



M 2023

PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES VOLÁTEIS DA CORTIÇA POR DESSORÇÃO TÉRMICA

SOFIA BIZARRO RODRIGUES PINTO
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES VOLÁTEIS DA CORTIÇA POR DESSORÇÃO TÉRMICA

Dissertação de Mestrado

de

Sofia Bizarro Rodrigues Pinto

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim Cork, S.A. / Centro de Tratamento de Cortiça



Orientador na FEUP: Prof. Lúcia Maria da Silveira Santos

Coordenador na Amorim Cork: Eng. Alexandre Valente Mil-Homens



julho de 2023

Agradecimentos

Quero dedicar este espaço para agradecer a todos os que me apoiaram neste percurso tão bom.

Agradecer ao meu orientador da empresa Corticeira Amorim e ao diretor do departamento do CTC, o Engenheiro Alexandre Mil-Homens e o Engenheiro Carlos Costa, por toda a ajuda prestada e por todo o tempo disponibilizado. Gostaria também de agradecer ao Doutor Paulo Lopes por todo o apoio, orientação, disponibilidade e dedicação a este projeto. Adicionalmente, queria agradecer a toda a equipa que constitui o CTC, que me proporcionou uma experiência única, me integrou como nunca esperei e que irá ter sempre um lugar especial em mim. Gostaria de destacar o Wilson por todo o apoio que me deu, tanto a nível profissional, como pessoal. Quero também deixar um especial agradecimento à Rita, ao Gustavo, à Bea e à Sara pela amizade e por terem tornado estes 5 meses únicos.

À minha orientadora, a Professora Lúcia Santos, pela orientação, ajuda e aconselhamento que me proporcionou. Agradecer também a disponibilidade e o cuidado nos pequenos pormenores.

A todas as pessoas que me acompanharam ao longo destes 5 anos de faculdade e que cresceram comigo. Em especial, gostaria de agradecer ao *Onde Bamos* que tornou esta jornada única, cheia de risos e sorrisos e que estiveram sempre ao meu lado. Queria destacar o Kiko por toda a amizade, preocupação e apoio que me deu constantemente. Quero dedicar uma palavra especial às minhas amigas de longa data, as *Banzai*, que cresceram comigo e nunca saíram do meu lado. Agradecer por todos os momentos únicos e todas as histórias criadas. À Pipika por todo o apoio e memórias que vão estar sempre comigo. Aos meus queridos amigos de Erasmus.

Ao António, um enorme obrigada por todo o amor, brincadeiras, gargalhadas e apoio incondicional. Obrigada por me aturares, estares sempre ao meu lado, nos altos e nos baixos, por me motivares sempre a ser melhor e por tudo o que fazes por mim. Sem o teu apoio, tudo teria sido mais difícil. E um obrigado especial à família dele por todo o apoio.

Por último e mais importante, gostaria de agradecer especialmente à minha família por acreditarem em mim e estarem sempre ao meu lado. Obrigada por tudo o que me proporcionaram, por todo o apoio, preocupação e amor. Foram vocês que tornaram isto tudo possível. Obrigada!

A Professora Lúcia Santos, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

Durante a década de 90, o setor da cortiça enfrentou um período desafiante com a descoberta do 2,4,6-tricloroanisol (TCA) como um contaminante responsável pela alteração da qualidade dos produtos de cortiça. A presente dissertação, realizada em parceria com a empresa Amorim Cork, teve como principal objetivo otimizar o processo *Naturity*[®], que consiste na extração de contaminantes voláteis das rolhas de cortiça natural, incluindo o TCA, através da dessorção térmica.

Foram conduzidos quatro testes distintos nos quais se combinaram três variáveis: temperatura, pressão e tempo. No primeiro teste, através da implementação de modificações no software, reduziu-se em 40 minutos o tempo necessário para as rolhas atingirem a temperatura de trabalho e obteve-se uma taxa de remoção de TCA de $55 \pm 8\%$. Adicionalmente, analisou-se a influência da posição dos sacos dentro do tambor na remoção de TCA. No segundo teste, em que se alterou a temperatura de pré-aquecimento, observou-se um padrão consistente, no qual este aumento e a presença de baixa humidade nas rolhas contribuíram para a redução do tempo necessário para atingir a temperatura de trabalho. A taxa média de remoção de TCA foi de $69 \pm 8\%$. Contudo, os ensaios de torção não cumpriram os critérios estabelecidos. No terceiro teste, compararam-se os resultados obtidos com os do primeiro teste, a fim de analisar o impacto do aumento do número de rolhas tratadas. Obteve-se uma taxa média de remoção de TCA de $62 \pm 8\%$. No quarto teste, que consistiu num tratamento iniciado com vácuo de imediato, verificaram-se diferentes taxas de remoção para diferentes níveis de humidade. Metade das amostras apresentava cerca de 5% de humidade, enquanto a outra metade tinha uma humidade superior a 10%. Os resultados demonstraram taxas de remoção mais altas para as rolhas com um nível de humidade mais elevado.

Com base nos resultados, concluiu-se que as modificações implementadas no software tiveram um impacto positivo na cinética de temperatura das rolhas. Constatou-se ainda a ausência de uma relação direta entre a humidade prévia das rolhas e a taxa de remoção de TCA. No entanto, verificou-se que uma maior humidade antes do tratamento resulta num tempo prolongado para que as rolhas atinjam a temperatura de tratamento. Adicionalmente, concluiu-se que a posição das rolhas na câmara durante o tratamento não afeta a taxa de remoção de TCA. No segundo teste, verificou-se que o aumento de temperatura de pré-aquecimento não influenciou a extração de TCA, embora tenha alterado as propriedades físico-mecânicas das rolhas. No terceiro teste, observou-se que um aumento no número de rolhas por ciclo não diminuiu a taxa de remoção de TCA, permitindo aumentar a produção diária de rolhas no CTC. No quarto teste, concluiu-se que a combinação do vácuo imediato com a presença de uma elevada humidade nas rolhas resultou num aumento significativo na remoção de TCA.

Palavras-chave: Cortiça, Sistema de Redução por Vácuo (VSR), 2,4,6-tricloroanisol (TCA), Temperatura, Vácuo, Tempo.

Abstract

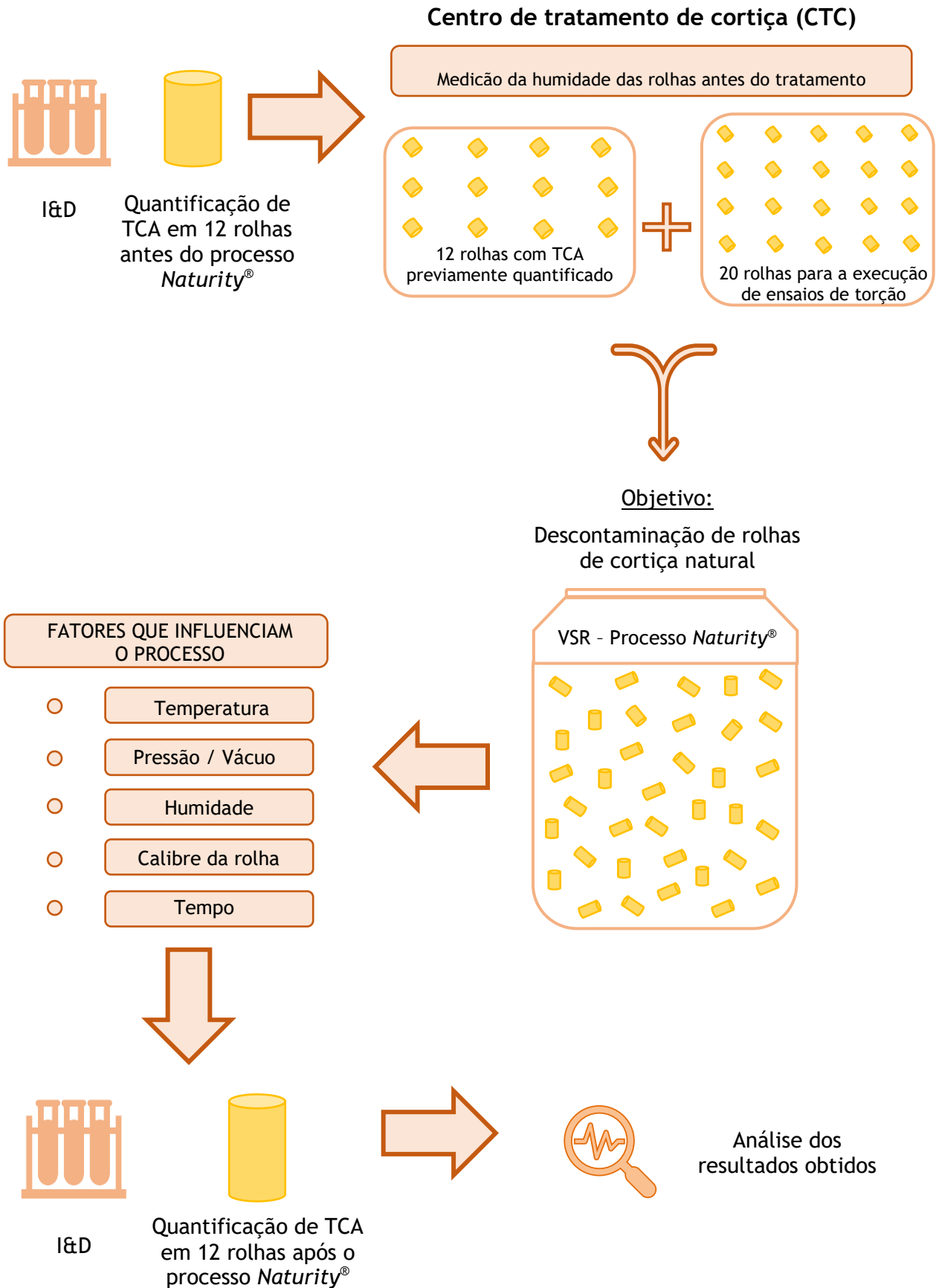
During the 1990s, the cork industry faced a challenging period with the discovery of 2,4,6-trichloroanisole (TCA) as a contaminant responsible for altering the quality of cork products. The present dissertation, conducted in partnership with Amorim Cork company, aimed to optimize the *Naturity*[®] process, which involves the extraction, through thermal desorption, of volatile contaminants from natural cork stoppers, including TCA.

Four different tests were conducted, combining three variables: temperature, pressure, and time. In the first test, the implementation of software modifications reduced the time required for the corks to reach the working temperature by 40 minutes, with a TCA removal rate of $55 \pm 8\%$. Additionally, the influence of the bag's position inside the drum on TCA removal was analyzed. In the second test, where the preheating temperature was changed, a consistent pattern was observed, in which this increase and the presence of low humidity in the corks contributed to the reduction of the time required to reach the working temperature. The average TCA removal rate was $69 \pm 8\%$. However, the torsion tests did not meet the established criteria. In the third test, the results were compared to those of the first test to analyze the impact of increasing the number of treated corks. The average TCA removal rate was $62 \pm 8\%$. In the fourth test, which involved a treatment initiated with immediate vacuum, different removal rates were observed for different humidity levels. Half of the samples had approximately 5% humidity, while the other half had humidity levels above 10%. The results demonstrated higher removal rates for the corks with higher humidity levels.

Based on the results, it was concluded that the implemented software modifications had a positive impact on the temperature kinetics of the corks. Furthermore, there was no direct relationship between the corks' initial humidity and the TCA removal rate. However, it was observed that the higher humidity before treatment resulted in a prolonged time for the corks to reach the treatment temperature. Additionally, it was concluded that the position of the corks in the chamber during treatment did not affect the TCA removal rate. In the second test, it was concluded that the increase in preheating temperature did not influence TCA extraction, although it altered the physical-mechanical properties of the cork. In the third test, it was observed that an increase in the number of corks per cycle did not decrease the TCA removal rate, allowing for an increase in daily cork production at the CTC. In the fourth test, it was concluded that the combination of immediate vacuum and high humidity in the corks result in a significant increase in the TCA removal rate.

Keywords: *Cork, Vacuum Reduction System (VSR), 2,4,6-trichloroanisole (TCA), Temperature, Vacuum, Time.*

Resumo Gráfico



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.

Sofia Pinto

(Porto, 3 de julho de 2023)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Cortiça	3
1.4	Estrutura e Composição Química	5
1.5	Contaminantes do Vinho.....	7
1.6	Contributos da Autora para o Trabalho	11
1.7	Organização da Dissertação	11
2	Contexto e Estado da Arte	13
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Materiais e Equipamentos	17
3.1.1	Rolhas de cortiça natural	17
3.1.2	Higrómetro <i>Aqua-Boy</i>	17
3.1.3	Torsiómetro.....	18
3.2	Reagentes	18
3.2.1	Etanol 12%	18
3.2.2	2,3,6 - Tricloroanisol	18
3.3	Métodos	19
3.3.1	Processo	19
3.3.2	Planeamento.....	21
3.3.3	Quantificação de TCA	23
4	Resultados e Discussão.....	25
4.1	Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor	25
4.2	Efeito da temperatura no aquecimento das rolhas e na remoção de TCA	29
4.3	Efeito do número de rolhas, tanto na cinética de aquecimento, como na extração de TCA das mesmas.....	33
4.4	Efeito do tempo de vácuo na extração de TCA e na cinética de aquecimento da câmara	35

5	Conclusões	41
6	Avaliação do Trabalho Realizado	43
6.1	Objetivos Realizados	43
6.2	Apreciação Final	43
7	Referências	45
	Imagens complementares do processo <i>Naturity</i> [®]	A-1
	Microextração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa com detetor de captura eletrónica	A-1
	Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor	B-5
	Efeito do número de rolhas, tanto na cinética de aquecimento, como na extração de TCA das mesmas	B-5
	Efeito do tempo de vácuo na extração de TCA e na cinética de aquecimento da câmara.	B-6

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Organograma da Corticeira Amorim.</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2 - Aspeto físico da casca do sobreiro após o primeiro, segundo e terceiro descortiçamento, respetivamente.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3 - Área mundial de montado.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4 - Representação em detalhe dos principais componentes da estrutura das paredes celulares da cortiça: a) corte radial: “l” largura da base do prisma; “d” espessura da parede celular; b) corte tangencial/axial: “h” altura do prisma.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 5 - Esquema reacional da possível formação do TCP e, conseqüentemente, do TCA.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 6 - Reações de descloração do PCP e formação de cloroanisóis.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7 - Rolhas de cortiça natural de calibre 45x24 mm.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 8 - Higrómetro Aqua-Boy.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 9 - Torsiómetro.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 10 - Estrutura química de 2,3,6-TCA.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 11 - Representação esquemática de um ciclo do processo Naturity®.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 12 - Testes executados ao longo do projeto.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 13 - Etapas correspondentes à preparação da amostra para posterior análise por SPME-GC-ECD.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 14 - Evolução da cinética de temperatura da câmara de um ciclo de referência e outro sem a implementação das modificações do software.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 15 - Evolução da cinética de temperatura das rolhas de um ciclo de referência e outro sem a implementação das modificações do software.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 16 - Evolução da cinética de temperatura das rolhas nos ciclos de referência.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 17 - Evolução das cinéticas de temperatura da câmara em ciclos com diferentes temperaturas de pré-aquecimento.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 18 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas em ciclos com diferentes temperaturas de pré-aquecimento.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 19 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas nos diferentes ciclos efetuados.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 20 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas para os ciclos efetuados no primeiro teste e no terceiro teste.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 21 - Comparação da produção média diária de rolhas de cortiça natural no CTC com a possível produção no caso do aumento do número de rolhas por ciclo.</i>	<i>35</i>

<i>Figura 22 - Evolução da pressão da bomba para o primeiro e quarto teste.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 23 - Evolução da pressão da câmara para o primeiro e quarto teste.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 24 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas dos ciclos executados com vácuo de imediato.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 25 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas para os ciclos efetuados no primeiro teste e no quarto teste.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 26 - Representação gráfica dos resultados obtidos na taxa de remoção de TCA, para dois níveis diferentes de humidade.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 27 - Imagens do equipamento do processo Naturity®.</i>	<i>A-1</i>
<i>Figura 28 - Representação esquemática do método de cromatografia gasosa por captura eletrónica com microextração em fase sólida. A - Microextração em fase sólida. B - Cromatografia gasosa por captura eletrónica.</i>	<i>A-3</i>
<i>Figura 29 - Programa de temperatura no cromatógrafo ao longo do tempo.</i>	<i>A-4</i>
<i>Figura 30 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas em cada ciclo de referência e nos ciclos sem a implementação das modificações do software.</i>	<i>B-4</i>
<i>Figura 31 - Evolução das cinéticas de temperatura da câmara em cada ciclo de referência e nos ciclos sem a implementação das modificações do software.</i>	<i>B-5</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Portefólio de produtos correspondentes à unidade de negócio das rolhas [6].</i>	3
<i>Tabela 2 - Síntese da composição química da cortiça, as suas respetivas percentagens e funções.</i>	7
<i>Tabela 3 - Estrutura química e limiares de perceção sensorial de alguns dos principais compostos responsáveis pela contaminação do vinho [21].</i>	8
<i>Tabela 4 - Exemplos de tecnologias desenvolvidas até à atualidade.</i>	13
<i>Tabela 5 - Informações relativas aos ciclos analisados com a implementação das modificações do software e respetivos resultados.</i>	27
<i>Tabela 6 - Informações relativas aos ciclos analisados com a alteração da temperatura de pré-aquecimento e respetivos resultados.</i>	31
<i>Tabela 7 - Critérios de aprovação das rolhas relativamente ao torque e ao ângulo, de forma a assegurar as propriedades físico-mecânicas das rolhas.</i>	32
<i>Tabela 8 - Resultados obtidos após a realização dos ensaios de torção.</i>	32
<i>Tabela 9 - Informações relativas aos ciclos analisados com um aumento do número de rolhas tratadas por ciclo e respetivos resultados.</i>	34
<i>Tabela 10 - Informações relativas aos ciclos analisados e respetivos resultados.</i>	38
<i>Tabela 11 - Condições necessárias para a análise por SPME-GC-ECD.</i>	A-3
<i>Tabela 12 - Resultados obtidos após a realização dos ensaios de torção para os ciclos de referência.</i>	B-5
<i>Tabela 13 - Resultados obtidos após a execução dos ensaios de torção para ciclos efetuados com 26 000 rolhas.</i>	B-5
<i>Tabela 14 - Resultados obtidos após a realização dos ensaios de torção para ciclos sem a etapa de pré-aquecimento.</i>	B-6

Notação e Glossário

C	Concentração	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
P	Pressão	Pa
T	Temperatura	K
τ	Torque	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
Q	Taxa de fluxo	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$

Letras gregas

σ	Desvio padrão
τ	Torque

Lista de Siglas

CTC	Centro de Tratamento de Cortiça
DELFIN	Direct Environmental Load Focused Inactivation
DEQ	Departamento de Engenharia Química
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
GC-ECD	Gas Chromatography-Electron Capture Detection (Cromatografia gasosa com detetor de captura de eletrões)
I&D	Investigação & Desenvolvimento
LNETI	Laboratório Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
MIEQ	Mestrado Integrado em Engenharia Química
NDtech	Non-Detectable technology
PCA	Pentacloroanisol
PDMS	Polidimetilsiloxano
ROSA	Rate of Optimal Steam Application
rpm	Rotações por minuto
SLFA	State Education and Research Center
SPME	Solid Phase Microextraction (Microextração em fase sólida)
SPME-GC-ECD	Solid Phase Microextraction coupled to Gas Chromatography with Electron Capture Detection (Microextração em fase sólida por cromatografia gasosa com detetor de captura de eletrões)
TBA	Tribromoanisol
TCA	Tricloroanisol
TeCA	2,3,4,6-Tetracloroanisol
VSR	Vacuum System Reduction (Sistema de redução por vácuo)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A presente dissertação foi elaborada no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química (MIEQ), no ramo de Processo e Produto, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

O projeto foi desenvolvido nas instalações da empresa Amorim Cork, mais especificamente, no setor de Centro de Tratamento de Cortiça (doravante CTC), cuja sede se localiza em Santa Maria das Lamas.

Na década de 90, a empresa Amorim Cork deparou-se com um problema de extrema importância associado à presença de contaminantes nas rolhas de cortiça. Esta matéria-prima apresenta características únicas que permitem utilizá-la como vedante de garrafas de vinho, na qual promovem a preservação da qualidade e do sabor do vinho [1]. Contudo, a identificação de contaminantes nas rolhas de cortiça, causou um grande impacto neste setor e até pôs em causa a continuidade do mesmo [2].

O principal contaminante detetado foi o 2,4,6-tricloroanisol (doravante também designado por TCA), na qual a sua presença nas rolhas de cortiça causa uma alteração do odor do vinho e no próprio sabor [3],[4]. Desta forma, a empresa Amorim Cork, e outras do mesmo setor, sofreram grandes perdas financeiras e reputacionais. Este cenário exigiu a necessidade de encontrar soluções face a este problema, o que levou a um grande investimento focado na Investigação e Desenvolvimento de tecnologias capazes de assegurar a qualidade das rolhas [2].

A Amorim Cork conseguiu superar esta problemática através da implementação de tecnologias inovadoras capazes de eliminar ou detetar os contaminantes que provocam as alterações no vinho. Um marco significativo foi o desenvolvimento do processo *Naturity*[®], lançado como um protótipo em 2019, sendo considerado um processo revolucionário, responsável pela descontaminação das rolhas de cortiça natural e pela garantia da qualidade das mesmas [5].

O problema apresentado pela empresa consistiu na otimização das condições de tratamento deste processo. O principal objetivo foi melhorar os produtos e processos, diminuindo o desperdício e aumentando a qualidade, seguindo sempre a ideologia de melhoria contínua. Desta forma, o pretendido foi avaliar as condições de tratamento, nomeadamente de temperatura e pressão, de forma a maximizar o desempenho do processo de eliminação de contaminantes nas rolhas de cortiça natural. Este projeto centra-se na eliminação do contaminante 2,4,6-tricloroanisol, na medida em que este é uma das principais causas de contaminação das rolhas de cortiça no vinho engarrafado.

1.2 Apresentação da Empresa

A Amorim Cork é uma empresa do grupo da Corticeira Amorim, sendo esta uma multinacional de origem portuguesa e, seguindo uma visão global, destaca-se por ser o maior grupo responsável pela produção e transformação de cortiça. Esta empresa iniciou-se numa pequena fábrica em 1870, instaurada por António Alves Amorim e, até aos dias de hoje, teve a capacidade de alargar a sua rede de distribuição a um nível mundial, mais especificamente, nos cinco continentes e em mais de 100 países. Sendo esta uma empresa de confiança garantida pela sua tecnologia, consistência na qualidade e constante inovação e sustentabilidade, a Amorim tem uma produção anual de 5,5 mil milhões de rolhas [6].

A cortiça é um material com propriedades únicas e, com a ajuda dos recentes avanços em Investigação & Desenvolvimento (I&D), permitiu à Corticeira Amorim ampliar o seu portefólio com produtos de alta qualidade. Esta matéria-prima pode ser empregue nas mais diversas aplicações industriais, tais como: vinhos, efervescentes e espirituosos; construção e infraestruturas; arquitetura e design; mobilidade; energia; aeroespacial e desporto [1],[6].

A Corticeira Amorim está dividida em 3 grandes áreas (*Amorim Natural Cork*, *Amorim Cork Composites* e *Amorim Cork Research*) onde se incluem cinco unidades de negócio, sendo estas mais concretamente, as matérias-primas, rolhas, revestimentos, aglomerados compósitos e isolamentos. Esta informação encontra-se representada no organograma da Figura 1 [6].



Figura 1 - Organograma da Corticeira Amorim.

Amorim Cork é o setor destinado à produção de rolhas de cortiça, sendo constituída por 10 Unidades Industriais. Este projeto foi desenvolvido na Unidade Industrial de Lamas, da empresa Amorim Cork, S.G.P.S., S.A.

Na Tabela 1, seguida apresentada, é possível observar os diversos tipos de rolhas produzidas.

Tabela 1 - Portefólio de produtos correspondentes à unidade de negócio das rolhas [6].

Produto a Vedar	Tipo de Rolha	Breve Descrição
Vinhos	Rolha de Cortiça Natural	Rolhas com potencial de envelhecimento.
	Acquamark®	Rolhas cujo revestimento é sintetizado por ação de uma solução de base aquosa. Estas têm uma elevada capacidade de vedação e preservação de vinhos superiores.
	Helix®	Rolhas com um design ergonómico que facilitam a abertura da garrafa, pelo que não necessita de saca-rolhas. Não alteram o sabor do vinho.
	Twin top®	Rolhas com um disco de cortiça natural em cada um dos topos e um corpo aglomerado. Rolhas sem potencial de envelhecimento e com potencial para vinhos frutados.
	Twin Top Evo®	Rolhas técnicas com corpo de cortiça micro granulada e discos de cortiça de elevada qualidade em cada um dos topos.
	Qork®	Rolhas que integram a tecnologia Xpür®. Estas são constituídas por grânulos de cortiça natural envolvidos por um bioligante.
	Xpür®	Rolhas de cortiça micro granuladas mais sustentáveis a nível global.
	Neutrocork®	Rolhas com uma elevada estabilidade estrutural. Estas são constituídas por micro grânulos de cortiça uniforme, compactadas em moldes individuais e são ideais para vinhos de consumo rápido.
	Advantec®	São rolhas técnicas revestidas para vinhos de grande rotação.
	Advantec colours®	Versão colorida da Advantec® que capta a atenção do consumidor.
	Rolha Aglomerada	Rolhas que resultam num corpo aglomerado de cortiça. Deve ser utilizada em vinhos de consumo rápido e apresenta preços competitivos.
	NDtech®	Rolhas de cortiça natural com performance de TCA não-detetável.
Vinhos Efervescentes	Rolha dois discos para vinhos efervescentes	Rolhas compostas por dois discos de cortiça natural no topo que contacta com o vinho e um corpo de granulado. Apresentam um comportamento mecânico de excelência.
	Neutrocork®	Rolhas com uma elevada estabilidade estrutural. Estas são constituídas por micro grânulos de cortiça uniforme, compactadas em moldes individuais e são ideais para vinhos de consumo rápido.
	NDtech Sparkling®	Rolhas com performance de TCA não-detetável para vinhos efervescentes. Equipamentos adaptados aos diâmetros mais comuns deste tipo de vinhos quando comparado com o NDtech® original.
Bebidas Espirituosas	Top Series®	Rolhas capsuladas de luxo que combinam um design diferenciador com o comportamento técnico e ambiental da cortiça

1.3 Cortiça

A cortiça é a casca do tronco do sobreiro que apresenta propriedades interessantes, tais como ser 100 % biodegradável, reciclável e renovável, o que torna esta matéria-prima sustentável. Tal é também evidenciado pela sua capacidade de reter CO₂ e, desta forma, contrariar as alterações climáticas [1]. De um ponto de vista ambiental, existe ainda a reciclagem de rolhas

de cortiça que, por sua vez, se repercute num aumento do tempo em que o CO₂ se encontra retido. De acordo com estudos realizados, por tonelada de rolhas de cortiça, são retidas cerca de 1,07 toneladas de CO₂. Noutro tópico, e enquanto vedante, características como impermeabilidade a líquidos e gases, elasticidade, compressibilidade e resiliência tornam a cortiça um material único e de grande competição no mercado. Para além destas propriedades referidas, ainda apresenta um bom isolamento térmico e acústico, leveza, é hipoalergénica, confortável e suave ao toque [6],[7]. Todas estas características previamente mencionadas, fazem com que a cortiça seja um material extremamente polivalente, podendo ser empregue nas mais diversas aplicações industriais [8].

Relativamente à “fonte” da cortiça, o sobreiro tem a capacidade de se autorregenerar após cada descortiçamento, isto é, após a extração de cortiça a casca do tronco cresce novamente com uma textura mais suave [6]. Esta espécie é conhecida por viver, em média, 170 a 200 anos, sendo que apresenta um intervalo de 25 anos antes de poder ser descortificada. Assim, quando a cortiça é extraída pela primeira vez é denominada de cortiça virgem. Após este descortiçamento, a extração da cortiça é realizada de 9 em 9 anos, de forma a minimizar o impacto na árvore. Este processo é aconselhável ser realizado na fase mais ativa de crescimento e, portanto, nos meses de maio a agosto. O segundo descortiçamento é denominado de cortiça secundeira e, finalmente o terceiro descortiçamento, denominado de Amadia. Neste último, a cortiça já apresenta propriedades adequadas à produção de rolhas de cortiça natural. Em suma, só após 43 anos desde a plantação da árvore é que se obtém cortiça na qualidade necessária [9],[10]. Na Figura 2 [6] está apresentada a casca do sobreiro após o primeiro, segundo e terceiro descortiçamento, respetivamente.



Figura 2 - Aspeto físico da casca do sobreiro após o primeiro, segundo e terceiro descortiçamento, respetivamente.

Relativamente à área mundial de montado de sobreiros, é de realçar que Portugal detém 34%, sendo este o país que concentra uma maior área, na qual representa cerca de 736 mil hectares. Portugal é também o maior produtor e exportador neste setor, encarregue de cerca de 50% da produção de produtos de cortiça. É de realçar que a produção mundial desta matéria-prima é cerca de 200 mil toneladas por ano e cada tonelada de pranchas poderá, em média, produzir 66 700 rolhas [6],[7].

O sobreiro é uma espécie da região Mediterrânea Ocidental presente em Portugal, Espanha, na costa ocidental de Itália, Marrocos, Tunísia, sul de França, Argélia e ainda nas ilhas Sicília, Córsega e Sardenha. É importante destacar que mais de 50 % da área encontra-se localizada na Península Ibérica. Na Figura 3 encontram-se geograficamente as áreas de montado a nível global, juntamente com as suas percentagens e áreas em toneladas [6],[7],[11].

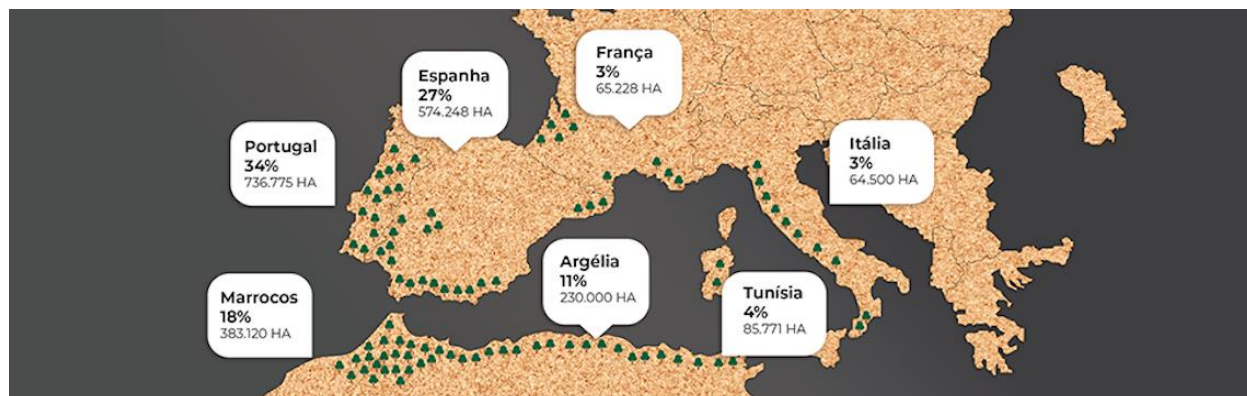


Figura 3 - Área mundial de montado.

1.4 Estrutura e Composição Química

O interior da cortiça, observado ao microscópio, é composto por células que assumem uma morfologia de prisma pentagonal ou hexagonal, muito semelhante à estrutura de uma colmeia [9]. Cada um destes prismas tem uma altura muito pequena, onde raramente ultrapassa os 50 micrómetros. Por cada centímetro cúbico de cortiça existe, em média, cerca de 40 milhões de células, que se encontram compactadas e sem espaços livres [6],[7]. Estas células ocupam apenas cerca de 10-15 % do volume total, pelo que o resto é composto por espaços vazios, responsáveis pelo bom isolamento e resiliência desta matéria-prima [8],[12].

A cortiça apresenta diversas qualidades que a tornam uma matéria-prima excecional, e tal é explicado pela sua composição química complexa que inclui vários componentes, tais como celulose, suberina, lenhina, taninos e água [1]. Estes componentes podem ser divididos em dois tipos: estruturais e não-estruturais. Quanto às componentes estruturais, que podem ser observadas na Figura 4 [13], estas são macromoléculas de natureza polimérica, insolúveis, que se encontram nas paredes celulares e definem as suas estruturas. As paredes celulares encontram-se divididas em cinco camadas: duas interiores suberificadas, uma média lenhificada e ainda duas de natureza celulósica [12],[14].

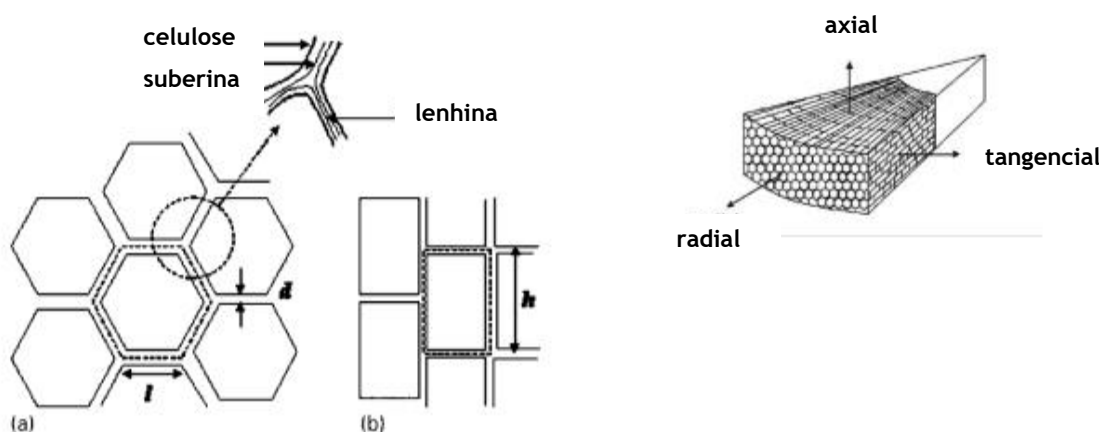


Figura 4 - Representação em detalhe dos principais componentes da estrutura das paredes celulares da cortiça: a) corte radial: “l” largura da base do prisma; “d” espessura da parede celular; b) corte tangencial/axial: “h” altura do prisma.

Estas macromoléculas são as principais responsáveis pelas propriedades físico-químicas da cortiça, o que implica que a remoção de um componente estrutural pode gerar alterações significativas nestas propriedades. Contudo, esta casuística só é alcançada a partir de ataques químicos ou mecânicos com intensidade suficiente para causar a sua despolimerização e solubilização. No caso da cortiça, os componentes estruturais são a suberina, lenhina e polissacarídeos, sendo este último essencialmente celulose. A suberina é o componente principal desta matéria-prima, composta por uma mistura de ácidos orgânicos que são responsáveis pela impermeabilidade a líquidos e gases. A lenhina é responsável por conferir rigidez, resistência mecânica e estrutura. Por último, a celulose confere resistência mecânica à célula da cortiça e contribui para a elasticidade da mesma. Relativamente aos compostos não-estruturais, estes classificam-se em extrativos e componentes inorgânicos. Quanto aos primeiros, estes podem ser retirados das células por extração com solventes de polaridade adequada e, portanto, são compostos solúveis. Estes são também componentes que apresentam uma massa molecular reduzida podendo ser divididos em dois grupos: ceras e compostos fenólicos. Um exemplo deste último são os taninos. Os componentes inorgânicos representam os resíduos após a combustão completa do material e, portanto, são designados de cinzas [14],[15]. Na Tabela 2 encontra-se apresentado um resumo do que foi previamente descrito, ou seja, uma síntese da composição química da cortiça, as suas respetivas percentagens e ainda a função de cada componente. É de realçar que os valores relativos às percentagens são valores aproximados que variam de acordo com a espécie de árvore de cortiça, do local onde esta se desenvolve e da idade da mesma [13],[16],[17].

Tabela 2 - Síntese da composição química da cortiça, as suas respetivas percentagens e funções.

Classe		Composto	Percentagem / %	Função
Componentes Estruturais		Suberina	40-50	Impermeável a líquidos e gases
		Lenhina	20-30	Confere rigidez, resistência mecânica e estrutura
		Polissacarídeos	20-30	Confere resistência mecânica e elasticidade à célula da cortiça
Componentes não-estruturais	Extrativos	Compostos fenólicos	2-8	Conferem à cortiça capacidade de absorção de choque e resistência a danos mecânicos
		Ceras		
	Componentes Inorgânicos	Cálcio	2-5	Resíduos após a combustão completa do material

Dadas as propriedades únicas deste material, a indústria vinícola opta por utilizar a cortiça como vedante das garrafas de vinho. Uma das propriedades que torna a cortiça amplamente utilizada neste mercado é a sua capacidade de selar hermeticamente a garrafa, possibilitando que o vinho possa envelhecer e desenvolver características essenciais, como o sabor e aroma [1]. Contudo, tendo em consideração o ponto de vista económico, de sustentabilidade e qualidade das rolhas de cortiça, bem como fatores naturais, como a presença de TCA no material, a indústria desenvolveu alternativas a este produto, com vista a contornar certas adversidades. Um exemplo do que foi mencionado são as rolhas de plástico e metal.

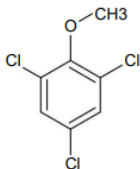
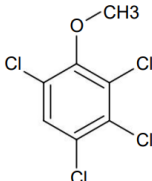
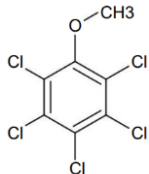
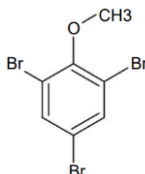
1.5 Contaminantes do Vinho

O vinho é uma combinação complexa de diversas substâncias que contribuem para o seu aroma característico. Tal, torna-o suscetível à deterioração do seu sabor aquando da presença de determinadas substâncias indesejáveis, como é o caso do TCA, cuja sua estrutura química encontra-se na Tabela 3. O TCA pode ser encontrado nas rolhas de cortiça usadas para vedar o vinho que, com o passar do tempo, pode migrar para o aroma e sabor do vinho, contaminando-o [17]-[19].

De um ponto de vista mais geral, o contacto com produtos ou atmosferas contaminadas com haloanisóis pode alterar negativamente a qualidade do vinho, levando à rejeição por parte dos consumidores e impactando o setor vinícola em termos económicos [20]. Estes compostos provocam defeitos sensoriais, como o aroma a mofo, que representam um dos maiores defeitos organoléticos do vinho [17], [21], [22]. Os haloanisóis são compostos voláteis, com um limite de perceção reduzido, variando entre 0,03-50,00 ng/L, tanto em água como em vinho, pelo que rapidamente são detetados pelo olfato e paladar. Os principais haloanisóis que causam desvios

sensoriais nos vinhos são os cloroanisóis e bromoanisóis, entre eles o 2,4,6-tricloroanisol (TCA), sendo o principal composto responsável pela contaminação das rolhas de cortiça. Destacam-se também o 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA), o pentacloroanisol (PCA) e o 2,4,6-tribromoanisol (TBA) [14]. As estruturas destes compostos e os respetivos limiares de perceção sensorial estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Estrutura química e limiares de perceção sensorial de alguns dos principais compostos responsáveis pela contaminação do vinho [21].

Composto	2,4,6-Tricloroanisol (TCA)	2,3,4,6-Tetracloroanisol (TeCA)	Pentacloroanisol (PCA)	2,4,6-Tribromoanisol (TBA)
Limite de Perceção Sensorial	Em solução alcoólica e vinho: 1,4-1,5 ng/L	Em solução alcoólica: - 5 ng/L para vinho espumante - 10-15 ng/L para vinho branco e tinto	> 50x10 ⁻³ ng/L	Em solução alcoólica: 3,4 ng/L
Estrutura Química				

As rolhas de cortiça não são a única fonte de contaminação do vinho, pelo que outros agentes presentes no transporte, armazenamento e manuseio dos vinhos engarrafados podem também ser responsáveis pela respetiva contaminação do produto final [14],[23].

Como já foi referido anteriormente, o principal contaminante do vinho é o 2,4,6-tricloroanisol. Do ponto de vista histórico, na década de 90 foi descoberto que este contaminante pode migrar desde as rolhas de cortiça até ao vinho durante o armazenamento do mesmo. Uma vez que as moléculas de TCA estão ligadas à matriz da cortiça por forças *Van der Waals* e pontes de hidrogénio, seria de esperar que estas se mantivessem estáveis. No entanto, tendo em conta a polaridade, as moléculas de TCA irão ter tendência a migrar para o etanol ao invés de permanecer na cortiça, o que se repercute na contaminação do vinho. Este contaminante é considerado desafiante, dado que as suas moléculas são detetadas pelo sistema olfativo humano em concentrações relativamente baixas. A deteção de TCA pode variar pelos seguintes fatores [21]:

- Matriz de vinho: O teor de etanol presente no vinho pode aumentar os níveis de limiar de TCA e ainda a intensidade geral do aroma do vinho pode encobrir os defeitos de TCA.
- Características individual dos provadores: A experiência, o treino, o sistema olfativo e o estado fisiológico atual dos órgãos dos sentidos não é o mesmo em cada provador, pelo que a sensibilidade ao TCA pode variar significativamente.

- Modo de avaliação sensorial: Existem duas abordagens comumente utilizadas para detetar o TCA, a avaliação orthonasal (pelo cheiro) e avaliação retronasal (pelos voláteis que viajam da boca para a cavidade nasal), que diferem em termos de sensibilidade ao TCA. Na abordagem retronasal, que ocorre a temperaturas mais elevadas, há um aumento da volatilidade das substâncias aromáticas e, conseqüentemente, um aumento da sensibilidade ao TCA.
- Fadiga e supressão dos recetores olfativos: Longos períodos de provas podem levar a uma diminuição da sensibilidade ao TCA por parte dos provadores.

As atividades antropogénicas são a principal causa da formação de moléculas poli halogenadas que, conseqüentemente, resultam na formação dos contaminantes do vinho. Estas moléculas são geradas pelo uso de conservantes de madeira na agricultura, como os halofenóis (PCP e TCP) e fungicidas. Os compostos que despertam maior preocupação são os fenóis hiperclorados, em particular o PCP, que se sofrer uma degradação lenta pode perder átomos de cloro, originar o TCP e propagar-se pelos ecossistemas durante décadas. Como resultado, estes contaminantes podem concentrar-se nos sobreiros ou nos solos e, na presença de fungos filamentosos, por um processo de biometilação, originar o TCA [3],[17],[21].

Contudo, existem ainda outros processos que levam à formação do TCP na cortiça. Através da degradação da lenhina, juntamente com a ação de fungos, ocorre a formação do fenol, que no caso de a cortiça ser tratada com agentes clorados, como acontece na fervura de lajes de casca com água da torneira contendo cloro, estes poderão sintetizar os clorofenóis, mais especificamente TCP. Também a partir da biodegradação de compostos organoclorados, que constituem produtos como pesticidas, origina-se o TCP [17]. Estas reações podem ser observadas na Figura 5 [14].

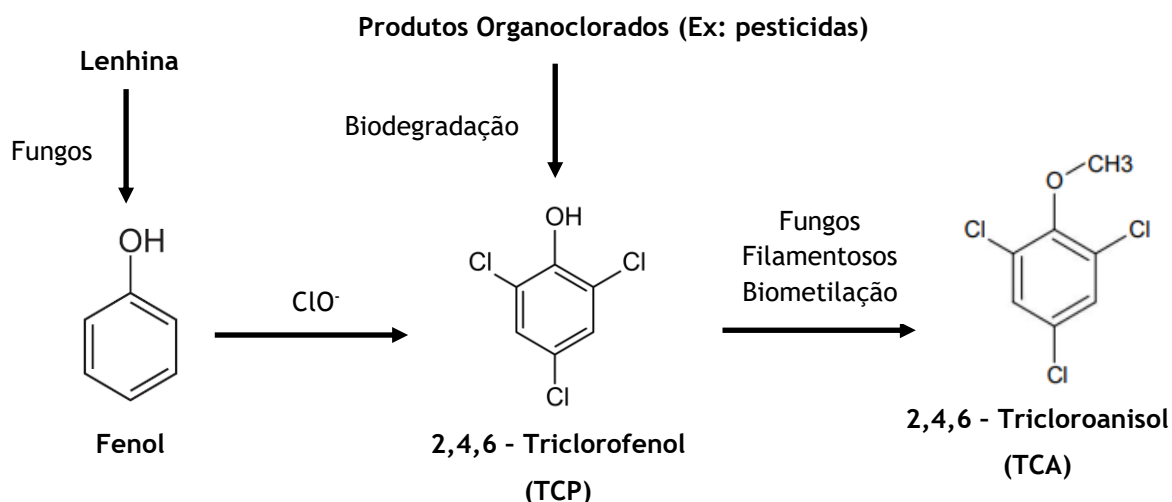


Figura 5 - Esquema reacional da possível formação do TCP e, conseqüentemente, do TCA.

Para prevenir a formação do TCP e, consequentemente, do TCA, restringiu-se o tratamento de rolhas à base de cloro e, assim, reduziu-se a contaminação média da rolha. Por último, o TCP também pode ser sintetizado através da degradação do PCP, sendo este o biocida à base de cloroanisol mais utilizado. Os produtos formados a partir deste composto encontram-se apresentados na Figura 6 [21]. Com o intuito de prevenir a formação dos contaminantes, estabeleceram-se diversos processos e regras que vão desde a extração da cortiça dos sobreiros até à expedição das rolhas. De facto, é crucial garantir que todas as etapas ocorram da melhor forma, pois o TCA pode-se regenerar no caso de as condições não serem as ideais, como acontece se as pranchas de cortiça forem armazenadas e transportadas molhadas, promovendo a proliferação dos fungos e, consequentemente, a biometilação do TCP [21].

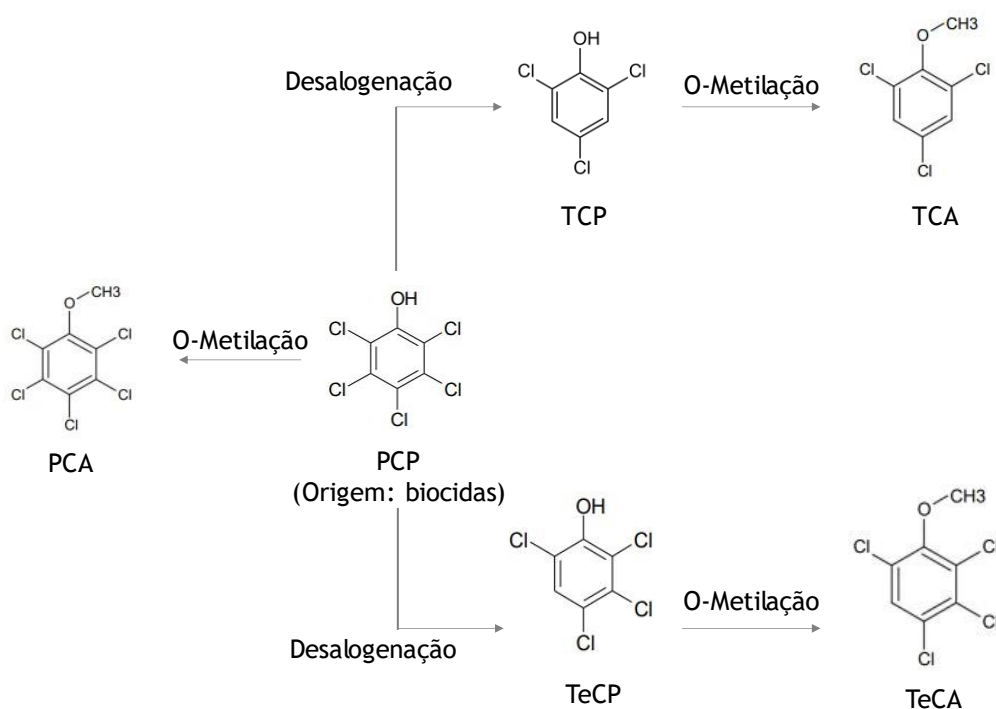


Figura 6 - Reações de descloração do PCP e formação de cloroanisóis.

O TCA é o contaminante responsável pelo odor a mofo no vinho. Embora este odor seja principalmente causado pelas rolhas de cortiça, onde o TCA está presente, este contaminante pode ser formado noutros materiais e, desta forma, contaminar o vinho. As possíveis formas de contaminação podem ser através do ar contaminado e do equipamento da adega. Conforme mencionado anteriormente, os precursores de TCA (TCP, PCP) podem estar presentes em elementos de madeira, que juntamente com fungos, produzem o TCA. Sendo este volátil, poderá levar à contaminação do ar. Um cenário possível é a adsorção destas moléculas de TCA por parte do equipamento das adegas e consequente transmissão para o vinho quando em contacto com estas superfícies contaminadas. Com o intuito de prevenir esta fonte de contaminação é recomendado evitar o uso de materiais de madeira, sempre que possível, e optar por alternativas, como paletes metálicas. Outra casuística relacionada, consiste na

contaminação secundária das rolhas de cortiça e vedantes plásticos, dado que estes possuem uma elevada capacidade de absorção do TCA. Por último, a contaminação também pode ocorrer após o engarrafamento, se houver uma alta poluição do ar no local de armazenamento das garrafas [24].

1.6 Contributos da Autora para o Trabalho

Quando iniciei o estágio na Amorim Cork, o processo *Naturity*[®] já se encontrava desenvolvido e implementado no departamento do Centro de Tratamento de Cortiça (CTC). Neste contexto, foi-me pedido que otimizasse as condições deste processo, com o objetivo de melhorar a eficiência na taxa remoção de TCA e/ou aumentar a produção diária de rolhas neste setor.

Assim, desempenhei um papel fundamental na execução dos testes, bem como na análise e interpretação dos resultados obtidos. Adicionalmente, tive uma expressa colaboração na identificação de possíveis etapas de melhoria no processo *Naturity*[®]. De seguida, sugeri e implementei modificações nos parâmetros e nos equipamentos, com o intuito de otimizar a taxa de remoção de TCA. Recorri a um método iterativo, de forma a ajustar as variáveis para maximizar os resultados.

Por último, registei e apresentei sempre os resultados obtidos, tendo elaborado apresentações detalhadas para a equipa e para a alta direção da empresa, garantindo sempre que todos os resultados relevantes fossem comunicados de forma precisa.

Como tal, acredito que o meu contributo para o projeto da Amorim Cork foi significativo e teve um impacto positivo no avanço do conhecimento na área de descontaminação da cortiça.

1.7 Organização da Dissertação

A presente dissertação está dividida em sete importantes capítulos, sendo estes apresentados de seguida:

- i. Capítulo 1: O foco deste capítulo é fornecer uma visão geral da empresa onde o projeto foi realizado, assim como em que consistiu o mesmo. Além disso, aborda as propriedades únicas da matéria-prima utilizada, a cortiça, a sua origem e os seus contaminantes.
- ii. Capítulo 2: No segundo capítulo são abordados alguns exemplos de tecnologias e métodos implementados pelas empresas do setor da cortiça, que têm como objetivo a descontaminação das rolhas. Estes exemplos referidos focam-se principalmente no desenvolvimento de tecnologias e métodos de extração e purificação que assegurem a qualidade das rolhas.
- iii. Capítulo 3: Este capítulo está estruturado em dois subcapítulos distintos, sendo estes os materiais e os métodos. O primeiro subcapítulo apresenta uma breve descrição dos

equipamentos e realça a importância do uso dos mesmos. O segundo subcapítulo explica detalhadamente os métodos empregues e apresenta os testes executados ao longo do projeto.

- iv. Capítulo 4: No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do projeto, bem como a análise e discussão dos mesmos. Esta secção foca-se nas principais constatações e nas relações observadas entre as variáveis investigadas.
- v. Capítulo 5: Este capítulo apresenta as conclusões resultantes da análise e interpretação dos resultados alcançados ao longo do projeto. Nesta secção encontra-se um resumo dos resultados obtidos e direções para pesquisas futuras sobre este tema.
- vi. Capítulo 6: Neste capítulo encontra-se uma avaliação do trabalho realizado, na qual aborda os objetivos alcançados e inclui a apreciação final do trabalho realizado.
- vii. Capítulo 7: No capítulo em questão encontram-se as referências bibliográficas utilizadas, apresentando uma lista completa de todas as fontes que foram consultadas.
- viii. Capítulo 8: No sétimo capítulo encontram-se os apêndices. Nesta secção, encontram-se informações complementares ao conteúdo principal do trabalho.

2 Contexto e Estado da Arte

Tendo em conta a perspetiva atual, apesar da Amorim Cork se encontrar numa posição no mercado de excelência, na década de 90 tal não se sucedeu. Deste modo, previa-se que a indústria de cortiça em Portugal fosse ter um fim devido à presença de TCA nas rolhas. A existência de vedantes sintéticos, cuja probabilidade de conter TCA é bastante menor e o seu custo mais barato, impulsionou os produtores de vinho a optarem por tais e a excluírem as rolhas de cortiça. Desta forma, tornou-se de extrema importância encontrar soluções, sobretudo tecnológicas, para combater a taxa de incidência de TCA nas rolhas. Ao longo dos anos, foram desenvolvidas diversas tecnologias, algumas das quais estão apresentadas na Tabela 4 [25].

Tabela 4 - Exemplos de tecnologias desenvolvidas até à atualidade.

Tecnologia	Ano de desenvolvimento	Entidade responsável pelo desenvolvimento	Principal Objetivo
DELFIN ¹	1996	Departamento Phytomedicine no SLFA ² , Neustadt Alemanha	Remover o TCA nas rolhas de cortiça a partir de tecnologia micro-ondas
Perfect [®]	-	Departamento Phytomedicine no SLFA, Neustadt Alemanha	Eliminar as substâncias voláteis a partir da combinação de um tratamento a vapor com ondas eletromagnéticas
Diamant	1997	Grupo Francês OENEO	Extrair o TCA de granulado de cortiça
Symbios	2004	CTCOR ³	Prevenir a formação de contaminantes na cortiça
Innocork	2007	Cork Supply	Volatilizar o TCA existente na estrutura celular
INOS II	1998	Amorim Cork	Lavação hidrodinâmica dos discos para rolhas técnicas para eliminar o TCA
ROSA ^{® 4}	2006	Amorim Cork	Remover o TCA no granulado de cortiça natural
ROSA Evolution [®]	2007	Amorim Cork	Remover o TCA de discos de rolha de cortiça natural
Naturity [®]	2020	Amorim Cork	Tratar rolhas de cortiça natural, reduzindo a concentração de TCA
Xpür [®]	2020	Amorim Cork	Tratar granulado de cortiça, reduzindo a concentração de TCA
NDtech ⁶	2016	Amorim Cork	Analisar e avaliar de forma precisa, individual e automatizada as rolhas de cortiça; Quantificar a concentração de TCA

¹ Direct Environmental Load Focused Inactivation

² State Education and Research Center

³ Centro Tecnológico de Cortiça

⁴ Rate of Optimal Steam Application

⁵ Microextração em fase sólida por cromatografia gasosa com detetor de captura de eletrões

⁶ Non-Detectable technology

Em 1996, foi iniciado o projeto *Direct Environmental Load Focused Inactivation* (DELFIN) que investiu na remoção do TCA nas rolhas de cortiça através do uso de tecnologia micro-ondas. Este método destacou-se por ter a capacidade de, a partir de ondas eletromagnéticas, aquecer a cortiça, utilizando a água nela presente e nos microrganismos presentes na cortiça. Desta forma, remove os microrganismos indesejados, volatiliza os contaminantes químicos e elimina os odores desagradáveis. Os sistemas convencionais aquecem apenas a superfície da cortiça. Este projeto foi desenvolvido na Alemanha, pelo departamento *Phytomedicine no State Education and Research Center (SLFA)*, Neustadt em parceria com a empresa portuguesa Juvenal S.A. Atualmente, existe um projeto que combina o projeto DELFIN com a desinfecção das rolhas por meio de vapor de água desionizada, denominado de *Perfect®*. Este último, tem como objetivo eliminar as substâncias voláteis prejudiciais, a partir da combinação de um tratamento a vapor com ondas eletromagnéticas. Estas ondas são responsáveis pela abertura das lenticelas das rolhas, permitindo a eliminação das substâncias indesejáveis até ao interior do vedante, a partir do tratamento a vapor [27], [28], [29].

O projeto *Diamant* foi desenvolvido pelo grupo francês OENEO, o qual emprega rolhas de cortiça técnicas constituídas por uma base de cortiça aglomerada. O projeto consistiu no uso de dióxido de carbono comprimido até ao seu estado supercrítico, no qual não há distinção entre as fases líquida e gasosa, para extrair o TCA do granulado de cortiça [26]. Este método demonstrou ter uma eficiência de remoção de 99,8 %. Contudo, não pode ser aplicado em rolhas de cortiça natural, dado que altera as propriedades físico-mecânicas das mesmas, comprometendo a capacidade de vedação [27], [30], [31].

O Centro Tecnológico de Cortiça (CTCOR), em parceria com empresas do setor, desenvolveu um processo biológico que tem como objetivo prevenir a formação dos contaminantes na cortiça. Para tal, explora as etapas de transformação da cortiça. Este foi denominado de sistema *Symbios* e teve início em 2004. O processo consiste na extração de componentes solúveis em água presentes na cortiça durante a fase de cozedura das pranchas, como os polifenóis. Também é responsável por impedir o desenvolvimento de microrganismos e, consequentemente, da formação do TCA. Embora seja uma tecnologia eficaz na redução da contaminação das rolhas de 1,2 % para 0,8 %, não é capaz de tratar as pranchas que já contenham TCA [27], [32], [33].

Innocork, desenvolvida em 2007, é uma tecnologia que tem como principal objetivo volatilizar o TCA presente na estrutura celular da cortiça. Esta tecnologia combina 3 variáveis: vapor de água, álcool etílico e temperatura controlada. O etanol foi selecionado especificamente, dado a sua polaridade facilitar a remoção do TCA. A *Innocork* é uma tecnologia patenteada e faz parte da linha de produção da *Cork Supply*. No entanto, trata exclusivamente rolhas naturais,

tem uma restrição referente aos níveis de TCA aceitáveis e têm uma eficácia média perto dos 65 % [27], [34], [35].

A empresa Amorim, desde 1998, desenvolveu três processos patenteados: INOS II, *Rate of Optimal Steam Application* (ROSA®) e ainda *ROSA Evolution*®. O INOS II é um processo que se dedica apenas à lavagem hidrodinâmica de discos para rolhas técnicas. Através de uma combinação de diferentes ciclos de pressão e vácuo com água quente, tem a capacidade de atingir as lenticelas em profundidade, lavá-las e reduzir o TCA em cerca de 40 %. A tecnologia ROSA® foi desenvolvida em 2000 e patenteada em 2006. Esta remove 75-80 % do TCA presente no granulado de cortiça, que servirá para produzir rolhas técnicas, a partir de vapor de água controlado. Contudo, não pode ser utilizada no tratamento de rolhas de cortiça natural, uma vez que altera as propriedades das mesmas [26]. Por último, a Amorim desenvolveu a tecnologia *ROSA Evolution*® que com o propósito de remover o TCA de discos e de rolhas de cortiça natural, combina três variáveis: tempo, humidade e temperatura. Esta tecnologia tem uma taxa de remoção média de 77 % para rolhas naturais e de 82 % para discos [33],[38],[39].

A Amorim, após vários anos na Investigação & Desenvolvimento (I&D) de tecnologias capazes de demonstrar a qualidade intrínseca dos produtos, desenvolveu e implementou as tecnologias *Naturity*® e *Xpür*®. Estas são as tecnologias anti-TCA mais ecológicas e eficientes a nível mundial, na qual executam o tratamento de rolhas naturais e granulados, respetivamente, garantindo TCA não-detetável em todo o seu portefólio de produtos [38].

Face à problemática do TCA e apesar de terem sido desenvolvidas tecnologias que o removem, é fundamental que exista uma avaliação quantitativa deste composto para avaliar a eficiência destas tecnologias. Por isso, foi desenvolvido um sistema de controlo de qualidade com o intuito de analisar detalhadamente o nível de contaminação de TCA na cortiça em várias etapas do processo produtivo. Na empresa Amorim, uma das metodologias utilizadas é a microextração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa com detetor de captura eletrónica (SPME-GC-ECD). Esta contém um detetor bastante seletivo e com uma elevada sensibilidade para compostos halogenados. A cromatografia gasosa permite acoplar diferentes detetores e analisar misturas complexas num curto intervalo de tempo com alta resolução e sensibilidade [39]. Para além desta metodologia, desde 2016 que a Amorim Cork tem vindo a desenvolver e a implementar a tecnologia NDtech em diversas áreas desta indústria. Esta tecnologia consiste numa análise precisa, individual e automatizada de rolhas de cortiça natural, assegurando o controlo de qualidade das mesmas e detetando se o TCA está presente em cada rolha. Esta possui ainda a capacidade de deteção de TCA em rolhas com concentrações acima de 0,5 ng/L, inclusive, sendo estas consideradas extremamente baixas e inferiores aos limites de deteção de métodos tradicionais de análise sensorial. É de realçar ainda que esta tecnologia representa um avanço significativo no setor da cortiça, garantindo uma alta qualidade na produção de

rolhas, uma alta competitividade da empresa a nível mundial e um aumento da eficiência operacional [40]. Contudo, o NDtech apenas é capaz de processar aproximadamente 80 milhões de rolhas por ano, o que representa uma quantidade muito reduzida em relação à produção total de rolhas naturais. Adicionalmente, tem como alvo apenas artigos Flor e Extra, sendo estes dois tipos específicos de classes de rolhas, excluindo todos os restantes.

Tendo em conta o contexto anteriormente descrito e em colaboração com a Corticeira Amorim, o presente trabalho foi realizado na unidade de Centro de Tratamento de Cortiça (CTC), com a cooperação da unidade de Investigação & Desenvolvimento (I&D). Dada a filosofia de melhoria contínua adotada pela empresa em relação a todos os seus processos e produtos, o foco central deste trabalho consistiu em otimizar as condições de tratamento das rolhas de cortiça natural do processo *Naturity*[®]. Desta forma, foi necessário analisar cada etapa do processo, identificar oportunidades de melhoria e tentar arranjar soluções viáveis.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais e Equipamentos

3.1.1 Rolhas de cortiça natural

Para a otimização do processo *Naturity*[®] foi necessário individualizar as diversas variáveis existentes, de modo a conseguir analisar a variável em estudo. Desta forma, optou-se por utilizar rolhas de cortiça natural com um calibre constante, sendo este 45x24 mm, representadas na Figura 7, e consequentemente, a execução de testes com 24 000 rolhas. Assim, garante-se que duas variáveis, o número de rolhas e o calibre, são constantes e que não irão influenciar os resultados.



Figura 7 - Rolhas de cortiça natural de calibre 45x24 mm.

3.1.2 Higrómetro Aqua-Boy

Para o presente estudo foi utilizado um higrómetro eletrónico *Aqua-boy*, mais especificamente o modelo KOM I, representado na Figura 8. Estes aparelhos têm a funcionalidade de medir a humidade no interior das rolhas de cortiça, sendo que a sua escala de deteção varia entre 2-10 %. Para este trabalho, foi necessário recorrer a este dispositivo em dois momentos. Num primeiro momento, previamente às rolhas serem introduzidas no tambor do VSR, com o objetivo de conhecer a humidade presente nas rolhas. E num segundo momento, posteriormente às rolhas serem submetidas a ensaios de torção, com vista a conhecer, novamente, a humidade presente nestas. Desta forma, foi considerado que os resultados obtidos abaixo dos 2 % indicavam que as rolhas se encontravam secas ou praticamente secas e acima dos 10 % que se encontravam excessivamente húmidas.



Figura 8 - Higrómetro Aqua-Boy.

3.1.3 Torsiómetro

Ao longo dos testes efetuados, alguns parâmetros do processo foram alterados de forma a tentar otimizar o mesmo. No entanto, foi necessário garantir que as propriedades físico-mecânicas das rolhas não se alteravam e que a qualidade das mesmas era mantida. Com vista a comprovar o que foi previamente referido, recorreu-se ao uso de um torsiómetro, apresentado na Figura 9, para realizar ensaios de torção. Este aparelho fornece informação sobre os valores do torque e do ângulo de torção que podem ou não estar dentro dos critérios de aprovação. No caso dos valores do torque, apenas são aprovados se a média destes for superior ou igual a 20 daN/cm e se o valor mínimo for superior ou igual a 11 daN/cm. No caso dos valores do ângulo de torção, apenas são aprovados quando a média destes é superior ou igual a 25° e o valor mínimo superior ou igual a 15°.



Figura 9 - Torsiómetro.

3.2 Reagentes

3.2.1 Etanol 12%

O vinho tem uma composição química bastante complexa, sendo constituído maioritariamente por água, etanol, álcoois superiores, ácidos orgânicos, ésteres, aldeídos, cetonas e compostos fenólicos. Desta forma, o etanol, não é o único álcool que constitui a composição alcoólica do vinho, contudo foi o composto que ao longo deste projeto representou o segundo componente do mesmo em volume, dado a água ser o seu maior constituinte. Neste trabalho, foi utilizado etanol com 12% de álcool por volume. Esta decisão baseou-se no facto de, quando a empresa teve a necessidade de desenvolver técnicas que necessitassem de etanol, com vista a representar a composição alcoólica do vinho, a média percentual de álcool por volume rondava os 12%.

3.2.2 2,3,6 – Tricloroanisol

O composto 2,3,6-tricloroanisol (2,3,6-TCA) foi utilizado como padrão interno no método de análise por cromatografia em fase gasosa. Este composto tem a mesma massa molecular que o 2,4,6-tricloroanisol, contudo distinguem-se pela eletronegatividade. A estrutura química do 2,3,6-TCA encontra-se apresentada na Figura 10.

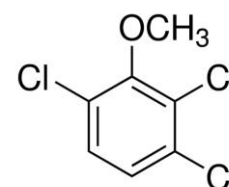


Figura 10 - Estrutura química de 2,3,6-TCA.

3.3 Métodos

3.3.1 Processo

O processo *Naturity*[®] ocorre em equipamentos denominados de Sistema de Redução por Vácuo, do inglês *Vacuum System Reduction* (doravante VSR), e tem como objetivo descontaminar rolhas de cortiça natural. Dentro do CTC existem 20 unidades de tratamento de rolhas, sendo estas denominadas pela nomenclatura “VSR X”, em que X varia entre 1 e 20. Este processo divide-se em três etapas essenciais: uma primeira que consiste no pré-aquecimento das rolhas com uma duração de 59 minutos, uma segunda etapa, sendo esta a mais importante, onde ocorre a fase de tratamento durante 271 minutos, e uma terceira e última etapa, onde se dá a pressurização do tanque durante 1 minuto. Desta forma, cada ciclo que execute este processo tem uma duração total de 331 minutos, ou seja, de 5 horas e 31 minutos.

Este processo é constituído por um tambor com uma câmara no seu interior. A câmara contém um conjunto de resistências, um ventilador e ainda vários termóstatos que medem a temperatura instantânea das rolhas e a temperatura instantânea da câmara. Ligado a este tambor, existem tubagens ligadas a um filtro, duas bombas (uma bomba primária e uma outra secundária, denominada de bomba *roots*) e dois barómetros que medem a pressão instantânea da câmara e da bomba.

Antes de iniciar cada ciclo é necessário realizar a carga do VSR, ou seja, a entrada de rolhas no tambor para o respetivo tratamento. O número de rolhas introduzidas num cesto varia consoante o calibre das mesmas. Para este estudo foram utilizadas rolhas de calibre 45x24 mm que corresponde a um cesto com 24 000 rolhas. De salientar que esta etapa do processo é semi-automatizada e, portanto, combina elementos de automação com a intervenção humana. Tem uma duração de cerca de 5 minutos.

Uma vez a carga realizada, inicia-se o processo *Naturity*[®]. Na primeira etapa, a temperatura de valor de referência da câmara está configurada para um valor fixo, de forma a promover o aquecimento das rolhas para posterior descontaminação das mesmas.

Ao fim dos 59 minutos, inicia-se a segunda etapa na qual a porta fica totalmente fechada e se começa o tratamento em vácuo. É de realçar que a bomba *roots* é apenas uma bomba secundária, que funciona como bomba auxiliar à bomba primária, pelo que se for removida o processo continua. O mesmo não acontece no caso de a bomba primária avariar ou possuir algum problema, pois tal obriga à paragem do ciclo. Durante os 271 minutos dá-se a extração de contaminantes voláteis da cortiça por dessorção térmica, isto é, dá-se a quebra da ligação entre o contaminante volátil e a cortiça, a partir do fornecimento de energia térmica. Assim, os contaminantes são libertados das células de cortiça para a fase gasosa, nomeadamente o

TCA, e através das bombas de vácuo são removidos. Este processo ocorre a partir de uma combinação de três variáveis: temperatura, pressão e tempo. Esta combinação é capaz de reduzir significativamente a concentração dos contaminantes, levando-a a um nível inferior ao limite de detecção sensorial e ao limite atual de quantificação da técnica microextração em fase sólida por cromatografia gasosa com detetor de captura de eletrões (SPME-GC-ECD), ou seja, torna os contaminantes não-detetáveis. Para a eliminação dos contaminantes que se encontram adsorvidos, tem de se ter em conta qual a temperatura de aquecimento, dado que nem o vácuo nem o aquecimento terão algum efeito na dessorção, caso a temperatura de aquecimento não seja suficiente para quebrar as ligações entre as moléculas do contaminante e a superfície da cortiça. Logo, um fator de extrema importância consiste em saber qual é a energia necessária para quebrar estas ligações, com vista a poder aquecer o sistema até uma temperatura que permita tal quebra, garantindo a dessorção total das moléculas do contaminante a uma taxa rápida. No caso do TCA, o mínimo de temperatura é de 120 °C. Quanto às três variáveis referidas anteriormente, estas possuem valores específicos que devem ser considerados, com vista a que o tratamento possa ser realizado. Tal possibilita que ocorra a dessorção da maior parte dos contaminantes. Através deste processo, em cada ciclo, torna-se possível tratar entre 10 000 e 50 000 rolhas em simultâneo sem pré-seleção, acabando por ser uma alternativa, em termos económicos, à análise rolha a rolha. O equipamento deste processo encontra-se apresentado na Figura 29 do Apêndice A.

Por último, nesta etapa ocorre a pressurização do tanque com ar comprimido durante 1 minuto, a fim de descolar a porta do tambor. Esta etapa é necessária devido à etapa anterior, que ocorre em vácuo, pelo que sem esta última não seria possível fazer a descarga do VSR.

Ao fim de 5 horas e 31 minutos acaba o processo e inicia-se a descarga, onde as rolhas são libertadas para um cesto. Na Figura 11, pode-se observar a representação esquemática de um ciclo do processo *Naturity*[®].

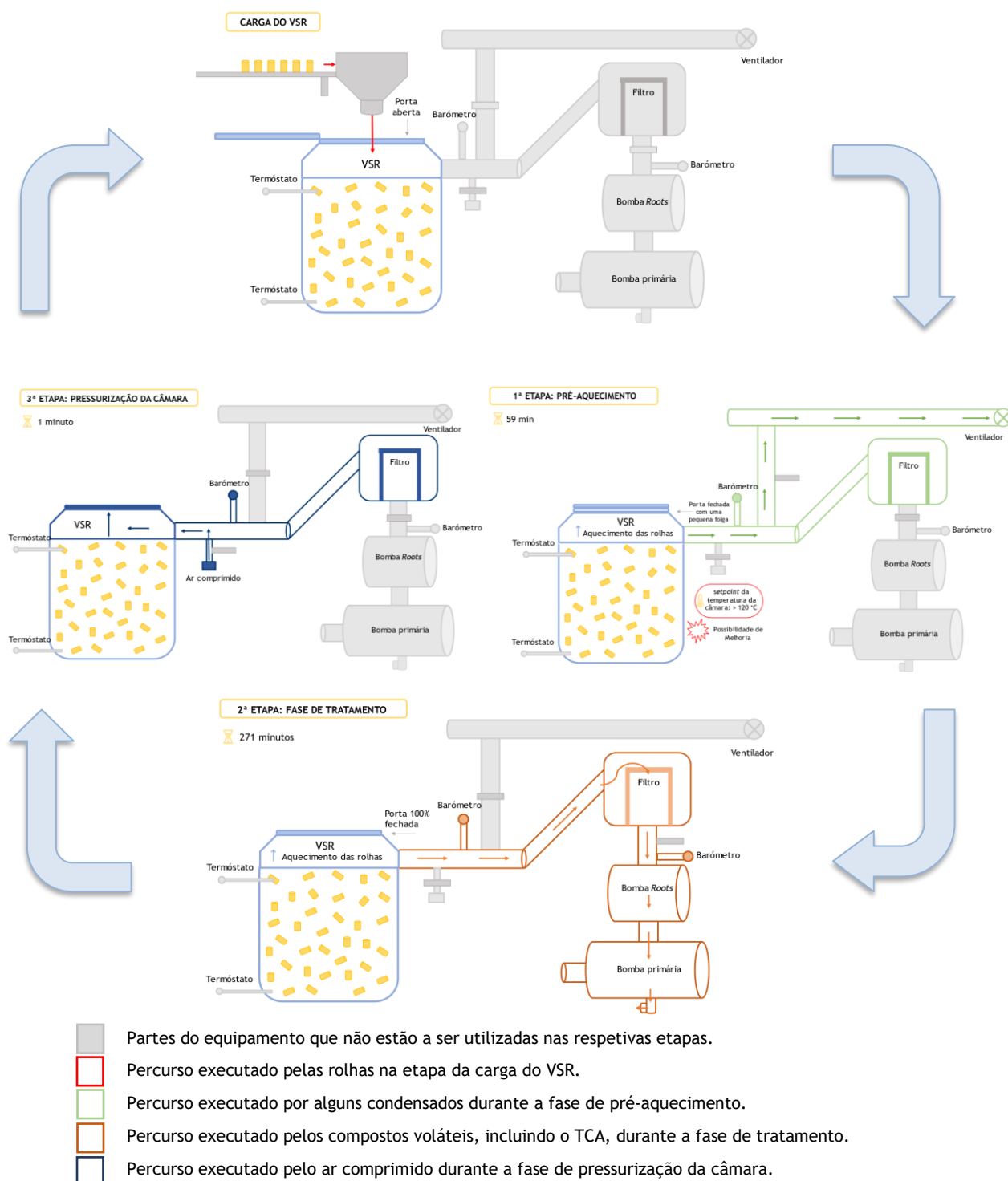


Figura 11 - Representação esquemática de um ciclo do processo Naturity®.

3.3.2 Planeamento

Ao longo deste projeto foram executados 4 testes distintos, sendo que o VSR usado para a realização destes foi sempre o mesmo, mais especificamente o VSR 1. Previamente à execução de um teste, existiu a necessidade de proceder à medição da humidade presente nas rolhas. Desta forma, procedeu-se a uma amostragem de 52 rolhas e posterior medição da humidade presente nelas. Esta medição foi realizada em 3 grupos. O primeiro, foi a medição de humidade

de 12 rolhas com TCA conhecido, usadas para testes posteriores (estas rolhas são identificadas com uma marca para posterior identificação). Um segundo grupo, de 20 rolhas usadas para ensaios de torção. E por último, um terceiro grupo de 20 rolhas, de forma a estimar-se a humidade média das rolhas presentes no cesto que foi submetido ao tratamento. Em nota, é de salientar que os dois primeiros grupos foram colocados num saco de rede antes de serem colocados no cesto, com vista a que no final do tratamento se conseguisse identificar estas 32 rolhas em questão. No final de cada ciclo, as 20 rolhas destinadas aos ensaios de torção, passaram por um processo de humedificação no Super Rosa, durante um período de 24 horas, e só depois procederam para os ensaios de torção. A humedificação é essencial para preservar as qualidades da cortiça e garantir resultados precisos nos ensaios. Em todos os testes foi analisada a possibilidade de existir uma relação entre a humidade das rolhas à entrada do tratamento e a sua taxa de remoção de TCA. Os testes realizados encontram-se representados na Figura 12.

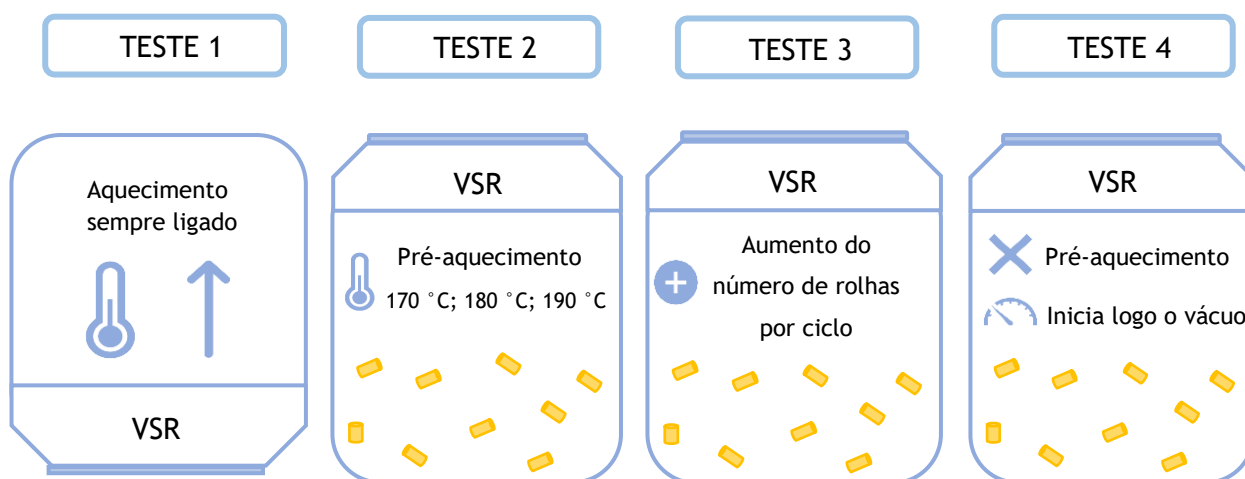


Figura 12 - Testes executados ao longo do projeto.

O primeiro teste consistiu em perceber se a alteração do programa desta máquina traria resultados relevantes. Assim, o VSR 1 foi o único que no final de cada ciclo, após a descarga, fechava a porta do tambor e mantinha o aquecimento ligado de forma que o calor não se perdesse, garantindo que nos ciclos seguintes as rolhas aqueceriam mais rápido. Para este teste, realizou-se um ciclo sem rolhas, apenas para ver o comportamento do VSR, e posteriormente, 5 ciclos com 24 000 rolhas. Juntamente com estes últimos, colocaram-se sacos com rolhas de TCA previamente quantificado e rolhas para posteriores ensaios de torção para perceber a eficiência do teste.

O segundo teste consistiu na alteração da temperatura de pré-aquecimento e foram realizados testes a 170 °C, 180 °C e 190 °C. Estes testes requereram uma atenção especial, dado que ao alterar esta temperatura, poderia alterar as propriedades físico-mecânicas das rolhas e, consequentemente, diminuir significativamente a qualidade das mesmas. Assim, foram

realizados ciclos com rolhas não-veda. Juntamente ao saco com rolhas de TCA previamente conhecido adicionaram-se 20 rolhas para serem posteriormente sujeitas a ensaios de torção de forma a perceber se as propriedades físico-mecânicas permaneciam inalteradas.

O terceiro teste teve como objetivo verificar se o aumento do número de rolhas tratadas por ciclo não afetaria a qualidade das mesmas. Para isso, foram colocadas aproximadamente 26 000 rolhas de calibre 45x24mm em cada ciclo, que sofreram um tratamento nas condições normais, semelhante ao teste 1, mas com um maior número de rolhas a passar pelo processo *Naturity*[®]. Para este teste, realizou-se primeiro um ciclo nas condições normais, apenas para retirar a humidade das rolhas, e posteriormente, 5 ciclos.

O quarto e último teste teve como objetivo final perceber se a primeira etapa do ciclo, isto é, se o pré-aquecimento durante os 59 minutos era significativo para a remoção dos contaminantes. Desta forma, foram realizados testes na qual se desativou o pré-aquecimento e, portanto, testes que se iniciavam logo na fase de tratamento, cujo vácuo começava no minuto zero. Tal como para o teste 1, foi executado um teste sem rolhas e 6 testes com cestos com 24 000 rolhas, sendo novamente adicionado a estes últimos rolhas com TCA previamente conhecido e rolhas para serem posteriormente sujeitas a ensaios torção para análise da eficiência do teste.

3.3.3 Quantificação de TCA

Para melhor interpretação e avaliação do processo *Naturity*[®] foi necessário recorrer ao setor de Investigação e Desenvolvimento, ou seja, através de materiais e técnicas do I&D foi possível ter conhecimento dos valores de TCA das rolhas submetidas aos testes realizados no VSR e, desta forma, perceber a eficiência do processo com as alterações efetuadas.

Como já referido, para cada teste realizado no VSR, colocou-se um saco com 12 rolhas com TCA previamente quantificado no cesto que fosse a entrar no VSR 1, para o respetivo tratamento. A escolha destas rolhas baseou-se numa gama na qual as rolhas deveriam ter entre 1 e 20 ng/L de TCA e uma última rolha quantificada com um TCA muito elevado, isto é, acima dos 20 ng/L. Estas encontravam-se devidamente armazenadas e codificadas no departamento de I&D. Ainda que se soubesse o valor de TCA antes destas passarem pelo tratamento, devido a condições ambientais e dependendo de quando foram quantificadas, optou-se por voltar a quantificá-las antes e depois do tratamento, com vista a mitigar qualquer alteração de valor que possa ter ocorrido com o passar do tempo. Assim, após se ter um grupo com 12 rolhas procedeu-se à maceração individual das mesmas. Este processo consistiu em colocar cada rolha num frasco de 60 mL e enchê-lo com solução hidroalcoólica (12 % Etanol v/v). As rolhas devem ser totalmente imersas na solução hidroalcoólica. De seguida colocou-se papel de alumínio juntamente com uma tampa e deixou-se a rolha mergulhada nesta solução para que ocorresse a dessorção do

TCA das rolhas para a solução hidroalcoólica, atingindo-se o equilíbrio passado as 24 ± 2 horas. Finalizadas as 24 horas, retiraram-se as rolhas dos frascos, colocaram-se a secar em cima de papel de alumínio e pipetaram-se 10 mL da solução para um tubo de cromatografia (*vial*) de 20 mL, devidamente legendado. Este tubo continha 3 g de cloreto de sódio que promovia a volatilização do TCA para o espaço vazio (*headspace*) do tubo e, desta forma, facilitava a extração do mesmo. Para cada grupo utilizaram-se 12 pontas diferentes de forma a evitar a contaminação. De seguida, nestes tubos pipetaram-se 100 μ L de padrão interno e fecharam-se os tubos com uma cápsula metálica com um septo de silicone. O padrão interno serve de referência para posterior análise do espectro obtido e optou-se por utilizar 2,3,6-TCA com concentração de 20 ng/L em cada tubo. Escolheu-se este composto, dado que as análises foram efetuadas por cromatografia gasosa com detetor de captura de eletrões e este composto apresenta menor carga iónica, quando comparado com o 2,4,6-TCA, resultando num menor tempo de retenção. O procedimento efetuado no I&D encontra-se apresentado no seguinte esquema da Figura 13 e o equipamento e o método para a análise por microextração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa com detetor de captura eletrónica encontra-se no Apêndice A.

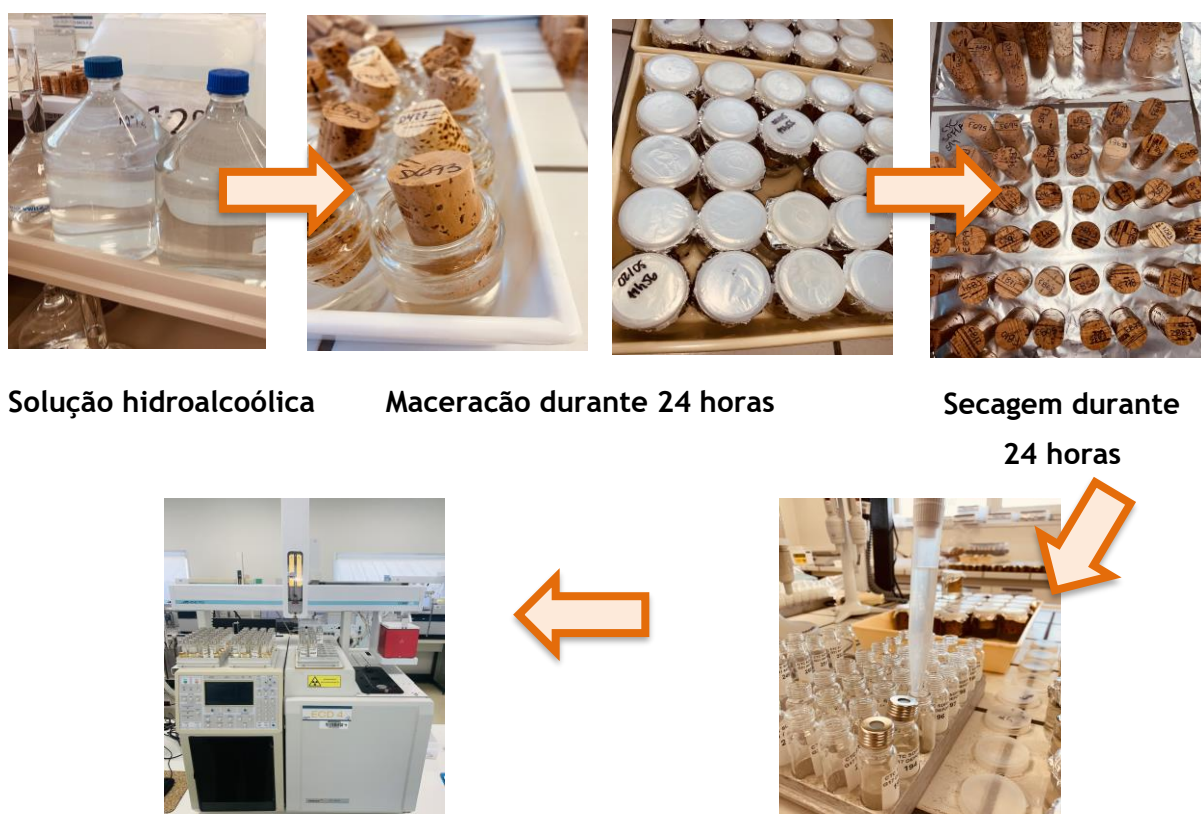


Figura 13 - Etapas correspondentes à preparação da amostra para posterior análise por SPME-GC-ECD.

4 Resultados e Discussão

4.1 Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor

Para melhor compreensão das vantagens da alteração do software do VSR 1, procedeu-se à análise dos gráficos da Figura 14 e 15. Nestes gráficos comparam-se dois ciclos, um deles é o ciclo de referência, com a alteração do software implementada, e o outro sem essa alteração e que, portanto, não retém de forma significativa o calor antes de iniciar o ciclo seguinte.

O primeiro gráfico representa a evolução das cinéticas de temperatura da câmara do VSR e o segundo a evolução das cinéticas de temperatura das rolhas.

Para a seleção dos dois ciclos, procedeu-se à análise do tempo que as rolhas demoraram a atingir os 140 °C em 8 ciclos executados, nos quais 4 ciclos estavam nas condições de referência e outros 4 sem as modificações do software. De seguida, realizou-se a média dos tempos dos mesmos e optou-se por escolher os ciclos que se aproximassem mais destas médias.

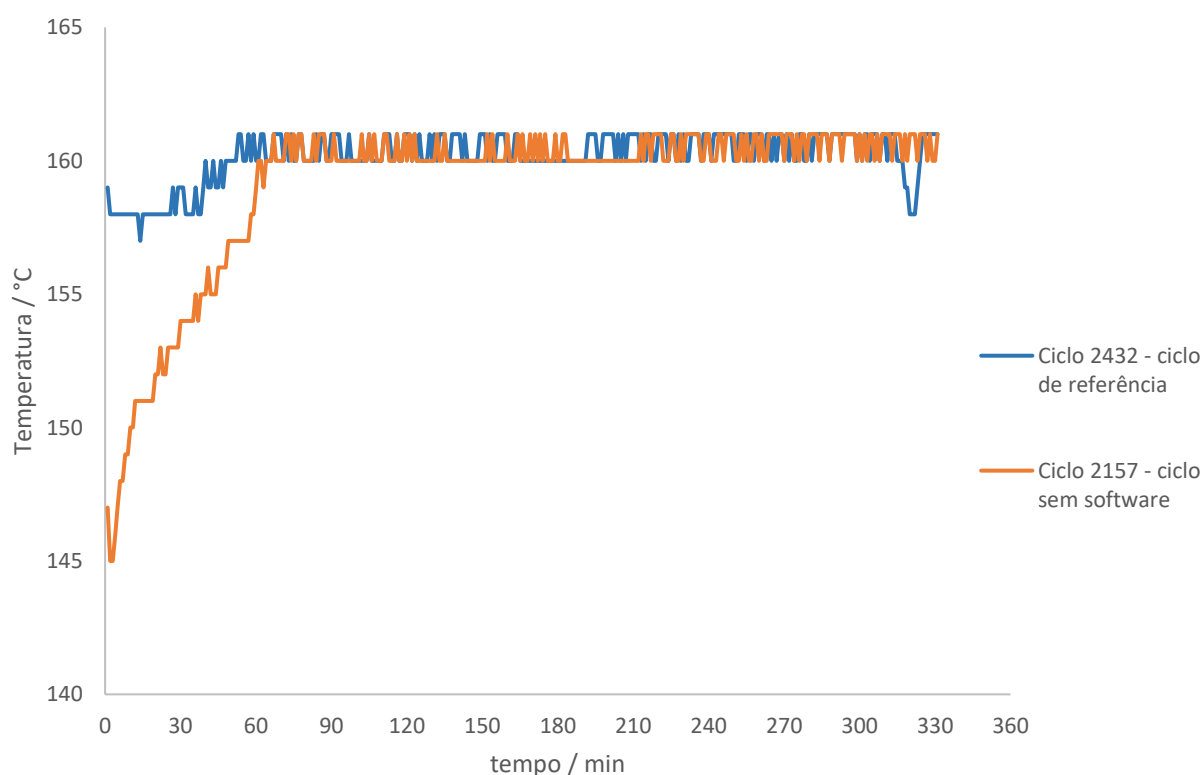


Figura 14 - Evolução da cinética de temperatura da câmara de um ciclo de referência e outro sem a implementação das modificações do software.

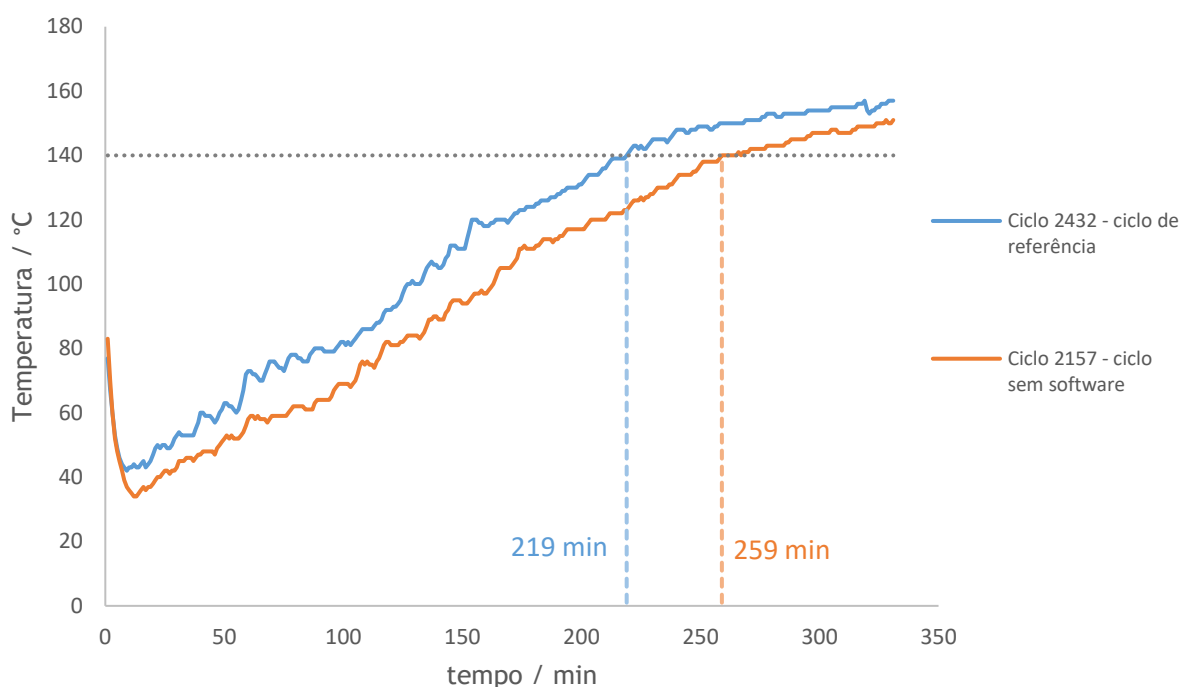


Figura 15 - Evolução da cinética de temperatura das rolhas de um ciclo de referência e outro sem a implementação das modificações do software.

Quanto à análise do gráfico da Figura 14, os ciclos diferenciam-se pela temperatura configurada para a primeira hora, o pré-aquecimento. Os ciclos de referência possuem retenção de calor de um ciclo para o seguinte, possibilitando que o mesmo se inicie a uma temperatura superior, com o intuito de acelerar a cinética de temperatura das rolhas. No final desta etapa, ambos os ciclos atingem aproximadamente a mesma temperatura.

Após observação e análise do gráfico da Figura 15, facilmente se verifica uma diferença significativa na cinética de temperatura entre o ciclo de referência e o ciclo sem as alterações do software. Assim, o ciclo que não possui as alterações do software (representado pela linha laranja) apresenta um atraso de 40 minutos quando comparado com o ciclo de referência (representado pela linha azul). Desta forma, concluiu-se que a prática de fechar a porta do VSR e manter as resistências ligadas após a descarga tem um impacto positivo na cinética de temperatura das rolhas. Como resultado, procedeu-se à implementação destas condições no procedimento diário do VSR 1 para o tratamento de rolhas no setor do CTC. Para corroborar a afirmação previamente referida, encontra-se no Apêndice B, na página B-4, registos de 8 ciclos realizados, tanto com implementação do novo software, quanto sem ela.

Adicionalmente, é essencial garantir que as rolhas, submetidas ao tratamento, tenham uma taxa de remoção de TCA elevada. Desta forma, foram efetuados testes nas condições de referência e em simultâneo, analisou-se se a posição onde o saco era colocado no interior do VSR 1 teria algum impacto na taxa de remoção de TCA. Para tal, colocaram-se 3 sacos com

rolhas com TCA previamente quantificado em três locais diferentes do VSR 1, sendo estes no fundo, a meio e no topo.

Os resultados relativos às cinéticas de temperatura das rolhas e à taxa de remoção de TCA são apresentados no gráfico da Figura 16 e na Tabela 5, respetivamente. Relativamente ao gráfico que representa a cinética de temperatura da câmara no VSR, este encontra-se no Apêndice B.

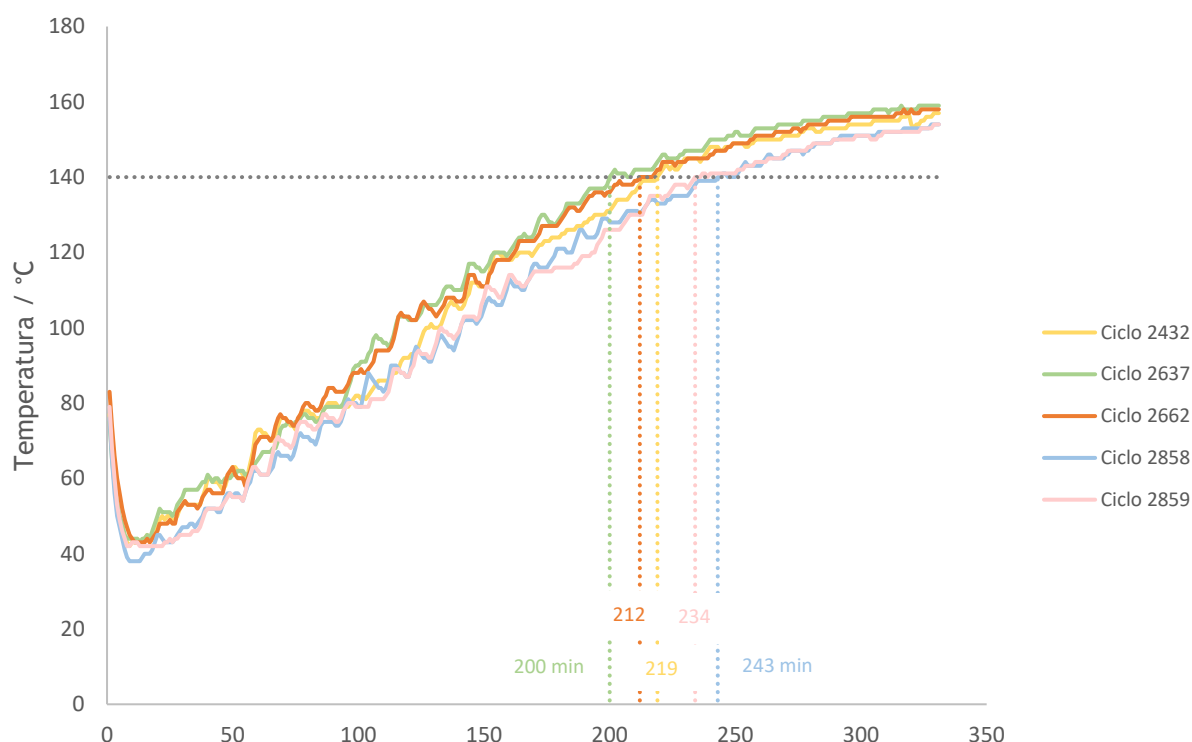


Figura 16 - Evolução da cinética de temperatura das rolhas nos ciclos de referência.

Tabela 5 - Informações relativas aos ciclos analisados com a implementação das modificações do software e respetivos resultados.

Ciclo	Nº Rolhas	Média da humidade das rolhas do cesto antes do processo / %	Tempo até as rolhas atingirem a temperatura de 140 °C / min	Média da humidade das rolhas com TCA conhecido / %	TCA removido / %
2432	24 000	4,8	219	5,9	44
				5,3	53
2637	24 004	4,6	200	> 10	43
				> 10	54
2662	24 057	5,1	212	4,0	58
2858	24 011	6,2	243	4,5	57
2859	23 992	6,0	234	> 10	67

Relativamente à Tabela 5, esta encontra-se dividida em 6 colunas necessárias para a compreensão dos resultados. A primeira coluna contém a identificação (o número) do ciclo usado, de forma a ser possível mapear os valores apresentados na Tabela 5 e no gráfico

previamente referido na Figura 16. Na segunda coluna é fornecido o número de rolhas que entraram no tratamento, sendo crucial que este valor seja o mais constante possível, de forma que esta variável não tenha influência nos diferentes testes realizados. Na coluna seguinte apresenta-se a humidade a que o cesto se encontrava antes do tratamento, dado esta influenciar o tempo que as rolhas demoram a atingir a temperatura de 140 °C. No caso de as rolhas entrarem com uma humidade baixa, a velocidade de aquecimento das mesmas irá ser superior a rolhas que entrem com uma humidade mais alta, pois não existem outros compostos em quantidade significativa para serem removidos. A quarta coluna apresenta o respetivo tempo necessário para que as rolhas atingissem os 140 °C. Na quinta coluna encontra-se a humidade das rolhas com TCA previamente quantificado antes de entrarem no tratamento. Por fim, a última coluna apresenta os resultados relativos à taxa de remoção de TCA destas rolhas previamente quantificadas. Os resultados obtidos nos ensaios de torção encontram-se apresentados no Apêndice B. Após uma análise aos resultados apresentados na Figura 16 e na Tabela 5, acredita-se que há uma grande possibilidade de melhoria quanto à taxa de remoção de TCA.

Quanto à possibilidade de existir uma relação entre a humidade das rolhas antes do tratamento e a taxa de remoção de TCA, as condições destes testes não evidenciaram tal correlação. Tal fica evidente quando comparando os ciclos que possuem rolhas com TCA previamente quantificado com humidades superiores a 10% com aqueles que possuem rolhas com humidade abaixo dos 6 %, onde foi observada uma taxa de remoção semelhante. Relativamente à humidade das rolhas no cesto antes do tratamento, não há uma diferença significativa verificada entre ciclos. Contudo, apesar de esta diferença ser pequena, é possível observar o seu impacto pela comparação entre os ciclos com extremos de humidade utilizados neste teste. Assim, ao comparar o ciclo 2858 (representado pela linha azul), que apresenta um teor de humidade de 6,2 %, com o ciclo 2637 (representado pela linha verde) que possui um teor de humidade de 4,6 %, torna-se possível observar o impacto desta no tempo necessário para que as rolhas atingissem 140 °C, sendo que o ciclo 2637 demorou menos 43 minutos a atingir a temperatura requerida para a primeira etapa do processo. Por último, relativamente ao ciclo 2637, que envolveu três sacos colocados em locais diferentes do VSR, concluiu-se que o local não tem influência na taxa de remoção de TCA, dado esta ter sido semelhante entre os 3 sacos. Estas constatações destacam a importância de prosseguir para investigação de outras variáveis e abordagens, a fim de otimizar o processo e consequentemente, a taxa de remoção de TCA nas rolhas.

4.2 Efeito da temperatura no aquecimento das rolhas e na remoção de TCA

Para este teste, inicialmente foi utilizado um único cesto nos testes efetuados. Desta forma, pretendeu-se que a variável, número de rolhas, se mantivesse constante ao longo de todos os testes realizados. De realçar que, para este caso de estudo, optou-se por utilizar rolhas não-veda, isto é, rolhas com defeito, dado que o aumento da temperatura de pré-aquecimento poderia alterar as propriedades físico-mecânicas das rolhas. Assim, o objetivo foi perceber qual seria o impacto do aumento da temperatura de pré-aquecimento em relação ao tempo necessário para que as rolhas atingissem os 140 °C. Do ponto de vista metodológico, numa primeira etapa, o cesto fez um tratamento em condições normais, com vista a que toda a humidade presente no mesmo fosse eliminada, anulando assim a influência desta variável. De seguida, foram executados três ciclos diferentes: um com pré-aquecimento a 170 °C, um outro a 180 °C e um último a 190 °C. Os resultados relativos às cinéticas de temperatura da câmara e das rolhas encontram-se apresentados nos gráficos da Figura 17 e 18, respetivamente.

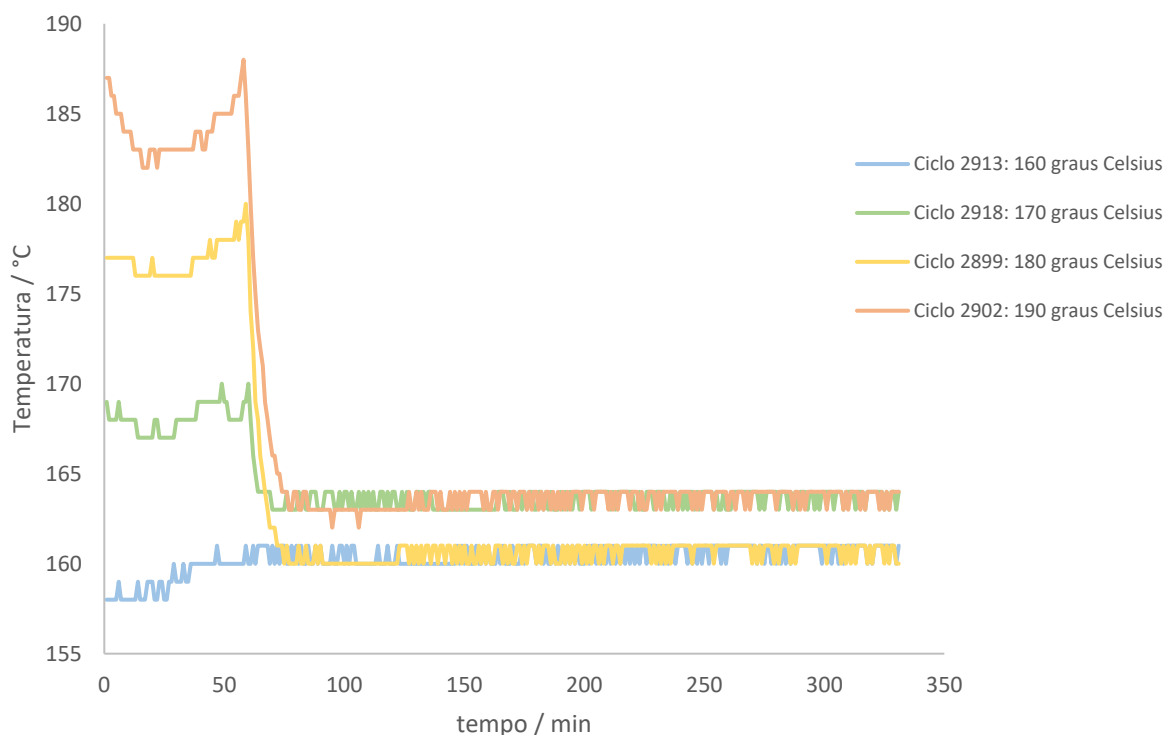


Figura 17 - Evolução das cinéticas de temperatura da câmara em ciclos com diferentes temperaturas de pré-aquecimento.

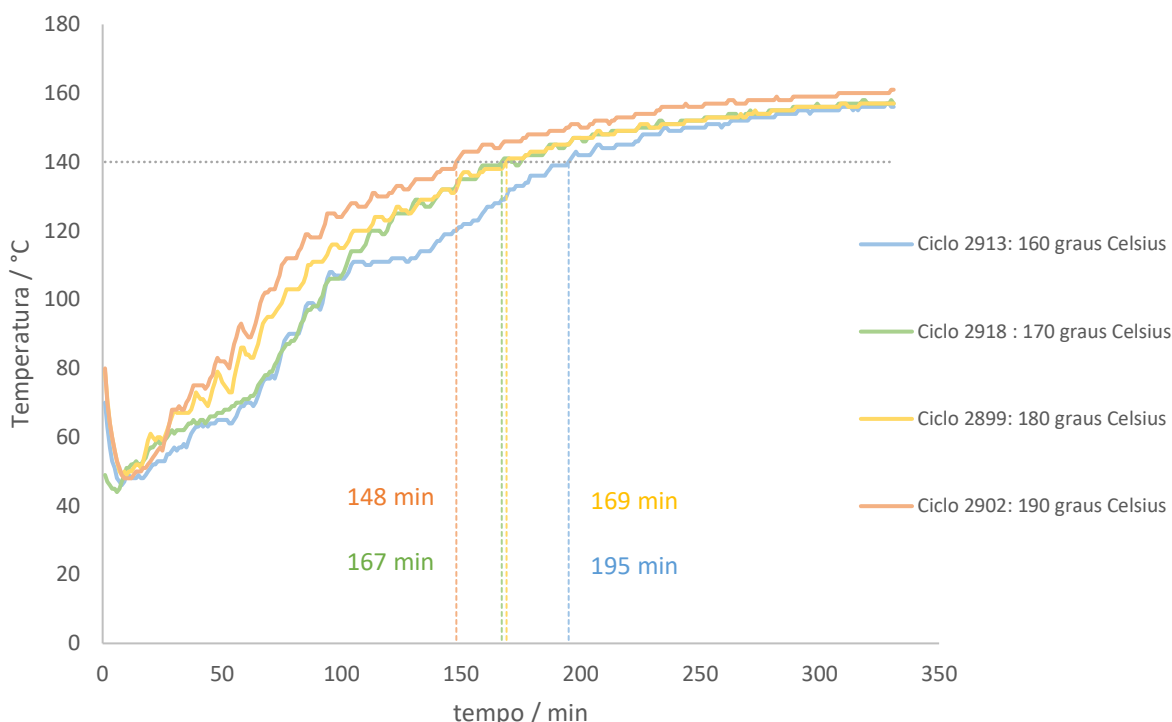


Figura 18 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas em ciclos com diferentes temperaturas de pré-aquecimento.

A partir da Figura 17, observa-se a evolução da temperatura da câmara para as diferentes configurações de temperatura, sendo que a partir dos 59 minutos é necessário que a temperatura da câmara retorne ou permaneça nos 160 °C para executar o tratamento (A execução de um ciclo completo com a temperatura configurada consistentemente acima dos 170 °C provavelmente resultaria em alterações das propriedades físico-mecânicas e na qualidade das rolhas de cortiça natural).

Pela observação da Figura 18, é possível denotar que apenas se encontra representado um ciclo para cada temperatura estabelecida para o pré-aquecimento, isto é, um ciclo para 170 °C, um outro para 180 °C e um último para 190 °C. Com o intuito de comparar os resultados obtidos neste teste, com os previamente obtidos no teste “4.1 - Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor”, foi adicionado aos gráficos da Figura 17 e 18, um ciclo com a temperatura do pré-aquecimento a 160 °C, com vista a uma melhor comparação entre os resultados obtidos, tendo em conta a diferente parametrização das variáveis do processo.

Os dados adicionais referentes aos ciclos, à humidade das rolhas e à taxa de remoção de TCA estão apresentados na Tabela 6, juntamente com os resultados médios dos ciclos do teste “4.1 - Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor”.

Tabela 6 - Informações relativas aos ciclos analisados com a alteração da temperatura de pré-aquecimento e respetivos resultados.

Temperatura de pré-aquecimento / °C	Ciclo	Média da humidade das rolhas do cesto antes do processo / %	Tempo até as rolhas atingirem a temperatura de 140 °C / min	Média da humidade das rolhas com TCA conhecido / %	TCA removido / %
160	2432, 2637, 2662, 2858, 2859	5,4	222	7,1	54
160	2913	< 2	195	6,1	55
170	2918	< 2	167	6,1	60
180	2889	< 2	169	9,6	79
190	2902	< 2	148	9,8	65

Após a análise dos resultados, pode-se deduzir que existe uma relação de proporcionalidade direta entre o aumento da temperatura de pré-aquecimento e a redução do tempo de aquecimento das rolhas de cortiça. Ao comparar os ciclos 2913 (160°C) e 2918 (170°C), verifica-se uma divergência de 28 minutos. Quando comparados os ciclos 2918 (170 °C) e 2889 (180 °C), observa-se que atingem a temperatura de 140°C praticamente ao mesmo tempo, diferenciando por 2 minutos. O mesmo padrão ocorre quando comparando o ciclo 2889 (180 °C) com o ciclo 2902 (190 °C), na qual o ciclo submetido a uma temperatura mais elevada requer menos 21 minutos para aquecer as rolhas até os 140 °C. Apesar da variação de tempo verificada entre os ciclos 2918 (170 °C) e 2889 (180 °C) ser mínima (2 minutos), o software está sujeito a pequenos erros de leitura que podem afetar os resultados. Contudo, analisando os valores num panorama geral é possível afirmar que um aumento de temperatura, se repercute numa diminuição do tempo que as rolhas levam a atingir a temperatura de 140 °C.

Verifica-se ainda que uma humidade extremamente baixa acelera a velocidade com que as rolhas atingem a temperatura de 140°C. Quando comparado os resultados médios dos ciclos do teste “4.1 - Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor” com o ciclo 2913, que possui a mesma temperatura de pré-aquecimento, observa-se uma divergência de 27 minutos. Esta discrepância é explicada apenas pela diferença de humidade das rolhas à entrada do tratamento, em que quanto maior a humidade, maior será o tempo necessário para que as rolhas atinjam os 140 °C.

De seguida, foi avaliado qual o impacto da temperatura do pré-aquecimento na extração de TCA. Verifica-se que a variação de temperatura de pré-aquecimento não influencia a extração de TCA, e em média, extrai-se $65 \pm 9\%$.

Por último, e com vista a avaliar se o aumento de temperatura tem influência nas propriedades físico-mecânicas das rolhas, procedeu-se à realização de ensaios de torção. Os critérios de aprovação encontram-se representados na Tabela 7 e os resultados obtidos dos ensaios de torção na Tabela 8.

Tabela 7 - Critérios de aprovação das rolhas relativamente ao torque e ao ângulo, de forma a assegurar as propriedades físico-mecânicas das rolhas.

Critérios	Média dos valores	Valor Mínimo
Torque / daN·cm ⁻¹	≥ 20	≥ 11
Ângulo / °	≥ 25	≥ 15

Tabela 8 - Resultados obtidos após a realização dos ensaios de torção.

Ensaio de torção						
Temperatura de pré-aquecimento / °C	Ciclo	Média dos valores do Torque / daN·cm ⁻¹	Valor Mínimo do Torque / daN·cm ⁻¹	Média dos valores do Ângulo / °	Valor Mínimo do Ângulo / °	Humidade das rolhas depois do Super Rosa / %
160	2913	23,4	16,4	27	19	4,8
170	2918	14,3	11,2	48	32	> 10
180	2889	19,4	11,5	33	21	6,9
190	2902	14,1	10,8	52	36	> 10

Através da Tabela 8, pode-se analisar se os valores obtidos estão dentro dos critérios estabelecidos de aprovação, tanto para o torque como para o ângulo. Assim, verifica-se que a partir da temperatura da câmara a 170 °C, inclusive, durante o pré-aquecimento, os resultados foram reprovados para os valores de torque e que, portanto, ocorrem alterações nas propriedades físico-mecânicas. Tal reduz a qualidade do produto final e, portanto, estas alterações dos parâmetros não poderão ser implementadas. Além disso, o aumento da temperatura na etapa de pré-aquecimento iria afetar também os custos energéticos, que não se justificariam.

4.3 Efeito do número de rolhas, tanto na cinética de aquecimento, como na extração de TCA das mesmas

Para um calibre de rolhas 45x24 mm encontra-se estabelecido um tratamento de 24 000 rolhas por ciclo. No entanto, para este teste específico foram colocadas 26 000 rolhas por ciclo, pelo que as cinéticas de temperatura das mesmas encontram-se apresentadas no gráfico da Figura 19.

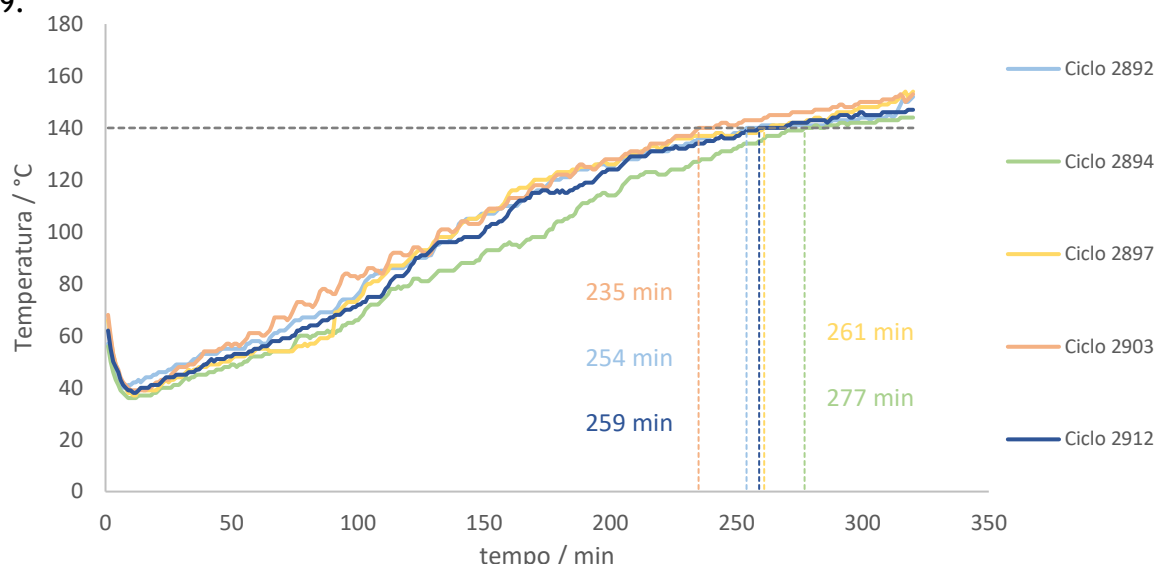


Figura 19 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas nos diferentes ciclos efetuados.

Pela observação do gráfico da Figura 19, verifica-se um comportamento semelhante entre os ciclos tanto no processo de aquecimento das rolhas como durante o seu tratamento. Com vista a comparar estes ciclos, que tratam 26 000 rolhas, com o teste “4.1 - Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor”, que tratam 24 000 rolhas, elaborou-se o gráfico representado na Figura 20. Este gráfico representa a média dos resultados obtidos dos ciclos 2432, 2637, 2662, 2858, 2859 do primeiro teste, bem como a média dos resultados obtidos dos ciclos 2892, 2894, 2897, 2903 e 2912 deste teste.

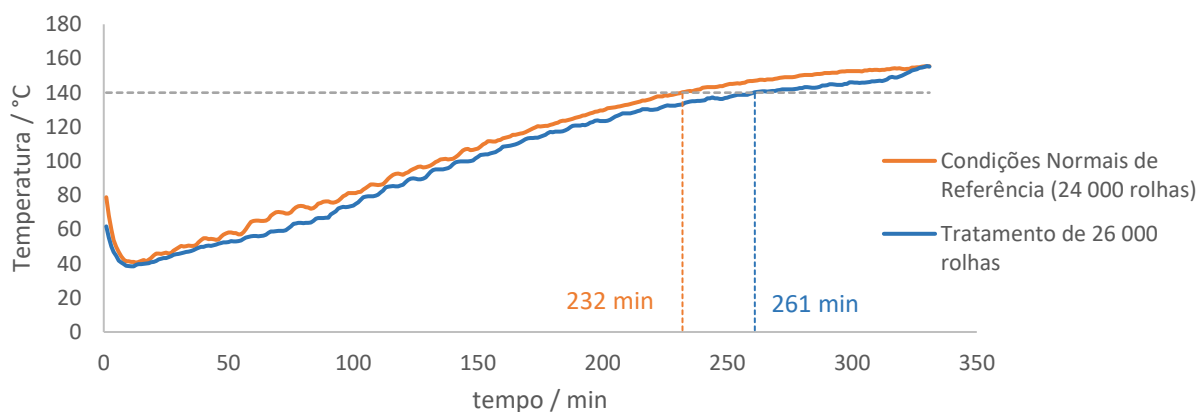


Figura 20 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas para os ciclos efetuados no primeiro teste e no terceiro teste.

Após uma análise detalhada do gráfico, destaca-se a consistência observada entre os ciclos sujeitos às mesmas condições. Estes ciclos apresentam um comportamento bastante semelhante ao longo do tratamento, diferenciando apenas no tempo para atingir a temperatura de trabalho, sendo esta uma consequência do aumento do número de rolhas. Conforme o esperado, com o aumento do número de rolhas, aumenta também o tempo necessário para que estas atinjam uma temperatura de 140 °C, divergindo por 29 minutos.

A fim de complementar as informações apresentadas no gráfico anterior, foi elaborada a Tabela 9 que contém dados adicionais sobre os ciclos, as rolhas e a eficiência do processo em relação à extração de TCA. Quanto aos resultados obtidos nos ensaios de torção, estes encontram-se apresentados no Apêndice B.

Tabela 9 - Informações relativas aos ciclos analisados com um aumento do número de rolhas tratadas por ciclo e respectivos resultados.

Ciclo	Média da humidade das rolhas do cesto antes do processo / %	Tempo até as rolhas atingirem a temperatura de 140 °C / min	Média da humidade das rolhas com TCA conhecido / %	TCA removido / %
2892	6,5	254	9,9	65
2894	7,8	277	9,8	66
2897	7,8	261	9,8	48
2903	7,2	235	> 10	61
2912	5,3	259	5,6	72

Após uma análise minuciosa da Tabela 9, avaliou-se o impacto deste aumento do número de rolhas na taxa de remoção de TCA. Seria de esperar que esta taxa diminuísse, em relação ao teste “4.1 - Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor”, no qual tratam 24 000 rolhas, em vez de 26 000 rolhas. Acreditava-se que o aumento do número de rolhas por ciclo, poderia reduzir a rotação das mesmas ao longo do processo, dificultando a volatilização de uma maior quantidade de TCA para posterior extração. Contudo, constatou-se que a média de extração de TCA foi de $62 \pm 8\%$, não apresentando um impacto significativo em comparação com o primeiro teste ($55 \pm 8\%$).

Com base nestes resultados, é possível considerar o aumento do número de rolhas por ciclo, e consequentemente, aumentar a produção diária neste setor. O número de rolhas por ciclo varia de acordo com o calibre das mesmas. Por cada VSR realizam-se 4 ciclos por dia. Considerando que em média são tratadas 22 000 rolhas em cada ciclo por VSR, caso esse número seja aumentado para 24 000 rolhas e tendo em conta que existem 20 VSR, resultaria num aumento

de 58 400 000 rolhas por ano (aumento de produção anual de $\approx 10\%$), como se pode observar na Figura 21. Este teste deverá ser objeto de um estudo mais aprofundado no futuro, com o intuito de avaliar a sua eficácia adequada.

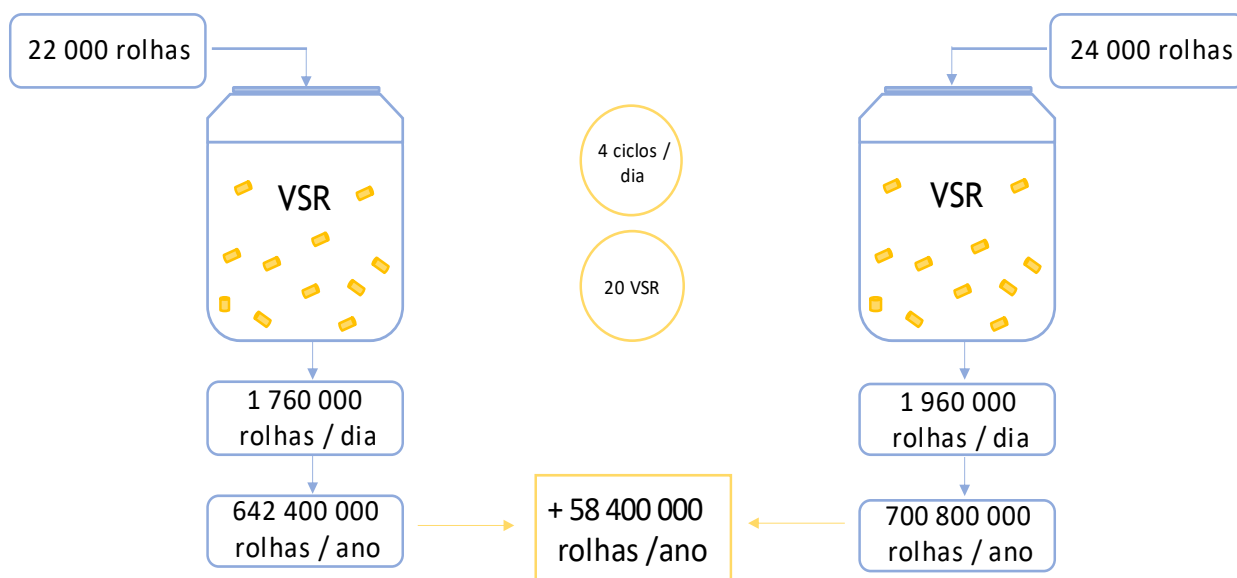


Figura 21 - Comparação da produção média diária de rolhas de cortiça natural no CTC com a possível produção no caso do aumento do número de rolhas por ciclo.

4.4 Efeito do tempo de vácuo na extração de TCA e na cinética de aquecimento da câmara

Neste teste, avaliou-se o efeito do tempo de vácuo na extração de TCA e na cinética de aquecimento da câmara. A fim de analisar os resultados obtidos, elaboraram-se dois gráficos com os ciclos que representam a variação da pressão da bomba e da câmara. Estes gráficos foram efetuados a partir de resultados médios obtidos dos ciclos 2432, 2637, 2662, 2858, 2859 do teste “4.1 - Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor”, e dos ciclos 2376, 2379, 2383, 2555, 2875, 2878 deste teste. É de destacar que este teste se diferencia pelo facto dos ciclos se iniciarem logo em vácuo e, portanto, sem a etapa inicial de pré-aquecimento. Estes resultados encontram-se apresentados nos gráficos da Figura 22 e 23.

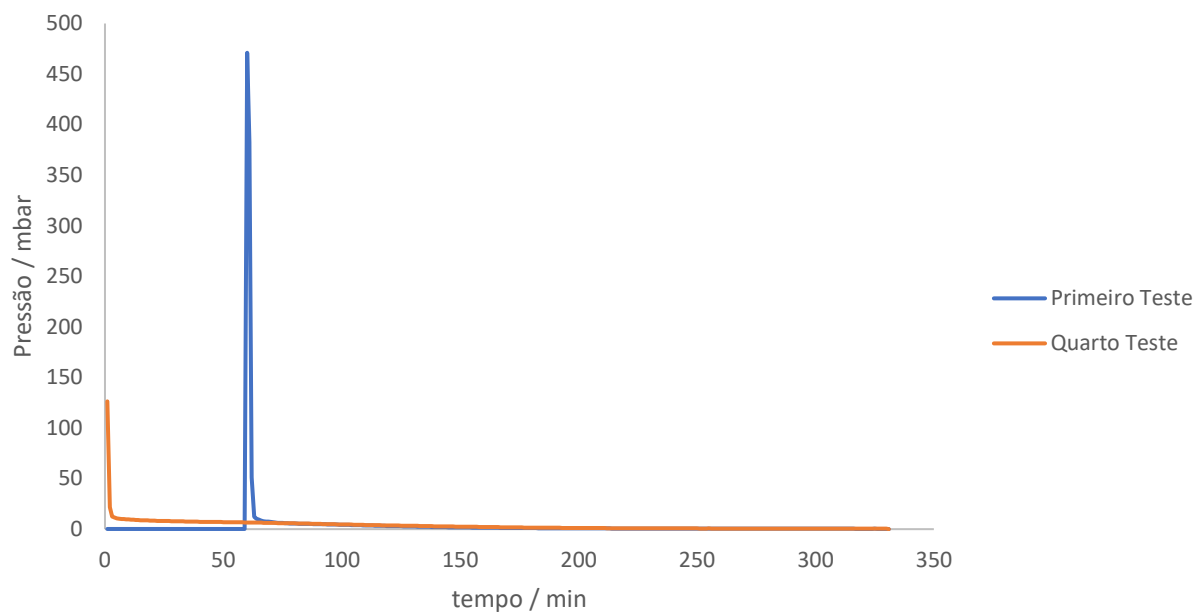


Figura 23 - Evolução da pressão da bomba para o primeiro e quarto teste.

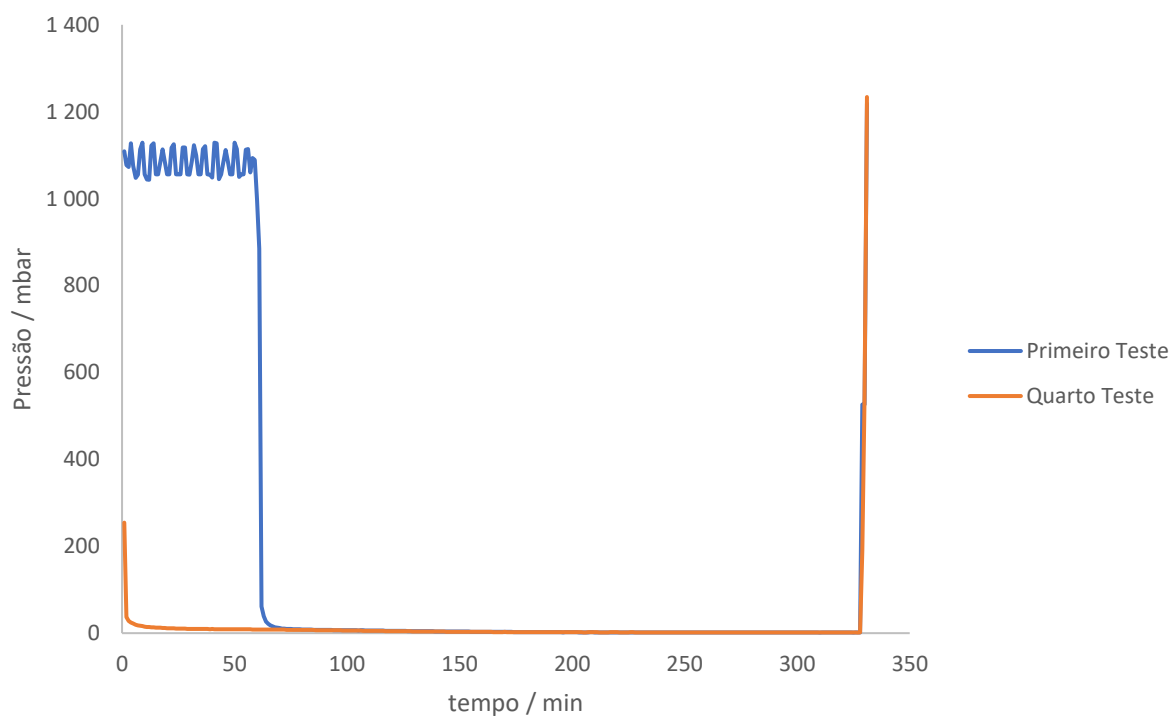


Figura 22 - Evolução da pressão da câmara para o primeiro e quarto teste.

Ao analisar o gráfico da Figura 22, torna-se evidente as diferenças significativas entre os dois testes em questão. No primeiro teste, a bomba não estava em funcionamento durante os primeiros 59 minutos, ou seja, ao longo da fase de pré-aquecimento. Após esse período, a bomba é ativada, conforme pode ser observado pelo pico no gráfico, e o vácuo é iniciado. Relativamente ao quarto teste, facilmente se observa que a bomba é acionada desde o minuto 0, iniciando o vácuo imediatamente.

Pela análise do gráfico da Figura 23, em relação ao primeiro teste, pode-se confirmar a informação previamente mencionada. Durante os primeiros 59 minutos, a câmara mantém uma pressão média de aproximadamente 1080 mbar. Ao fim deste período, a bomba é ativada, o que se repercute numa diminuição da pressão da câmara até aos 10 mbar ao fim de 72 minutos. Quanto ao quarto teste, a bomba é acionada instantaneamente, pelo que a câmara atinge a pressão de 10 mbar ao fim de 25 minutos.

De seguida, analisou-se a evolução das cinéticas de temperatura das rolhas submetidas a estas condições. Os ciclos executados podem ser observados a partir do gráfico da Figura 24.

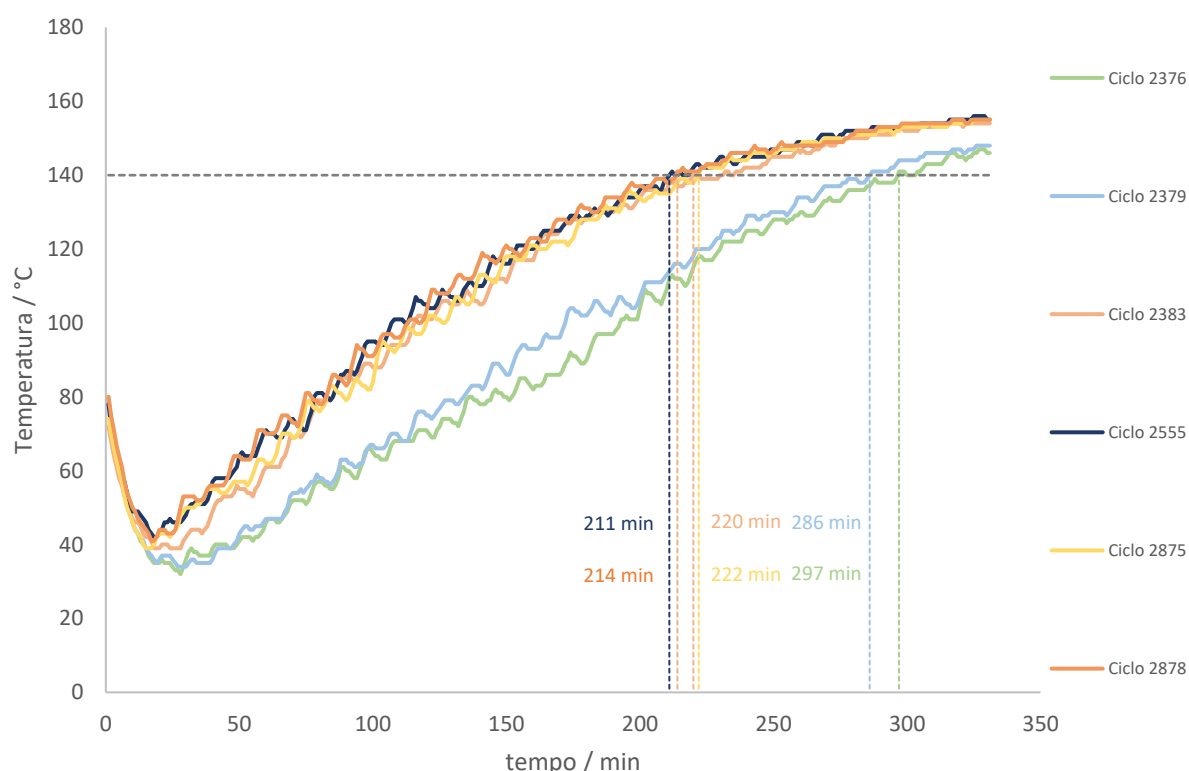


Figura 24 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas dos ciclos executados com vácuo de imediato.

Para complementar o gráfico da Figura 24, anteriormente apresentado, construiu-se a Tabela 10 com as restantes informações sobre o ciclo, as rolhas e a eficiência do processo

relativamente à extração de TCA. Quanto aos resultados obtidos nos ensaios de torção, estes encontram-se apresentados no Apêndice B.

Tabela 10 - Informações relativas aos ciclos analisados e respetivos resultados.

Ciclo	Nº Rolhas	Média da humidade das rolhas do cesto antes do processo / %	Tempo até as rolhas atingirem a temperatura de 140 °C / min	Média da humidade das rolhas com TCA conhecido / %	TCA removido / %
2376	24 258	9,4	297	> 10	86
2379	24 067	9,3	286	9,1	90
2383	23 920	5,3	220	9,8	88
2555	24 011	4,7	211	4,5	68
2875	23 979	6,5	222	5,1	71
2878	23 978	6,5	214	5,2	63

A tabela 10 foi criada com o mesmo conteúdo que a tabela do primeiro teste. Neste caso, fica evidente que a humidade das rolhas antes do tratamento tem um impacto significativo no tempo que as mesmas demoram a atingir a temperatura de 140 °C. Ao comparar os ciclos 2376 e 2379 (representado pela linha verde e azul-claro, respetivamente) com os ciclos 2383 e 2555 (representado pela linha rosa e azul-escuro, respetivamente), facilmente se verifica uma humidade do cesto muito superior nos primeiros ciclos referidos. Tal, repercute-se num aumento do tempo necessário para que as rolhas atingissem os 140 °C, que resulta numa diferença de aproximadamente 75 minutos.

Para compreender qual o impacto deste teste na cinética de temperatura das rolhas, elaborou-se o gráfico da Figura 25 que compara este teste com o teste “4.1 - Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor”. Este gráfico representa a média dos resultados obtidos dos ciclos 2432, 2637, 2662, 2858, 2859 do primeiro teste, bem como a média dos resultados obtidos dos ciclos 2376, 2379, 2383, 2555, 2875 e 2878 deste teste.

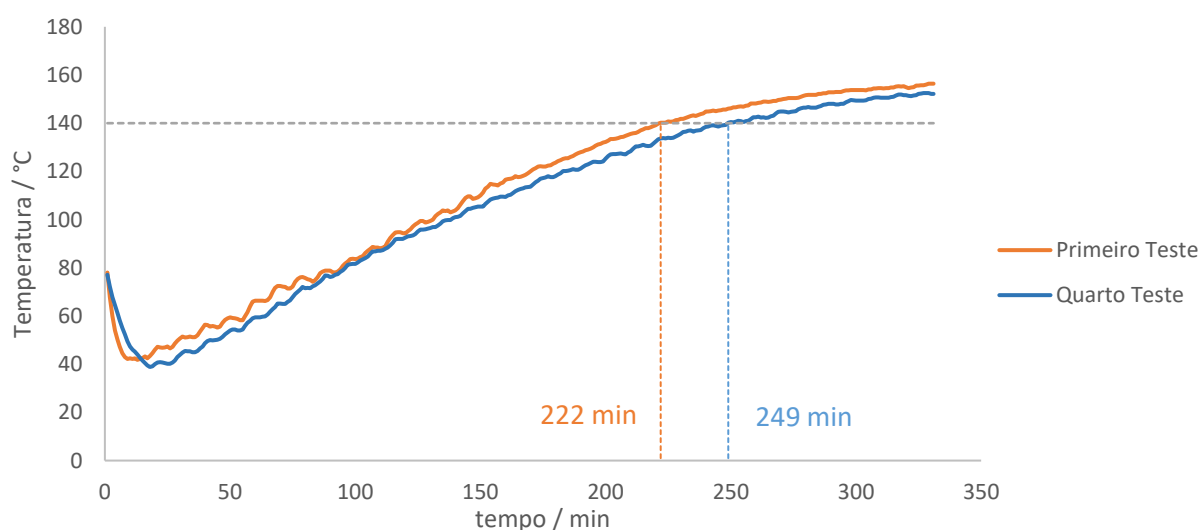


Figura 25 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas para os ciclos efetuados no primeiro teste e no quarto teste.

Após uma análise ao gráfico da Figura 25, verifica-se um atraso de 27 minutos quando comparando este teste com o primeiro. Tal poderá ser explicado, pelo facto de as rolhas terem um teor de humidade alto que ainda tem de ser removido e que poderá atrasar a chegada à temperatura de 140 °C. Destaca-se este acontecimento pela ausência da fase de pré-aquecimento, que elimina logo grande parte da humidade das rolhas.

Durante este teste, procedeu-se também ao estudo de uma variável de grande importância para os resultados, mais concretamente a humidade. Assim, executou-se a análise do impacto desta variável na taxa de remoção de TCA nas rolhas de cortiça natural. Foram executados ciclos com rolhas com o dobro da humidade. Os resultados encontram-se apresentados no gráfico da Figura 26.

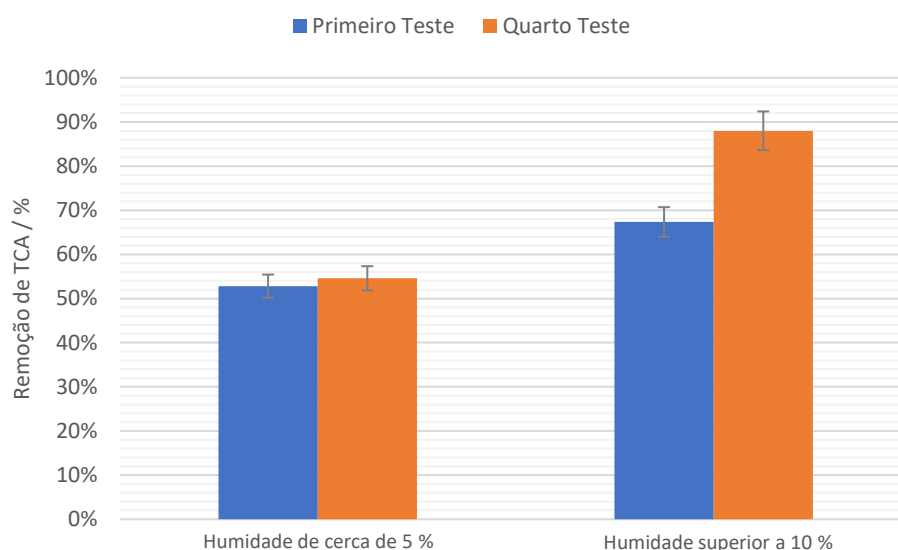


Figura 26 - Representação gráfica dos resultados obtidos na taxa de remoção de TCA, para dois níveis diferentes de humidade.

O gráfico da Figura 26 é dividido em dois grupos para este teste em comparação com o teste “4.1 - Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor”. No primeiro grupo, as rolhas com TCA previamente conhecido apresentavam uma humidade de aproximadamente 5 % antes do tratamento, considerada como humidade intermédia. No segundo grupo, a humidade rondava os 10 %, tratando-se assim de uma humidade alta. Os resultados obtidos em relação à taxa de remoção de TCA, para o primeiro e quarto teste com humidade intermédia, foram de $53 \pm 6\%$ e $55 \pm 9\%$, respetivamente. Para uma humidade alta obteve-se uma taxa de remoção de $67 \pm 3\%$ e $88 \pm 2\%$, para o primeiro e quarto teste, respetivamente.

Assim, ao analisar o gráfico da Figura 26, verifica-se que o teste para o qual se obteve uma maior taxa de remoção de TCA foi para o quarto, com a entrada de rolhas com humidade alta.

Tal pode ser explicado pelos seguintes factos: a uma pressão de 1000 mbar, o TCA volatiliza apenas a 239 °C. Ao reduzir a pressão da câmara para 10 mbar, reduz-se o ponto de ebulição de TCA para os 98 °C, facilitando a extração do mesmo, uma vez que o ciclo se inicia logo com a câmara a uma temperatura de 160 °C. Assim, acredita-se que ao executar o tratamento das rolhas com vácuo de imediato combinado com uma elevada humidade nas rolhas, aumenta a percentagem de TCA removido. Muito embora não existam estudos suficientes para explicar este fenómeno de forma conclusiva, acredita-se que, apesar de o TCA ser hidrofóbico e, portanto, não se dissolver facilmente em compostos polares (como é o caso da água), a presença de humidade possibilita que uma pequena quantidade de TCA seja dissolvido na água. Assim, esta interação entre a humidade e o TCA pode desencadear o papel de uma força motriz, impulsionando uma maior extração de contaminante.

5 Conclusões

Os objetivos principais deste projeto focaram-se na melhoria da eficiência de remoção de TCA nas rolhas e no aumento do número de rolhas tratadas por ciclo por VSR.

Para tal, foram executados quatro testes. Quanto ao primeiro teste, verificou-se que as modificações propostas e implementadas no software, se repercutiam num armazenamento térmico dentro da câmara. Estas modificações permitiam as resistências continuamente ligadas e o fecho da porta do VSR após a descarga. Tal, conduziu a um encurtamento do tempo para que as rolhas alcançassem a temperatura desejada.

No segundo teste, foi possível concluir que o aumento de temperatura durante a etapa de pré-aquecimento, resultou numa redução do tempo necessário para que as rolhas atingissem os 140 °C. No entanto, este aumento de temperatura não teve influência significativa na taxa de remoção de TCA e ainda alterou as propriedades físico-mecânicas das rolhas, o que se repercutiu numa diminuição da qualidade do produto final. Adicionalmente, esta alteração dos parâmetros iria aumentar os custos energéticos, pelo que não se justificava tal ação.

Relativamente ao terceiro teste, observou-se que, para além de prolongar o tempo de aquecimento das rolhas, a taxa de remoção de TCA não teve um impacto significativo. Desta forma, permitiria o aumento do número de rolhas tratadas diariamente no setor do CTC.

Por último, na análise do efeito do tempo de vácuo na extração de TCA e na cinética de aquecimento da câmara, constatarem-se duas situações distintas. O início do processo em vácuo conduz a um aumento do tempo necessário para que as rolhas atinjam a temperatura desejada. A combinação de um tratamento iniciado com vácuo de imediato e a presença de alta humidade nas rolhas, resultou numa maior extração de TCA.

Desta forma, são destacadas considerações que poderão conduzir a uma otimização do processo, resultando numa melhor qualidade no produto final. Um outro âmbito é a possibilidade de utilizar rolhas com humidade elevada, juntamente com a aplicação de vácuo imediato, com vista a aumentar a remoção de TCA. Outras considerações focam-se na implementação das modificações estudadas no software e no tratamento de um maior número de rolhas. Se todos estes fatores forem tomados em consideração e estudados mais aprofundadamente, poderá alcançar-se o equilíbrio ideal entre estes. Estas melhorias, por sua vez, podem-se refletir positivamente a nível económico, reputacional, processual e na qualidade do produto final, na Corticeira Amorim.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo central deste trabalho consistiu na otimização das condições do processo *Naturity*[®], com vista a melhorar a eficiência na remoção de TCA e/ou aumentar a capacidade de produção diária no setor do Centro de Tratamento de Cortiça.

Durante o projeto, foi identificado que a combinação de vácuo imediato no tratamento das rolhas juntamente com a presença de alta humidade nas mesmas, parece resultar num aumento na eficiência na taxa de remoção de TCA, embora esta abordagem ainda não tenha sido implementada.

Analizou-se também a possibilidade de aumentar o número de rolhas tratadas por ciclo, aumentando em 2 000 rolhas por ciclo por VSR. Os resultados obtidos indicaram que este aumento seria possível, dado que não comprometeria a taxa de remoção de TCA, nem afetaria a qualidade do produto final, quando comparado com as condições normais implementadas neste setor. Mais estudos serão necessários para confirmar estes resultados.

Desta forma, os objetivos propostos foram executados com sucesso. Contudo, resta ainda encontrar um equilíbrio ideal entre todos estes fatores para otimizar ainda mais o processo.

6.2 Apreciação Final

Tendo em conta o meu percurso académico e os últimos 5 anos, o trabalho realizado ao longo deste semestre revelou-se extremamente enriquecedor para o meu crescimento pessoal e profissional. Na minha perspetiva, a interação com o setor industrial proporcionou-me a oportunidade de desenvolver competências e métodos de trabalho que desempenharão um papel fundamental no meu futuro como engenheira. Gostaria ainda de salientar a extrema relevância da experiência que me foi dada de poder trabalhar e integrar-me dentro de uma empresa de elevado renome, bem como numa equipa dinâmica e repleta de ótimos profissionais que me ajudaram a crescer em todos os sentidos e a adquirir uma maior maturidade no que consta ao mundo do trabalho. Desta forma, considero que todo este percurso foi deveras importante para que eu conhecesse e tivesse uma visão mais próxima da indústria e de todo o ambiente lhe está associado.

7 Referências

- [1] H. Fortes, M.A.; Rosa, M.E.; Pereira, "A Cortiça", *Inst. Super. Técnico. Lisboa-Portugal*, n. 2º Edição, 2004.
- [2] Américo M. S. Carvalho Mendes, "A economia do sector da cortiça em Portugal. Evolução das actividades de produção e de transformação ao longo dos séculos XIX e XX", 2002.
- [3] M. A. R. F. S. Sefton, "Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine - a review", *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 11, 2005.
- [4] H. T. Hans-Rudolf Buser, Carla Zanier, "Identification of 2,4,6-Trichloroanisole as a Potent Compound Causing Cork Taint in Wine", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 30, 1982.
- [5] Corticeira Amorim, "Naturity e Xpür: as tecnologias anti-TCA mais inovadoras, ecológicas e eficientes do mundo", 2023. <https://www.amorim.com/pt/projetos/naturity-e-xpur-as-tecnologias-anti-tca-mais-inovadoras-ecologicas-e-eficientes-do-mundo/4407/> (acedido 6 de Março de 2023).
- [6] Corticeira Amorim, "AMORIM", 2023. [amorim.com/pt/](https://www.amorim.com/pt/) (acedido 22 de Fevereiro de 2023).
- [7] APCOR, "APCOR - Associação Portuguesa da Cortiça", 2023. <https://www.apcor.pt/> (acedido 24 de Fevereiro de 2023).
- [8] L. Gil, "Cortiça", em *Produtos de Cortiça e as suas Propriedades Físico-mecânicas*, 2012, p. 54. [Em linha]. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/70658749.pdf>
- [9] J. C. B. Ana Paula Duarte, "Cork - a renewable raw material: forecast of industrial potential and development priorities", *Front. Mater.*, 2015.
- [10] L. A. Ana Cláudia Dias, Jesús Boschmonart-Rives, Sara González-García, Martha Demertzi, Xavier Gabarrell, "Analysis of raw cork production in Portugal and Catalonia using life cycle assessment", *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 19, 2014.
- [11] Montado de sobro e cortiça, "O Território", 2018. <https://montadodesobroecortica.pt/o-montado/o-territorio/> (acedido 24 de Fevereiro de 2023).
- [12] L. Gil, *A cortiça como material de construção - Manual Técnico*, APCOR - As. Santa Maria das Lamas: APCOR.
- [13] V. M. C. S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes e R. L. R. L.F. Boesel, "Cork: properties, capabilities and applications", *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, 2005.
- [14] Bárbara Correia de Vasconcelos, "Migração de 2,4,6-TCA através das rolhas neutrocork para um vinho e implementação do método de análise para MDMP", Universidade Católica

Portuguesa do Porto, 2012.

- [15] Helena Pereira, "*Cork: Biology, Production and Uses*", 1.^a ed. Elsevier, 2007.
- [16] H. Pereira, "Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L", *Wood Sci. Technol.*, vol. 22, 1988.
- [17] M. A. S. Robert F. Simpson, "Origin and fate of 2,4,6-trichloroanisole in cork bark and wine corks", *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 13, 2007.
- [18] S. S.-G. Sina Prak, Ziya Gunata, Joseph-Pierre Guiraud, "Fungal strains isolated from cork stoppers and the formation of 2,4,6-trichloroanisole involved in the cork taint of wine", *Food Microbiol.*, vol. 24, 2007.
- [19] J.-J. R. C. María Luisa Álvarez-Rodríguez, Laura López-Ocaña, José Miguel López-Coronado, Enrique Rodríguez, María Jesús Martínez, Germán Larriba, "Cork Taint of Wines: Role of the Filamentous Fungi Isolated from Cork in the Formation of 2,4,6-Trichloroanisole by O Methylation of 2,4,6-Trichlorophenol", *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 68, 2002.
- [20] J. A. E. S. A. Peña-Neira, B. Fernández de Simón, M.C. Cadahía García-Vallejo, T. Hernández, "Presence of cork-taint responsible compounds in wines and their cork stoppers", *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 211, 2000.
- [21] C. S. and R. J. Andrii Tarasov, Miguel Cabral, Christophe Loisel, Paulo Lopes, "State-of-the-Art Knowledge about 2,4,6-Trichloroanisole (TCA) and Strategies to Avoid Cork Taint in Wine", em *Grapes and wine*, IntechOpen, 2022.
- [22] Ariel R. Fontana, "Analytical methods for determination of cork-taint compounds in wine", *Trends Anal. Chem.*, vol. 37, 2012.
- [23] M. A. S. D.A. Barker, D.L. Capone, A.P. Pollnitz, H.J. McLean, I.L. Francis, H. Oakey, "Absorption of 2,4,6 trichloroanisole by wine corks via the vapour phase in an enclosed environment", *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 7, 2001.
- [24] L. Chatonnet P, Bonnet S, Boutou S MD., "Identificação e responsabilidade do 2,4,6-Tribromoanisole nos odores a mofo e rolha no vinho.", *J. Química Agrícola e Aliment.*, vol. 52, 2004.
- [25] M. Carvalho, "O império das rolhas já pode respirar de alívio", *Publico*, 2016. <https://www.publico.pt/2016/07/31/economia/noticia/o-imperio-das-rolhas-ja-pode-respirar-de-alivio-1739399> (acedido 17 de Abril de 2023).
- [26] P. Slabizki, "Identification and Quantification of Cork Off-flavor Compounds in Natural Cork Stoppers by Multidimensional Gas Chromatographic Methods", Universidade

- Duisburg-Essen, 2016.
- [27] Flávia Patrícia Matos Pais de Figueiredo, "2,4,6-tricloroanisol em rolhas de cortiça natural: eficácia do equipamento de deteção individual na prevenção da contaminação de vinhos", FEUP, 2014.
- [28] Daniel Sogg, "Research Group Claims to Have Eliminated Wine-Cork Taint", 1999. <https://www.winespectator.com/articles/research-group-claims-to-have-eliminated-wine-cork-taint-20322> (acedido 20 de Maio de 2023).
- [29] Carlos Pereira e Luís Gil, "O Problema do Odor a Mofo nas Rolhas de Cortiça e Processos para a sua Redução/Eliminação", *Silva Lusit.*, vol. 14, 2006.
- [30] J. Hibberd, "A new state of cork, do we care a Diam?, Herpers supplement: closures", 2005. <http://www.oeneo.co.uk/pdfs/Credentials/Press/%0ADIAMDE%5B3%5D> (acedido 23 de Março de 2023).
- [31] DIAM, "THE DIAM GUARANTEE", 2023. <https://www.diam-closures.com/consistent-cork-closures-with-no-cork-taint> (acedido 20 de Maio de 2023).
- [32] J. F. Coque, J. J. R., Pérez, E. R., Goswami, M., Martínez, R. F., Garcia, S. C. Rodríguez, M. L. A., Martin, "Contaminação do vinho por haloanisóis: Desenvolvimento de estratégias biotecnológicas para prevenir a contaminação de rolhas de cortiça por cloroanisóis", *INBIOTEC, APCOR*, pp. 1-66, 2006.
- [33] Miguel Rocha dos Santos Serrasqueiro Rossa, "Projeto de equipamento industrial para extração de TCA de rolhas de cortiça natural", Universidade Nova de Lisboa, 2020.
- [34] APCOR, "APCOR", *INNOCORK*, 2015. <https://www.apcor.pt/en/innocork-technology-developed-to-reduce-volatile-matter/> (acedido 24 de Março de 2023).
- [35] CORK SUPPLY GROUP, "Uma nova tecnologia desenvolvida para a redução de voláteis em rolhas de cortiça natural: o processo INNOCORK", 2007.
- [36] P. Cabral, M., Roseira, I., Lopes, "Amorim: un caso de suceso en la lucha contra el TCA", *Rev. Enol.*, vol. 3, 2009.
- [37] P. Chatonnet, "Etude de la réduction de la teneur en 2,4,6-trichloroanisole présent dans le liège par un système d'entraînement continu à la vapeur", *Française d'Oenologie*, 2009.
- [38] Amorim, "Relatório Anual Consolidado 2020", 2020.
- [39] T. C. Ravasco, "Validação do Método Cromatográfico de Análise de 2,4,6-Tricloroanisol", Universidade Nova de Lisboa, 2015.

- [40] Corticeira Amorim, "corticeira Amorim lança primeiras rolhas naturais com garantia de TCA não detetável", 2016.
- [41] J. P. Hiroyuki Kataoka , Heather L. Lord, "Applications of solid-phase microextraction in food analysis", *J. Chromatogr. A*, vol. 880, 2000.

Apêndice A Equipamentos e Métodos

Imagens complementares do processo *Naturity*®



Local por onde se dá a carga
de rolhas para o VSR



Porta fechada do VSR



VSR

*Figura 27 - Imagens do equipamento do processo *Naturity*®.*

Microextração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa com detetor de captura eletrônica

Conforme mencionado anteriormente, para a quantificação do teor de TCA presente nas rolhas de cortiça recorreu-se ao método de cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) por captura eletrônica (ECD, do inglês *Electron Capture Detector*), com microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Microextraction*). A utilização desta última técnica apresenta vantagens, dado não serem utilizados solventes, encurtar o tempo de preparação e ter o potencial de aprimorar os limites de detecção [22],[41].

Para a análise das amostras realizou-se uma etapa de pré-concentração utilizando a técnica de microextração em fase sólida (SPME), seguida de análise cromatográfica, no GC-ECD, a qual consistiu fundamentalmente em três fases distintas. Para a preparação das amostras, colocou-se no *vial* de cromatografia 10 mL da amostra líquida (obtida a partir da maceração da rolha em solução hidroalcoólica), com ± 3 g cloreto de sódio e 100 μ L de padrão interno (2,3,6-TCA). Este *vial* foi conduzido, através do auto-analisador, para uma incubadora. Primeiramente, ocorreu a fase de pré-incubação, na qual a amostra foi saturada com cloreto de sódio, juntamente com agitação intensa (600 rpm) e à temperatura de 50 °C durante 2 minutos. Esta etapa tinha como objetivo volatilizar os compostos, nomeadamente o TCA, disponíveis na fase

gasosa para o espaço de cabeça do tubo (do inglês *headspace*), de forma que o TCA não se dissolvesse na solução líquida, permitindo assim a liberação dos compostos voláteis para o espaço da cabeça.

Em seguida, uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) foi exposta no espaço vazio do tubo de cromatografia. Os compostos voláteis presentes na amostra, foram adsorvidos por afinidade no material adsorvente da fibra. Para garantir que os compostos não se dissolviam novamente na solução líquida, a incubadora mantinha a temperatura de 50 °C e a agitação, sendo esta última reduzida com vista à preservação da fibra. Esta fase, denominada de adsorção na fibra, tinha uma duração de 8 minutos e resultava na adsorção de analitos por afinidade com a fibra, sendo esta recolhida para posterior análise cromatográfica, no GC-ECD. A escolha do revestimento da fibra depende de diversos parâmetros, sendo crucial a seleção de um revestimento que apresente afinidade entre o analito que se pretende extrair e o tipo de matriz em que está contido. No presente estudo foi utilizado polidimetilsiloxano (PDMS). Alguns parâmetros fundamentais a serem considerados incluem a espessura do revestimento, a polaridade, a temperatura de extração e o tempo de extração, que devem ser otimizados de forma a tornar o processo mais eficiente possível.

Finalmente, ocorreu a etapa de dessorção da fibra, na qual esta era inserida no injetor, possibilitando que os compostos retidos fossem dessorvidos para a coluna cromatográfica. Como o injetor estava a uma temperatura elevada (270 °C), permitia a liberação dos compostos para a coluna e, conseqüentemente, promovia o condicionamento da fibra, restaurando-a ao seu estado inicial e preparando-a para o próximo ciclo de análise. A amostra gasosa percorreu a coluna na presença de um gás de arraste, sendo este o hélio com um fluxo constante de 1 mL/min, até chegar ao detetor onde estes foram identificados. Numa última etapa, e com auxílio de um gás de limpeza, neste caso azoto, procedeu-se à limpeza do detetor. A Figura 28 [41] ilustra o método SPME-GC-ECD, proporcionando uma visão geral do processo descrito.

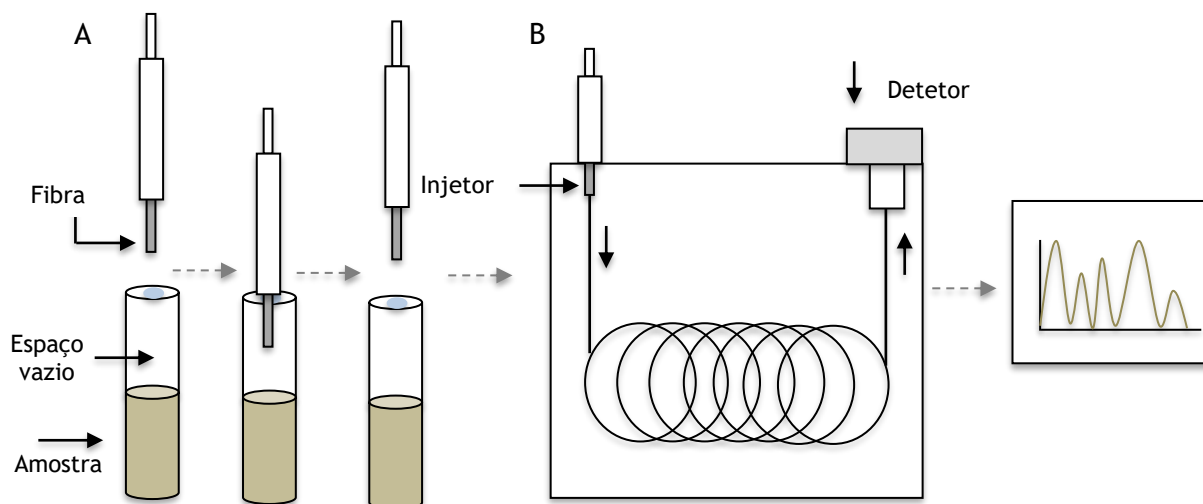


Figura 28 - Representação esquemática do método de cromatografia gasosa por captura eletrônica com microextração em fase sólida. A - Microextração em fase sólida. B - Cromatografia gasosa por captura eletrônica.

As condições do método de cromatografia gasosa por captura eletrônica, com microextração em fase sólida encontram-se apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Condições necessárias para a análise por SPME-GC-ECD.

Microextração em fase sólida		Cromatografia Gasosa	
Tempo de incubação / min	2	Tempo de dessorção / min	4
Temperatura / °C	50	Temperatura do Injetor / °C	270
Velocidade de rotação durante a incubação / rpm	600	Gás de arraste	He
Tempo de Adsorção / min	8	Fluxo do gás de arraste na coluna / mL·min ⁻¹	1
Temperatura / °C	50	Temperatura do detetor / °C	280 ≤ T ≤ 320
Velocidade de rotação durante a adsorção / rpm	250	Gás de limpeza do detetor	N ₂
Fibra	PDMS ¹		

¹ Polidimetilsiloxano

A rampa de aquecimento que ocorre no processo de cromatografia gasosa encontra-se apresentada na Figura 29.

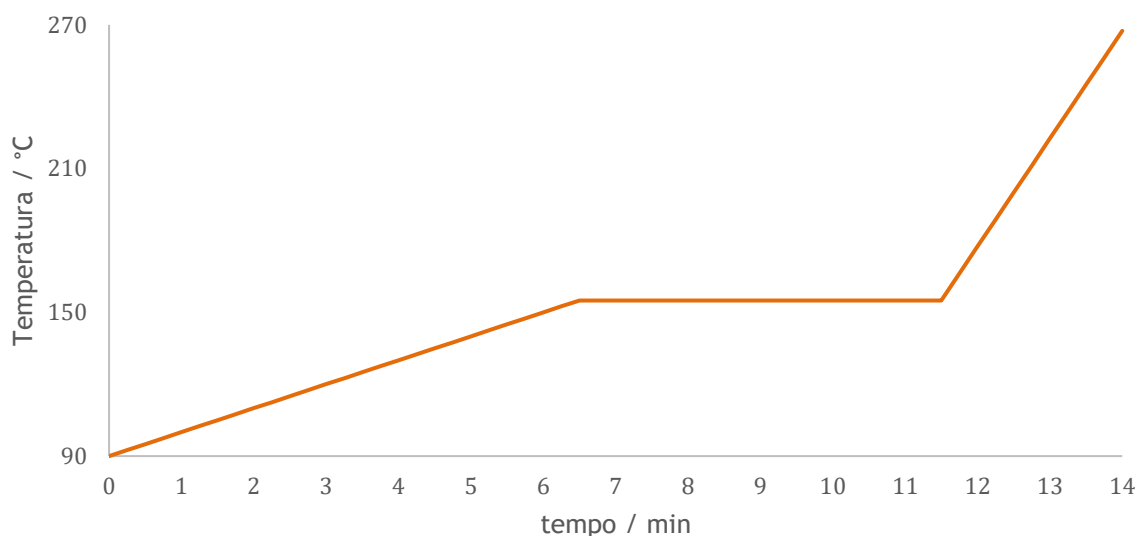


Figura 29 - Programa de temperatura no cromatógrafo ao longo do tempo.

Apêndice B

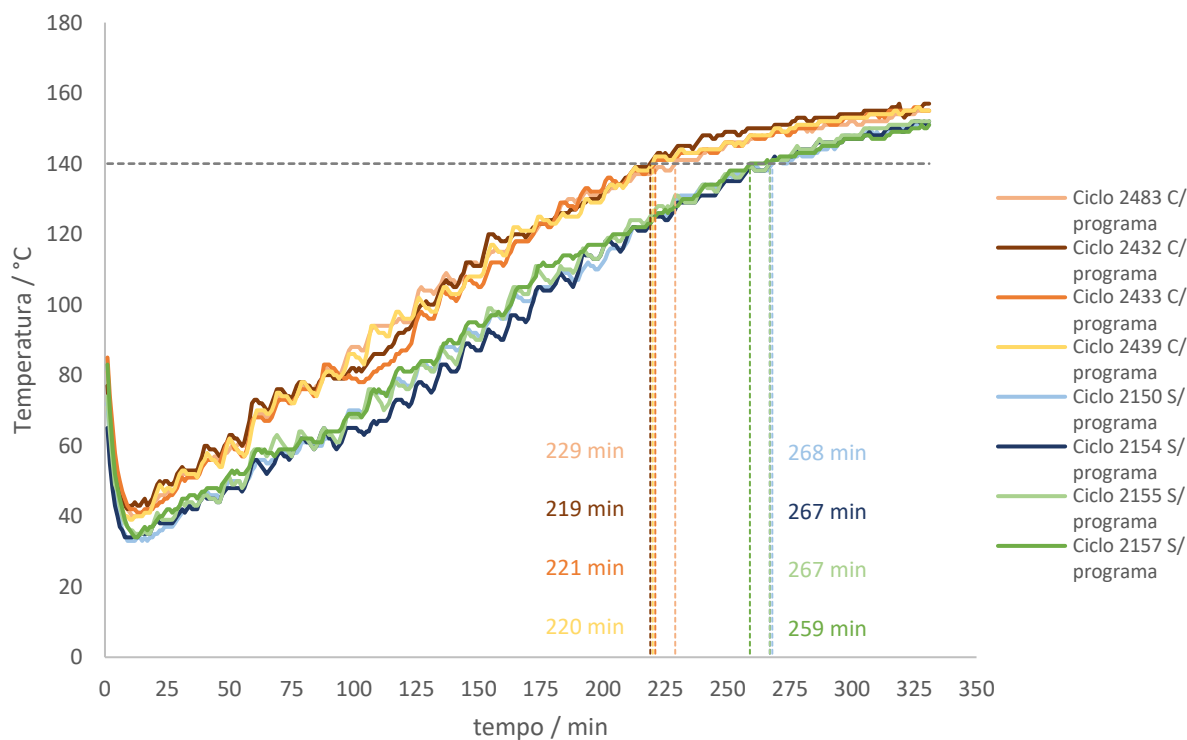


Figura 30 - Evolução das cinéticas de temperatura das rolhas em cada ciclo de referência e nos ciclos sem a implementação das modificações do software.

Avaliação do aquecimento contínuo do extrator com retenção de calor

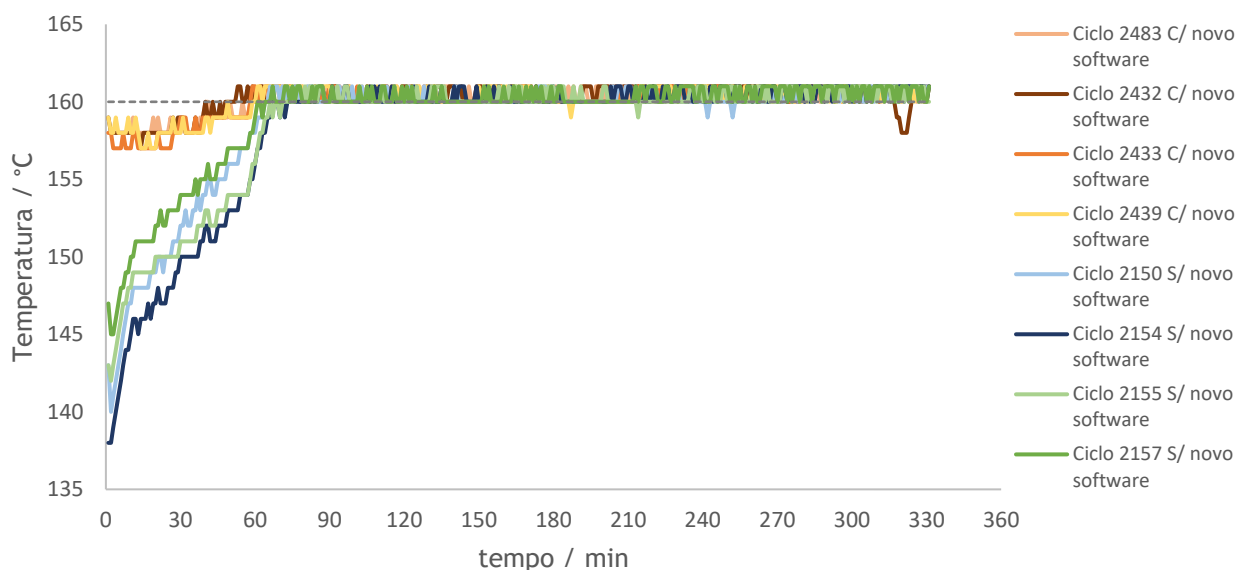


Figura 31 - Evolução das cinéticas de temperatura da câmara em cada ciclo de referência e nos ciclos sem a implementação das modificações do software.

Tabela 12 - Resultados obtidos após a realização dos ensaios de torção para os ciclos de referência.

Ensaio de torção					
Ciclo	Média dos valores do Torque / $\text{daN}\cdot\text{cm}^{-1}$	Valor Mínimo do Torque / $\text{daN}\cdot\text{cm}^{-1}$	Média dos valores do Ângulo / °	Valor Mínimo do Ângulo / °	Humidade das rolhas depois do Super Rosa / %
2432	24,9	16,0	28	18	5,3
2662	23,3	17,0	31	21	5,7
2858	23,2	16,9	38	28	6,5
2859	20,1	13,8	39	23	8,6

Efeito do número de rolhas, tanto na cinética de aquecimento, como na extração de TCA das mesmas

Tabela 13 - Resultados obtidos após a execução dos ensaios de torção para ciclos efetuados com 26 000 rolhas.

Ensaio de torção					
Ciclo	Média dos valores do Torque / $\text{daN}\cdot\text{cm}^{-1}$	Valor Mínimo do Torque / $\text{daN}\cdot\text{cm}^{-1}$	Média dos valores do Ângulo / °	Valor Mínimo do Ângulo / °	Humidade das rolhas depois do Super Rosa / %
2892	23,3	15,4	32	22	4,8
2894	22,3	17,7	35	25	5,5
2897	22,0	16,0	34	25	7,9
2903	24,1	17,8	34	22	5,1
2912	23,6	14,6	26	15	6,1

Efeito do tempo de vácuo na extração de TCA e na cinética de aquecimento da câmara.

Tabela 14 - Resultados obtidos após a realização dos ensaios de torção para ciclos sem a etapa de pré-aquecimento.

Ensaio de torção					
Ciclo	Média dos valores do Torque / daN·cm ⁻¹	Valor Mínimo do Torque / daN·cm ⁻¹	Média dos valores do Ângulo / °	Valor Mínimo do Ângulo / °	Humidade das rolhas depois do Super Rosa / %
2376	25,9	20,8	24	12	4,2
2383	26,6	20,0	23	12	4,6
2555	23,1	13,6	29	16	6,0
2875	21,8	8,3	28	15	5,8
2878	21,8	15,4	30	21	5,7