively to the second study, it was possible to conclude, for agglomerate corks, that performing 2 injection pulses of the product, with a 2 minutes interval between pulses and regardless the variables of temperature and relative air humidity, it is the variable with major contribution to the decrease of extraction forces and major homogeneity of surface treatment distribution. It was also concluded that the introduction of 2 injection pulses of the product with 2 minute interval between pulses in the automatic application of surface programs, decreases the variability of extraction forces.

In the case of natural corks it is concluded that the introduction of the humification is the variable with major contribution to a more homogeneous distribution of surface treatment.

Keywords (Theme):

Corks, surface treatment, silicone, paraffin, extraction forces.

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 datar

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.2	Apresentação da Empresa.....	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	3
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Cortiça	5
2.1.1	Estrutura física	6
2.1.2	Composição química	8
2.1.3	Propriedades físico-químicas	12
2.1.4	Tipos de cortiça	13
2.1.5	Processo preparação da cortiça.....	13
2.1.6	Processo de produção das rolhas naturais.....	14
2.1.7	Processo de produção de rolhas aglomeradas	17
2.1.8	Controlo de qualidade das rolhas.....	18
2.2	Tipos de rolhas de cortiça.....	20
2.3	Tratamento de superfície de rolhas de cortiça	21
2.3.1	Tipos de tratamento de superfície	21
2.3.2	Quantidade de tratamento de superfície.....	24
2.3.3	Seleção do tratamento de superfície	24
2.3.4	Fases do tratamento de superfície	25
2.4	Métodos de controlo de qualidade de tratamento de superfície.....	26
2.4.1	Controlo da distribuição de tratamento na superfície da rolha de cortiça	26
3	Materiais e Métodos	27
3.1	Matérias primas	27
3.2	Equipamentos.....	27
3.3	Metodologias	30

3.3.1	Estudo da influência das variáveis ambientais temperatura e humidade relativa do ar nas forças de extração	30
3.3.2	Estudo da influência das variáveis operacionais nas forças de extração	30
3.4	Métodos de ensaio em laboratório	34
3.4.1	Métodos de controlo de qualidade de TS.....	34
4	Resultados e Discussão.....	35
4.1	Estudo da influência das variáveis ambientais temperatura e humidade relativa do ar nas forças de extração	35
4.1.1	Rolhas aglomeradas (Máquinas nº 4 e 7).....	35
4.1.2	Rolhas colmatadas e aglomeradas (Máquina nº 9)	36
4.2	Estudo da influência das variáveis operacionais nas forças de extração	38
4.2.1	Desenho fatorial 2^3 , rolhas aglomeradas, ELS, Δt pulsos = 1 min.....	38
4.2.2	Desenho fatorial 2^3 , rolhas aglomeradas, ELS, Δt pulsos = 2 min.....	40
4.2.3	Desenho fatorial 2^3 , rolhas naturais, EP+OS, Δt = 1 min	42
5	Conclusões	45
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 A - Protótipo de tratamento de superfície.....	51
	Anexo B - Resultados obtidos relativos aos estudos	52

Notação e Glossário

FE	Força de extração	daN
HR	Humidade relativa	%
P	Pulso de injeção	
T	Temperatura	°C

AD	Amorim Distribuição
AI	Amorim & Irmãos
ATS	Amorim Top Series
CHK	Champcork
DS	De Sousa
ELS	Elastómero de Silicone
EP	Emulsão de Parafina
EQS	Equipar
ES	Emulsão de Silicone
HTV	High-Temperature Vulcanizing
ML	Milheiro = 1 000 rolhas
OS	Óleo de Silicone
PL	Parafina Líquida
PS	Parafina Sólida
PTK	Porto Cork
ROSA	Rate of Optimal Steam Application
RTV	Room-Temperature Vulcanizing
SVE'S	Sistema de vedação e estanquicidade
TS	Tratamento de Superfície
UI	Unidade Industrial
VL	Vasconcelos e Lyncke

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O estágio foi realizado na empresa Amorim e Irmãos, S.A., sendo a Corticeira Amorim a maior empresa mundial de produtos de cortiça, nomeadamente líder mundial na produção e fornecimento de rolhas de cortiça. Este estágio, com uma duração de 5 meses, foi realizado entre fevereiro e julho de 2019 no âmbito na unidade curricular de Dissertação do 5º ano de Mestrado Integrado de Engenharia Química na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

O tema de estágio incidiu na Caracterização e Otimização da aplicação de Tratamento de Superfície em rolhas de cortiça, uma vez que, das atuais técnicas e condições de aplicação dos tratamentos de superfície resultam rolhas com alguma heterogeneidade nas forças de extração da rolha. Este é um atributo de qualidade importante porque quando algo corre menos bem é o cliente final que se apercebe, o que pode gerar insatisfação do cliente para com o produto, a rolha em particular e a cortiça em geral.

Assim, pretendeu-se estudar e otimizar as variáveis críticas do processo de aplicação do Tratamento de Superfície em tambor industrial, como a temperatura, a humidade relativa e o modo de injeção para melhorar a performance físico-mecânica do produto, isto é, de forma a reduzir a variabilidade das forças de extração e assim, melhorar a uniformidade da aplicação dos TS, reduzir o número de reclamações e de alguma forma, contribuir para o conhecimento da relação entre variáveis de processo - superfície da cortiça - características do Tratamento de Superfície para desenvolver um racional Químico/Ciência Materiais para a melhoria dos Tratamentos de Superfície.

1.2 Apresentação da Empresa

O Grupo Américo Amorim é uma das maiores, mais empreendedoras e dinâmicas multinacionais de origem portuguesa. A sua origem no negócio foi em 1870, quando surgiu a primeira Unidade Industrial de rolhas de cortiça, no Cais de Gaia.[1]

O Grupo, ao longo dos anos, tem apostado na diversificação de setores e áreas geográficas com elevado potencial de rentabilidade, sendo constituído por várias empresas, no qual administra e possui ações, formando assim uma *holding*. Atualmente, as suas Áreas de Atividade são: Energia, Cortiça, Floresta, Financeira, Imobiliária e Luxo.[1]

Na Atividade da Cortiça, nos anos 60, fundou-se a Corticeira Amorim, o que levou à criação de um processo de verticalização do negócio da cortiça, sendo cinco as suas Unidades de Negócio: Matérias Primas, Rolhas, Revestimentos, Aglomerados compósitos e Isolamentos.[2]

Na Figura 1.1, encontram-se as Áreas de Atividade do Grupo Américo Amorim e Unidades de Negócio resultantes da exploração da cortiça.[2],[3]



Figura 1.1 - Áreas e Atividade do Grupo Américo Amorim e as Unidades de negócio da Corticeira Amorim.

Atribuindo o principal foco à Unidade de Negócio das Rolhas, a Amorim & Irmãos, S.A., localizada no concelho de Santa Maria da Feira, distrito de Aveiro, integra o grupo Corticeira Amorim SGPS, S.A. e é maior empresa mundial de produtos de cortiça e mais internacional das empresas portuguesas.[3]

As oito unidades industriais associadas à produção de rolhas da Amorim & Irmãos estão apresentadas na Tabela 1.1.[4]

Tabela 1.1 - Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S.A.[4]

Unidade Industrial (UI)	Atividades
Amorim & Irmãos - Lamas (AI)	Produção de rolhas Naturais e Colmatadas
De Sousa (DS)	Produção de rolhas Aglomeradas
Amorim Distribuição (AD)	Marcação e Tratamento de rolhas Naturais, Colmatadas, Técnicas
Champcork (CHK)	Produção de Rolhas Aglomeradas
Porto Cork (PTK)	Lavação, Escolha, Marcação e Tratamento de rolhas Naturais, Colmatadas e Técnicas
Equipar (EQP)	Produção, Marcação e Tratamento de rolhas Técnicas
Amorim Top Series (ATS)	Produção de rolhas Capsuladas e Especialidades
Vasconcelos e Lyncke (VL)	Escolha de rolhas Naturais e Colmatadas

1.3 Contributos do Trabalho

As primeiras semanas do estágio foram dedicadas ao conhecimento de todas as etapas do processo de produção de rolhas realizadas na empresa e em particular, às diferentes unidades em que se realizam tratamento de superfície de rolhas de cortiça, a AD, CHK e PTK, pois existem ligeiras diferenças em relação às máquinas utilizadas em cada unidade.

A realização desta dissertação permitiu aumentar o conhecimento sobre a influência das variáveis do processo nas forças de extração e assim, otimizar o processo de tratamento de superfície, bem como, estudar novas metodologias de otimização.

Para além do referido anteriormente, juntamente com a Ana Rebelo, estudante de dissertação da Universidade de Aveiro, foi-nos proposto a validação de um protótipo de tratamento de superfície numa lógica rolha-a-rolha. Este protótipo, tem como objetivo aplicar tratamento em toda a superfície da rolha e consiste num sistema de marcadeiras de rolhas de cortiça, um capaz de tratar os topos e outro os corpos de vários tipos de rolhas de cortiça e calibres. Em anexo encontram-se todas as etapas realizadas assim como os resultados obtidos para a possível validação deste protótipo.

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação encontra-se dividida por 6 capítulos.

O capítulo 1, a Introdução, é constituído pelo enquadramento e o objetivo do Estágio, pela apresentação da empresa e por um resumo dos principais contributos do trabalho.

O segundo capítulo, Contexto e Estado de Arte, aborda os tratamentos de superfície utilizados em rolhas de cortiça.

O terceiro capítulo de Materiais e Métodos, descreve os materiais, os estudos realizados e as metodologias usadas nos ensaios.

No capítulo 4, encontram-se os resultados obtidos de cada estudo e a respetiva discussão.

No penúltimo capítulo, 5, são apresentadas as conclusões dos temas em estudo.

O último capítulo, capítulo 6, consiste numa avaliação geral do trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

Neste capítulo encontra-se apresentada uma breve descrição sobre a cortiça, o processo produtivo das rolhas de cortiça e ainda é descrito um subcapítulo de caracterização de tratamento de superfície das mesmas.

Em relação ao tratamento de superfície e no sentido de responder ao objetivo desta dissertação foi necessário fazer um levantamento de todos os tipos de tratamentos de superfície atualmente em uso, as dosagens e critérios de seleção, os programas de aplicação de tratamento em tambor industrial e os métodos de controlo de qualidade, uma vez que não existem trabalhos antecedentes sobre estas variáveis em contexto industrial.

2.1 Cortiça

A cortiça é a casca do sobreiro (*Quercus suber L.*). Esta é uma matéria-prima 100% natural, 100% reutilizável e 100% reciclável.[5]

Na Figura 2.1, está representado um corte transversal do tronco do sobreiro, onde é possível visualizar a cortiça, correspondendo à casca do sobreiro.[6]

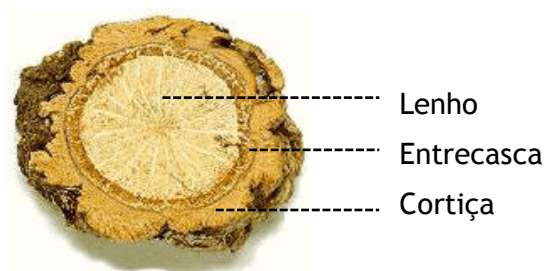


Figura 2.1 - Corte transversal do tronco do sobreiro, mostrando a cortiça na zona periférica.[6]

O Sobreiro é uma árvore nativa da região do Mediterrâneo (Portugal, Espanha, Norte de África, Sul de França e Sul de Itália), como se pode visualizar através da Figura 2.2.[7]



Figura 2.2 - Representação da distribuição do montado de sobreiro.[4]

Da extração da cortiça há um aproveitamento de 100%, devido às suas propriedades únicas, esta depois pode ser transformada e dar origem a uma infinidade de produtos, como rolhas, calçado, painéis de revestimento, sendo a produção de rolhas o produto mais valorizado.

A extração da cortiça do tronco do sobreiro, também designada de descortiçamento, ocorre somente entre Maio e Agosto, devido à árvore se encontrar numa fase do crescimento mais ativa e assim, se tornar mais fácil descortiçá-la, ou seja, retirar a cortiça do tronco, sem que haja ferimento do mesmo, uma vez que esta se encontra menos aderente ao tronco. A primeira extração ocorre, quando o sobreiro atinge um perímetro de 70 cm e uma altura de 1,3 m, o que acontece aos 25 anos de idade. Após a primeira extração, a cortiça é extraída, por períodos de nove anos, até aos 150-200 anos do sobreiro.[7],[8]

A qualidade e espessura da cortiça dependem das condições específicas de crescimento da árvore.[7]

2.1.1 Estrutura física

A cortiça apresenta uma estrutura tridimensional e, de modo a facilitar a sua descrição foi criado um sistema, apresentado na Figura 2.3, associado ao crescimento da árvore para referir as suas direções e secções.

As direções definidas são a axial (direção vertical na árvore), a radial (direção perpendicular à axial) e a tangencial (perpendicular às outras duas). As secções perpendiculares a estas três direções são designadas de transversal, tangencial e radial, respetivamente.[9],[10]

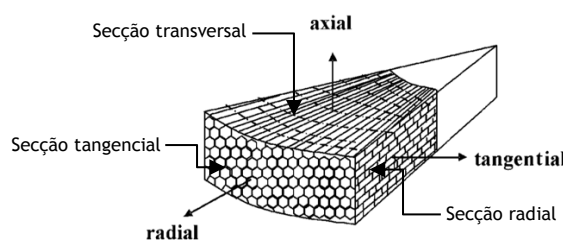


Figura 2.3 - Esquema representativo da estrutura celular da cortiça segundo diferentes direções e secções.[10]

Microscopicamente a cortiça é um tecido homogêneo constituído por camadas consecutivas de células mortas preenchidas por uma mistura de gases semelhantes ao ar, sem espaços livres entre si e de forma regular.[10],[11]

As células da cortiça são germinadas por um meristema denominado felogénio, composto por um tipo de célula que possui a capacidade de divisão celular. Estas células encontram-se empacotadas em colunas paralelas à direção radial da árvore, apresentando a forma de prismas retangulares, na secção transversal e forma hexagonal na secção tangencial.[11]

Na Figura 2.4, é possível visualizar microscopicamente a estrutura de várias células de cortiça nas diferentes secções.[10],[12]

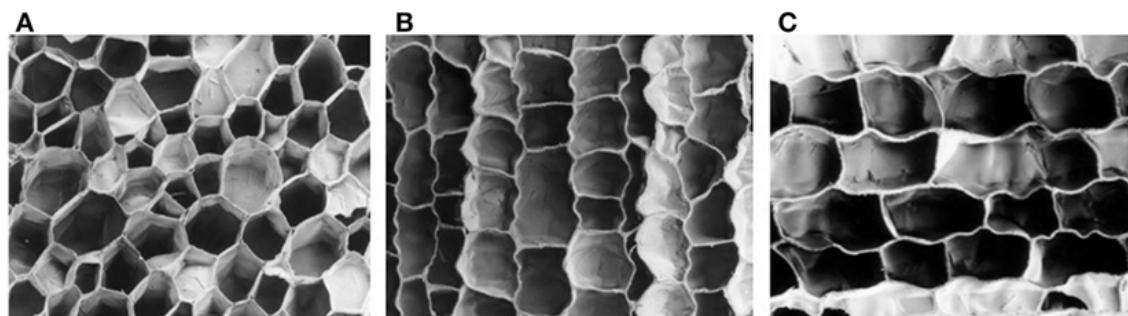


Figura 2.4 - Imagens microscópicas de células de cortiça em diferentes secções: A - secção tangencial; B - secção transversal; C - secção radial.[12]

Além disso, quando o felogénio inicia a sua atividade meristemática, existem canais lenticulares - aglomerado de células - que crescem na direção radial, permitindo a extensão em perímetro originando os anéis de crescimento.[10]

As células, que formam os anéis de crescimento, produzidas no Outono/Inverno são diferentes das produzidas na Primavera/Verão, uma vez que possuem paredes celulares com diferentes dimensões e diferentes espessuras. As geradas na Primavera e no Verão apresentam uma membrana celular com uma espessura mais fina do que as geradas no Outono e Inverno. O mesmo acontece com o tamanho das células, sendo que, as de Primavera/Verão são maiores do que as de Outono/Inverno. Deste modo, é possível delimitar os anéis de crescimento anual, uma vez que as células formadas na Primavera possuem uma tonalidade mais clara do que as formadas no Outono. Assim, uma cortiça com nove anos exibe nove camadas completas de Outono e oito de Primavera.[12]

Após a extração da cortiça das árvores, é possível verificar a nível macroscópico a distinção entre as diferentes partes, tal como representado na Figura 2.5. A parte interna, que se encontra em contacto com o tronco, designada de barriga correspondendo à última camada de crescimento anual e a parte externa, que permanece exposta ao ar, é chamada de raspa. Entre a raspa e a barriga é possível visualizar os anéis de crescimento anuais.[13]

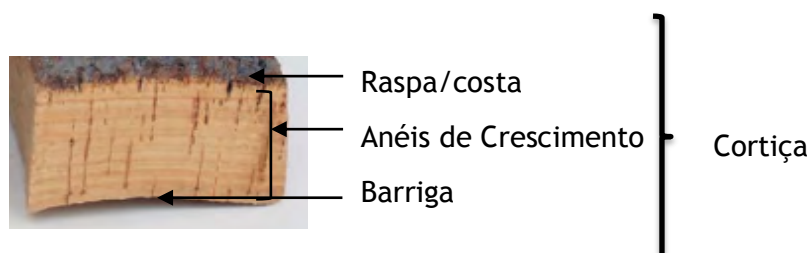


Figura 2.5 - Representação da cortiça a nível macroscópico.[13]

2.1.2 Composição química

A cortiça é constituída por dois tipos de componentes: os estruturais, que são macromoléculas de forma polimérica complexa e extensa e por componentes não estruturais, nomeadamente compostos orgânicos. Estes últimos, dividem-se em extratáveis e não extratáveis, isto é, os componentes extratáveis que podem ser obtidos e separado sem que haja degradação, enquanto que os não extratáveis são compostos por substâncias inorgânicas que formam as cinzas e por compostos azotados.[10],[12]

Na cortiça, os componentes estruturais que revestem a parede celular são a suberina, lenhina e polissacarídeos. Na sua composição química encontram-se também, em menor quantidade outros compostos, não estruturais, que são os extratáveis como os ceróides e taninos e os não extraíveis, as cinzas.[10],[12]

As percentagens correspondentes a cada componente estão apresentadas na Figura 2.6.[12]

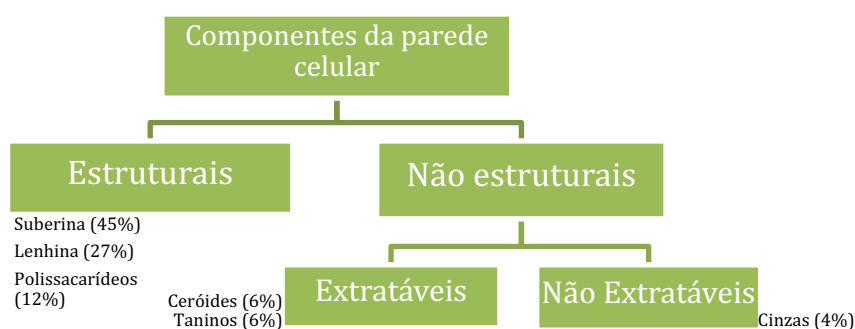


Figura 2.6 - Composição química da cortiça.

Suberina

É o principal constituinte da cortiça, encontrando-se maioritariamente nas paredes celulares e é responsável não só pela flexibilidade do material, mas também pela impermeabilidade da cortiça, uma vez que é insolúvel na maioria dos solventes e tem de ser solubilizada por despolimerização.[9]

A suberina é um biopolímero bastante complexo, trata-se de um composto extenso de caráter lipídico constituído por dois domínios, um formado por estruturas de poliésteres alifáticos e outro por grupos aromáticos.[12]

A estrutura da suberina na cortiça, representada na Figura 2.7, ainda não está completamente esclarecida, no entanto, dos estudos já realizados mostram que os polímeros com estrutura do tipo poliéster são constituídos por longas cadeias de ácidos gordos baseados em glicerol, α,ω -diácidos, ω -hidroxiácidos e grupos epóxido e hidróxido.[14]

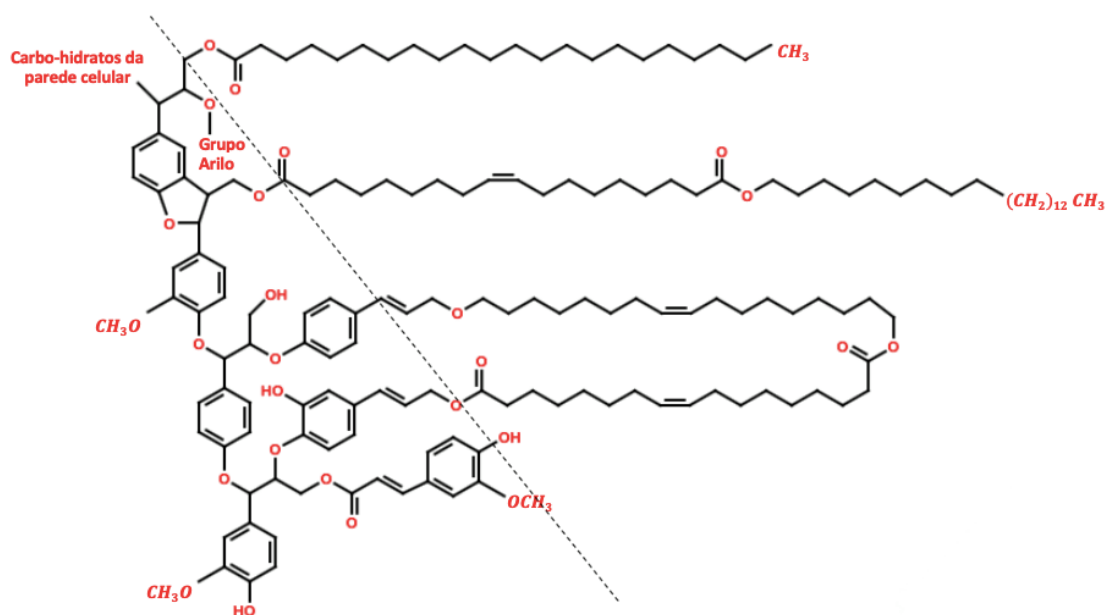


Figura 2.7 - Estrutura da suberina na cortiça.[10]

Lenhina

A lenhina é um polímero parcialmente aromático com estrutura entrecruzada, amorfa e irregular de elevado peso molecular e, por sua vez, confere rigidez à parede celular.[9],[15]

É constituída por álcoois derivados de 1-fenilpropano e sintetizada a partir de três álcoois: p-hidróxi-cinâmicos precursores de p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, representados na Figura 2.8. A proporção entre estes componentes é variável com a espécie vegetal em causa.[16],[17]

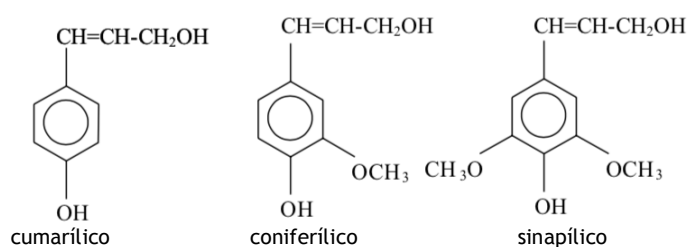


Figura 2.8 - Estrutura representativa dos monómeros precursores da lenhina.[18]

Devido à complexidade da estrutura da macromolécula da lenhina, que ainda não está completamente conhecida, não é possível isolá-la sem alterar a sua estrutura, o que impede uma compreensão mais precisa da sua natureza.[18]

Na cortiça, a lenhina é obtida como resíduo, após a extração com solventes dos ceróides e taninos, despolimerização da suberina e hidrólise dos polissacarídeos.[18]

A estrutura da lenhina está representada na Figura 2.9.

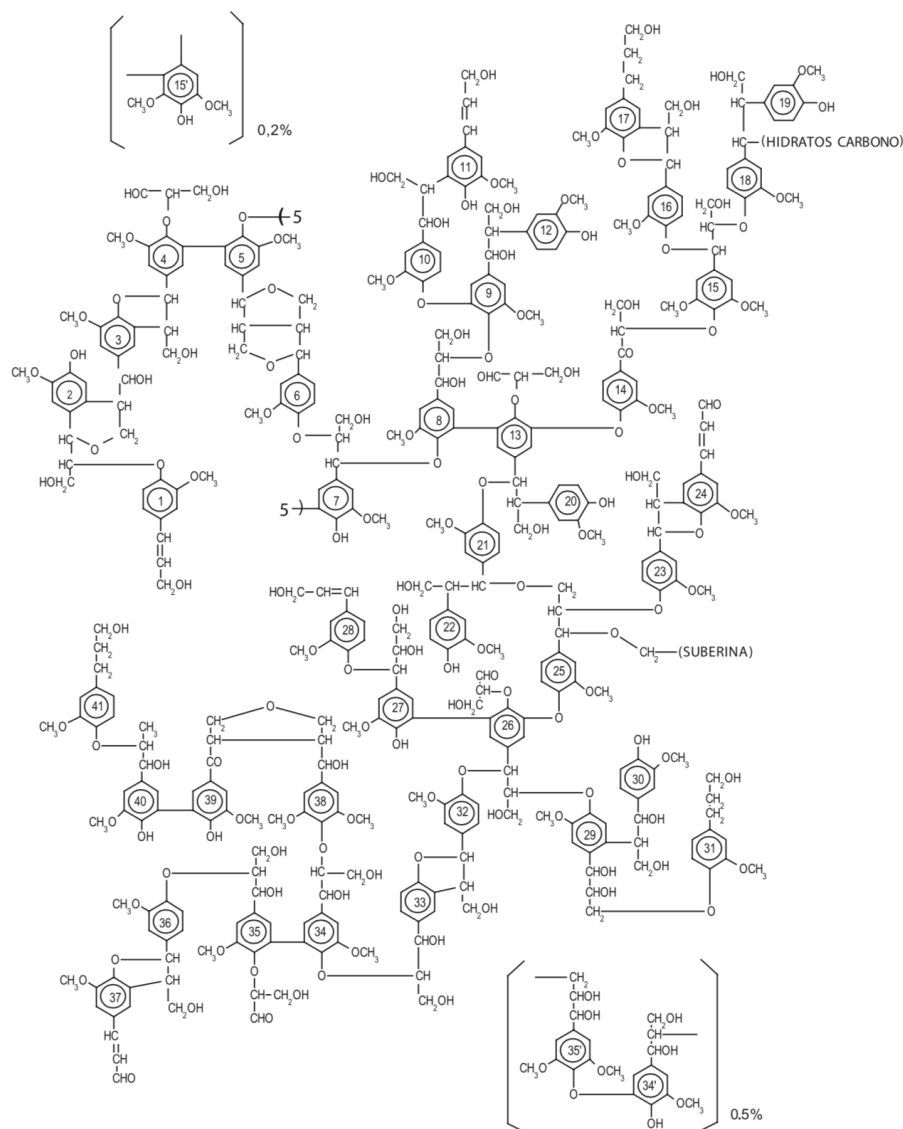


Figura 2.9 - Estrutura da lenhina na cortiça.[10]

Polissacarídeos

Os polissacarídeos da cortiça, juntamente com a lenhina são responsáveis pelo suporte estrutural das paredes das células, são constituídos por dois polímeros: a celulose e as hemiceluloses.[17]

A celulose é um homopolímero linear, representado na Figura 2.10, formado por monómeros de β -D-glucopirranose, interligados através de ligações glicosídicas β 1-4.[12]

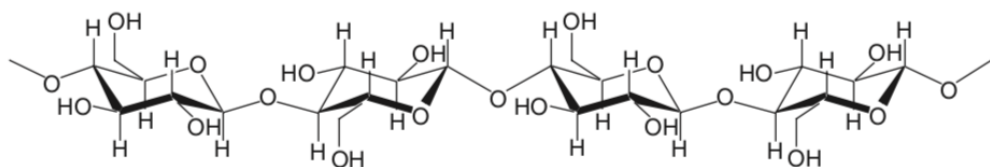


Figura 2.10 - Estrutura da celulose na cortiça.[10]

Quanto às hemiceluloses, estas são constituídas por açúcares pentoses e hexoses, representadas na Figura 2.11. Geralmente, a extração da hemicelulose e da celulose é realizada por métodos de hidrólise seguida da extração por solvente, sendo parcialmente solúveis em água e em alguns solventes orgânicos.[9],[12]

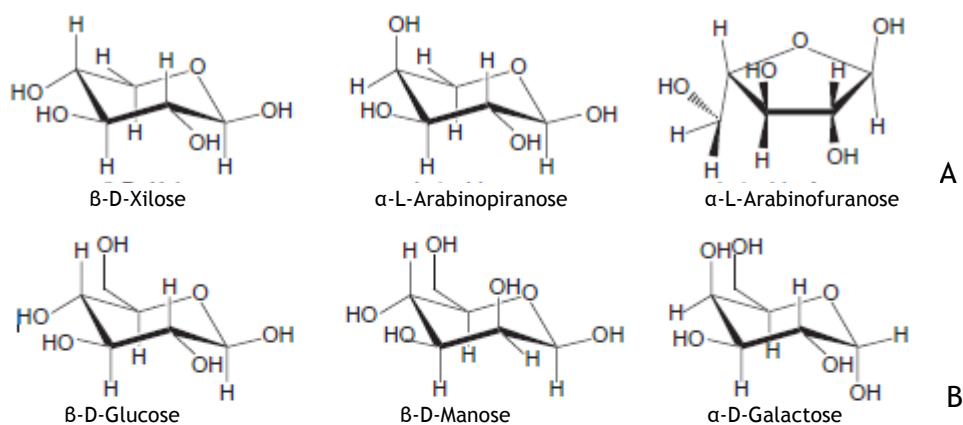


Figura 2.11 - Estrutura química dos açúcares constituintes das hemiceluloses: A - pentoses; B - hexoses.[12]

Ceróides

Os ceróides da cortiça, possuem a capacidade de repelir a água e contribuir para a impermeabilidade da cortiça. Os ceróides são compostos alifáticos constituídos por alcanos, alcanóis e triterpenos, podendo ser obtidos através da extração com solventes orgânicos, seguida de uma separação e por fim de uma purificação.[12],[16]

É possível através da Figura 2.12, visualizar a fórmula de estrutura de alguns constituintes dos ceróides na cortiça.

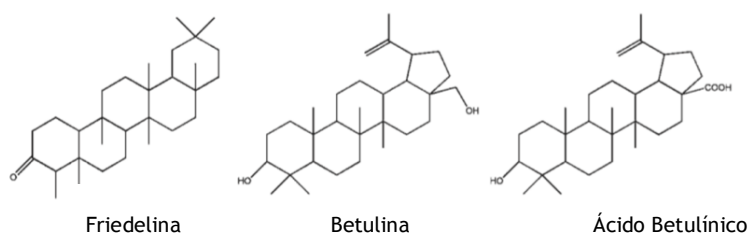


Figura 2.12 - Fórmulas de estrutura de alguns constituintes dos ceróides na cortiça.[12]

Taninos

Os taninos que desempenham funções como a proteção/conservação e a cor do material contra os ataques de organismos biológicos. Os taninos são compostos fenólicos, que normalmente aparecem numa forma polimerizada e podem ser divididos em dois grupos: taninos condensados e hidrolisáveis.[9]

Os taninos condensados são formados por policondensação de monómeros do tipo flavonóide, constituindo polímeros de catequinas (flavanóis) e leucoantocianidinas (flavanodióis), enquanto que os taninos hidrolisáveis são constituídos por ésteres do ácido gálico e glicose.[19]

Os compostos fenólicos podem ser obtidos a partir da extração com solventes polares de baixo peso molecular, como a água. Na Figura 2.13, estão representadas algumas estruturas químicas presentes nestes compostos.[19]

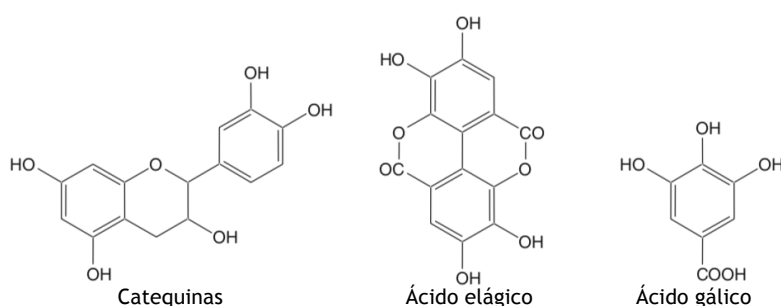


Figura 2.13 - Fórmulas de estrutura de alguns constituintes dos taninos na cortiça.[12]

Cinzas

Para além de todos os componentes referidos anteriormente, a cortiça possui ainda em pequenas quantidades componentes inorgânicos, impossíveis de extrair pela utilização direta de solventes.

Os componentes inorgânicos estão geralmente incluídos no designado conteúdo de cinzas e através da sua análise elementar, verificou-se que o cálcio é o elemento mais abundante, contudo está presente ainda uma quantidade proporcionalmente importante de fósforo, sódio, potássio e magnésio.[19]

2.1.3 Propriedades físico-químicas

A cortiça possui uma abrangência de aplicações e atributos que nenhuma tecnologia conseguiu, até hoje, imitar, igualar ou ultrapassar, pois apresenta propriedades exclusivas, como a leveza o que faz com a densidade seja baixa, a impermeabilidade a líquidos e a gases, a capacidade de elasticidade e compressibilidade, é um bom isolante térmico e acústico, apresenta combustão lenta, anti estática e hipoalergénica (não absorve o pó, protegendo contra as alergias) e resistente ao desgaste.[5]

Na Tabela 2.1, encontram-se os valores das propriedades mais relevantes da cortiça.

Tabela 2.1 - Valores das propriedades mais relevantes da cortiça. [10],[20]

Propriedades	Valores
Densidade, kg m^{-3}	120 - 180 (amadia); 120 - 240 (virgem)
Condutividade térmica, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0.040 - 0,045
Condutividade elétrica, S m^{-1}	$1,20 \times 10^{-10}$ (25 °C); $1,67 \times 10^{-13}$ (50 °C)
Calor específico, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	350
Difusividade térmica, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	10^{-7} - $1,50 \times 10^{-7}$
Resistividade acústica, $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$1,20 \times 10^5$

2.1.4 Tipos de cortiça

A cortiça pode ser dividida em três tipos: a cortiça **virgem**, a cortiça **secundária** e a cortiça **amadia**.

Para que o tronco do sobreiro se encontre em condições de produzir cortiça rentável, são necessários 25 anos, a partir deste momento decorrerão os sucessivos descortiçamentos. [7],[8]

A cortiça **virgem**, é aquela que é obtida no primeiro descortiçamento dos sobreiros, com 25 anos de idade. Esta cortiça, é utilizada para pavimentos, isolamentos, entre outros, visto que deste primeiro descortiçamento a cortiça obtida é bastante dura e irregular. [7],[8]

A cortiça **secundária**, obtida no segundo descortiçamento, passado nove anos do primeiro, já é mais regular, menos dura e com menos sulcos, no entanto, ainda é imprópria para a produção de rolhas. [7],[8]

A cortiça **amadia**, obtida só no terceiro descortiçamento, e nos seguintes, é a que se obtém nas condições de se produzirem rolhas. A partir deste, de nove em nove anos, o sobreiro fornece sempre cortiça com qualidade para o fabrico de rolhas, durante cerca de 150-200 anos. [7]

2.1.5 Processo preparação da cortiça

Descortiçamento

O descortiçamento consiste em retirar a casca do sobreiro, e é efetuado no Verão porque é neste período se formam as novas células e assim a cortiça é mais fácil de ser extraída. A

extração da cortiça do sobreiro é realizada em porções aproximadamente retangulares, sendo estas porções denominadas de pranchas.[8]

Estabilização da cortiça

A estabilização consiste no empilhamento das pranchas de cortiça, que ficam armazenadas no mínimo, durante 6 meses, para que se oxidem alguns compostos, especialmente os fenólicos de forma a ocorrer a maturação da matéria-prima.[8]

Cozedura

A cozedura consiste na imersão das pranchas em água a ferver sob pressão, no mínimo durante 1h. Este processo tem como objetivo limpar a cortiça, extrair as substâncias hidrossolúveis, aumentar a espessura e consequentemente diminuir a massa volúmica e torná-la mais macia e elástica. Após a cozedura é necessário um período de repouso entre 2 a 3 semanas, com condições de humidade e temperatura controladas, durante o qual a cortiça adquire forma regular.

Traçamento e Escolha

Após o período de cozedura, as pranchas são divididas por calibre e classes de qualidade da prancha de cortiça, com base na sua espessura, porosidade e aspeto, de forma a se poder determinar o fim de cada tipo de cortiça, isto é, consoante a aplicação (rolhas de cortiça, discos ou aglomerados de cortiça).[21]

A espessura de cada prancha pode variar e existe uma medida específica na indústria da cortiça, denominada linha. As pranchas com mais de 12 linhas, designadas de cheias são utilizadas para produzir rolhas, enquanto que, as pranchas que possuem menos de 12 linhas, designadas de delgadas, são usadas para a produção de discos. As pranchas que apresentam defeitos e não possuem qualidade suficiente para nenhum destes fins, são por isso encaminhadas para a produção de aglomerados de cortiça, isolamentos, revestimentos ou simplesmente aparas, nenhuma cortiça é desperdiçada.

2.1.6 Processo de produção das rolhas naturais

Para se conseguir produzir rolhas naturais, é necessário um processo que envolve diversas etapas, as quais serão apresentadas de seguida.

Vaporização

A etapa de vaporização tem como objetivo tornar a cortiça mais flexível, desde então, as pranchas de cortiça são colocadas em tanques de vaporização sujeitas a diferentes tipos de vapor, até ser obtida a humidade desejada nas pranchas.

Rabaneação

As pranchas de cortiça são cortadas em tiras, tendo em conta que a largura da tira para que seja possível produzir as rolhas.

Brocagem

A brocagem é um processo que consiste em perfurar mecanicamente, com o auxílio de uma broca, as tiras obtidas da etapa de rabaneação, sendo obtidas as rolhas designadas, nesta etapa de raça. A brocagem é realizada no sentido perpendicular aos anéis de crescimento, para que ao mesmo tempo, também fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha, uma vez que, assim dispostos aumentam a capacidade de vedação da rolha.

Os excedentes designados de aparas são aproveitados para trituração e assim se obter granulado de cortiça e/ou energia.

Escolha prévia

Nesta pré-escolha, ocorre a separação entre as aparas e a raça, de maneira que a raça constituída por rolhas avance para a próxima etapa.

Retificação Dimensional

Esta etapa permite que as rolhas adquiram as dimensões especificadas pelo cliente, relativamente ao comprimento e ao diâmetro, através da correção dos topos e do corpo da rolha.

As técnicas utilizadas são o topejamento, que consiste na retificação dos topos das rolhas, garantindo o comprimento pretendido e o ponçamento, para se obter uma rolha com o diâmetro e a ovalização desejada através do polimento de toda a superfície (corpo da rolha).

Escolha eletrónica de classe industrial

Posteriormente à retificação dimensional, há uma nova escolha onde as rolhas são separadas de forma automática, a partir de aparelhos de leitura ótica automatizados, por classes industriais (AA, A, B, C).

SVE'S (Sistema de vedação e estanquicidade)

Nesta etapa, as rolhas são introduzidas numa câmara onde é exercida pressão num dos topos das rolhas, para verificar a sua capacidade de vedação. No caso de o ar sair pelo topo oposto, significa que a rolha não veda e tem de ser retirada do processo. Todas as rolhas que não vedam são trituradas para produzir o granulado de cortiça.

Escolha manual e/ou eletrónica da classe comercial

As rolhas antes de serem lavadas são separadas eletronicamente, ou de forma manual por pessoas qualificadas, de maneira a ficarem divididas por classes comerciais e retirarem as que apresentam defeitos e comprometam a qualidade do produto, sendo que cada classe industrial dá origem a determinadas classes comerciais.

Quanto à classe comercial, as rolhas podem ser classificadas com os seguintes nomes, segundo critérios visuais: Flor, Extra, Superior, 1^a, 2^a, 3^a, 4^a, 5^a e 6^a sendo a Flor a que tem menos poros, assim considerada a com maior perfeição.

As rolhas com defeitos, uma vez que se encontram excluídas deste processo são trituradas.

Lavação / Secagem

A etapa de lavação consiste na limpeza ou desinfecção, branquear e despoeirar as rolhas. Dependendo do tipo de rolha e da sua finalidade, estas são lavadas com peróxido de hidrogénio e soda caustica, entre outros. Na fase final da lavação, o programa possui um passo de secagem de forma a retirar o excesso de água superficial.

ROSA (Rate of Optimal Steam Application)

O ROSA é um equipamento em que as rolhas passam continuamente sob uma atmosfera com determinados níveis de temperatura e de vapor de água, com o intuito de diminuir a concentração de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e homogeneizar a humidade das rolhas, até se obter uma percentagem entre os 4 e 8%.

Colmatagem e Revestimento

A etapa seguinte à secagem, consiste na colmatagem e posteriormente no revestimento. A colmatagem só é realizada caso se pretendam rolhas colmatadas, caso contrário passa-se à etapa do revestimento.

A colmatagem é uma operação realizada em rolhas com classe baixa (4^a e 5^a) e consiste em obturar os poros das rolhas com uma mistura feita à base de cola e pó de cortiça.

Quanto ao revestimento é aplicado na superfície das rolhas, sendo utilizado um produto à base de elastómeros em emulsão aquosa ou solvente, capaz de fixar os extratos de cortiça nas paredes da rolha e pode apresentar uma camada pigmentada. Estas duas operações são realizadas de forma a melhorar, uniformizar a apresentação da rolha e a sua qualidade de vedação.

Marcação

A marcação incide na imagem e na personalização da rolha, sendo o grafismo o pretendido pelo cliente. Esta marcação pode ser a tinta, a fogo ou a laser, no entanto, de acordo com o Código Internacional das Práticas Rolheiras, a marcação nos topos das rolhas, tem de ser, exclusivamente a fogo, uma vez que as rolhas vão estar em contacto com o líquido.

Tratamento de superfície (TS)

O tratamento de superfície (TS) é uma das últimas etapas do processo de produção das rolhas e consiste na aplicação de produtos, como parafina, silicone ou a junção de ambos, sobre as rolhas que funcionam como um revestimento, para lubrificar a rolha de modo a facilitar a inserção e extração da garrafa.

Estabilização das rolhas

A estabilização que consiste no arejamento das rolhas, deve ser realizada após algumas etapas de transformação. O arejamento das rolhas é importante para que estas adquiram as propriedades necessárias, ou seja, para que as reações ocorram no tempo necessário. Por exemplo, a seguir à colmatagem é necessário deixar as rolhas a arejar numa estufa, pois se não estiverem bem secas antes da transformação seguinte pode haver danificação da rolha, não ficando assim colmatada como desejado.

Contagem, embalagem e expedição

Uma vez finalizado todo o processo, as rolhas são contadas através de um processo de contagem automática, embaladas em sacos de polietileno selados sob vácuo com SO₂ e posteriormente colocadas em caixas de cartão, para a sua expedição.

2.1.7 Processo de produção de rolhas aglomeradas

Como foi referido anteriormente, todas as rolhas naturais que foram retiradas do processo e as aparas vão ser utilizadas na produção de rolhas aglomeradas.

Trituração

As rolhas que possuem defeitos e as aparas são trituradas para a obtenção de granulado que é necessário para a produção de rolhas aglomeradas.

Depois de se obter o granulado de cortiça, é realizada uma escolha, designada de crivagem, de maneira a separar os grânulos com diferentes dimensões para posteriormente prosseguirem para o ROSA.

Moldação/Extrusão

Estas duas etapas consistem na aglutinação do granulado de cortiça, juntamente com agentes aglutinantes, tais como colas e aditivos, como por exemplo, óleo de parafina.

A aglomeração é realizada por moldação ou extrusão de onde resultam corpos e bastões, respetivamente, sendo os bastões cortados posteriormente num calibre próximo ao da rolha final, originando por sua vez corpos idênticos aos obtidos por moldação. Estes estabilizam durante 24 horas, enquanto os obtidos por moldação necessitam de 36 horas.

Posteriormente, o processo segue as mesmas etapas já referidas na produção de rolhas naturais: retificação dimensional, escolha, lavação, secagem, marcação, tratamento de superfície, controlo de qualidade, contagem, embalamento e expedição.

2.1.8 Controlo de qualidade das rolhas

As rolhas antes de serem embaladas e ao longo de todo o processo são sujeitos a testes e/ou determinações para o controlo de qualidade, tais como: ensaios visuais, ensaios físico-mecânicos, ensaios químicos e ensaios sensoriais.

Ensaio visuais

Análise visual: consiste na verificação da classe da rolha e da sua qualidade.

Ensaio físico-mecânicos

Análise dimensional: realiza-se a medição do comprimento e do diâmetro de cada rolha no MEDCORK, de forma a averiguar se os valores se encontram dentro dos desejados.

Peso específico: consiste na pesagem da rolha e com as dimensões desta é possível se obter o peso específico, de seguida faz-se a confirmação dos valores para se verificar se enquadram na gama desejada.

Teor de humidade: baseia-se no controlo da humidade por condutimetria através de um higrómetro, para verificar se as rolhas apresentam humidade entre os 4 e 8%, sendo habitualmente os valores pretendidos. Se a rolha apresentar uma humidade inferior a 4%, fica mais frágil partindo-se com mais facilidade, caso se encontre acima dos 8%, ficam propícias ao desenvolvimento de microrganismos e bolores.

Força de extração: como o nome indica é analisada a força requerida para a extração da rolha da garrafa recorrendo a um dinamómetro. A força a aplicar deve ser igual a 30 ± 15 daN.

Capilaridade: a determinação da capilaridade apresenta como objetivo a verificação da eficácia do tratamento de superfície, através do contacto das rolhas com vinho tinto durante 24h e posteriormente verifica-se a subida do líquido.

Capacidade de vedação: consiste em fazer passar ar comprimido pela rolha, aplicando diferentes pressões internas e avaliar o comportamento à vedação ao líquido, isto é, a pressão suportada pela rolha, simulando a vedação em tubos cilíndricos invertidos.

Teor de pó: é determinada a massa de pó cedida pelas rolhas em contacto com água destilada.

Absorção em garrafa: tem como objetivo a quantificação de vinho que é absorvido, em garrafa, pelas rolhas de cortiça. Adicionalmente, este método permite também avaliar o comportamento à vedação em garrafas, a partir da progressão de líquidas através das rolhas.

Recuperação dimensional: consiste em determinar a taxa de recuperação das dimensões da rolha em diferentes tempos, quando submetida a uma deformação específica, simulando o arrolhamento.

Compressão e relaxação: através deste ensaio é possível determinar a força de compressão e relaxação em rolhas.

Ensaio químicos

Teor de tratamento: como o próprio nome indica há uma quantificação de tratamento que é aplicado nas rolhas, sendo extraído por um solvente adequado.

Teor de peróxidos: são quantificados por refletometria utilizando indicadores químicos, depois de todas as rolhas terem sido lavadas. A rolha não pode conter mais de 0,2 mg/rolha de peróxido.

Ensaio microbiológico: é realizada uma contagem de unidades formadoras de bactérias, leveduras e bolores desenvolvidos em meio de cultura apropriados.

Quantificação de TCA: é um composto volátil, facilmente absorvido pela cortiça, pois está presente na natureza e pode entrar em contacto com a cortiça sendo absorvido. Pode formar-se em qualquer local propício ao desenvolvimento fúngico que se encontre contaminado com clorofenóis, sendo os principais precursores de TCA, dando “gosto à rolha” e daí fazer-se a sua análise antes e depois das transformações necessárias.

Para esta determinação utiliza-se a micro extração em fase sólida (SPME) seguida da deteção e quantificação por Espectrometria de Massa ou por captura eletrónica para analisar os compostos numa matriz líquida. Na extração do TCA usa-se como solvente uma solução hidroalcoólica a 12% (v/v).

Ensaio sensorial

Análise sensorial: é efetuada com objetivo de se detetar odores estranhos da cortiça, através do olfato.

2.2 Tipos de rolhas de cortiça

A rolha continua a ser o produto mais representativo da diversidade de produtos de cortiça. As rolhas quanto ao tipo podem-se classificar em rolhas naturais, rolhas colmatadas, técnicas (aglomeradas ou microaglomeradas) e capsuladas.

A empresa, dentro destes grupos, produz diversas espécies de rolhas apresentadas na Figura 2.14.

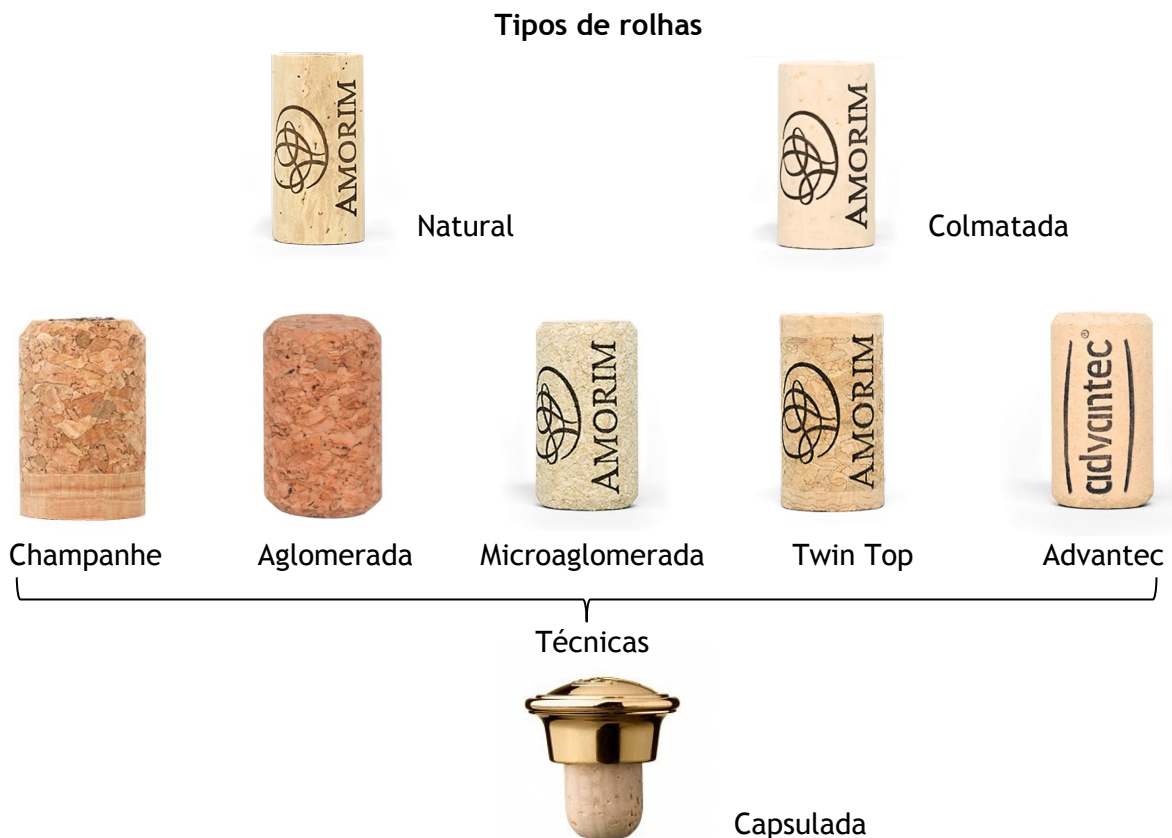


Figura 2.14 - Tipos de rolhas produzidas na Amorim & Irmãos.

As **naturais** são constituídas por um único traço de cortiça.[22]

As rolhas **colmatadas** são rolhas de cortiça natural com os poros preenchidos exclusivamente com pó de cortiça, resultante da retificação das rolhas naturais. Para a fixação do pó nos poros é utilizada uma cola de base de aquosa. A colmatagem serve essencialmente para melhorar o aspeto visual da rolha.[23]

As rolhas **técnicas** possuem o corpo constituído por granulado de cortiça, como é o caso das aglomeradas. Estas também podem conter um a três discos colados num dos topos das rolhas, ou em ambos.[23]

As **aglomeradas** são inteiramente fabricadas a partir de granulados de cortiça juntamente com aglutinantes e aditivos para a aglomeração, assim como as microaglomeradas. Os grânulos de cortiça são fragmentos de cortiça obtidos por trituração ou moagem de cortiça preparada e classificados por granulometria, esta pode variar entre 0,5 e 7,0 mm. As microaglomeradas diferem das aglomeradas no tamanho do granulado sendo produzidas por micro grânulos.[23]

As **capsuladas** podem ser rolhas naturais ou colmatadas, onde é colocada uma cápsula no topo. Esta pode ser de plástico, madeira, porcelana, metal, vidro ou outros materiais.[23]

2.3 Tratamento de superfície de rolhas de cortiça

O tratamento de superfície é umas das etapas finais do processo produtivo da rolha de cortiça e consiste na aplicação de um filme fino e incolor de parafinas e/ou derivados de silicones na superfície da rolha, de forma a lubrificá-la e assim diminuir o atrito entre a cortiça e o vidro, facilitando a inserção e a extração das rolhas.[12],[24]

O tratamento de superfície é aplicado com o objetivo de melhorar a vedação e a preservação do vinho, uma vez que as parafinas e os silicones possuem propriedades hidrofóbicas que contribuem para reduzir a absorção e a progressão do vinho por capilaridade através da rolha.[24],[25]

2.3.1 Tipos de tratamento de superfície

Existem diferentes produtos que são utilizados no tratamento de superfície das rolhas. De um modo geral, o tratamento de superfície consiste na aplicação de produtos à base de parafina e/ou silicone sobre a superfície das rolhas.

Parafina

A parafina, obtida a partir da destilação do petróleo, é constituída por hidrocarbonetos, cuja fórmula geral é C_nH_{2n+2} , com n entre 16 e 30. Geralmente, encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente, possui um ponto de fusão entre os 50-57°C, uma coloração branca e sem odor.[25]

A utilização de parafina, como tratamento de superfície, visa a impermeabilizar a rolha impedindo assim a difusão de vinho através da mesma. No entanto, a utilização deste produto possui uma desvantagem, o seu baixo ponto de fusão, que impossibilita a sua aplicação em rolhas destinadas ao engarrafamento por termolização. A termolização consiste num processo

de engarrafamento a quente, ou seja, o vinho é aquecido entre 55-60 °C, transferido para a garrafa e de seguida é realizado o arrolhamento.[25],[26]

A parafina, pode ser aplicada na superfície das rolhas em diferentes formas: sólida, líquida, como emulsão, ou combinada com óleos de silicone. Atualmente, a mais utilizada é a parafina na forma de emulsão, devido à maior homogeneidade da sua aplicação sobre a rolha.[26]

Silicone

Os silicones, de fórmula química $[R_2SiO]_n$, são polímeros constituídos por átomos de silício e oxigénio na sua cadeia principal. Estes polímeros são utilizados nos tratamentos de superfície com o propósito de lubrificar as rolhas e facilitar a sua inserção e extração.[27]

Os silicones podem ser aplicados de três formas diferentes: em óleo, emulsão e elastómero.[27]

Os óleos de silicone são os mais aplicados no tratamento de superfície, devido à sua baixa viscosidade permite uma distribuição fácil e regular de na superfície da rolha.[28]

As emulsões de silicones também são bastantes utilizadas no tratamento de superfície, no entanto apresentam desvantagens, como a viscosidade que depende do peso molecular do polímero, ou seja, com o aumento do peso molecular, a quando da reação, ocorre um aumento de viscosidade diminuindo assim o espalhamento.[28],[29]

Os elastómeros de silicone são os mais estáveis termicamente, apresentando uma boa performance ao longo do tempo e um menor risco de migração para o vinho a longo prazo.[27],[28]

Os óleos e os elastómeros são aplicados à temperatura ambiente, enquanto que as emulsões são aplicadas a temperaturas superiores (45 - 50°C). Os primeiros, são os utilizados na Amorim & Irmãos.[28]

Caracterização dos tipos de tratamento de superfície

A caracterização dos produtos de TS aplicados sobre a superfície das rolhas, está apresentada na Tabela 2.2. Estas características foram coligidas com base na documentação disponível na empresa (Fichas Técnicas de Produto) e pesquisas bibliográficas para elastómeros de silicone (ELS), óleos de silicone (OS), emulsões de silicone (ES), parafinas sólidas (PS) e emulsões de parafina (EP).[30],[31],[32]

Tabela 2.2- Caracterização dos produtos utilizados no TS.

Produto	ELS	OS	ES	PS	EP	PL
Propriedades						
Aspetto	Líquido transparente ligeiramente viscoso	Líquido transparente leitoso	Líquido branco	Sólido branco		Líquido branco
Reticulação	25 °C, 50 % HR		Não aplicável			
Resistência a elevadas temperaturas	Estável até 180 °C, com aditivos até 250 °C	Excelente até 150 °C	Estável ao calor	Não possui		
Aplicação do produto	Temperatura ambiente		Temperatura entre 45 - 50 °C	Temperatura ambiente	Temperatura de 60 °C	
Efeitos químicos	Quimicamente inerte					

Analisando a Tabela 2.2 verifica-se, que o ELS possui propriedades que se destacam perante os outros produtos nomeadamente: possui elevada resistência a altas temperaturas, é aplicado à temperatura ambiente e ainda e reticula em condições ambientais. Esta última propriedade demonstra que o ELS é um tipo de silicone complexo, capaz de reagir com constituintes da rolha de cortiça através de uma reação de polimerização, dando origem a uma película fina de silicone com menos de 0,5 mm. A este processo designa-se de reticulação ou vulcanização.[33]

No entanto, esta informação não se encontra disponível nas fichas técnicas do produto, sendo que as estruturas químicas dos produtos nunca são partilhadas pelos fornecedores.

Como referido anteriormente, o silicone pode ser convertido em elastómero através da vulcanização e, dependendo da viscosidade do polímero, da temperatura de reticulação ou cura e do método de reticulação, os silicones são denominados de forma diferente, como é o caso dos que são vulcanizáveis a altas temperaturas (HTV: High-Temperature Vulcanizing) ou à temperatura ambiente (RTV: Room-Temperature Vulcanizing).[33]

Os silicones RTV, como é o caso do ELS, requerem a humidade do ar para reticularem e a taxa de reticulação depende da velocidade de difusão da humidade, assim, com o aumento da humidade relativa maior será a taxa de reticulação, ao contrário do tempo de reticulação, que será menor. Quanto à temperatura, em alguns casos, também pode favorecer a diminuição do tempo de reticulação.[33]

Depois disto e visto que a informação sobre tratamento de superfície é limitada, são necessários estudos em chão de fábrica, de forma, a aumentar o conhecimento sobre este processo.

2.3.2 Quantidade de tratamento de superfície

A quantidade de produto adicionado às rolhas depende do número de rolhas a tratar, do tipo de tratamento de superfície e da área superficial de cada rolha, uma vez que existem rolhas de diferentes calibres. Para um calibre standard de rolhas aglomeradas, 44 x 24 mm, utiliza-se 12 g/ML de ELS, enquanto que para rolhas naturais, 45 x 24 mm, utiliza-se 50 g/ ML de EP + 18 g/ML de OS.

2.3.3 Seleção do tratamento de superfície

De maneira a escolher o produto mais adequado para o tratamento de superfície das rolhas, é necessário ter em conta alguns fatores, tais como: tipo de rolha, condições de engarrafamento e o tempo de estágio do vinho.[26]

Na Tabela 2.3, encontra-se os tipos de produto utilizados na AI para os diferentes tipos de rolhas.

Tabela 2.3 - Tipo de produto utilizado para cada tipo de rolhas.

Tipo de produto	ELS	OS	EP	Dispersão parafina + silicone + teflon
Tipo de rolha				
Natural / Colmatada (base solvente)		X	X	
Colmatada (base aquosa)				X
Técnica	X			

O tipo de engarrafamento também tem influência na escolha do produto que será aplicado na superfície das rolhas, como por exemplo o engarrafamento por termolização. Já foi referido anteriormente que a parafina possui um baixo ponto de fusão e se for utilizada para este tipo de engarrafamento, onde as temperaturas são elevadas, pode ocorrer a sua fusão e de seguida, à medida que a temperatura diminui volta a solidificar e, consequentemente, a rolha pode ficar colada ao gargalo da garrafa, o que pode dificultar e até mesmo impossibilitar a sua extração da garrafa.

Por fim, o tempo de estágio do vinho também é um fator importante na seleção do tratamento a aplicar na superfície das rolhas. Para vinhos consumidos a longo prazo é necessário um pré-tratamento, que consiste na aplicação de parafina na superfície das rolhas antes de ser aplicado o tratamento desejado, que funcionará como barreira impedindo a capilaridade e a absorção do vinho através da rolha.

2.3.4 Fases do tratamento de superfície

Os tratamentos de superfície das rolhas de cortiça efetuados na Amorim & Irmãos são realizados em tambores rotativos equipados com um sistema automático de injeção, constituídos por um braço mecânico móvel e dispersores que pulverizam o produto químico sobre as rolhas em um só pulso contínuo.

É possível visualizar, através da Figura 2.15, uma máquina constituída por um tambor rotativo no seu interior onde são colocadas as rolhas, para a realização do tratamento de superfície e de que forma é efetuada a adição de produto.



Figura 2.15 - Equipamento utilizado no TS de rolhas de cortiça: A- entrada das rolhas; B - injeção do produto; C - saída das rolhas; D - tambor rotativo.

Na Tabela 2.4, encontram-se todas as etapas de um programa de aplicação de tratamento de superfície das rolhas de cortiça e respetivos tempo de duração.

Tabela 2.4 - Fases do tratamento de superfície e o respetivo tempo de duração em minutos.

Fase	Tempo (min)
Despoeiramento	3 / 2 *
Injeção 1º produto	-
Aquecimento a 60 °C *	13
Injeção do 2º produto *	-

Continuação

Rotação	3
Despoeiramento	10 / 7 *

*realizado em tratamentos onde são adicionados dois produtos.

Como mostra a *Tabela 2.4*, os tratamentos em que se aplica apenas um produto são realizados à temperatura ambiente e apresentam a fase de despoeiramento que consiste numa aspiração, de seguida a injeção do produto através de um pulso, posteriormente a rotação das rolhas juntamente com o tratamento e por fim, um novo despoeiramento para assegurar que as rolhas possuem a menor quantidade de pó possível junto à superfície devido à rotação e à colisão das mesmas.

Já os tratamentos em que se aplicam dois produtos (EP + OS) têm a necessidade de mais duas fases, um período de aquecimento até 60 °C, seguido da injeção do primeiro produto e a injeção do segundo produto após 13 minutos de aquecimento. Este aquecimento tem o objetivo de evaporar água presente na emulsão, daí ser efetuado acima do ponto de fusão da parafina e garantir um melhor espalhamento da mesma.

Contudo, todo o conhecimento acerca da quantidade, da seleção e das fases do tratamento de superfície em tambor industrial é essencialmente baseado em conhecimento empírico, uma vez que não se encontra disponível este suporte técnico científico, constituindo assim uma limitação à otimização dos parâmetros de processo como a temperatura, humidade, modo de injeção, tempo, carga, velocidade de rotação do tambor, produtos químicos, etc.

2.4 Métodos de controlo de qualidade de tratamento de superfície

Como já foi referido anteriormente no capítulo 2.1.8, existe um conjunto de ensaios que são realizados para o controlo de qualidade das rolhas e alguns deles estão relacionados com o tratamento de superfície, como é o caso da força de extração, capilaridade, capacidade de vedação, teor de tratamento e absorção em garrafa.

2.4.1 Controlo da distribuição de tratamento na superfície da rolha de cortiça

Uma forma de verificar se a rolha se encontra adequadamente tratada, consiste em analisar a distribuição do produto na superfície da rolha e durante alguns anos foram propostos os métodos anteriormente referidos, no capítulo 2.4, com esse intuito. No entanto, esses métodos apenas são capazes de verificar a existência de tratamento na superfície da rolha e não como se encontra distribuído o tratamento, não cumprindo assim o objetivo inicial.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo apresentam-se as matérias primas, os equipamentos, os métodos e os procedimentos necessários para a realização dos ensaios.

3.1 Matérias primas

Devido ao vasto leque de tipos de rolhas, lavações, calibres, classes e tratamentos de superfície, houve a necessidade de selecionar, para os dois estudos, dois tratamentos de superfície distintos e a partir daí, definiu-se um tipo de rolha, uma lavagem, um calibre e uma classe e um tipo de colmatagem, no caso de rolhas colmatadas, para cada tratamento selecionado.

Foram utilizadas rolhas aglomeradas, com um calibre de 44 x 24 mm, tratadas com ELS e também, rolhas naturais com um calibre de 45x24 mm e colmatadas com um calibre de 45 x 24 e 45 x 26 mm, ambas com TS de EP+OS, como se encontra representado na Figura 3.1, sendo estes os TS mais realizados.

No primeiro estudo foram usadas rolhas aglomeradas e colmatadas, enquanto que no segundo foram aglomeradas e naturais.

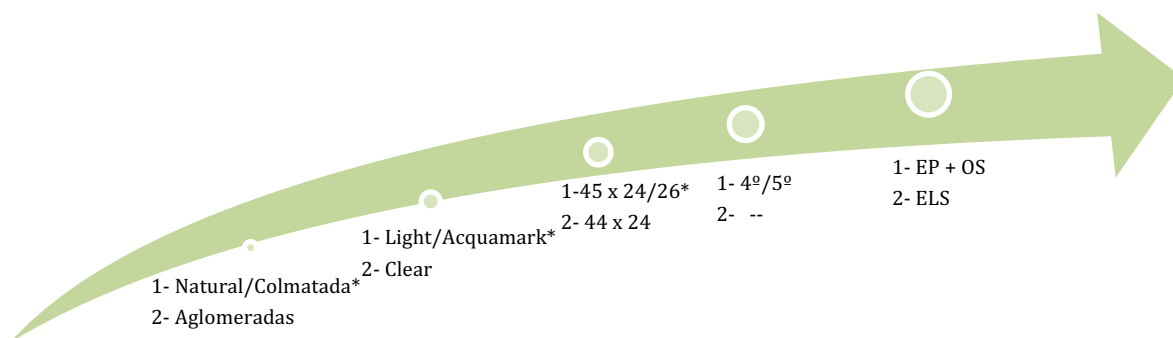


Figura 3.1 - Os tipos de rolhas, lavações, calibres e classes utilizadas para o tratamento com parafina + silicone (1) e silicone (2), respetivamente.

3.2 Equipamentos

Tambores industriais rotativos para TS de rolhas de cortiça

Este tipo de tratamento é realizado em tambores rotativos como mostra a Figura 2.15.

Existem no total 11 tambores industriais, divididos em 3 linhas, uma linha é composta por 3 e as restantes por 4, sendo que 2 dos tambores são de injeção manual e os restantes 9 de injeção automática. No caso dos tambores de injeção manual, o tratamento de superfície é aplicado nas rolhas através de uma seringa com o auxílio de um operador, nos tambores de

injeção automática, cada tambor tem incorporado um braço mecânico móvel com dispersores capazes de pulverizar o produto de tratamento de superfície.

Quanto à capacidade dos tambores, existem 4 dimensões distintas, apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Capacidade mínima e máxima relativas a rolhas de cortiça com dimensões standard (45 x 24 mm) para os diferentes tambores de TS.

Quantidade de tambores	Capacidade mínima (nº rolhas)	Capacidade máxima (nº rolhas)
1	500	6 400
2	3 200	12 800
6	6 400	22 400
2	16 000	32 000

A capacidade utilizada não pode ser inferior à capacidade mínima e nem superior a 80 % da sua capacidade máxima, de modo a não comprometer o tratamento das rolhas.

Aparelhos de medição de temperatura e de humidade relativa

Para medição das condições ambientais (temperatura e humidade relativa) na secção de TS, usou-se o aparelho de medição, representado na Figura 3.2. Para medição da temperatura e humidade relativa no interior do tambor, usou-se a sonda, apresentada na Figura 3.3.



Figura 3.2 - Aparelho de medição das condições ambientais.



Figura 3.3 - Sonda de medição de temperatura e humidade relativa

Na Figura 3.4 encontra-se um pulverizador de água, para realizar a humidificação do ar.



Figura 3.4 - Pulverizador de água. Legenda: a - depósito de água.

Rolhadora e Extralab

Na Figura 3.5, encontram-se os equipamentos que foram utilizados para medir as forças de extração: uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* e um dispositivo, o *Extralab* da *Egitron*, para determinar a força de extração no momento da retirada.



Figura 3.5 - Equipamentos utilizados nos ensaios de forças de extração: Rolhadora Epsilon R/S, da Bertolaso (A) e Extralab da Egitron (B). Legenda: a - pistão; b - câmara da maxila; c - suporte; d - cabeça de extração; e - suporte; f - saca-rolhas, g - comandos de controle.

3.3 Metodologias

3.3.1 Estudo da influência das variáveis ambientais temperatura e humidade relativa do ar nas forças de extração

Foram realizados ensaios em três máquinas de tratamento de injeção automática distintas da Amorim Distribuição, uma de maior capacidade (máquina nº 4) e duas de capacidade menor, entre 6400 e 22400, sendo uma máquina (nº 7) da linha 1 e outra da linha 2 (nº 9), de modo a avaliar a influência das variáveis ambientais (temperatura e humidade relativa do ar) na magnitude e na variabilidade das forças de extração.

Estes ensaios consistiram num controlo de processo, ou seja, à medida que os operários realizavam o TS aos lotes de produção selecionados, eram anotados os valores da temperatura e da humidade relativa ambiente inicial, através do aparelho de medição que se encontra a uma distância de aproximadamente de 3 m das máquinas de TS.

Após o término de cada ensaio de tratamento, foram recolhidas 6 rolhas e deixadas a estabilizar durante 24 h para posteriormente serem inseridas em garrafas, através da Rolhadora e desarolhadas ao fim de 1 h para quantificar a força requerida para a sua extração, utilizando o equipamento designado de Extralab.

3.3.2 Estudo da influência das variáveis operacionais nas forças de extração

Durante o período de estudo (Maio a Julho de 2019) verificou-se que as condições climatéricas foram pouco usuais, caracterizando-se por dias relativamente frescos e húmidos para a altura do ano em questão. Para cada máquina, as amplitudes térmicas registadas, foram inferiores ao que era desejado (21,1 - 22,5 °C para a máquina nº 7; 22,3 - 25,1 °C para a máquina nº4; 20,5 - 25,5 °C para a máquina 9) o mesmo se observando com os valores de humidade (52,7 - 68,0 % para a máquina nº 7; 39,4 - 51,7 % para a máquina nº 4; 40,1 - 71,2 % para a máquina 9). Estas baixas amplitudes observadas dificultaram o teste da hipótese em estudo de que as variáveis ambientais podem ter um impacto significativo na aplicação dos TS e consequentemente na variabilidade das forças de extração.

Uma outra abordagem para testar essa hipótese consistiu em manipular as variáveis do processo (temperatura, humidade relativa e modo de injeção) e estudar a sua correlação com as forças de extração. Devido à existência destas três variáveis, este estudo foi realizado com recurso a um método de otimização, o desenho experimental fatorial, que permite variar simultaneamente estas variáveis, minimizar o número de ensaios requeridos e posteriormente verificar a correlação.

3.3.2.1 Ensaios preliminares de TS

Antes de proceder à execução dos ensaios do desenho fatorial 2^n , foi necessário realizar dois ensaios preliminares para cada tipo de rolhas, a fim de verificar em que momento se deveria introduzir humidade no tambor, se antes ou depois da injeção do produto de tratamento (elastómero no caso das rolhas aglomeradas e do óleo de silicone nas naturais). Estes dois ensaios visaram por um lado avaliar a interação dos dois produtos com a superfície da rolha húmida (caso em que a humidificação ocorre antes da aplicação do tratamento), e por outro avaliar a própria reticulação do elastómero e o espalhamento do óleo de silicone com o ambiente mais húmido (caso em que a humidificação ocorre depois da aplicação do tratamento).

Depois de efetuados os ensaios preliminares e medidas as forças de extração, verificou-se que a humificação deveria ser realizada antes da aplicação do elastómero no caso de rolhas aglomeradas, e depois da aplicação da EP+OS no caso das rolhas naturais. Deste modo procedeu-se à realização dos ensaios do desenho fatorial para cada tipo de rolhas.

3.3.2.2 Método de otimização – desenho fatorial 2^n

Um dos objetivos deste trabalho também consistiu em introduzir na empresa novas metodologias de otimização, uma vez que, geralmente os processos de otimização consistem em fazer variar uma variável de cada vez, o que requer mais ensaios e não gera conhecimento sobre as interações entre variáveis.

O método selecionado baseia-se num algoritmo em que se variam n variáveis simultaneamente, designado de desenho fatorial do tipo 2^n , onde o n representa o número de variáveis estudadas e o 2 os níveis (um baixo e um alto) que estas podem assumir. Isto significa que foram realizados ensaios a 2 níveis para 3 variáveis, originando um total de 8 ensaios para cada caso de estudo.[34]

Depois de escolhidos o tipo de rolhas (aglomeradas e naturais) e o respetivo produto de tratamento (ELS e EP+OS), foram também escolhidos os níveis para cada variável, apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Níveis selecionados para cada variável.

Tipo de rolha	TS	Temperatura	Humidade relativa	Modo de Injeção
Aglomerada 44 x 24	ELS	Ambiente	Ambiente - sem humificação	1 pulso
Natural 45 x 24	EP+OS	45 °C	Com humificação - Pulverização de 200 mL água	2 pulsos

Os níveis testados para a temperatura, foram: i) a temperatura ambiente, sendo esta a de referência, ou seja, a atualmente utilizada nos TS e ii) a 45 °C após aplicação do ELS e do OS para as rolhas aglomeradas e naturais, respetivamente, de forma a verificar se uma temperatura superior à ambiente possui qualquer contribuição no tempo de cura/reticulação do elastómero e no espalhamento do óleo.

No caso da humidade, um nível sem imposição de humidade, como os TS realizados na atualidade e outro com humidificação, em que foram pulverizados 200 mL de água antes de aplicar o elastómero nas rolhas aglomeradas e depois do óleo nas naturais.

Por fim, quanto ao modo de injeção, um nível onde o produto de tratamento foi aplicado através de 1 pulso e outro por intermédio de 2 pulsos, sendo que nos 2 pulsos a quantidade de produto injetado em cada pulso é 50 % da quantidade de tratamento dos ensaios de 1 pulso e com um intervalo de tempo de 1 ou 2 minutos entre pulsos dependendo do caso de estudo.

Os ensaios para este estudo, foram realizados na máquina 2, de menor capacidade, em que o produto é injetado de forma manual e usadas 2000 rolhas por ensaio. Foi colocada uma sonda no interior da máquina, juntamente com rolhas, capaz de efetuar a leitura da temperatura e da humidade relativa no seu interior ao longo do tratamento.

3.3.2.3 Desenho fatorial de rolhas aglomeradas + ELS, $\Delta t = 1$ min

Na Tabela 3.3 está representada uma matriz das condições de operação correspondentes aos 8 ensaios de rolhas aglomeradas tratadas com ELS, sendo que nos ensaios em que são realizados 2 pulsos, existe um intervalo de tempo de 1 minuto entre cada pulso.

Tabela 3.3 - Condições de realização dos 8 ensaios de TS com ELS.

Ensaio	T (°C)	Água (mL)	Pulsos de injeção
1	amb	-	1
2	amb	-	2
3	amb	200	1
4	amb	200	2
5	45	-	1
6	45	-	2
7	45	200	1
8	45	200	2

Na Figura 3.6, é possível observar um exemplo do processo de TS com aplicação do ELS em rolhas aglomeradas, onde se encontram presentes todas as etapas, incluindo todas as variáveis em simultâneo, correspondente ao ensaio 8.

Dependendo do ensaio, pode estar presente ou não, a etapa de humidificação, de aquecimento até 45 °C e do 2º pulso de injeção, daí estas etapas se encontrarem de cor distinta às restantes, sendo estas facultativas, ou seja, as que variam ao longo dos ensaios.

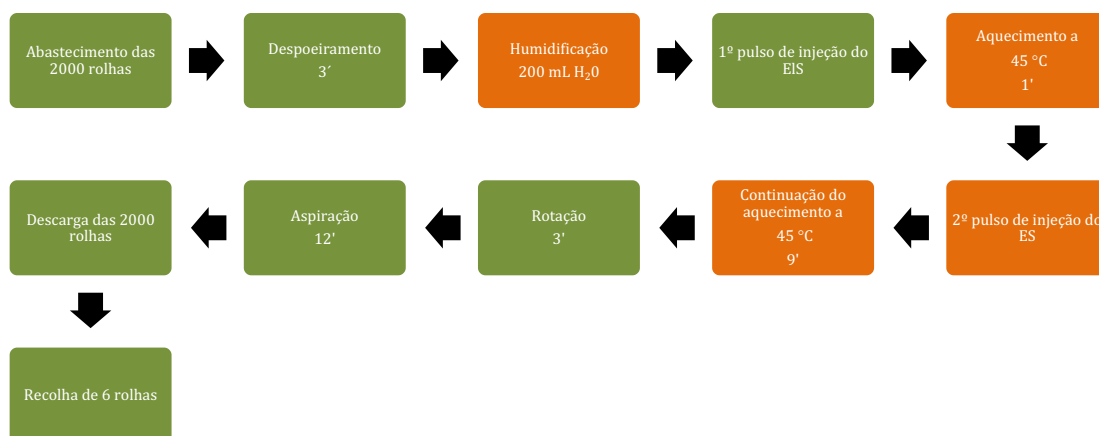


Figura 3.6 - Exemplo de um processo de TS com ELS.

3.3.2.4 Desenho fatorial de rolhas naturais + EP+OS, $\Delta t = 1$ min

A matriz utilizada para as rolhas naturais, com EP+OS como TS, foi idêntica à que se encontra na Tabela 3.3.

Na Figura 3.7, mostra o processo completo de um ensaio de TS com EP+OS em rolhas naturais, no qual estão presentes todas as variáveis a estudar, um aquecimento a 45 °C, a humidificação e injeção repartida por dois pulsos. Por este motivo, estas etapas apresentam uma coloração alaranjada, pois são facultativas, visto que variam ao longo dos ensaios. Este ensaio coincide com o assinalado como 8 (na Tabela 3.3).

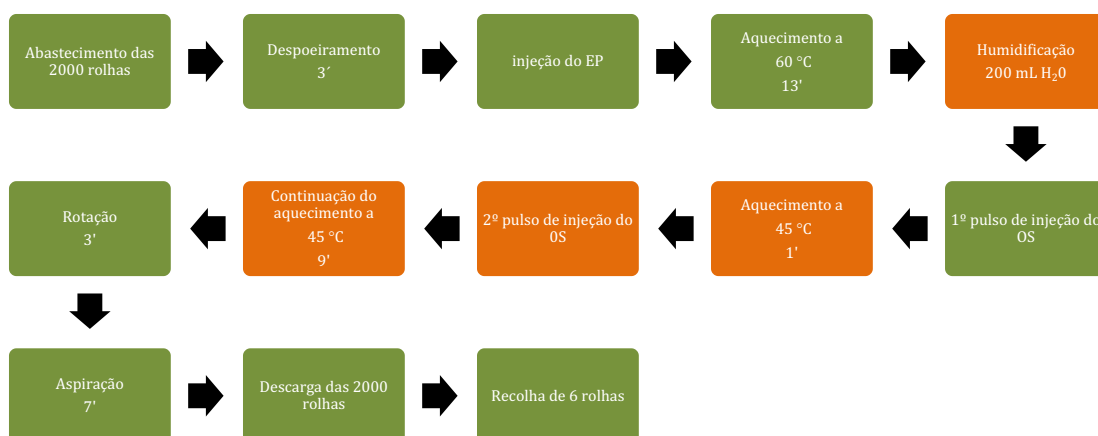


Figura 3.7 - Exemplo de um processo de TS com EP+OS.

3.4 Métodos de ensaio em laboratório

3.4.1 Métodos de controlo de qualidade de TS

Existe um conjunto de métodos de ensaio de controlo de qualidade para os produtos acabados e relacionados com o TS como já foi mencionado no capítulo 2.4, sendo um desses métodos bastante utilizado neste trabalho, nomeadamente o das forças de extração. Todos os ensaios relacionados com as forças de extração, foram realizados no laboratório de qualidade da Amorim Distribuição através dos equipamentos da Figura 3.5, a rolhadora para inserir a rolha na garrafa e o Extralab para medir força necessária para retirar a rolha da garrafa.

Forças de extração (FE)

O método de medição de forças de extração consiste em medir a força necessária para se conseguir extrair a rolha da garrafa.

De acordo com a *ISO 9727-5*, as rolhas depois de tratadas necessitam de um período de estabilização do TS de 24 h, de seguida é realizado o engarrafamento e após 1h é efetuada a medição da força de extração. Os valores aceitáveis estão compreendidos entre 30 ± 15 daN.

O tratamento aplicado às rolhas está diretamente relacionado com a força requerida para a sua extração. Quanto maior for o valor da força, significa que a rolha possui menos tratamento. Caso contrário, quanto mais baixa, mais tratamento foi imposto na rolha, isto quer dizer que se a força exercida for maior do que o pretendido, terá de se aplicar mais tratamento na rolha para facilitar a extração da mesma.

No final de cada ensaio foram recolhidas amostras de 6 rolhas para medição das forças de extração.

4 Resultados e Discussão

Como mencionado anteriormente, neste trabalho foram realizados dois estudos: i) um estudo sobre a influência das variáveis ambientais (temperatura e humidade relativa do ar) nas forças de extração; ii) outro estudo sobre a influência das variáveis operacionais (temperatura, humidade relativa do ar e modo de injeção) nas forças de extração. Por este motivo, este capítulo apresenta-se dividido em dois subcapítulos correspondentes aos dois estudos realizados.

4.1 Estudo da influência das variáveis ambientais temperatura e humidade relativa do ar nas forças de extração

4.1.1 Rolhas aglomeradas (Máquinas nº 4 e 7)

As médias das forças de extração, em daN, medidas para amostras de 6 rolhas aglomeradas, tratadas com ELS nas máquinas nº 4 e 7 em tamboradas realizadas em dias com diferentes temperaturas, em °C e humidades ambientais relativas, em %, estão representadas na Figura 4.1 (Anexo B).

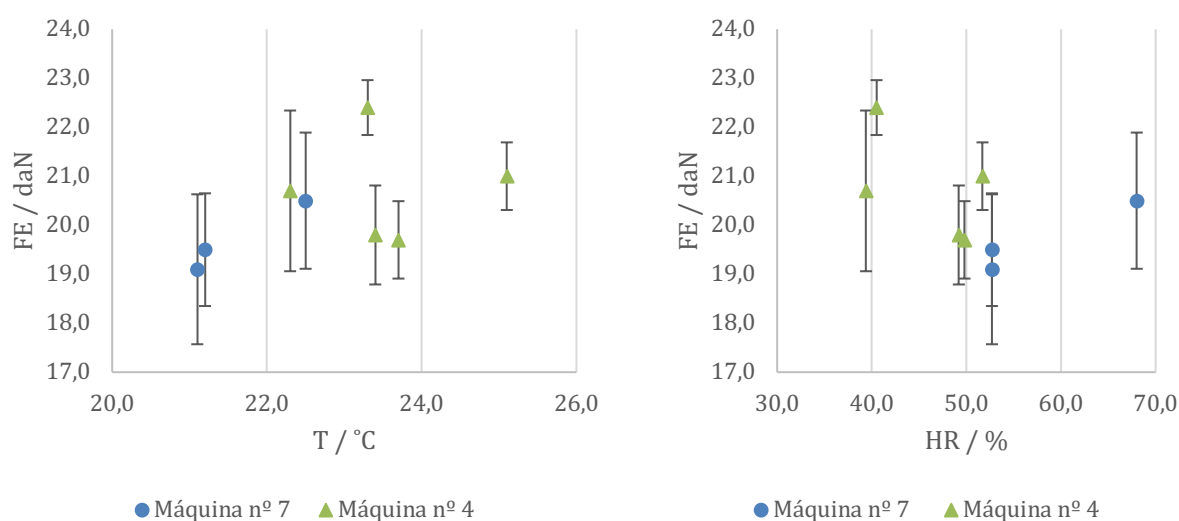


Figura 4.1 - Médias das forças de extração de rolhas aglomeradas (clear, 44 x 24 e TS com ELS) em função da temperatura ambiente, (esquerda) e humidade relativa ambiente (direita) das máquinas nº 4 e 7.

De acordo com a Figura 4.1, não é evidente que exista uma relação direta entre a temperatura e humidade ambientes e as forças de extração, com a exceção do gráfico da esquerda relativo à máquina nº 7, onde relaciona a temperatura ambiente com as forças de extração de rolhas aglomeradas em que pode apresentar uma tendência. À medida que a temperatura aumenta, as forças de extração tendem a aumentar. No entanto, a amplitude da

temperatura ambiente e da humidade relativa ambiente registadas durante o período em estudo foi reduzida (21,1 - 22,5 °C, 52,7 - 68,0 % para a máquina nº 7 e 22,3 - 25,1 °C, 39,4 - 51,7 % para a máquina nº 4), devido a condições climatéricas pouco usuais, sendo uma limitação ao estudo.

Das figuras anteriores também se pode verificar que as forças extração relativas à máquina 4 são superiores às da máquina nº 7, e que de uma forma geral, encontram-se dentro dos limites pretendidos (30 ± 15 daN).

4.1.2 Rolhas colmatadas e aglomeradas (Máquina nº 9)

Partindo da mesma metodologia utilizada para as máquinas nº 4 e 7, após a aquisição dos resultados foram construídos gráficos (Figura 4.2, Figura 4.3 e Figura 4.4), onde se mostra a média das forças de extração (daN) obtidas de 6 rolhas, em função da temperatura (°C) e humidade relativa (%), registadas no ambiente e no interior do tambor, no início de cada TS.

Tendo em conta que nesta máquina foram estudadas rolhas colmatadas com um calibre de 45 x 24 (Figura 4.2), 45 x 26 (Figura 4.3) e rolhas aglomeradas (Figura 4.4), (Anexo B)

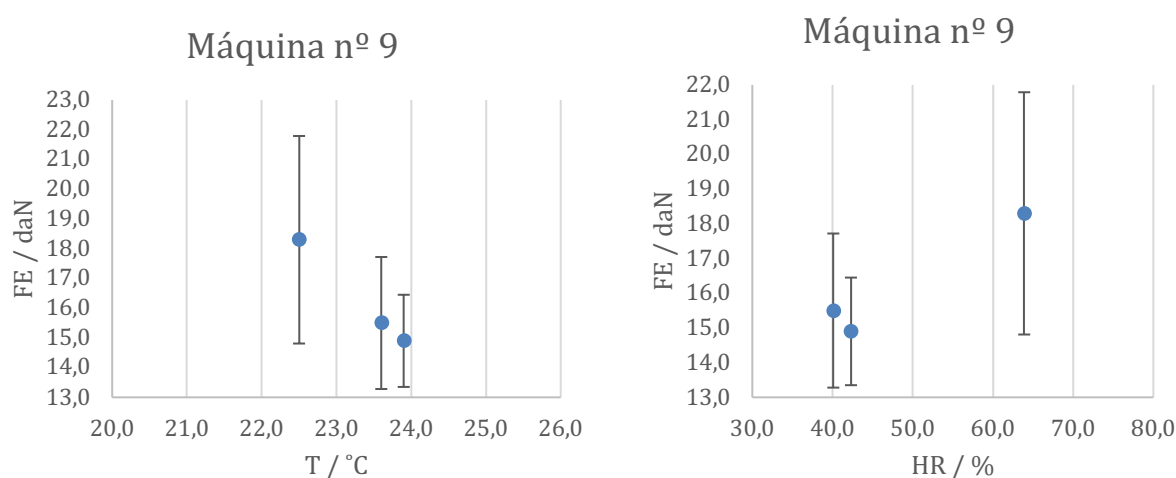


Figura 4.2 - Médias das forças de extração de rolhas colmatadas (light, 45 x 24 e TS com EP + OS) em função da temperatura ambiente (esquerda) e humidade relativa ambiente (direita) da máquina nº 9.

Da análise das Figura 4.2, parece existir uma relação entre a temperatura ambiente e as forças de extração, no entanto, com a humidade não parece existir qualquer relação. A diminuição da temperatura parece resultar num aumento das forças de extração, por outro lado, as forças de extração oscilaram ligeiramente com o aumento da humidade relativa.

Contudo, este número de ensaios é reduzido para se poder comprovar esta relação e se obterem conclusões mais definitivas.

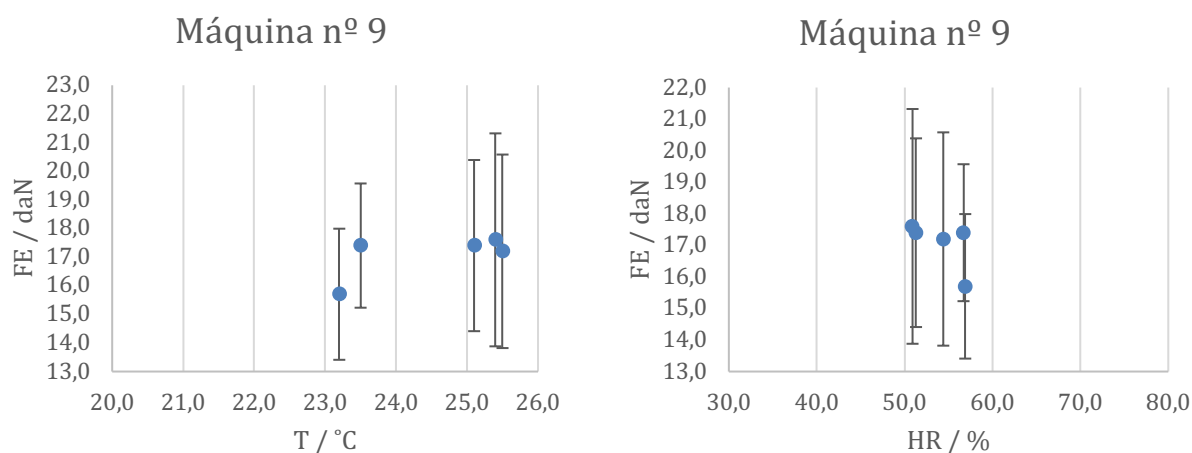


Figura 4.3 - Médias das forças de extração de rolhas colmatadas (light, 45 x 26 e TS com EP + OS) em função da temperatura ambiente (esquerda) e humidade relativa ambiente (direita) da máquina nº 9.

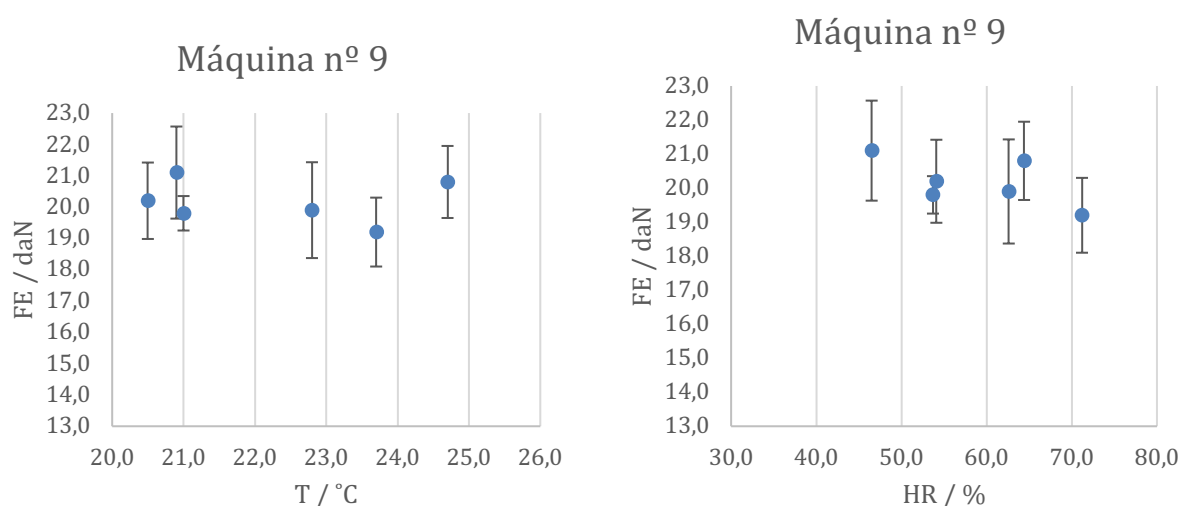


Figura 4.4 - Médias das forças de extração (daN) de rolhas aglomeradas (clear, 44 x 24 e TS com ELS) em função da temperatura ambiente (esquerda) e da humidade relativa ambiente (direita) da máquina nº 9.

Através da Figura 4.3 e Figura 4.4, conclui-se que, de uma forma geral, não existe qualquer relação quer entre a temperatura ambiente e as forças de extração, quer com a humidade relativa ambiente e as forças de extração, com a exceção da Figura 4.4 (gráfico da direita), onde relaciona a humidade relativa com as forças de extração de rolhas aglomeradas em que pode apresentar uma ligeira tendência. À medida que a humidade relativa aumenta, as forças de extração tendem a diminuir, contudo, para se comprovar seria necessário a realização de mais ensaios com uma gama de temperatura e humidade relativa superior.

Estes ensaios não são suficientes para se poder comprovar qualquer relação. De forma a aumentar o rigor destas conclusões, seria necessário não só uma quantidade superior de ensaios, e uma amostragem mais alargada, mas também maiores amplitudes de temperatura e humidade, que não ocorreram durante o período de estudo, uma vez que não se registaram temperaturas típicas de verão.

4.2 Estudo da influência das variáveis operacionais nas forças de extração

Foi realizado um outro conjunto de experiências baseadas num desenho experimental fatorial 2^3 com o intuito de verificar a influência das variáveis operacionais (temperatura, humidade relativa do ar e modo de injeção) na magnitude e na variabilidade das forças de extração e se possível, avaliar se há interações entre essas variáveis.

4.2.1 Desenho fatorial 2^3 , rolhas aglomeradas, ELS, Δt pulsos = 1 min

As médias e os desvios-padrão das forças de extração resultantes dos ensaios 1-8 do desenho experimental com rolhas aglomeradas tratadas com ELS estão representadas na Figura 4.5 (Anexo B). As etapas de aquecimento e adição de humidade foram efetuadas, a primeira após e a segunda antes da aplicação de ELS. Os ensaios em que a injeção de tratamento foi realizada em 2 pulsos possui um intervalo de tempo de 1 minuto entre eles.

O ensaio representado como 1, a verde, refere-se ao ensaio de referência com as condições operacionais atualmente usadas na Amorim Distribuição para a aplicação de TS com ELS.

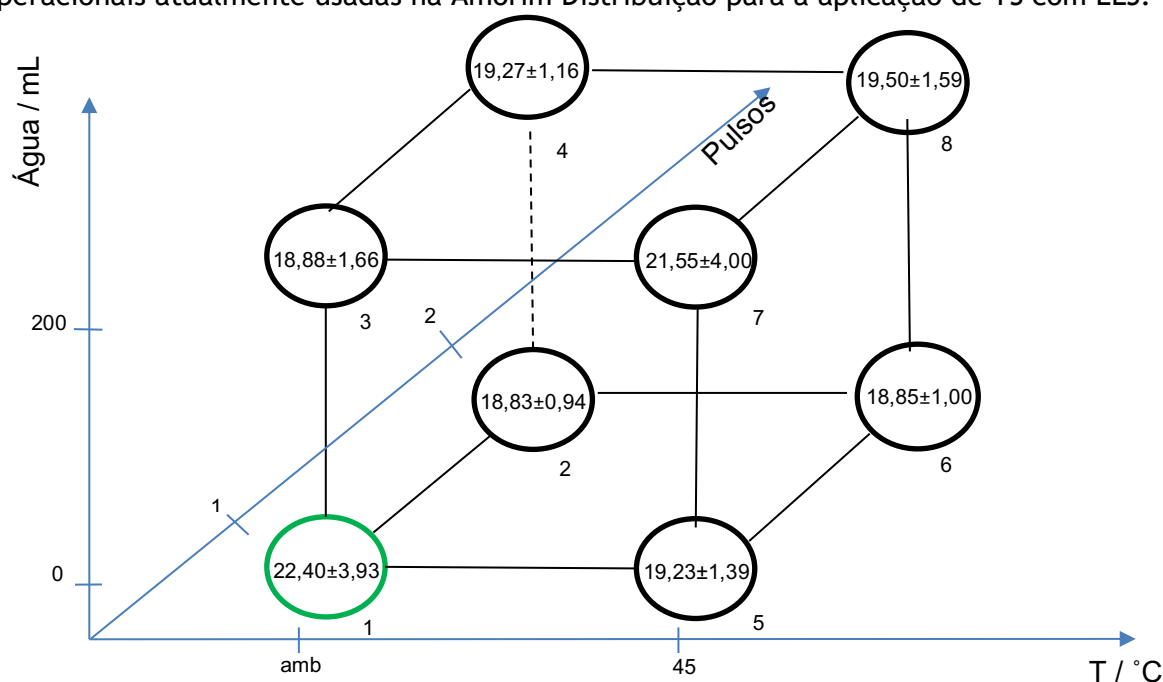


Figura 4.5 - Médias das forças de extração (daN) e os respectivos desvios padrão relativos aos 8 ensaios do desenho 2^3 aplicado em rolhas aglomeradas tratadas com ELS.

Através da observação da Figura 4.5 é possível verificar que os ensaios em que são realizados 2 pulsos de injeção (ensaios 2, 4, 6 e 8), apresentam médias e desvios padrão das forças de extração inferiores às registadas nos ensaios apenas com 1 pulso de injeção (ensaios 1, 3, 5 e 7), o que permite confirmar que a aplicação do TS por 2 pulsos diminui a variabilidade das forças de extração e a própria força necessária para retirar a rolha da garrafa.

Comparando os ensaios onde é aplicada humidade (ensaios 3, 4, 7 e 8) e aqueles que não ocorre humedificação (ensaios 1, 2, 5 e 6), verifica-se um aumento das forças de extração e dos desvios padrão, com exceção do ensaio 3, permitindo assim afirmar que a aplicação de humidade antes da aplicação do ELS aumenta a variabilidade das forças, sendo desfavorável ao processo de TS.

Quanto à temperatura, não é claro que haja qualquer tendência das médias e dos desvios padrão das forças de extração entre os ensaios realizados à temperatura ambiente (1, 2, 3 e 4) e os ensaios a 45 °C.

De uma forma geral, os ensaios que resultaram em forças de extração mais baixas (18,83 e 18,85) e menores desvios padrão (0,94 e 1,00) foram os ensaios 2 e 6, respetivamente. Por uma questão de poupança de energia, uma vez que no ensaio 6 há uma etapa de aquecimento, conclui-se que as melhores condições para efetuar o TS em rolhas aglomeradas corresponderam ao ensaio 2: temperatura ambiente, sem humedificação, com injeção do tratamento através de 2 pulsos.

Conclui-se que através da realização dos 2 pulsos, o espalhamento do produto sobre as rolhas, possui uma maior homogeneidade.

Do tratamento de resultados obtidos do desenho fatorial 2^3 para rolhas aglomeradas obteve-se uma expressão analítica, Equação 1, que mostra a contribuição das variáveis em estudo e das suas interações nas forças de extração (ver cálculos em Anexo B).

$$FE_{\text{aglom}} = 19,81 - 0,03 T + 0,01 HR - 0,70 P + 0,76 T \cdot HR + 0,09 T \cdot P + 0,29 HR \cdot P - 0,70 T \cdot HR \cdot P$$

Equação 1

Da Equação 1 é possível inferir que as maiores contribuições a favor da diminuição das forças de extração provêm das variáveis injeção (coeficiente $P = - 0,70$) e temperatura (coeficiente $T = - 0,03$). Por outro lado, os termos que mais contribuem para aumentar as forças de extração parecem ser a interação temperatura e humidade (coeficiente $T \cdot HR = + 0,76$) e a interação entre temperatura e pulso (coeficiente $HR \cdot P = + 0,29$).

4.2.2 Desenho fatorial 2^3 , rochas aglomeradas, ELS, Δt pulsos = 2 min

Os resultados obtidos nos ensaios anteriores motivaram a continuação desta metodologia e a otimização do intervalo de tempo entre pulsos de injeção de tratamento. Para isso, foram repetidos os ensaios em que o tratamento é aplicado em 2 pulsos (2, 4, 6 e 8), mas com um tempo de intervalo entre pulsos de 2 minutos, mantendo-se os restantes ensaios (1, 3, 5 e 7) iguais. Os resultados obtidos foram representados de forma visual na Figura 4.6 (Anexo B).

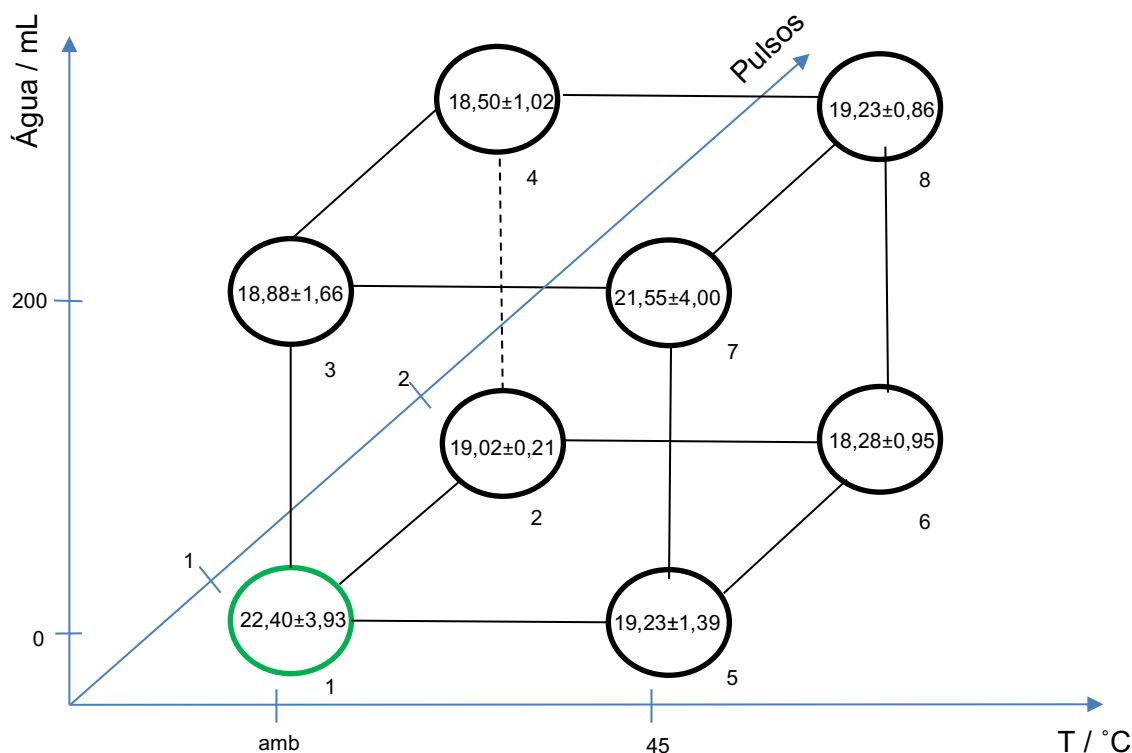


Figura 4.6 - Médias das forças de extração (daN) e os respectivos desvios padrão relativos aos 8 ensaios do desenho 2^3 aplicado em rochas aglomeradas tratadas com ELS.

Da análise da Figura 4.6, verifica-se mais uma vez que os ensaios realizados com injeção do ELS repartida por 2 pulsos separados por 2 minutos (ensaios 2, 4, 6 e 8), apresentam forças de extração e desvios padrão inferiores àqueles em que o ELS é aplicado em um único pulso (ensaios 1, 3, 5 e 7).

Comparando os 4 ensaios (2, 4, 6 e 8) das Figura 4.5 e Figura 4.6, é possível verificar que o aumento do intervalo de tempo entre 2 pulsos de injeção de 1 para 2 minutos é em geral acompanhado de uma redução tanto das forças de extração como dos desvios padrão.

A generalização para chão de fábrica de programas de aplicação de tratamento com 2 pulsos de injeção com um intervalo de 2 minutos abre assim a possibilidade de reduzir o consumo de produto de tratamento, uma vez que, desta forma as forças de extração tendem a diminuir e ao mesmo tempo aumenta a homogeneidade da sua distribuição.

Do tratamento de resultados obtidos do desenho fatorial 2^3 para rolhas aglomeradas, agora com intervalo de tempo entre pulsos de 2 minutos, também se obteve uma expressão analítica, Equação 2, que mostra a contribuição das variáveis em estudo e das suas interações nas forças de extração (ver cálculos em Anexo B).

$$FE_{\text{aglom}} = 19,64 - 0,06 T - 0,10 HR - 0,88 P + 0,91 T \cdot HR + 0,06 T \cdot P + 0,20 HR \cdot P - 0,55 T \cdot HR \cdot P$$

Equação 2

Da Equação 2, é possível deduzir que as maiores contribuições a favor da diminuição das forças de extração provêm mais uma vez das variáveis injeção (coeficiente $P = -0,88$) e temperatura (coeficiente $HR = -0,10$). Por outro lado, os termos que mais contribuem para aumentar as forças de extração voltam a ser a interação temperatura e pulso (coeficiente $T \cdot HR = +0,91$), a que acresce o efeito da interação entre a humidade e pulso (coeficiente $HR \cdot P = +0,20$).

Os resultados obtidos com 2 pulsos motivaram a realização de ensaios numa máquina com maior capacidade de carga e de injeção automática para verificar se as tendências observadas se mantêm. Foram realizados 2 ensaios, cada um com 10000 rolhas aglomeradas, em que o ensaio 1 corresponde ao programa de referência ($T = \text{ambiente}$, sem humidificação e 1 pulso de injeção) e no ensaio 2 se utilizou o novo programa ($T = \text{ambiente}$, sem humidificação e 2 pulsos de injeção com um intervalo de tempo entre pulsos de 2 minutos).

Na Figura 4.7, estão representados os valores médios das forças de extração, para cada um dos ensaios e os respetivos desvios padrão.

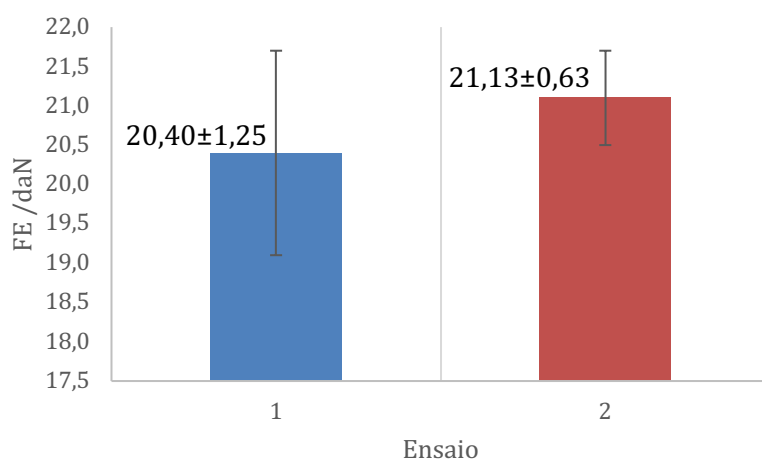


Figura 4.7 - Médias das forças de extração, em daN e o respetivo desvio padrão para cada ensaio.

De acordo com Figura 4.7, verifica-se que do ensaio de referência (1) resultam menores forças de extração mas uma variabilidade significativamente maior ($20,40 \text{ daN} \pm 1,25$) do que

no ensaio 2 ($21,13 \pm 0,63$ daN). Seria necessário repetir este tipo de ensaios mais vezes para se poder extrair conclusões mais sólidas.

4.2.3 Desenho fatorial 2^3 , rochas naturais, EP+OS, $\Delta t = 1$ min

Aplicou-se a mesma metodologia baseada num desenho fatorial 2^3 para otimizar a aplicação do tratamento de superfície, mas desta vez a rochas naturais e com um tratamento que consiste na aplicação combinada de dois produtos, primeiro EP e depois OS. As etapas de aquecimento e adição de humidade foram efetuadas posteriormente à aplicação de OS. Os ensaios em que a injeção de tratamento foi feita em 2 pulsos com um intervalo de 1 minuto entre eles também incidiram na etapa de aplicação de OS.

As médias e os desvios-padrão das forças de extração resultantes dos ensaios 1-8 do desenho experimental 2^3 com rochas naturais tratadas com EP+OS estão representadas na Figura 4.8 (Anexo B). O ensaio representado como 1, a verde, refere-se ao ensaio de referência, isto é, às condições operacionais atualmente usadas na Amorim Distribuição para a aplicação de tratamento de superfície EP+OS.

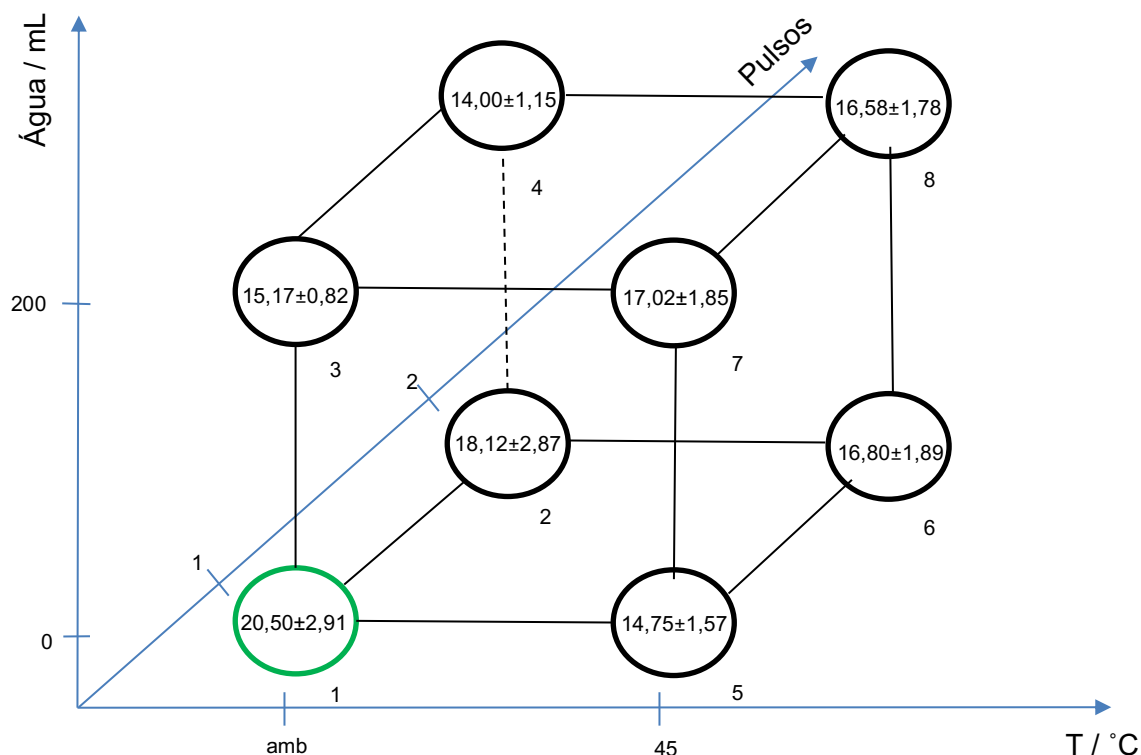


Figura 4.8 - Médias das forças de extração (daN) e os respectivos desvios padrão relativos aos 8 ensaios do desenho fatorial 2^3 aplicado a rochas naturais tratadas com EP+OS.

Da Figura 4.8 é possível verificar que todos os ensaios resultaram em forças de extração e/ou desvios padrão inferiores às do ensaio que corresponde à aplicação dos parâmetros de tratamento que estão a ser usados em rotina na produção.

A direção em que a redução das forças de extração e dos desvios padrão foi mais notável correspondeu à introdução da variável humidificação, com destaque para a otimização conseguida entre os ensaios 1,2 e 3,4, respetivamente. A etapa de humidificação introduzida depois da aplicação de OS parece assim contribuir para melhorar o espalhamento deste tratamento em rolhas naturais.

Também foram significativas as reduções das forças de extração e desvios registados entre os ensaios 1,2 e 5,6, respetivamente, conseguidos com o aumento da variável temperatura (ambiente para 45 °C) e sem adição de humidade.

De referir que em relação ao modo de aplicação do tratamento OS, observou-se que a variabilidade das forças de extração se manteve ou mesmo aumentou, mas que em geral houve uma redução das forças de extração, exceto entre os ensaios 5 e 6. Isto significa que nestas condições a aplicação de 2 pulsos parece ser desfavorável ao processo de TS.

Tendo em conta os 8 ensaios para as rolhas naturais, é possível concluir que o ensaio 3, no qual é realizado à temperatura ambiente e imposta humidade, 200 mL de água, após 1 pulso de injeção do OS, é o que exhibe menor variabilidade nas forças de extração, 0,82. Sendo estas as condições mais benéficas ao TS.

Do tratamento dos resultados obtidos do desenho fatorial 2^3 para rolhas naturais tratadas com EP + OS obteve-se a Equação 3, que mostra a contribuição das variáveis em estudo e das suas interações nas forças de extração (ver cálculos em Anexo B).

$$FE_{nat} = 16,87 - 0,58 T - 1,18 HR - 0,49 P + 1,69 T \cdot HR + 0,90 T \cdot P + 0,09 HR \cdot P - 0,71 T \cdot HR \cdot P$$

Equação 3

Da Equação 3 é possível inferir que as maiores contribuições a favor da diminuição das forças de extração provêm das variáveis Temperatura (coeficiente $T = - 0,58$) e Humidade (coeficiente $HR = - 1,18$). Notavelmente, a forma do Pulso (coeficiente $P = - 0,49$) parece ser a variável com menor contribuição aqui para a diminuição das forças de extração, ao contrário do que foi observado nos casos anteriores. Curiosamente, as interações que têm em comum a variável Humidade relativa também parecem contribuir para aumentar as forças (coeficiente $T \cdot HR = + 1,69$; coeficiente $HR \cdot P = + 0,09$), ao contrário da interação Temperatura, Humidade e Pulso (coeficiente $T \cdot HR \cdot P = - 0,71$).

Com o culminar dos Resultados e Discussão, é o momento de fazer uma análise crítica e comparativa às expressões analíticas obtidas para os diferentes ensaios do desenho fatorial. Assim sendo, apresentam-se, de seguida, as 3 expressões.

$$(Eq. 1) FE_{aglom} = 19,8 - 0,03 T + 0,01 HR - 0,70 P + 0,76 T \cdot HR + 0,09 T \cdot P + 0,29 HR \cdot P - 0,70 T \cdot HR \cdot P$$

$$(Eq. 2) FE_{aglom} = 19,64 - 0,06 T - 0,10 HR - 0,88 P + 0,91 T \cdot HR + 0,061 T \cdot P + 0,20 HR \cdot P - 0,55 T \cdot HR \cdot P$$

$$(Eq. 3) FE_{nat} = 16,87 - 0,58 T - 1,18 HR - 0,49 P + 1,69 T \cdot HR + 0,90 T \cdot P + 0,09 HR \cdot P - 0,71 T \cdot HR \cdot P$$

A partir das equações anteriores, é possível verificar que todas as variáveis e as suas interações contribuem, de alguma forma, para as forças de extração, à exceção da Temperatura, na Equação 1.

Como referido anteriormente, para as rolhas aglomeradas, a variável dos pulsos de injeção é a que possui maior influência nas forças de extração, o que poderá demonstrar que o ELS reage quase imediatamente assim que entra em contacto com as rolhas não havendo o tempo necessário para se conseguir espalhar de forma mais uniforme sobre a rolha. Quanto às rolhas naturais, a imposição de humidade parece favorecer maioritariamente na diminuição das forças, ou seja, o óleo de silicone distribui-se mais uniformemente na presença de humidade.

Em relação às interações, independentemente do tipo de rolhas, a interação temperatura e humidade, ou a interação entre as três variáveis são as que apresentam maiores coeficientes, isto pode ser devido à relação existente entre a temperatura e a humidade relativa. Quanto maior a temperatura menor será a humidade a relativa, uma vez que, ao aumentar a temperatura a razão entre quantidade de vapor de água existente no ar e a quantidade de vapor de água que poderia existir caso o ar estivesse saturado diminui, ou seja, o aumento da temperatura faz aumentar a pressão de vapor de água saturado e sendo a humidade relativa a razão entre pressão de vapor de água no ar e a pressão de vapor de água saturado, a humidade relativa torna-se menor.

5 Conclusões

O principal objetivo do estágio consistiu no estudo e na otimização de tratamentos de superfície em rolhas de cortiça, devido à existência de lacunas no conhecimento do impacto das variáveis do processo na performance do produto e na qualidade do tratamento de superfície. Como objetivo secundário, pretendeu-se selecionar um método de otimização capaz de se fazer variar mais do que uma variável em simultâneo. Para isso foram realizados dois estudos.

O primeiro estudo consistiu na verificação da influência das variáveis ambientais, temperatura e humidade relativa do ar ambientes, nas forças de extração e o segundo estudo consistiu em analisar como é que as forças de extração são influenciadas pela variação das variáveis do processo, temperatura, humidade relativa do ar e o modo de injeção do produto de tratamento de superfície, utilizando para isso um método de otimização, o desenho experimental fatorial 2^3 .

Através do primeiro estudo realizado, é possível concluir que não existe qualquer relação entre a temperatura ambiente e a humidade relativa do ar ambiente com as forças de extração, no entanto, eram necessárias maiores amplitudes de temperatura para comprovar esta relação.

Em relação ao segundo estudo, pode-se concluir que as variáveis do processo estudadas, temperatura, humidade relativa do ar e modo de injeção do produto têm influência nas forças de extração e consequentemente, na qualidade das rolhas de cortiça.

A variável referente ao modo de injeção, em rolhas aglomeradas, é a que apresenta uma maior contribuição nas forças de extração, enquanto que em rolhas naturais, é a variável relativa à humidade relativa do ar que maior influência possui nas forças de extração.

De uma forma geral, para rolhas aglomeradas, conclui-se que a injeção do elastómero de silicone através da realização dos 2 pulsos, com um intervalo de tempo de 1 ou 2 minutos entre pulsos e independentemente da temperatura e da humidade relativa do ar, diminui a força necessária para retirar a rolha da garrafa e diminui a variabilidade das forças de extração. Estes resultados sugerem que nestas condições o espalhamento do produto de tratamento sobre a rolha possui uma maior homogeneidade, abrindo assim a possibilidade de reduzir o consumo de produto utilizado por rolha.

A generalização em chão de fábrica de programas de aplicação de tratamento de superfície com 2 pulsos de injeção com um intervalo de 2 minutos, aumenta a homogeneidade da sua distribuição, uma vez que desta forma, os desvios padrão são inferiores aos programas praticados atualmente.

Para o caso das rolhas naturais, a influência das variáveis não foi tão evidente, no entanto, permite concluir que a humidificação do ar após a aplicação do óleo de silicone é a variável que mais contribui para a diminuição das forças de extração e da sua própria variabilidade, dando origem a tratamentos de superfície mais homogêneos.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal desta dissertação consistiu em aumentar o conhecimento do processo de tratamento de superfície em rolhas de cortiça e estudar o efeito das variáveis críticas (temperatura, humidade relativa e modo de injeção) nas forças de extração, de forma a diminuir a sua variabilidade e heterogeneidade na distribuição do tratamento.

Como objetivo secundário pretendeu-se introduzir na empresa de um método de otimização capaz de fazer variar simultaneamente mais do que uma variável, objetivo este que também foi alcançado.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Durante os 5 meses de estágio foram realizados outros trabalhos no âmbito de tratamentos de superfície. Juntamente com a colega Ana Rebelo, estudante da Universidade de Aveiro, foi-nos proposto a validação de um protótipo de tratamento de superfície rolha a rolha. Foram testados vários fatores, desde a cadência do protótipo, sem e com tratamento, a aplicação de dois tipos de tratamento no respetivo tipo de rolhas e avaliação das forças de extração, as condições ambientais mais favoráveis à aplicação do produto, uma vez que, o elastómero de silicone reticula nas condições ambientais. Depois de realizados estes testes, foram sugeridas e realizadas algumas alterações ao protótipo.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Foram encontradas algumas limitações experimentais no decorrer do estágio, nomeadamente:

- i) a sonda para medição de temperatura e humidade relativa no interior no tambor avariou o que gerou um atraso nos estudos devido ao elevado tempo de espera (4 semanas) por uma nova;
- ii) os ensaios relativos ao segundo estudo, só puderam ser efetuados depois do horário de trabalho dos colaboradores ou então, quando a máquina 2 de tratamento de superfície, se encontrasse disponível por falta de encomendas.

Como trabalho futuro seria vantajoso prosseguir com estes estudos, de forma a robustecer a conclusão de que a realização de 2 pulsos de injeção de elastómero de silicone com um intervalo de 2 minutos entre pulsos em rolhas aglomeradas e um período de humedificação após a aplicação de óleo de silicone em rolhas naturais diminui a heterogeneidade nas forças de extração.

6.4 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido foi gratificante e desafiante, pois permitiu aplicar e aprofundar conhecimentos adquiridos na faculdade assim como, adquirir novos conhecimentos e deste modo, consegui contribuir para aumentar o conhecimento relativo às variáveis do processo de tratamento de superfície.

O facto da dissertação ter sido realizada num ambiente empresarial, foi bastante enriquecedor pois proporcionou experiência da realidade industrial, autonomia, trabalho em equipa e resiliência.

7 Referências

- [1] Grupo Américo Amorim, “Mais de 140 anos de História,” 2011. [Online]. Available: <http://www.grupoamericoamorim.com/grupo-americo-amorim/historia/>. [Accessed: 15-Feb-2019].
- [2] Corticeira Amorim, “Unidades de Negócio.” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/>. [Accessed: 22-Feb-2019].
- [3] Amorim&Irmãos, “Unidades de Negócio de Rolhas,” 2014. [Online]. Available: <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/presenca-mundial/>. [Accessed: 19-Feb-2019].
- [4] Amorim&Irmãos, “Manual de Acolhimento,” 2018.
- [5] APCOR, “O que é a cortiça,” 2017. [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/cortica/o-que-e/>. [Accessed: 17-Mar-2019].
- [6] “Portugal’s Cork Industry,” *Scientific American*, 2015. [Online]. Available: <https://people.uwec.edu/ivogeler/travel/Portugal/cork-article3.htm>. [Accessed: 05-Mar-2019].
- [7] Amorim, *A Arte da Cortiça*. 2014.
- [8] APCOR, “APCOR - Descortiçamento,” 2018. [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/descorticamento/>. [Accessed: 28-Feb-2019].
- [9] H. Pereira, M. E. Rosa, and M. A. Fortes, “A cortiça,” in *IST PRESS*, 2006.
- [10] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, and R. L. Reis, “Cork: properties, capabilities and applications,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no. 6, pp. 345-365, 2005.
- [11] H. Pereira, M. E. Rosa, and M. A. Fortes, “The Cellular Structure of Cork from *Quercus Suber* L.,” *IAWA*, vol. 8, no. 3, 1987.
- [12] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*, 2^a. 2007.
- [13] U.-U. da F. Mediterrânica, “Guia de Comercialização de Cortiça no Campo.”
- [14] N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, and A. Gandini, “Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterizations of its composition,” vol. 22, no. 2, pp. 71-80, 1998.
- [15] APCOR, *Cork - The industry book - Cork Information Bureau*. 2006.

- [16] L. Gil, “A cortiça como material de construção,” in *A cortiça como material de construção*, vol. *Manual Téc*, APCOR, Ed., 2007, p. 66.
- [17] Corticeira Amorim, *The Cork Book*. 2018.
- [18] Taylor & Francis Group, *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. 2010.
- [19] L. Gil, “A química da cortiça : Ponto da situação,” *A química da cortiça Ponto situação*, 1993.
- [20] S. Knapic, V. Oliveira, J. S. Machado, and H. Pereira, “Cork as a building material: a review,” vol. 76, no. 6, pp. 775-791, 2016.
- [21] APCOR, “APCOR - Rolhas Naturais,” 2018. [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/percurso-industrial/rolhas-naturais/>. [Accessed: 27-Mar-2019].
- [22] Amorim, *Cortiça*. 2015.
- [23] APCOR, *Manual técnico - Rolhas*. 2011.
- [24] C. Ortega-Fernández, J. R. Gonzáles-Adrados, M. C. García-Vallejo, R. Calvo-Haro, and M. J. Cáceres-Esteban, “Characterization of Surface Treatments of Cork Stoppers by FTIR-ATR,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, 2006.
- [25] Gervais J-P, Labadie D, and Ribolet J-M, “Le Bouchon: Choix et contrôle,” *Vigne Vin, Publ. Int.*, 2002.
- [26] R. S. Jackson, *Wine Science: Principles and applications*, 3^a. 2008.
- [27] A. Colas and J. Curtis, *Silicone Biomaterials: History and Chemistry Medical Applications of Silicones*, 2nd ed. ELSEVIER, 2004.
- [28] J. Lauer, “Surface Coatings, Volume I: Raw Materials and Their Usage,” *J. Eng. Mater. Technol.*
- [29] J. J. Shea, *Handbook of plastics, elastomers and composites*. 4 th ed. Eletrical Insulation Magazine.
- [30] Jerschow P, *Silicone Elastomers*. Rapra Review Reports, 2001.
- [31] Etsu S, *Silicone - Silicone Emultions*. 2009.
- [32] Freund M, Csikós R, Keszthelyi S, and Mózes GY, *Paraffin Products: properties, tecchonologies, applications*. ELSEVIER, 1982.
- [33] Wacker Chemie AG, *Room temperature vulcanizing silicones*. 2018.

Anexo A - Protótipo de tratamento de superfície

Relativamente ao protótipo de tratamento de superfície, começou-se por determinar a cadência da máquina, sem produto de tratamento de superfície, regulando a posição dos reguladores de velocidade de alimentação, do cilindro dos topos e dos corpos das rolhas. De seguida colocou-se o produto de tratamento, nos depósitos das marcadeiras, referente aos dois tipos de rolhas estudadas. Primeiramente, o elastómero de silicone para as rolhas aglomeradas, onde se efetuou também um estudo das condições ambientais mais favoráveis à aplicação do elastómero, uma vez que este reticula facilmente quando exposta à humidade ambiente. Posteriormente, foi aplicada a emulsão de parafina para rolhas naturais.

Com aplicação destes dois produtos pretendeu-se determinar a dosagem adequada de cada tratamento para os topos e os corpos das rolhas, bem como a posição de cada depósito relativo aos topos e aos corpos da rolha, uma vez que e através da regulação destes depósitos determina a quantidade de produto que utilizado.

Tabela A. 1 - Resultados obtidos dos parâmetros do protótipo de TS rolha a rolha.

Parâmetros	Aglomerada	Natural
Cadência	11 500 / hora	
Velocidade dos topos	8,00/8,50	
Velocidade nos corpos	7,00/7,50	
Dosagem	12 g/ML	19 g/ML
FE	24,40	23,50
DP	1,50	3,10
T (°C)	22,20 - 31,30	-
% HR	22,80 - 54,7	-

Anexo B - Resultados obtidos relativos aos estudos

Resultados das variáveis ambientais: temperatura ambiente (Tamb) e humidade relativa ambiente (HRamb)

Tabela B. 1 - Registo dos valores da temperatura ambiente, em °C, da humidade relativa do ar ambiente, em %, da máquina 7 e as médias das forças de extração das 6 rolhas aglomeradas, em daN, com calibre de 44x24 mm da.

Tipo de rolha	Tamb (°C)	HRamb (%)	FE (daN)	DP
Aglomeradas 44 x 24	21,10	52,70	19,13	1,53
	21,20	52,70	19,53	1,15
	22,50	68,00	20,48	1,39

Tabela B. 2 - Registo dos valores da temperatura ambiente, em °C, da humidade relativa do ar ambiente, em % da máquina 4 e as médias das forças de extração das 6 rolhas aglomeradas, em daN, com calibre de 44x24 mm.

Tipo de rolha	Tamb (°C)	HRamb (%)	FE (daN)	DP
Aglomeradas 44 x 24	22,30	39,40	20,65	1,64
	23,30	40,50	22,37	0,56
	23,40	49,20	19,77	1,01
	23,70	49,80	19,72	0,79
	25,10	51,70	20,97	0,69

Tabela B. 3 - Registo dos valores da temperatura ambiente, em °C, da humidade relativa do ar ambiente, em %, da máquina 9 e as médias das forças de extração das 6 rolhas colmatadas, em daN, com calibre de 45x24 mm.

Tipo de rolha	Tamb (°C)	HRamb (%)	FE (daN)	DP
Colmatada 45 x 24	22,50	63,90	18,32	3,49
	23,60	40,10	15,50	2,22
	23,90	42,30	14,75	1,55

Tabela B. 4 - Registo dos valores da temperatura ambiente, em °C, da humidade relativa do ar ambiente, em %, da máquina 9 e as médias das forças de extração das 6 rolhas colmatadas, em daN, com calibre de 45x26 mm.

Tipo de rolha	Tamb (°C)	HRamb (%)	FE (daN)	DP
Colmatada 45 x 26	23,20	56,90	15,73	2,29
	23,50	56,70	17,37	2,17
	25,10	51,30	17,38	3,72
	25,40	50,90	17,63	3,38
	25,50	54,40	17,23	2,97

Tabela B. 5 - Registo dos valores da temperatura ambiente, em °C, da humidade relativa do ar ambiente, em %, da máquina 9 e as médias das forças de extração das 6 rolhas aglomeradas, em daN, com calibre de 44x24 mm.

Tipo de rolha	Tamb (°C)	HRamb (%)	FE (daN)	DP
Aglomeradas 44 x 24	20,5	54,1	20,23	1,22
	20,9	46,5	21,13	1,47
	21,0	53,7	19,77	0,55
	22,8	62,6	19,88	1,53
	23,7	71,2	19,15	1,10
	24,7	64,4	20,80	1,15

Ensaios preliminares

Tabela B. 6 - Registo dos valores das forças de extração das 6 rolhas aglomeradas, em daN, respetiva média e desvio padrão relativos aos ensaios preliminares, 1 e 2, com humedificação antes e após da aplicação do ELS, respetivamente.

Ensaio	1	2
FE	21,80	18,80
	21,70	17,60
	21,40	17,80
	21,80	20,10
	20,30	19,10
	19,00	16,20
Média	21,07	18,27
Desvio Padrão	1,03	1,24

Tabela B. 7 - Registo dos valores das forças de extração das 6 rolhas naturais, em daN, respetiva média e desvio padrão relativos aos ensaios preliminares, 1 e 2, com humedificação antes e depois da aplicação do OS, respetivamente.

Ensaio	1	2
FE	18,50	20,90
	16,90	21,50
	23,90	16,90
	17,80	16,80
	22,00	16,50
	19,80	17,10
Média	19,82	18,28
Desvio Padrão	2,67	2,08

Resultados das variáveis operacionais: temperatura (T) e humidade relativa (HR)*Tabela B. 8 - Registo dos valores das forças de extração das 6 rochas aglomeradas, em daN, respetiva média e desvio padrão relativos aos 8 ensaios do desenho fatorial, com Δt pulsos = 1 min.*

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
FE	20,50	20,50	18,00	19,00	18,30	17,90	17,80	22,10
	31,00	19,10	18,90	21,00	20,40	20,70	29,40	19,70
	21,50	19,10	22,40	18,60	17,80	18,40	21,20	17,40
	19,10	17,50	18,50	18,70	17,80	18,60	19,00	20,50
	21,30	18,10	17,20	17,70	21,50	19,60	18,40	17,80
	21,00	18,70	18,30	20,60	19,60	17,90	23,50	19,50
Média	22,40	18,83	18,88	19,27	19,23	18,85	21,55	19,50
Desvio Padrão	3,93	0,94	1,66	1,16	1,39	1,00	4,00	1,59

Tabela B. 9 - Registo dos valores de temperatura e humidade relativa no interior do tambor ao longo do TS, para os 8 ensaios com rochas aglomeradas em que Δt pulsos = 1 min.

Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4	
T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)
26,12	57,59	26,62	56,46	26,62	54,09	26,62	56,46
26,62	55,87	27,12	56,51	26,62	54,68	26,62	54,68
26,62	54,09	27,12	54,14	26,62	55,28	26,62	54,68
27,12	52,94	27,12	52,94	26,62	56,46	26,62	62,29
27,12	52,94	26,62	53,49	25,62	61,04	25,62	60,46
27,12	53,54	26,62	53,49	24,62	68,35	24,62	66,66
27,12	54,14	26,62	54,68	24,12	71,64	24,12	73,83
27,12	54,14	27,12	54,14	24,12	74,38	23,62	77,04
27,62	53,00	27,12	54,14	24,12	75,46	23,62	79,18
27,12	52,34	27,12	53,54	24,62	66,66	24,12	68,86
27,12	52,94	26,62	54,09	25,12	61,57	25,12	63,87
27,62	51,80	27,12	53,54	25,62	58,71	25,62	60,46
27,62	52,40	26,62	53,49	26,12	57,59	26,12	58,76
27,12	52,34	26,62	53,49	26,62	56,46	26,12	57,59
27,12	52,94	27,12	53,54	26,62	55,28	26,12	56,41
27,12	53,54	27,12	53,54	26,62	54,09	26,62	55,28
27,12	53,54	27,12	52,94	26,62	54,09	26,62	54,68
27,12	52,34	27,12	52,34	27,12	53,54	26,62	55,28
27,62	51,80	27,12	52,34	27,12	52,94	26,62	54,68
27,12	53,54	27,12	52,94	27,12	55,33	26,12	57,00
27,12	54,14	27,12	53,54	27,12	53,54	26,12	57,00

Ensaio 5		Ensaio 6		Ensaio 7		Ensaio 8	
T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)
25,62	58,90	27,62	51,80	26,12	54,04	26,62	52,89
25,62	58,23	27,62	51,80	26,62	52,89	26,62	51,69
25,62	58,13	27,12	51,74	26,62	57,64	26,62	52,29
26,12	57,00	26,62	52,29	29,62	63,20	26,62	54,09
26,12	56,41	26,62	52,29	27,62	54,19	25,12	58,66
26,12	55,82	26,62	53,49	26,12	60,51	24,62	60,94
32,12	45,60	29,62	53,22	38,11	39,45	24,62	66,10
35,61	38,49	38,60	34,36	43,09	28,31	24,12	68,30
39,10	31,80	40,60	28,68	47,58	22,71	34,11	53,18
39,10	29,83	41,60	28,13	45,58	21,11	40,60	31,33
40,10	28,62	45,09	21,75	43,59	22,27	43,09	26,29
43,59	25,68	47,58	20,63	43,59	24,32	46,58	22,60
45,58	23,18	45,58	20,42	48,57	17,94	46,58	20,53
44,09	23,01	46,58	21,22	49,57	19,45	48,57	20,04
41,60	23,41	48,08	19,29	45,58	19,03	49,57	18,04
36,11	28,81	42,10	20,74	37,11	26,27	50,56	17,43
34,61	33,22	36,61	28,87	35,61	30,07	50,07	15,25
35,11	33,93	36,11	30,79	35,61	30,73	41,60	21,37
35,11	33,93	35,61	31,38	35,61	32,04	37,11	26,94
32,62	36,21	34,61	31,27	32,62	33,64	36,11	29,47
30,62	39,16	32,12	36,15	30,62	38,53	35,61	30,73

Tabela B. 10 - Registo dos valores das forças de extração das 6 rolinhas aglomeradas, em daN, respetiva média e desvio padrão relativos aos 8 ensaios do desenho fatorial, com Δt pulsos = 2 min.

Ensaio	2	4	6	8
FE	19,20	18,60	17,40	20,70
	18,70	17,60	17,90	19,80
	18,80	19,80	19,40	19,20
	19,00	19,90	17,50	18,10
	19,30	17,50	17,70	18,40
	19,10	17,60	19,80	19,20
Média	19,02	18,50	18,28	19,23
Desvio Padrão	0,21	1,02	0,95	0,86

Tabela B. 11 - Registo dos valores de temperatura e humidade relativa no interior do tambor ao longo do TS, para os 8 ensaios com rolinhas aglomeradas em que Δt pulsos = 2 min.

Ensaio 2		Ensaio 4		Ensaio 6		Ensaio 8	
T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)
30,62	60,43	26,12	58,76	26,62	59,98	27,12	47,49
29,12	54,95	26,12	59,34	26,62	59,39	26,62	47,44
27,12	56,51	26,12	58,76	26,62	59,98	26,62	48,05
26,12	57,59	26,12	58,76	26,12	59,34	26,62	48,66
26,12	58,17	25,12	59,25	26,62	58,81	25,62	49,17
26,12	57,59	24,62	60,36	26,62	58,81	25,12	49,73
26,12	58,17	24,62	62,10	29,62	64,92	35,61	55,79
26,12	58,17	24,12	63,20	40,10	60,66	41,60	46,91
26,12	58,17	24,12	64,35	44,59	54,23	39,10	41,50
26,12	58,76	24,12	64,92	47,58	46,00	31,62	44,30
26,12	58,17	24,12	65,48	44,59	44,22	39,10	49,02
26,12	58,76	25,12	64,44	43,59	45,97	42,10	46,99
26,12	58,76	25,62	63,34	45,09	43,03	44,59	42,95
26,12	58,76	25,62	62,77	45,09	43,03	46,58	43,27
26,12	58,76	26,12	62,24	44,09	42,23	48,08	42,87
26,12	58,17	26,12	61,67	40,10	38,44	48,57	41,00
26,12	58,17	26,12	61,09	35,61	41,03	45,58	37,92
26,12	58,17	26,62	61,14	35,11	41,60	38,11	38,17
26,12	58,17	26,62	60,56	35,11	42,86	36,11	39,83
26,12	58,76	26,62	60,56	34,11	40,84	36,11	40,46
26,12	58,76	26,62	59,98	31,12	42,37	35,61	39,77

Tabela B. 12 - Registo dos valores das forças de extração de 6 rolinhas aglomeradas, em daN, respetiva média e desvio padrão relativos aos ensaios referência (1) e outro (2) com Δt pulsos = 2 min.

Ensaio	1	2
FE	20,00	21,00
	18,90	20,70
	20,10	20,60
	20,40	21,00
	23,00	22,50
	20,00	21,00
Média	20,40	21,13
Desvio Padrão	1,25	0,63

Tabela B. 13 - Registo dos valores das forças de extração das 6 rolhas naturais, em daN, da respetiva média e desvio padrão relativos aos 8 ensaios do desenho fatorial, com Δt pulsos = 1 min.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
FE	24,10	15,60	15,60	14,60	17,30	15,20	18,30	18,10
	24,70	18,20	15,20	13,00	15,00	14,20	15,60	13,90
	19,30	19,60	14,80	12,50	15,70	19,60	16,10	19,00
	18,70	23,40	16,70	14,80	12,30	17,10	20,60	15,60
	19,50	14,60	14,30	15,80	13,60	16,00	15,80	15,30
	16,70	17,30	14,40	13,30	14,60	18,70	15,70	17,60
Média	20,50	18,12	15,17	14,00	14,75	16,80	17,02	16,58
Desvio Padrão	2,91	2,87	0,82	1,15	1,57	1,89	1,85	1,78

Tabela B. 14 - Registo dos valores de temperatura e humidade relativa no interior do tambor ao longo do TS, para os 8 ensaios com rolhas naturais em que Δt pulsos = 1 min.

Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4	
T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)
29,62	46,54	27,62	46,32	26,62	54,68	27,12	52,34
28,12	48,82	27,62	47,55	26,12	54,04	27,12	51,14
28,62	60,19	27,62	46,32	26,12	54,63	26,62	52,29
39,60	34,49	38,11	38,17	32,12	61,20	41,10	56,65
43,59	27,03	51,06	20,31	48,57	63,54	47,08	55,32
51,56	20,36	58,52	13,80	54,55	58,23	52,56	52,08
54,05	17,05	63,00	11,12	56,54	54,27	54,05	52,40
61,51	12,54	63,99	10,42	59,02	54,25	53,05	52,18
63,99	10,42	64,98	9,71	59,02	54,25	52,56	52,71
63,49	9,62	66,47	9,00	60,02	54,51	55,04	53,27
63,99	10,42	65,98	7,42	62,00	53,72	57,53	53,87
63,49	10,39	65,48	8,18	62,00	55,05	61,01	55,43
62,50	9,57	64,98	8,93	63,00	55,99	62,00	51,06
60,51	10,96	58,52	9,33	64,49	53,08	63,00	53,33
57,03	9,98	56,54	9,21	63,49	50,77	59,02	47,65
45,58	16,24	46,08	14,88	50,56	46,55	46,58	45,83
43,09	19,47	43,09	18,77	42,59	49,56	43,59	49,73
42,59	20,10	42,10	18,67	38,11	50,10	39,60	49,09
42,10	20,74	42,10	20,05	35,61	50,36	36,61	51,11
39,60	22,51	39,60	21,15	34,11	50,15	35,11	50,29
35,11	26,04	35,11	25,38	30,62	50,32	31,62	48,62
32,62	31,04	32,62	29,73	29,12	51,36	29,62	49,60
31,12	34,11	31,12	33,46	28,12	51,25	28,12	50,04

30,12	37,84	30,12	35,28	27,62	51,80	27,62	51,80
29,62	39,05	29,62	37,78	27,12	51,74	27,62	50,59
29,12	40,89	29,12	39,63	27,12	51,74	27,12	50,54
29,12	42,77	28,62	38,94	27,12	52,34	27,12	51,14
28,62	40,83	28,62	40,83	27,12	51,14	27,12	50,54
28,62	42,71	28,62	40,20	27,12	52,34	27,12	51,14

Ensaio 5		Ensaio 6		Ensaio 7		Ensaio 8	
T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)
26,62	51,09	27,62	54,79	26,12	50,43	26,62	48,66
26,62	50,48	26,62	54,09	26,12	50,43	26,62	49,27
27,12	55,33	26,12	54,63	26,12	50,43	27,12	51,74
43,09	58,21	33,61	59,65	33,11	56,64	40,60	57,17
54,55	53,80	41,10	51,79	47,08	58,99	52,06	55,13
59,52	51,75	43,09	58,21	54,55	53,80	58,03	50,07
59,52	55,03	50,07	59,64	58,52	54,77	58,03	50,07
58,52	50,19	58,03	55,93	62,50	50,51	55,54	48,85
56,04	51,57	60,02	55,81	58,03	47,43	55,54	53,39
55,04	51,99	61,01	58,04	56,54	50,38	59,52	49,77
54,05	50,48	62,00	55,71	54,55	53,80	58,03	49,41
54,05	51,12	62,00	54,39	59,52	55,03	55,54	49,51
57,03	53,75	58,03	53,99	62,50	52,53	56,04	49,62
62,00	51,72	55,54	52,74	62,50	49,84	58,03	52,04
56,54	46,44	54,55	51,23	61,51	48,24	55,04	46,13
45,09	46,85	48,57	49,37	49,57	45,72	45,09	47,48
48,08	48,00	42,59	52,65	42,59	47,69	43,09	47,77
49,07	50,73	47,58	52,32	40,10	49,17	42,10	48,24
49,57	47,64	46,58	50,26	40,10	51,02	39,60	46,61
48,08	48,64	48,08	54,91	42,10	50,72	39,60	48,47
44,59	46,76	48,08	51,16	44,09	48,57	41,10	49,32
44,09	48,57	48,08	51,16	46,08	51,42	41,10	48,08
42,59	48,32	47,58	49,81	47,08	47,19	42,10	50,10
43,09	48,40	47,58	49,81	47,58	49,81	41,60	46,28
44,09	44,78	47,58	52,32	46,08	48,28	41,10	49,94
38,11	46,39	42,59	46,44	42,10	46,99	43,09	48,40
35,61	47,90	36,61	48,04	36,61	46,18	42,10	45,73
34,61	48,38	35,11	48,45	35,11	48,45	37,11	46,25
34,61	48,38	34,61	49,00	35,11	49,06	35,61	47,90

Metódo de otimização – desenho experimental fatorial 2³*Tabela B. 15 - Representação dos níveis: baixo (-1) e alto (1) assumidos para cada variável (T, HR, P) para os ensaios de desenho fatorial.*

Nível	Baixo (-)	Alto (+)
Variáveis		
T	Amb	45
HR	0	200
P	1	2

Tabela B. 16 - Representação da matriz com os níveis baixos (-1) e altos (1) para cada variável (T, HR, P) e para as interações entre as variáveis correspondentes aos 8 ensaios com rolas aglomeradas em que Δt pulsos = 1 min.

Ensaio	T	HR	P	T·HR	T·P	HR·P	T·HR·P	FE (daN)
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	22,40
2	-1	-1	1	1	-1	-1	1	18,83
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	18,88
4	-1	1	1	-1	-1	1	-1	19,27
5	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	19,23
6	1	-1	1	-1	1	-1	1	18,85
7	1	1	-1	1	-1	-1	-1	21,55
8	1	1	1	1	1	1	1	19,50

Através desta matriz é possível obter uma equação (1), em que mostra a contribuição de cada variável e as interações entre variáveis nas forças de extração.

$$(Eq. 1) FE = a + b T + c HR + d P + e T \cdot HR + f T \cdot P + g HR \cdot P + h T \cdot HR \cdot P$$

sendo:

a,b,c,d,e,f,g, h - coeficientes de cada variável e as interações.

Assim sendo, encontra-se apresentado um exemplo de cálculo dos coeficientes para cada variável e a interação entre as variáveis, relativos aos ensaios de rolas aglomeradas com

um intervalo de tempo entre pulsos de 1 minuto, onde é possível observar através destes a contribuição das variáveis e das interações nas forças de extração.

$$a = \overline{FE} = \frac{22,40 + 18,83 + 18,88 + 19,27 + 19,23 + 18,85 + 21,55 + 19,50}{8} = 19,81$$

$$b = \frac{\overline{FE_{T+}} - \overline{FE_{T-}}}{2} = \frac{\frac{19,23 + 18,85 + 21,55 + 19,50}{4} - \frac{22,40 + 18,83 + 18,88 + 19,27}{4}}{2} = -0,03$$

onde:

FE_{T+} - representa os valores da força de extração para a variável T no nível alto = 1;

FE_{T-} - representa os valores da força de extração para a variável T no nível baixo = -1.

$$c = \frac{\overline{FE_{HR+}} - \overline{FE_{HR-}}}{2} = \frac{\frac{18,88 + 19,27 + 21,55 + 19,50}{4} - \frac{22,40 + 18,83 + 19,23 + 18,85}{4}}{2} = -0,01$$

onde:

FE_{HR+} - representa os valores da força de extração para a variável HR no nível alto = 1;

FE_{HR-} - representa os valores da força de extração para a variável HR no nível baixo = -1

$$d = \frac{\overline{FE_{P+}} - \overline{FE_{P-}}}{2} = \frac{\frac{18,83 + 19,27 + 18,85 + 19,50}{4} - \frac{22,40 + 18,88 + 19,23 + 21,55}{4}}{2} = -0,70$$

onde:

FE_{P+} - representa os valores da força de extração para a variável P no nível alto = 1;

FE_{P-} - representa os valores da força de extração para a variável P no nível baixo = -1.

$$e = \frac{\overline{FE_{T+}} - \overline{FE_{T-}}}{2} = \frac{\frac{22,40 + 18,83 + 21,55 + 19,50}{4} - \frac{18,88 + 19,27 + 19,23 + 18,85}{4}}{2} = 0,76$$

onde:

FE_{THR+} - representa os valores da força de extração para a interação entre T·HR no nível alto = 1;

FE_{THR-} - representa os valores da força de extração para a interação entre T·HR no nível baixo = -1.

$$f = \frac{\overline{FE_{T+}} - \overline{FE_{T-}}}{2} = \frac{\frac{22,40 + 18,88 + 18,85 + 19,50}{4} - \frac{18,83 + 19,27 + 19,23 + 21,55}{4}}{2} = 0,09$$

onde:

FE_{TP+} - representa os valores da força de extração para a interação entre T·P no nível alto = 1;

FE_{TP-} - representa os valores da força de extração para a interação entre T·P no nível baixo = -1.

$$g = \frac{\overline{FE_{T+}} - \overline{FE_{T-}}}{2} = \frac{\frac{22,40 + 19,27 + 19,23 + 19,50}{4} - \frac{18,83 + 18,88 + 18,85 + 21,55}{4}}{2} = 0,29$$

onde:

FE_{HRP+} - representa os valores da força de extração para a interação entre HR·P no nível alto = 1;

FE_{HRP-} - representa os valores da força de extração para a interação entre HR·P no nível baixo = -1.

$$h = \frac{\overline{FE_{T+}} - \overline{FE_{T-}}}{2} = \frac{\frac{18,83 + 18,88 + 18,85 + 19,50}{4} - \frac{22,40 + 19,278 + 19,23 + 21,55}{4}}{2} = - 0,70$$

onde:

FE_{THRP+} - representa os valores da força de extração para a interação entre T·HR·P no nível alto = 1;

FE_{THRP-} - representa os valores da força de extração para a interação entre T·HR·P no nível baixo = -1.

Deste modo, é apresentada a expressão final.

$$FE = 19,81 - 0,031 \text{ T} - 0,014 \text{ HR} - 0,70 \text{ P} + 0,76 \text{ T} \cdot \text{HR} + 0,094 \text{ T} \cdot \text{P} + 0,29 \text{ HR} \cdot \text{P} - 0,70 \text{ T} \cdot \text{HR} \cdot \text{P}$$

