

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desenvolvimento de uma Unidade de
Determinação da Permeabilidade de Rolhas de
Cortiça ao Oxigénio***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Ana Sofia dos Santos Pinto de Almeida Matos

LEPAE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Adélio Mendes

Julho de 2008

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho contei com o apoio incondicional do Professor Adélio e da Engenheira Ana Cristina Mesquita, aos quais devo apresentar os meus mais sinceros agradecimentos.

Devo agradecer também aos meus colegas do Lepae que, principalmente na fase inicial deste trabalho deram um importante contributo.

Se fizeres um favor, não o recordes;
se receberes um favor, nunca o esqueças.

(Autor desconhecido)

Resumo

Este projecto surge para colmar o pouco conhecimento que existe sobre a transferência de oxigénio através das rolhas de cortiça usadas para rolhar especialmente as garrafas de vinho. Na sua fase inicial fez-se o projecto, montagem e teste duma unidade de medição de permeabilidade ao oxigénio de rolhas de cortiça, baseada no método de Wicke-Kallenbach. Dado que a permeabilidade das rolhas de cortiça ao oxigénio é muito baixa, a unidade teve de ser construída em aço inoxidável com ligações de elevada qualidade (Swagelok) e teve de ser equipado com um analisador com sensibilidade a concentrações de oxigénio na ordem dos ppb (partes por mil milhões). Na sua construção foram usadas soluções inovadoras de forma a garantir um nível de fugas muito baixo e uma perda de carga nas tubagens desprezável.

Foram conduzidas uma série de ensaios com vista a determinar a permeabilidade ao oxigénio de várias rolhas e em condições operatórias diferentes. Verificou-se que a permeabilidade das rolhas de cortiça depende da diferença de pressão parcial entre o permeado e o retido. Este facto já era conhecido, existindo mesmo um equipamento no mercado para a determinação da permeabilidade de rolhas de cortiça quando a diferença de pressão total entre alimentação e permeado é desprezável. O que foi possível concluir deste trabalho de verdadeiramente inovador é o facto de a permeabilidade depender sobretudo da diferença de pressão total - escoamento viscoso - para valores de ΔP superiores a cerca de 30 mbar. Estes resultados são da máxima importância no desenvolvimento de soluções que permitam manter a indústria corticeira na liderança dos vedantes para garrafas de vinho.

Também se verificou que as rolhas com tratamento de superfície possuem valores de permeabilidade inferiores aos valores de permeabilidade das rolhas que não possuem tratamento de superfície.

Palavras Chave (Tema): Rolhas de cortiça; Permeabilidade ao Oxigénio; Difusão; convecção.

Abstract

This project appears to fulfil the little knowledge that exists on the transfer of oxygen through the cork stoppers used especially in the bottles of wine. In its initial phase has been made the project, assembly and testing of the unit of measurement of the cork stoppers oxygen permeability, based on the method of Wicke-Kallenbach. Because the cork stoppers oxygen permeability is very low, the unit had to be built in stainless steel with high quality links (Swagelok) and had to be built-in with one oxygen analyzer that has sensitivity to concentration in the order of ppb (parts per billion). In its construction were used innovative solutions to ensure a very low level of leakage and a negligible loss of load in the pipes.

We conducted a sequence of tests to determine the oxygen permeability of several cork stoppers in different operative conditions. It was found that the permeability of cork stoppers depends on the difference between the partial pressure of permeated and retained. This was already known and there is even on the market an equipment to determine the permeability of cork stoppers, when the difference in total pressure between supply and permeate is negligible. What was possible to conclude of this truly innovative work is that the permeability depends on the difference of total pressure - viscous flow - to values of ΔP more than about 30 mbar. These results are of utmost importance in the development of solutions in order to maintain the cork industry in the top of sealants for bottles of wine.

It was also found that the stoppers with surface treatment have lower values of permeability than the values of permeability of corks that do not have surface treatment.

Índice

1	Introdução.....	3
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	3
1.2	Contributos do Trabalho.....	4
1.3	Organização da Tese	4
2	Estado da Arte	6
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	8
4	Conclusões	20
5	Avaliação do trabalho realizado.....	22
5.1	Objectivos Realizados.....	22
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	22
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	22
5.4	Apreciação final	22

Notação e Glossário

D_k	Difusividade
L_v	Transporte por escoamento viscoso
r_p	Raio médio dos poros
\mathfrak{R}	Constante dos gases perfeitos
T	Temperatura absoluta
M	Massa molecular do gás
B_o	Parâmetro ($B_o = r_p^2 / 8$)
P_h	Pressão total superior
P_l	Pressão total inferior

Letras gregas

π	Constante matemática
ε	Porosidade
μ	Viscosidade do gás
τ	Factor de tortuosidade
Π	Permeância

Lista de Siglas

METAR METerological Aerodrome Report

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Actualmente na indústria corticeira existe uma grande lacuna no que respeita à caracterização das rolhas quanto à sua permeabilidade ao oxigénio. Sabe-se, através de resultados empíricos, que as rolhas de cortiça permeiam o oxigénio, permitindo que chegue ao interior da garrafa. No entanto, a extensão desta permeabilidade é distinta de rolha para rolha. Neste contexto surge a necessidade de classificar as rolhas de cortiça quanto ao nível de permeabilidade ao oxigénio, uma vez que existe uma forte concorrência de mercado por parte das outras rolhas. Actualmente, os vitivinicultores estão a adoptar cada vez mais pela rolha de rosca, porque a oxidação causada pela deficiente vedação de algumas rolhas de cortiça provoca a deterioração do vinho e consequentes prejuízos (Ortiz et al., 2004).

Com o intuito de contrariar esta tendência, os produtores de rolhas de cortiça sentem a necessidade de catalogar as suas rolhas também segundo a sua capacidade de permeação.

No seguimento desta necessidade surge este projecto. O qual se refere ao desenvolvimento de uma unidade de determinação da permeabilidade de rolhas de cortiça ao oxigénio. Esta determinação é de extrema importância para os produtores de rolhas de cortiça, uma vez que permite a classificação das suas rolhas quanto à permeação ao oxigénio.

A unidade de determinação da permeabilidade de rolhas de cortiça ao oxigénio implementa o método Wicke-Kallenbach e aplica-se especificamente a rolhas de cortiça.

Esta unidade possui dois *racks* de células que são usadas para o condicionamento de dez rolhas em simultâneo, existindo uma décima primeira célula reservada unicamente para a análise. A montante das células de condicionamento, existem dois caudalímetros que permitem o registo do caudal de azoto e ar usados durante a etapa de condicionamento. Enquanto que a montante da célula de análise existe um caudalímetro que permite o registo do caudal de ar usado na etapa de análise e existe também, um controlador de caudal que, para além de permitir o registo do caudal de azoto usado nesta etapa, permite o seu controlo, para que este seja o mais constante possível. Pode-se também monitorizar e manipular outros factores como a temperatura e a diferença de pressão entre o retido e o permeado. Entenda-se como retido o lado da célula de análise onde a pressão parcial de oxigénio é superior e como permeado o lado da célula de análise onde a pressão parcial de oxigénio é inferior. A concentração da corrente de análise do permeado é também monitorizada, para posterior tratamento.

Com o desenvolvimento desta unidade e com os primeiros testes verificou-se que o processo de permeação era complexo dependendo de vários factores, como sejam a temperatura ambiente, a humidade do ar, a pressão (quer no interior, quer no exterior da garrafa).

O principal objecto de discussão desta tese irá assentar sobre a influência da diferença de pressão total no processo de transporte de oxigénio através da rolha de cortiça.

Como tal será feito também um breve estudo sobre os factores que, em hipótese, podem contribuir para a alteração da diferença de pressão entre o permeado e o retido, como sejam a variação normal da pressão atmosférica, a variação da pressão atmosférica por alteração da altitude, as pressões usadas durante o rolhamento.

Na secção de discussão de resultados, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a unidade desenvolvida no que respeita ao estudo da influência da pressão na permeabilidade.

1.2 Contributos do Trabalho

Este trabalho está a ser determinante para a compreensão do processo de permeação existente nas rolhas de cortiça, já que este é pouco estudado. No mercado, não existe um método eficaz e credível para a quantificação do valor da permeabilidade das rolhas de cortiça. Pois os que existem não conseguem reproduzir o que acontece na realidade. Nesta fase, a investigação já deu um contributo importante para o estudo dos factores que afectam a permeabilidade. Descobriu-se que a diferença de pressão total exerce grande influência no processo de permeação. Até agora esta influência era desconhecida e como tal desprezada.

1.3 Organização da Tese

No capítulo *estado da arte* é justificada a necessidade que a indústria corticeira tem em estudar o processo de permeação. São também enumerados alguns dos estudos já existentes.

Na *descrição técnica e discussão dos resultados* é feita uma apresentação da unidade de determinação da permeabilidade de rolhas de cortiça ao oxigénio. São apresentados os resultados obtidos, sendo este o ponto de partida para uma abordagem de factores que podem influenciar a permeabilidade das rolhas no uso do quotidiano. Após esta abordagem serão apresentados e analisados os resultados obtidos.

Nas *conclusões* é feito um resumo dos resultados obtidos e são apresentadas as principais conclusões da investigação.

No capítulo de *avaliação do trabalho realizado* é feita uma enumeração dos objectivos realizados, serão descritos outros trabalhos realizados, serão apresentadas as limitações deste trabalho assim como será descrito o trabalho futuro na continuação desta investigação e por fim será apresentada a apreciação final sobre o trabalho desenvolvido.

2 Estado da Arte

Actualmente na indústria vitivinícola é cada vez mais importante compreender o processo da permeação do oxigénio nas rolhas de cortiça. O processo de maturação de um vinho vai depender das características da rolha em causa, que afectarão a sua permeabilidade. Sabe-se que uma permeação excessiva ou em défice leva a características visuais e sensoriais no vinho não desejáveis. A uma permeação em excesso está associada uma maturação precoce do vinho e um crescimento microbiano na garrafa - bactérias do ácido acético - conduzindo muitas vezes ao aparecimento de um anel no gargalo no qual as células bacterianas aderem. É ainda comum o aparecimento de uma coloração castanha e de aromas indesejáveis. No geral o vinho perde “tempo de vida”. Por outro lado se a rolha for muito impermeável ao oxigénio surgem aromas devido a reduções (chamados SLOs - Sulfide Like Odors), que também são indesejáveis. Para a manutenção da qualidade do vinho é necessária então uma permeação intermédia, que minimize os efeitos de impacto sensorial. (Gibson, 2005)

Estima-se actualmente que em cerca de 10 % das garrafas exista uma vedação deficiente, o que origina fenómenos de oxidação, responsáveis por prejuízos anuais (na União Europeia) de cerca de 500 milhões de euros. A opção pelas rolhas alternativas de rosca por parte de muitos vitivinicultores tem levado a que os produtores de rolhas de cortiça sintam a necessidade de catalogar as suas rolhas de cortiça segundo a sua capacidade de permeação.

Um dos grandes desafios actuais é conseguir prever adequadamente o comportamento de rolhas em garrafas invertidas, já que nestas garrafas o impacto das oxidações vem reduzido. Por exemplo, o equipamento desenvolvido pela empresa *Mocon* (www.mocon.com, 13/07/2008), que implementa o método de Wicke-Kallanbech, recorre a um analisador colorimétrico que ainda não consegue obter resultados concordantes com o que se passa nessas garrafas. A aplicação de um método que permita determinar eficazmente a permeabilidade das rolhas de cortiça nas condições operatórias relevantes e que seja capaz de replicar o que sucede na realidade seria um grande desenvolvimento na área da qualidade vinícola. (Mills, 2005)

Seria assim possível direccionar o uso de rolhas mais permeáveis para a utilização em vinhos para consumo a curto prazo e rolhas menos permeáveis para vinhos cujo consumo se pretenda a longo prazo.

Na última década do século anterior e no início deste século tem-se verificado uma crescente necessidade de avaliar a permeabilidade do oxigénio em diferentes aplicações, principalmente no que diz respeito à indústria alimentar. Em Dezembro de 1995 foi publicada uma patente, (WO 95/33195), relativa a um método de determinação de permeabilidade de

um objecto ao oxigénio. Em Maio de 1996 foi registada uma patente, (US005513515A), que se refere a um método de determinação da permeabilidade de gases a um material. Em Setembro de 2002 foi patenteado um absorvedor de oxigénio para adaptar às embalagens absorvendo o oxigénio existente nas mesmas, por exemplo, para o armazenamento de bebidas, líquidos, alimentos, produtos químicos e outros (US005143763A). Em Julho de 2002 foi publicada uma patente (US 6422063) revelando uma unidade que determina a permeabilidade ao oxigénio de filmes micro-perfurados utilizados para embalar essencialmente frutas e legumes. Em Julho de 2004 foi patenteada uma unidade de determinação da permeabilidade a gases isotópicos em, por exemplo, películas de plástico, (US 2004/0123646). Em Outubro de 2005, foi patenteada uma unidade de determinação da permeabilidade de revestimentos ao dióxido de carbono (PT 103 373).

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

A unidade de determinação de permeabilidades de rolhas de cortiça ao oxigénio consta de um sistema termoestabilizado de onze células de permeação - dez células para condicionamento divididas em dois *racks* de cinco células cada e uma célula de permeação para análise.

O azoto é alimentado por uma garrafa de azoto comercial, sendo que o caudal de entrada é monitorizado por um caudalímetro mássico para o condicionamento e por um caudalímetro controlador de caudal mássico para a corrente de análise e são também regulados por válvulas de agulha. O teor de oxigénio à saída de cada célula é dado por um analisador de oxigénio. Esta unidade encontra-se ligada a um processador de dados e implementa o método de Wicke-Kallenbach.

De seguida é apresentado o esquema da célula de análise:

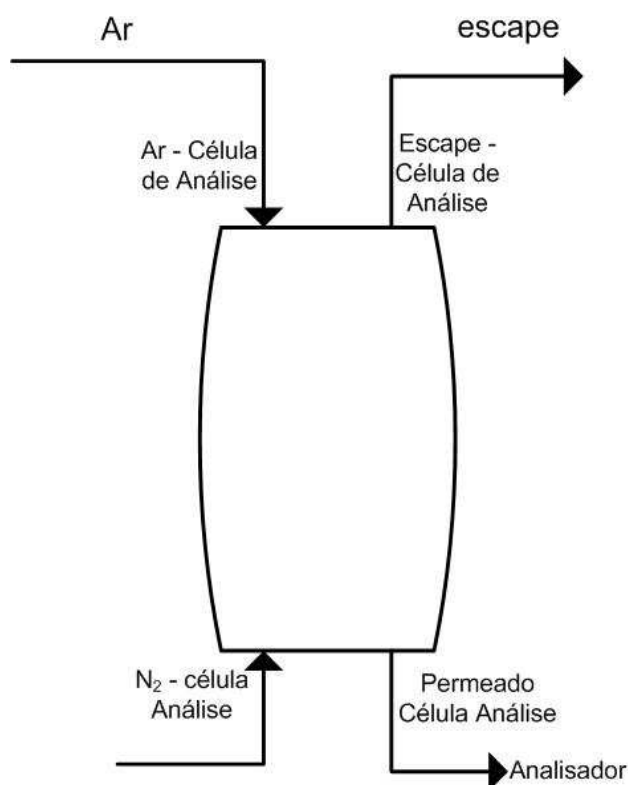


Figura 1 - Esquema da célula de análise

Nesta célula pode-se ou não estabelecer uma diferença de pressão total entre os dois lados. Numa situação em que não existe diferença de pressões o que se verifica é o seguinte: Estando continuamente a entrar azoto puro gasoso no volume disponível, impõe-se uma diferença na composição em oxigénio nos dois extremos da rolha. Isto é, a composição em oxigénio no exterior do gargalo é de cerca de 21 % (composição do ar) e no interior é aproximadamente 0 % (azoto puro). O oxigénio passa então do exterior para o interior do gargalo através da rolha, sendo que a corrente com o oxigénio é depois enviada para futura análise.

O controlo térmico é realizado recorrendo a uma câmara termoestática e a um termoventilador com controlador de temperatura.

Desta forma a instalação para a medição de permeabilidades de rolhas de cortiça ao oxigénio é formada por um sistema de controlo de temperatura, dois *racks* com cinco células de determinação de permeabilidade cada, uma célula de determinação de permeabilidade especial, um sistema de alimentação de gases, sensor de pressão diferencial, analisador da corrente gasosa de saída e sistema de monitorização e controlo da unidade (computador).

A câmara térmica é composta essencialmente por um frigorífico, por um termoventilador e por um sistema de controlo da temperatura. O termoventilador foi modificado, tendo para o efeito sido separados os circuitos da ventoinha e aquecimento de modo a garantir que a ventoinha está sempre ligada e que o aquecimento só se liga quando a temperatura do frigorífico é inferior à de um *set point* que se defina como objectivo a atingir. (Por exemplo na transição entre várias experiências a temperaturas diferentes).

Para ajudar à uniformidade térmica no interior da câmara foram instalados dois ventiladores. O sistema está protegido com fusíveis de indução e fusíveis de corrente, normais. Este sistema consegue garantir uma uniformidade térmica ao longo de toda a câmara termoestática de ± 0.5 °C.

Quando se desejar trabalhar a temperaturas baixas pode-se ligar o sistema de refrigeração da câmara sendo possível atingir-se temperaturas até 10 °C, embora com tempos de estabilização e homogeneização superiores.

Deste modo e quando se pretende analisar a variação da permeabilidade com a temperatura deve-se definir sempre um programa de temperaturas que de preferência evolua sequencialmente das temperaturas mais baixas até às mais altas.

Os dois *racks* com as células de permeação são perfurados de forma a permitir a circulação do ar no seu interior e assim uma melhor homogeneização térmica.

As células são constituídas por duas peças: uma de ligação à parte superior do gargalo (câmara do retido) e outra de ligação à parte inferior do gargalo (câmara do permeado). A

ligação inferior recebe azoto puro e a parte superior recebe ar ambiente. O gargalo coloca-se no meio destas peças e é ajustado por aperto dos três parafusos que unem as duas peças (superior e inferior) da célula de permeação. O isolamento dos gargalos ocorre através da colocação de *o-rings* de butilo entre o gargalo e a célula. O isolamento atinge o óptimo quando se apertam os parafusos, este aperto vai produzir uma força entre os gargalos e a célula contribuindo para um esmagamento do *o-ring* atingindo-se assim o máximo de isolamento. Para aumentar este isolamento pode-se colar o gargalo ao *o-ring* ou colocar vaselina na periferia do gargalo que está em contacto com o *o-ring*.

O sistema de alimentação de gases considera uma entrada de ar a ser alimentada à câmara do retido das células de permeabilidade.

Para além da alimentação de ar, o sistema de alimentação considera a alimentação de azoto (gás de arrasto), que deverá ser alimentado à câmara do permeado das células de permeabilidade. Esta corrente é usada para condicionar as células de permeabilidade, ou seja, serve para garantir que os perfis de concentração de oxigénio na rolha estão atingidos. Geralmente esta etapa demora cerca de 30 dias. Para fazer a determinação da permeabilidade das rolhas é usada uma terceira corrente de azoto - corrente de análise. Esta entrada é controlada por um controlador mássicos de caudal. A análise é feita na célula de análise como já atrás foi referido.

A corrente de saída da câmara do permeado da célula em de análise é conduzida a um analisador de oxigénio.

Com base na concentração em oxigénio nesta corrente e no seu caudal, é possível calcular a permeabilidade da rolha correspondente.

Os medidores de caudal bem como o analisador de composição estão ligados a um computador através duma placa de aquisição. Todo o sistema é monitorizado através deste computador.

De seguida apresentam-se duas figuras relativas a fotografias de pormenores da instalação.



Figura 2 - Fotografia de um pormenor da unidade onde são ilustrados os dois racks de condicionamento



Figura 3 - Fotografia de um pormenor da unidade onde são ilustradas duas células de condicionamento

Com o desenvolvimento deste projecto verificou-se que a diferença de pressão entre o permeado e o retido assume um contributo importante no processo de permeação de oxigénio através da rolha. Esta permeação pode ocorrer por dois processos: difusão ou convecção. Quando diferença de pressão (entre o retido e o permeado) é igual a 30 mbar, a transferência de oxigénio pela rolha de cortiça ocorre por convecção em maior extensão, como se irá justificar mais à frente. Para diferenças de pressões inferiores a transferência de oxigénio ocorre por convecção ou difusão. Este último é, por natureza, menos significativo do que o anterior.

As rolhas analisadas são rolhas naturais e podem ser divididas em rolhas com ou sem tratamento de superfície. O tratamento de superfície é feito com a aplicação de óleos e ceras com funções impermeabilizantes (com características hidrofóbicas) e lubrificantes. (www.corksupply.pt, 10/07/2008)

Foram analisadas 7 rolhas representativas de 7 lotes, duas delas são rolhas com tratamento de superfície, consoante a tabela 1.

Tabela 1 - Identificação das rolhas analisadas

Rolha	Tratamento de Superfície	Data de Análise
A2	Não	23/05/2008
A12	Não	15/06/2008
E40	Não	10/06/2008
E92	Não	19/06/2008
E110	Sim	02/07/2008 e 08/07/2008
E181	Não	21/06/2008
E188	Sim	14/07/2008

Em seguida são apresentadas tabelas para cada rolha analisada, com os dados de análise e resultados obtidos. Os dados de análise são: o caudal de azoto de análise, a diferença de pressão entre retido e permeado e a temperatura da câmara isotérmica; os resultados são a concentração em oxigénio da corrente de análise e a permeância da rolha. A concentração em oxigénio da corrente de análise é dada directamente pelo detector usado, enquanto que a permeância é calculada por:

$$\begin{aligned} \text{Permeância (ml} \cdot \text{dia}^{-1}) &= \\ &= \text{Caudal de N}_2 \text{ de Análise (ml} \cdot \text{min}^{-1}) \times \text{Concentração de O}_2 \text{ (ppb)} \times \\ &\quad \times 60 \text{ min} \times 24 \text{ dia}^{-1} \times 1 \times 10^{-9} \text{ ppb}^{-1} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Tabela 2 - Resultados obtidos para a rolha A2

	Caudal de N ₂ de Análise/ ml·min ⁻¹	Diferença de Pressão/ mbar	Temperatura/ °C	Concentração de O ₂ / ppm	Permeância/ ml(O ₂)·dia ⁻¹
1	250	8	20	39,11	1,08
2	250	10	20	19,95	0,39
3	250	15	20	0,91	0,0

O valor de concentração de oxigénio para a terceira análise correspondente à linha de base, por este motivo a permeância adquire o valor zero.

Tabela 3 - Resultados obtidos para a rolha A12

	Caudal de N ₂ de Análise/ ml·min ⁻¹	Diferença de Pressão/ mbar	Temperatura/ °C	Concentração de O ₂ / ppm	Permeância/ ml(O ₂)·dia ⁻¹
1	100	0	20	10,94	1,22
2	100	4	20	11,09	1,24
3	250	11	20	3,60	0,93
4	250	166	20	0,99	0,00
5	250	248	20	1,01	0,00
6	250	486	20	0,98	0,00

O valor usado para a linha de base foi a média aritmética dos valores de concentração de oxigénio para os ensaios 4, 5 e 6, por este motivo, para estes ensaios, a permeância adquire o valor zero.

Tabela 4 - Resultados obtidos para a rolha E40

	Caudal de N ₂ de Análise/ ml·min ⁻¹	Diferença de Pressão/ mbar	Temperatura/ °C	Concentração de O ₂ / ppm	Permeância/ ml(O ₂)·dia ⁻¹
1	100	8	20	8,64	0,96
2	250	8	20	2,31	0,54
3	250	32	20	1,03	0,08
4	250	97	20	0,85	0,00
5	250	118	20	0,85	0,00
6	250	122	20	0,74	0,00
7	250	162	20	0,79	0,00

O valor usado para a linha de base foi a média aritmética dos valores de concentração de oxigénio para os ensaios 4, 5, 6 e 7, por este motivo, para estes ensaios, a permeância adquire o valor zero.

Tabela 5 - Resultados obtidos para a rolha E92

	Caudal de N ₂ de Análise/ ml·min ⁻¹	Diferença de Pressão/ mbar	Temperatura/ °C	Concentração de O ₂ / ppm	Permeância/ ml(O ₂)·dia ⁻¹
1	100	8	20	15,18	0,93
2	100	24	20	8,70	0,00

O valor de concentração de oxigénio para a segunda análise correspondente à linha de base, por este motivo a permeância adquire o valor zero.

Tabela 6 - Resultados obtidos para a rolha E110

	Caudal de N ₂ de Análise/ ml·min ⁻¹	Diferença de Pressão/ mbar	Temperatura/ °C	Concentração de O ₂ / ppm	Permeância/ ml(O ₂)·dia ⁻¹
1	100	5	20	5,92	0,16
2	100	14	20	5,10	0,04
3	100	30	20	4,80	0,00
4	100	67	20	4,80	0,00
5	100	112	20	4,80	0,00
6	100	231	20	4,82	0,00

O valor usado para a linha de base foi a média aritmética dos valores de concentração de oxigénio para os ensaios 3, 4, 5, 6 e 7, por este motivo, para estes ensaios, a permeância adquire o valor zero.

Tabela 7 - Resultados obtidos para a rolha E181

	Caudal de N ₂ de Análise/ ml·min ⁻¹	Diferença de Pressão/ mbar	Temperatura/ °C	Concentração de O ₂ / ppm	Permeância/ ml(O ₂)·dia ⁻¹
1	100	4	20	15,13	1,48
2	100	11	20	13,92	1,31
3	100	28	20	7,95	0,45
4	100	183	20	4,84	0,00

O valor de concentração de oxigénio para a quarta análise correspondente à linha de base, por este motivo a permeância adquire o valor zero.

Tabela 8 - Resultados obtidos para a rolha E188

	Caudal de N ₂ de Análise/ ml·min ⁻¹	Diferença de Pressão/ mbar	Temperatura/ °C	Concentração de O ₂ / ppm	Permeância/ ml(O ₂)·dia ⁻¹
1	100	5	20	6,31	0,27
2	100	16	20	5,08	0,09
3	100	25	20	4,74	0,04
4	100	36	20	4,65	0,03
5	100	76	20	4,50	0,00
6	100	120	20	4,40	0,00

O valor usado para a linha de base foi a média aritmética dos valores de concentração de oxigénio para os ensaios 5 e 6, por este motivo, para estes ensaios, a permeância adquire o valor zero.

Para análise destes resultados, traçaram-se os gráficos de diferença de pressão total em função da permeância. A pressão de alimentação é inferior à pressão do permeado.

Apresentam-se de seguida:

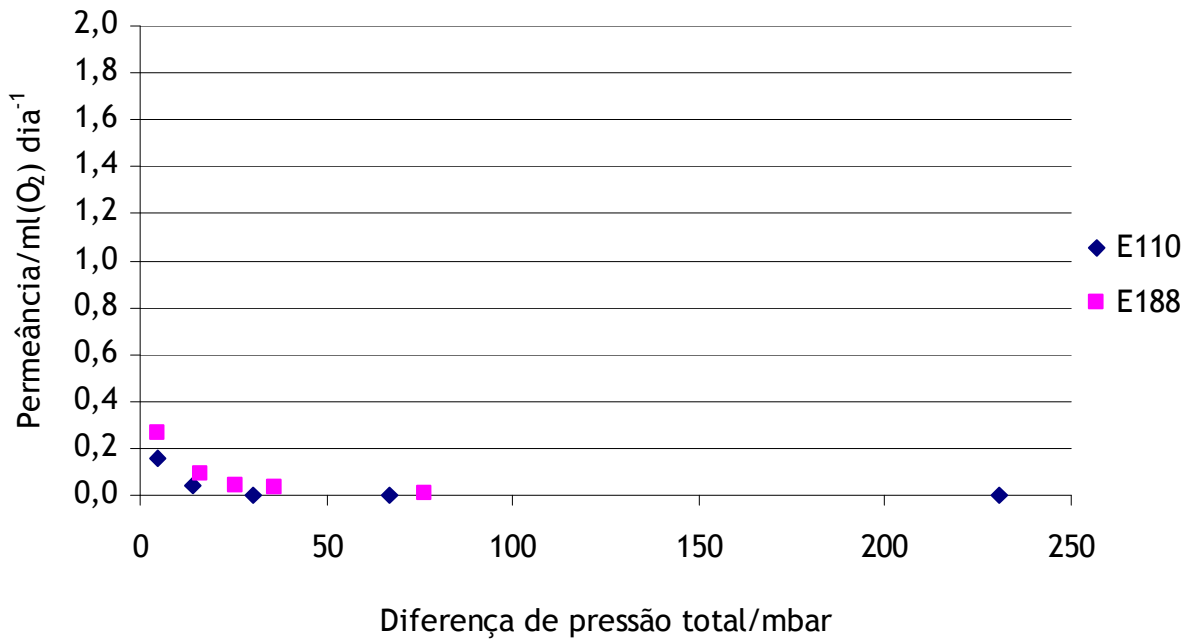


Figura 4 - Diferença de pressão total em função da permeância para rolhas com tratamento de superfície - pressão de alimentação inferior à pressão do permeado

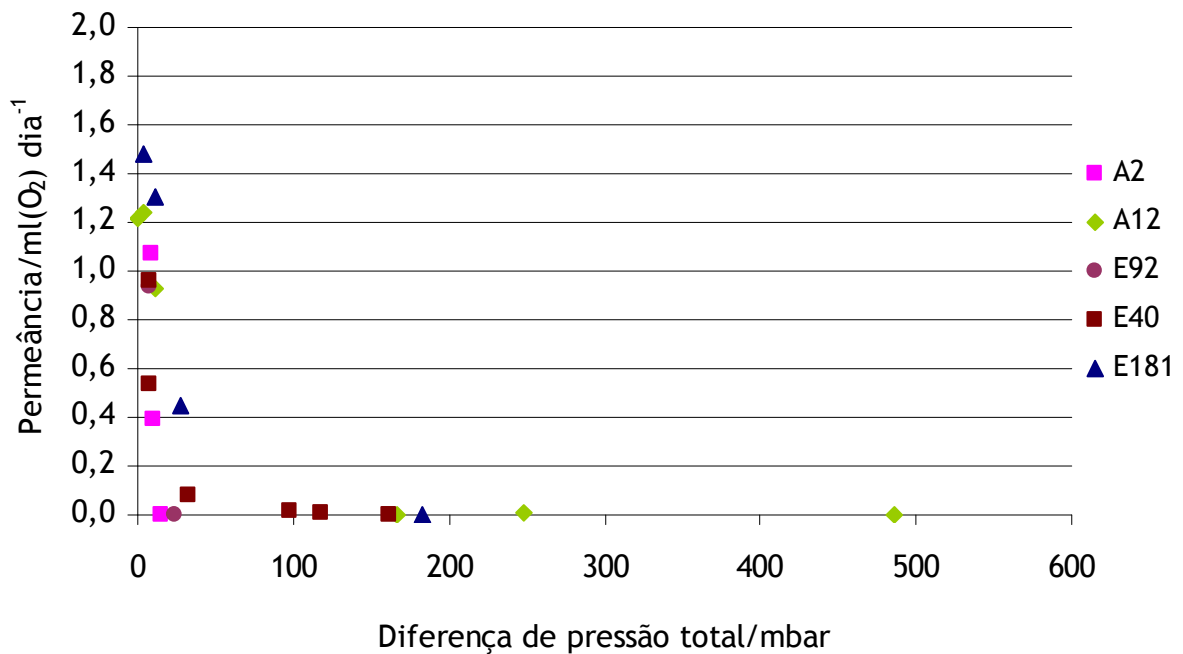


Figura 5 - Diferença de pressão total em função da permeância para rolhas sem tratamento de superfície - pressão de alimentação inferior à pressão do permeado.

Pela análise dos dois gráficos anteriores, verifica-se que existe uma diferença entre a permeância das rolhas com e sem tratamento de superfície. As rolhas sem tratamento permitem permeâncias superiores às permeâncias obtidas nas rolhas com tratamento de superfície. Assim, o tratamento de superfície para além das características hidrofóbicas e lubrificantes, referidas anteriormente, possui também, características de impermeabilidade ao oxigénio. Este dado vem apoiar o uso do tratamento de superfície nas rolhas de cortiça, pois garante uma melhoria na qualidade do produto.

Para diferenças de pressão superiores a 30 mbar, a concentração de O_2 permanece praticamente constante, ora como a pressão mais elevada é exercida do lado do permeado (corrente de azoto de análise), este valor corresponde à linha de base, pois o oxigénio é impedido de permear pela rolha. Ou seja, o valor de concentração obtido para as leituras a pressões mais elevadas corresponde à concentração de oxigénio existente na linha de azoto. Assim a permeância correspondente é zero.

Com estes resultados verifica-se que a permeância das rolhas de cortiça, é função da diferença de pressão entre o permeado e o retido. Desta forma a transferência de oxigénio nas rolhas de cortiça não pode ocorrer unicamente por difusão, mas também deverá ocorrer por convecção (transporte por escoamento viscoso). Assim a transferência de oxigénio nas rolhas de cortiça deverá ser caracterizada pela equação 2

$$\Pi = D_k + L_v = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} + \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{B_o}{2\mu RT} (P_h + P_l) \quad (3.3)$$

onde Π representa a permeância, D_k representa a difusão, L_v representa o transporte escoamento viscoso (convecção), r_p , representa o raio dos poros, M a massa molecular do gás, ε é a porosidade, τ é a tortuosidade, B_o é um parâmetro da equação, μ é a viscosidade do gás, P_h é a pressão total superior e P_l é a pressão total inferior. (Mendes, 2002).

O transporte de oxigénio, nas rolhas de cortiça, pode ocorrer por difusão (D_k) e por convecção (L_v). Quando a diferença de pressão é nula, o transporte de oxigénio ocorre unicamente por difusão. Quando a pressão é maior do lado do retido, o transporte de oxigénio ocorre por convecção e difusão, sendo que para pressões elevadas a convecção é mais significativa. A difusão nas rolhas de cortiça, ocorre pelos poros da cortiça, enquanto que a convecção ocorre pela interface rolha - garrafa. Assim compreende-se que uma rolha possa ter permeâncias distintas, dependendo da pressão a que está sujeita. Desta forma, não se pode considerar que o transporte de oxigénio pelas rolhas de cortiça depende apenas das

características da cortiça, pois depende principalmente da interface rolha - garrafa. Será necessário fazer mais análises para completar este estudo, uma das quais será colocar o lado do retido com pressão total superior, para se poder caracterizar a extensão da permeância com a variação de pressão total. Pois com estes resultados apenas se pode afirmar que a permeância das rolhas de cortiça depende da pressão.

Neste sentido será também interessante analisar as variações da pressão atmosférica para um local, ao longo de um ano. Seja analisada a seguinte tabela:

Tabela 9 - Valores de pressão atmosférica ao longo de um ano, segundo METAR's registados para o Aeroporto Francisco Sá Carneiro (www.airlomba.net/index.php?pag=meteo&meteopg=metardb, 18/07/2008)

Pressão Atmosférica /mbar	Ano	Mês	Dia	Hora GMT
1012	2007	Agosto	10	4h00
1015	2007	Setembro	5	4h00
1024	2007	Outubro	10	4h00
1024	2007	Novembro	10	4h00
1024	2007	Dezembro	10	4h00
1021	2008	Janeiro	10	4h00
1023	2008	Fevereiro	10	4h00
1013	2008	Março	10	4h00
990	2008	Abril	10	4h00
1012	2008	Maiο	10	4h00
1018	2008	Junho	10	4h00
1019	2008	Julho	10	4h00

Como se pode averiguar pela tabela 9, ao longo de um ano, a pressão atmosférica pode variar na ordem dos 30 mbar, ora perante os resultados obtidos, esta variação pode contribuir, por si só, para a alteração da permeância da rolha. Por outro lado pode-se considerar, de uma forma simplificada, que a pressão diminui 1 mbar por cada 8 metros de aumento de altitude. Esta consideração só deverá ser encarada tendo em conta que é uma simplificação resultante

da equação barométrica $P = P_0 e^{\frac{-Mg(z-z_0)}{RT}}$, onde P_0 é a pressão na altitude z_0 , M é a

massa molar, g é a aceleração da gravidade, R é a constante universal dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta. Uma vez que a variação de pressão atmosférica com a altitude não é linear, pois depende das condições atmosféricas como temperatura, humidade, entre outras. No entanto, de uma forma simplificada, para que ocorra uma variação de pressão da ordem dos 30 mbar é necessário uma variação de altitude de 240 metros. Assim, durante o transporte de garrafas cheias de uma altitude menor para uma altitude maior, ou de uma altitude maior para uma altitude menor, a permeância das rolhas de cortiça será alterada. Assim facilmente se conclui que este é também um dos factores a ter em conta durante o transporte das garrafas cheias.

Da mesma forma, pode fazer-se uma análise sobre a influência que a variação da temperatura tem sobre a permeância. Considerando a equação dos gases perfeitos:

$$PV = n\mathfrak{R}T \quad (3.1)$$

onde P representa a pressão absoluta, V o volume, n o número de moles, \mathfrak{R} é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. Considerando o volume de gás existente no *head space* da garrafa, e considerando que este gás pode estar sujeito a variações de temperatura, fez-se uma análise sobre o efeito que estas variações exercem na pressão total desse volume de gás. Assim se o gás existente no *head space* de uma garrafa, inicialmente à pressão atmosférica e temperatura de 20 °C (293,15 K), sofrer uma variação de temperatura na ordem dos 9 °C a pressão total vai variar 30 mbar. O que é suficiente para influenciar o processo de transporte de oxigénio pela rolha de cortiça.

No entanto, e como já foi referido, o processo de permeação é complexo, depende de vários factores. Desta forma não é correcto analisar o transporte de oxigénio através da rolha de uma forma simplista. Deverá ser analisado considerando em conjunto factores como a diferença de pressão total, a temperatura, a humidade, a qualidade da rolha, o tratamento que a rolha possui.

Contudo, com esta investigação pode-se concluir que será importante controlar todos os factores que dependem da pressão, quer durante o rolhamento, quer durante a armazenagem e transporte das garrafas até ao consumidor final. A fase de rolhamento apresenta-se como uma fase crítica, pois é aqui que as diferenças de pressão entre o interior e exterior da garrafa se podem tornar decisivas na extensão do transporte de oxigénio pelas das rolhas de cortiça.

4 Conclusões

Foi desenvolvida uma unidade de determinação da permeabilidade de rolhas de cortiça ao oxigénio. Esta unidade é formada por um sistema de controlo de temperatura, dois *racks* com cinco células de condicionamento cada, uma célula de determinação de permeabilidades, um sistema de alimentação de gases, sensor de pressão diferencial, analisador da corrente gasosa de saída e sistema de monitorização e controlo da unidade (computador)

Fizeram-se várias análises a sete rolhas de cortiça representativas de sete lotes.

Concluiu-se que a permeância das rolhas é influenciada pela pressão e que para diferenças de pressões superiores a 30 mbar, a permeância ocorre em maior extensão por convecção. A difusão dá-se através dos poros da cortiça enquanto que a convecção ocorre através da interface rolha - garrafa.

Foi também concluído que rolhas com tratamento de superfície são menos permeáveis do que as rolhas que não possuem tratamento de superfície. Desta forma verifica-se que o tratamento de superfície feito nas rolhas de cortiça é uma mais valia para a melhoria da qualidade das rolhas de cortiça, pois permite a diminuição do transporte de oxigénio através da interface rolha - garrafa. Transporte este que ocorre por convecção.

Estes resultados vêm demonstrar que para uma mesma rolha existem permeâncias diferentes, consoante a pressão que está a suportar em cada um dos topos. Por este motivo achou-se interessante analisar factores externos às características da rolha de cortiça. Assim verificou-se que a pressão atmosférica ao longo de um ano pode variar na ordem dos 30 mbar, esta variação pode contribuir, para o transporte de oxigénio através da rolha de cortiça. Por outro lado a variação de altitude também pode influenciar o transporte de oxigénio através da rolha, pois para uma variação de altitude de 240 metros, ocorre uma variação de pressão da ordem dos 30 mbar. Ainda, uma variação de temperatura, do gás existente no *head space* da garrafa, na ordem dos 9 °C vai fazer variar a pressão total em 30 mbar. Estas pequenas alterações demonstram ser suficiente para influenciar o processo de transporte de oxigénio pela rolha de cortiça.

Contudo, com esta investigação pode-se concluir que será importante controlar todos os factores que dependem da pressão, quer durante o rolhamento, quer durante a armazenagem e transporte das garrafas até ao consumidor final.

Desta forma não é correcto analisar o transporte de oxigénio através da rolha de uma forma simplista. Deverá ser analisado considerando em conjunto factores como a diferença de

pressão total, a temperatura, a humidade, a qualidade da rolha, o tratamento que a rolha possui.

Deverão ser feitas mais análises para que se possa quantificar a extensão dos contributos difusivo e convectivo para a permeância. Estas análises deverão incidir sobre o estudo da variação da pressão total, quando a pressão superior está a ser exercida do lado do retido. Também será importante estudar a influência da humidade sobre o transporte de oxigénio através da rolha.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

Desenvolveu-se a unidade de determinação da permeabilidade de rolhas de cortiça ao ar, onde se determinaram permeâncias de rolhas de cortiça.

Verificou-se que a diferença de pressão entre o permeado e o retido afecta a extensão da permeância, o que é um dado novo e de grande importância para a indústria corticeira.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Para a aquisição de dados foi também desenvolvida uma interface em *LabView*, que permite a visualização em tempo real dos caudais dos gases usados, da temperatura da instalação, da concentração da corrente de análise, da diferença de pressão entre o permeado e o retido. Permite também a armazenagem em ficheiro destes dados, para posterior tratamento.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

O desenvolvimento deste projecto demonstrou ter algumas dificuldades, pois trabalhou-se com fracções de oxigénio na ordem dos ppb's e como o ar ambiente tem uma concentração em oxigénio muito superior (21 %), o problema das fugas na tubagem foi uma constante. Quando este problema parecia estar superado, o detector de oxigénio usado teve que ser substituído o que conduziu a um período de 3 meses de estagnação do projecto. Por este motivo não se conseguiram analisar rolhas onde a pressão no retido é superior à pressão no permeado.

Assim, para trabalho futuro será necessário determinar a permeância, com pressão superior no retido, para que se seja possível quantificar a extensão dos contributos difusivo e convectivo para a permeância.

Numa fase mais tardia deste projecto, será também interessante estudar de que forma a percentagem de humidade, nas correntes de retido e permeado, afecta a permeância.

5.4 Apreciação final

O trabalho desenvolvido, apesar das dificuldades, foi gratificante. Contribuiu para a minha evolução profissional e pessoal, pois ajudou-me a criar agilidade e segurança para ultrapassar dificuldades e também me permitiu contactar com vários profissionais do ramo da indústria corticeira.

Referências

- Gibson, R., Closure Oxygen Transmission and Wine Quality. *Scorpex Wine Services- How good is Your Seal?*, Rutherglen, Setembro 2005.
- Mendes, A.M.M., Laboratórios de Engenharia Química: Reactores em Fase Homogénea, Reactores Catalíticos, Separações não Convencionais e Tecnologia dos Sólidos Divididos, FEUPedições, Porto, 2002
- Mills, N. Sealing themes and variations. *Wine industry Journal*, **20**, 52-58 (2005).
- Ortiz, R.S., Hill, E.J., DeLassus, Permeation Protocols for Synthetic Wine Closures, *University of Texas, Pan American*, November 2004.
- US 005143763A, "Oxygen Scaravenger", September, 1992.
- US 0005513515A, "Method for Measuring Permeability of a Material", May, 1996.
- US 6422063, "Rapid method to experimentally measure the gas permeability of micro-perforated films", July, 2002.
- US 2004/0123646, "Gas permeability measurement method and gas permeability measurement device", July, 2004.
- WO 95/33195, "Improved Method of Detecting the Permeability of an Object to Oxygen", December, 1995.
- Mendes, A., Cruz, P., Santos, J., Carneiro, C. and Nogueira, J., "Unidade de determinação da permeabilidade de revestimentos ao dióxido de carbono" (Unit for Determining the Permeability of Coating to the Carbon Dioxide), patente submetida ao INPI no dia 2005/10/27 com o número PT 103 373.
- www.mocon.com, (13/07/2008)
- www.airlomba.net/index.php?pag=meteo&meteopg=metardb (18/07/2008)
- www.corksupply.pt/ (10/07/2008)

