

Processo de Esterilização de Granulado de Cortiça

Ana Oliveira Tavares

Dissertação de Mestrado

Orientador na FEUP: Paulo Abreu



Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Junho 2021

“Move-me, sim, que o país seja produtor de uma matéria-prima renovável, não tóxica e natural (a cortiça); que pode substituir vários materiais artificiais e não renováveis (de plásticos a têxteis); que é regenerativa, em si, e do sistema natural que a envolve; da qual se descobrem cada vez mais aplicações em tantos sectores (da farmacêutica ao aeroespacial); que contribui ativamente como sumidouro de carbono; que é promotora de biodiversidade; e que possibilita a exploração conjunta de outras atividades, como a agricultura, a pastorícia e a pecuária, ou mesmo o turismo.”

JOÃO PEDRO MATOS FERNANDES

Ministro do Ambiente e da Transição Energética

Resumo

A cortiça, a casca do sobreiro, é um tecido vegetal natural composto por uma colmeia de células preenchidas com um gás semelhante ao ar e que formam uma estrutura fortemente compressível e elástica. A rolha de cortiça, uma das principais aplicações da cortiça, é um vedante natural com extraordinária eficácia e desempenho ambiental face a outros vedantes alternativos (alumínio e plástico). Contudo, a cortiça quando contaminada com o composto 2,4,6-tricloroanisol (TCA) confere ao vinho um aroma a mofo indesejável, sendo este um dos pontos mais problemáticos da indústria rolheira e vinícola.

A par da caracterização do problema da contaminação por TCA é apresentada uma compilação dos principais métodos de deteção do TCA nos produtos de cortiça bem como dos principais métodos de eliminação/redução do TCA dos produtos da cortiça existentes no mercado.

A empresa GF Cork, produtora de rolhas de cortiça aglomerada, possui um sistema de esterilização de granulado de cortiça que por insuficiência da capacidade produtiva foi substituído por um novo sistema.

Ao longo deste trabalho, foram analisados com detalhe os resultados obtidos na redução dos níveis de TCA do granulado de cortiça tratado no sistema anterior da empresa com vista a compará-los com os resultados obtidos no novo sistema. Ao longo deste trabalho foi também acompanhada toda a fase de montagem e arranque do novo sistema de tratamento e assim que foi terminada a instalação do novo equipamento foram realizados testes de arranque e caracterização do equipamento que permitiram compreender o seu funcionamento. Por fim, tendo por base os conhecimentos adquiridos com os testes de caracterização do equipamento foram introduzidos novos componentes no sistema e ajustados os parâmetros do processo de forma a obter melhores resultados na remoção do TCA do granulado de cortiça.

Cork Granulate Sterilization Process

Abstract

Cork, the *Quercus Suber* bark, is a vegetable tissue composed by a cellular hive in which cells are filled with a gas similar to air and form a strong structure, compressible and elastic.

Cork stopper, the biggest cork application, is a natural sealant with extraordinary efficiency and an environmental performance against other alternative sealants (aluminium and plastic). However, cork when contaminated with 2,4,6-trichloroanisole (TCA) gives an undesirable musty aroma to wine, being one of the biggest problems to cork and wine industry. In addition to the characterization of the TCA contamination, a compilation of the main methods of detection of TCA in cork products is presented, as well as the main methods for elimination/reduction of TCA in cork products that are available in the market.

GF Cork company, an agglomerate cork stoppers producer, has a granulate cork treatment system that was replaced, due to lack of production capacity, by a new one with the triple of the capacity. In this work, the old and the current cork treatment system were examined.

The results obtained in TCA reduction from cork granulate with the previous system were compared with the results obtained with the new sterilization system. Throughout this work, the entire assembly and start-up phase of the new treatment system was also monitored and as soon as the installation of the new equipment was completed, start-up tests and characterization of the equipment were carried out, allowing an understanding of its operation. Finally, based on the knowledge acquired from the equipment characterization tests, new components were introduced into the system and the process parameters adjusted in order to obtain better results in the removal of TCA from the cork granulate.

Agradecimentos

Nesta seção deixo os meus agradecimentos a todos os que me acompanharam ao longo deste meu percurso acadêmico e que agora chega ao fim.

Aos meus pais, por me terem proporcionado todas as condições para a realização deste percurso, pela paciência e pelo apoio.

Ao meu namorado, que me acompanhou ao longo destes 6 anos, pela compreensão e motivação.

Aos meus amigos, que me acompanharam nos momentos de descontração e nos momentos de estudo.

Aos funcionários da GF Cork, por terem sido sempre prestáveis em todos os momentos desta dissertação e pelos conhecimentos que me transmitiram.

Agradeço aos professores, por todos os conhecimentos transmitidos ao longo destes seis anos.

E, em particular, nesta fase final, ao professor Paulo Abreu por ter aceite o meu pedido de orientação e demonstrado interesse por este tema, por me ter guiado, aconselhado e acompanhado ao longo deste projeto.

E, por último, à casa FEUP onde passei bons momentos e momentos menos bons onde a força de vontade e a resiliência prevaleceram e que me enriqueceu a nível profissional, mas sobretudo, a nível pessoal, por me ter tornado uma pessoa mais crítica, persistente e resiliente.

Índice de Conteúdos

1	Introdução	1
1.1	A cortiça.....	1
1.2	Aplicações da cortiça.....	3
1.3	Contaminantes na cortiça.....	4
1.4	Enquadramento do projeto e objetivos propostos.....	6
2	GF Cork, Lda	7
2.1	Produtos da Empresa	8
2.2	Processo Produtivo	9
3	Sistemas de deteção e tratamento de TCA	12
3.1	Métodos de deteção do TCA na cortiça.....	12
3.2	Sistemas de tratamento dos produtos de cortiça	14
4	Sistemas de Tratamento de Granulado de Cortiça da GF Cork, Lda	25
4.1	Sistema de tratamento anterior	25
4.1.1	Testes realizados para a caraterização do sistema anterior de esterilização de granulado de cortiça e interpretação dos resultados obtidos.....	27
4.2	Novo sistema de tratamento.....	36
4.2.1	Testes de arranque e caraterização do novo sistema de tratamento.....	38
4.2.2	Alterações realizadas ao novo processo de esterilização do granulado de cortiça	41
4.2.3	Parametrização do novo procedimento de esterilização do granulado de cortiça e apresentação dos resultados	44
5	Conclusões e perspetivas de trabalho futuro	49

Siglas

CTCOR	Centro Tecnológico da Cortiça
ECD	<i>Electron Capture Detector</i>
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
CG	Cromatografia Gasosa
G1	Granoflex 1
G2	Granoflex 2
G3	Granoflex 3
IAPMEI	Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
n.d.	não detetável
n.q.	não quantificável
PCA	Pentacloroanisol
PCP	Pentaclorofenol
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i>
TCeA	2,3,4,6 – Tetracloroanisol
TeCP	2,3,4,6 – Tetraclorofenol
TBA	2,4,6 – Tribomoanisol
TCA	2,4,6 – Tricloroanisol
TCP	2,4,6 – Triclorofenol

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura da cortiça observada por microscopia eletrónica de varrimento. [1].....	1
Figura 2. Montado de sobro no mundo [2].....	2
Figura 3. Área de montado em Portugal por região em %, em 2006 [1].....	2
Figura 4. Emissões de CO ₂ (g)/1000 vedantes [6].....	4
Figura 5. a) Rolhas de cortiça aglomerada b) Rolhas de cortiça natural [11,12]	7
Figura 6. a) Granoflex 1 b) Granoflex 2 c) Granoflex 3.....	8
Figura 7. Rolhas de champanhe sem disco (0+0), com um disco (0+1), com dois discos (0+2)	9
Figura 8. Processo produtivo da GF Cork, Lda [13]	9
Figura 9. Aparar proveniente do fabrico de rolhas naturais.....	10
Figura 10. Separação do granulado de cortiça nas mesas densimétricas.....	10
Figura 11. Processo - DS100+ [17]	13
Figura 12. Processo “Dry soak inspection” [18]	13
Figura 13. Processo “T4T Sniffer” da JGR CORK [19]	14
Figura 14. Cozedura da cortiça [4]	14
Figura 15. Sistema ROSA® para tratamento de granulados de cortiça [9].....	16
Figura 16. Sistema ROSA® Evolution [22].....	16
Figura 17. Sistema de esterilização de granulado de cortiça da Turbo-Nor [23]	17
Figura 18. Interior do sistema de esterilização da Turbo-Nor [23]	17
Figura 19. Esquema de funcionamento do sistema Vapex® [24]	18
Figura 20. Desenho esquemático do sistema de esterilização da patente WO/019/193228 [25]	18
Figura 21. Sistema RevTech [26]	19
Figura 22. Esquema do sistema de tratamento da Diam Bouchage [20].....	20
Figura 23. Esquema do sistema de tratamento de rolhas naturais da CorkSupply Portugal, S.A. (Patente EP 2 396 153 B1) [29]	21
Figura 24. Sistema de tratamento de granulado de cortiça com CO ₂ supercrítico - XPur® [31]	21
Figura 25. Desenhos esquemáticos da invenção da patente WO 2018/178413 A1 [32].....	22
Figura 26. Equipamento industrial do processo INOS II [21].....	22
Figura 27. Sistema InnoCork® [24]	23
Figura 28. Sistema de esterilização do granulado de cortiça anteriormente implementado na GF Cork	25
Figura 29. Esquema do processo de esterilização anteriormente implementado na GF Cork	26
Figura 30. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G1 com o anterior sistema de esterilização	28

Figura 31. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G1 com o anterior sistema de esterilização	28
Figura 32. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G2 com o anterior sistema de esterilização	28
Figura 33. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G2 com o anterior sistema de esterilização	29
Figura 34. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G3 com o anterior sistema de esterilização	29
Figura 35. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G3 com o anterior sistema de esterilização	29
Figura 36. Amostras 1, 2 e 3 em estabilização	31
Figura 37. Massa volúmica do granulado G1, G2 e G3 ao longo do processo de esterilização	31
Figura 38. Taxas de redução do TCA obtidas	33
Figura 39. Concentração do TCA ao longo do processo produtivo - G1	34
Figura 40. Concentração do TCA ao longo do processo produtivo – G2	34
Figura 41. Concentração do TCA ao longo do processo produtivo – G3	35
Figura 42. Esquema do novo sistema de esterilização da GF Cork	37
Figura 43. Influência dos produtos adicionados na concentração de TCA do granulado	39
Figura 44. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G1 com o novo sistema de esterilização	44
Figura 45. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G1 com o novo sistema de esterilização	45
Figura 46. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G2 com o novo sistema de esterilização	45
Figura 47. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G2 com o novo sistema de esterilização	45
Figura 48. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G3 com o novo sistema de esterilização	46
Figura 49. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G3 com o novo sistema de esterilização	46
Figura 50. Variação da concentração do TCA ao longo do processo produtivo - G1 após implementação do novo sistema de esterilização	47
Figura 51. Variação da concentração do TCA ao longo do processo produtivo – G2 após implementação do novo sistema de esterilização	47
Figura 52. Variação da concentração do TCA ao longo do processo produtivo – G3 após implementação do novo sistema de esterilização	47
Figura 53. Taxas de redução dos níveis do TCA dos dois sistemas de esterilização	49
Figura 54. Variação da massa volúmica do granulado com os dois sistemas de esterilização	50

Índice de Tabelas

Tabela 1. Compostos responsáveis pela contaminação do vinho com o aroma a mofo [7]	4
Tabela 2. Quadro-resumo dos sistemas de redução de TCA dos produtos de cortiça descritos com aplicação industrial	24
Tabela 3. Composição de cada tipo de granulado tratado na empresa	27
Tabela 4. Resultados obtidos com os testes realizados para verificação da representatividade da amostra.....	32
Tabela 5. Caracterização do granulado introduzido no reservatório em cada esterilização.....	33
Tabela 6. Quadro-resumo das conclusões retiradas dos testes de arranque e caracterização do novo sistema de esterilização do granulado de cortiça.....	40
Tabela 7. Mais valias conseguidas com a colocação das válvulas reguladoras da pressão do vapor de água.....	41
Tabela 8. Resultados obtidos dos níveis de TCA do granulado das amostras A, F e P das esterilizações em que se adicionaram os dois produtos químicos	42
Tabela 9. Resultados obtidos dos níveis de TCA do granulado das amostras A, F e P das esterilizações em que se adicionaram os dois produtos químicos	42
Tabela 10. Quadro-resumo da duração do processo de esterilização do granulado em função da sua concentração inicial de TCA e da sua dimensão	48
Tabela 11. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G1 (sistema anterior).....	55
Tabela 12. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G2 (sistema anterior).....	55
Tabela 13. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G3 (sistema anterior).....	55
Tabela 14. Variação da massa volúmica do granulado durante o processo anterior do granulado de cortiça da GF Cork.....	56
Tabela 15. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G1.....	57
Tabela 16. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G2.....	57
Tabela 17. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G3.....	57

1 Introdução

1.1 A cortiça

A cortiça é a casca da espécie *Quercus suber L.* normalmente designada por sobreiro, sendo, portanto, um tecido vegetal totalmente natural (Figura 1). A cortiça apresenta uma estrutura celular formada por uma colmeia de células preenchidas com uma mistura de gases semelhante ao ar e revestidas maioritariamente por suberina e lenhina.

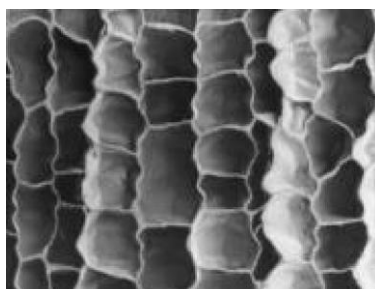


Figura 1. Estrutura da cortiça observada por microscopia eletrónica de varrimento. [1]

Os sobreiros produzem cortiça a cada 9 anos, sendo, portanto, uma matéria prima renovável.

O montado de sobro assume uma importância crucial para a economia e a ecologia de vários países do Mediterrâneo tais como Portugal, Espanha, Itália, França, Marrocos e Argélia.

Portugal concentra 34% da área mundial de montado de sobro, o que corresponde a uma área de 736 mil hectares e 23% da floresta nacional (Figura 2) [2]. O sobreiro é a segunda espécie florestal dominante em Portugal e encontra-se maioritariamente no sul do país, sendo que o Alentejo ocupa um lugar de destaque com 84% do total em 2006 (Figura 3).

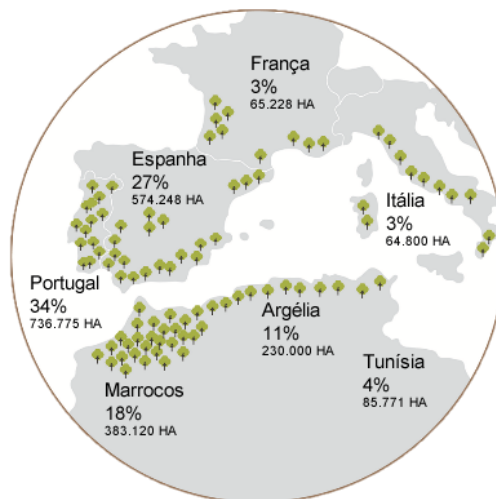


Figura 2. Montado de sobreiro no mundo [2]

A produção mundial de cortiça ascendeu a 201 mil toneladas em 2010, sendo Portugal o líder na produção com 49,6% e 100 mil toneladas, muito favorecido pela sua localização geográfica, mas também pelo esforço contínuo para o desenvolvimento deste sector [3].

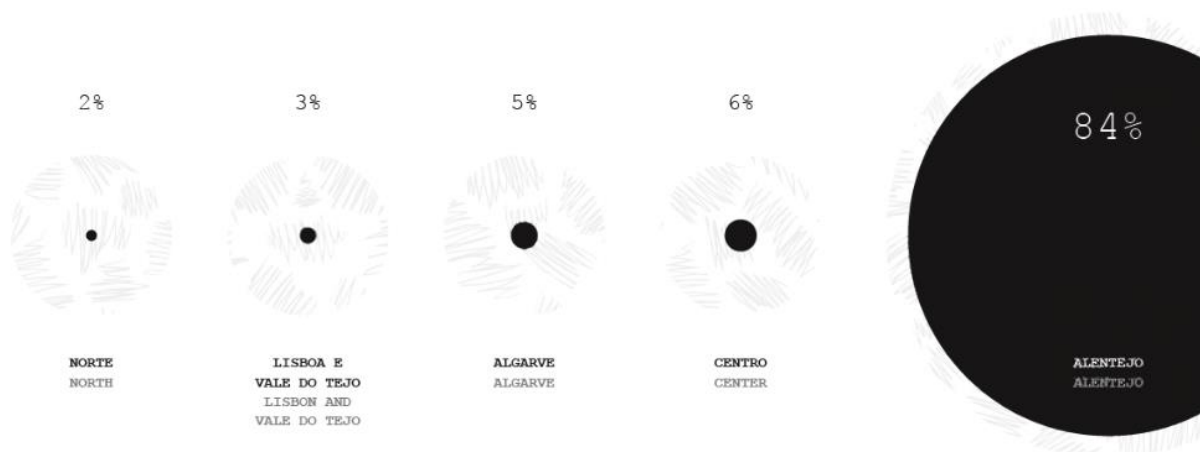


Figura 3. Área de montado em Portugal por região em %, em 2006 [1]

Por outro lado, Portugal é ainda o quarto maior importador mundial de cortiça, com o objetivo de a transformar e exportar sob a forma de produtos finais.

Os principais produtos de cortiça exportados são as rolhas de cortiça (70,1%), seguidas de produtos para aplicação no sector da construção civil.

Em 2016, este sector contou com 685 empresas a operar em Portugal (516 no concelho de Santa Maria da Feira) que produziram cerca de 40 milhões de rolhas por dia (35 milhões das quais no Norte do País), e que empregam 8310 trabalhadores (6535 no concelho de Santa Maria da Feira) [2].

O ciclo de vida da cortiça, enquanto matéria-prima, começa com a extração da casca dos sobreiros. A extração é feita por profissionais especializados, entre maio e agosto, quando a árvore se encontra numa fase mais ativa do crescimento e se torna mais fácil descortiçá-la sem ferir o tronco. O sobreiro é a única árvore cuja casca se autorregenera, adquirindo uma textura mais lisa após cada extração. Pode ser descortiçado cerca de 17 vezes ao longo de uma longevidade que é, em média, de 200 anos [3]. Cada sobreiro demora 25 anos até poder ser descortiçado pela primeira vez e só a partir do terceiro ano a cortiça então denominada amadia tem a qualidade exigida para a produção de rolhas. No primeiro descortiçamento, obtém-se

uma cortiça de estrutura muito irregular e com uma dureza que se torna difícil de trabalhar, é a chamada cortiça virgem e é utilizada em outras aplicações que não as rolhas, como por exemplo pavimentos e isolamentos, já que está longe de apresentar a qualidade necessária para esse fim [4].

Nove anos depois, no segundo descortiçamento, obtém-se uma cortiça com uma estrutura regular, menos dura, mas ainda imprópria para o fabrico de rolhas e que se designa por cortiça secundária.

Só no terceiro descortiçamento e nos seguintes é que se obtém cortiça com propriedades adequadas para a produção de rolhas de qualidade, uma vez que já apresenta uma estrutura regular, com costa e barriga lisas. A partir desta altura, o sobreiro fornece de nove em nove anos cortiça com boa qualidade [4].

Após o descortiçamento, as pranchas de cortiça são empilhadas na floresta ou em estaleiros, durante um período de repouso para a maturação e estabilização da cortiça [4].

1.2 Aplicações da cortiça

A cortiça terá tido as suas primeiras utilizações na China, Egipto, bem como noutros países da Ásia Menor, por volta de 3000 a.C.. As suas propriedades de material flutuante e impermeável eram já conhecidas e por isso a cortiça era usada em utensílios de pesca e vedantes de ânforas. Ainda da Antiguidade, restam vestígios arqueológicos de urnas com cortiça em cemitérios na Sardenha [5]. No século III, a cortiça já era utilizada como vedante de ânforas para vinho e com bastante sucesso, pois alguns desses recipientes foram encontrados em 1939, em França, contendo vinho ainda bebível [5].

Evoluindo no tempo até à idade média, as aplicações da cortiça estenderam-se ao mobiliário, isolante de chão e paredes, continuando a ser utilizada como vedante. Contudo, só no século XVII se tornou comum o conceito de "rolha" como a conhecemos hoje, quando em 1680 o monge beneditino Don Pierre Pérignon começou a utilizar este método de vedação, enquanto aperfeiçoava as suas técnicas de produção de champagne [5].

A utilização de cortiça perdurou até aos dias de hoje e é atualmente um produto associado à inovação. Para além da rolha, que continua a ser o principal produto, e cada vez de melhor qualidade, as aplicações estendem-se desde isolantes para veículos espaciais, à preparação de materiais de carbono, materiais compósitos e até como fonte de moléculas biologicamente ativas. O seu potencial farmacológico prende-se fundamentalmente com os metabólitos secundários de baixo peso molecular. Os elagitaninos, por exemplo, tem propriedades antioxidantes, anticancerígenas, anti-inflamatórias e são inibidores da replicação do vírus HIV [5].

A rolha é o mais famoso produto da cortiça, o mais produzido e o mais exportado. Mais de 12 mil milhões de garrafas de vinho são vedadas com rolha de cortiça por ano. As propriedades naturais da rolha de cortiça oferecem à indústria vinícola um vedante de características incomparáveis:

- Leveza;
- Flexibilidade, elasticidade e compressibilidade. Estas propriedades são proporcionadas pelas células que são estanques e com uma mistura gasosa semelhante ao ar no seu seio, o que permite que uma rolha possa facilmente ser comprimida (para ser totalmente inserida no gargalo) e recupere a sua forma inicial uma vez descomprimida, garantindo uma perfeita adaptação ao gargalo da garrafa;
- Impermeabilidade a fluídos;

- Reciclável, reutilizável e renovável. As rolhas de cortiça utilizadas podem ser recicladas por trituração, sendo o granulado resultante utilizado em outros produtos, como por exemplo painéis de revestimento, solas de sapato, boias de pesca, etc. A utilização industrial da cortiça garante a sustentabilidade dos montados, contribuindo para uma relação equilibrada com a natureza e a manutenção dos ecossistemas que lhe estão associados [6].

A rolha de cortiça apresenta vantagens ambientais, em diferentes indicadores, face a vedantes alternativos, nomeadamente cápsulas de alumínio e vedantes de plástico. No que diz respeito à emissão de gases com efeito de estufa, cada vedante de plástico é responsável pela emissão de 10 vezes mais CO₂ que uma rolha de cortiça. As emissões de CO₂ da cápsula de alumínio são 24 vezes superiores às da rolha de cortiça (Figura 4) [6].

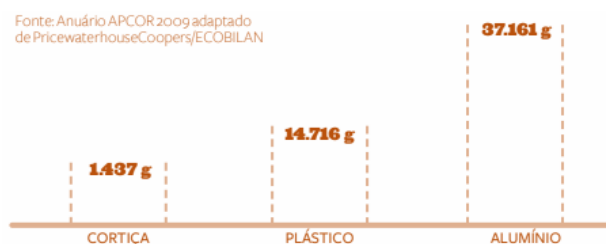


Figura 4. Emissões de CO₂ (g)/1000 vedantes [6]

1.3 Contaminantes na cortiça

As rolhas de cortiça que se destinam ao engarrafamento de bebidas alcoólicas têm como principais funções a vedação e preservação do estado da bebida engarrafada. No entanto, a qualidade da bebida pode ser afetada pela migração de certos contaminantes presentes na rolha, após o fecho da garrafa, especialmente de contaminantes de aroma indesejável que ao migrarem para o vinho provocam alterações organoléticas, o denominado “gosto a rolha”, o qual pode ser descrito como “cheiro a mofo”.

Na Tabela 1 apresentam-se os principais compostos responsáveis pela contaminação do vinho com o aroma anteriormente referido.

Tabela 1. Compostos responsáveis pela contaminação do vinho com o aroma a mofo [7]

Composto	Limite de perceção sensorial
2,4,6 – Tricloroanisol (TCA)	Em água: 30-300 pg/L Em solução alcoólica (vinho): 1,5 – 3 ng/L
2,3,4,6 – Tetracloroanisol (TeCA)	Em água: 4 ng/L Em solução alcoólica (vinho): 10-15 ng/L 5 ng/L (Champanhe)
Pentacloroanisol (PCA)	Composto organoléticamente fraco >10 µg/L
2,4,6 – Tribromoanisol (TBA)	Em água: 8 – 30 pg/L Em solução alcoólica (vinho): 3 ng/L

Para estudar a presença de compostos com aroma defeituoso nas rolhas responsáveis pela contaminação das bebidas alcoólicas usa-se o tricloroanisol (TCA) como marcador por este estar geralmente presente sempre que os outros compostos também estão. Para além disso, o TCA é o composto com limiar de perceção sensorial mais baixo no vinho, pelo que a sua presença mesmo em baixa concentração é detetável [7].

Sendo o principal responsável (estimado em mais de 80% dos casos) pela alteração do gosto e sabor do vinho, o TCA não é tóxico nem perigoso para o ser humano nas concentrações em que normalmente se encontra no vinho (partes por bilião) mas deprecia bastante o produto a consumir [8].

Para que o TCA migre para o vinho é necessário que as secções contaminadas da rolha estejam em contacto direto com o vinho ou com o *headspace* do gargalo entre a rolha e o vinho (transmissão limitada) [7]. Esta transmissão da contaminação da rolha de cortiça para o vinho depende de vários fatores, sendo de destacar:

- . A solubilidade dos compostos contaminantes no vinho;
- . A localização dos compostos contaminantes na superfície e no interior da rolha;
- . A velocidade da migração para o vinho;
- . O volume de vinho e o tempo em contato com a rolha.

O TCA libertável é o TCA que está presente na superfície da rolha, perto desta ou nas lenticelas da cortiça e é rapidamente libertado para o vinho. A cortiça atua como uma barreira entre a atmosfera e o córtex do tronco do sobreiro, sendo as lenticelas canais de transferência de massa para água e gases. A difusão do TCA pela matriz da rolha é um processo muito lento. No geral, após o engarrafamento e durante a maturação e conservação do vinho, cerca de 50% do TCA presente na rolha de cortiça pode migrar para o vinho ao longo de 14 meses [9].

Os haloanisóis como o TCA são compostos que provêm da transformação química dos seus precursores, os halofenóis. Nesta família de compostos destacam-se os clorofenóis de origem sintética. Os cloroanisóis são formados a partir de clorofenóis por ação de enzimas presentes na grande maioria dos fungos. Esses fungos podem ser encontrados na natureza e, potencialmente, na cortiça. A elevada toxicidade dos clorofenóis (2,4,6-triclorofenol (TCP), 2,3,4,6-tetraclorofenol (TeCP) e pentaclorofenol (PCP)) levou a que, durante décadas fossem utilizados como biocidas a fim de conservar a madeira. O uso destes biocidas com clorofenóis na sua constituição fez com que estes se tenham acumulado nas reservas de água e em solos, contaminando o sobreiro.

Apesar do uso dos clorofenóis ser atualmente proibido na União Europeia, estes acumularam-se nos ecossistemas contaminando o meio envolvente (solo), mantendo ativa a problemática de contaminação da cortiça com estes compostos. A contaminação dos ecossistemas permitiu que alguns microrganismos desenvolvessem mecanismos de defesa contra a toxicidade destes compostos. Desde então, as bactérias do solo e fungos são capazes de formar cloroanisóis através de uma reação química do TCP, formando TCA [7]. Assim, pode acontecer que o TCA se forme diretamente na cortiça, desde que esta esteja contaminada com clorofenóis, que são os principais precursores do TCA.

A maioria do TCA encontrado na rolha acabada já se encontrava na casca da árvore, contudo é possível a acumulação adicional de TCA na cortiça ou rolhas até ao processo de engarrafamento. Embora as empresas transformadoras de cortiça utilizem vários procedimentos de esterilização das rolhas, pode haver pontos secundários de contaminação; as rolhas esterilizadas podem ser misturadas com rolhas contaminadas ou mesmo os pavimentos ou paletes de madeiras no transporte podem estar contaminados [8].

A cortiça pode também ser contaminada com clorofenóis durante a cozedura das pranchas devido a possíveis contaminações cruzadas e/ou durante a lavação das rolhas com solução de hipoclorito de sódio. Contudo, esta prática no processo de lavação ou branqueamento das rolhas de cortiça foi banida há mais de 15 anos. Está expressamente proibida pelo Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR) a utilização do cloro ou de meios contendo este composto halogenado, em qualquer fase da fabricação de rolhas [10]. Atualmente a lavação, branqueamento e desinfeção das rolhas de cortiça é feita com recurso a peróxido de hidrogénio.

O tempo que a cortiça permanece em estabilização no estaleiro após descortiçamento e após a cozedura pode levar à criação das condições de temperatura e humidade perfeitas para o aparecimento de fungos precursores do TCA favorecido pelo elevado teor de humidade. No entanto, a principal fonte de contaminação das rolhas por TCA continua a ser a da cortiça na árvore durante o seu crescimento.

Conclui-se então, que desde a sua origem até à sua utilização no engarrafamento, a cortiça está exposta a diversos fatores que podem afetar negativamente a qualidade sensorial da rolha, e consequentemente do vinho, sendo este um dos problemas que a indústria corticeira tem vindo a combater desde longa data, uma vez que os defeitos sensoriais do vinho são responsáveis por perdas económicas consideráveis para ambas as indústrias.

1.4 Enquadramento do projeto e objetivos propostos

No seguimento do que foi referido anteriormente, a aposta na qualidade do sector das rolhas de cortiça natural e de aglomerado de cortiça passa pela redução/eliminação do composto químico TCA que está na origem de desvios sensoriais desagradáveis no vinho.

Neste sentido, a empresa GF Cork desenvolveu um novo sistema de esterilização do granulado de cortiça com vista a aumentar a sua capacidade de produção e com o objetivo de obter melhores resultados na redução dos níveis de TCA do granulado do que os obtidos com o sistema anteriormente existente na empresa, sem comprometer as propriedades físicas do granulado de forma a obter rolhas de cortiça com a mesma flexibilidade das produzidas atualmente. Um fator importante a ter em consideração no processo de esterilização do granulado de cortiça é a variação da massa volúmica do granulado uma vez que os processos de eliminação do TCA têm tendência para aumentar a massa volúmica do granulado, conduzindo a perdas de rentabilidade industrial.

Tendo em consideração este enquadramento, os objetivos propostos para esta dissertação são:

1. Revisão dos processos de tratamento/redução dos níveis de TCA da cortiça existentes;
2. Caracterização do sistema de esterilização do granulado de cortiça desenvolvido pela GF Cork, Lda;
3. Acompanhamento do arranque da nova instalação de esterilização do granulado de cortiça;
4. Teste e parametrização do novo processo de esterilização de granulado de cortiça da GF Cork tendo em consideração as características do granulado e necessidade de redução dos níveis de TCA do mesmo.

2 GF Cork, Lda

A empresa GF Cork, Lda, localizada na freguesia de São João de Vêr, concelho de Santa Maria da Feira, dedica-se à produção de rolhas de cortiça aglomeradas, microaglomeradas, técnicas e de champanhe, para engarrafamento de vinhos tranquilos, espumantes, espirituosos, cerveja e cidra.

A empresa fundada em 1989 iniciou a sua atividade com o fabrico de rolhas de cortiça natural, contudo, há cerca de 20 anos, desviou o seu foco de trabalho para as rolhas de aglomerado, por isso conta já com quase 32 anos de experiência no fabrico de rolhas de cortiça.

As rolhas de cortiça natural são fabricadas a partir de uma peça única de cortiça enquanto que as rolhas aglomeradas são compostas por aglomerado de cortiça (Figura 5).

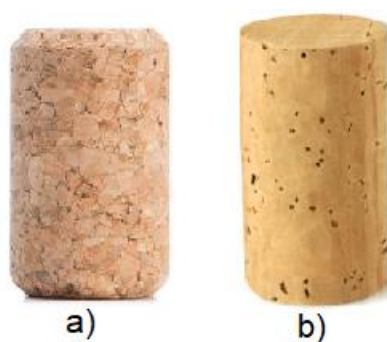


Figura 5.a) Rolhas de cortiça aglomerada b) Rolhas de cortiça natural [11,12]

A GF Cork exporta atualmente cerca de 65% das rolhas produzidas para mercados como Itália, Geórgia, Ucrânia, Rússia, Espanha, França, Grécia, Uruguai, Áustria, Eslováquia e China, e a restante percentagem destina-se ao mercado nacional.

É uma empresa certificada *SYSTECODE PREMIUM* para as seguintes atividades:

- Técnicas preventivas e/ou curativas ligadas ao 2,4,6 – TCA, com propósito de melhorar a organolética das rolhas de cortiça;
- Fabricação de granulados destinados à indústria rolheira;
- Fabrico de corpos e rolhas de cortiça aglomerada/microaglomerada;
- Fabricação de rolhas de cortiça aglomerada/microaglomerada com discos de cortiça natural, do tipo 1+1 e 0+1;
- Lavação e secagem de rolhas;
- Acabamento de rolhas de cortiça aglomerada/microaglomerada totalmente inseridas no gargalo;
- Acabamento de rolhas de cortiça aglomerada/microaglomerada com disco(s) de cortiça natural, do tipo 1+1 e 0+1;
- Marcação e tratamento de superfície de rolhas parcialmente inseridas no gargalo.

Esta certificação assegura a competitividade e é um fator fundamental para o sucesso da empresa, funcionando também como estímulo à melhoria contínua. Para os clientes e consumidores é uma prova de confiança nos processos utilizados e nos produtos produzidos. Esta certificação *SYSTECODE* tem como objetivo certificar empresas produtoras de rolhas de cortiça que cumpram com as regras estipuladas no Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR). O *SYSTECODE* e o CIPR implicam a adesão das empresas às mais avançadas técnicas produtivas, além de exigir um amplo e profundo conhecimento dos materiais e o respeito absoluto pelas regras ambientais, de higiene e segurança no trabalho.

Em 2013, a empresa desenvolveu e patenteou, pelo *European Patent Office*, um sistema inovador de fabrico de rolhas por moldação individual (registo da patente EP 2733086). Esta nova tecnologia permite fabricar rolhas de cortiça com propriedades mecânicas vantajosas em relação às rolhas produzidas por outros métodos existentes no mercado, nomeadamente ao nível da resistência à torção, recuperação e estanquicidade.

2.1 Produtos da Empresa

Tal como já referido, a GF Cork fabrica rolhas de aglomerado de cortiça nomeadamente microaglomeradas e aglomeradas, técnicas e de champanhe.

Em 2017, a empresa registou a marca das rolhas de aglomerado de cortiça - GRANOFLEX® (016651564). As rolhas Granoflex® são rolhas microaglomeradas ou aglomeradas dependendo do tamanho do grão de cortiça, extrafino, fino ou standard.

As rolhas Granoflex 1 (G1) são fabricadas a partir de granulado de cortiça de calibre compreendido entre 0,2 a 1 mm, as rolhas Granoflex 2 (G2) são fabricadas a partir de granulado de calibre entre 1 a 2 mm e as Granoflex 3 (G3) com granulado de calibre entre 2 a 5 mm (Figura 6). As rolhas G1 e G2 são rolhas microaglomeradas e, por sua vez, as rolhas G3 são rolhas aglomeradas.

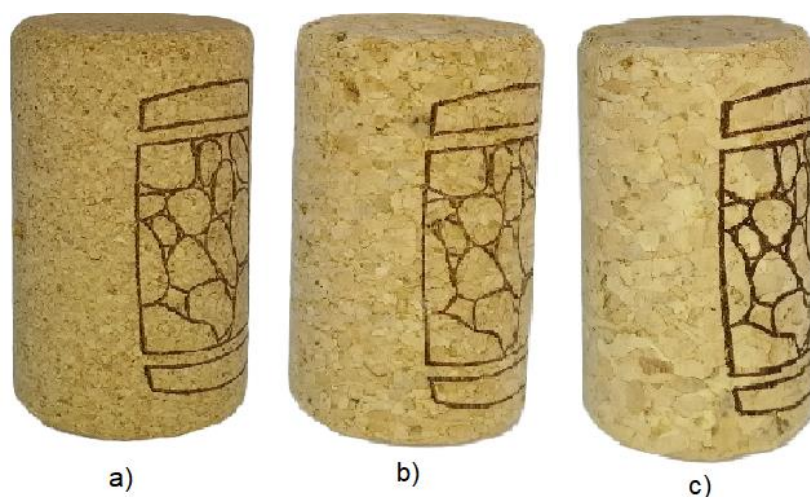


Figura 6. a) Granoflex 1 b) Granoflex 2 c) Granoflex 3

As rolhas microaglomeradas e aglomeradas são inteiramente fabricadas a partir de granulados de cortiça proveniente de subprodutos resultantes da produção de rolhas naturais. Estas rolhas são uma solução de alto desempenho e com preço competitivo permitindo assegurar uma vedação por um período que não deve exceder, em geral, os 24 meses. Além da vantagem económica que apresentam para vinhos de menor preço e de alta rotação, estas rolhas têm ainda a vantagem de serem completamente homogéneas dentro do mesmo lote.

As rolhas técnicas são rolhas constituídas por um corpo de cortiça microaglomerada (G1 ou G2) ou aglomerada (G3) com discos de cortiça natural colados num dos seus topos ou em ambos os topos da rolha. As rolhas técnicas com um disco em cada topo são designadas rolhas técnicas 1+1, com um disco num dos topos, 0+1, e com dois discos apenas num topo chamam-se rolhas técnicas 0+2.

Os discos colados nos topos são distinguidos pela sua classe (Extra, Superior, A, B, C ou D) que é um parâmetro indicador da sua qualidade. Para colar os discos de cortiça aos topos do corpo da rolha aglomerada são usados aglutinantes aprovados para incorporação em produtos que vão estar em contacto com alimentos.

As rolhas técnicas destinam-se a engarrafar vinhos a ser consumidos num prazo de 3 anos. Estas rolhas têm demonstrado serem excelentes vedantes ao longo do tempo, conseguindo manter a concentração necessária de SO₂ livre na garrafa, evitando a oxidação prematura do vinho sem desenvolver aromas de redução desagradáveis [4].

Por último, as rolhas de champanhe, tal como o nome sugere, são rolhas especialmente concebidas para vedar champanhe, espumantes, vinhos gaseificados e sidra. Estas rolhas podem ser consideradas como parte da família das rolhas técnicas, pois são produzidas a partir de um corpo de cortiça microaglomerada ou aglomerada ao qual pode ou não ser aplicado num dos topos um (0+1) ou dois (0+2) discos de cortiça natural seleccionada (Figura 7).



Figura 7. Rolhas de champanhe sem disco (0+0), com um disco (0+1), com dois discos (0+2)

As rolhas de champanhe têm um diâmetro maior que as rolhas para vinhos tranquilos. Este diâmetro maior é imprescindível para suportar as elevadas pressões existentes nas garrafas de vinhos com gás.

2.2 Processo Produtivo

A GF Cork é responsável por todo o processo de fabricação das rolhas de cortiça microaglomeradas e aglomeradas e do corpo das rolhas técnicas e de champanhe. Os discos a incorporar nestes dois últimos tipos de rolhas são comprados a empresas de fabricação de discos e depois de passarem por um controlo de qualidade são incorporados nas rolhas produzidas na empresa, por um processo de colagem. Na Figura 8, encontra-se um esquema ilustrativo do processo de fabricação de rolhas da empresa.

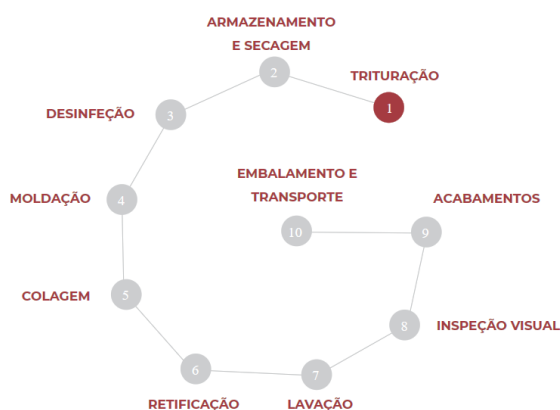


Figura 8. Processo produtivo da GF Cork, Lda [13]

A matéria-prima para a fabricação das rolhas de aglomerado de cortiça é constituída por bocados de cortiça, de aparas provenientes da preparação da cortiça ou do fabrico das rolhas naturais ou dos discos (Figura 9).



Figura 9. Aparas provenientes do fabrico de rolhas naturais

Depois de adquirida e controlada a matéria-prima, inicia-se o seu processo de transformação, a trituração. Nesta fase, ocorre o destroçamento da matéria prima, resultando granulados de diferentes tamanhos, os quais são calibrados por malhas e depois separados em mesas densimétricas (Figura 10).



Figura 10. Separação do granulado de cortiça nas mesas densimétricas

Os granulados são armazenados em silos com sistemas de secagem, permitindo manter a humidade do granulado controlada, impedindo o desenvolvimento microbiano que compromete o bom desempenho da rolha.

De seguida, o granulado é transferido para o equipamento de esterilização, onde são removidas impurezas e outros contaminantes, como o TCA.

Depois de esterilizado, o granulado é misturado com produtos químicos aglutinantes aprovados para a indústria alimentar. Esta mistura é transferida para moldes onde se produzem corpos de cortiça.

No caso das rolhas de cortiça com disco, os corpos de cortiça obtidos seguem para uma máquina responsável pela colagem do disco e de seguida, seguem para a seção de retificação,

onde se efetua a retificação dimensional da rolha, nomeadamente do diâmetro, comprimento e chanfro. No caso de rolhas sem disco, os corpos de cortiça seguem diretamente para a secção de retificação.

Obtidas as rolhas de cortiça retificadas, estas seguem para a secção de lavagem ou branqueamento.

A próxima fase do fabrico das rolhas de cortiça é a inspeção visual que tem como objetivo a deteção e eliminação de rolhas com defeito.

A penúltima fase é a fase dos acabamentos, onde se dá a personalização das rolhas conforme a marca/logótipo do cliente, através da marcação a fogo no corpo e/ou nos topos, ou da marcação a tinta no corpo da rolha de cortiça. Para além, desta personalização, nesta fase de acabamentos, ocorre também o tratamento da rolha com emulsão de parafina que permite a impermeabilização da rolha e com silicone que serve para lubrificar, melhorando a inserção e extração da rolha da garrafa de vinho.

Por último, as rolhas são embaladas em sacos de ráfia ou em sacos de plástico selados a vácuo e com SO_2 e seguidamente acondicionadas em caixas de cartão quando embaladas em sacos de plástico ou em paletes quando embaladas em sacos de ráfia. Depois de embalado, o produto é expedido para o cliente.

3 Sistemas de detecção e tratamento de TCA

3.1 Métodos de detecção do TCA na cortiça

Atualmente os métodos industriais de controlo do TCA usados são a análise sensorial e a cromatografia em fase gasosa (CG) com detetor de captura de eletrões (ECD) ou com detetor de espectrometria de massa (MS). O método da análise sensorial é apenas um método qualitativo enquanto que a cromatografia em fase gasosa permite determinar a concentração de TCA libertável dos produtos de cortiça.

O método da cromatografia em fase gasosa realizado em ambiente laboratorial consiste na determinação do TCA libertável após maceração dos produtos de cortiça (matriz sólida) num simulante de vinho (matriz líquida), seguida por uma micro extração em fase sólida (SPME) e detecção e quantificação deste composto por MS ou ECD.

A Corticeira Amorim lançou uma nova tecnologia em 2016, *NDTech* [14], que permite fazer uma triagem individual nas linhas de produção das rolhas de cortiça natural, baseada na cromatografia gasosa com detecção por ECD. Com esta tecnologia, consegue-se reduzir o tempo desta análise de 14 minutos para cerca de 20 segundos, viabilizando a sua integração na linha de produção, a nível industrial. Esta tecnologia tem a capacidade de operar autonomamente, analisando e separando as rolhas contaminadas do processo. O *NDTech* é capaz de detetar qualquer rolha de cortiça que apresente mais de 0,5 ng/L (partes por trilião) de TCA, removendo-a automaticamente da linha de produção.

A amostra é preparada incubando cada rolha numa câmara cilíndrica individual, cuja temperatura no interior é suficiente para volatilizar o TCA. Após extração da amostra do ar da câmara, esta é injetada no cromatógrafo através de um gás de arraste de elevada pureza (azoto). A amostra ao entrar no detetor passa por um emissor radiativo de partículas, que provoca a ionização do azoto e produz uma corrente elétrica constante. Estas partículas, ao colidirem com o composto, transformam as moléculas nos respetivos iões, causando variações na corrente elétrica. As diferenças de corrente resultantes da formação dos iões, são representadas em função do tempo sob a forma de picos no cromatograma e, através da área integrada desses picos é possível a quantificação dos compostos [15]. As rolhas com níveis de TCA superiores ao estabelecido são rejeitadas.

A CorkSupply também desenvolveu e patenteou um equipamento para triagem de rolhas naturais em linha de produção que permite identificar o TCA presente em cada rolha e que rejeita as rolhas que apresentam valores de TCA superiores a 1 ng/L [16]. Este processo, semelhante ao *NDTech*, designa-se *DS100+*, Figura 11, e envolve três etapas:

1. Preparação da amostra / Fase de extração

- Aplica-se um perfil de temperatura e pressão específico na câmara em que a rolha individual é colocada; em simultâneo é injetado um fluido selecionado, de elevada pureza, garantindo desta maneira que o TCA migrável esteja disponível no *headspace*.

2. Isolamento / Concentração (fase de maior diferenciação da concorrência)

- Da etapa anterior, a molécula de TCA é sujeita a um processo físico-químico sendo isolada e concentrada.

3. Detecção / Identificação

- A detecção é conseguida por um processo de ionização, extremamente seletivo e de elevada sensibilidade que permite detetar concentrações uma ordem de grandeza abaixo do limite de perceção sensorial [17].

Quer a tecnologia *NDTech* quer o *DS100 +* são tecnologias não destrutivas, baseadas em cromatografia.



Figura 11. Processo - DS100+ [17]

A análise sensorial segue um procedimento analítico, expresso na norma ISO/PRF 22308, que permite identificar aromas a mofo, como também outros aromas que, eventualmente, possam estar presentes nos produtos de cortiça.

A CorkSupply faz uma inspeção sensorial individual de todas as rolhas de cortiça existentes num mesmo lote, processo "Dry Soak Inspection" - DS100 (Figura 12). As rolhas são inspecionadas individualmente por operadores humanos com o intuito de detetar e eliminar as rolhas com TCA libertável em níveis superiores ao limiar sensorial, através deste método não destrutivo de "maceração a seco" [16]. O DS100 é um processo de inspeção manual, em que o olfato humano tem um papel primordial.



Figura 12. Processo "Dry soak inspection" [18]

A empresa JGR Cork possui também um método de controlo de TCA por análise sensorial individual, o T4T SNIFFER (Figura 13). O T4T Sniffer é um método de controlo de qualidade olfativo projetado para rolhas naturais de elevadas qualidades, permitindo a seleção de rolhas com garantia de TCA não detetável. O processo T4T Sniffer analisa individualmente a presença de TCA e outros desvios sensoriais anormais em cada rolha de cortiça natural [19], sendo realizado por profissionais especializados da empresa.

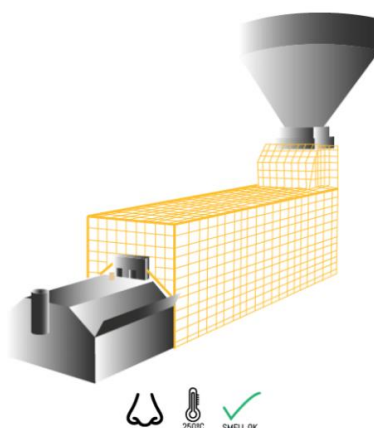


Figura 13. Processo “T4T Sniffer” da JGR CORK [19]

3.2 Sistemas de tratamento dos produtos de cortiça

A presença de aromas indesejados na cortiça derivados por exemplo, do TCA, pode ser minimizada com o cumprimento das normas preconizadas no CIPR (Anexo A). Contudo, o cumprimento destas regras não é suficiente para evitar a presença de contaminantes indesejados como o TCA que põem em causa a eficiência de uma rolha de cortiça.

Assim sendo, para além do cumprimento do CIRP, existem métodos de eliminação/redução do TCA dos produtos de cortiça. Uns focam a sua atenção na eliminação das causas – eliminação dos microrganismos presentes e/ou de agentes clorados, enquanto outros métodos atuam diretamente sobre os níveis de TCA presentes na cortiça.

Com o objetivo de eliminar as causas da presença do TCA na cortiça, esta é submetida a vários tratamentos e particularmente operações de lavagem ao longo dos vários estágios de produção das rolhas com o objetivo de eliminar microrganismos da cortiça, responsáveis pela produção de metabólitos indesejáveis. As rolhas de cortiça semiacabadas são lavadas com peróxido de hidrogénio e depois de finalizadas são tratadas com a injeção de SO_2 , óxido de etileno ou radiação gama.

Um outro processo realizado para eliminar microrganismos e compostos voláteis responsáveis pelos aromas indesejados é o uso de água quente ou vapor de água, conhecida como a “cozedura” da cortiça (Figura 14).



Figura 14. Cozedura da cortiça [4]

Este processo é a primeira etapa de preparação da cortiça. Na empresa F. Bordas, no primeiro processo de cozedura a ser usado em 1904, as pranchas de cortiça eram colocadas numa câmara aquecida a 120°C durante 10 min e de seguida era criado vácuo, no final a pressão era restituída pela entrada de vapor de água. Na empresa ChampCork, o processo

consistia em colocar as pranchas de cortiça numa câmara com vapor de água a 130 °C e 180 KPa durante 18-20 min. No final, a câmara era despressurizada, até à pressão atmosférica [20].

A redução/eliminação dos microrganismos pode contribuir para a diminuição dos “gostos/aromas a rolha”, mas não influencia a quantidade de TCA que estiver presente na cortiça. Por este motivo, a indústria corticeira foi desenvolvendo alguns sistemas de esterilização da cortiça e seus subprodutos com vista a reduzir/eliminar o TCA presente.

Dos métodos de redução/eliminação do TCA existentes, alguns destinam-se ao tratamento do produto final, isto é, das rolhas de cortiça e outros destinam-se ao tratamento do granulado de cortiça. A eliminação do TCA do granulado da cortiça é um processo mais eficaz e facilitado uma vez que a soma da área superficial de todos os grãos que compõem uma rolha é bem maior que a área superficial de uma rolha de cortiça, sendo também mais fácil atingir o interior de um grão de cortiça do que o interior de uma rolha. Assim sendo, os processos de tratamento das rolhas tendem a eliminar/reduzir apenas o TCA localizado perto ou na superfície da rolha.

A remoção do TCA da cortiça é um processo difícil devido à combinação de vários fatores, nomeadamente:

1. Características de impermeabilidade da cortiça a líquidos e gases;
2. Necessidade de atingir valores de concentração de TCA muito reduzidos, inferiores a 0,9 ng/L;
3. Elevada estabilidade química do composto [8].

Para além disso, o 2,4,6-Tricloroanisol é um composto semi-volátil, com ponto de fusão de 60 °C e ponto de ebulição de 240 °C à pressão atmosférica. Contudo, o uso de temperaturas elevadas está limitado pela estabilidade da estrutura da cortiça, de tal forma que temperaturas superiores a 160 °C não são recomendadas. A cortiça, quando sujeita a determinadas condições, pode deformar-se e prejudicar as propriedades físicas da rolha, tais como o aumento da sua massa volúmica e perda de flexibilidade. Assim sendo, estes processos de tratamento têm de estabelecer um equilíbrio entre manter as características estruturais e físico-químicas intrínsecas da cortiça e a remoção do TCA.

Como já referido, as empresas do sector têm vindo a desenvolver sistemas de esterilização dos subprodutos da cortiça, discos de cortiça, rolhas de cortiça e granulados de cortiça. Seguem-se então alguns dos sistemas de esterilização desenvolvidos e/ou implementados por empresas do sector, agrupados tendo por base o seu método de extração e neutralização do TCA.

Extração com vapor de água

- Processo ROSA®, implementado pelo grupo Amorim (Patente WO 2004/14436)

ROSA®, *Rate of Optimal Steam Application*, (Figura 15) é um equipamento utilizado pelo grupo Amorim para extrair o TCA presente no microgranulado de cortiça. Este sistema é baseado numa destilação a vapor, onde a temperatura volatiliza o composto sendo este, posteriormente, arrastado através do vapor de água. O sistema trabalha a uma temperatura entre 100 e 125°C, uma pressão manométrica de 0,2 a 0,8 bar e com um tempo de contacto de 40 a 65 min. Uma vez que a câmara onde é injetado o vapor de água é aberta, a pressão não é mantida no seu interior. A câmara cilíndrica possui um fuso que permite movimentar o granulado, movendo-se na direção do orifício de saída. Quando os níveis de TCA do granulado atingidos não são os pretendidos, aumenta-se o tempo de contacto, através da montagem sequencial de câmaras cilíndricas semelhantes [21, 9].

Este é um processo contínuo de esterilização de granulado de cortiça, onde o sistema é alimentado continuamente.

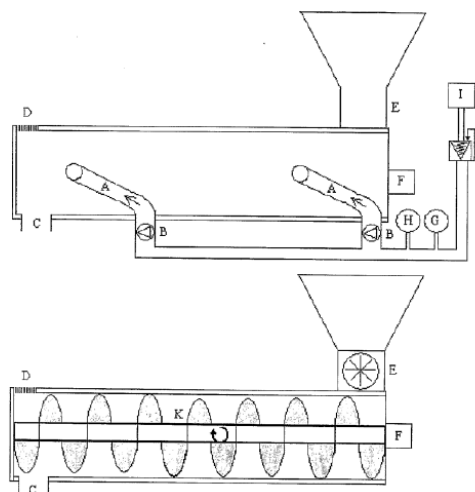


Figura 15. Sistema ROSA® para tratamento de granulados de cortiça [9]

A partir desta tecnologia foram desenvolvidas outras duas destinadas ao tratamento de rolhas de cortiça natural, o ROSA® Evolution e, mais tarde, o Super ROSA®.

- Processo ROSA® Evolution, implementado pelo grupo Amorim

O ROSA® Evolution (Figura 16) é um processo contínuo de tratamento de rolhas de cortiça natural com vapor de água durante 2 a 3 h, a uma temperatura de 70 °C. O caudal de vapor de água varia entre 1800 e 3500 m³/h. O ROSA® Evolution é um equipamento com uma câmara isolada com 5 tapetes, a diferentes níveis de altura, em rede metálica, por onde as rolhas circulam desde o tapete mais alto, até ao tapete mais baixo. Entre o solo e o primeiro tapete, existem vários tubos perfurados e outros tantos alhetados, por onde é feita a injeção de vapor de água e o aquecimento do ar, respetivamente. Existem ainda cinco ventiladores e cinco aberturas para o exterior, dispostos todos no mesmo lado, por onde é feita a injeção e renovação de ar no interior do equipamento [22].

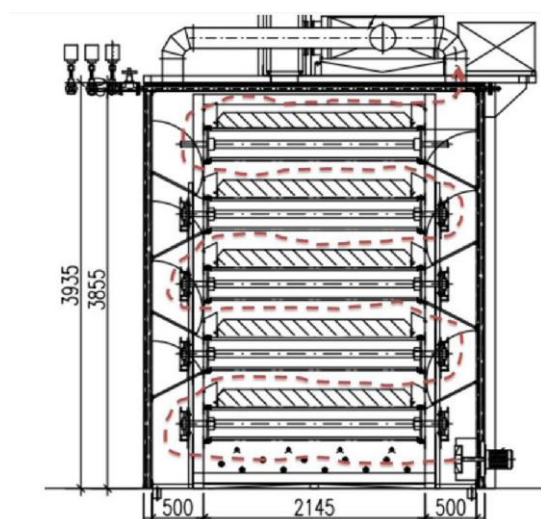


Figura 16. Sistema ROSA® Evolution [22]

- Processo Super ROSA®, implementado pelo grupo Amorim (Patente PT 103910)

O Super ROSA® é um processo de tratamento de rolhas de cortiça natural por *batch*. Este tratamento é realizado por ciclos de 60 h [9]. Ao contrário do ROSA Evolution®, o Super ROSA® é um processo estático, uma vez que as rolhas permanecem imóveis durante o tratamento. O Super ROSA® é um equipamento com uma câmara isolada com capacidade de 2 milhões de rolhas, por ciclo. Dentro da câmara encontram-se seis ventiladores com o objetivo de homogeneizar as condições de temperatura e humidade relativa no interior do equipamento. Estes ventiladores têm a capacidade de insuflar ou extrair ar por um período de tempo ajustável.

As temperaturas pretendidas são atingidas através de trocas de calor entre o vapor de água que escoa nos tubos de permutadores de calor. Por outro lado, os valores das humidades relativas no interior do equipamento são alcançados através da injeção de vapor de água. Para além disso, o Super ROSA® tem a capacidade de humidificar o interior através da injeção de água a alta pressão através de orifícios, promovendo um efeito spray que não provoca a queda direta de água nas rolhas.

- Processo de esterilização desenvolvido pela empresa Turbo-Nor e implementado na EverCork, Unipessoal Lda

Este é um processo contínuo de esterilização de granulado de cortiça (Figura 17) onde o granulado circula em tubos circulares através sem-fins (fusos) (Figura 18). Ao longo do seu trajeto, o granulado é insuflado com vapor de água e aquecido pelo termo fluído que circula pelo exterior dos tubos a uma temperatura elevada.



Figura 17. Sistema de esterilização de granulado de cortiça da Turbo-Nor [23]



Figura 18. Interior do sistema de esterilização da Turbo-Nor [23]

- Processo Vapex® implementado pela Cork Supply Portugal 4

O Vapex® é um processo de extração de TCA dos granulados de cortiça. Este é um processo onde as moléculas de TCA são removidas do granulado de cortiça através de vapor de água sob pressão. O granulado de cortiça é introduzido num sistema pressurizado, através do qual é injetado continuamente vapor com temperatura controlada. Quando o vapor de água sobreaquecido flui através do granulado, arrasta as moléculas de TCA que possam existir na estrutura celular da cortiça (Figura 19) [24].

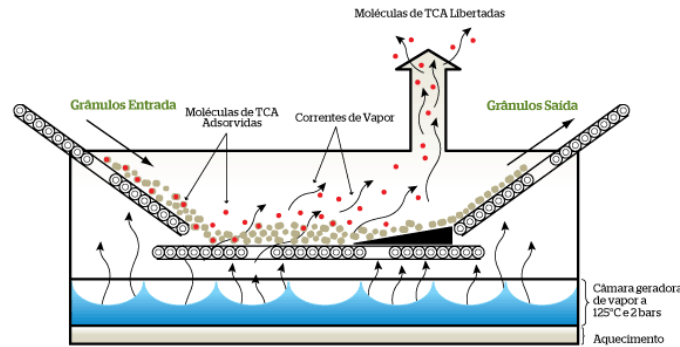


Figura 19. Esquema de funcionamento do sistema Vapex® [24]

- Processo de redução do TCA de produtos de cortiça por calor e vapor de água (Patente WO/2019/193228)

Este sistema (Figura 20) destina-se à esterilização de rolhas naturais de cortiça, rolhas aglomeradas e técnicas, granulados, discos e pranchas de cortiça crua ou cozida. O sistema compreende uma câmara (2) que tem uma porta por onde se introduzem contentores (6) com os produtos de cortiça a tratar. Para além da câmara este dispositivo é composto por um gerador de ar quente (3) que introduz ar na câmara a uma temperatura compreendida entre 175 e 185 °C e por uma caldeira (4) que introduz vapor saturado através de tubos perfurados dispostos ao longo das três paredes internas da câmara, a uma temperatura compreendida entre 125 e 135 °C [25].

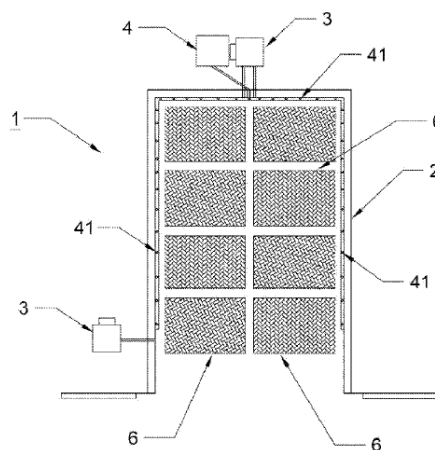


Figura 20. Desenho esquemático do sistema de esterilização da patente WO/019/193228 [25]

- Processo RevTech, implementado pela Diam Bouchage, MASilva e Unicor

O sistema RevTech, Figura 21, é um processo contínuo de esterilização de granulado de cortiça de 0,5 a 8 mm com uma capacidade de tratamento de 250-400 kg de granulado por hora. O RevTech utiliza um tubo em espiral por onde circula o granulado e por onde é também insuflado vapor de água a 200°C a uma taxa de 500 kg/h. O sistema é também equipado com um sistema de aquecimento por efeito de Joule. O equipamento é dotado de vibração o que

permite a movimentação e mistura do granulado com o vapor de água. O granulado depois de sair do tubo em espiral segue para um sistema de arrefecimento [26].

O RevTech permite taxas de redução dos níveis de TCA do granulado de cortiça na ordem dos 80-95%, preservando a granulometria do granulado [26].



Figura 21. Sistema RevTech [26]

Extração com fluido denso no estado supercrítico - CO₂

Considera-se um fluido denso, um fluido com uma pressão e temperatura críticas reduzidas. No estado supercrítico as substâncias possuem características intermediárias entre gás e líquido. Os fluidos supercríticos possuem coeficientes de difusão próximos aos de um gás, chegando a sua capacidade de difusão a ser superior à dos líquidos em uma a duas ordens de grandeza, proporcionando uma rápida e eficiente transferência de massa. Outra característica é a sua baixa viscosidade e a ausência de tensão superficial, o que facilita a penetração dos fluidos supercríticos na matriz sólida [27]. O dióxido de carbono é o solvente normalmente usado por apresentar valores de pressão e temperatura críticos relativamente baixos (73,8 bar e 31,1 °C), não ser tóxico, não inflamável e de baixo custo [28].

A Nestlé foi uma das primeiras empresas a aplicar a extração supercrítica a nível industrial e usou-a para fazer a descafeinação do café. A vantagem do processo relativamente à extração convencional é que o CO₂ é seletivo para a cafeína, obtendo-se os grãos de café com (quase) todo o seu aroma e sabor originais. Outra aplicação industrial do CO₂ supercrítico é a extração de TCA do granulado de cortiça usado para fabricar rolhas [28].

- Processo DIAMANT®, implementado pela empresa Diam Bouchage (US 7,192,490 B1)

DIAMANT® é um processo que submete o granulado de cortiça a uma corrente de CO₂ em estado supercrítico com objetivo de arrastar as moléculas de TCA (Figura 22).

O granulado de cortiça é inserido numa coluna capaz de resistir às pressões e temperaturas aplicadas (120 bar e 70 °C) e que é aquecida por um fluido que circula entre uma segunda casca da coluna. Em cada *batch* são esterilizados 500 kg de granulado [20].

Neste método adiciona-se um co-solvente (água ou soluções aquosas) ao fluido supercrítico o que permite um aumento da eficiência da extração e garante uma extração seletiva de

compostos orgânicos indesejados, mantendo níveis aceitáveis do conteúdo de componentes naturalmente presentes na cortiça tais como suberina, lenhina e celulose [20].

A mistura de fluido supercrítico e co-solvente é injetada na coluna onde se encontra o material de cortiça que se pretende tratar até se atingir as condições de pressão e temperatura pretendidas. Depois de um certo tempo de contacto, a válvula de saída de gases é aberta e dá-se a extração dos gases, sendo a coluna despressurizada [20].

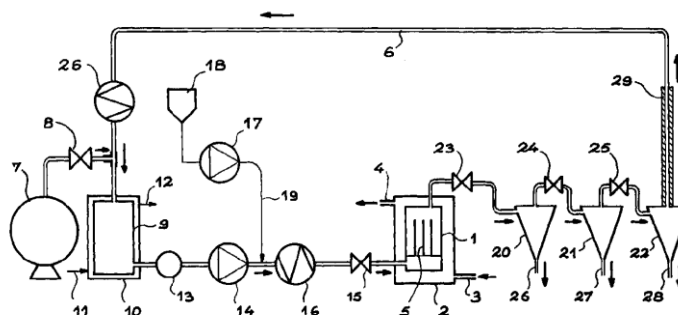


Figura 22. Esquema do sistema de tratamento da Diam Bouchage [20]

A Diam Bouchage com este sistema de tratamento consegue garantir níveis de TCA inferiores a 0,3 ng/L de TCA nas rolhas que fabrica, independentemente dos níveis iniciais de contaminação do granulado, fazendo variar apenas a duração do processo de tratamento [20]. Com este sistema de tratamento apenas se consegue garantir estes resultados em granulados de cortiça até 3 mm, uma vez que só consegue atingir profundidades de 1,5 mm a partir da superfície. A duração do processo de tratamento de cada *batch* com este sistema é variável, dependendo da concentração de TCA inicial do granulado, podendo demorar até 6 h.

- Método de remoção de compostos indesejados da cortiça (Patente EP 2 799 199 A1)

Este método, preferencialmente aplicado a granulados de cortiça, utiliza um fluido supercrítico. Este sistema é semelhante ao apresentado anteriormente (Diam Bouchage) com a diferença de que não é utilizado co-solvente ou substâncias coagulantes adicionais, uma vez que segundo o inventor desta patente a adição de co-solvente altera a permeabilidade do fluido supercrítico e acarreta uma maior dificuldade na purificação do solvente.

Segundo o proprietário da patente, granulado de cortiça com valores de TCA inicial de 100 ng/L, em alguns casos de 130 ng/L foram submetidos a este método de tratamento e nenhum método analítico detetou a presença de TCA no granulado tratado.

- Método para tratamento direto de rolhas naturais de cortiça usando fluidos supercríticos implementado pela CorkSupply Portugal, S.A. (Patente EP 2 396 153 B1)

Este método permite a injeção de fluidos supercríticos diretamente nas rolhas de cortiça natural, usando um dispositivo de separação, sem a perda da forma das rolhas e mantendo as propriedades da cortiça (Figura 23).

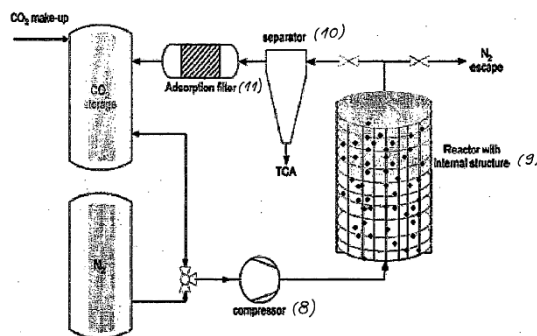


Figura 23. Esquema do sistema de tratamento de rolhas naturais da CorkSupply Portugal, S.A. (Patente EP 2 396 153 B1) [29]

Neste sistema de tratamento introduz-se o fluido comprimido ou mistura de fluídos comprimidos dentro de um depósito de alta de pressão que contém rolhas de cortiça distribuídas pelas várias prateleiras do dispositivo de separação. Este método pode opcionalmente usar um co-solvente inerte ou não tóxico. Os fluídos comprimidos circulam pelo depósito de alta pressão a umas determinadas condições de pressão e temperatura. Ao final de um determinado intervalo de tempo, faz-se a remoção dos fluídos comprimidos através de uma descompressão e, opcionalmente, através da sua substituição com um gás permanente, como o azoto. Contudo, este método mostra-se ineficaz, provocando deformações indesejadas nas rolhas quando as condições descritas são repetidas [30].

- Processo Xpur® implementado pelo grupo Amorim

O sistema Xpur® baseia-se na aplicação de CO₂ no estado supercrítico para a remoção do TCA de granulados de cortiça (Figura 24). Esta tecnologia utiliza apenas 25% da energia e apenas 10% do CO₂ utilizado no sistema da Diam Bouchage [31]. Este sistema permite atingir níveis de TCA inferiores a 0,3 ng/L nas rolhas de microgranulado, mantendo intactas as propriedades físico-mecânicas da cortiça [31].



Figura 24. Sistema de tratamento de granulados de cortiça com CO₂ supercrítico - Xpur® [31]

Extração por aplicação de vácuo

- Sistema de limpeza de cortiça para eliminação de haloanisóis e halofenóis (Patente WO 2018/178413 A1)

Este sistema de limpeza de rolhas de cortiça requer pressões de vácuo na ordem dos 10⁻⁶ mbar e compreende um conjunto de tubos metálicos por onde se dispõem as rolhas cortiça. Estes tubos metálicos são perfurados e encontram-se rodeados por meios de aquecimento por condução (Figura 25). O sistema é constituído por umas bombas de alto vácuo distribuídas

uniformemente ao longo dos tubos metálicos perfurados, facilitando a transmissão de uma pressão de alto vácuo a toda a cortiça disposta no interior dos tubos. Este sistema aquece e aplica alto vácuo uniformemente à cortiça e não apresenta partes móveis, o que evita que haja perdas de pressão de vácuo originadas por exemplo por pás rotativas presentes em instalações com partes móveis [32].

O uso de temperaturas altas está limitado pela estabilidade da estrutura da cortiça, de tal forma que temperaturas superiores a 160 °C não são recomendadas. O vácuo não afeta a estabilidade da cortiça, pelo que elevadas pressões de vácuo são utilizados.

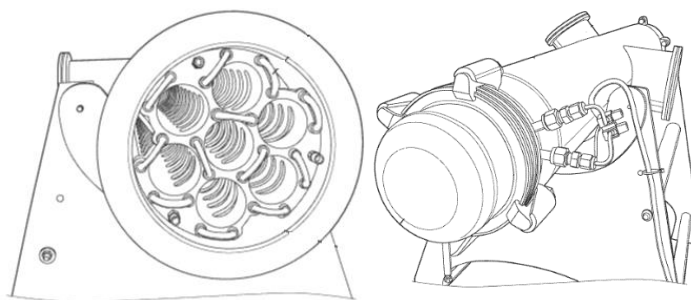


Figura 25. Desenhos esquemáticos da invenção da patente WO 2018/178413 A1 [32]

Tanto quanto é do conhecimento, em Portugal este sistema não tem aplicação industrial.

- INOS II, sistema implementado pela Amorim

O INOS II é um processo por *batch* aplicado a rolhas e discos de cortiça natural e baseia-se no contacto de água quente com os produtos de cortiça num autoclave aplicando vários ciclos de pressão e descompressão. O equipamento do INOS II tem capacidade, dependendo do calibre da rolha, até 100 mil rolhas (Figura 26) [21].



Figura 26. Equipamento industrial do processo INOS II [21]

O processo tem a duração de 1 h e é composto por duas fases. Existe ainda uma fase preliminar, onde a câmara das rolhas é preenchida com água à temperatura de cerca 50 °C. A primeira fase é composta por três ciclos de compressão e de descompressão, variando a pressão interna entre 2 e 0 bar e por fim, realiza-se mais um ciclo de compressão e descompressão com a câmara das rolhas sem água. Na segunda fase é utilizada uma nova quantidade de água limpa a 50 °C e realizam-se novamente 3 ciclos de compressão e descompressão. Terminados os três ciclos desta segunda fase, a água é retirada e aproveitada

para o próximo ciclo de desinfecção. Por fim, ocorrem mais três ciclos de compressão e descompressão com a câmara das rolhas sem água [21].

Volatilização por arrastamento em fase gasosa de polaridade ajustada sob temperatura e humidade controladas - Extração com álcool

Este método simula a cedência de moléculas de TCA da cortiça para o vinho em garrafa pelo efeito dissolvente do etanol. Desta forma, promove-se precocemente a migração de aromas indesejados para o etanol através de uma corrente de extração contínua durante o ciclo de tratamento.

O tratamento com etanol é tipicamente utilizado em rolhas de cortiça natural uma vez que é um processo menos agressivo para a cortiça do que a extração com vapor de água com pressão e temperaturas elevadas.

- InnoCork®, sistema desenvolvido e implementado pela CorkSupply (Patente EP144075 A1)

Este sistema usa a combinação de vapor de água e de álcool etílico a uma temperatura compreendida entre 30 a 60 °C e à pressão atmosférica. As rolhas são expostas a uma corrente composta por uma mistura de vapor de água, etanol e ar durante um período de tempo de 1 a 6 h, dependendo da remoção de TCA que se pretende e do nível de contaminação inicial das rolhas (Figura 27) [24].



Figura 27. Sistema InnoCork® [24]

Para concluir esta secção, é apresentado na Tabela 2 um quadro-resumo dos sistemas de redução de TCA dos produtos de cortiça descritos com aplicação industrial em Portugal.

O grande desafio do sector corticeiro é eliminar os níveis de TCA das rolhas de cortiça. De todos os sistemas apresentados, os sistemas que aplicam CO₂ supercrítico são os únicos sistemas capazes de garantir níveis de TCA não detetáveis independentemente do nível de contaminação inicial. Contudo, estes sistemas são muito onerosos implicando elevados custos na aquisição e instalação de uma unidade industrial de produção de fluido supercrítico. Uma outra desvantagem deste sistema é o facto de estar limitado a granulados de 3 mm.

A limitação dos sistemas existentes no mercado prende-se com a dificuldade de reduzir os níveis de contaminação de TCA de materiais que apresentam concentrações iniciais de TCA já reduzidas, isto é, entre 2 e 4 ng/L.

Na apresentação dos sistemas de tratamento, as empresas referem-se muitas vezes às taxas de redução (no caso do ROSA® entre 75 e 92% [33], no caso do ROSA® Evolution entre 75 e 80% [22], SuperRosa® até 85% [9], RevTech entre 80-95% [26]) contudo, este método de avaliação é muito relativo. Se for processado granulado com 30 ng/L de TCA e o processo de

tratamento reduzir 80%, continuamos com granulado com níveis de contaminação elevados, 6 ng/L. Para além disso, se o sistema possuir taxas de redução elevadas, mas a duração do processo for elevada, ou as quantidades tratadas por *batch* ou unidade de tempo forem reduzidas, o processo torna-se industrialmente não rentável.

Tabela 2. Quadro-resumo dos sistemas de redução de TCA dos produtos de cortiça descritos com aplicação industrial

		Fluídos de Extração	Duração do Processo	Modo	Condições	Pressurização	Produto	Capacidade
VAPOR DE ÁGUA	Rosa®	Vapor de água	40-65 min	Contínuo	Vapor de Água a 1,2 a 1,8 bar Temperatura de Serviço: 100-125 °C	Não	Granulado	-Sem Informação-
	Rosa Evolution	Vapor de água Ar	2 a 3 h	Contínuo	Vapor de água a 70 °C com caudal de 1800 e 3500 m³/h	Não	Rolhas de Cortiça Natural	-Sem Informação-
	SuperRosa®	Vapor de água Ar Água	Ciclos de 60 h	Batch	-Sem Informação-	Não	Rolhas de Cortiça Natural	2 000 000 de rolhas/Ciclo de 60 h
	Turbo-Nor	Vapor de água	-Sem Informação-	Contínuo	Sistema Aquecido com Termo fluído	Não	Granulado	-Sem Informação-
	Vapex®	Vapor de água	-Sem Informação-	Contínuo	-Sem Informação-	Sim	Granulado	-Sem Informação-
	RevTech	Vapor de água Ar	-Sem Informação-	Contínuo	Vapor de água a 200 °C com caudal de 500 kg/h Sistema Aquecido por efeito Joule	Não	Granulado	250-400 kg/h
CO ₂ SUPERCRÍTICO	Diamant®	CO ₂ Co-solvente (Água ou Solução Aquosa)	Até 6 h	Batch	CO ₂ supercrítico a 120 bar e 70 °C	Sim	Granulado até 3 mm	500 Kg/h
	Xpur®	CO ₂	-Sem Informação-	Batch	-Sem Informação-	Sim	Granulado	-Sem Informação-
VÁCUO	INOS II	Água	1 h	Batch	Água a 50 °C Pressão variável entre 2 a 0 bar	Sim	Rolhas e Discos de Cortiça Natural	Até 100 000 rolhas/h
ALCOOL	InnoCork®	Vapor de água Etanol Ar Comprimido	1-6 h	Batch	Temperatura do interior da câmara: 30 a 60 °C Pressão atmosférica	Não	Rolhas de Cortiça Natural	-Sem Informação-

4 Sistemas de Tratamento de Granulado de Cortiça da GF Cork, Lda

4.1 Sistema de tratamento anterior

O sistema de esterilização do granulado de cortiça anteriormente implementado na GF Cork é um processo por *batch* que permite o arrastamento das moléculas de contaminantes da cortiça através da combinação de ciclos de corrente de vapor de água com ciclos de ar quente (Figuras 28 e 29). O sistema é composto por um reservatório cilíndrico montado na horizontal, com capacidade de 300 kg de granulado e que possui no seu interior umas pás motorizadas que permitem movimentar o granulado de modo a facilitar a penetração dos produtos químicos introduzidos durante o processo, assegurar a homogeneidade da mistura de granulado e ainda facilitar a difusão das correntes de vapor e de ar quente. Estas pás rodam a uma velocidade fixa de 5 rpm, sendo apenas possível variar esta velocidade alterando a razão de transmissão do redutor. O granulado é introduzido no reservatório manualmente por um operador e é sujeito a ciclos alternados de ar quente a 115 °C e vapor de água saturado a 4 bar. Como o reservatório não é capaz de suportar pressões elevadas, este possui uma saída de gases que é mantida aberta durante todo o procedimento de esterilização. A esterilização de cada *batch* de granulado de cortiça demora cerca de 2 h.



Figura 28. Sistema de esterilização do granulado de cortiça anteriormente implementado na GF Cork

Entre os ciclos alternados de ar quente e de vapor de água são injetados produtos químicos responsáveis pelo branqueamento do granulado. O controlo das sequências dos ciclos de ar quente e vapor de água e do tempo de cada ciclo é feito manualmente pelo operador. O ar quente é conseguido através de um permutador de calor a vapor de água. Enquanto o vapor de água é proveniente de um gerador de vapor alimentado a pó de cortiça e/ou *pellets*.

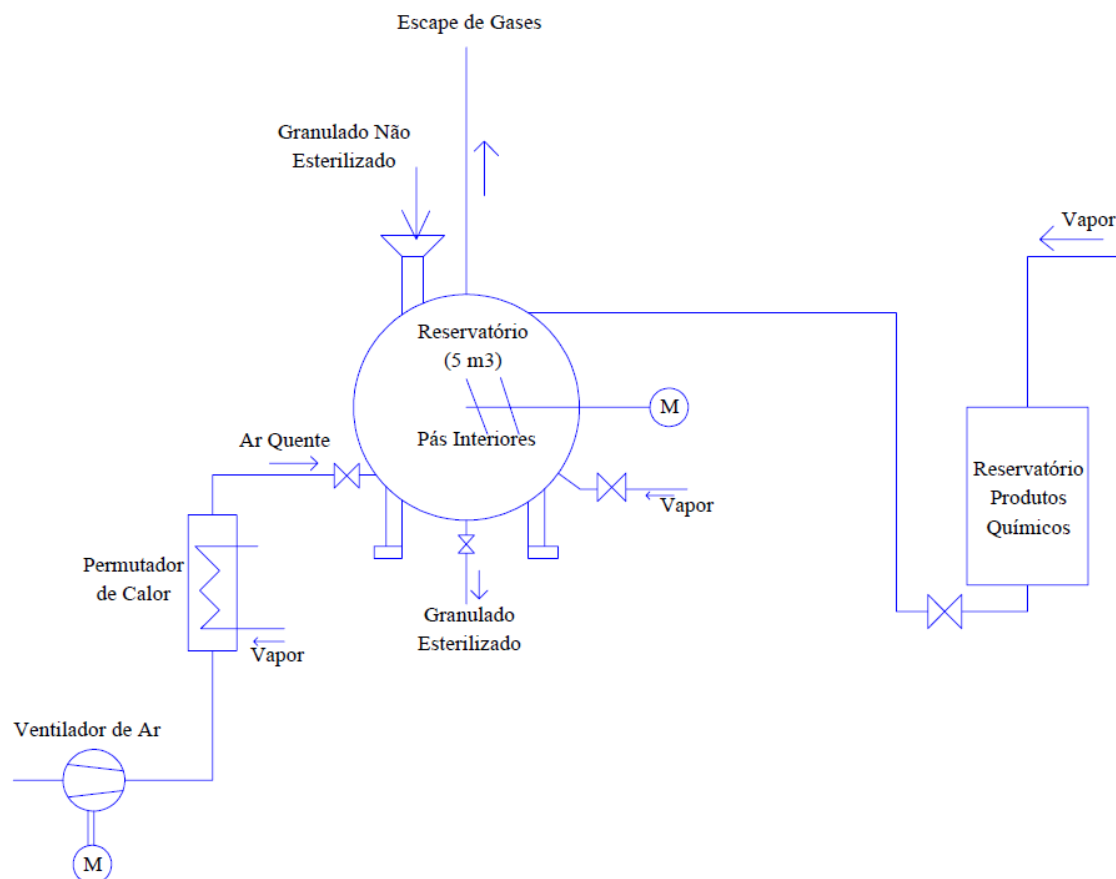


Figura 29. Esquema do processo de esterilização anteriormente implementado na GF Cork

4.1.1 Testes realizados para a caracterização do sistema anterior de esterilização de granulado de cortiça e interpretação dos resultados obtidos

Um dos objetivos da presente dissertação é verificar as melhorias alcançadas na redução dos níveis de TCA do granulado de cortiça com a implementação do novo sistema de esterilização. Assim sendo, foram realizados vários testes ao granulado esterilizado com o sistema anterior da GF Cork para servirem de referência e comparação com os resultados obtidos com o novo sistema de esterilização de granulado.

Tal como referido, na empresa fabricam-se três tipos de granulado: G1, G2 e G3. Com o auxílio da técnica de análise granulométrica de peneiração mecânica [34], verificou-se a granulometria de cada tipo de granulado após o processo de esterilização. Na Tabela 3 são apresentados os resultados da análise dos três tipos de granulado tratado na empresa.

Tabela 3. Composição de cada tipo de granulado tratado na empresa

Tipo de Granulado	Composição
G1	1%, Ø [0,2;0,5[mm 22%, Ø [0,5;1[mm 77%, Ø 1 mm
G2	36%, Ø [1,0;1,5[mm 37%, Ø [1,5;2[mm 26%, Ø 2 mm
G3	78%, Ø [2;3[mm 18%, Ø [3;4[mm 4%, Ø [4;5] mm

De forma a verificar as reduções dos níveis de TCA do granulado de cortiça obtidas com este processo de esterilização, foram realizados vários testes de acordo com o seguinte procedimento:

1. Preparação do granulado de cortiça a esterilizar;
2. Introdução do granulado no reservatório do sistema de esterilização, sempre com as pás interiores ligadas;
3. Recolha na porta de extração de granulado do reservatório de esterilização de uma amostra de granulado antes de esterilizar (Amostra A);
4. Realização do procedimento de esterilização;
5. Ao fim das 2 h de esterilização, abertura da porta de extração do granulado e recolha de uma amostra do granulado esterilizado (Amostra B).

No laboratório da empresa, cada amostra retirada (A e B) foi preparada, embalada e devidamente identificada e seguiu para o laboratório externo para a realização da análise cromatográfica para quantificação do TCA presente no granulado de cortiça.

Para além da análise cromatográfica, foi também medida a massa volúmica de cada amostra (A e B) com objetivo de avaliar a variação da massa volúmica do granulado com o processo de esterilização. Com este procedimento, obteve-se a massa volúmica e a concentração de TCA do granulado de cortiça antes e depois de esterilizar. Os resultados obtidos da variação da massa volúmica e da concentração de TCA do granulado G1 são apresentados nos gráficos das Figuras 30 e 31, do granulado G2, são apresentados nos gráficos das Figuras 32 e 33 e do granulado G3 são apresentados nos gráficos das Figuras 34 e 35, sendo reportado no Anexo B as tabelas de resultados destes testes.

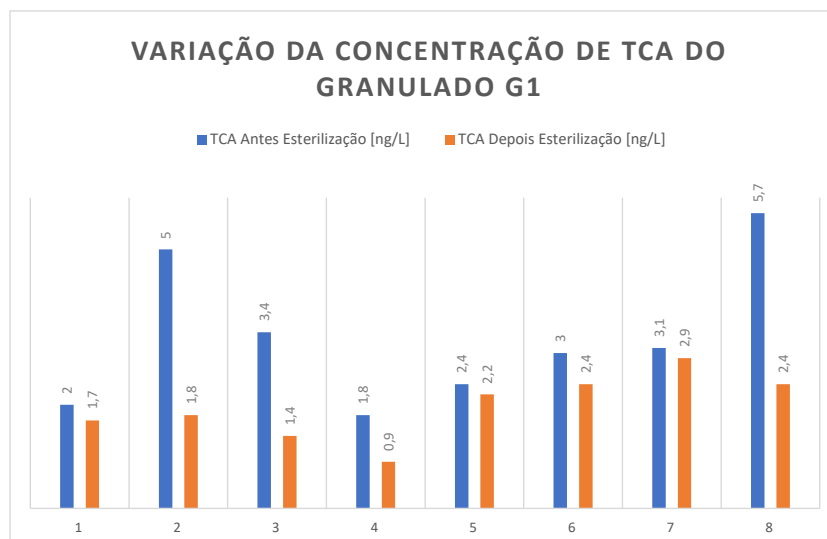


Figura 30. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G1 com o anterior sistema de esterilização

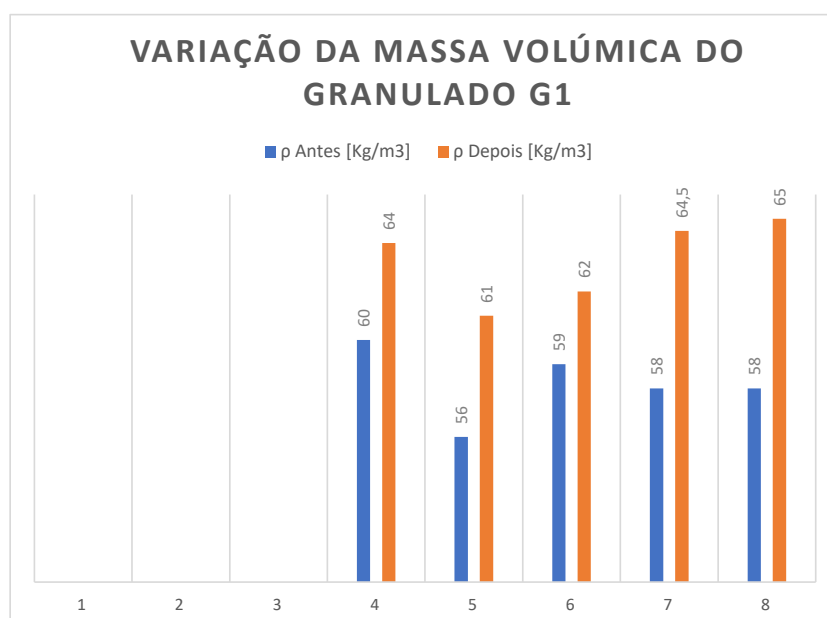


Figura 31. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G1 com o anterior sistema de esterilização

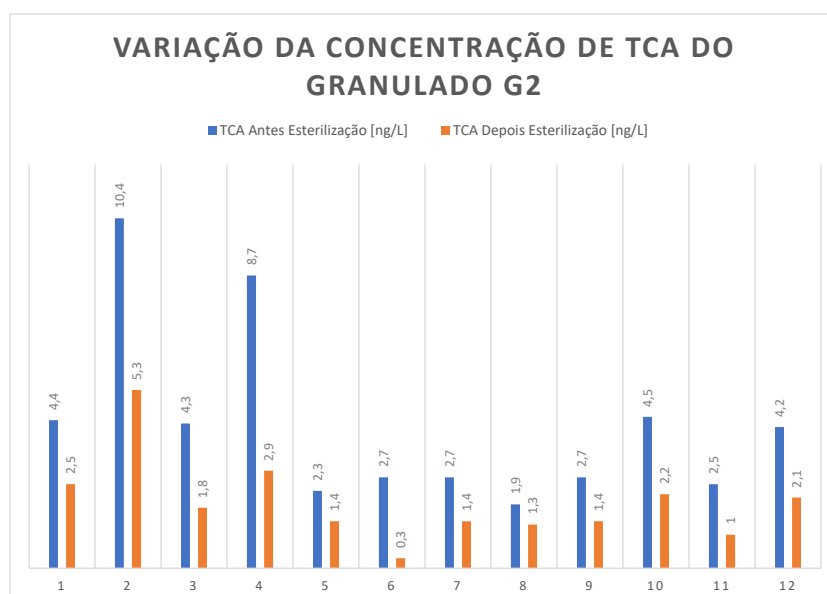


Figura 32. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G2 com o anterior sistema de esterilização

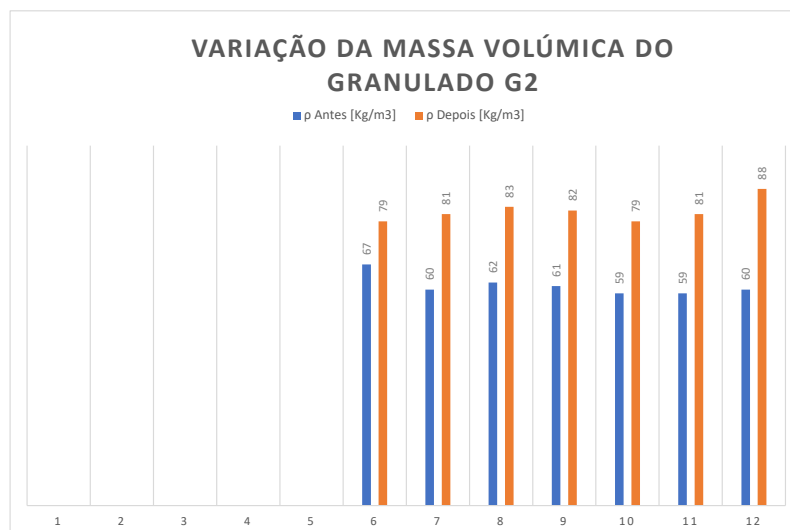


Figura 33. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G2 com o anterior sistema de esterilização

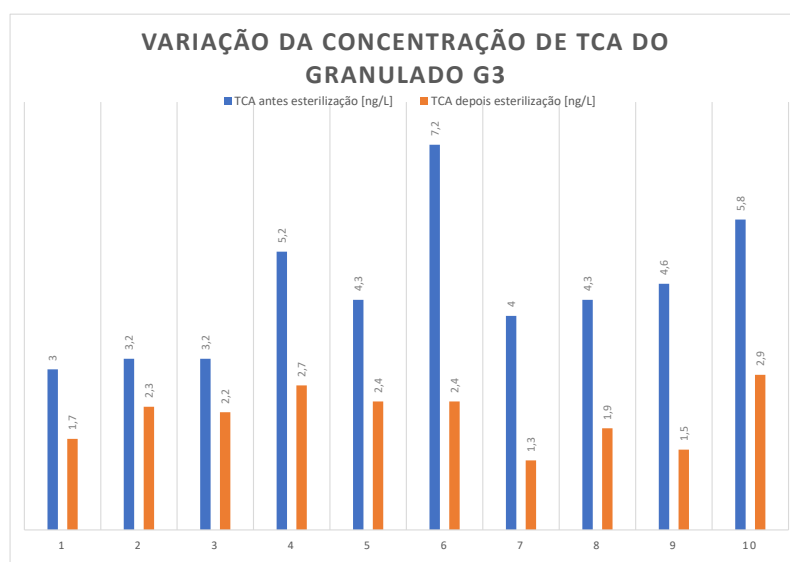


Figura 34. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G3 com o anterior sistema de esterilização

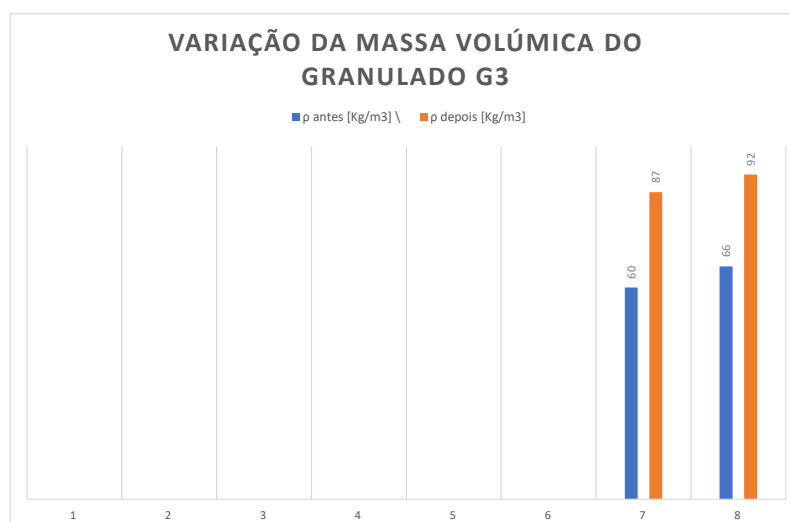


Figura 35. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G3 com o anterior sistema de esterilização

A partir dos resultados obtidos concluiu-se que, independentemente da dimensão do granulado, este processo de tratamento permite reduzir os níveis de TCA do granulado de cortiça. No granulado G1 a taxa de redução média é de 35%, no G2 é de 53% e no G3 é de 59%. Ao contrário do expectável, os resultados obtidos são melhores no granulado de dimensão superior, G3. O facto de no granulado de dimensão inferior (G1) as taxas de redução serem menores pode ser justificado, possivelmente, por serem grãos de dimensão bastante reduzida. Sendo o vapor injetado por uma lateral do reservatório, o granulado é empurrado contra a parede oposta do mesmo e, para além disso, ao ser injetado vapor, o granulado fica empapado sendo difícil de ser atravessado pela corrente de vapor de água e ar quente. Esta é também a justificação de se ter verificado uma maior variabilidade dos resultados obtidos das taxas de redução dos níveis de TCA do granulado G1 (Anexo B).

Quanto à variação da massa volúmica verificou-se um aumento médio de 9% no G1, 34% no G2 e 42% no G3 sendo, portanto, o aumento da massa volúmica mais significativo no granulado de maior dimensão (G3) (Anexo B).

Segundo Moreira Rocha [35], o fenómeno do aumento da massa volúmica do granulado durante o processo de tratamento de TCA ocorre devido ao choque térmico que o granulado sofre ao passar instantaneamente de uma temperatura ambiente na qual está armazenado para uma temperatura bastante mais elevada à entrada do sistema.

De forma a verificar se aumento da massa volúmica do granulado esterilizado na GF Cork era igualmente justificado, realizaram-se alguns testes para se concluir sobre a influência do choque térmico inicial do granulado ao entrar à temperatura ambiente e logo de seguida ser atravessado por uma corrente de ar quente. Estes testes seguiram o seguinte procedimento:

1. Preparação do granulado de cortiça a esterilizar;
2. Introdução do granulado no reservatório do sistema de esterilização, sempre com as pás interiores ligadas;
3. Recolha à saída do reservatório de esterilização de uma amostra de granulado antes de esterilizar (Amostra 1);
4. Realização do primeiro ciclo do processo de esterilização (ciclo de ar quente de 30 min) e recolha à saída do reservatório de esterilização de uma amostra de granulado (Amostra 2);
5. Ao fim das 2 h de esterilização, abertura da porta de extração do granulado e recolha de uma amostra do granulado esterilizado (Amostra 3).

Depois de obtidas as amostras, estas foram deixadas a repousar em tabuleiros, Figura 36, para que estivessem todas nas mesmas condições de temperatura e humidade e prosseguiu-se com a medição da massa volúmica do granulado de cada amostra. A massa volúmica média em cada fase do processo de esterilização, para cada tipo de granulado, encontra-se apresentada na Figura 37. Os resultados que estão na base do gráfico da Figura 38 encontram-se apresentados no Anexo C.



Figura 36. Amostras 1, 2 e 3 em estabilização

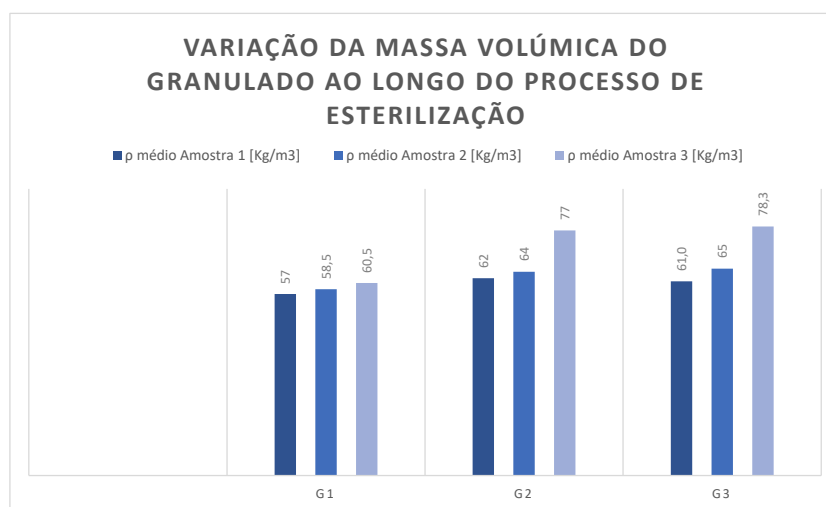


Figura 37. Massa volúmica do granulado G1, G2 e G3 ao longo do processo de esterilização

Com os resultados obtidos, verificou-se que o choque térmico inicial pouca influência tem no aumento da massa volúmica do granulado ao longo do processo de esterilização. Verificou-se que a massa volúmica do granulado de cortiça atravessado por uma corrente de ar quente a 115 °C aumenta em média 5% e com o restante processo de esterilização (ciclos de vapor mais ciclos de ar quente) a massa volúmica do granulado aumenta ainda mais 16%, em média, Anexo C.

Durante a realização de testes deste sistema de esterilização, o sistema de trituração de cortiça da empresa encontrava-se em manutenção pelo que todo o granulado era fornecido por empresas externas. Os granulados provenientes dos diferentes fornecedores eram bastante diferentes entre si quanto à sua massa volúmica, tamanho e forma do grão. Assim, de forma a fazer lotes o mais uniformes possíveis, introduzia-se no reservatório do esterilizador uma mistura de granulados provenientes dos diferentes fornecedores.

Com intuito de verificar se amostra de granulado retirada antes da esterilização seria representativa da mistura de granulados provenientes dos diferentes fornecedores introduzidos no reservatório foram realizados sete testes de acordo com o seguinte procedimento:

1. Preparação dos granulados de cortiça a esterilizar;
2. Recolha de uma amostra de granulado de cada fornecedor (Amostra x, y, z, w) ;
3. Introdução dos granulados de cortiça no reservatório do sistema de esterilização, sempre com as pás interiores ligadas;

4. Finalizado o abastecimento do reservatório, recolha na porta de extração de granulado do reservatório de uma amostra de granulado antes de esterilizar (Amostra α);

Depois de recolhidas as amostras x, y, z, w e α estas foram preparadas, embaladas, devidamente identificadas e seguiram para o laboratório externo para a realização da análise de TCA. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos com os testes realizados para verificação da representatividade da amostra

Lote	Granulados de Entrada	Concentração de TCA ng/L	Média Ponderada na concentração de TCA dos granulados de entrada	Mistura de entrada (Amostra α) - Concentração de TCA ng/L
1	8 sacos – Amostra x	1,3	1,7	1,8
	2 sacos – Amostra y	1,2		
	4 sacos – Amostra z	2,9		
2	7 sacos – Amostra x	3,5	4,0	4,5
	4 sacos – Amostra y	3,8		
	4 sacos – Amostra z	5,2		
3	7 sacos – Amostra x	2,0	2,4	2,5
	8 sacos – Amostra x	2,4		
4	3 sacos – Amostra x	0,9 ($n.q$)	4,0	4,6
	2 sacos – Amostra y	0,9 ($n.q$)		
	10 sacos – Amostra z	5,5		
5	2 sacos – Amostra x	4,7	2,7	3,0
	4 sacos – Amostra y	4,3		
	7 sacos – Amostra z	1,1		
	1 saco – Amostra w	3,8		
6	5 sacos – Amostra x	6,0	4,5	4,2
	3 sacos – Amostra y	5,3		
	5 sacos – Amostra z	2,3		
	2 sacos – Amostra w	5,1		
7	7 sacos – Amostra x	2,0	3,1	3,1
	1 saco – Amostra y	0,9 ($n.q$)		
	4 sacos – Amostra z	5,5		
	2 sacos – Amostra w	3,2		

Verificou-se que a média ponderada dos valores da concentração de TCA dos granulados de cortiça que compunham a mistura pouco se diferencia do valor de concentração de TCA da amostra da mistura retirada. Concluiu-se então que as pás interiores do reservatório desempenham bem a sua função, permitindo uma boa homogeneidade da mistura de granulados introduzidos e como tal, a amostra retirada era representativa da mistura de granulados introduzidos no reservatório do esterilizador provenientes dos diferentes fornecedores.

Da análise dos resultados obtidos da variação dos níveis de TCA e da massa volúmica do granulado de cortiça com o processo de esterilização, verifica-se que existe uma variabilidade das taxas de redução do TCA em granulados da mesma granulometria (Figura 38). Este facto é justificado pela variabilidade da proveniência do granulado, isto é, pelo facto da mistura de granulados ter várias origens, tendo cada granulado de cada fornecedor um valor de concentração inicial de TCA diferente. Por outro lado, esta variabilidade de resultados é também justificável pelo facto de este ser um processo manual, sendo da responsabilidade do operador o controlo dos tempos de ciclo e da quantidade de granulado introduzido no reservatório em cada *batch*. O granulado é manuseado em sacos e o operador estima a quantidade de material a introduzir pelo número de sacos.

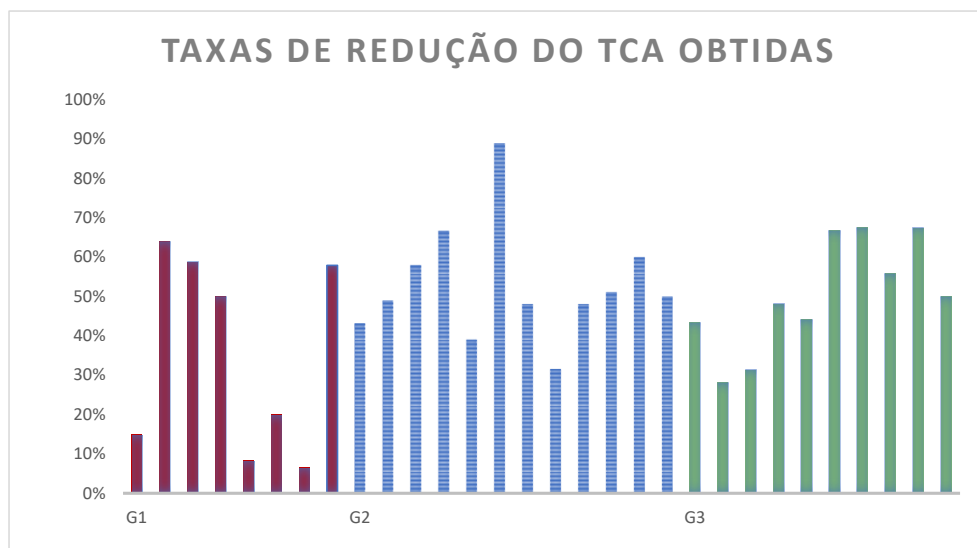


Figura 38. Taxas de redução do TCA obtidas

De forma a verificar se a quantidade de granulado introduzido no reservatório em cada *batch* seria muito variável, pesou-se cada saco introduzido no reservatório em duas esterilizações realizadas e mediu-se a massa volúmica de uma amostra de granulado retirada de cada saco. Por fim, calculou-se a massa e o volume total do granulado introduzido em cada esterilização. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Caracterização do granulado introduzido no reservatório em cada esterilização

Esterilização	Nº do Saco	Massa de Cada Saco Kg	Massa Volúmica do Granulado do Saco Kg/m ³	Total
1	1	26	73,1	Massa total dos sacos com granulado: 298,5 Kg Massa total de granulado introduzido no reservatório: 295,4 Kg Volume total de granulado introduzido no reservatório: 5,06 m ³
	2	25	77,9	
	3	19,5	56,5	
	4	23	58,1	
	5	21	57,6	
	6	22	56,3	
	7	21	55,9	
	8	21	57,3	
	9	21	61,0	
	10	18	47,5	
	11	20	51,4	
	12	20	54,4	
	13	22	54,9	
	14	19	58,7	
2	1	25	68	Massa total dos sacos com granulado: 300,5 Kg Massa total de granulado introduzido no reservatório: 297,4 Kg Volume total de granulado introduzido no reservatório: 5,1 m ³
	2	24	72	
	3	21	59	
	4	20	58	
	5	20	60	
	6	23,5	58	
	7	22	60	
	8	21	52	
	9	20	52	
	10	20	47	
	11	22	60	
	12	20	56	
	13	22	59	
	14	20	59	

A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que a variabilidade da quantidade de granulado introduzida no reservatório por esterilização é pouco significativa, quer em termos de massa quer em termos de volume.

Para concluir os testes de caracterização deste sistema de esterilização de granulado, fez-se ainda uma outra análise com o objetivo de verificar a variação do nível de contaminação de TCA do produto ao longo do processo de fabricação das rolhas. Assim sendo, seguiu-se o seguinte procedimento:

1. Recolha de uma amostra de granulado à entrada do equipamento de moldação, (Amostra G);
2. Recolha de uma amostra de rolhas à saída do equipamento de moldação (Amostra C).
3. Recolha de uma amostra de rolhas após as operações de retificação (ponçar, topejar e chanfrar) (Amostra P).

Depois de recolhidas e preparadas as amostras G, C e P estas foram devidamente identificadas e seguiram para o laboratório externo para a realização da análise cromatográfica. Este processo foi repetido várias vezes para cada tipo de granulometria e os resultados obtidos encontram-se apresentados nas Figuras 39, 40 e 41.

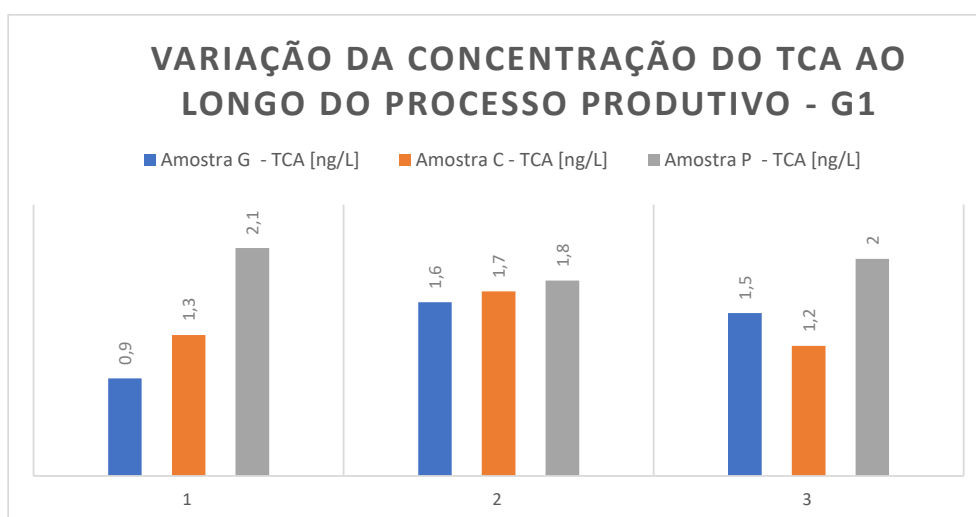


Figura 39. Concentração do TCA ao longo do processo produtivo - G1

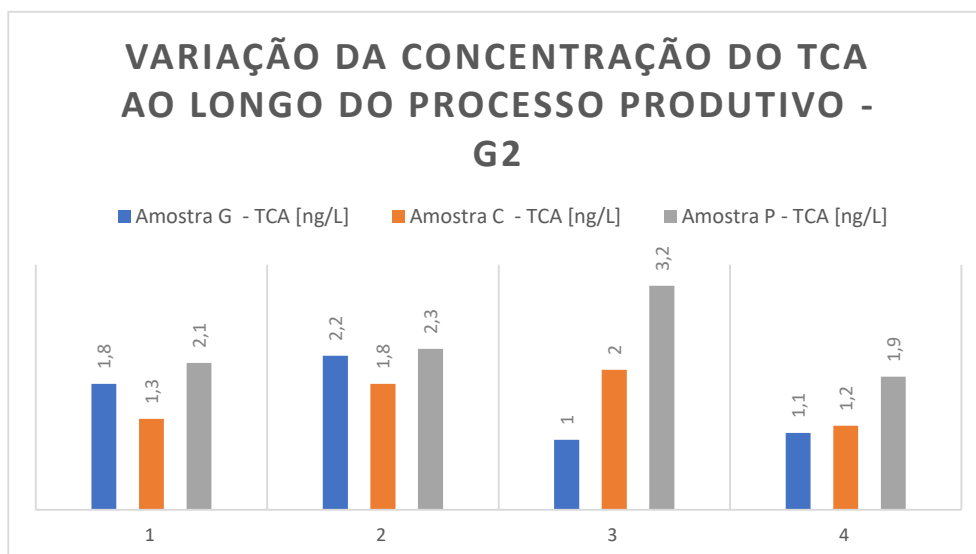


Figura 40. Concentração do TCA ao longo do processo produtivo – G2

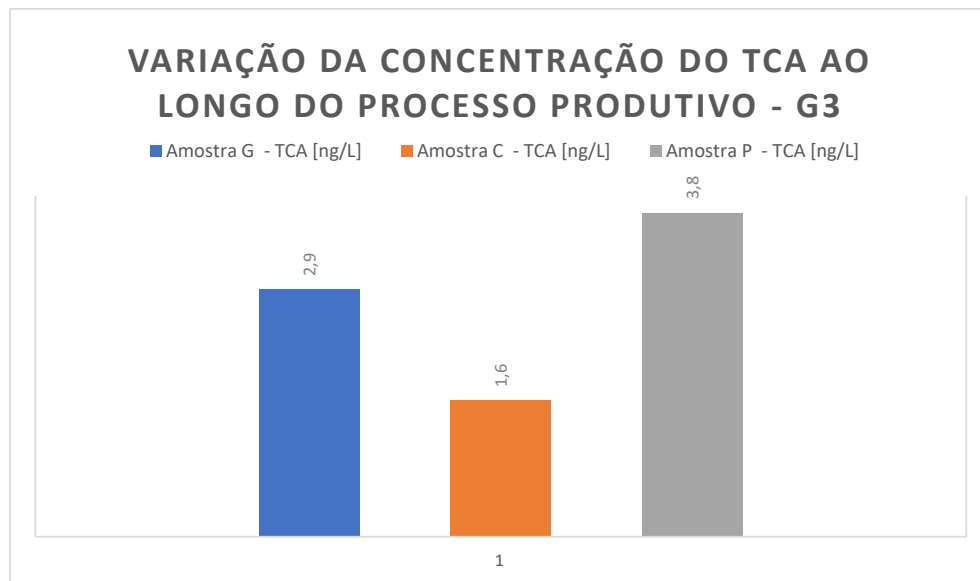


Figura 41. Concentração do TCA ao longo do processo produtivo – G3

Verificou-se que, independentemente da granulometria, existe um aumento dos níveis de TCA da rolha de cortiça com as operações de retificação. As operações de retificação removem uma camada superficial da rolha, ficando o interior dos grãos de cortiça que a compõem mais expostos. O facto de se verificar um aumento do nível de contaminação por TCA da rolha com as operações de retificação comprovam que o interior do grão de cortiça não é atingido na operação de esterilização e, portanto, apresenta valores de concentração de TCA superiores.

Em relação à variação dos níveis de TCA do produto com a operação de moldação, os resultados obtidos são muito variáveis, existindo casos em que se verifica um aumento dos níveis de TCA e casos em que se verifica uma diminuição dos mesmos. Assim sendo, torna-se inconclusiva a análise destes resultados.

Os testes realizados acima descritos para a caracterização deste sistema de esterilização da empresa GF Cork resultaram num total de 46 *batches* de granulado de cortiça esterilizado, ou seja, 1380 kg. Um total de 77 medições de massa volúmica de granulado de cortiça e um total de 114 análises de TCA por cromatografia gasosa realizadas num laboratório externo, o que representa um custo total de 2622€ (23€/análise).

4.2 Novo sistema de tratamento

O novo sistema de tratamento de granulado de cortiça da GF Cork foi instalado, montado e testado durante a realização da presente dissertação. Este novo sistema foi desenvolvido com intuito de satisfazer a necessidade de um aumento da capacidade produtiva e de melhoria dos resultados obtidos com a operação de esterilização do granulado, exigida pelo mercado.

O princípio de funcionamento deste novo sistema é semelhante ao do anterior sistema, isto é, através de ciclos alternados de ar quente e vapor de água com a diferença de que a extração do vapor de água não é simultânea à sua injeção, ficando o granulado pressurizado durante um determinado período de tempo.

Este novo sistema (Figura 42) é composto por dois autoclaves verticais capazes de suportar uma pressão até 3,5 bar, possuindo uma capacidade de 1100 kg de granulado (3 vezes superior ao sistema anteriormente apresentado). Estes autoclaves possuem no seu interior hélices responsáveis por homogeneizar a mistura de granulado e também por permitir que as correntes de vapor e ar quente atravessem toda a coluna de granulado. A velocidade de rotação do motor de acionamento destas hélices é controlada por um variador de frequência, o que permite um ajuste contínuo da velocidade. O ventilador é acionado por um motor elétrico comandado a partir de um variador de frequência, o que permite ajustar o caudal de ar quente insuflado nos autoclaves.

Ao contrário do sistema anterior, este novo sistema é controlado automaticamente, por um autómato programável, sendo apenas da responsabilidade do operador a supervisão do processo e a introdução dos produtos químicos responsáveis pelo branqueamento do granulado. O granulado proveniente dos silos de armazenamento é trazido até aos autoclaves através de um sistema de transporte por ventilação de ar. Os autoclaves são providos de sensores de nível usados para sinalizar a ordem de paragem de entrada de granulado. Os autoclaves são também equipados com sensores de temperatura, pressão e humidade que permitem conhecer as condições no seu interior a qualquer instante.

Este novo equipamento possui também um sistema de aquecimento dos autoclaves, um permutador de calor, formado por um tubo em espiral que reveste cada autoclave e por onde circula vapor de água.

O sistema de controlo deste novo equipamento permite configurar o processo de esterilização de forma expedita, nomeadamente definindo a sequência de ciclos de vapor e de ar quente, os tempos de cada ciclo, o número de ciclos, a velocidade das hélices, a velocidade do ventilador de ar, a pressão de entrada do vapor de água, o tempo de contacto com os produtos químicos introduzidos, se a válvula de escape se mantém aberta ou fechada durante o período de maceração com os produtos, a pressão dos autoclaves na fase de pressurização do granulado com vapor de água e ainda opção da serpentina ligada ou desligada e se ligada, a pressão do vapor que circula nela. Ao longo da fase de testes foram testadas distintas opções de forma a obter uma parametrização que permitisse melhorias mais significativas na redução dos níveis de TCA do granulado tratado sem comprometer as propriedades da cortiça.

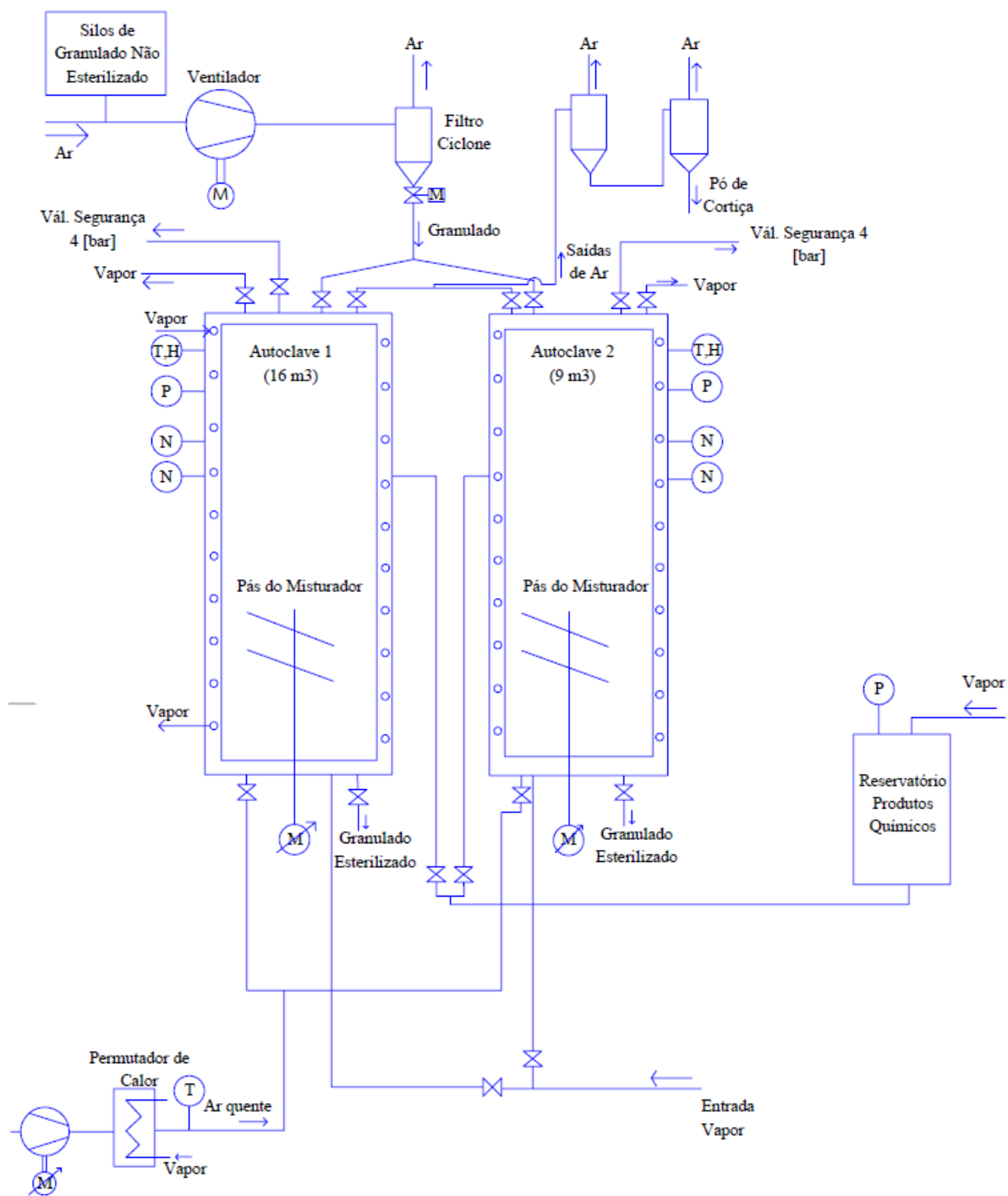


Figura 42. Esquema do novo sistema de esterilização da GF Cork

4.2.1 Testes de arranque e caracterização do novo sistema de tratamento

Após vários testes ao equipamento em vazio e seus componentes, procedeu-se à realização de testes do novo sistema de tratamento tirando proveito da sua capacidade máxima de processamento de granulado. Os parâmetros utilizados nestes primeiros testes (número de ciclos, tempos de ciclos e sequência de ciclos) foram os mesmos que os utilizados no sistema de esterilização anterior de modo a compreender o funcionamento deste novo sistema e a reação do granulado de cortiça ao procedimento. A quantidade de produtos introduzidos nestes primeiros testes foi na mesma razão de proporcionalidade que a introduzida no sistema anterior face à quantidade de granulado esterilizado por *batch*. Na realização destes primeiros testes a serpentina foi mantida ligada com vapor a circular a 6 bar de pressão.

Constatou-se que o granulado esterilizado nos testes realizados nestas condições, apresentava uma massa volúmica bastante elevada e uma cor bastante escura, o que indicava que as propriedades mecânicas da cortiça (compressibilidade e flexibilidade) não estavam a ser conservadas.

De forma a solucionar os problemas que surgiram nos primeiros testes do equipamento relacionados com a não conservação das propriedades da cortiça, realizaram dois testes que permitiram encontrar a causa da cor escura e da elevada massa volúmica do granulado de cortiça após o processo de esterilização. Os testes consistiram em aplicar exatamente o mesmo procedimento em cada um deles (igual número de ciclos, tempos de ciclos iguais, a mesma sequência de ciclos, a mesma quantidade de produtos, o mesmo lote de granulado introduzido no autoclave, iguais condições de pressão e iguais velocidades do misturador e ventilador) fazendo-se apenas variar a serpentina desligada num dos testes e ligada no outro. Estes dois testes permitiram concluir que era a elevadíssima temperatura da serpentina (aproximadamente 160 °C) que estaria a causar a cor escura do granulado.

Assim sendo, os testes seguintes foram realizados com a serpentina de aquecimento desligada.

No teste que se realizou com a serpentina desligada, o granulado esterilizado apresentava uma cor bastante mais clara e natural, mas ainda escura em relação ao granulado esterilizado com o sistema de tratamento anterior, indício que as quantidades de produtos introduzidos para clarear o granulado eram insuficientes. Aumentou-se então gradualmente a quantidade de produtos químicos introduzidos por cada *batch* mas o granulado tratado não clareava proporcionalmente à quantidade de produtos introduzida.

De forma a verificar se seriam os produtos que não estariam a clarear o granulado ou se seriam os passos seguintes do processo de esterilização que estariam a alterar a cor dada pelos produtos ao granulado, foram realizados testes de acordo com o seguinte procedimento:

1. Preparação do granulado de cortiça a esterilizar;
2. Introdução do granulado de cortiça no autoclave do sistema de esterilização, sempre com as hélices interiores ligadas;
3. Realização do procedimento de esterilização até ao passo de maceração com os produtos químicos inclusivé;
4. Recolha de uma amostra de granulado na porta de extração de granulado do autoclave (Amostra P).
5. Realização do restante procedimento de esterilização;
6. Recolha de uma amostra de granulado esterilizado no final do procedimento de esterilização (Amostra F).

Constatou-se que o granulado da amostra retirada logo de seguida ao período de maceração (Amostra P) apresentava uma cor muito clara e o granulado da amostra retirada no final do

procedimento (Amostra F) apresentava uma cor bastante mais escura. Conclui-se então que seriam os ciclos seguintes à maceração que estariam a retirar a cor ao granulado e não uma insuficiente quantidade de produtos químicos introduzida.

De forma a perceber se seria o ciclo de ar quente que prosseguia o período de maceração ou o ciclo de vapor de água que prosseguia o ciclo de ar quente que estaria a interferir com a cor do granulado, procedeu-se à recolha de amostras de granulado depois do ciclo de ar quente e amostras de granulado depois do ciclo de vapor que prossegue o ciclo de ar quente. Verificou-se que o granulado das amostras retiradas depois do ciclo de ar quente não apresentava qualquer alteração de cor em relação à amostra retirada após o período de maceração e que o granulado da amostra retirada após o ciclo de vapor apresentava uma cor mais escura.

Conclui-se então que os ciclos de vapor estariam na origem da deficiente coloração do granulado.

Com vista a compreender se a adição dos produtos químicos responsáveis pelo branqueamento do granulado tinha influência na concentração de TCA do granulado de cortiça, realizaram-se alguns testes de acordo com o seguinte procedimento:

1. Preparação do granulado de cortiça a esterilizar;
2. Introdução do granulado de cortiça no autoclave do sistema de esterilização, sempre com as hélices interiores ligadas;
3. Recolha na porta de extração de granulado do autoclave de uma amostra de granulado antes de esterilizar (Amostra A);
4. Realização do procedimento de esterilização até ao período de maceração do granulado de cortiça com os produtos químicos inclusivé e recolha de amostra de granulado na porta de extração de granulado do autoclave (Amostra P);

As amostras A e P recolhidas foram enviadas para o laboratório externo para análise dos seus níveis de contaminação por TCA. Os resultados obtidos com a realização destes testes nos granulados de diferentes calibres encontram-se registados na Figura 43.

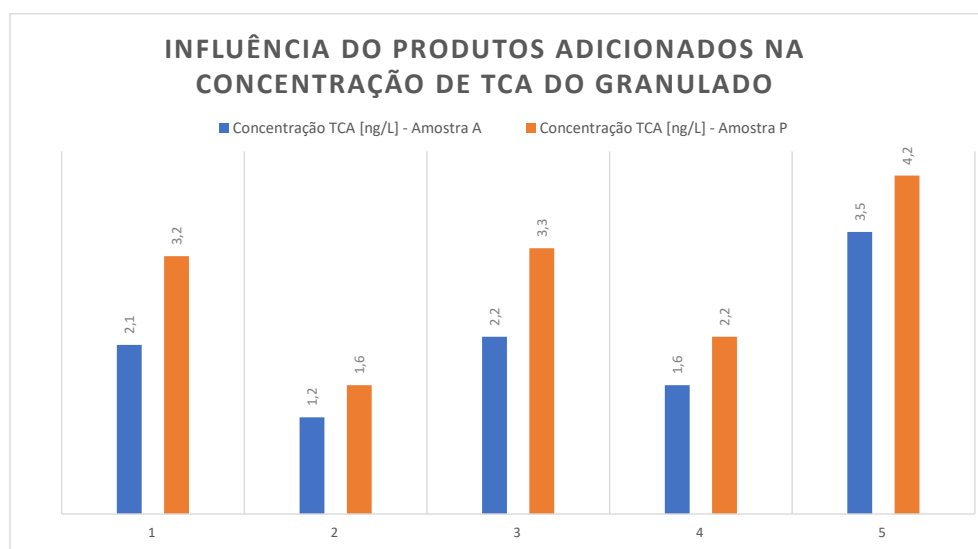


Figura 43. Influência dos produtos adicionados na concentração de TCA do granulado

Verificou-se que os produtos adicionados no processo de esterilização provocam um aumento médio de 39% da concentração de TCA libertável do granulado de cortiça.

Foi colocada a questão ao laboratório externo (CTCOR) se a presença dos produtos químicos adicionados ao processo poderia influenciar a detecção do TCA no granulado de cortiça na análise cromatográfica ao que foi dito que não. Conclui-se então que os produtos promovem a migração do TCA do interior para a superfície do granulado, o que se reflete num aumento da concentração do TCA detetado.

De seguida apresenta-se, na Tabela 6, um quadro-resumo com as conclusões retiradas dos testes de arranque e caracterização do novo sistema de esterilização do granulado de cortiça.

Tabela 6. Quadro-resumo das conclusões retiradas dos testes de arranque e caracterização do novo sistema de esterilização do granulado de cortiça

Serpentina ligada Condições de entrada do vapor no permutador: 6 bar		Granulado muito escuro; Propriedades da cortiça não preservadas
Vapor injetado no autoclave com as condições de pressão à saída do gerador de vapor (6-8 bar)		Vapor com condições de pressão “brutas” provoca aumento acentuado da massa volúmica do granulado Perda das propriedades de flexibilidade do granulado Remove ação de clareamento dos produtos químicos adicionados
Produtos adicionados durante processo de esterilização		Provocam um aumento da concentração do TCA do granulado de cortiça Promovem a migração do TCA do interior para o exterior do granulado de cortiça

4.2.2 Alterações realizadas ao novo processo de esterilização do granulado de cortiça

Tendo por base os conhecimentos do funcionamento do equipamento adquiridos com a realização dos testes de arranque e caracterização do mesmo, realizaram-se alterações no novo sistema de esterilização da GF Cork, corrigindo os problemas encontrados nos testes anteriores.

Uma vez que temperaturas elevadas propiciam a libertação de compostos, foi colocada uma válvula redutora de pressão na tubagem de entrada do vapor no permutador de calor que envolve os autoclaves, de forma a controlar a pressão de entrada do vapor no permutador e assim obter um aquecimento constante, mas a temperaturas mais reduzidas. Por outro lado, uma vez que o vapor de água é o elemento indispensável neste processo de esterilização e responsável pelo arrasto de compostos contaminantes do granulado de cortiça mas que as suas condições de entrada “brutas” estariam a causar alterações nas propriedades da cortiça, foi colocada uma válvula que permite reduzir a pressão de entrada do vapor nos autoclaves e assim foi possível aumentar o tempo de contacto do granulado com o vapor de água, sem danificar as propriedades da cortiça. Na Tabela 7, apresentam-se as mais valias conseguidas com a colocação das válvulas reguladoras da pressão do vapor de água.

Tabela 7. Mais valias conseguidas com a colocação das válvulas reguladoras da pressão do vapor de água

Válvula reguladora de pressão de entrada do vapor no permutador de calor		Resolvido problema de sobreaquecimento dos autoclaves e granulado torrado (muito escuro)
Válvula reguladora de pressão do vapor injetado nos autoclaves		Resolvido problema do deficiente branqueamento do granulado e da elevada massa volúmica do mesmo após o processo de esterilização
		Permite aumentar o tempo de contacto do granulado de cortiça com o vapor de água sem danificar a cortiça

No procedimento de branqueamento do granulado de cortiça realizado no sistema de esterilização, era prática comum na GF Cork usar-se dois produtos, um para branquear e outro para remover resíduos gerados pelo primeiro. Este segundo produto é uma cera que acaba por deixar uma goma em torno dos grânulos de cortiça, o que poderá dificultar a extração do TCA dos mesmos.

Procedeu-se à esterilização de alguns *batches* de granulado neste novo equipamento sem a adição do segundo produto e verificou-se que no final do processo, o granulado de cortiça tratado não apresentava qualquer vestígio do primeiro produto adicionado. Concluiu-se então que os ciclos de vapor de água com as condições de pressão de entrada aplicadas, são capazes de remover qualquer vestígio do primeiro produto adicionado.

Com objetivo de averiguar a possível eliminação deste segundo produto do procedimento de esterilização/branqueamento do granulado de cortiça da GF Cork, foram realizados alguns testes que permitiram inferir se este produto adicionado tinha alguma influência benéfica no processo de esterilização.

Para compreender a influência do segundo produto adicionado nos níveis de TCA do granulado de cortiça, procedeu-se à esterilização de alguns *batches* de granulado adicionando os dois produtos e outros tantos *batches* adicionando apenas o produto responsável pelo branqueamento do granulado. Nestas esterilizações recolheram-se amostras de granulado antes da esterilização (Amostras A), amostras de granulado após o período de maceração com o(s) produto(s) químico(s) (Amostras F) e no final do procedimento de esterilização recolheram-se amostras de granulado tratado (Amostras P).

Depois de recolhidas e preparadas as amostras A, F e P estas foram embaladas, devidamente identificadas e seguiram para o laboratório externo para a realização da análise cromatográfica.

Os resultados obtidos dos níveis de TCA do granulado das amostras A, F e P das esterilizações em que se adicionaram os dois produtos químicos encontram-se apresentados na Tabela 8 e os resultados obtidos dos níveis de TCA do granulado das amostras A, F e P das esterilizações em que se adicionou apenas o produto responsável pelo branqueamento encontram-se na Tabela 9.

Tabela 8. Resultados obtidos dos níveis de TCA do granulado das amostras A, F e P das esterilizações em que se adicionaram os dois produtos químicos

Granulometria	Amostra A	Amostra P	Aumento % TCA c/ Adição dos Produtos	Amostra F	Redução % TCA Após Período Marceração c/ Produtos
	Concentração TCA [ng/L] - Amostra A	Concentração TCA [ng/L] - Amostra P		Concentração TCA [ng/L]	
G1	2,1	3,2	52%	2,6	19%
G2	1,2	1,6	33%	1,3	19%
G2	2,2	3,3	50%	2	39%
G2	1,6	2,2	38%	1,4	36%
G3	3,5	4,2	20%	4	5%
MÉDIA			39%		24%

Tabela 9. Resultados obtidos dos níveis de TCA do granulado das amostras A, F e P das esterilizações em que se adicionaram os dois produtos químicos

Granulometria	Amostra A	Amostra P	Aumento % TCA c/ Adição dos Produtos	Amostra F	Redução % TCA Após Período Marceração c/ Produtos
	Concentração TCA [ng/L] - Amostra A	Concentração TCA [ng/L] - Amostra P		Concentração TCA [ng/L]	
G1	2,8	3	7%	1,8	40%
G2	1,6	1,6	0%	0,3	81%
G2	0,9	0,9	0%	0,9	0%
G2	3,8	3,9	3%	2,1	46%
G2	1,6	1,6	0%	0,3	81%
MÉDIA			2%		50%

Após análise dos resultados obtidos, verificou-se que não ocorre quase variação (2%) entre os níveis de TCA iniciais e os níveis de TCA do granulado de cortiça após o período de maceração nas esterilizações em que foi apenas usado o produto responsável pelo branqueamento do granulado. Em contrapartida, nas esterilizações que foram usados os dois produtos químicos verificou-se um aumento bastante significativo (aumento médio de 39%) dos níveis de TCA do granulado de cortiça após o período de maceração do granulado com os produtos. O que significa que será o segundo produto químico adicionado que promove a migração do TCA do interior do grão de cortiça para a sua superfície.

Por outro lado, verifica-se também que a remoção do TCA após o período de maceração é bastante mais eficiente nos casos em que apenas foi usado o produto responsável pelo branqueamento do granulado.

Tendo em conta esta última conclusão e a redução dos custos acarretada pela utilização de apenas um dos produtos químicos, optou-se pela eliminação do segundo produto do procedimento de branqueamento do granulado.

4.2.3 Parametrização do novo procedimento de esterilização do granulado de cortiça e apresentação dos resultados

Com objetivo de obter uma maior eficácia deste sistema, sem se comprometerem as propriedades da cortiça, foi desenvolvida uma parametrização do procedimento de esterilização tendo em consideração as características do granulado a tratar, quer em termos de dimensão, quer em termos dos seus níveis iniciais de TCA.

Esta parametrização inclui a velocidade das hélices interiores dos autoclaves, a velocidade do ventilador de ar, a pressão de entrada do vapor injetado nos autoclaves, os tempos de ciclo, o número e sequência de ciclos, a pressão do vapor de água que circula no permutador de calor, o tempo de maceração com os produtos químicos e a quantidade de produtos químicos adicionada em cada *batch*.

O procedimento de esterilização do granulado desenvolvido foi aplicado aos diferentes tipos de granulado da empresa G1, G2 e G3. Para além da análise cromatográfica das amostras retiradas antes e depois do processo de esterilização, foi também medida a massa volúmica de cada amostra com objetivo de avaliar a variação da massa volúmica do granulado com o processo de esterilização. Obteve-se, assim, a massa volúmica e a concentração de TCA do granulado de cortiça antes e depois de esterilizar. Os resultados obtidos da variação da massa volúmica e da concentração de TCA no granulado G1 são apresentados nas Figuras 44 e 45, do granulado G2, são apresentados nas Figura 46 e 47 e do granulado G3 são apresentados na Figura 48 e 49, sendo reportado no Anexo C as tabelas de resultados destes testes.

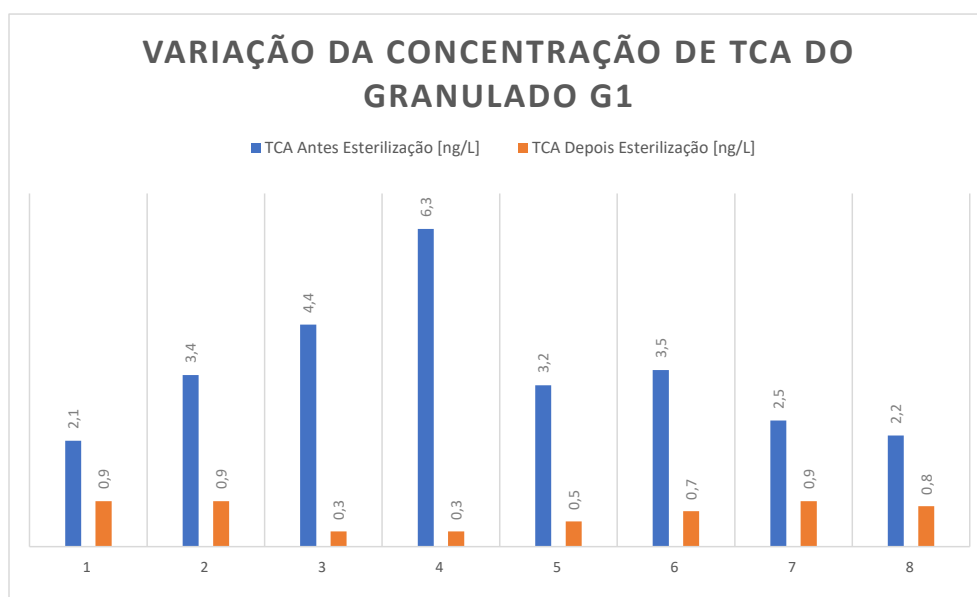


Figura 44. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G1 com o novo sistema de esterilização

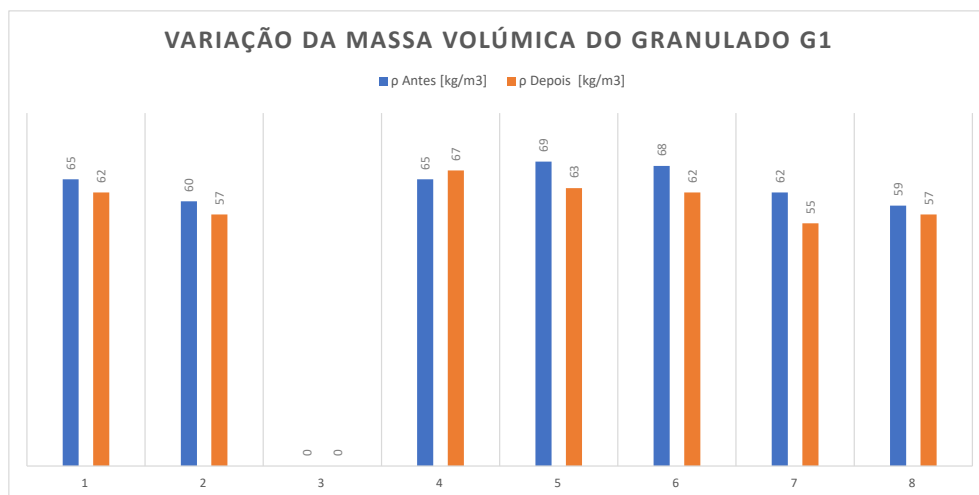


Figura 45. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G1 com o novo sistema de esterilização

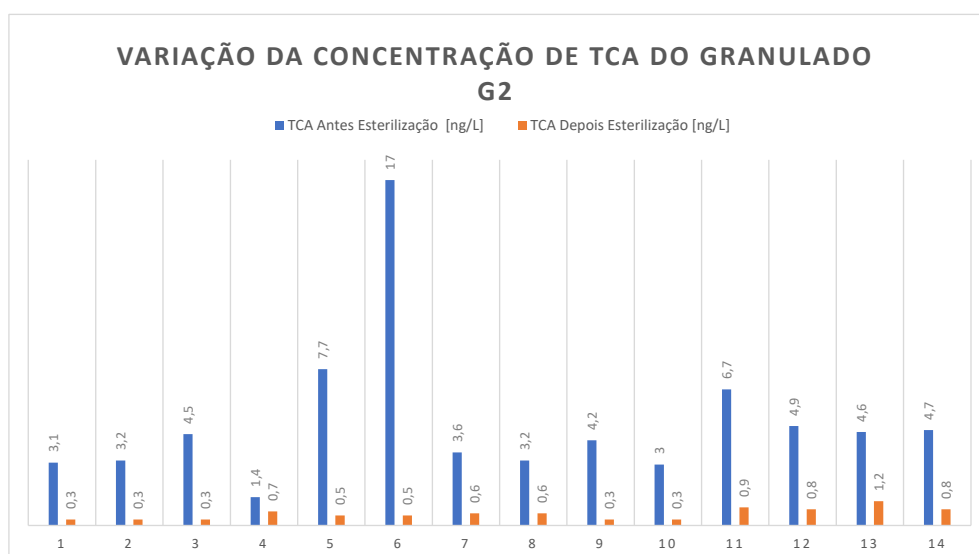


Figura 46. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G2 com o novo sistema de esterilização

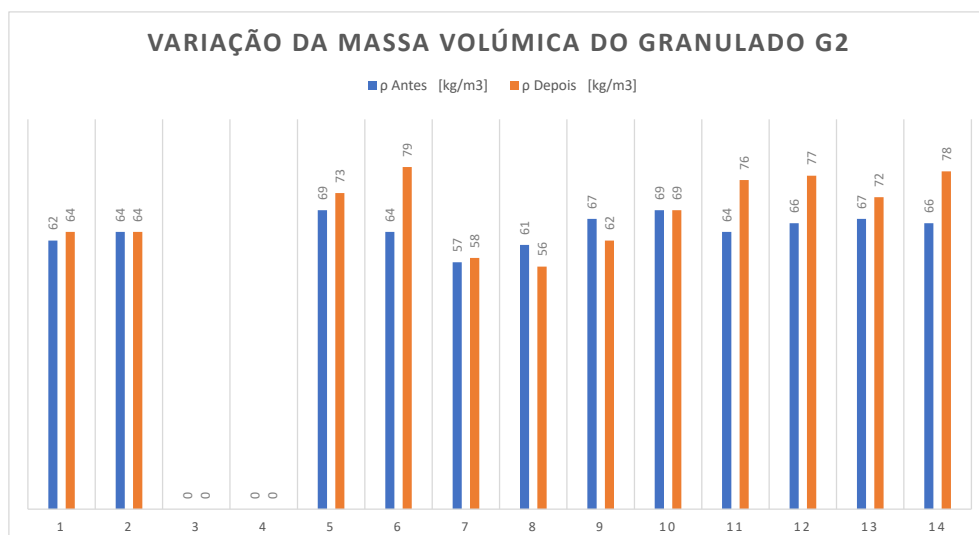


Figura 47. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G2 com o novo sistema de esterilização

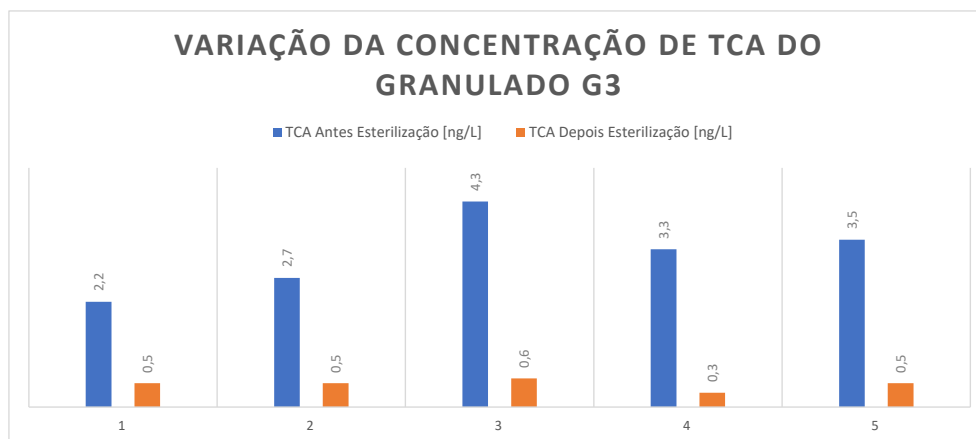


Figura 48. Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA do granulado G3 com o novo sistema de esterilização

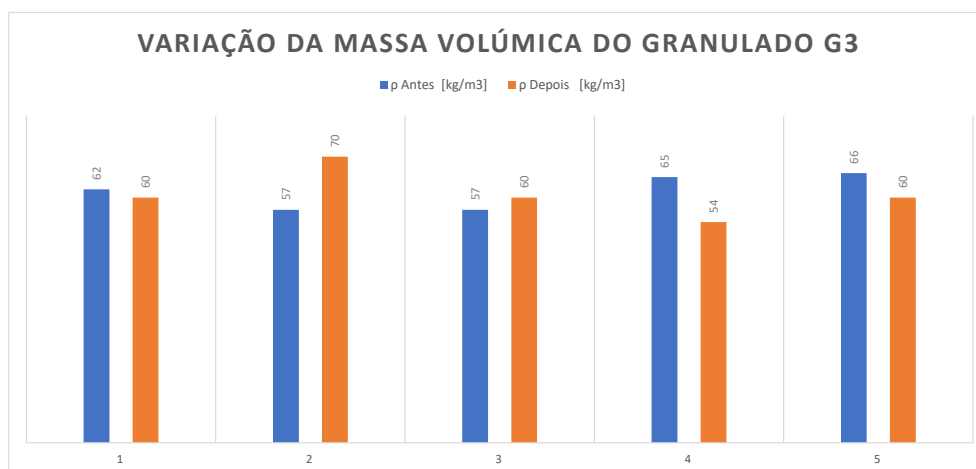


Figura 49. Resultados obtidos na variação da massa volúmica do granulado G3 com o novo sistema de esterilização

A partir dos resultados obtidos concluiu-se que este sistema de tratamento permite uma redução significativa dos níveis de TCA do granulado, independentemente da sua dimensão e dos seus níveis de TCA iniciais.

No granulado G1, a taxa de redução média é de 78%, no G2 é de 88% e no G3 é de 86%, não havendo grande variabilidade nos resultados obtidos.

Quanto à variação da massa volúmica, verificou-se uma diminuição média de 6% no G1, um aumento médio de 7% no G2 e no G3 a variação da massa volúmica foi de 0% (Anexo C). As variações da massa volúmica do granulado são assim pouco significativas com este procedimento de esterilização (Anexo C).

Para concluir, fez-se um outro conjunto de testes com o objetivo de verificar a variação do nível de contaminação de TCA do produto ao longo do processo de fabricação das rolhas, após a implementação deste procedimento de esterilização. Este conjunto de testes foram realizados de acordo com o seguinte procedimento:

1. Recolha de uma amostra de granulado à entrada do equipamento de moldação, (Amostra G);
2. Recolha de duas amostras de rolhas à saída do equipamento de moldação (Amostra C).
3. Recolha de uma amostra de rolhas após as operações de retificação (ponçar, topejar e chanfrar) (Amostra P).

Depois de recolhidas e preparadas as amostras G, C e P estas foram devidamente identificadas e seguiram para o laboratório externo para a realização da análise cromatográfica. Este processo foi repetido várias vezes para cada tipo de granulometria e os resultados obtidos encontram-se apresentados nas Figuras 50, 51 e 52.

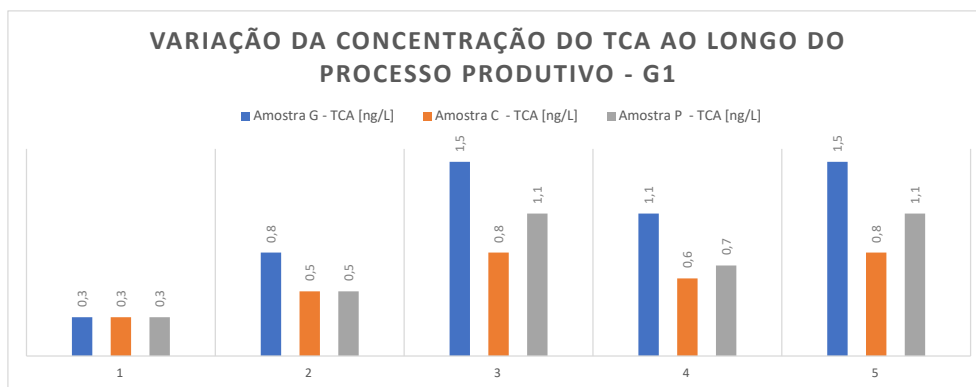


Figura 50. Variação da concentração do TCA ao longo do processo produtivo - G1 após implementação do novo sistema de esterilização

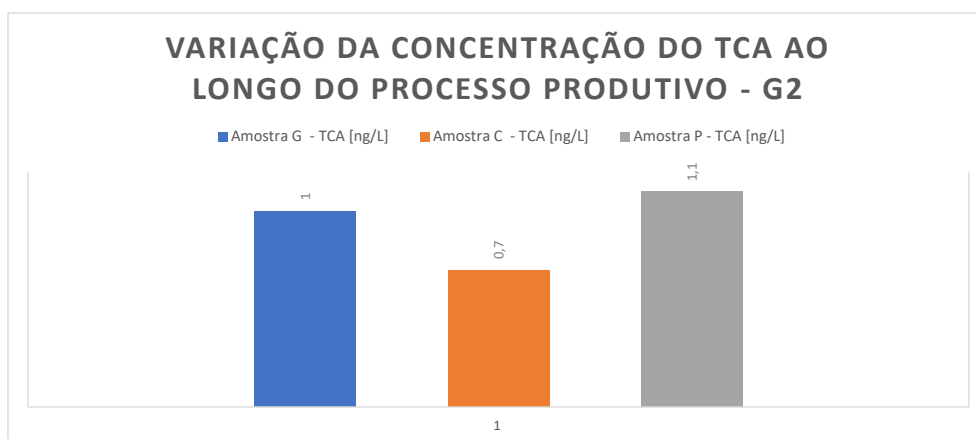


Figura 51. Variação da concentração do TCA ao longo do processo produtivo – G2 após implementação do novo sistema de esterilização

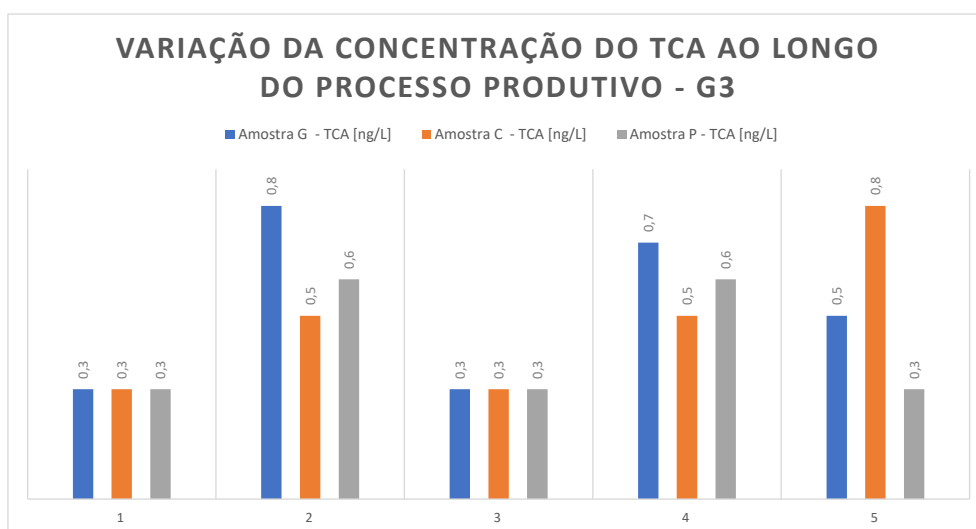


Figura 52. Variação da concentração do TCA ao longo do processo produtivo – G3 após implementação do novo sistema de esterilização

Verificou-se que os níveis de TCA das rolhas de cortiça acabadas (Amostra P) não são superiores aos níveis de TCA do granulado (Amostra G). Tal como já referido, as operações de retificação removem uma camada superficial da rolha, ficando o interior dos grãos de cortiça que a compõem mais expostos. O facto de não se verificar aumento dos níveis de TCA da rolha após as operações de retificação permitem concluir que este novo processo de esterilização atinge o interior do grão, permitindo uma desinfeção mais profunda.

Com base nos conhecimentos adquiridos com a realização de testes ao novo sistema de tratamento, foi elaborado um quadro (Tabela 10) com a duração do processo de esterilização

do granulado recomendada em função da sua concentração inicial de TCA e da sua dimensão, que funciona como guia de operação. Os parâmetros apresentados permitem obter granulado com níveis de TCA inferiores a 1 ng/L. Nos casos em que se pretendem obter garantias de TCA não detetável (<0,3 ng/L), deve ser acrescentada mais uma fase de vaporização ao procedimento de esterilização.

Tabela 10. Quadro-resumo da duração do processo de esterilização do granulado em função da sua concentração inicial de TCA e da sua dimensão

Granulometria	TCA Inicial do Granulado [ng/L]	Nº Vaporizações Necessárias	Duração Total da Esterilização [h]
G1	[n.d;3,5]	4	6
	]3,5;6]	5	7
G2 e G3	[n.d;4,5]	4	6
	]4,5;6]	5	7
	17	7	11

Desde os testes de arranque deste novo sistema de esterilização até aos testes de aplicação da parametrização desenvolvida inclusivé, esterilizaram-se 65 *batches* de granulado de cortiça, ou seja, 35 750 kg. Foram também realizadas 93 medições de massa volúmica de granulado de cortiça e um total de 184 análises de TCA por cromatografia gasosa num laboratório externo, o que representa um custo total de 4232€ (23€/análise).

5 Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Os testes realizados aos dois sistemas de esterilização de granulado da GF Cork permitiram concluir que os objetivos da empresa foram cumpridos. O novo sistema de esterilização permitiu aumentar a capacidade produtiva da empresa e permitiu uma melhoria

Para granulados de cortiça com níveis de TCA entre 0,3 e 5 ng/L (antes de tratar), o sistema anterior apresentava uma capacidade de esterilização de 150 kg de granulado/h enquanto que o novo sistema apresenta uma capacidade de esterilização de 183 kg de granulado/h.

O sistema anterior de esterilização não conseguia tratar granulados com níveis de TCA superiores a 5 ng/L, sendo que depois do tratamento estes granulados apresentavam níveis de TCA ainda elevados para serem aceites pelo controlo de qualidade (superiores a 2 ng/L). Contudo, com o novo sistema de esterilização é possível obter granulados com níveis de TCA inferiores a 1 ng/L independentemente do seu nível de contaminação inicial, fazendo-se apenas aumentar o tempo do procedimento de esterilização que pode ir até 15 h no caso de granulado com 30 ng/L de TCA.

Depois de realizados os testes de caracterização dos dois sistemas, conclui-se que o facto do sistema novo ser controlado automaticamente permite obter menos variabilidade dos resultados. Ao passo que no sistema anterior, como era da responsabilidade do operador humano o controlo dos tempos de ciclo, os resultados obtidos eram bastante variáveis.

Tal como se pode observar no gráfico da Figura 53, as taxas de redução dos níveis de TCA do granulado obtidas com o novo sistema de esterilização são bastante superiores, em todas as granulometrias (G1, G2 e G3), em relação ao sistema anterior.

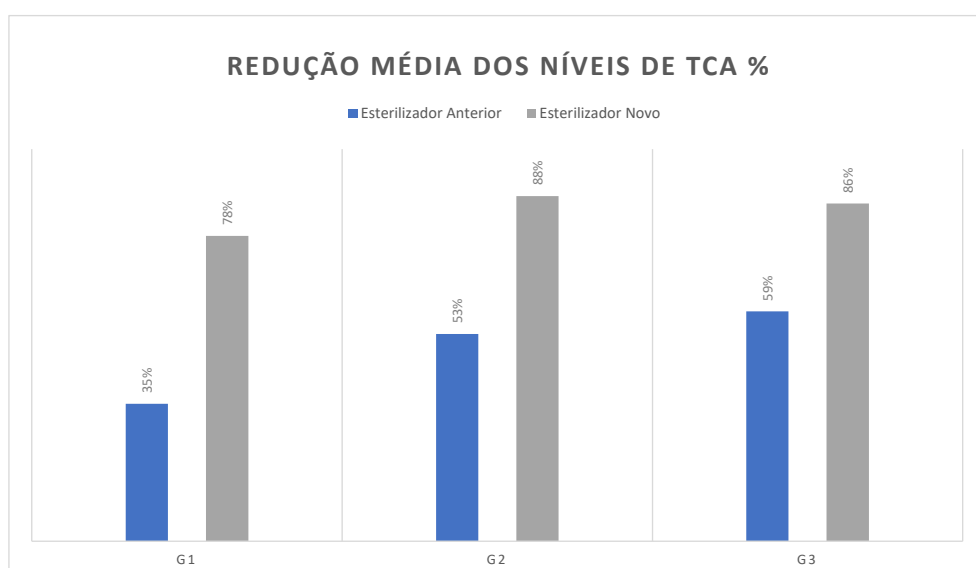


Figura 53. Taxas de redução dos níveis do TCA dos dois sistemas de esterilização

No sistema anterior, a eficácia da esterilização no granulado G1 (35%) era bastante inferior face à sua eficácia nos granulados de maior dimensão (53% e 59% no G2 e G3, respetivamente). No novo sistema de esterilização, verifica-se uma eficácia bastante semelhante nos três tipos de granulado (78%, 88% e 86%, no G1, G2 e G3, respetivamente).

Em relação à variação da massa volúmica do granulado, Figura 54, conclui-se que o novo procedimento de esterilização pouca influência tem na massa volúmica do granulado, ao contrário do sistema anterior que provocava aumentos significativos, o que resultava em perdas de rentabilidade do processo industrial.

O facto de não ocorrer variação significativa da massa volúmica do granulado permite concluir que este novo procedimento de esterilização não altera as propriedades da cortiça, conservando-se a sua flexibilidade e compressibilidade.

No sistema anterior, a variação da massa volúmica média era significativa e crescente com a dimensão do granulado sendo, portanto, mais acentuada no granulado de maior dimensão (42%) enquanto que no novo sistema, a variação média da massa volúmica do granulado é nula no granulado G3 e muito pouco significativa nos granulados de menor dimensão (G1: -5,5% e G2: 6,6%).

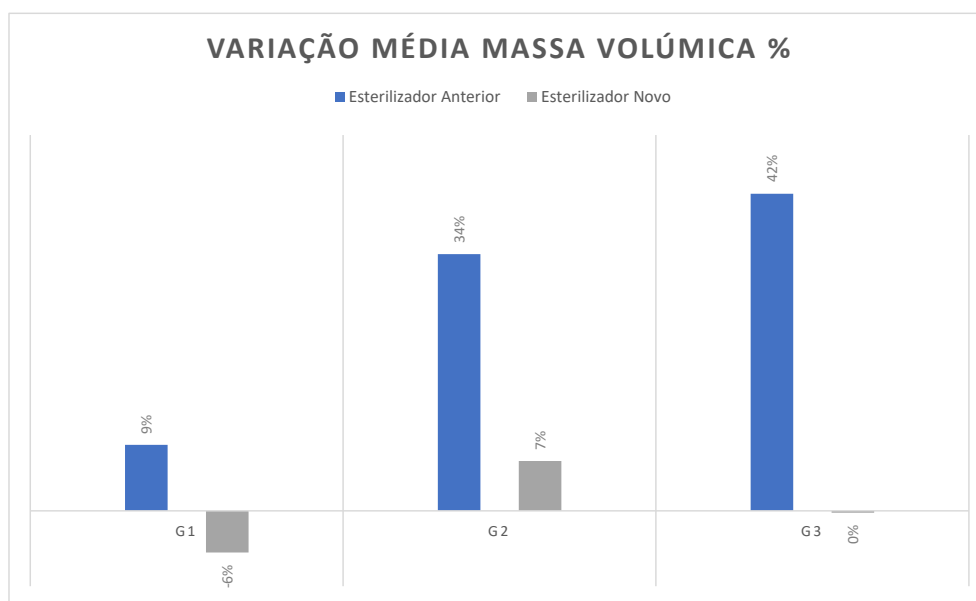


Figura 54. Variação da massa volúmica do granulado com os dois sistemas de esterilização

Como perspectivas de trabalho futuro será pertinente a realização de uma análise de custos do novo processo de esterilização e a continuação da análise e recolha de dados do novo sistema de esterilização com vista a reunir mais dados contribuindo assim para poder melhorar o guia de operação do esterilizador.

Referências

- [1] Pereira, H. (2015). The rationale behind cork properties: a review of structure and chemistry. *BioResources*, 10(3), 6207-6229.
- [2] Anuário de cortiça 18/19, Associação Portuguesa da Cortiça (APCOR).
- [3] <https://www.amorim.com>. Acesso em 03/novembro/2020.
- [4] <https://www.apcor.pt/>. Acesso em 11/setembro/2020.
- [5] Gonçalves, L. M. N. (2014). Avaliação de processos de redução/eliminação de TCA em amostras de cortiça. Dissertação de Mestrado, Universidade de Évora.
- [6] Manual Técnico Rolhas. <https://www.apcor.pt/portfolio-posts/manual-tecnico-rolhas-de-cortica/>. Acesso em 11/setembro/2020.
- [7] de Figueiredo, F. P. M. P. (2014). 2, 4, 6-Tricloroanisol em rolhas de cortiça natural: eficácia do equipamento de deteção individual na prevenção da contaminação de vinhos (Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto).
- [8] Pereira, C., & Gil, L. (2006). O Problema do Odor a Mofo nas Rolhas de Cortiça e Processos para a sua Redução/Eliminação. *Silva Lusitana*, 14(1), 101-111.
- [9] Ferreira, N. F. (2018). Erradicação de 2,4,6 – Tricloroanisol em granulados de cortiça. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de Aveiro.
- [10] CELIEGE - European Cork Confederation. (2020). Código Internacional das Práticas Rolheiras (Versão 7.1)
- [11] <https://www.unicor.pt/>. Acesso em 06/novembro/2020
- [12] <https://www.corksupply.pt/pt/produtos/rolhas-naturais/natura/>. Acesso em 06/novembro/2020.
- [13] <http://www.granoflexcork.pt/>. Acesso em 11/setembro/2020.
- [14] <https://www.amorim.com/media/noticias/Corticeira-Amorim-lanca-rolhas-naturais-com-garantia-de-TCA-nao-detetavel/1512/>. Acesso em 2/Outubro/2020.
- [15] Guimarães, I. P. (2015). Deteção individual de TCA em rolhas de cortiça: otimização de um sistema para análise de rolhas naturais. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.
- [16] <https://www.corksupply.pt/pt/produtos/servico-ds100/>. Acesso em 2/Outubro/2020.
- [17] <https://innovationsummit20.cotec.pt/showroom/>. Acesso em 7/Outubro/2020.
- [18] <https://www.youtube.com/watch?v=QtJ6TvgzVok>. Acesso em 7/Outubro/2020.
- [19] <https://jgr.pt/>. Acesso em 04/novembro/2020.
- [20] Lumia, P. S. E. G. & Perre, P. C. & Aracil, T. J. M. (2007). US Patent No. 7,192,490 B1.

- [21] Meirinho, S. D. (2015). Influência de um processo de remoção de compostos indesejáveis nas rolhas de cortiça natural. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de Aveiro.
- [22] de Magalhães, M. A. (2015). Análise da Eficiência de um Processo Industrial. (Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto).
- [23] <https://www.turbo-nor.pt/>. Acesso em 9/outubro/2020.
- [24] <https://www.corksupply.pt/pt/compromisso-de-qualidade/vapex/>. Acesso em 8/outubro/2020.
- [25] Martín, R. B. (2019). Device and Method for Reducing TCA in Cork Patent W0/2019/193228.
- [26] <https://cork.revtech-process-systems.com/innovation.html>. Acesso em 25/janeiro/2021.
- [27] Afonso, C. J. P. (2018). Extração supercrítica de 2, 4, 6-Tricloroanisol (TCA) e de compostos bioativos presentes na cortiça natural e sua retenção em polímeros molecularmente impressos. Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança.
- [28] Vicente, I. S. N. Extração supercrítica de compostos presentes em matrizes vegetais. Instituto Superior de Engenharia/Escola Superior Agrária de Coimbra.
- [29] Da Ponte, M. L. M. N. & Lopes, J. A. S. & Vesna, N & Manic, M. & Mesquita, A. C. A. L. C. & Silva, R. P. M. & Allegro, I. M. Q. M. (2010). Method for Direct Treatment of Cork Stoppers, using Supercritical Fluids. European Patent EP 2396153 B1.
- [30] Martos, A. J. T. & Cabello, A. T. & Barona, J. M. & Sanz, E. C. & Reverte, J. G. & Piquer, M. B. & Huerta, S. (2012). Method for Removing Various Undesirable Compounds from Cork European Patent 2799199 A1
- [31] Amorim Cork America (2021). Amorim reveals breakthrough technologies to eradicate detectable TCA. Disponível em <https://www.winebusiness.com/news/?go=getArticle&dataId=240532>. Acesso em 20/janeiro/2021.
- [32] Salvador Palacios, Francisco. Cork Cleaning System for Eliminating Haloanisoles and Halophenols. W0/2018/178413
- [33] Cabral, M., ROSA System winning the war against TCA, 2006. Disponível em: <http://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2015/09/ROSA-Focus-Issue.pdf>. Acesso em 20/janeiro/2021
- [34] NP 115:1994 (Ed. 3) Cortiça. Granulados. Determinação da granulometria por peneiração mecânica.

[35] Rocha, M. M. (2015). Apoio nas Atividades Laboratoriais de Controlo da Qualidade da Unidade Industrial de Sousa. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto.

ANEXO A: Excerto das Normas Preconizadas pelo CIRP

- A empresa não deve utilizar produtos com halogéneos ativos na transformação da cortiça, inclusive nos produtos utilizados na limpeza das suas instalações;
- A cortiça com mancha amarela deve ser segregada, em qualquer uma das etapas da preparação ou da transformação. Logo que detectada, deve ser armazenada numa zona claramente identificada, reservada às cortiças impróprias para o fabrico de rolhas;
- As alcofas (ou recipientes) que contêm rolhas, discos e outros produtos de cortiça devem estar limpos, secos e sem odores;
- Toda a cortiça de trituração proveniente da preparação da cortiça e da fabricação de rolhas ou discos deve estar corretamente identificada e armazenada em local coberto, limpo e seco, em sacos ou contentores, ou em condições apropriadas, e num local diferente daquele onde estão armazenados as rolhas ou os discos;
- Armazenar os granulados, discos, bastões, corpos e as rolhas em locais fechados, arejados, com os muros e piso secos;
- A empresa deve registar a higrometria dos locais de armazenagem;
- Durante o armazenamento, a empresa deve assegurar que os sacos contendo discos ou rolhas e caixas em cartão contendo rolhas acabadas prontas a utilizar estão colocados em cima de paletes;
- É interdito o transporte de cortiça ou produtos de cortiça juntamente com outros produtos que possam libertar odores;
- A empresa deve controlar os locais, uma vez por ano, e a ausência de contaminação por halofenóis e haloanisóis, através da utilização de dispositivos de monitorização de COV (compostos orgânicos voláteis) em atmosferas;
- Controlar a humidade da cortiça de trituração antes de a armazenar;

ANEXO B

Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA e da massa volúmica do granulado de cortiça nos testes realizados no anterior sistema de tratamento de granulado de cortiça da GF Cork

Tabela 11. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G1 (sistema anterior)

Teste	Data Esterilização	Granulometria	TCA Antes Esterilização [ng/L]	ρ Antes [Kg/m ³]	TCA Depois Esterilização [ng/L]	ρ Depois [Kg/m ³]	Redução % do TCA	Aumento % da ρ
1	14/01/2019	G1	2		1,7		15,0%	-----
2	06/02/2019	G1	5		1,8		64,0%	-----
3	30/05/2019	G1	3,4		1,4		58,8%	-----
4	10/10/2020	G1	1,8	60	0,9	64	50,0%	6,7%
5	10/10/2020	G1	2,4	56	2,2	61	8,3%	8,9%
6	16/11/2020	G1	3	59	2,4	62	20,0%	5,1%
7	25/11/2020	G1	3,1	58	2,9	64,5	6,5%	11,2%
8	30/11/2020	G1	5,7	58	2,4	65	57,9%	12,1%
MÉDIA							35,1%	8,8%

Tabela 12. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G2 (sistema anterior)

Teste	Data Esterilização	Granulometria	TCA Antes Esterilização [ng/L]	ρ Antes [Kg/m ³]	TCA Depois Esterilização [ng/L]	ρ Depois [Kg/m ³]	Redução % do TCA	Aumento % da ρ
1	19/05/2020	G2	4,4		2,5		43,2%	
2	27/05/2020	G2	10,4		5,3		49,0%	
3	22/07/2020	G2	4,3		1,8		58,1%	
4	23/07/2020	G2	8,7		2,9		66,7%	
5	22/09/2020	G2	2,3		1,4		39,1%	
6	29/10/2020	G2	2,7	67	0,3	79	88,9%	17,9%
7	02/11/2020	G2	2,7	60	1,4	81	48,1%	35,0%
8	02/11/2020	G2	1,9	62	1,3	83	31,6%	33,9%
9	02/11/2020	G2	2,7	61	1,4	82	48,1%	34,4%
10	05/11/2020	G2	4,5	59	2,2	79	51,1%	33,9%
11	11/11/2020	G2	2,5	59	1	81	60,0%	37,3%
12	18/11/2020	G2	4,2	60	2,1	88	50,0%	46,7%
Média							52,8%	34,2%

Tabela 13. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G3 (sistema anterior)

Teste	Data Esterilização	Granulometria	TCA antes esterilização [ng/L]	ρ antes [Kg/m ³]	TCA depois esterilização [ng/L]	ρ depois [Kg/m ³]	Redução % do TCA	Aumento % do ρ
1	02/04/2019	G3	3		1,7		43,3%	
2	23/04/2019	G3	3,2	\	2,3		28,1%	
3	30/04/2019	G3	3,2		2,2		31,3%	
4	30/04/2019	G3	5,2		2,7		48,1%	
5	22/01/2020	G3	4,3		2,4		44,2%	
6	02/07/2020	G3	7,2		2,4		66,7%	
7	08/10/2020	G3	4		1,3		67,5%	
8	26/10/2020	G3	4,3		1,9		55,8%	
9	16/11/2020	G3	4,6	60	1,5	87	67,4%	45,0%
10	27/11/2020	G3	5,8	66	2,9	92	50,0%	39,4%
Média							58,6%	42,2%

ANEXO C

Resultados obtidos nos testes realizados à variação da massa volúmica do granulado durante o processo de esterilização

Tabela 14. Variação da massa volúmica do granulado durante o processo anterior do granulado de cortiça da GF Cork

Variação da massa volúmica do granulado ao longo do processo de esterilização												
Granulometria	Amostra 1			Amostra 2			Aumento % p c/ ciclo ar quente	Amostra 3			Aumento % p c/ restantes ciclos (Vapor + Ar quente)	Aumento Total % p c/ Processo de Esterilização
	T [°C]	H [%]	ρ [Kg/m³]	T [°C]	H[%]	ρ [Kg/m³]		T [°C]	H [%]	ρ [Kg/m³]		
G1	14,1	5	56	14,1	4	58	4%	14,1	6	61	5%	9%
G1	16,1	8	58	16,2	7,5	59	2%	16,1	8	60	2%	3%
G2	15,7	7	62	15,8	6,8	64	3%	15,9	6	77	20%	24%
G3	16,4	7	60	16,4	6,8	63	5%	16,4	7,1	76	21%	27%
G3	15,6	6,8	61	15,5	6,2	65	7%	16,5	5	79	22%	30%
G3	13,9	6,2	60	13,8	6,11	64	7%	13,4	5,9	82	28%	37%
G3	15,2	6,8	63	15,4	5,7	68	8%	15,6	5	76	12%	21%
Média							5%				16%	21%

	ρ médio Amostra 1 [Kg/m³]	ρ médio Amostra 2 [Kg/m³]	ρ médio Amostra 3 [Kg/m³]	Aumento médio % ρ com o ar quente	Aumento total % médio do p c/ processo de esterilização
G1	57	58,5	60,5	3%	6%
G2	62	64	77	3%	24%
G3	61.0	65	78.3	7%	28%

ANEXO D

Resultados obtidos da variação dos níveis de TCA e da massa volúmica do granulado de cortiça nos testes realizados ao novo sistema de tratamento de granulado de cortiça da GF Cork

Tabela 15. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G1

Data	Granulometria	TCA Antes Esterilização [ng/L]	ρ Antes [kg/m ³]	TCA Depois Esterilização [ng/L]	ρ Depois [kg/m ³]	Redução % TCA	Variação % ρ
05/04/2021	G1	2,1	65	0,9	62	57,1%	-4,6%
20/04/2021	G1	3,4	60	0,9	57	73,5%	-5,0%
21/04/2021	G1	4,4	-----	0,3	-----	100,0%	
22/04/2021	G1	6,3	65	0,3	67	100,0%	3,1%
14/05/2021	G1	3,2	69	0,5	63	84,4%	-8,7%
14/05/2021	G1	3,5	68	0,7	62	80,0%	-8,8%
17/05/2021	G1	2,5	62	0,9	55	64,0%	-11,3%
17/05/2021	G1	2,2	59	0,8	57	63,6%	-3,4%
MÉDIA						77,8%	-5,5%

Tabela 16. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G2

Data	Granulometria	TCA Antes Esterilização [ng/L]	ρ Antes [kg/m ³]	TCA Depois Esterilização [ng/L]	ρ Depois [kg/m ³]	Redução % TCA	Variação % ρ
23/03/2021	G2	3,1	62	0,3	64	100,0%	3,2%
25/03/2021	G2	3,2	64	0,3	64	100,0%	0,0%
30/03/2021	G2	4,5	-----	0,3	-----	100,0%	
01/04/2021	G2	1,4	-----	0,7	-----	50,0%	
05/04/2021	G2	7,7	69	0,5	73	93,5%	5,8%
05/04/2021	G2	17	64	0,5	79	97,1%	23,4%
15/04/2021	G2	3,6	57	0,6	58	83,3%	1,8%
19/04/2021	G2	3,2	61	0,6	56	81,3%	-8,2%
12/05/2021	G2	4,2	67	0,3	62	100,0%	-7,5%
12/05/2021	G2	3	69	0,3	69	100,0%	0,0%
20/05/2021	G2	6,7	64	0,9	76	86,6%	18,8%
20/05/2021	G2	4,9	66	0,8	77	83,7%	16,7%
20/05/2021	G2	4,6	67	1,2	72	73,9%	7,5%
28/05/2021	G2	4,7	66	0,8	78	83,0%	18,2%
MÉDIA						88,0%	6,6%

Tabela 17. Resultados obtidos com a esterilização de granulado G3

Data	Granulometria	TCA Antes Esterilização [ng/L]	ρ Antes [kg/m ³]	TCA Depois Esterilização [ng/L]	ρ Depois [kg/m ³]	Redução % TCA	Variação % ρ
14/04/2021	G3	2,2	62	0,5	60	77,3%	-3,2%
27/05/2021	G3	2,7	57	0,5	70	81,5%	22,8%
27/05/2021	G3	4,3	57	0,6	60	86,0%	5,3%
26/05/2021	G3	3,3	65	0,3	54	100,0%	-16,9%
26/05/2021	G3	3,5	66	0,5	60	85,7%	-9,1%
MÉDIA						86,1%	-0,2%