M 2020

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA GERAÇÃO DE ROLHAS MICROAGLOMERADAS

ADRIANA DA SILVA OLIVEIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de uma nova geração de rolhas microaglomeradas

Dissertação de Mestrado

de

Adriana da Silva Oliveira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim Top Series, S.A.



Orientador na FEUP: **Doutora Diana Paiva**

Coordenador na Amorim Top Series: **Doutora Sarah Pontes**





julho de 2021

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. UTILIZAR APENAS PARA PROPÓSITOS DE AVALIAÇÃO

Agradecimentos

São muitas as pessoas a quem devo um obrigada mas algumas contribuíram de forma essencial para o meu crescimento nos últimos 5 anos, pelo que gostava de lhes expressar um agradecimento especial.

À minha família, por serem o meu suporte. Em especial, aos meus pais por todo o carinho, apoio incondicional e preocupação que sempre demonstraram. Ao meu irmão, à Lili, à Rita, à Inesinha e à Mathilde.

À Sarah Pontes por toda a confiança depositada em mim, por toda a partilha de ideias e pelo incentivo a pensar mais além. Por todos os ensinamentos transmitidos e pela inspiração.

À Diana Paiva por toda a orientação e tempo despendido. Por estar sempre disponível, pela partilha de conhecimento e por todo o apoio.

À Cristiana, Catarina, Eliana e Lígia pela simpatia com que me acolheram e pela acessibilidade com que me ajudaram e acompanharam. À Ângela e Susana por estarem sempre disponíveis e pelo bom ambiente que proporcionaram. A todos os colaboradores da produção pela inesgotável paciência e ajuda.

Ao Luís Cabrita e à Isabel Roseira por terem permitido que contribuísse para o seu projeto, as rolhas BIO, e por todos os ensinamentos transmitidos. À professora Joana Peres pela partilha de conhecimento na área da análise estatística.

Aos meus companheiros de percurso, Rita e Jorge, por facilitarem a integração na empresa, pelos sorrisos partilhados, pelo companheirismo e apoio.

A todos os que fizeram os últimos 5 anos valerem a pena e cuja amizade preservo com muito carinho. Em especial à Alexandra, Inês, Melanie, Francisca, Carina e ao Jorge.

Às minhas amigas de uma vida, Rita, Sofia, Beatriz e Salomé.

A ti João, cujas palavras são poucas para agradecer tudo aquilo que me deste. Obrigada por seres o meu pilar, obrigada pelo amor e presença constante.

A Investigadora Dr. Diana Paiva, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

REPÚBLICA PORTUGUESA

Resumo

Os produtores de bebidas espirituosas estão constantemente à procura das melhores soluções para vedar os seus produtos. Para dar resposta à exigência do mercado, o grupo Amorim apostou no desenvolvimento de uma nova geração de rolhas microaglomeradas, focando-se em duas vertentes: identificação de possíveis melhorias do produto comercializado atualmente e desenvolvimento de rolhas microaglomeradas mais sustentáveis.

No sentido de melhoramento do produto, procedeu-se a um estudo comparativo das rolhas presentes no mercado com o objetivo de identificar pontos de melhoria do produto NeutroTop. A metodologia empregue teve por base o protocolo de validação de um novo produto utilizado pela empresa sendo que numa primeira fase procedeu-se à caracterização das rolhas e, posteriormente, avaliou-se o desempenho químico e físico-mecânico destas. Foram identificados os principais pontos de melhoria, a nível de desempenho, do produto referência, nomeadamente, o teor de partículas, a estanquicidade, as forças de extração e a absorção. Dada a crescente consciencialização da necessidade de adotar processos e produtos mais verdes, a percentagem de matéria-prima natural que constitui as rolhas é um fator de grande importância. O produto NeutroTop é o que apresenta o produto mais natural, cerca de 80 % (m/m) de cortiça granulada. No entanto, os restantes 20 % (m/m) são poliuretano de origem fóssil, razão que despoletou o desenvolvimento de rolhas microaglomeradas mais sustentáveis.

O grupo Amorim apresenta um reportório alargado de aglomerantes de origem vegetal sendo que, após validação a nível laboratorial e semi-industrial, o aglomerante que mostrou ser mais promissor incorpora óleos vegetais na sua constituição. Outro fator importante foi a substituição do poliuretano de base aromática, por alifática, o que se traduz na redução de riscos de saúde ocupacional. Na presente dissertação, os ensaios foram efetuados com rolhas produzidas a nível industrial e os métodos implementados foram os mencionados anteriormente. Como os isocianatos alifáticos apresentam menor reatividade que os aromáticos, foram estudadas duas soluções, as BIO 8 que apresentam um tempo de reticulação igual ao atualmente usado na produção e as BIO 12, com um tempo de reticulação superior. Ambas as soluções apresentaram um desempenho semelhante às NeutroTop pelo são uma aposta promissora a ser implementa na UI-DS. Com exceção da estanquicidade do produto, a diminuição da cadência de produção, não parece justificar a alteração do tempo de reticulação.

Palavras Chave: Benchmarking, Rolhas microaglomeradas, Poliuretano, Sustentabilidade

Abstract

Spirits producers are constantly looking for the best solutions to seal their products. In order to respond to market demand, the Amorim group invested on the development of a new generation of microagglomerated cork stoppers, focusing on two aspects: identification of possible improvements to the product currently sold and the development of more sustainable microagglomerated stoppers.

In order to improve the product, a comparative study of the stoppers on the market was carried so it would be possible to identify which aspects of the NeutroTop product can be improved. The methodology used was based on the validation protocol of a new product used by the company. In a first phase, the stoppers were characterized and, subsequently, their chemical and physical-mechanical performance was evaluated. Regarding performance, the main points of improvement of the reference product identified were the particles content, the tightness, the extraction forces and the absorption. Given the arising awareness to the adoption of greener processes and products, the percentage of natural raw material that constitutes stoppers is a factor of great importance. The NeutroTop product is the one with the most natural product, around 80 % (m/m) of granulated cork. However, the remaining 20 % (m/m) is fossil derived polyurethane, hence the development of more sustainable microagglomerated stoppers.

The Amorim group has a wide selection of vegetable-origin binders and, after validation at laboratorial and semi-industrial level, the binder that has shown to be the most promising is the one that incorporates vegetable oils in its constitution. Another important factor was the replacement of aromatic-based polyurethane by aliphatic since it translates in a reduction in occupational health risks. In this dissertation, the tests were carried out with stoppers produced at an industrial level and the methods implemented were those mentioned above. As aliphatic isocyanates have lower reactivity than aromatic ones, two solutions were studied, BIO 8, which has a crosslinking time equal to that currently used in production, and BIO 12, with a longer crosslinking time. Both solutions presented a performance similar to NeutroTop so they are a promising prospect to be implemented in the UI-DS. With the exception of the leakiness of the product, the decrease in the production rate does not seem to justify the alteration of the crosslinking time.

Key words: Benchmarking, Microagglomerated stoppers, Polyurethane, Sustainability

Declaração

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

Porto, 5 de julho de 2021

Adriana Oliveira

Adriana da Silva Oliveira

Índice

1 Introdução 1

1.1 Apresentação da Empresa 1

1.1.1 Amorim Top Series 1

1.2 Contributos do Trabalho 2

1.3 Organização da Dissertação 2

2 Contexto e Estado da Arte 3

2.1 O sobreiro e a cortiça 3

2.2 Processo de produção de rolhas microaglomeradas 3

2.3 Poliuretano 5

2.4 Poliuretanos de origem BIO 7

2.4.1 Óleos vegetais como substituto dos polióis 8

2.4.2 Isocianatos: ponto de situação e próximos passos 10

3 Materiais e Métodos 12

3.1 Materiais 12

3.2 Métodos 13

3.2.1 Caracterização dimensional, massa, massa volúmica e humidade 13

3.2.2 Absorção de água e etanol 13

3.2.3 Teor de partículas 14

3.2.4 Teor de tratamento 14

3.2.5 Molhabilidade 14

3.2.6 Fugas de gás 15

3.2.7 Forças de inserção e extração 15

3.2.8 Rutura à tração 16

3.2.9 Recuperação dimensional 16

3.2.10 Análise SEM (Microscopia de varrimento eletrónica) 16

3.2.11 Preconização 17

3.2.12 Compressão 17

4 Resultados e Discussão 18

4.1 Benchmarking 18

4.1.1 Análise dimensional, massa volúmica e humidade 18

4.1.2 Molhabilidade 19

4.1.3 Teor de tratamento 20

4.1.4 Fugas de gás 20

4.1.5 Teor de partículas 22

4.1.6 Absorção 26

4.1.7 Rutura à torção 27

4.1.8 Recuperação dimensional 28

4.1.9 Força de inserção 29

4.1.10 Ensaio de envelhecimento 32

4.1.11 Principais elações retiradas 37

4.2 Rolhas BIO 37

4.2.1 Análise dimensional, massa volúmica e humidade 38

4.2.2 Molhabilidade 39

4.2.3 Teor de tratamento 39

4.2.4 Fugas de gás 39

4.2.5 Teor de partículas 40

4.2.6 Absorção 40

4.2.7 Rutura à torção 41

4.2.8 Recuperação dimensional 42

4.2.9 Forças de inserção 42

4.2.10 Ensaio de envelhecimento 44

4.2.11 Principais elações retiradas 46

5 Conclusões 47

6 Avaliação do trabalho realizado 48

6.1 Objetivos Realizados 48

6.2 Outros Trabalhos Realizados 48

6.3 Apreciação Final 48

7 Referências..... 49

Anexo A - Aglomerantes BIO..... 51

***A*nexo B – Benchmarking 53**

Anexo C – Rolhas BIO 60

Notação e Glossário

Lista de Siglas

FSC	Conselho de Manejo Florestal
ATS	Amorim Top Series
UI-DS	Unidade Industrial de Sousa
NT	NeutroTop
ROSA	Rate of Optimal Steam Application
TCA	2,4,6-tricloroanisol
MDI	Metileno Difenil Diisocianato
TDI	Tolueno Diisocianato
PDI	Penta Metileno Diisocianato
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
EDS	Espetroscopia Dispersiva de Energia

1 Introdução

1.1 Apresentação da Empresa

A Corticeira Amorim, fundada em 1870, apresenta-se como líder da indústria, sendo responsável por um terço da produção anual de cortiça. Conta com uma produção anual de 5,5 milhões de rolhas e apresenta uma diversidade de produtos nas mais variadas áreas desde a arquitetura, a energia até à aeroespacial. Conhecida por uma forte presença mundial, os negócios da Corticeira Amorim espalham-se pelos cinco continentes, efetuando exportações para mais de 100 países e gerando um volume de negócios superior a 740 milhões de euros. (Amorim, 2021)

Com a missão de "Acrescentar valor à cortiça, de forma competitiva, diferenciada e inovadora, em perfeita harmonia com a Natureza", o grupo investe de forma significativa na investigação e desenvolvimento. Dois exemplos significativos, produtos deste investimento, foi a patente da tecnologia ROSA, em 2002, e a apresentação da tecnologia NDTech, em 2016. Do esforço por cumprir esta missão resultou também uma taxa de energia utilizada de origem renovável de 60 %, a certificação de 29 estabelecimentos pelo FSC e uma taxa de valorização de resíduos não cortiça de 90 %. Além disso, a cortiça é uma indústria sustentável por natureza sendo que as rolhas Amorim, apresentam uma pegada de carbono negativa.

1.1.1 Amorim Top Series

A Amorim Top Series (ATS) surge em 2010 com o objetivo de proporcionar rolhas capsuladas de luxo ao mercado de bebidas espirituosas *premium*. Aliando o design à engenharia, a ATS dá resposta às várias necessidades dos clientes apresentando 4 segmentos distintos – *Classic value*, *Premium*, *Elegance*, *Prestige*, presentes respetivamente na figura 1. Estes segmentos distinguem-se consoante o material utilizado na conceção da cápsula, variando este desde a madeira até aos metais preciosos.



Figura 1 - Exemplos de rolhas capsuladas dos diversos segmentos.

Esta unidade é responsável pela receção dos corpos de rolha provenientes de outras unidades de produção dentro do grupo Amorim, procedendo depois ao acabamento mecânico, à lavação, ao tratamento de superfície e, por fim, à capsulagem. As rolhas podem ser naturais, de aglomerado ou colmatadas sendo que o foco deste trabalho será as rolhas microaglomeradas,

provenientes da Unidade Industrial de Sousa (UI-DS), designadas por NeutroTop (NT). Como alternativa às rolhas NT, está a ser equacionada a produção industrial de rolhas microaglomeradas com um aglomerante mais sustentável, as rolhas BIO, sendo estas também objeto de estudo da presente dissertação.

1.2 Contributos do Trabalho

Numa fase inicial foi necessário compilar toda a informação disponível sobre os lotes em estudo com o intuito de averiguar os pontos de semelhança e diferença dos vários lotes. Posteriormente, foram realizados ensaios de caracterização para complementar essa informação. Procedeu-se com a avaliação do desempenho dos diferentes lotes com o objetivo de identificar pontos passíveis de melhoria das rolhas de referência. Dada a limitação de rolhas, foi necessário estabelecer quais os testes prioritários, sendo que os métodos utilizados fazem parte dos ensaios tipicamente usados pela empresa na validação de um novo produto.

Numa segunda parte, comparou-se o desempenho das rolhas BIO com as atualmente usadas na produção, averiguando se a alteração do aglomerante, se traduz num desempenho de rolha diferente. Foram ainda estudadas rolhas BIO com diferentes tempo de reticulação com o mesmo intuito. Recorreu-se aos mesmos métodos da etapa anterior.

1.3 Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos principais, descritos abaixo:

- Capítulo 1 [Introdução] apresenta a empresa e os segmentos de mercado para o qual comercializa.
- Capítulo 2 [Contexto e estado da arte] fornece informação sobre conceitos essenciais na perceção dos problemas, mais precisamente sobre a processo produtivo das rolhas microaglomeradas e sobre o aglomerante usado.
- Capítulo 3 [Materiais e métodos] descreve os materiais necessários à realização dos testes assim como os procedimentos adotados.
- Capítulo 4 [Resultados e discussão] permite avaliar o desempenho das rolhas de diversos concorrentes, das atualmente produzidas na empresa e das rolhas BIO, uma alternativa mais sustentável. É feita uma análise de causa-efeito sempre que possível.
- Capítulo 5 [Conclusão] permite analisar os principais resultados obtidos e equacionar os passos futuros.
- Capítulo 6 [Avaliação do trabalho realizado] permite avaliar quais os objetivos traçados que foram cumpridos.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 O sobreiro e a cortiça

O sobreiro, de nome científico Quercus Suber L., pertence à família dos carvalhos e destaca-se pelas propriedades da sua casca, a cortiça. Cada árvore apresenta uma longevidade média de 200 anos sendo que após 25 anos, pode ocorrer o primeiro descortiçamento, processo que pode ser repetido de 9 em 9 anos, ou seja, cerca de 17 vezes na sua existência. As duas primeiras extrações da cortiça, conhecidas como "virgem" e "secundeira", respetivamente, não são indicadas para a produção de rolhas sendo usadas noutros produtos como isolamentos, pavimentos, produção de energia, entre outros. A partir do terceiro descortiçamento, a cortiça denomina-se como "amadia" e já tem qualidade para a produção de rolhas uma vez que o sobreiro tem a capacidade de se autorregenerar e produzir uma casca mais suave após cada descortiçamento. Este, para além de ser um processo moroso, é bastante complexo pelo que são necessários profissionais experientes e que o descortiçamento seja efetuado entre maio e agosto, na fase mais ativa do crescimento do sobreiro. (Costa, 2018)

A produção mundial de cortiça atinge as 200 mil toneladas anuais sendo que Portugal é responsável por cerca de metade deste valor. A dimensão da comercialização deste produto deve-se às suas desejáveis características e ao facto de ser um material natural, renovável, reutilizável e reciclável. A cortiça tem como principal componente a suberina (45 %), molécula que juntamente com a cerina presente, concedem à cortiça propriedades impermeáveis a líquidos e gases. Tem ainda presente na sua constituição lenhinha (27 %), polissacáridos (12 %), ceróides (6 %), onde se inclui a cerina, e taninos (6 %) (Pereira, 2013). As células da cortiça têm a forma de um prisma, pentagonal ou hexagonal, cuja altura não ultrapassa os 50 microns e, uma única rolha de cortiça, contêm cerca de 800 milhões de células. Todas as células estão preenchidas com uma mistura semelhante ao ar, mais precisamente 50 % do volume da cortiça é ar, o que lhe confere a elevada leveza e a torna um bom isolante acústico e térmico. A cortiça é ainda conhecida pela sua elastidade e compressibilidade, por apresentar uma combustão lenta, por ser antiestática e hipoalergénica e pela sua resistência ao atrito (Silva et al., 2005).

2.2 Processo de produção de rolhas microaglomeradas

As rolhas aglomeradas resultam do reaproveitamento e da valorização de subprodutos resultantes da produção de rolhas naturais, sejam estes aparas resultantes da fabricação de rolhas ou rolhas que não possuem as características necessárias à sua utilização. Na UI-DS, esta matéria é proveniente de outras unidades do grupo, fornecedores de serviço ou fornecedores externos. As rolhas de aglomerado são uma solução mais económica comparativamente às

rolhas naturais e apresentam uma maior homogeneidade dentro do lote. No entanto, o período de utilização destas em garrafa é inferior.

As rolhas microaglomeradas NT, provenientes da UI-DS, são constituídas por grânulos com dimensões entre 0,5 e 2 mm e são produzidas por moldação. O processo de produção destas rolhas, inicia-se com a receção e posterior trituração dos vários excedentes relativos às rolhas naturais. Após triturado, o material é seco de forma a atingir a humidade desejada (8 ± 3 %), seguindo-se a separação por granulometrias e, por fim, a separação densimétrica. O granulado utilizado nas rolhas NT, deve apresentar densidades de 60 ± 2 kg · m^{-3}, para o teor de humidade referido. Os grãos que não se encontrarem dentro das especificações de nenhum produto produzido na UI-DS, voltam a ser triturados.

De seguida, o grânulo é alimentado ao sistema ROSA, que elimina vestígios de contaminação de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e outros compostos voláteis, mediante a utilização de vapor controlado. Nesta etapa, o teor de TCA é reduzido para valores inferiores a 1,5 ng · L^{-1}. Após a passagem pelo sistema ROSA, é necessário proceder novamente à secagem do granulado para valores entre os 8 a 9 %, seguindo posteriormente para silos de estabilização, onde permanece pelo menos 24 horas.

Após a estabilização, o granulado encontra-se nas condições ideais para ser utilizado no processo de moldação. Esta etapa inicia-se com a alimentação da misturadora com o granulado, a cola de poliuretano, que desempenha a função de agente de aglomeração, e o óleo parafínico, componente responsável pela lubrificação dos moldes. Após o término da mistura, esta é doseada volumetricamente para tabuleiros de moldes individuais, é prensada axial e longitudinalmente, os moldes fecham e seguem para o forno onde será promovida a reticulação dos corpos, etapas traduzida pela figura 2. De forma a obter um maior grau de reticulação, os moldes circulam primeiro numa zona do forno que apresenta temperaturas entre os 50 e os 80 ºC e depois seguem para uma zona com temperaturas mais elevadas, cerca de 120 ºC. Para evitar o choque térmico, voltam à primeira zona antes de saírem do forno, evitando assim uma contração brusca da rolha. As rolhas NT devem apresentar densidades próximas de 310 ± 40 kg · m^{-3}. Após saírem do forno, etapa que demora cerca de 40 minutos, as rolhas seguem para um silo de estabilização onde permanecem 36 horas.

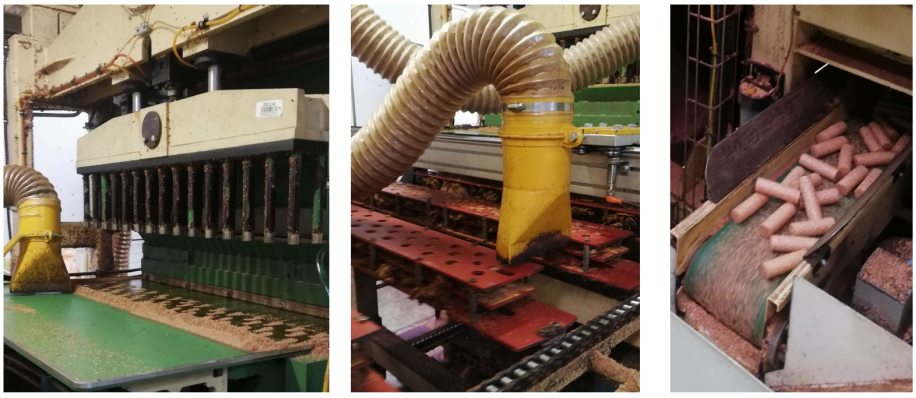


Figura 2 - Etapa de moldação para a produção de rolhas microaglomeradas.

A etapa seguinte consiste na retificação das dimensões das rolhas. Primeiro retificam-se os diâmetros, na ponçadeira, o comprimento, na topejadeira e, em último, o tipo de acabamento na boleadeira ou chanfradeira, consoante se pretenda um acabamento boleado ou chanfrado, respetivamente. Esta etapa pode ser efetuada tanto na UI-DS, como na ATS sendo que todas as etapas posteriores a esta, são realizadas na ATS.

Após a chegada e aprovação do lote à ATS, é efetuada uma lavagem com peróxido de hidrogénio e hidróxido de sódio com o intuito de desinfetar as rolhas. Consoante o tipo de lavação, as rolhas atingem diferentes níveis de branqueamento. Após estabilizarem, é adicionado o tratamento de superfície, parafina, que confere um maior poder de vedação. Em certos casos também pode ser adicionado óleo de silicone, que facilita a inserção e extração da rolha na garrafa.

2.3 Poliuretano

O aglomerante tipicamente utilizado no fabrico de rolhas de aglomerado de cortiça é o pré-polímero de poliuretano. A descoberta do poliuretano remonta a 1937 e, desde então, tem sido utilizado nas mais diversas áreas, sendo atualmente utilizado em aplicações que vão desde espumas flexíveis até rígidas, moldação por injeção e reação, fórmulas de dois componentes, elastómeros e dispositivos médicos (Raquez, 2010; Zia, 2017). Como aglomerante, apresenta bons resultados em termos de elasticidade e flexibilidade das rolhas e a sua utilização é adequada ao contacto alimentar (Moreira, 2015).

O poliuretano (-NH-(C=O)-O-) é caracterizado pela presença de grupos uretano e resulta da reação de adição entre um grupo isocianato (-N=C=O) e um grupo hidroxilo (R-OH), sendo esta reação exotérmica. As propriedades do elastómero são definidas pela estrutura da cadeia, pelo grau de ramificação do polímero intermediário e pelo balanço estequiométrico dos componentes (Szycher, 2012). No fabrico do pré-polímero de poliuretano usado como resina na

aglutinação do aglomerado de cortiça, é comum o uso de diisocianatos e polióis, como presente na figura 3.

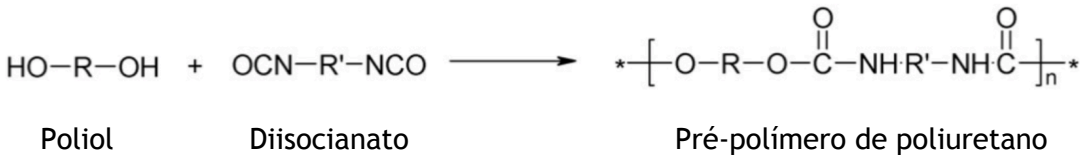


Figura 3 - Reação de síntese do pré-polímero de poliuretano. Adaptado de (Szycher, 2012).

Os diisocianatos tipicamente utilizados, constituindo uma fração de 90 % do mercado de diisocianatos, são o tolueno diisocianato (TDI) e o metileno difenil diisocianato (MDI), ambos compostos aromáticos, como se observa na figura 4 (Allport, 2003).

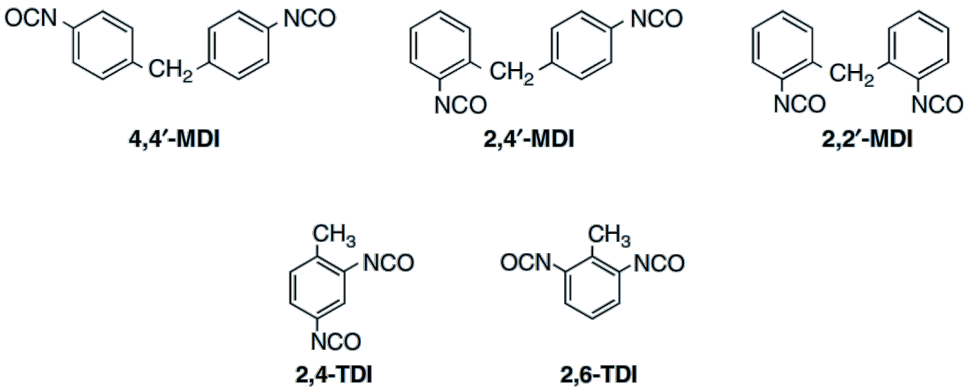


Figura 4 – Estruturas dos isómeros de MDI e TDI. Adaptado de (Allport, 2003)

Relativamente aos polióis, costumam ser utilizados polióis de base poliéter, baseados principalmente em etileno glicol e propileno glicol, uma vez que estes fornecem boa flexibilidade e elasticidade. As propriedades dos poliuretanos dependem do comprimento da cadeia do poliol, sendo que polióis com baixo peso molecular dão origem a polímeros rígidos e os de peso moleculares elevados a elastómeros flexíveis.

O pré-polímero de poliuretano consiste numa macromolécula intermediária com terminais reativos (-NCO). A reticulação da cola ocorre quando o pré-polímero entra em contacto com o agente reticulante (poliol ou amina) ou com água. Na indústria das rolhas, a inicialização do processo de polimerização ocorre devido à humidade da rolha. As moléculas de água reagem com os terminais reativos do isocianato, formando ácido carbâmico, que se decompõe rapidamente num terminal reativo de amina e em dióxido de carbono. A amina reage posteriormente com outro terminal ativo, o NCO, dando origem à estrutura polimérica reticulada com elevada massa molecular, o poliuretano (Six, 2003). As várias etapas estão presentes esquematicamente na figura 5. O processo de cura da cola, é dependente da humidade, da temperatura, do tempo de aglomeração e da percentagem de NCO presente no pré-polímero (Moreira, 2015).

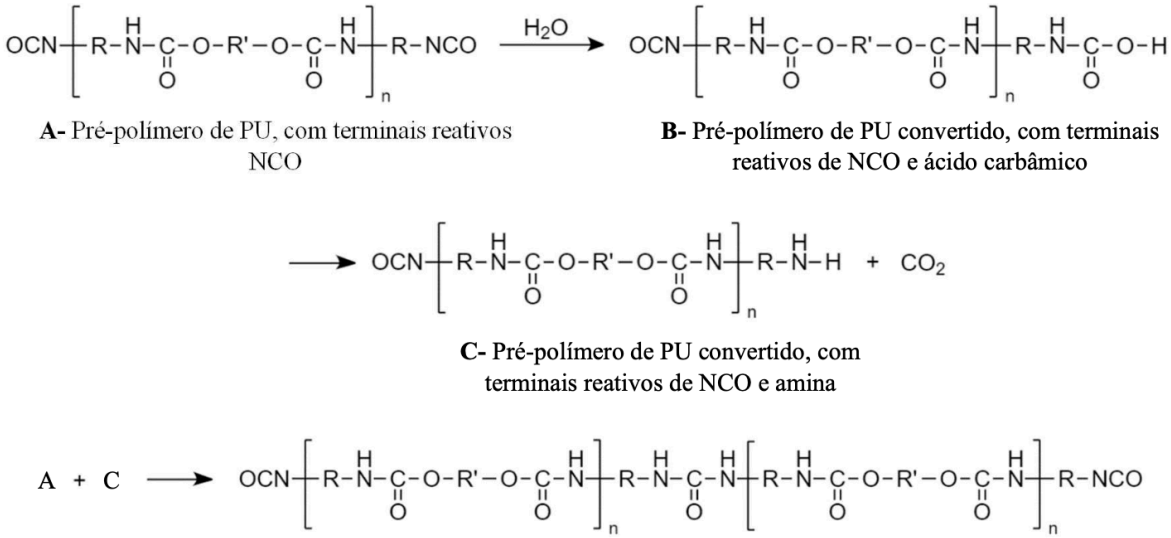


Figura 5- Polimerização do pré-polímero de poliuretano, iniciada pela água (humidade da rolha). Adaptado de (Six, 2003).

A cortiça possui na sua constituição grupos hidroxilo (-OH), capazes de reagir com os isocianatos ou de formarem pontes de hidrogénio com as resinas de poliuretano, o que se traduz na boa aglomeração dos grânulos de cortiça aquando o processo de moldação (King, 1974).

A primeira etapa da presente dissertação, foca-se no estudo de rolhas, provenientes de diversos fornecedores, aglomeradas com estes poliuretanos ditos comuns. Este estudo tem como objetivo acompanhar o desenvolvimento das novas soluções apresentadas pelos fornecedores da concorrência, situando assim os produtos da ATS no mercado e identificando possíveis melhorias ao produto atualmente comercializado.

2.4 Poliuretanos de origem BIO

A produção industrial convencional de poliuretano depende das reservas petrolíferas. No entanto, como consequência da diminuição do número de reservas disponíveis, da flutuação dos preços e da crescente consciencialização ambiental, a investigação sobre polímeros redirecionou-se para produtos bio derivados de fontes renováveis, i.e., polímeros derivados de organismos vivos como plantas, árvores e algas (Noreen, 2016).

O grupo Amorim alinhou-se com as necessidades de mercado, apresentando um grande background no desenvolvimento de alternativas sustentáveis ao aglomerante atualmente usado na produção, traduzido pelo anexo A. Os aglomerantes BIO utilizados provêm de diversas fontes, dando-se destaque aos taninos, proteínas, ceras, resinais naturais, óleos vegetais e polissacarídeos. Entenda-se que, em geral, o termo "produtos de base bio" refere-se a materiais constituídos a partir de fontes naturais e renováveis, sendo que não engloba os conceitos de biodegrabilidade ou biocompatibilidade. Os poliuretanos que apresentam

propriedades biodegradáveis são tipicamente usados em aplicações médicas temporárias sendo que as suas ligações degradam-se em condições biológicas e apresentam propriedades biocompatíveis (Cherng, 2013). Os polímeros de base biológica apresentam diversas vantagens, tais como, a sua abundância, o preço reduzido e o facto de serem ambientalmente benignos (Noreen, 2016).

Como já foi referido na secção anterior, o poliuretano é sintetizado pela reação de isocianatos e polióis. No entanto, há uma grande dificuldade em substituir os isocianatos não sustentáveis pelo que normalmente se utiliza biomassa linhocelulósica, polissacarídeos e óleos naturais como fontes de polióis, aumentando assim o conteúdo renovável dos poliuretanos (Tenorio-Alfonso, 2020). Tipicamente, a maior parte dos bio-polióis (sejam polióis poliéter ou poliéster) são produzidos de óleo de ricínio (Lee, 2021), de soja (Campanella, 2009), de girassol ou de colza (Research, 2015). A cola utilizada neste estudo é sintetizada com isocianatos alifáticos e óleos alimentares, apresentando um conteúdo natural de 70 %.

2.4.1 Óleos vegetais como substituto dos polióis

Os óleos vegetais apresentam diversas qualidades que tornam a sua utilização em poliuretanos atrativa, tais como, abundância, baixo preço, sustentabilidade, não-toxicidade, facilidade de utilização e versatilidade estrutural. Estes são constituídos principalmente por triglicerídeos, moléculas constituídas por três ácidos gordos unidos por uma junção de glicerol, como exemplificado no triglicerídeo exemplo presente na figura 6. A maior parte dos óleos, contêm cadeias de ácidos gordos compreendidas entre 12 a 22 carbonos, com 0 a 3 ligações duplas por ácido gordo. Os ácidos gordos presentes variam consoante o óleo mas também podem variar dentro do mesmo tipo de óleo devido à proveniência e à variedade da planta (Lligadas, 2010; Zlatanić, 2004).

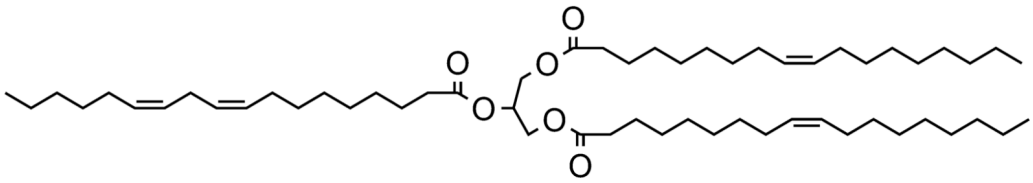


Figura 6- Representação esquemática de um triglicerídeo. Adaptado de *(Lligadas, 2010)*

Existem diversas modificações químicas que conferem carácter hidroxílico aos óleos, modificando as ligações duplas, sendo as mais comuns a epoxidação, a hidroformilação, a ozonólise e hidrogenação, a oxidação com o ar e acoplamento tiol-eno, presentes na figura 7.

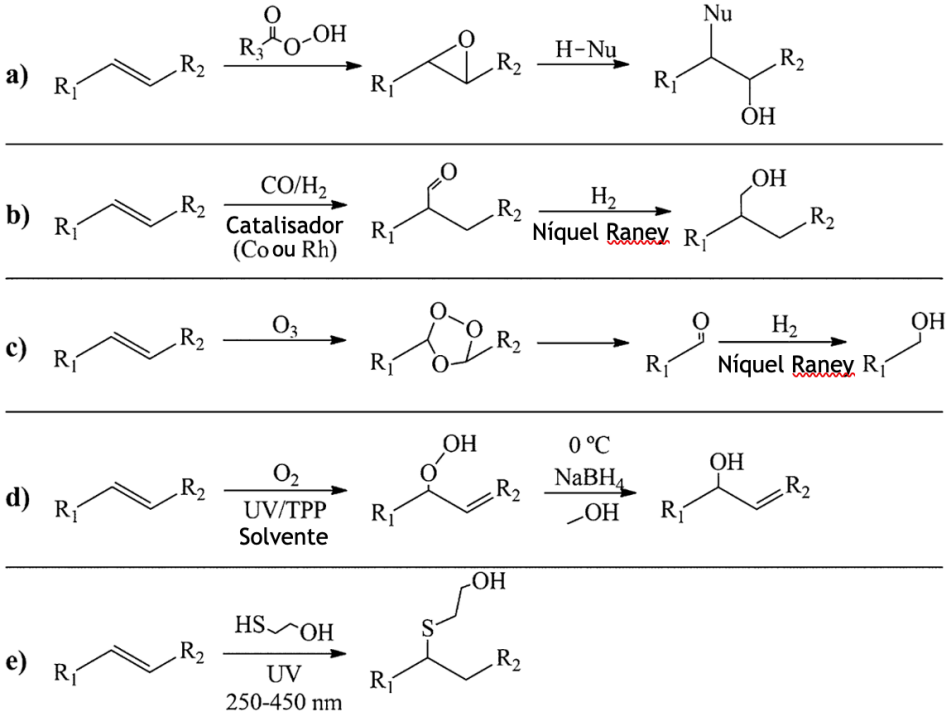


Figura 7- Modificações das ligações duplas: **a** epoxidação – hidroxilação; **b** hidroformilação; **c** ozonólise; **d** oxidação com o ar; **e** acoplamento tiol-eno. Adaptado de (Tenorio-Alfonso, 2020).

Na hidroformilação, apenas pode ser incorporado um grupo OH por ligação dupla, ou seja, apesar desta modificação fornecer álcoois primários dos óleos vegetais, não aumenta a funcionalidade (figura 7 b) (Li, 2015). Relativamente à ozonólise e hidrogenação, esta requere temperaturas e pressões extremas e a utilização de solventes tóxicos na redução final (figura 7 c) (Raquez, 2010). A oxidação com o ar implica um tempo de reação de dias e um controlo reduzido da oxidação (figura 7 d) (Desroches, 2012). Já no acoplamento tiol-eno, ocorre a formação de compostos secundários (figura 7 e) (Nohra & Blanco, 2013).

Assim, a epoxidação da ligação dupla de carbono-carbono e posterior abertura do anel do grupo epóxido (figura 7 a) é dos métodos mais comumente usados na transformação de óleos vegetais em polióis. A utilização de álcoois é preferencial, uma vez que resulta em polióis com elevado número de grupos funcionais. No entanto, só são formados grupos hidroxilo secundários, o que resulta numa reatividade reduzida com os isocianatos. A seleção do nucleófilo é essencial na otimização de parâmetros como a funcionalidade hidroxila, a disponibilidade dos grupos hidroxílico e o aparecimento de cadeias pendentes (Nohra & Blanco, 2013).

A produção de bio-polióis também pode ser efetuada pela funcionalização dos grupos éster, recorrendo aos processos de transmodificação e transesterificação. Alguns óleos, como é o caso do óleo de ricínio, já possuem carácter hidroxílico pelo que não necessitam de nenhuma

funcionalização adicional, podendo substituir completamente os polióis de origem fóssil enquanto mantêm as suas propriedades (Tenorio-Alfonso, 2020).

2.4.2 Isocianatos: ponto de situação e próximos passos

O poliuretano proveniente de isocianatos aromáticos podem degradar-se por termólise ou hidrólise, por exemplo, originando aminas aromáticas. Estas aminas são convertidas em compostos conhecidos por trazerem repercussões na saúde devido à sua toxicidade, sendo consideradas um fator de risco do cancro, razão pela qual se procedeu à substituição de isocianatos aromáticos por alifáticos. Os isocianatos alifáticos apresentam maior resistência à radiação ultravioleta mas menor reatividade de polimerização e maior custo quando comparados com os aromáticos. A diferença na reatividade depende da estrutura química dos isocianatos sendo que a presença de substituintes dadores de eletrões nas moléculas de isocianato, aumenta a carga positiva no carbono do isocianato e move a carga negativa do local de reação. Assim, a transferência do eletrão da espécie dadora para o carbono é facilitada, ocorrendo mais rapidamente. Tipicamente, os isocianatos alifáticos utilizados são o diisocianato de hexametileno (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI) e o 4,4' diciclohexilmetano diisocianato (HMDI), sendo os dois últimos isocianatos cicloalifáticos (Pellizzer, 2014; Szycher, 2012). Na figura 8, estão representados exemplos destes.

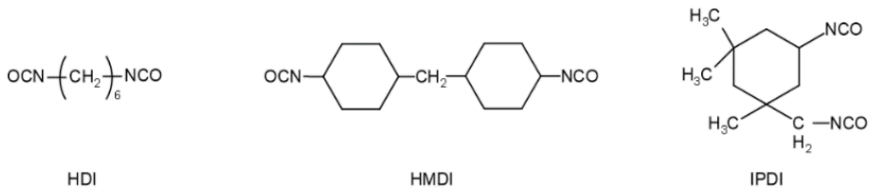


Figura 8 – Estruturas HDI, HMDI E IPDI, respetivamente. Adaptado de (Pellizzer, 2014)

Um aspecto importante relativo à sustentabilidade dos isociantos, é a forma como são produzidos. Atualmente, a principal via de produção industrial é com recurso à reação de fosgénio com aminas, sendo o fogénio um gás altamente reativo e tóxico que impacta de forma negativa a saúde humana (Król, 2007). Nesse sentido, têm surgido alternativas amigas do ambiente, dando-se destaque aos poliuretanos de base de água, curável por radiação e os poliuretanos não isocianatos (NIPUs), sendo este o método que se mostrou mais relevante na produção de poliuretanos de origem BIO (Suryawanshi, 2019).

A produção de NIPUs tem sido reportada por 4 vias de síntese: policondesnsação, rearranjo, polimerização de abertura de anel e poliadição. A poliadição entre carbonatos cíclicos e aminas, figura 9, é a única via que não utiliza substâncias tóxicas nem produz subprodutos pelo que tem sido a opção preferencial (Cornille, 2017).

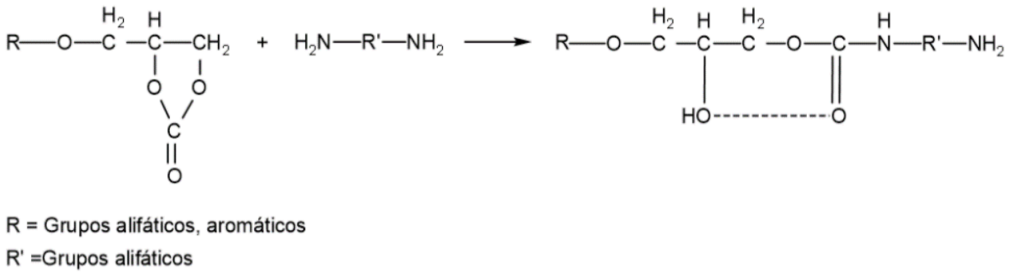


Figura 9 – Reação de carbonatos cíclicos com aminas. Adaptado de (Guan, 2011).

Para além do processo produtivo, o aumento do carácter sustentável do poliuretano pode ser obtido também através da utilização de isocianatos derivados de matérias-primas vegetais, como óleos vegetais e ácidos gordos, tal como nos polióis. Esta via tem sido o foco de várias investigações, tendo já sido provada a viabilidade desta alternativa. A produção do diisocianatos a partir de açucares, mais precisamente do penta metileno diisocianato (PDI), figura 10, apresenta um grande potencial sendo que foi o primeiro exemplo de diisocianato a ser comercializado (Tawade, 2017).

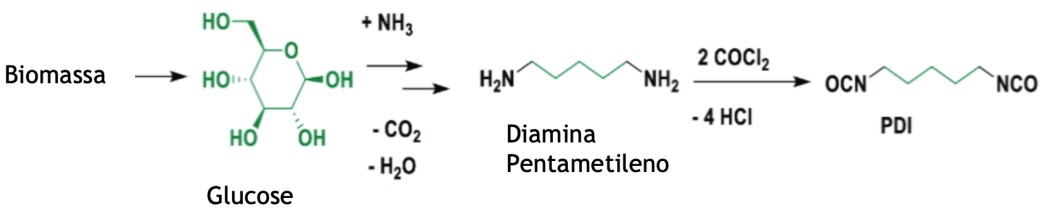


Figura 10 – Produção de PDI a partir da glucose. Adaptado de *(Tawade, 2017).*

Apesar do potencial demonstrado por estes isocianatos derivados de fontes BIO, o mercado ainda não consegue dar resposta às quantidades necessárias a nível industrial. Além disso, é preciso ter em consideração que a utilidade e validação destes, só pode ser comprovada após se realizar experiências detalhadas no produto final (Tawade, 2017).

Assim, a segunda etapa da dissertação tem como objetivo averiguar se o desempenho das rolhas BIO aglomeradas com poliuretano produzido com óleos vegetais, substituindo os polióis ditos comuns, e isocionatos alifáticos em vez de aromáticos, é idêntico às atualmente produzidas. A substituição do aglomerante, permite obter uma cola mais amiga do ambiente, com conteúdo renovável de 70 %.

3 Materiais e Métodos

Com o objetivo de melhorar e posicionar as rolhas microaglomeradas produzidas pela Amorim no mercado, é necessário caracterizar as rolhas em questão. Nesse sentido, recorreu-se a métodos padronizados pela empresa que avaliam os pontos essenciais do desempenho da rolha.

3.1 Materiais

Para o Benchmarking, foram recolhidas rolhas fabricadas pelos principais concorrentes, estando presentes na figura 11. De forma a comparar com rolhas do grupo, utilizaram-se dois lotes de referência, um com calibre 26,5 x 19,5 mm e outro com calibre 26,5 x 19,8 mm, ambos com acabamento boleado e tratamento de superfície de parafina. É de realçar que as rolhas utilizadas nesta etapa, eram todas constituídas por aglomerantes de poliuretano de origem fóssil.



C1 C2 C3 C5 C4

Figura 11 - Rolhas exemplo de cada lote da concorrência.

As características das rolhas da encontram-se na tabela 1. Os concorrentes D1 a D3 são produzidas no mesmo local, P1, seguindo posteriormente para diferentes distribuidores, que aplicam o tratamento de superfície de acordo com o seu método padrão. D4 e D5 são produzidas em P2 e P3, respetivamente, apresentando apenas um distribuidor. Ref 19,5 e Ref 19,8 são produzidas na unidade UI-DS, tomando a designação P4, sendo distribuída pela ATS, que aplica o mesmo tratamento à Ref 19,5 e 19,8.

Tabela 1 - Características das rolhas da concorrência.

Prod.	Conc.	Dimensões	Acab.	Tratamento de superfície	Tamanho do grânulo	% de cola (m/m)	Aditivos conhecidos
P1	D1	26,5 x 19,8	CF	Parafina	0,2 – 1 mm	40	Microesferas
	D2	26,5 x 19,5	BL	Parafina			
	D3	26,5 x 19,5	CF	Não refere			
P2	D4	27 x 19,8	BL	Parafina	0,5 – 2 mm	?	-
P3	D5	26 x 19,6	BL	Parafina (aplicado na ATS)	0,5 – 2 mm	29	Óleo parafínico
P4	Ref 19,5	26,5 x 19,5	BL	Parafina	0,5 – 2 mm	20	Óleo parafínico
	Ref 19,8	26,5 x 19,8	BL	Parafina			

Apesar de P2, P3 e P4 apresentaram dimensões de grânulo iguais, deteta-se visualmente que a distribuição dos grânulos varia entre elas, sendo que P3 parece apresentar maior quantidade de grânulos de menores dimensões.

Utilizaram-se ainda lotes provenientes da unidade industrial de Sousa, todos com calibre 26,5 x 19,7 mm, acabamento chanfrado e tratamento de superfície de parafina, que foram derrogados por apresentarem massas volúmicas fora das especificações da empresa.

Para a validação das rolhas BIO, foram utilizados dois lotes diferentes sendo que a única variação entre eles, foi o tempo que permaneceram dentro do forno, apresentando graus de reticulação diferentes. Estas rolhas foram transformadas nos calibres 27 x 19,5 e 27 x 19,8 com acabamento chanfrado e tratamento de superfície de parafina.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização dimensional, massa, massa volúmica e humidade

A Top Series recorre diariamente ao MedCork, um equipamento com software acoplado que permite determinar as dimensões, massa, massa volúmica e humidade da rolha, sendo esta caracterização importante no controlo de qualidade do produto. A massa volúmica determinada é a aparente uma vez que a rolha é considerada como um corpo cilíndrico. Os resultados das medições devem ir de encontro às gamas de valores estabelecidas pela empresa sendo que a massa volúmica para rolhas microaglomeradas deve se situar entre os 310 ± 40 kg · m^{-3} e a humidade entre os 4 % e 8 %, à temperatura ambiente. Em média, a caracterização é efetuada com 100 rolhas, com exceção de D4 em que apenas se utilizaram 20 rolhas.

3.2.2 Absorção de água e etanol

O método de absorção utilizado destina-se à determinação da quantidade de água ou de solução etanólica 50 % (V/V), absorvida pelas rolhas.

Para cada ensaio, utiliza-se uma amostragem de 8 rolhas sendo estas numeradas e pesadas individualmente. De seguida, as rolhas são mergulhadas em água durante 72 h. Após este período, as rolhas são retiradas da solução, aguarda-se 3 a 5 minutos e efetua-se novamente a pesagem destas. O teor de água absorvida, é dado pela equação 1.

Para determinar o teor de solução etanólica absorvida, repete-se o procedimento anterior com a solução etanólica em vez de água.

$$\text{Quantidade absorvida (\%)} = \frac{massa_{final} - massa_{inicial}}{massa_{inicial}} \cdot 100 \quad (1)$$

Para cada amostra, foram realizados 3 ensaios independentes, com exceção das amostras da concorrência cuja dimensão disponível era de apenas 100 rolhas, para as quais se efetuaram 2 ensaios.

3.2.3 Teor de partículas

Com o intuito de determinar a quantidade de partículas libertada pelas rolhas, quando em contacto com uma solução recorreu-se à técnica de análise utilizada pelo controlo de qualidade da empresa.

Nesse sentido, colocaram-se 8 rolhas num matraz com 200 mL de água. Após 30 minutos de agitação, a solução é filtrada por vácuo através de um filtro de membrana 1,2 μm. O filtro, juntamente com o conjunto de placas de petri onde havia sido colocado, estiveram na estufa a 103 ºC durante 30 minutos, foram posteriormente colocados no exsicador até arrefecer e, por fim, foram pesados. Após a filtração, são novamente colocados na estufa por 2 horas. Findo este tempo, são colocados no exsicador e pesados quando arrefecidos.

Tal como a absorção, o procedimento foi repetido para a solução etanólica 50 % (V/V) em vez de água. O método foi efetuado em triplicado exceto para as amostras de 100 rolhas, que foi em duplicado. O teor de pó pode ser calculado pela equação (2).

$$\text{Teor de pó} = \frac{massa_{final} - massa_{inicial}}{número\ de\ rolhas} \quad (2)$$

3.2.4 Teor de tratamento

De forma a determinar a quantidade de tratamento de superfície aplicado nas rolhas, utiliza-se n-hexano como solvente de extração. A escolha deste solvente deve-se ao facto do n-hexano dissolver a parafina, composto tipicamente usado como tratamento. Assim, adiciona-se 100 mL de n-hexano e 8 rolhas a um matraz e agita-se durante 20 minutos. Após este tempo, transfere-se o extrato para outro matraz através de um filtro de pregas, que evitará a passagem de partículas. Este matraz esteve na estufa a 103 ºC, arrefeceu no exsicador e, de seguida, foi pesado. O matraz é inserido no evaporador rotativo de forma a evaporar a quase totalidade do n-hexano presente. O conteúdo residual do matraz, é colocado na estufa por 2 horas. Coloca-se o matraz no exsicador e, posteriormente, pesa-se. É ainda necessário realizar um ensaio em branco, ou seja, aplicar a técnica presente ao mesmo número de rolhas do lote em análise, mas sem tratamento. O teor de tratamento pode ser calculado pela equação (3).

Mais uma vez o método foi realizado em triplicado com exceção das amostras de 100 rolhas, onde se realizaram 2 ensaios.

$$\text{Teor de tratamento} = \frac{(massa_{final} - massa_{inicial})_{amostra} - (massa_{final} - massa_{inicial})_{branco}}{número\ de\ rolhas} \quad (3)$$

3.2.5 Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade tem como intuito perceber se o tratamento de superfície foi corretamente aplicado. Este método consiste na adição de uma gota da solução azul metileno em 12 % (V/V) de etanol, no topo da rolha. Para cada lote de rolhas, considerou-se uma amostra

de 24 rolhas (20 rolhas para lotes de 100 rolhas). Após 24 h, analisa-se o aspeto final da mancha causada pela solução, sendo que se o tratamento de superfície tiver sido devidamente aplicado, esta tem a forma de um pequeno círculo e não se verifica espalhamento.

3.2.6 Fugas de gás

O teste de fugas de gás tem como objetivo perceber se as rolhas apresentam uma estanquicidade adequada. O método consiste na inserção de 24 rolhas (20 rolhas para os lotes com 100 rolhas) em tubos de acrílico sendo estes enroscados no equipamento, sob frascos cheios com água. Faz-se passar ar de pressão variável (0,5 bar e 1 bar) e analisa-se se há formação de bolhas na água, originadas pela passagem de ar pelo interior da rolha.

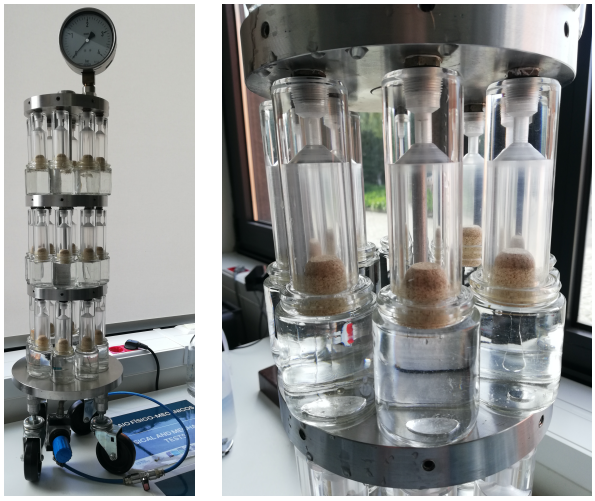


Figura 12 – Equipamento utilizado no teste de fugas de gás: Carrossel.

3.2.7 Forças de inserção e extração

As rolhas produzidas na ATS devem poder ser extraídas manualmente e reinseridas quantas vezes necessário até o produto ser totalmente consumido pelo que é do interesse da empresa, mediras forças de inserção e extração. O equipamento utilizado para a realização destes testes designa-se por *Extralab Plus, figura 13,* e, após especificar o tipo de teste que se pretende realizar, o equipamento regista a força que efetuou em decanewtons (daN). Para as forças de inserção foram realizados 10 ensaios. No ensaio de extração considerou-se um ângulo de rotação de 25º e o número de ensaios realizados depende do teste pelo que é referido posteriormente.



Figura 13 – Equipamento utilizado para medição das forças de inserção e extração e para os testes de rutura: Extralabus.

3.2.8 Rutura à tração

O teste de rutura à tração foi efetuado de 2 formas distintas, só rolha e rolha capsulada, permitindo avaliar se a aglomeração das rolhas é adequada. Estes testes também são efetuados no *Extralab Plus* sendo que no primeiro caso, *Método Cliente*, definiu-se um ângulo de torção de 120º enquanto que no segundo caso, *Torção de Rolhas*, o ângulo de torção foi de 180º. O sistema regista o momento de torção (daN · cm) e o ângulo de torção (º). No caso do método *Torção de Rolhas*, é possível verificar também se a rolha descolou da cápsula, algo que se deve evitar. Para cada ensaio utilizaram-se 5 rolhas.

3.2.9 Recuperação dimensional

A recuperação dimensional tem por objetivo determinar a capacidade que a rolha tem de voltar à posição inicial após ser comprimida. Começou-se por determinar o diâmetro inicial da rolha em 3 pontos diferentes e comprimiu-se a rolha até um diâmetro de 15,2 mm. Após 1 minutos de compressão, mede-se a taxa de recuperação dimensional, como presente na equação 4, logo após compressão, 5 minutos e 1 hora depois. A amostragem foi de 5 rolhas por lote.

$$\text{Recuperação dimensional (\%)} = \frac{diâmetro\ final}{diâmetro\ inicial} \cdot 100 \qquad (4)$$

3.2.10 Análise SEM (Microscopia de varrimento eletrónica)

A análise de microscopia de varrimento eletrónica foi efetuada no equipamento Phenom XL, com uma voltagem de 15 kV. A preparação da amostra consistiu em retirar uma lasca de cerca de 2 mm da superfície da rolha, tendo sido posteriormente congelada em azoto líquido para que fosse possível partir a lasca sem distorcer o material. Foi ainda aplicada uma camada de ouro na superfície de forma a torná-la condutora, facilitando a obtenção de imagens no SEM, permitindo analisar a distribuição de cola e cortiça.

Foi ainda efetuada uma análise de SEM com EDS (espetroscopia dispersiva de energia) a uma tira de cortiça com o objetivo de determinar quais os elementos químicos presentes na superfície da rolha, tendo sido analisados 3 pontos distintos da superfície da rolha.

3.2.11 Preconização

De forma a analisar o perfil interno das garrafas, utilizou-se um equipamento designado para o efeito, o *Perfilab,* presente na figura 14. A análise foi direcionada apenas ao gargalo até uma profundidade de 20 mm, ou seja, à parte da garrafa que se encontrava em contacto com as rolhas. A leitura do diâmetro foi efetuada em espaçamentos de 2 mm e nas posições 0 e 90º. Foram preconizadas todas as garrafas usadas no ensaio de envelhecimento.

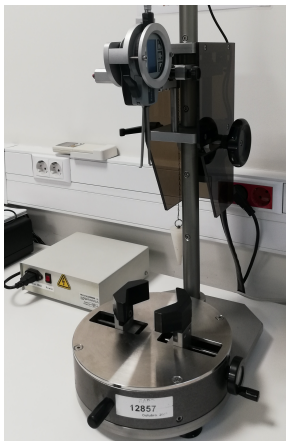


Figura 14 - Equipamento utilizado na análise do perfil interno das garrafas: Perfilab.

3.2.12 Compressão

O teste de compressão simula a compressão necessária para inserir uma rolha na garrafa. A realização do teste teve como objetivo perceber quais os lotes mais compressíveis, sendo que cada rolha foi comprimida radialmente 2,3 mm e foi recolhida a força efetuada. Foram utilizadas 5 rolhas por ensaio. O equipamento usado encontra-se representado na figura 15.



Figura 15 - Equipamento usado no estudo da compressão.

4 Resultados e Discussão

O objetivo do presente trabalho consiste no melhoramento das rolhas NeutroTop e posicionamento destas no mercado. Numa primeira etapa, foram caracterizadas rolhas microaglomeradas dos principais concorrentes juntamente com rolhas referência utilizadas na ATS. Na segunda fase, procedeu-se à caracterização de rolhas produzidas com aglomerante BIO com o objetivo de comparar o seu desempenho com as atualmente comercializadas pela ATS.

4.1 Benchmarking

O grupo Amorim privilegia as soluções sustentáveis e a utilização de matérias-primas de origem natural pelo que é objetivo da empresa tornar o produto industrializado NT, o menos processado possível. Nesse sentido e uma vez que a cortiça é um produto natural, privilegia-se a utilização de um maior conteúdo desta, até porque as colas em estudo são de origem fóssil. Comparando assim os concorrentes com a referência, verifica-se que as rolhas de referência apresentam um carácter sustentável superior, ou seja, maior percentagem de cortiça e menor de cola. Outro fator a ter em consideração é a utilização de aditivos químicos, como é o caso das microesferas usadas pelo produtor P1. As microesferas expandem no processo de moldação, conferindo resiliência e compressibilidade à rolha, compensando a perda de elasticidade do granulado devido à sua menor dimensão. No entanto, as microesferas são termoplásticos e libertam pequenas quantidades de compostos tóxicos, como o acrilonitrilo (Nouryon, 2021).

Para perceber se a nível de desempenho existem melhorias necessárias às rolhas NeutroTop quando comparadas com rolhas semelhantes da concorrência, procedeu-se à caracterização de rolhas da concorrência e rolhas de referência da empresa. Os testes efetuados são recorrentemente usados aquando a validação de um novo produto.

4.1.1 Análise dimensional, massa volúmica e humidade

Em termos de análise dimensional, todos os fornecedores apresentam lotes cujos calibres correspondem aos mencionados, com exceção de D4, como se pode ver na tabela B1 em anexo. As rolhas deste concorrente estavam capsuladas, pelo que foi necessário remover a cápsula e cortar a base de forma a remover a cola, alterando as dimensões das rolhas. Constata-se ainda que, com exceção de D4, o desvio padrão do diâmetro e do comprimento, é sempre inferior a 0,1, para todos os lotes. Considerando que o desvio máximo aceite pela ATS relativo ao diâmetro é de 0,4 mm, verifica-se que todos lotes respeitam este limite. O limite de ovalidade ($\leq$ 0,3 mm) também é respeitado em todos os lotes, como se verifica pela tabela B2 em anexo.

Em relação à humidade, os valores não divergem muito entre lotes, não sendo expectável que estas diferenças influenciem a massa volúmica. A massa volúmica aparente é superior nas rolhas

P1 e inferior nas P3 mas todos os valores encontram-se dentro das especificações da empresa de (310 ± 40) kg · m^{-3}. De realçar que os outros produtores podem apresentar limites diferentes. Da tabela 2 verifica-se ainda que o desvio padrão apresentado pelo P3 relativo à massa volúmica aparente, é inferior aos restantes.

Tabela 2 – Resultados de massa volúmica aparente e humidade medidos pelo MedCork.

		Massa volúmica aparente / kg · m^{-3}		**Humidade / %**	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
P1	D1 19,8	314,8	14,0	3,5	0,1
	D2 19,5	313,4	13,8	3,5	0,1
	D3 19,8	319,5	14,3	3,5	0,1
P2	D4 19,5	299,7	14,4	3,5	0,2
P3	D5 19,5	294,9	9,5	4,4	0,1
P4	Ref 19,5	300,8	13,3	4,3	0,2
	Ref 19,8	303,3	14,1	3,8	0,2

n=100 com exceção de D4, cujo n=15

4.1.2 Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade permite analisar de forma qualitativa se o tratamento de superfície foi bem aplicado. Ao contrário das restantes rolhas, nas D5 ocorreu o espalhamento do corante, como se pode observa na figura 16. Isto significa que estas não apresentavam tratamento de superfície pelo que foi aplicado o tratamento de parafina utilizado nas rolhas de referência, sendo a aplicação efetuada em tambores industriais.

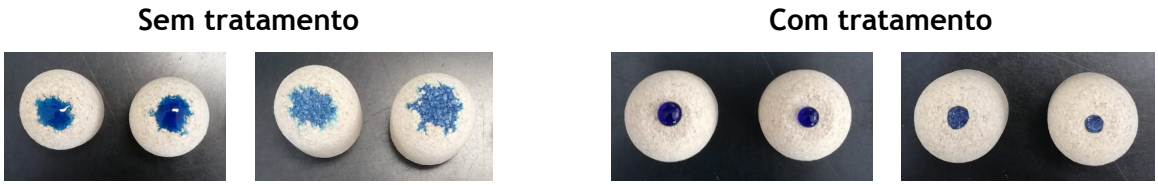


Figura 16 – Ensaio de molhabilidade realizado no concorrente D5, antes e após aplicação do tratamento de superfície à base de parafina.

n = 24 rolhas

Na figura B1 em anexo, encontram-se os resultados do teste de molhabilidade das restantes rolhas, não se tendo verificado diferenças significativas entre os vários fornecedores.

4.1.3 Teor de tratamento

O tratamento de superfície aplicado à rolha é usualmente de parafina e/ou silicone. O principal objetivo da utilização de parafina é impermeabilização enquanto que o silicone é usado principalmente para lubrificar a rolha, proporcionando uma maior facilidade na inserção e extração da rolha (Federation, Versão 6.03).

Sabe-se que nos lotes em estudo foi utilizada parafina como tratamento de superfície com exceção de D3, cujo tratamento se desconhece. Pela análise da figura 17, verifica-se que os concorrentes D1 e D4 apresentam o teor de tratamento mais elevado, sendo os únicos que se encontram fora das especificações do grupo Amorim. De realçar que a aplicação do tratamento de superfície a D5, a Ref 19,5 e a Ref 19,8 foi efetuada de forma idêntica, mas o lote da concorrência apresenta um menor teor de tratamento. Isto pode demonstrar a não uniformidade na aplicação do tratamento ou a extração, juntamente com o tratamento de superfície, de algum composto adicional como o óleo parafínico.

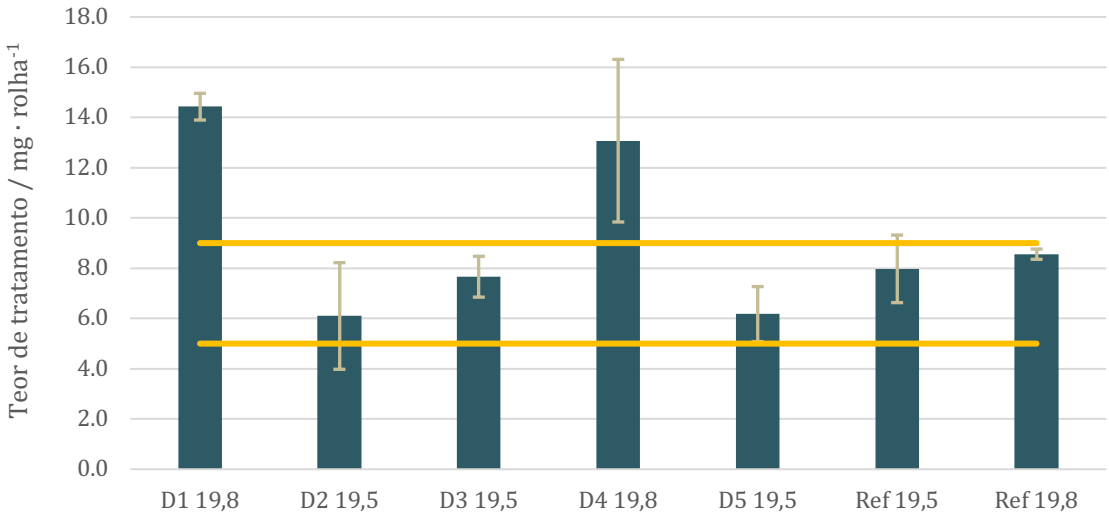


Figura 17 - Teste do teor tratamento realizado com n-hexano.

n = 2 ou 3 ensaios com 8 rolhas cada

4.1.4 Fugas de gás

Com o intuito de averiguar se o aglomerante é perfeitamente estanque, efetuou-se o teste de fugas de gás. Esta análise focou-se nas fugas centrais e verificou-se, pela observação da tabela 3, que as rolhas referência foram as únicas que apresentaram fugas centrais nas gamas de pressão estudadas.

Tabela 3 – Resultado do teste às fugas centrais.

			Número de rolhas com fugas centrais	
		Tamanho amostra	0,5 bar	1 bar
P1	D1	24	0	0
	D2	20	0	0
	D3	24	0	0
P2	D4	20	0	0
P3	D5	24	0	0
P4	Ref 19,5	24	1	1
	Ref 19,8	24	1	2

Foi efetuada uma análise SEM às rolhas P1 e P4 com o intuito de averiguar possíveis diferenças na organização dos grânulos que justificasse as fugas de P4. Analisado P4, presente na figura 18, verifica-se a existência de interstícios nas rolhas P4 que facilitam a passagem de ar pela rolha. Comparando com a referência P3, que não apresenta fugas, constata-se que esta possui maior quantidade de cola e uma distribuição de grânulos tendencialmente mais pequena, pelo que a existência de espaços vazios podem indicar a necessidade de usar uma maior quantidade de cola ou que esta tem alguma dificuldade em aceder aos espaços vazios entre os grânulos. Tendo em consideração que não se pretende diminuir a percentagem de cortiça, nem usar uma granulometria mais reduzida (implica destruir a estrutura da cortiça diminuindo a elasticidade conferida por esta) destaca-se a possibilidade de se usar uma maior taxa de compressão, obrigando a cola a preencher os espaços vazios, compensando com granulado de menores massas volúmicas.

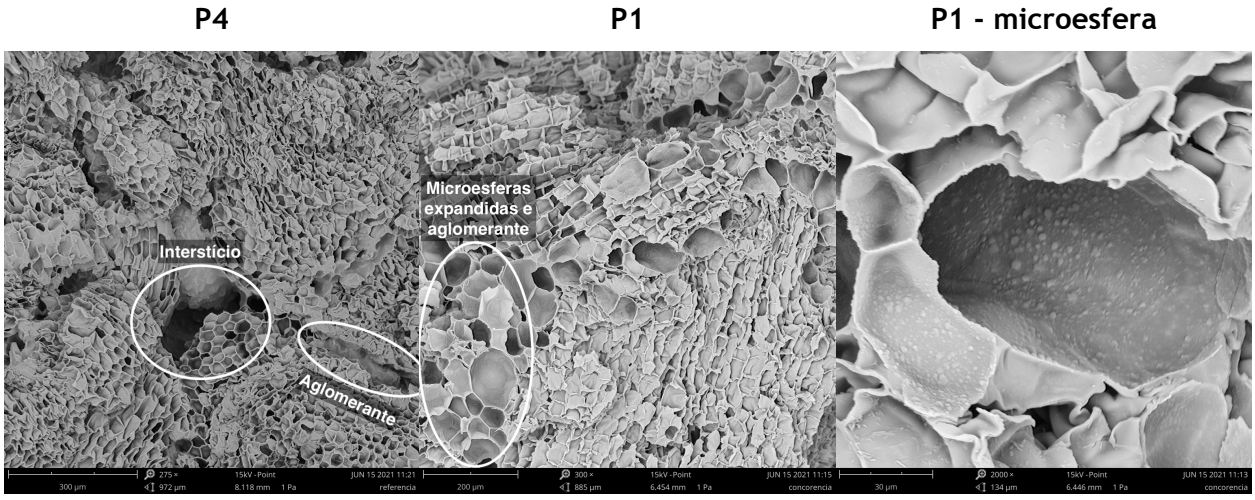


Figura 18 – Análise de SEM efetuada ao interior da cortiça.

Analisando P1, também presente na figura 18, é possível observar as microesferas na forma expandida que para além de aumentarem a elasticidade da rolha, podem ajudar a preencher os espaços intersticiais entre os grânulos de cortiça (Loisel, 2010). Ainda na figura 18, está

presente uma ampliação de uma microesfera expandida presente em P1, que apresenta dimensões de 90 por 60 µm, aproximadamente. É sabido que o tamanho de partícula na forma expandida é cerca de 80 µm, pelo que a ordem de grandeza apresentada é coerente.

4.1.5 Teor de partículas

A libertação de partículas para as bebidas deve ser evitada, dando-se destaque ao facto de as bebidas espirituosas serem frequentemente transparentes. O limite de teor de partículas, está tabelado pela empresa para o teste realizado em água, tomando o valor de 1 mg · rolha^{-1}. Pela análise da figura 19, verifica-se que os fornecedores que se encontram fora desta especificação são D2, Ref 19,5 e Ref 19,8. De referir que as rolhas D4 vinham capsuladas, pelo que se removeu a cápsula, deixando a camada de cola na extremidade da rolha.

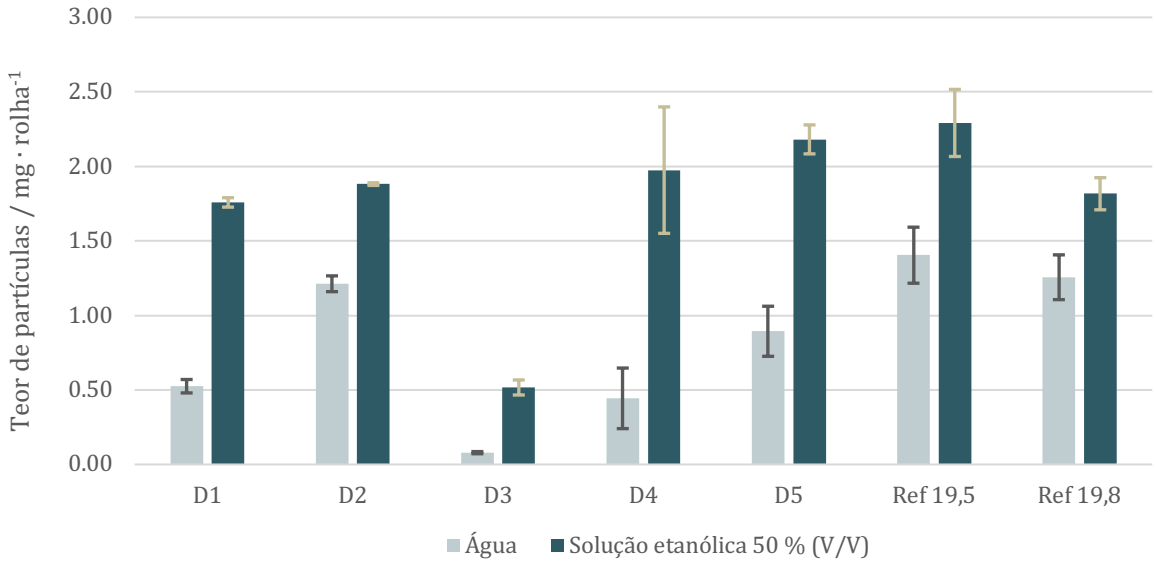


Figura 19 - Teste do teor de partículas em água e em solução etanólica 50 % (V/V).

n = 2 ou 3 ensaios com 8 rolhas cada

Na análise do teor de partículas, realça-se que os concorrentes D1 a D3 são produzidos em P1, apresentando uma composição da rolha idêntica, pelo que a variação no teor de partículas entre eles se deve essencialmente ao tipo, método e quantidade de tratamento aplicada. Já relativamente às referências, seria esperado que possuíssem desempenhos semelhantes dado que apenas varia o diâmetro. É, no entanto, expectável alguma variabilidade das rolhas uma vez que a cortiça é um produto natural.

Assim, comparando os teores de tratamento de D1 e D2 presentes na figura 19, verifica-se que apesar de ambos os lotes serem provenientes de P1, D1 apresenta um teor de tratamento mais elevado e menor teor de partículas em água comparativamente a D2, pelo que o tratamento está a proporcionar uma barreira à libertação de partículas. No entanto, haverá um ponto máximo de teor de tratamento, cujo teor de partículas não diminui mais. Quando se compara o teor de tratamento D3 com os restantes distribuidores de P1, verifica-se que apesar deste

apresentar um teor de tratamento dentro das especificações, apresenta um teor de partículas muito inferior, subentendendo-se assim que o tratamento aplicado a D3 cria uma barreira à libertação de partículas mais eficiente. Nesse sentido, foi considerada a hipótese de o tratamento aplicado a D3 conter elastómero de silicone, estrutura reticulada que protege a rolha da libertação de partículas. Ao contrário da parafina, cujas moléculas não se encontram unidas entre si, o elastómero apresenta ligações cruzadas entre moléculas muito fortes que não se dissolvem no n-hexano. Assim, é expectável que o tratamento de superfície também tenha parafina na sua composição, sendo este o composto que é quantificado no teste teor de partículas.

Comparando D1 com D4, verifica-se que apresentam teores de tratamento e partículas idênticos pelo que a própria rolha parece libertar quantidades idênticas de partículas. Na comparação de D2 com D5, observa-se que D2 liberta mais partículas apesar de apresentarem o mesmo teor de tratamento, comportamento que se inverte em álcool. Analisando a referência, constata-se que apesar de ter maior teor de tratamento que D5, apresenta uma maior libertação de partículas e relativamente a D2, apresenta maior teor de tratamento e um teor de partículas idêntico.

Analisando agora os teores de partículas em solução etanólica 50 % (V/V), estes apresentam valores mais elevados sendo que na presença da solução etanólica, o tratamento tem mais tendência a ser extraído, sendo parcialmente quantificado (Martins, 2013). Ao contrário do que foi observado em água, D1 e D2 apresentam valores de teor de partículas idênticos em álcool, pelo que se pode subentender que como tratamento é mais facilmente removido em água, um acréscimo de tratamento não se traduz numa maior barreira à libertação de partículas. D3 realça-se novamente por apresentar um bom desempenho, libertando uma quantidade substancialmente inferior de partículas.

Com o objetivo de suportar o pressuposto anterior de que no tratamento de superfície de D3 está presente elastómero de silicone, efetuou-se uma análise de SEM com EDS para averiguar a existência silício na lateral da rolha. Os resultados obtidos apresentam-se na figura 20, tendo-se confirmado a presença de silício na superfície da rolha, o que reforça a possibilidade da existência de elastómero de silicone.

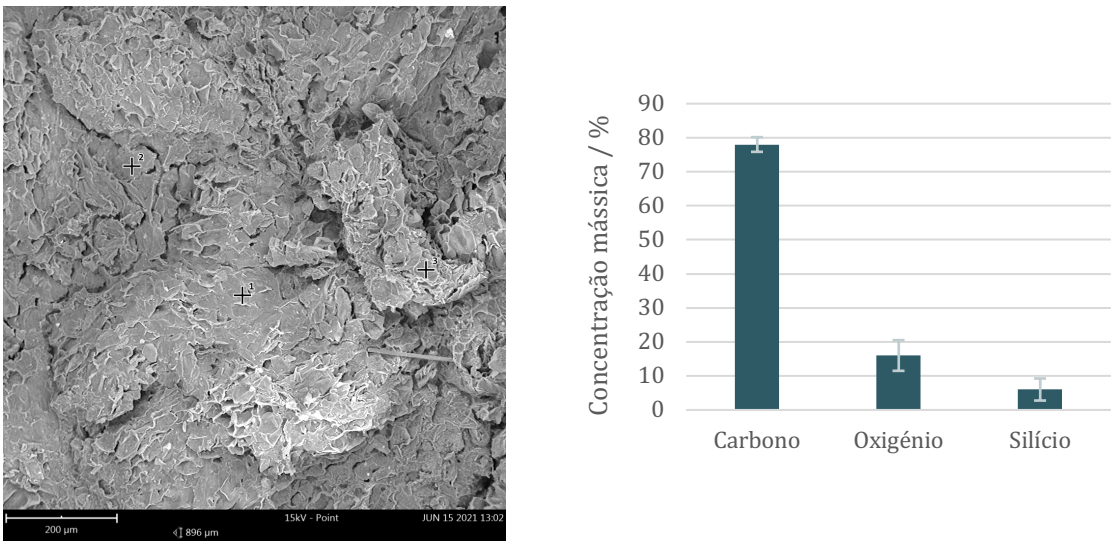


Figura 20 – Análise de SEM com EDS à superfície de uma rolha do lote D3.

De forma a estudar o impacto do tratamento de superfície nas rolhas, efetuou-se o ensaio para as rolhas com e sem tratamento de superfície. Esse ensaio foi realizado com novos lotes e apenas para os produtores P1 e P4 dada a disponibilidade de rolhas. As rolhas P1 apresentavam tratamento pelo que se reduziu o diâmetro e o comprimento de forma a remover a camada exterior e, de seguida, procedeu-se à lavação e posterior estabilização antes de se efetuarem os ensaios. Para confirmar que todo o tratamento tinha sido removido, efetuou-se o teste de molhabilidade (figura 21) sendo que o corante espalhou.

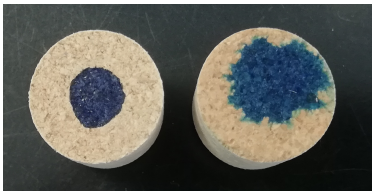


Figura 21 – Resultado do ensaio de molhabilidade efetuado ao P1, antes da retificação - com tratamento (esq.) e após retificação – sem tratamento (dir.).

Uma vez método efetuado pela empresa, apresenta um erro na ordem de grandeza do resultado pretendido optou-se por efetuar o teste com um maior número de rolhas por ensaio, 19 rolhas, mantendo-se a proporção entre o líquido e a quantidade de rolhas. Com aumento do número de rolhas, evita-se também o choque entre rolhas, sendo expectável uma menor libertação de partículas comparativamente aos ensaios presentes na figura 19. Observando a figura 22, verifica-se que tanto para as rolhas da concorrência, como da referência, na ausência de tratamento a solução etanólica fica turva, possivelmente devido à emulsão dos óleos parafínicos usados na moldação ou dos próprios óleos da cortiça.

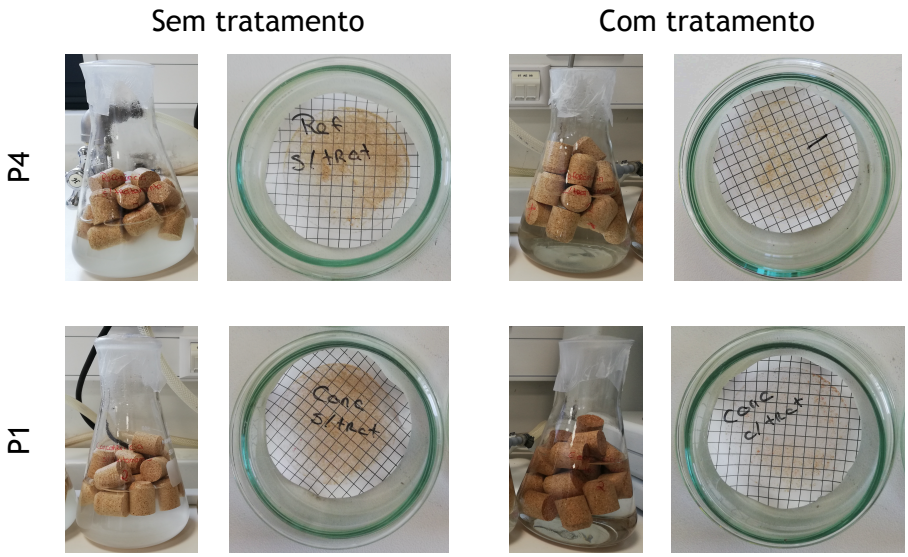


Figura 22 - Aspeto final da solução etanólica 50 % (V/V) em contacto com 19 rolhas após 30 minutos de agitação e do filtro de partículas após filtração da solução e secagem do filtro.

Pela análise das figuras 22 e 23, verifica-se que as rolhas referência apresentam um maior teor de partículas sem tratamento pelo que a própria aglomeração/constituição intrínseca da rolha apresenta um desempenho inferior comparando com a concorrência. Destaca-se o facto das rolhas da referência apresentarem uma maior percentagem de cortiça, o que se pode traduzir nas maiores quantidades de pó libertadas. Em ambos os casos, o teor de partículas é inferior no caso em que não foi aplicado tratamento pelo que apesar do tratamento ser parcialmente removido na presença de álcool, continua a oferecer resistência à libertação de pó, como se pretende.

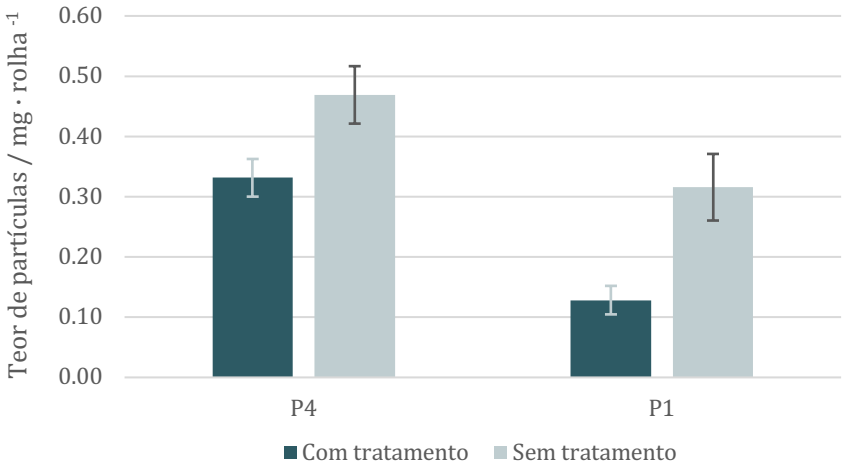


Figura 23 - Teor de partículas para P1 e P4, com e sem tratamento de superfície, em solução etanólica 50 % (V/V).

n = 2 ensaios com 19 rolhas cada

4.1.6 Absorção

A absorção é um teste de grande importância para a empresa, uma vez que com o aumento da humidade da rolha, é expectável um aumento do coeficiente de difusão, facilitando assim as trocas moleculares entre a cortiça e a bebida. Este fenómeno é consequência do gradiente de concentrações, mais precisamente da humidade, entre os dois extremos da rolha, sendo regulado pela lei de Fick (González-Adrados, 2008).

Observando a figura 24, verifica-se que os lotes do produtor P1 tendem a apresentar os menores valores de absorção tanto em água como em solução etanólica 50 % (V/V). O aumento do teor de cola de poliuretano, traduz-se em menores valores de absorção (Brito, 2017). Caso as colas possuam constituições semelhantes, a maior percentagem de cola de P1, pode estar a impactar a menor absorção de P1. Outra fator importante é o menor tamanho do grânulo, ou seja, como a estrutura da cortiça foi quebrada, tem menor capacidade de absorção.

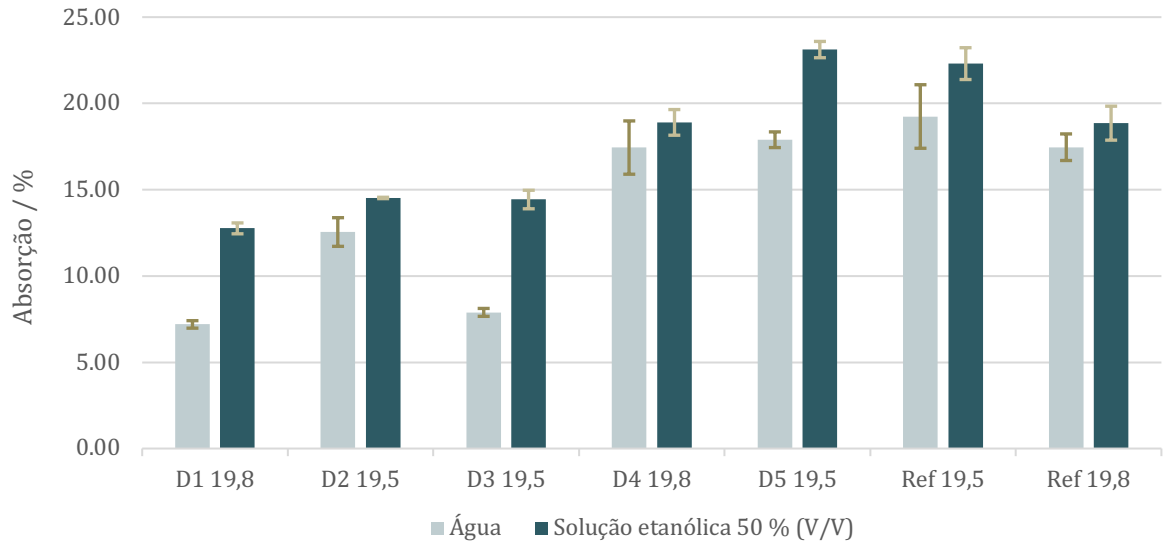


Figura 24 - Teste de absorção em água e em solução etanólica 50 % (V/V).

n = 3 ensaios com 4 rolhas cada

Tal como no teor de partículas, parece que o teor de tratamento cria uma barreira, ou seja, comparativamente a D2, D1 apresenta maior quantidade de parafina e D3 aparenta apresentar elastómero para além da parafina, obtendo-se menores valores de absorção em água. Em álcool os valores tendem a ser semelhantes, pelo que o tratamento não parece oferecer tanta resistência à passagem de álcool. Como referido anteriormente, a parafina tem tendência a ser extraída e, relativamente ao elastómero, possivelmente este apresenta uma camada muito fina e descontínua, permitindo a passagem de moléculas de álcool.

Relativamente aos restantes produtores, P2, P3 e P4, a absorção não varia muito entre eles, quer em água, quer em álcool. De realçar que D4 vinha capsulada, pelo que se removeu a

cápsula e cortou-se a superfície com cola removendo juntamente com a cola o tratamento de superfície.

Uma vez que é relativamente comum, a receção de rolhas com massas volúmicas superiores às especificações da empresa, averiguou-se se o impacto seria considerável nas rolhas produzidas na UI-DS. Pela análise da figura B2 em anexo, verificou-se que para a gama de massa volúmica aparente de 320 a 350 kg · m^{-3} não há uma tendência linear entre os dois fatores.

4.1.7 Rutura à torção

A rutura à torção permite avaliar a resistência que a rolha oferece à rutura sendo que quanto maior o momento, maior a resistência. Este teste não pôde ser efetuado para todos os fornecedores devido à quantidade recebida de cada lote. O teste de torção efetuado pelo controlo de qualidade da ATS é o torção rolhas Top Series, e este deve apresentar um momento médio superior a 13 daN · cm. Pela análise da figura 25, verifica-se que todos os fornecedores estudados, se encontram acima deste valor, apresentando diferenças reduzidas entre eles.

O método Cliente é realizado para clientes específicos, não apresentando valores limite tabelados pela empresa, verifica-se apenas que este método apresenta valores próximos do método anterior.

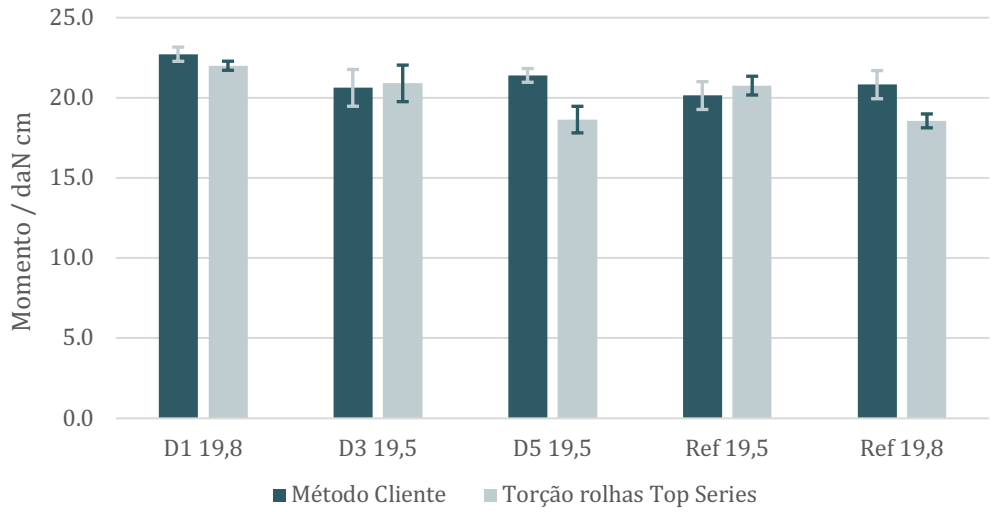


Figura 25 - Momento registado no teste de rutura por torção efetuado nas rolhas capsuladas (Torção rolhas Top Series) e só rolha (Método Cliente).

n = 5 rolhas

É também avaliado o ângulo de rutura que se traduz na elasticidade da rolha, devendo tomar um valor superior a 30º, no método Top Series. Todos os lotes estudados respeitam o limite sendo que D5 apresenta os menores valores.

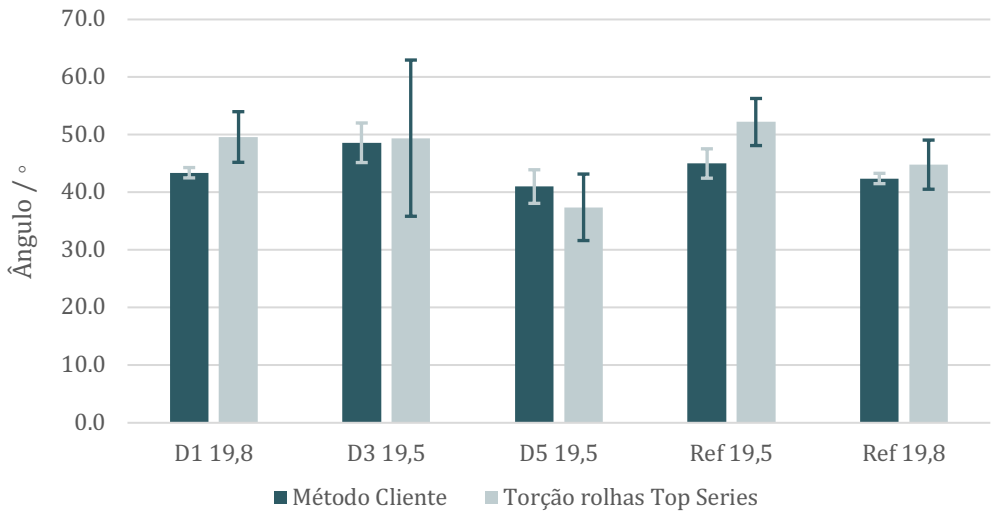


Figura 26 – Ângulo registado no teste de rutura por torção efetuado nas rolhas capsuladas (Torção rolhas TopSeries) e só rolha (Método Cliente).

n = 5 rolhas

Na figura 27, pode-se observar um exemplo do resultado final das rolhas após submetidas a ambos os teste. Na figura B3 em anexo, está ilustrado o aspeto final das restantes rolhas.



Figura 27 – Aspeto das rolhas após terem sido sujeitas ao ensaio Torção rolhas Top Series (em cima) e Método Cliente (em baixo) para a referência 19,5.

4.1.8 Recuperação dimensional

O ensaio de recuperação permite avaliar a memória elástica da rolha após ter sido comprimida até 15,2 mm de diâmetro, ou seja, simula o comportamento da rolha após ser comprimida para a inserção na garrafa, nos vinhos tranquilos. Os resultados estão presentes na figura 28, tendo-se medido os diâmetros para vários tempos após compressão. Os valores são próximos sendo que após 1 hora de compressão, todas as rolhas recuperaram entre 98 a 99 %, cumprindo a especificação mínima de 95 %.

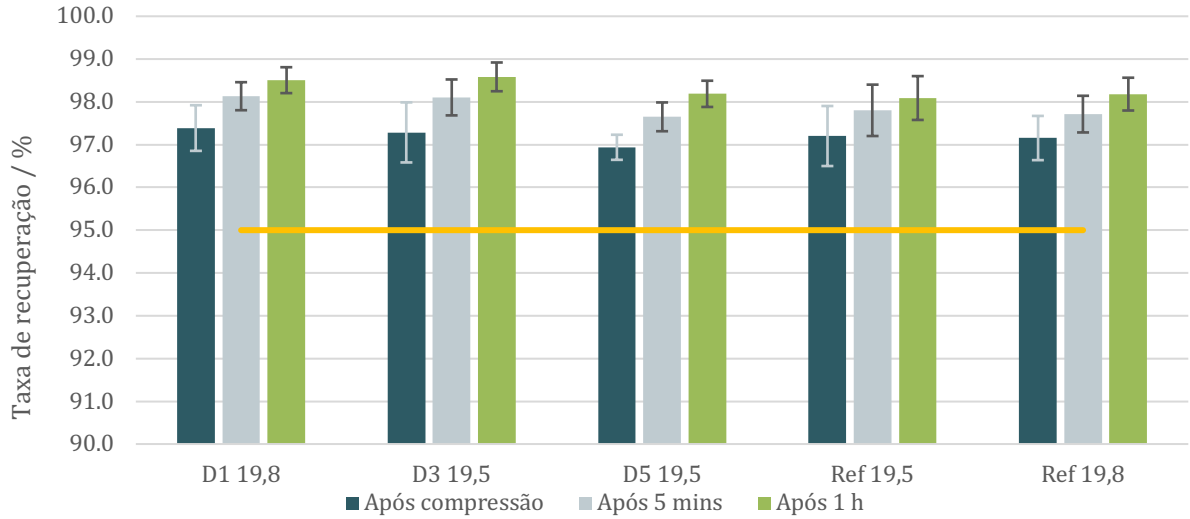


Figura 28 - Taxa de recuperação diametral registada após compressão.

4.1.9 Força de inserção

O controlo das forças de inserção tem como principal objetivo garantir o comportamento adequado nas linhas de engarrafamento dos clientes. Na figura 29, encontram-se os valores da força de inserção obtidos. Os valores de força de inserção costumam situar-se entre os 15 e 20 daN podendo apresentar variações relativamente a estes valores, sem impactarem as linhas dos clientes.

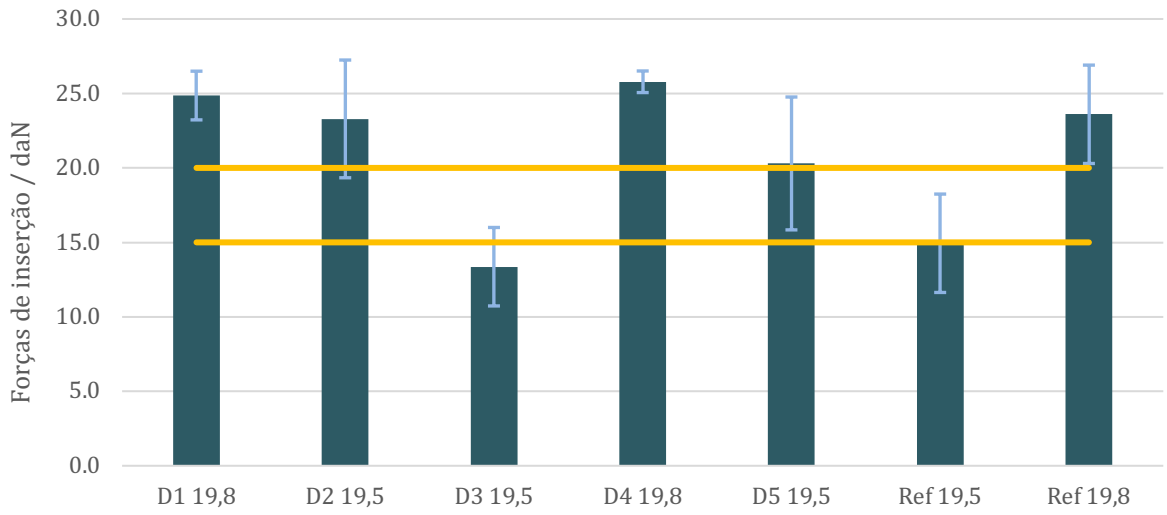


Figura 29 - Forças de inserção obtidas ao inserir a rolha na garrafa.

n = 10 rolhas inseridas

De realçar que para as garrafas utilizadas, com um aperto máximo médio de 18,6 mm, o calibre aconselhado situa-se entre os 19,6 e os 19,9 mm (as rolhas de aglomerado da referência devem apresentar uma compressão teórica entre 1 e 1,3 mm). Ao contrário das Ref 19,8, a inserção das rolhas D1 e D4 teve de ser finalizada manualmente porque a força necessária efetuar pelo equipamento para a inserção da rolha, ultrapassava o limite de segurança estabelecido pelo

equipamento. Pelo conhecimento que a empresa tem adquirido dos clientes, não é expectável que este comportamento se traduza em problemas nas linhas de engarrafamento dos clientes, nestes lotes. De realçar que o equipamento conseguiu inserir mais D4 do que D1 apesar de apresentarem teores de tratamento idênticos, o que pode indicar a maior compressibilidade de D4 ou que há um maior atrito do aglomerado de D1 com o vidro da garrafa.

Uma vez que se utilizam garrafas diferentes, foi efetuada a preconização destas com o intuito de analisar a variabilidade dos perfis internos. Pela análise da figura B4, em anexo, verifica-se que os perfis apresentam variações entre as várias garrafas pelo que se recorreu ao software SPSS, mais precisamente à ferramenta de regressão linear para averiguar se as diferentes áreas de compressão que cada garrafa exerce respetiva rolha, calculada pela regra dos trapézios e presente na figura 30, tem impacto na força de inserção.

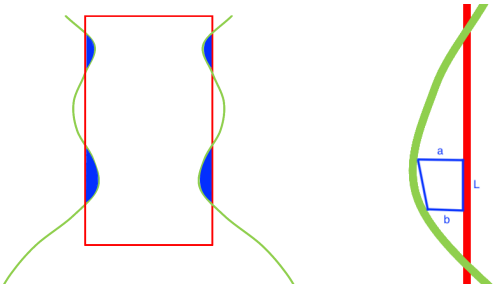


Figura 30 – Exemplo das áreas da garrafa que exercem compressão na rolha (zonas a azul na figura à esquerda) e regra dos trapézios (à direita).

Assim, foram criadas variáveis *dummy*, variáveis binárias que indicam os vários lotes, tendo se considerado Ref 19,5 como referência do modelo, e considerou-se ainda a área de compressão que cada garrafa exerce na respetiva rolha. Só foram consideradas os ensaios com rolhas de 19,5 mm de diâmetro uma vez que a inserção das 19,8 nem sempre foi completa. Na figura B5, em anexo, está presente o resumo do modelo assim como os gráficos relativos ao resíduos.

Modelo		Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados		
		B	Erro Erro	Beta	t	Sig.
1	(Constante)	6.733	.940		7.167	<001
	D2	8.297	.788	.581	10.527	<001
	D3	−1.644	.755	−.125	−2.178	.035
	D5	1.869	.711	.143	2.630	.012
	Área compressão inicial	.878	.059	.808	14.925	<001

a. Variável Dependente: Força inserção

Figura 31 - Modelo de regressão linear obtido pelo SPSS para a força de inserção.

Com a análise da figura 31, é possível comparar a força de inserção dos diferentes lotes sem influência da garrafa. Pela análise da significância, verifica-se que para um nível de significância de 5 %, a Ref 19,5 apresenta diferenças significativas com todos os lotes. Os

distribuidores D2 e D5 apresentam, em média, forças de inserção superiores em 8,3 daN e 1,9 daN, respetivamente, comparativamente a Ref 19,5. É necessário ter em atenção que D2 e D5 apresentam teores de tratamento inferiores a Ref 19,5, sendo este outro fator que impacta os resultados para além da força de inserção. D3, proveniente de P1 tal como D2, apresenta forças de inserção significativamente menores o que é coerente com a presença de elastómero de silicone, dado o carácter lubrificante que apresenta.

Comparando D2 com D5, que apresentam teores de tratamento idênticos, verifica-se que apesar de ambos serem significativamente diferentes da referência, D5 apresenta forças de inserção inferiores, podendo indicar a menor compressibilidade que D2 ou maior atrito do aglomerado com o vidro.

Estudou-se ainda as forças de inserção de P1 e P4, com calibre 19,5 e sem tratamento, obtendo as forças presentes na figura 32. Comparando com o gráfico anterior verifica-se que as forças de inserção são superiores com parafina, pelo que o tratamento parece criar atrito à inserção, o que possivelmente se deve à existência de óleos parafínicos presentes na rolha, que diminuem o atrito com a garrafa. Observa-se ainda que é necessário exercer mais força para inserir P1 do que P4.

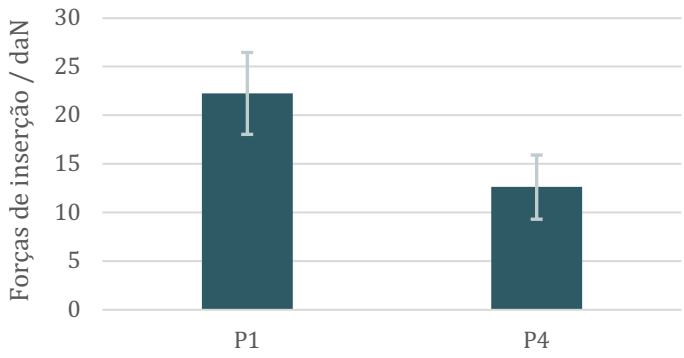


Figura 32 – Forças de inserção de rolhas P1 e P4, com calibre 19,5, sem tratamento de superfície.

De forma a averiguar se a compressibilidade das rolhas dos concorrentes P1 e P4 poderiam estar a impactar nas forças de inserção, realizaram-se ensaios de compressão para estes lotes. Pela análise da figura 33 verifica-se que a compressão de P1 é superior a P4.

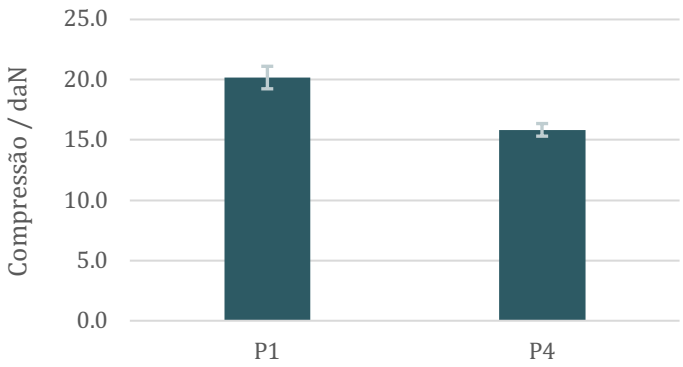


Figura 33 – Ensaio de compressão para as rolhas P1 e P4, com calibre 19,7, após serem comprimidas radialmente 2,3 mm.

n = 5 rolhas

Com o intuito de estudar o impacto da densidade nas forças de inserção, foram efetuados ensaios de inserção na mesma garrafa, para as rolhas de referência de calibre 19,5, presente na figura B6 em anexo. Verificou-se que para a gama de densidades estudadas, as forças aumentaram de 15 – 17 daN para 18,5 – 20 daN, ou seja, quanto maior for a massa volúmica das rolhas, maior será a resistência à compressão e, consequentemente, menor será a elasticidade da rolha.

4.1.10 Ensaio de envelhecimento

O ensaio do envelhecimento tem por objetivo simular o comportamento da rolha a longo prazo avaliando posteriormente o desempenho a nível de forças de extração, absorção em garrafa e retração. Estes testes foram avaliados em vários cenários diferentes sendo que, de forma a simular a presença de bebidas espirituosas no interior das garrafas, foram utilizadas em todos os testes, garrafas preenchidas com solução etanólica 50 % (V/V).

Para simular o efeito do envelhecimento utilizou-se uma amostragem de 10 rolhas, e inseriu-se as garrafas na estufa a 40 ºC, onde permaneceram de pé durante 4 semanas. Simultaneamente, utilizou-se uma amostragem de 5 rolhas que foram expostas ao envelhecimento em condições normais de temperatura, ou seja, à temperatura ambiente, durante 14 semanas sendo que a meio do tempo (7 semanas) se efetuou a análise das rolhas. Foram ainda efetuados ensaios de 1 semana em estufa, em que se utilizou o mesmo conjunto de 5 garrafas para rolhas do mesmo calibre.

Retração

A retração da rolha deve ser minimizada uma vez que pode provocar problemas de vedação, nomeadamente fugas de líquido. Assim, analisou-se a retração nos cenários acima mencionados, obtendo-se os resultados presentes na figura 34.

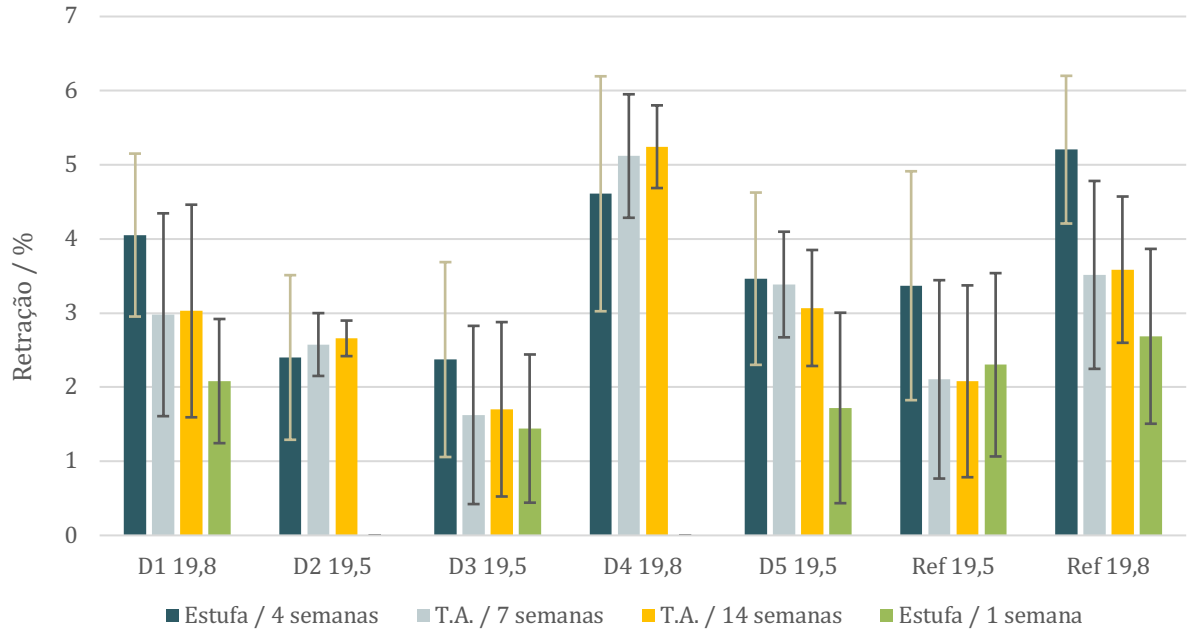


Figura 34 - Efeito do envelhecimento na diminuição do diâmetro das rolhas.

n = 10 (estufa/ 4 semanas) ou 5 (restantes)

Pela análise da figura 34, verifica-se que as rolhas com calibre 19,8 apresentaram maior retração que as rolhas com calibre 19,5 pelo que parece haver uma relação entre a área de compressão e a retração. Na figura B7 em anexo, observa-se que as rolhas 19,8 podem apresentar diâmetros finais inferiores às 19,5.

Na figura 35 está presente o gráfico da retração em função da área de compressão para o ensaio de envelhecimento de 4 semanas em estufa sendo que os resultados parecem indicar que a retração é função da área de compressão inicial. Conclui-se assim que este parece ser o fator que mais impacta na retração.

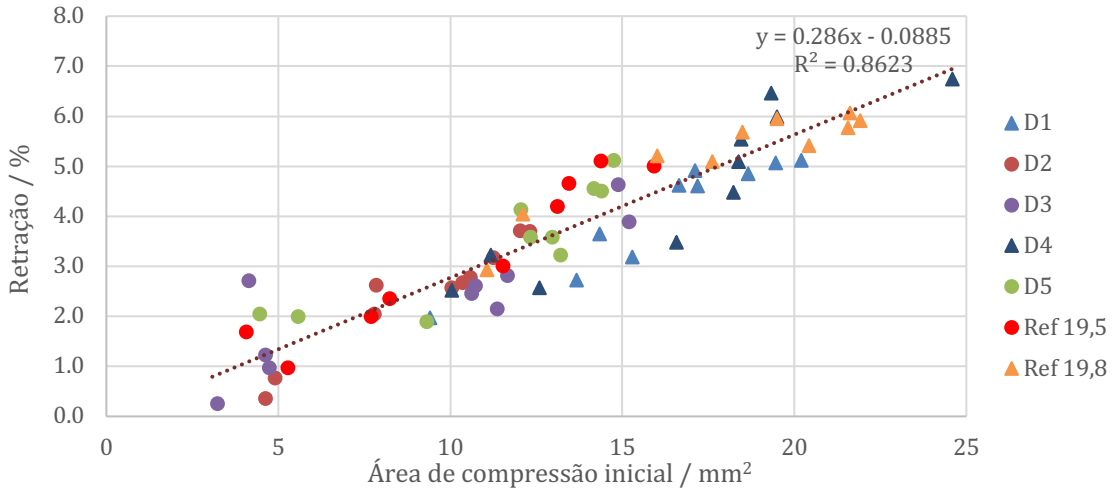


Figura 35 - Relação entre a retração em função da área de compressão inicial.

Recorrendo ao SPSS para analisar a dependência entre o tipo de lote e a retração, sendo o efeito garrafa minimizado, obtém-se os valores pressentes na figura 36. Na figura B8 do anexo, está presente o resumo do modelo e os gráficos dos resíduos.

Modelo		Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados		
		B	Erro Erro	Beta	t	Sig.
1	(Constante)	.009	.223		.042	.967
	Área compressão inicial	.307	.015	.997	19.972	<001
	D1	-.911	.223	-.209	-4.084	<001
	D2	-.385	.210	-.088	-1.834	.072
	D3	-.644	.215	-.142	-3.000	.004
	D4	-.707	.231	-.156	-3.065	.003
	D5	-.022	.208	-.005	-.108	.915
	Ref_19.8	-.343	.235	-.079	-1.460	.149

a. Variável Dependente: Retração

Figura 36 – Coeficientes da regressão linear para ensaio de 4 semanas de envelhecimento em estufa.

Pela análise da figura 36, verifica-se que para um nível de significância de 5 %, Ref 19,5 não é significativamente diferente de Ref 19,8, D2 e D5, concluindo-se assim que estes lotes retraem de forma semelhante a Ref 19,5. Excluindo D3 que apresenta elastómero de silicone, D1 e D4 apresentam maior teor de tratamento e menores retrações pelo que se equaciona a hipótese do teor de tratamento influenciar a retração, ou seja, maior quantidade de parafina, menor retração.

Analisando os resultados das rolhas que estiveram em estufa durante 1 semana, nas mesmas garrafas, verifica-se uma diferença na retração mais notória entre Ref 19,5 e D3 do que com D5, o que vai de encontro ao modelo. No entanto, esta diferença ainda não é significativamente diferente, possivelmente porque as garrafas não estiveram tempo suficiente na estufa.

Observou-se ainda a progressão da retração à temperatura ambiente sendo que entre as 7 e as 14 semanas as dimensões da rolha praticamente não variaram em todos os lotes. Entre os vários lotes, a retração na estufa e à temperatura ambiente apresenta comportamentos diferentes, ou seja, enquanto que para D2 e D4 a retração foi maior fora da estufa, para os restantes distribuidores, o comportamento inverteu-se. Assim, parece verificar-se que as rolhas não apresentam igual comportamento.

Pela análise da figura B9 em anexo, verifica-se que as rolhas naturais apresentam valores de retração idênticos às referências. Seria expectável que as rolhas de P1 retraíssem menos que a referência uma vez que apresenta menos cortiça e mais cola. O granulado de P1 também apresenta menores dimensões pelo que devia apresentar menor tendência à retração.

Forças de extração

Adicionalmente aos testes mencionados anteriormente, no estudo da força de extração foram inseridas 5 rolhas por distribuidor e, após 48 h nas garrafas para que se adaptassem ao gargalo, foram registadas as forças de extração. É de realçar que, neste teste, as rolhas não foram sujeitas ao envelhecimento, podendo-se analisar assim o comportamento inicial das rolhas. Os resultados obtidos neste teste encontram-se nas figuras 37 e 38.

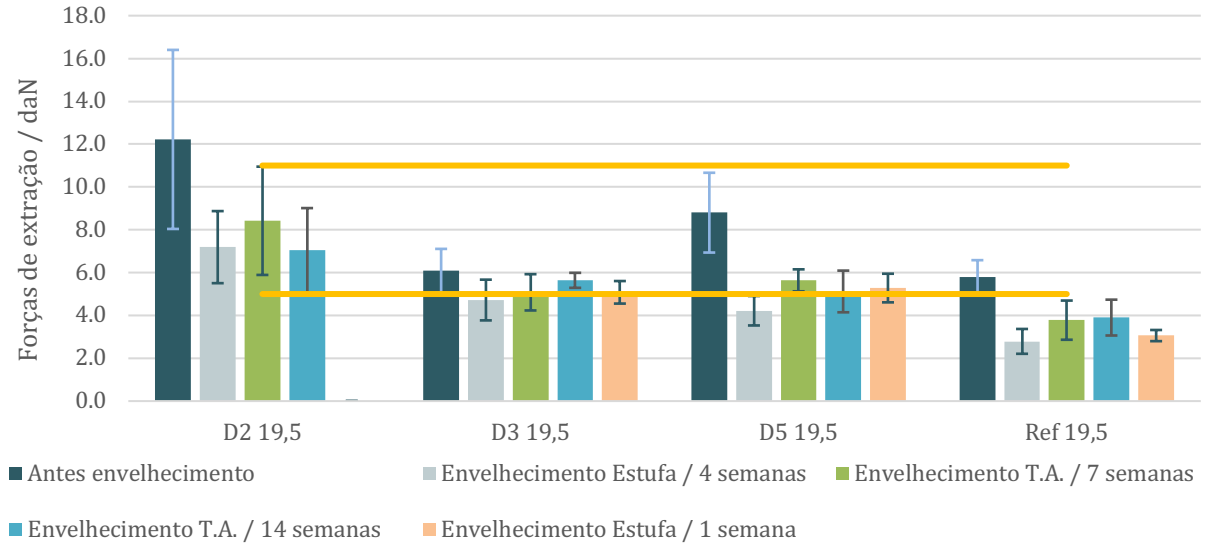


Figura 37 - Teste das forças de extração para as rolhas com diâmetro 19,5.

n = 10 (estufa/ 4 semanas e antes envelhecimento) ou 5 (restantes)

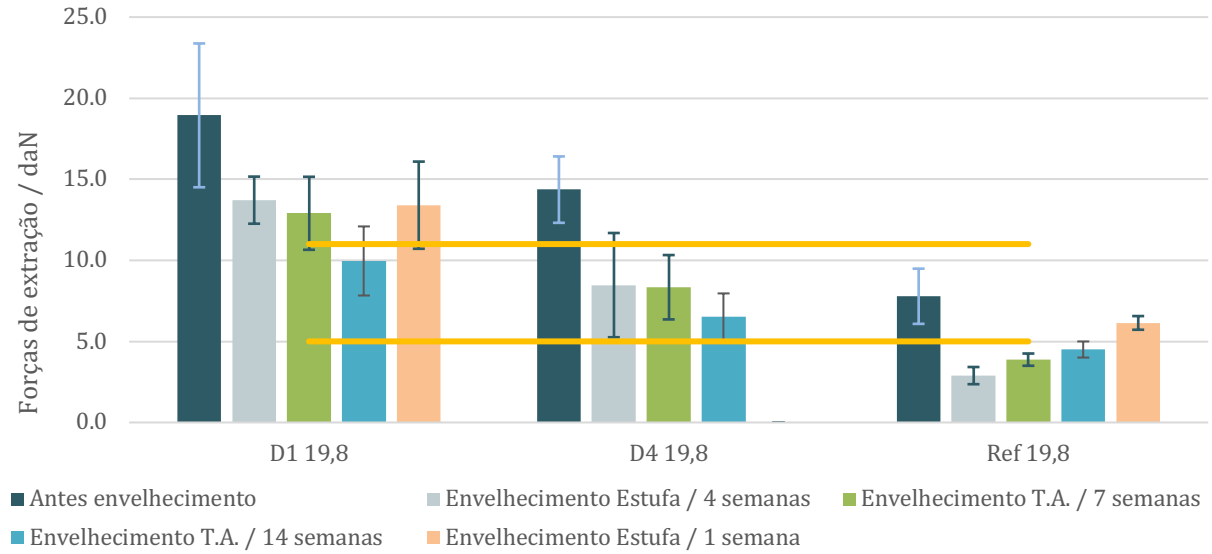


Figura 38 - Teste das forças de extração para as rolhas com diâmetro 19,8.

n = 10 (estufa/ 4 semanas e antes envelhecimento) ou 5 (restantes)

Pela análise das figuras acima presentes, verifica-se que a força de extração diminui com o envelhecimento da rolha, o que pode ser explicado pela retração da rolha. Uma vez que as

rolhas retraem para diâmetros idênticos independentemente do diâmetro inicial, é expectável que as rolhas com diâmetro inicial de 19,8 estejam mais comprimidas, exercendo uma maior pressão no gargalo da garrafa, originando um maior atrito na extração, ou seja, apresentam forças de extração mais elevadas. Verifica-se ainda que as referências apresentam as menores forças de extração, quando comparado com o respetivo calibre. Comparando as referências com P1, é sabido que P1 apresenta maior compressão, o que contribui para as maiores forças de extração.

Da análise da figura 37, verifica-se que antes do envelhecimento, o lote D2 apresentava valores acima das especificações. No entanto, após 4 semanas em estufa estas são as únicas que não se encontram fora das especificações ou muito próximas do limite mínimo. Da figura 38, verifica-se que mesmo usando um calibre de 19,8, as forças de extração após envelhecimento continuam a ser muito reduzidas.

Absorção em garrafa

Tal como no teste de absorção padrão, a absorção em garrafa deve ser minimizada. Comparando os dois resultados, presentes na figura 39, verifica-se que a variação entre lotes é inferior, variando entre os 10 e os 15 %, e que a tendência entre lotes mantém-se, como era expectável. Constata-se ainda que a absorção pelo teste padrão origina valores mais elevados, uma vez que a rolha estava totalmente submersa pelo líquido. Na análise da absorção de D4 pelo teste padrão, a base da rolha tinha sido removida mas agora verifica-se que o comportamento com rolha é idêntico, não tendo afetado os resultados.

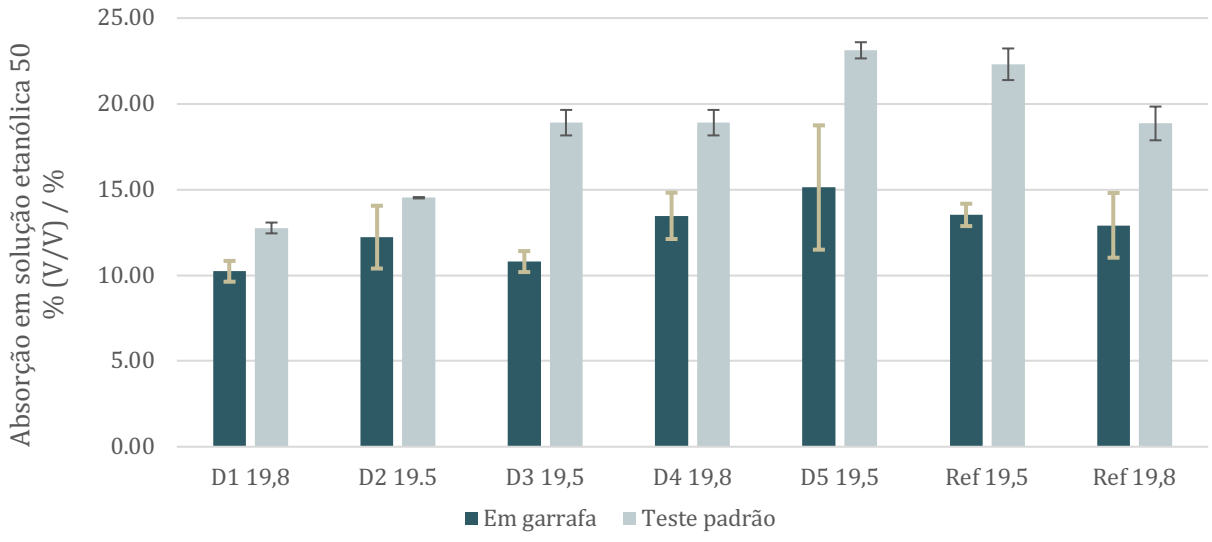


Figura 39 - Resultados da absorção em garrafa (solução etanólica 50 % (V/V), 4 semanas em estufa a 40 ºC) e da absorção pelo método efetuado na empresa.

n = 10 rolhas

4.1.11 Principais elações retiradas

De forma geral, é possível verificar que as rolhas de P1 parecem apresentar resultados mais benéficos, principalmente a nível absorção, teor de partículas e forças de extração. No entanto, não é objetivo do grupo Amorim fornecer um produto com um teor natural tão inferior ao atualmente comercializado, pelo que são expectáveis algumas diferenças face a esse produtor. A nível de absorção, a referência parece apresentar absorções dentro dos valores dos restantes concorrentes. Relativamente ao teor de partículas, o teste em água indicou que as referências apresentam teores de partículas superiores. Comparando apenas P3 e P4, verifica-se que P4 apresenta maior teor de tratamento e maior libertação de partículas do que P3, o indica possíveis melhorias da referência sem aumentar muito o processamento do produto. Quando se realiza o teste em solução etanólica 50 % (V/V) a variação entre os vários calibres torna-se menos evidente, uma vez que se torna menos dependente do teor de tratamento aplicado. A exceção é o elastómero de silicone que fornece, em ambos casos, uma barreira muito eficiente contra a libertação de partículas. Analisando as forças de extração, é notório que as referências apresentam forças de extração reduzidas, o que se pode dever à compressibilidade da rolha.

Outro fator fundamental a ter em questão são as fugas de gás, dado que apenas as referências apresentaram fugas centrais, provenientes dos interstícios presentes nas rolhas. Uma forma de evitar a presença de fugas é aumentar a quantidade de adesivo mas dado ser um produto de origem fóssil, não é esse o objetivo da empresa. Relativamente à recuperação dimensional e à rutura à torção, os valores apresentados são bastante idênticos em todos os lotes. Já a retração da rolha apresenta uma dependência significativa do gargalo da garrafa sendo que as rolhas retraem para diâmetros próximos das dimensões do gargalo. Para além disso, parece ainda haver uma dependência do tipo e quantidade de tratamento aplicado.

4.2 Rolhas BIO

As rolhas BIO surgiram como resposta à necessidade de aumentar a sustentabilidade da rolha. Estas já tinham sido aprovadas em escala piloto, mas era necessário avaliar o seu desempenho a nível industrial, comparando-as com as atualmente produzidas. O processo produtivo das rolhas BIO 8, é em tudo idêntico à referência variando apenas a cola de poliuretano usada. Entre as rolhas BIO 8 e BIO 12, a única diferença apresentada é tempo que permanecem no forno, sendo que as BIO 12 apresentam tempos de cura superiores. O objetivo do aumento do tempo de forno e consequentemente aumento do tempo de reticulação, é compensar o facto das rolhas BIO reticularem a uma menor velocidade, devido à substituição dos isocianatos aromáticos por alifáticos.

As rolhas fornecidas não se encontravam no calibre pretendido pelo que foi necessário retificar o diâmetro, comprimento e acabamento, seguindo-se a lavação e a aplicação do tratamento de

superfície. Desta forma, foi necessário averiguar se, tal como as rolhas de referência, as rolhas BIO retraiam durante estes processos. Os resultados encontram-se na figura 40.

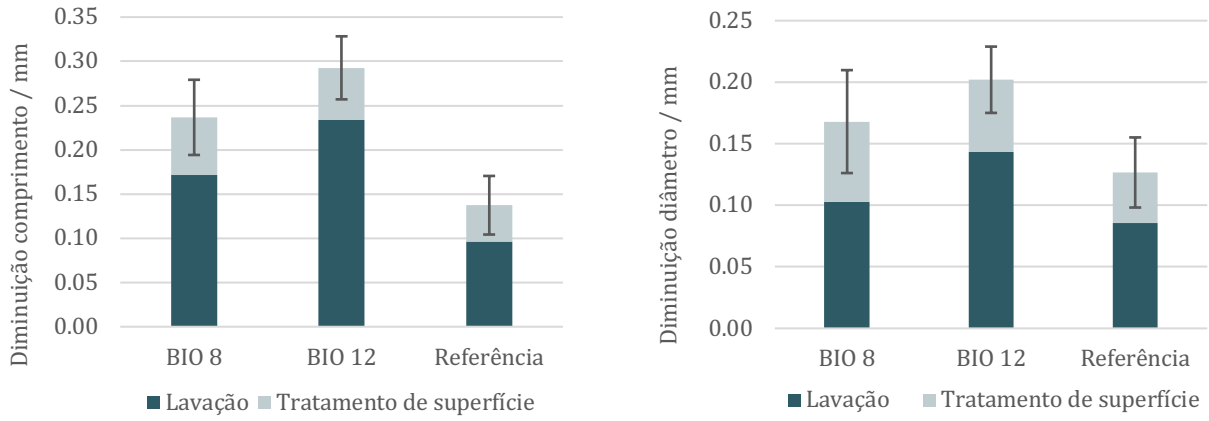


Figura 40 – Diminuição das dimensões após lavação e tratamento de superfície.

n = 20 rolhas

Pela análise da figura 40 verifica-se que todas as rolhas retraem tanto no processo de lavação, como na aplicação do tratamento de superfície. Para que as rolhas apresentem as dimensões desejadas, foi tida em consideração a diminuição de diâmetro nos acabamentos mecânicos, ou seja, as rolhas foram retificadas para um calibre cerca de 0,15 mm superior ao desejado.

4.2.1 Análise dimensional, massa volúmica e humidade

Após estabilizarem, as rolhas foram analisadas em termos dimensionais, apresentando dimensões dentro dos calibres pretendidos, como se verifica na tabela C1 em anexo. De acordo com os resultados presentes na tabela 4, e tendo em conta a variabilidade associada à própria cortiça, verifica-se que os valores das massas volúmicas das rolhas BIO não divergem muito. Realça-se que os desvios padrões das rolhas BIO são menores porque foram produzidas de forma mais controlada do que as presentes na produção.

Tabela 4 – Resultados de massa volúmica aparente e humidade medidos pelo MedCork.

	Massa volúmica aparente / kg • m^{-3}		**Humidade / %**	
	Média	**Desvio padrão**	**Média**	**Desvio padrão**
BIO 8	295,7	5,8	3,6	0,1
BIO 12	306,5	5,9	3,6	0,2
Referência	303,3	14,1	3,8	0,5

n = 50 rolhas

4.2.2 Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade efetuado às rolhas BIO e à referência encontra-se na figura C1 do anexo. Pela análise deste verifica-se que o tratamento foi aplicado de forma apropriada, não ocorrendo o espalhamento do corante. É ainda possível notar-se que o tipo de adesivo não afeta muito a molhabilidade.

4.2.3 Teor de tratamento

O teste de teor de tratamento tem por objetivo verificar se o tratamento foi aplicado em quantidades idênticas aos vários lotes, verificando-se também se aderiu de igual forma às rolhas BIO como adere às rolhas de referência. Como a parafina é apolar, a presença de hidrocarbonetos provenientes dos óleos vegetais, poderia traduzir-se numa menor afinidade entre o tratamento de superfície e a rolha, mais precisamente entre a cola de poliuretano presente nas rolhas. Pela análise da figura 41, verifica-se que a diferença no teor de tratamento é reduzida, sendo que as pequenas variações podem dever-se à variação característica da aplicação de parafina.

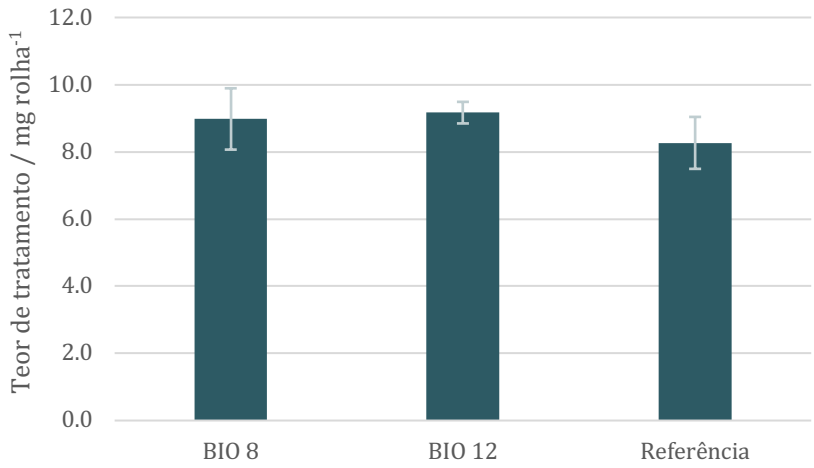


Figura 41 - Ensaio de teor de tratamento para as rolhas BIO e referência.

n = 3 ensaios de 8 rolhas cada

4.2.4 Fugas de gás

Um ensaio fundamental na perceção da qualidade de aglomeração das rolhas é o teste de fugas centrais de gás, sendo que a ausência destas, traduz-se numa boa estanquicidade da rolha. Pela análise da tabela 5, verifica-se que as rolhas BIO aumentaram a quantidade de fugas centrais presentes, quando comparado com a referência. Verifica-se que as rolhas BIO 12 apresentam um comportamento mais satisfatório que as rolhas BIO 8, apresentando um menor número de fugas à pressão relativa de 1 bar, pelo que o aumento do tempo de reticulação parece ter-se traduzido numa melhor estanquicidade da rolha. No entanto, aumentar ainda mais o tempo de reticulação, não garantiria obrigatoriamente um menor número de fugas, uma vez que não é

conhecida a extensão da reticulação e, além disso, implicaria menor cadência de produção. Dado que a cola é 70 % de origem natural, considera-se a hipótese de aumentar o conteúdo de cola sendo que um aumento do teor de cola em 5 %, por exemplo, só diminui o conteúdo natural da rolha em 1,5 %.

Tabela 5 - Resultado do teste às fugas centrais.

		Número de rolhas com fugas centrais	
	Tamanho amostra	**0,5 bar**	**1 bar**
BIO 8	24	2	5
BIO 12	24	2	3
Referência	24	1	2

4.2.5 Teor de partículas

Analisando a figura 42, verifica-se novamente que as rolhas BIO apresentam um desempenho muito idêntico entre elas e à referência, encontrando-se todas fora das especificações. As BIO 12, apresentam um desempenho ligeiramente melhor em solução etanólica 50 % (V/V) quando comparadas com as BIO 8, comportamento que se inverte em água. Coloca-se a hipótese de um maior tempo de aglomeração, permitir uma maior coesão da estrutura e menor libertação de pó.

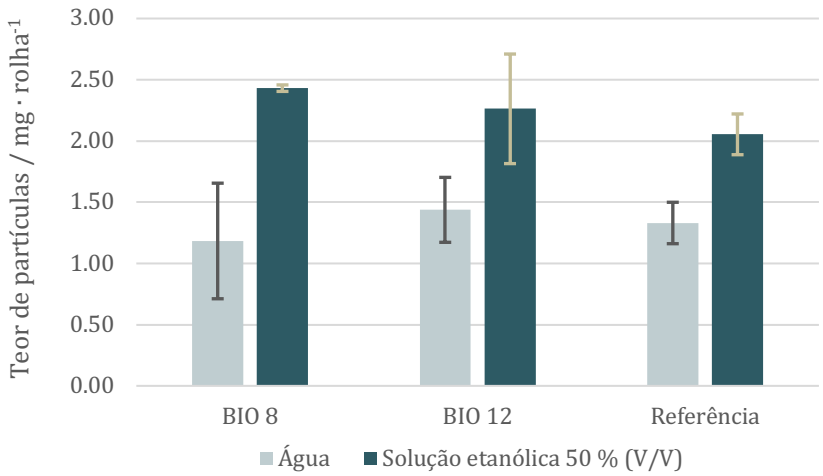


Figura 42 - Teste do teor de partículas em água e em solução etanólica 50 % (V/V).

n = 2 ou 3 ensaios com 8 rolhas cada

4.2.6 Absorção

Pela análise da figura 43, verifica-se que as rolhas BIO e as de referência apresentam valores de absorção quer em água, quer em solução etanólica 50 % (V/V) muito semelhantes.

Em testes anteriores, em que era analisada a absorção da cola em filme, a diferença na absorção era mais significativa, o que é coerente com o facto de os óleos vegetais presentes

nas rolhas BIO terem menor afinidade com a solução etanólica (Oliveira, 2020). Apesar da cola representar apenas 20 % da composição da rolha, esta diferença deveria ser mais significativa nas rolhas, caso apresentasse o mesmo comportamento, pelo que a absorção pela cortiça e a aplicação de tratamento de superfície parecem impactar mais o valor de absorção do produto final.

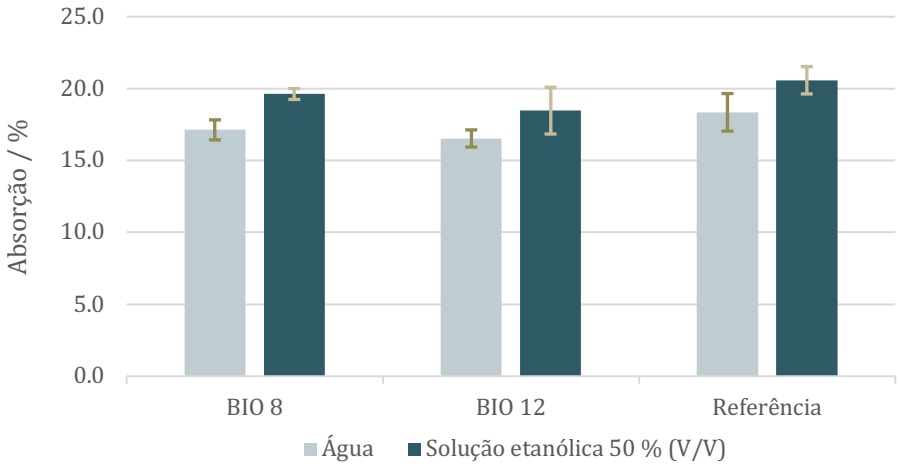


Figura 43 - Teste de absorção em água e em solução etanólica 50 % (V/V).

n = 3 ensaios de 4 rolhas cada

4.2.7 Rutura à torção

No teste de rutura à torção verifica-se o mesmo comportamento dos restantes testes, os lotes em estudo apresentam comportamentos idênticos e que estão dentro da especificação (> 13 daN), como se vê pela figura 44.

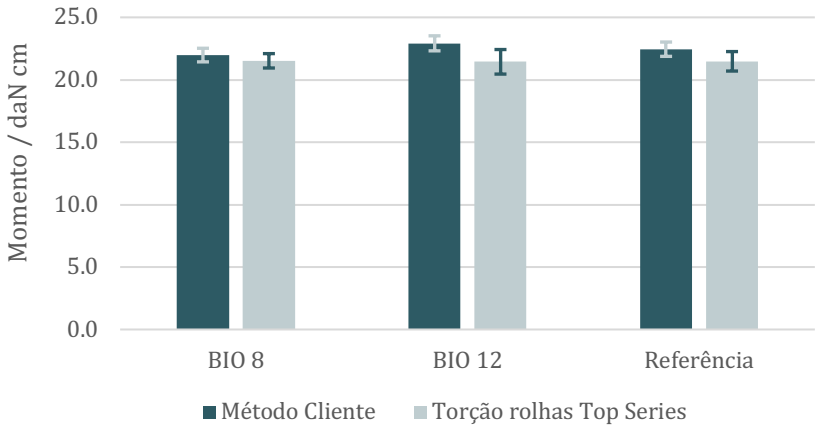


Figura 44 - Momento registado no teste de rutura por torção efetuado nas rolhas capsuladas (Torção rolhas TopSeries) e só rolha (Método Cliente).

n = 5 rolhas

Da figura 45 verifica-se que todos os valores se encontram dentro do limite especificado (acima de 30º) pela empresa. A referência apresenta um ângulo de rutura ligeiramente superior, o que

pode indicar um comportamento mais elástico. Este comportamento era expectável dado que tipicamente as cadeias dos polióis usados são mais longas que as dos óleos vegetais.

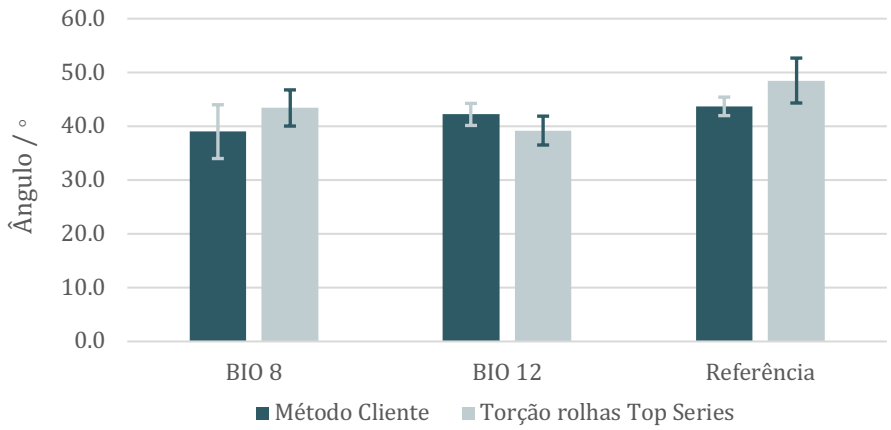


Figura 45 - Ângulo registado no teste de rutura por torção efetuado nas rolhas capsuladas (Torção rolhas Top Series) e só rolha (Método Cliente).

n = 5 rolhas

4.2.8 Recuperação dimensional

O ensaio de recuperação dimensional, presente na figura 46, permite verificar que ao fim de 5 minutos e 1 hora após compressão, as rolhas apresentam desempenhos bastante semelhantes.

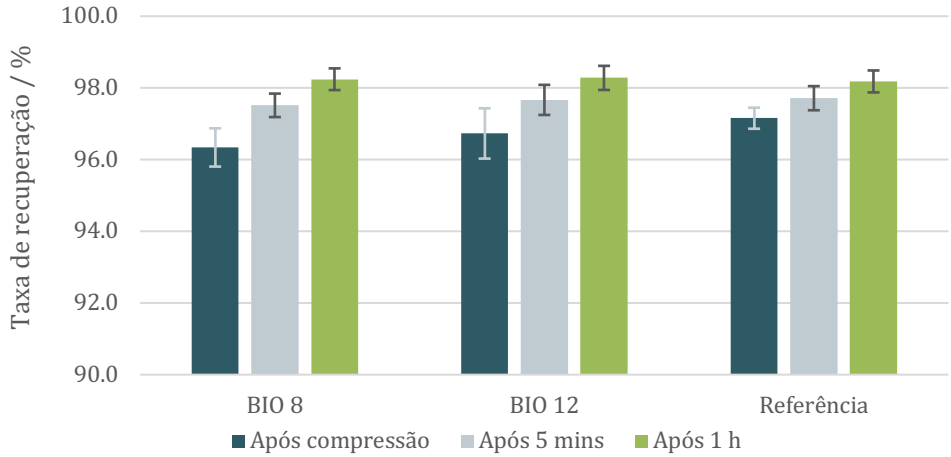


Figura 46 - Taxa de recuperação diametral registada após compressão.

n = 5 rolhas

4.2.9 Forças de inserção

O estudo das forças de inserção foi efetuada para os diâmetros de 19,5 e 19,8 mm. Pela análise da figura 47 verifica-se que nos calibres 19,5, encontram-se dentro da especificação enquanto que nas rolhas 19,8, apenas a referência se encontra fora da especificação.

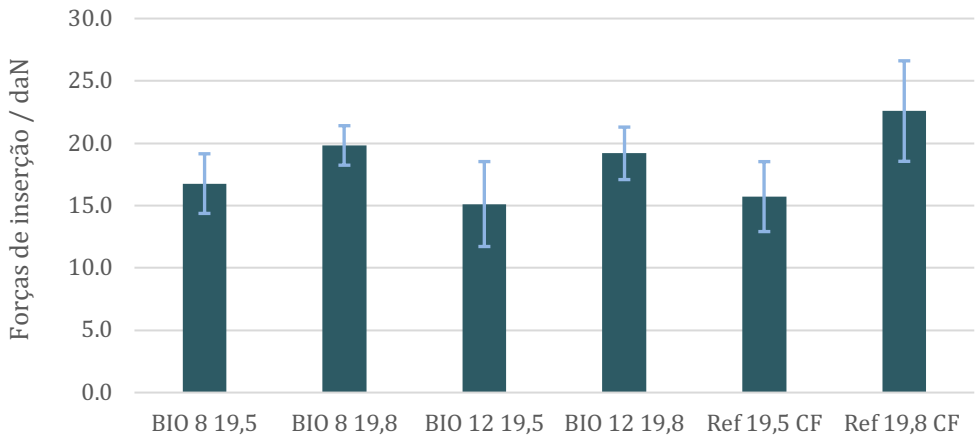


Figura 47 - Forças de inserção obtidas ao inserir a rolha na garrafa.

n = 10 rolhas inseridas

Pela análise da figura 48, verifica-se que apenas as BIO 12 são estatisticamente diferentes das referências, apresentando forças de inserção cerca de 1,5 daN inferiores. Uma vez que as BIO 12 apresentam um tempo de reticulação superior às BIO 8, é expectável que sejam menos elásticas e, portanto, que apresentem forças de inserção superiores, o que não se verifica.

Modelo		Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados		
		B	Erro Erro	Beta	t	Sig.
1	(Constante)	10.862	.747		14.542	<001
	BIO 8	-.863	.577	-.115	-1.497	.141
	BIO 12	-1.496	.586	-.197	-2.553	.014
	Área compressão inicial	.648	.046	.876	14.028	<001

a. Variável Dependente: Força inserção

Figura 48 - Coeficientes da regressão linear para o ensaio de forças de inserção.

Efetuando ensaios de compressão às rolhas BIO, presentes na figura 49, verifica-se que as forças de inserção são coerentes com a compressão, ou seja, maior compressão, maior força.

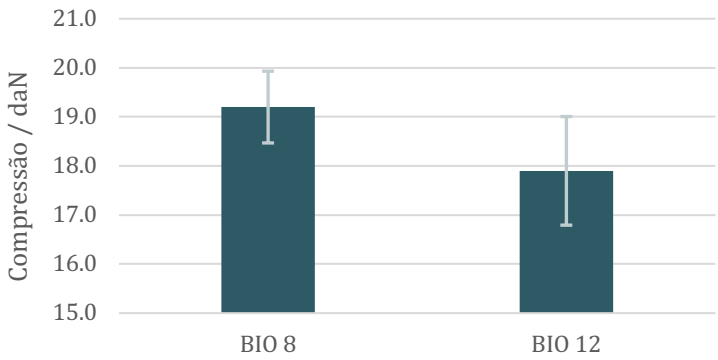


Figura 49 - Ensaios de compressão das rolhas BIO.

n = 5 rolhas

Assim, parece verificar-se que ao contrário do expectável, as rolhas BIO 12 aparentam ser mais elásticas que as BIO 8. No entanto, não foi possível avaliar a extensão da reticulação em estufa, por forma a provar que o aumento em estufa de facto melhorou a reticulação, sendo que a única indicação disso é a menor quantidade de fugas.

4.2.10 Ensaio de envelhecimento

Retração

Com a análise da figura 50, verifica-se que as rolhas apresentam comportamento não lineares quando se compara entre calibres, ou seja, no calibre 19,5 as rolhas que retraem mais são as referência enquanto que no calibre 19,8, as BIO 12 apresentam maior retração.

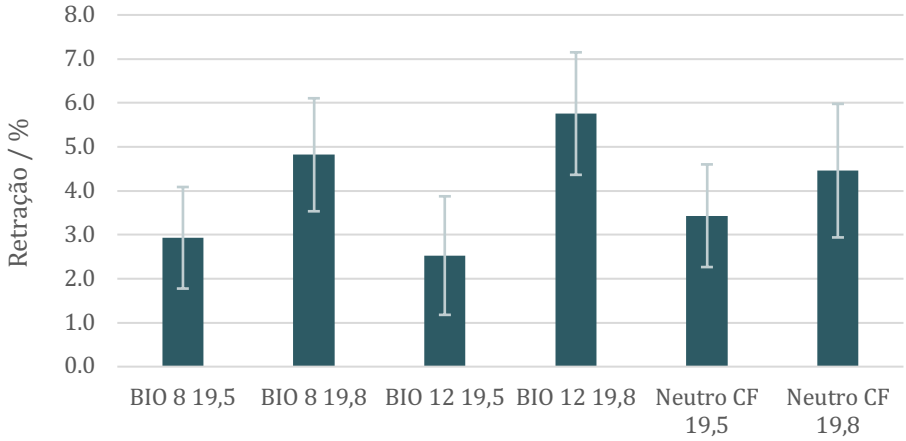


Figura 50 - Efeito do envelhecimento na diminuição do diâmetro das rolhas.

n= 10

Tal como no Benchmarking, a retração parece ser bem explicada pela área de compressão inicial, como se pode ver na figura 51.

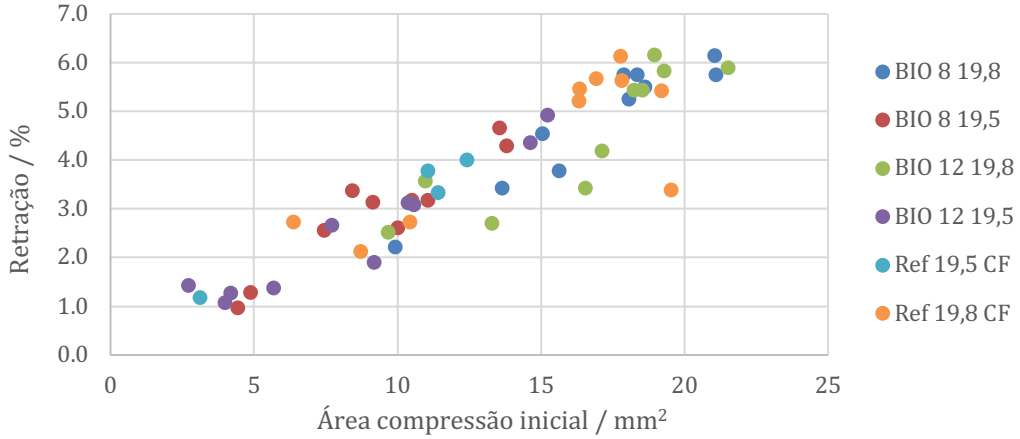


Figura 51 - Relação entre a retração em função da área de compressão inicial.

Analisando os dados com recurso ao SPSS, verifica-se que para um nível de significância de 95 %, as rolhas BIO apresentam uma retração inferior em 0,3 pontos percentuais quando comparadas com a referência.

Modelo		Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados		
		B	Erro Erro	Beta	t	Sig.
1	(Constante)	.331	.191		1.732	.090
	BIO 8	-.294	.151	-.091	-1.947	.057
	BIO 12	-.307	.155	-.092	-1.982	.053
	Área compressão inicial	.292	.012	.957	24.719	<001

a. Variável Dependente: Retração

Figura 52 - Coeficientes da regressão linear para ensaio de retração.

Como a retração é característica da cortiça e as rolhas referência são mais elásticas, é razoável assumir que a cola BIO não tem tanta facilidade em acompanhar a retração da cortiça, apesentando por isso retrações inferiores.

Absorção em garrafa

Pela análise da figura 53, verifica-se que os valores de absorção em garrafa são idênticos entre os vários lotes, tal como no teste padrão.

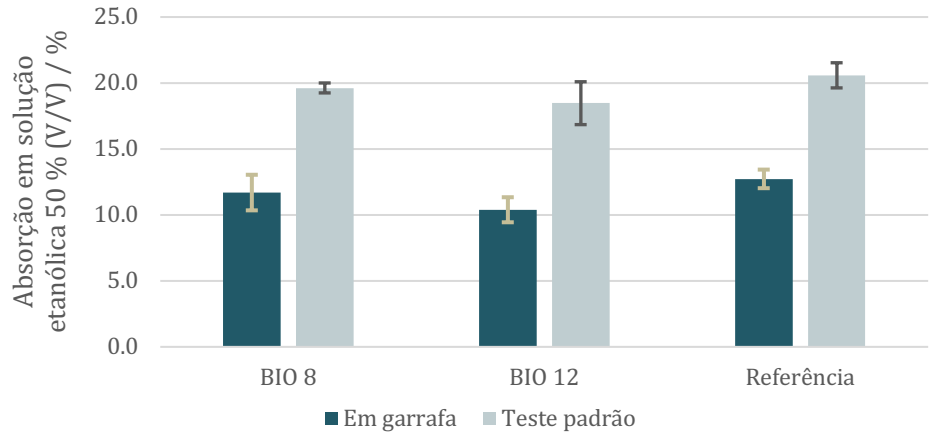


Figura 53 - Resultados da absorção em garrafa pelo método efetuado na empresa.

n = 10 rolhas

Forças de extração

Nas forças de extração após envelhecimento apresentadas a figura 54, as rolhas de diâmetro 19,5 encontram-se todas abaixo da especificação. Nas 19,8, apenas as BIO 8 encontram-se fora da especificação mas os valores das restantes são muito próximos das BIO 8 e do limite inferior.

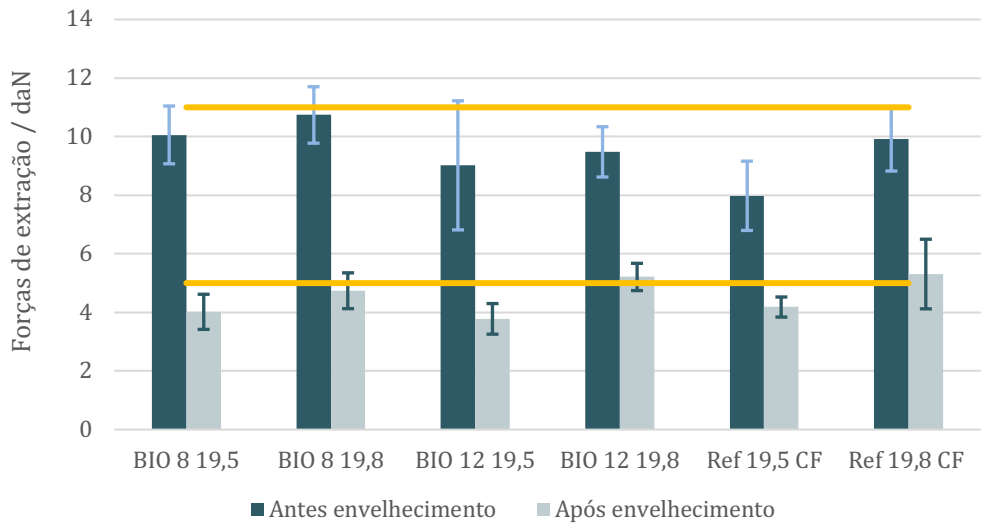


Figura 54 - Teste das forças de extração para as rolhas com diâmetro.

n = 10 rolhas

Tal como no Benchmarking, as forças de extração são superiores antes de envelhecimento, possivelmente porque a rolha retrai durante as 4 semanas em estufa.

4.2.11 Principais elações retiradas

Em geral, as rolhas BIO apresentam um comportamento idêntico à referência com exceção das fugas de gás, onde apresentam menor estanquicidade. Dado que a cola é 70% de origem BIO poder-se-á considerar a adição de mais cola na rolha, pois desta forma poderemos otimizar o produto, sem perder a vantagem de ter um produto mais BIO. Outro fator a ter especial atenção é o teor de partículas, dado que a referência já se encontra fora das especificações e as BIO apresentam valores ligeiramente superiores. Uma forma de evitar o aumento do teor de partículas é considerar a utilização de mais tratamento de superfície e/ou considerar a utilização de óleo de silicone em conjunto com o tratamento de parafina sendo que a última alternativa implicaria menores forças de extração. Comparando as BIO 12 com as BIO 8, verifica-se que as BIO 12 apresentam um desempenho ligeiramente superior nos diversos parâmetros, no entanto não parece justificar a menor cadência de produção.

5 Conclusões

Na primeira fase do desenvolvimento de uma nova geração de rolhas microaglomeradas foi abordado o desempenho das rolhas NeutroTop quando comparadas com as rolhas da concorrência com o objetivo de equacionar possíveis melhorias ao produto.

Os resultados obtidos permitiram concluir que o eixo de otimização da rolha de referência deve recair na libertação de partículas, na estanquicidade do produto, nas forças de extração e na absorção. No entanto, apesar das rolhas do produtor P1 apresentarem menores valores de absorção, estes limites não parecem ser atingíveis com um produto mais natural. Tendo tudo isto em consideração, seria do interesse do grupo proceder ao projeto de experiências (DOE) com o objetivo de otimizar o desempenho do produto relativamente à libertação de partículas, à estanquicidade e às forças de extração. De realçar que os restantes parâmetros serão afetados pelo que é necessário garantir a continuação do bom desempenho destes. Para a realização deste estudo, as variáveis com interesse a analisar seriam a distribuição granulométrica do granulado, a massa volúmica do granulado, a percentagem de cola, a taxa de compressão e a temperatura e o tempo de reticulação. O teor de tratamento também terá influência, podendo ser analisado numa fase posterior.

A segunda abordagem ao desenvolvimento de uma nova geração de rolhas microaglomeradas consiste na substituição do aglomerante atualmente utilizado na produção, poliuretano de origem fóssil, por poliuretano produzido com óleos vegetais, aumentando o teor natural do adesivo em 70 %. Comparando os dois lotes de rolhas produzidos com este aglomerante, BIO 8 e BIO 12, com as rolhas de referência, verificou-se a potencialidade da utilização destas num futuro próximo uma vez que apresentavam desempenhos semelhantes. Os dois fatores a otimizar seriam a estanquicidade e o teor de partículas, com a adição de mais cola e teor de tratamento, respetivamente. Comparando as BIO 8 com as BIO 12, cuja diferença é o tempo de reticulação, verifica-se que, em geral, apresentam desempenhos semelhantes pelo que a diferença não aparenta ser significativa ao ponto de justificar a menor cadência de produção. No entanto, comparando a quantidade de fugas das BIO 8 com as BIO 12, as primeiras apresentam maior quantidade de fugas, ou seja, o aumento do tempo de reticulação pareceu traduziu-se numa melhoria da estanquicidade da rolha. Conclui-se assim que apesar da grande potencialidade demonstrada, ainda é necessário otimizar este produto.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os objetivos traçados inicialmente foram cumpridos sendo que foi possível avaliar o desempenho das rolhas Top Series relativamente às rolhas dos restantes concorrentes e identificar possíveis melhorias ao produto. Verificou-se ainda que a retração da rolha era transversal a todos os concorrentes, facto que era desconhecido até ao momento.

Além disso, comparou-se o desempenho das rolhas BIO com as rolhas Top Series, o que permitiu confirmar o potencial das rolhas BIO para serem comercializadas futuramente. Nesta etapa foi possível identificar os principais problemas na alteração do aglomerante, nomeadamente as fugas de gás, sendo que estes testes devem carecer de maior atenção numa fase futura.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Paralelamente aos ensaios realizados na presente dissertação, foram efetuados ensaios de envelhecimento num caso real de um cliente. Foi ainda me dada a oportunidade de contactar com outro projeto da empresa, a criação de uma nova gama de rolhas em resposta ao aumento do e-commerce no mercado das bebidas espirituosas. O objetivo principal é utilizar estas rolhas, com um diâmetro acima do recomendado e tratadas com elastómero de silicone, em garrafas que podem ser transportadas em situações adversas. Nesse sentido, foi necessário efetuar a aplicação do tratamento no tambor de amostras e, posteriormente, proceder aos ensaios de estanquicidade, para verificar se a rolha vedava.

6.3 Apreciação Final

Para além dos conhecimentos obtidos durante a realização da dissertação na área das rolhas microaglomeradas e dos aglomerantes de poliuretano, foi incentivado o contacto com outras unidades do grupo Amorim, através da marcação de visitas às várias fábricas, o que permitiu obter um conhecimento mais alargado de todo o processo produtivo. Adicionalmente, o estágio permitiu um contacto com diversas áreas. Para além dos ensaios laboratoriais realizados tanto na ATS como noutras unidades, foi necessário comunicar frequentemente com a produção para obter as rolhas ou retificar dimensões, por exemplo. Tive ainda a possibilidade de acompanhar a área de desenvolvimento do produto, não só com a realização da minha dissertação, como dos projetos anteriormente referidos. Todos estes fatores, contribuíram para um crescimento pessoal nomeadamente a nível crítico, capacidade de lidar com situações adversas e uma maior perceção da aplicabilidade dos conceitos aprendidos na faculdade.

7 Referências

Allport, D. G., David; Outterisde, Susan. (2003). *MDI and TDI: Safety, Health and the Environment*.

Amorim, C. (2021). Investidores: Factsheet. Retrieved from https://www.amorim.com/pt/investidores/factsheet/

Brito, P. A. C. (2017). *Estudo da absorção em rolhas de cortiça técnica de microgranulado (Neutrocork®).* (Mestrado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Retrieved from https://hdl.handle.net/10216/107130

Campanella, A. B., Laetitia; Wool, R. (2009). Polyurethane Foams from Soyoil-Based Polyols. *Journal of Applied Polymer Science, 112*, 2567-2578. doi:10.1002/app.29898

Cherng, J. H., T.; Shih, M.; Talsma, H.; Hennink, W. (2013). Polyurethane-based drug delivery systems. *International journal of pharmaceutics, 450 1-2*, 145-162.

Cornille, A. A., Rémi; Figovsky, Oleg; Boutevin, Bernard; Caillol, Sylvain. (2017). A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *European Polymer Journal, 87*, 535-552. doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027

Costa, A. (2018). *Descortiçamento dos sobreiros - Algumas noções para uma exploração racional*.

Desroches, M. E., Maxime; Auvergne, Remi; Caillol, Sylvain; Boutevin, Bernard. (2012). From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. *Polymer Reviews, 52*(1), 38-79. doi:10.1080/15583724.2011.640443

Código Internacional das Práticas Rolheiras, (Versão 6.03).

González-Adrados, J. R. G.-H., Florentino; García de Ceca, José Luis; Cáceres-Esteban, María José; García-Vallejo, María Concepción. (2008). Cork-wine interaction studies: liquid absorption and non-volatile compound migration. *OENO One, 42*(3), 163-166. doi:10.20870/oeno-one.2008.42.3.815

Guan, J. S., Yihu; Lin, Yu; Yin, Xianze; Zuo, Min; Zhao, Yuhua; Tao, Xiaole; Zheng, Qiang. (2011). Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 50*(11), 6517-6527. doi:10.1021/ie101995j

King, R. E. (1974). US Patent No. 3.

Król, P. (2007). Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science, 52*(6), 915-1015. doi:https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001

Lee, J. H. K., Seong Hun; Oh, Kyung Wha. (2021). Bio-Based Polyurethane Foams with Castor Oil Based Multifunctional Polyols for Improved Compressive Properties. *Polymers, 13*(4), 576. Retrieved from https://www.mdpi.com/2073-4360/13/4/576

Li, Y. L., Xiaogang; Hu, Shengjun. (2015). *Bio-based Polyols and Polyurethanes* (1 ed.): Springer International Publishing.

Lligadas, G. R., Juan; Marina, Galià; Cadiz, Virginia. (2010). Oleic and Undecylenic Acids as Renewable Feedstocks in the Synthesis of Polyols and Polyurethanes. *Polymers, 2*, 440. doi:10.3390/polym2040440

Loisel, C. (2010). The closure solutions from Oeneo Bouchage for beer. *Cerevisia, 35*, 38-40. doi:10.1016/j.cervis.2010.06.004

Martins, C. L., Wilson; Andrade, Jailson. (2013). Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química Nova [online], 36*(8), 1248-1255. doi:https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800026

Moreira, L. C., V. A. F.; Neto da Silva, F. (2015). Effect of moisture content on curing kinetics of agglomerate cork. *Materials & Design, 82*, 312-316. doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.01.001

Nohra, B. C., Laure, & Blanco, J.-F. G., Celine; Raoul, Yann; Mouloungui, Zephirin. (2013). From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes. *Macromolecules, 46*(10), 3771-3792. doi:10.1021/ma400197c

Noreen, A. Z., Mahmood; Zuber, Mohammad; Tabasum, Shazia; Zahoor, Ameer Fawad. (2016). Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. *Progress in Organic Coatings, 91*, 25-32. doi:https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018

Nouryon. (2021). DIAM – Giving cork manufacturers a reason to pop. Retrieved from https://www.nouryon.com/markets/packaging-materials/winecorks/case-study-diam/

Oliveira, R. (2020). *Desenvolvimento de vedantes alternativos para bebidas espirituosas*. (Mestrado). Universidade de Aveiro, Retrieved from http://hdl.handle.net/10773/30992

Pellizzer, G. L. Z., Cecília; Jardini, A.; Dias, Carmen; Filho, Rubens. (2014). Isocyanates as Precursors to Biomedical Polyurethanes. *Chemical Engineering Transactions, 38*, 253-258. doi:10.3303/CET1438043

Pereira, H. (2013). Variability of the Chemical Composition of Cork. *2013, 8*(2), 11. Retrieved from https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_08_2_2246_Pereira_Variability_Chemical_Composition_Cork/2043

Raquez, J. M. D., M; Lacrampe, M. F; Krawczak, P. (2010). Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science, 35*(4), 487-509. doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001

Research, G. V. (2015). *Bio-based Polyurethane Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, By End-use, By Region (North America, Europe, Asia Pacific, RoW), And Segment Forecasts, 2015 - 2020*. Retrieved from https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-based-polyurethane-industry/methodology

Silva, S. P., Sabino, M. A., Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Boesel, L. F., & Reis, R. L. (2005). Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews, 50*(6), 345-365. doi:10.1179/174328005X41168

Six, T. F., Alexandre. (2003). Mechanism of migration from agglomerated cork stoppers. Part 2: Safety assessment criteria of agglomerated cork stoppers for champagne wine cork producers, for users and for control laboratories. *Food additives and contaminants, 20*, 960-971. doi:10.1080/02652030310001597583

Suryawanshi, Y. S., Prasad; Wani, Vishal. (2019). Advances in the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Polymer Bulletin, 76*. doi:10.1007/s00289-018-2531-7

Szycher, M. (2012). *Szycher's Handbook of Polyurethanes* (Vol. 2ª edição). Boca Raton: CRC Press.

Tawade, B. S., Kuhire, Sachin; Sadavarte, Nilakshi; Garg, Kavita; Maher, Deepak; Ichake, Amol; More, Arvind; Wadgaonkar, Prakash. (2017). *Bio-based di/ polyisocyanates for polyurethanes: an overview*.

Tenorio-Alfonso, A. S., Mª Carmen; Franco, José Mª. (2020). A Review of the Sustainable Approaches in the Production of Bio-based Polyurethanes and Their Applications in the Adhesive Field. *Journal of Polymers and the Environment, 28*(3), 749-774. doi:10.1007/s10924-020-01659-1

Zia, F. B., Mehdi; Jabeen, Farukh; Zuber, Mohammad; Zia, Khalid M.; Khosa, Muhammad K.; Khatri, Awais. (2017). Chapter 11 - Algae-Based Polyurethane Blends and Composites. In K. M. Zia, M. Zuber, & M. Ali (Eds.), *Algae Based Polymers, Blends, and Composites* (pp. 415-458): Elsevier.

Zlatanić, A. L., Charlene; Zhang, Wei; Petrović, Zoran S. (2004). Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 42*(5), 809-819. doi:https://doi.org/10.1002/polb.10737

Anexo A - Aglomerantes BIO

Tabela A1 – Histórico do aglomerantes de origem natural e animal testados até ao ano 2018.

Código projeto	Duração	Tipo	Resultados
BIO 1	2005/2008	Lenhina ativada	Não aglutinou
BIO 2	2009/2015	Amido	Absorção excessiva de água em rolha Massa volúmica elevada
BIO 3	2010/2016	PU de MDI+poliol renovável (±70%)	Custo mais elevado Dificuldade acrescida de aplicação na linha de produção
BIO 4	2013/2016	Exopolissacarídeos	Fragilidade rolhas (partem à mão)
		Quitosano + cera abelha	Fragilidade rolhas (partem à mão) Dureza
		Quitina/glucanos	Fragilidade rolhas
		PHA (polihidroxialcoanoatos)	Fragilidade rolhas
		Bioplástico+copolimeros	Fragilidade rolhas
		Goma xatana; glioxal; cera	Problemas de aglomeração
		Quitosano; soja; glioxal	2 formulações promissoras (escala piloto)
		Farinha soja; amido ervilha; proteína trigo	Desagregação em água Absorção muito elevada
BIO 5	2017/2018	Silicone	Não aglutinou
		Dispersões acrílicas e vinílicas	-
BIO 4		Quitosano; soja; glioxal	Otimização formulações resultantes
BIO 6		PU alifático+poliol renovável origem vegetal	Aprovado em molde piloto Bons parâmetros físico- mecânicos
BIO 7a		Não disponível	Massa volúmica e absorção acima da especificação
BIO 7b		Não disponível	Massa volúmica e absorção acima da especificação
BIO 8a		Óleo	Humidade abaixo especificação Massa volúmica e absorção acima da especificação
BIO 8b		Óleo	Massa volúmica e absorção acima da especificação
BIO 9		Óleo	Confere menor elasticidade ao produto final quando aplicado com BB 01

BIO 10	Não disponível	Massa volúmica e absorção acima da especificação
BIO 11	Cera	Diminuição do valor médio de absorção de água na rolha comparativamente ao standard

Anexo B – Benchmarking

Tabela B1 – Valores de análise dimensional obtida pelo MedCork.

	Comprimento / mm				Diâmetro / mm			
	Médio	Desvio padrão	Máximo	Mínimo	Médio	Desvio padrão	Máximo	Mínimo
D1	**26.4**	0.08	26.6	26.3	**19.8**	0.02	19.8	19.7
D2	**26.4**	0.08	26.6	26.2	**19.5**	0.05	19.6	19.3
D3	**26.5**	0.06	26.6	26.4	**19.5**	0.03	19.6	19.5
D4	**26.4**	0.27	27.0	26.0	**19.8**	0.13	20.1	19.6
D5	**26.0**	0.08	26.3	25.8	**19.6**	0.03	19.7	19.5
Ref 19,5	**26.2**	0.04	26.4	26.1	**19.4**	0.10	19.6	19.2
Ref 19,8	**26.3**	0.03	26.4	26.2	**19.7**	0.06	19.9	19.6

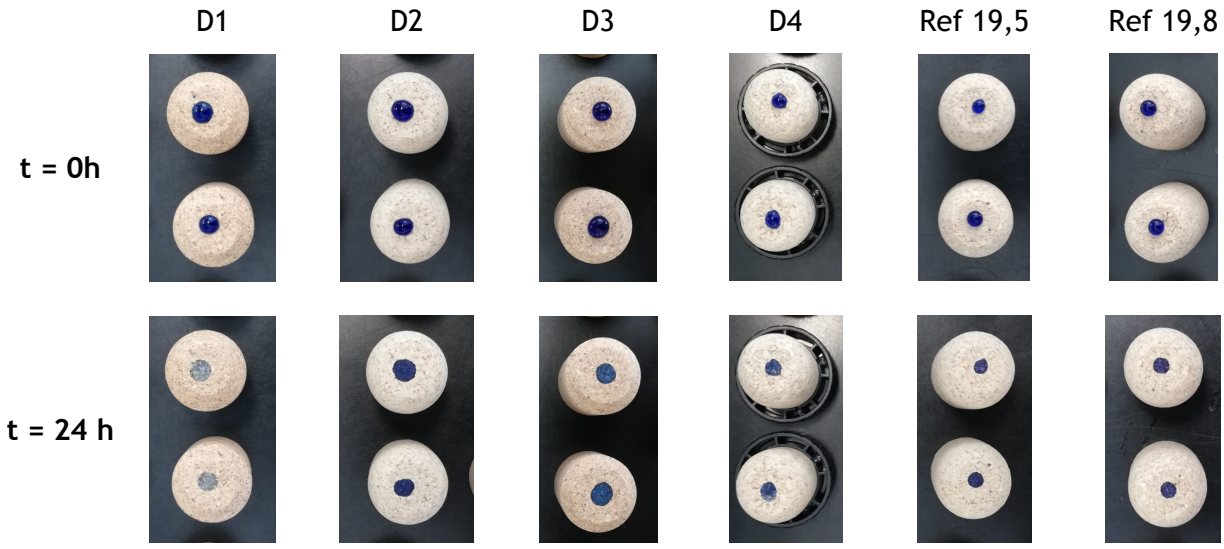
Tabela B2 – Valores de ovalidade registados pelo MedCork.

	Ovalidade / mm			
	Médio	Desvio padrão	Máximo	Mínimo
D1	0,03	0,02	0,08	0,00
D2	0,04	0,03	0,14	0,00
D3	0,03	0,02	0,09	0,00
D4	0,07	0,04	0,13	0,00
D5	0,03	0,02	0,11	0,00
Ref 19,5	0,06	0,05	0,22	0,00
Ref 19,8	0,05	0,04	0,16	0,00

Tabela B3 - Valores de massa volúmica aparente e humidade registados pelo MedCork.

	Massa volúmica aparente / kg · m^{-3}				Humidade / %			
	Médio	Desvio	Máximo	Mínimo	Médio	Desvio	Máximo	Mínimo
C1	**314.8**	14.0	337.0	275.5	**3.5**	0.1	3.7	3.4
C2	**313.4**	13.8	360.8	286.3	**3.5**	0.1	3.7	3.2
C3	**299.7**	14.3	332.0	282.2	**3.5**	0.1	3.7	3.2
C4	**319.5**	14.4	350.8	283.9	**3.5**	0.2	3.6	2.0
C5	**294.9**	9.5	315.1	277.2	**4.4**	0.1	4.6	4.2
Ref. 1	**300.8**	13.3	335.3	277.0	**4.3**	0.2	4.9	3.8
Ref. 2	**303.3**	14.1	366.8	280.7	**3.8**	0.2	4.9	3.8

Figura B1 - Ensaio de molhabilidade.



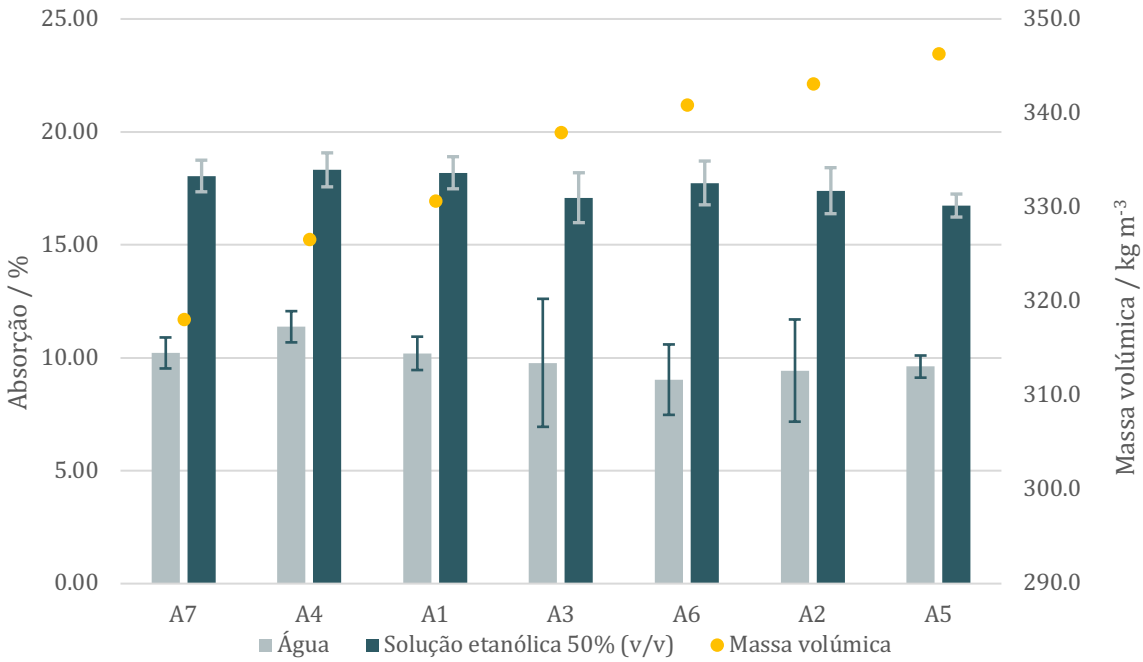


Figura B2 - Testes de absorção realizados em lotes derrogados devido aos elevados.

Pela análise da figura B2, verifica-se que não há uma tendência linear entre os valores de massa volúmica e a absorção pelo que para a gama de valores de massa volúmica aparente estudada, a absorção não parece depender diretamente desta.

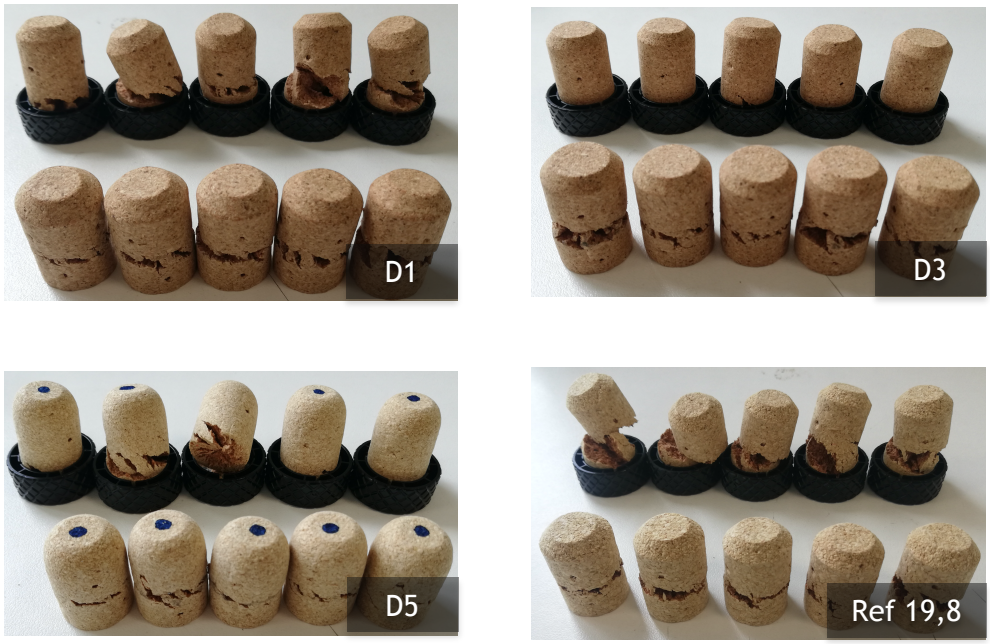
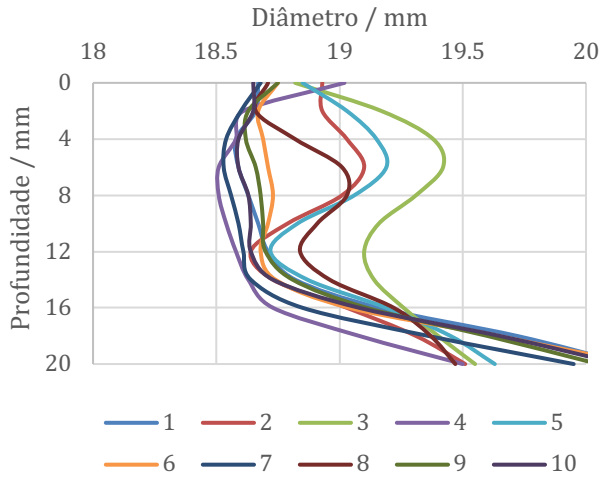
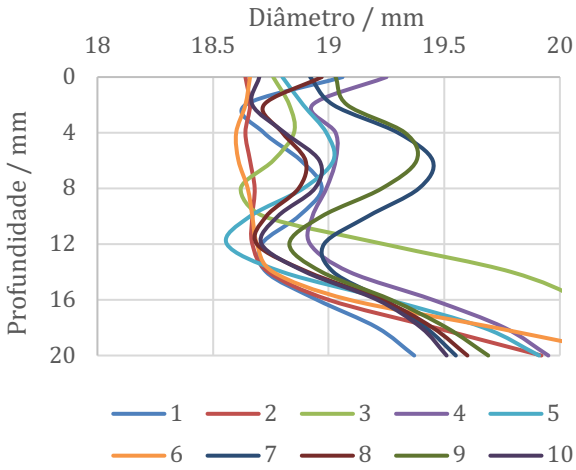
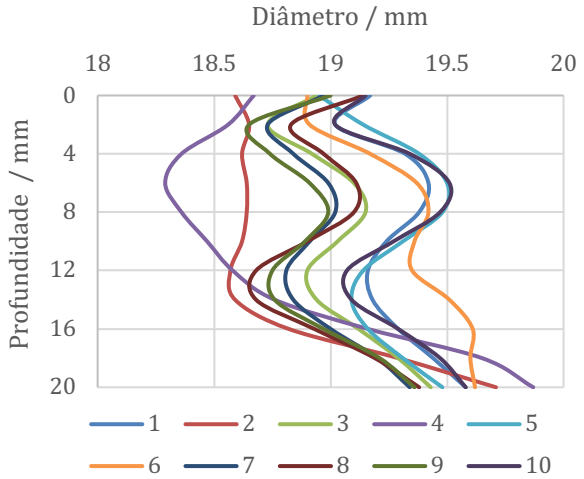
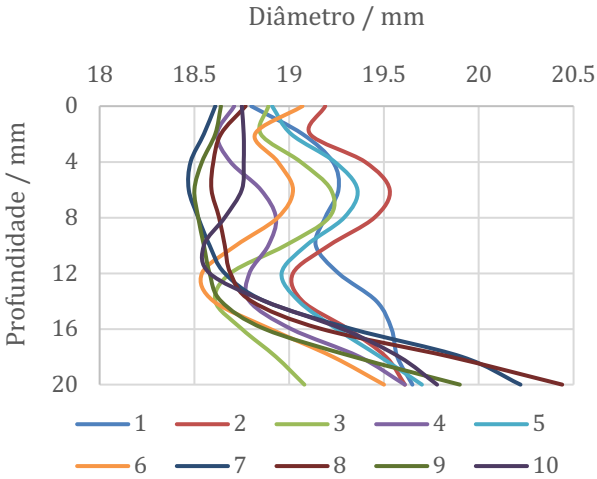


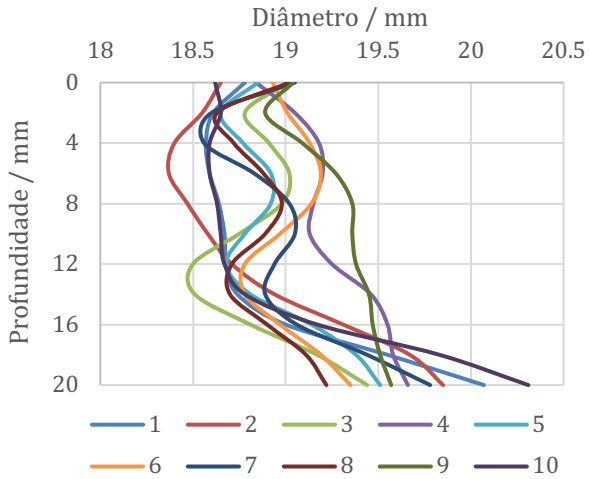
Figura B3 - Rolhas após ensaios de rutura à torção.

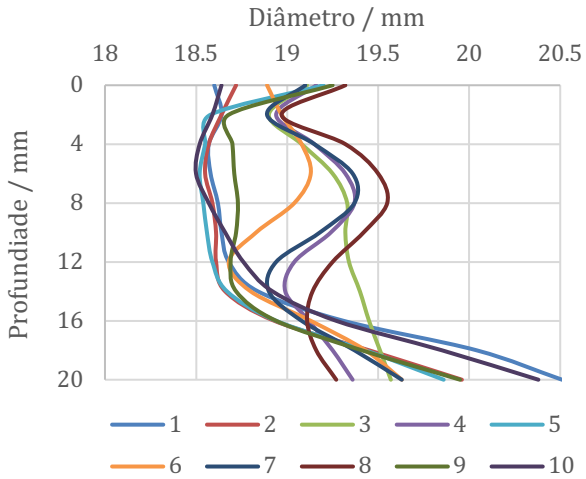

Diâmetro / mm
18
18.5
19
19.5
20
Profundidade / mm
0
4
8
12
16
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10


Diâmetro / mm
18
18.5
19
19.5
20
Profundidade / mm
0
4
8
12
16
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10


Diâmetro / mm
18
18.5
19
19.5
20
Profundidade / mm
0
4
8
12
16
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10


Diâmetro / mm
18
18.5
19
19.5
20
20.5
Profundidade / mm
0
4
8
12
16
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10


Diâmetro / mm
18
18.5
19
19.5
20
20.5
Profundidade / mm
0
4
8
12
16
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10


Diâmetro / mm
18
18.5
19
19.5
20
20.5
Profundiade / mm
0
4
8
12
16
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

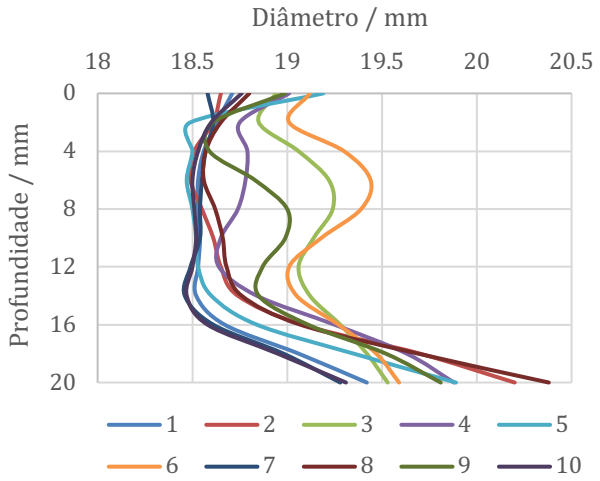


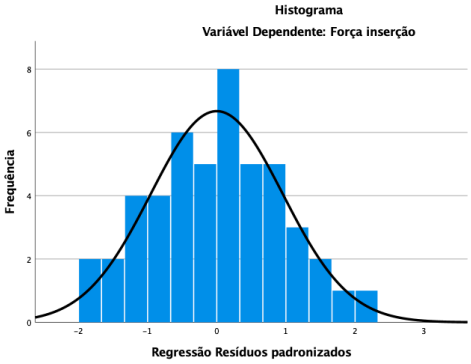
Figura B4 - Preconização dos gargalos usados na preconização para D1, D2, D3, D4, D5, Ref 19,5 e Ref 19,8, respetivamente .

Resumo do modelo[b]

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa	Estatísticas de mudança					Durbin-Watson
					Mudança de R quadrado	Mudança F	df1	df2	Sig. Mudança F	
1	.949[a]	.901	.892	1.7705	.901	97.806	4	43	<001	1.858

a. Preditores: (Constante), Área compressão inicial, D5, D2, D3

b. Variável Dependente: Força inserção



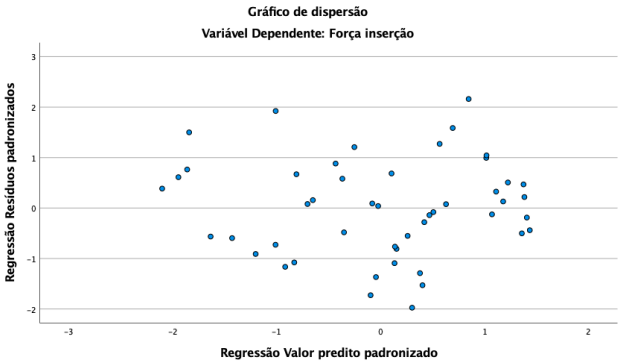


Figura B5 - Resumo do modelo e gráficos dos resíduos para a força de inserção.

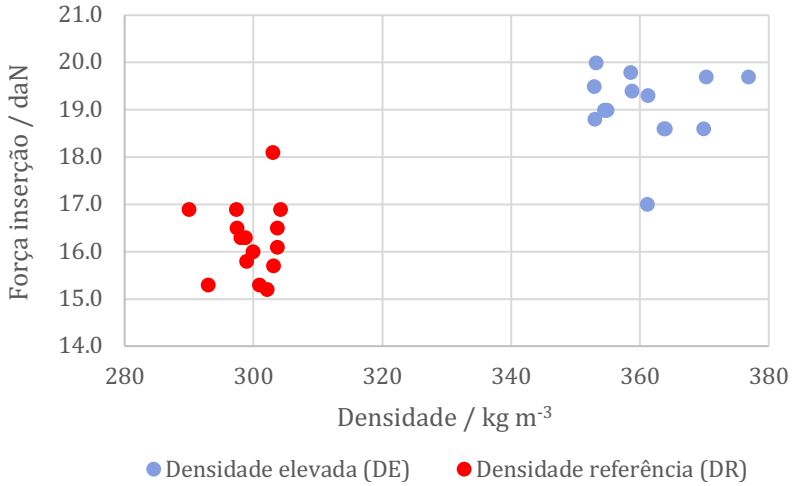


Figura B6 - Teste de força de inserção para uma referência de calibre 19,5, efetuados na mesma garrafa.

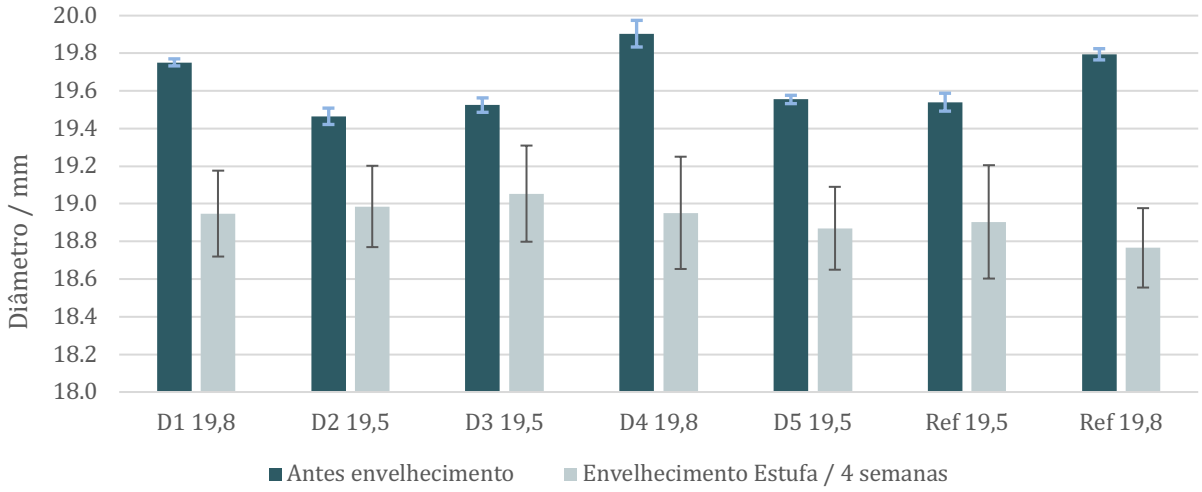


Figura B7 - Diâmetro das rolhas antes e após envelhecimento.

Resumo do modelo[b]

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa	Estatísticas de mudança					Durbin–Watson
					Mudança de R quadrado	Mudança F	df1	df2	Sig. Mudança F	
1	.959[a]	.920	.910	.465089725	.920	98.131	7	60	<001	2.429

a. Preditores: (Constante), Ref_19.8, D4, D3, D5, D1, D2, Área compressão inicial

b. Variável Dependente: Retração

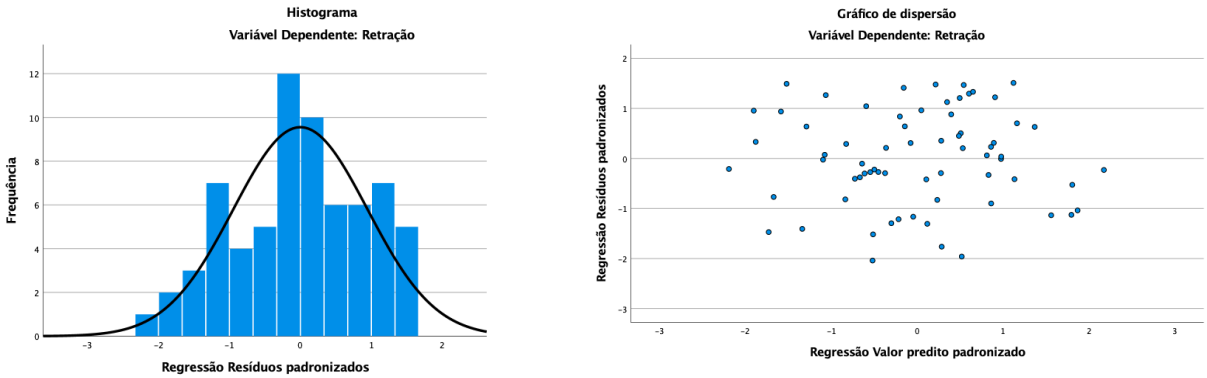


Figura B8 - Resumo do modelo e gráficos dos resíduos para retração.

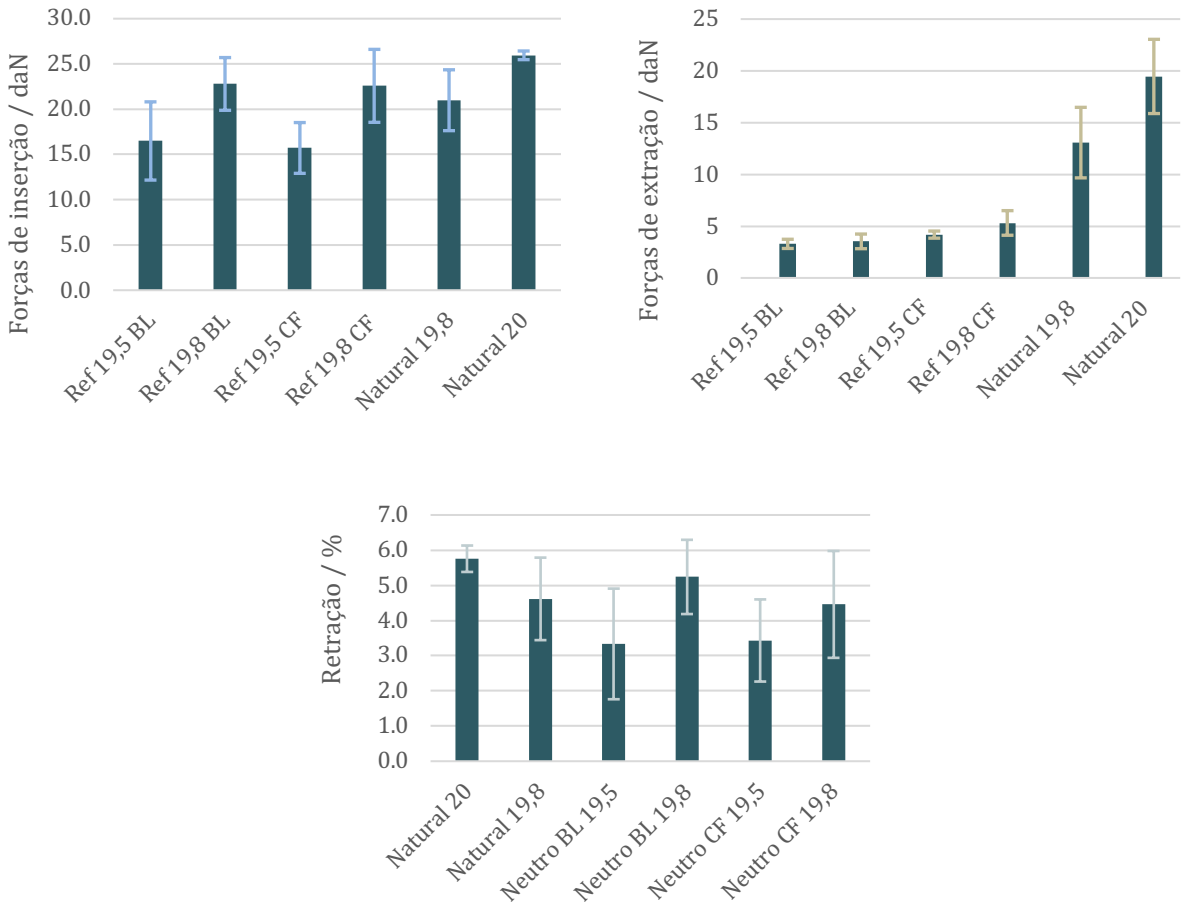


Figura B9 - Resultados da força de inserção e envelhecimento para rolhas naturais.

Anexo C – Rolhas BIO

Tabela C1 – Valores de análise dimensional obtida pelo MedCork.

	Comprimento / mm				Diâmetro / mm			
	Médio	**Desvio**	**Máximo**	**Mínimo**	**Médio**	**Desvio**	**Máximo**	**Mínimo**
BIO 8 19,5	**26,8**	0,04	26,8	26,7	**19,5**	0,03	19,5	19,4
BIO 12 19,5	**26,8**	0,05	26,8	26,7	**19,5**	0,04	19,5	19,4
Ref 19,5	**26,8**	0,04	26,9	26,7	**19,5**	0,03	19,6	19,4
BIO 8 19,8	**26,8**	0,03	26,8	26,7	**19,8**	0,02	19,8	19,7
BIO 12 19,8	**26,8**	0,03	26,9	26,7	**19,9**	0,03	19,9	19,8
Ref 19,8	**26,8**	0,04	26,9	26,7	**19,8**	0,03	19,9	19,7

Tabela B3 – Valores de massa volúmica aparente e humidade registados pelo MedCork.

	Massa volúmica aparente / kg · m^{-3}				Humidade / %			
	Médio	**Desvio**	**Máximo**	**Mínimo**	**Médio**	**Desvio**	**Máximo**	**Mínimo**
BIO 8 19,5	**293,8**	5,6	306,6	282,1	**3,7**	0,1	3,9	3,6
BIO 12 19,5	**305,4**	5,2	315,7	297,3	**3,8**	0,1	4,2	3,7
Ref 19,5	**300,6**	6,6	315,4	286,1	**4,7**	0,2	5,2	4,4
BIO 8 19,8	**295,7**	5,8	310,4	286,9	**3,6**	0,1	3,7	3,4
BIO 12 19,8	**306,5**	5,9	322,3	290,5	**3,6**	0,2	3,8	2,0
Ref 19,8	**303,3**	14,1	366,8	280,7	**3,8**	0,5	4,3	2,0

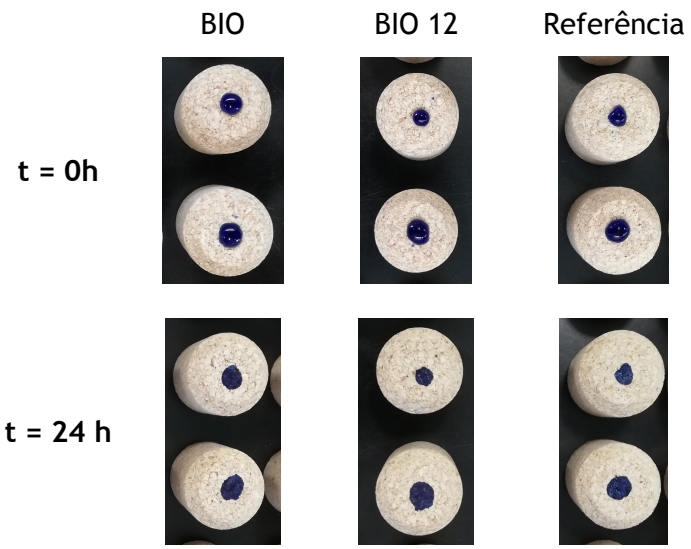


Figura C1 – Ensaio de molhabilidade.

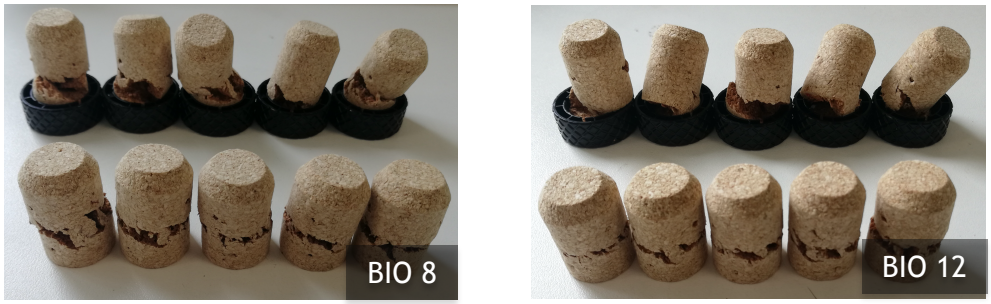


Figura C2 – Rolhas após ensaios de rutura à torção.

Resumo do modelo[b]

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa	Estatísticas de mudança					Durbin-Watson
					Mudança de R quadrado	Mudança F	df1	df2	Sig. Mudança F	
1	.907[a]	.823	.811	1.6018	.823	71.211	3	46	<001	.924

a. Preditores: (Constante), BIO 12, Área compressão inicial, BIO 8

b. Variável Dependente: Força inserção

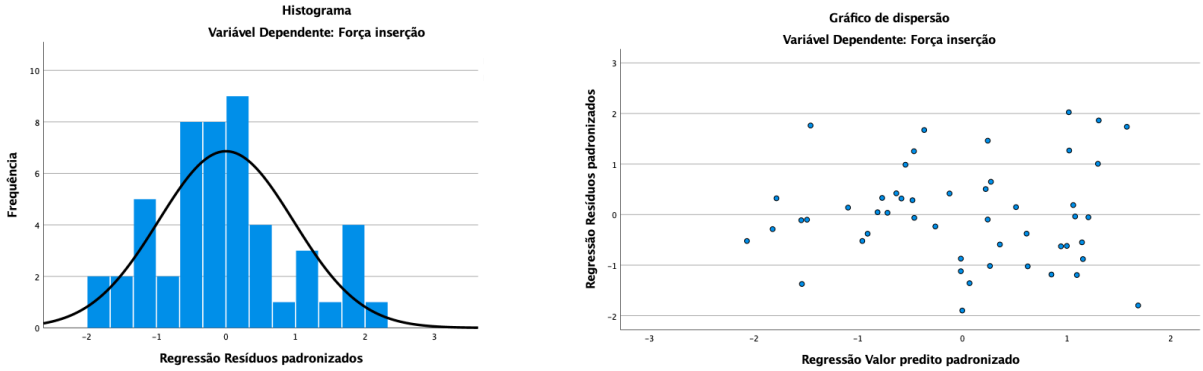


Figura C3 - Resumo do modelo e gráficos dos resíduos para a força de inserção.

Resumo do modelo[b]

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa	Estatísticas de mudança					Durbin-Watson
					Mudança de R quadrado	Mudança F	df1	df2	Sig. Mudança F	
1	.963[a]	.927	.923	.441669534	.927	207.889	3	49	<001	2.196

a. Preditores: (Constante), Área compressão inicial, BIO 8, BIO 12

b. Variável Dependente: Retração

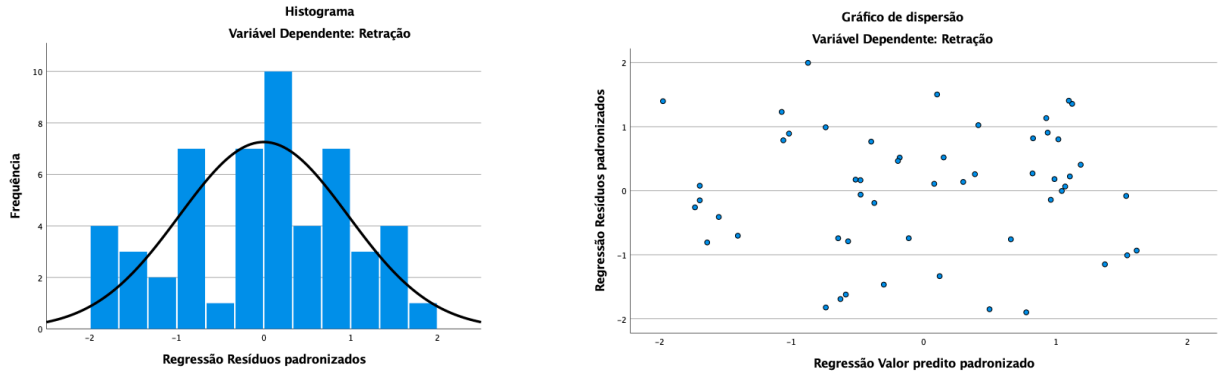


Figura C4 - Resumo do modelo e gráficos dos resíduos para a retração.