

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Otimização de Revestimentos em Rolhas Naturais

Tese de Mestrado

de

Catarina Sofia Vaz Pedra

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim & Irmãos, S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na Amorim & Irmãos: Eng. Paulo Gil



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2013

Agradecimentos

Gostaria de iniciar a presente dissertação por expressar o meu reconhecimento a algumas entidades e a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a sua realização.

Ao Professor Adélio Mendes pela sua partilha de conhecimento e incentivo para o meu crescimento a nível profissional.

À Professora Margarida Bastos que tornou possível os ensaios na faculdade disponibilizando-se sempre para me ajudar na interpretação dos resultados obtidos.

À Engenheira Diana Paiva que gentilmente me ajudou na realização dos ensaios na faculdade, despendendo o seu tempo para me acompanhar.

Ao Engenheiro Paulo Gil pela orientação dada ao longo destes meses, pelo apoio, disponibilidade, incentivo e partilha de conhecimento, sempre acompanhados de um bom ambiente de trabalho.

À empresa Amorim & Irmãos, S.A. pela oportunidade de integração neste estágio curricular.

Ao Diretor da Qualidade da Unidade Industrial Amorim Distribuição pela sua disponibilidade e partilha de conhecimento.

À Marta Carvalho pela sua ajuda, acompanhamento e boa disposição que contribuiu bastante para a fácil integração na empresa.

À equipa do laboratório de Controlo de Qualidade da Unidade Industrial Amorim Distribuição pela boa disposição, partilha de conhecimentos e ajuda ao longo de todo o estágio.

A todas as pessoas da empresa que de alguma forma contribuíram para a integração através de conversas e companhia, fazendo-me sentir membro da empresa.

À minha família pelo apoio incondicional e incentivo ao longo de todo este período. Agradeço a preocupação e confiança que depositaram em mim, reunindo todas as condições para o cumprimento desta fase final do curso.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e motivaram, demonstrando sempre interesse e confiança em todo o meu percurso.

Resumo

A presente dissertação, realizada na empresa Amorim & Irmãos S.A., teve como objetivo a otimização do processo de revestimento de rolhas de cortiça natural. Esta otimização compreendeu duas etapas: avaliar o processo industrial e testar novos produtos de revestimento. A avaliação do processo industrial consistiu em identificar os aspetos que mais influenciam o processo e na definição das condições ótimas de operação. A segunda parte do projeto teve como objetivo a caracterização do produto atual e a avaliação das alternativas propostas pelos fornecedores habituais da empresa.

A caracterização dos produtos de revestimento permitiu identificar os componentes principais de cada produto e a sua relação com o desempenho das rolhas em termos de vedação. Após a aplicação dum dado revestimento, as rolhas sofrem um tratamento de superfície onde são usados óleos de silicone e ceras; este tratamento tem como objetivo lubrificar a entrada e saída da rolha no gargalo. A formação e aderência da película de revestimento dependem do produto usado, enquanto o tratamento final depende do revestimento aplicado.

Este projeto permitiu concluir que os produtos de revestimento à base de borracha originam maior variabilidade no comportamento das rolhas enquanto vedantes. Os produtos à base de polímeros acrílicos apresentam uma maior consistência de resultados em todos os testes realizados; estes testes avaliam a migração de cor, o comportamento à vedação, a progressão capilar na superfície das rolhas e o comportamento como vedante após engarrafamento e armazenamento em cave.

O sistema de aplicação do revestimento foi também estudado, tendo sido identificados vários problemas de funcionamento. Desta forma, foi proposta a automatização da alimentação dos produtos de revestimento, a alteração da forma de fornecimento de calor na etapa de secagem e a correspondente otimização das condições operatórias.

Como resultado deste trabalho, a Amorim & Irmãos deverá alterar o tipo de produto utilizado atualmente pela empresa assim como o processo industrial de aplicação do mesmo.

Palavras-Chave (Tema): Rolhas naturais, revestimento, polímeros, filme de revestimento, vedante

Abstract

The present work, carried out in the company Amorim & Irmãos, S.A., had as main goal the optimization of the coating process of the natural cork. This optimization consists of two phases: evaluate the industrial process and testing new coating products. The evaluation of the industrial process aimed to identify the aspects that most influence the process and define the optimal operation conditions. The second part of the project aimed to characterize the current product and the evaluation of the alternatives proposed by the company's usual suppliers.

The characterization of the coating materials enabled to identify the key components of each product and its relationship to the performance in terms of corks sealing behavior. After the application of a given coat, the corks experienced a surface treatment using silicone oils and waxes. This treatment aims to lubricate the insertion and extraction of the cork from the bottle. The formation and adhesion of the coating film depends on the used product, while the final treatment depends on the applied coating.

This project enabled to conclude that the rubber-based products result in an increased variability of the behavior of corks as sealants. The acrylic-based products exhibit a higher consistency in all tests performed, including, evaluation of color migration, the sealing behavior, capillary progression in the corks' surface and the behavior after bottling and storage in the cellar.

The application of the coating system has also been studied, and several malfunction problems have been identified. Thus it was proposed to automate the supply of coating, changing the way of supplying heat in the drying step and the corresponding optimization of operating conditions.

Keywords (Theme): Natural stoppers, coating, polymers, coating film, sealant

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.

Julho de 2013,

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	A empresa Amorim & Irmãos, S.A.	2
1.2.1	Tipos de rolhas e as suas principais características.....	3
1.3	A Cortiça	3
1.3.1	Estrutura celular e propriedades da cortiça.....	4
1.3.2	Composição química da cortiça	5
1.4	Produção de Rolhas Naturais	6
1.5	Contributos do Trabalho.....	8
1.6	Organização da Tese	8
2	Contexto e Estado da Arte	10
2.1	Caracterização do Substrato.....	11
2.1.1	Processo de Branqueamento	11
2.2	Componentes do Revestimento	12
2.2.1	Veículo	12
2.2.2	Pigmentos e cargas	13
2.3	Formação do Filme de Revestimento	14
2.3.1	Reticulação por Evaporação de Solvente	14
2.3.2	Vulcanização	15
2.3.3	Coalescência	15
3	Materiais e Métodos	16
3.1	Plano de Trabalho.....	16
3.2	Métodos de Controlo de Qualidade.....	17
3.2.1	Ensaio Físico-Mecânicos:.....	17
3.2.2	Ensaio Químicos	21
3.2.3	Análise Visual	21
3.2.4	Análise Sensorial	22

3.2.5	Engarrafamento em cave	22
4	Resultados e Discussão.....	23
4.1	Comparação dos Produtos de Revestimento	23
4.2	Resultados Experimentais	27
4.2.1	Ensaio Preliminares/Piloto	27
4.2.2	Ensaio Semi-Industriais.....	29
4.2.3	Marcação e Tratamento de Superfície	33
4.3	Testes do Controlo de Qualidade	33
4.3.1	Testes Físico-Mecânicos.....	33
4.3.2	Testes Químicos	39
4.3.3	Análise Visual	41
4.3.4	Análise Sensorial:	42
4.3.5	Engarrafamento em Cave.....	42
4.4	Avaliação do Processo industrial.....	45
5	Conclusões.....	47
5.1	Outros Trabalhos Realizados	48
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	48
	Referências.....	49
Anexo 1	Atividade das Unidades Industriais	51
Anexo 2	Tipos de rolhas	52
Anexo 3	Espectros FTIR do Produto Referência	53
Anexo 4	Espectros FTIR do Produto A	54
Anexo 5	Espectros FTIR do Produto B	56
Anexo 6	Espectros FTIR do Produto C	57
Anexo 7	Análise da humidade das rolhas - Avaliação do Processo Industrial.....	58

Índice de Figuras

<i>Figura 1- Estrutura da empresa Corticeira Amorim SGPS, S.A.</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2 - Portfólio de rolhas produzidos na empresa Amorim & Irmãos, S.A.</i>	<i>3</i>
<i>Figura 3 - a) Imagem SEM de cortiça natural b) representação da disposição celular na secção de crescimento da cortiça</i>	<i>4</i>
<i>Figura 4 - Processo produtivo das rolhas naturais.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 5 - Componentes de um produto de revestimento.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 6 - Equipamento utilizado para a medição do teor de humidade (Aqua-boy)</i>	<i>18</i>
<i>Figura 7 - Exemplo de ensaios de capilaridade a decorrer</i>	<i>18</i>
<i>Figura 8 - Equipamentos utilizados nos ensaios de forças de extração: a) Extralab da Egitron; b) Rolhador semiautomático da Bertolaso.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 9 - Equipamento utilizado na vedação em tubo.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 10 - Equipamento utilizado para a medição de resíduos de peróxidos</i>	<i>21</i>
<i>Figura 11 - Estrutura química do copolímero estireno butadieno.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 12 - Estrutura de um polímero vinílico (acrílico)</i>	<i>25</i>
<i>Figura 13 - Estrutura química do carbonato de cálcio.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 14 - Estrutura química do polímero NR.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 15 - Equipamento piloto de aplicação e secagem dos revestimentos</i>	<i>27</i>
<i>Figura 16 - Equipamento semi-industrial de aplicação e secagem dos revestimentos.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 17 - Resultado do Ensaio 3 correspondente ao Produto C</i>	<i>31</i>
<i>Figura 18 - Resultado dos ensaios semi-industriais</i>	<i>32</i>
<i>Figura 19 - Amostras com marcação e tratamento de superfície.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 20 - Resultado dos testes de progressão capilar</i>	<i>34</i>
<i>Figura 21 - Imagem das garrafas com fuga e com deslocamento da rolha.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 22 - Resultado das FE para as 4 condições definidas.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 23 - Resultado da maceração das rolhas em solução hidroalcoólica</i>	<i>40</i>
<i>Figura 24 - Forças de extração obtidas nos 3 primeiros períodos de análise.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 25 - Aspeto visual das rolhas extraídas ao fim do 2º mês de engarrafamento</i>	<i>45</i>
<i>Figura 26 - Registo da temperatura de secagem no processo industrial</i>	<i>46</i>
<i>Figura 27 - Espectro FTIR do produto Referência: identificação do polímero em dispersão</i>	<i>53</i>

Figura 28 - Espectro FTIR do produto Referência: identificação da carga 53

Figura 29 - Espectro FTIR do produto A: identificação do polímero em dispersão e da parafina 54

Figura 30 - Espectro FTIR do produto A: identificação do polímero em dispersão 54

Figura 31 - Espectro FTIR do produto A: identificação da carga..... 55

Figura 32 - Espectro FTIR do produto B: identificação do polímero (pirolise) 56

Figura 33 - Espectro FTIR do produto B: identificação da carga..... 56

Figura 34 - Espectro FTIR do produto C: identificação do polímero 57

Figura 35 - Espectro FTIR do produto C: identificação da carga..... 57

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Composição química da cortiça.....</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2 - Testes de controlo de qualidade</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3 - Características de cada produto testado</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 4 - Descrição das condições de operação de cada ensaio</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 5 - Avaliação dos ensaios preliminares/piloto</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 6 - Condições de operação dos ensaios semi-industriais</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 7 - Resultado da avaliação dos ensaios semi-industriais</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 8 - Valores de humidade obtidos para cada amostra</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 9 - Percentagens médias da absorção obtida para cada amostra.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 10 - Valor médio, máximo, mínimo e desvio padrão das FE para as 4 condições.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 11 - Resultado do teste ao comportamento à vedação.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 12 - Resultado dos testes de migração de cor.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 13 - Resultados da análise visual e defeitos.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 14 - Resultados da recuperação diametral após engarrafamento em cave</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 15 - Atividades das Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S.A.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 16 - Vantagens e aplicação de cada tipo de rolha produzida na A&I</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 17 - Humidade das rolhas analisadas na avaliação da secagem dos revestimentos</i>	<i>58</i>

Notação e Glossário

Lista de Siglas

AD	Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial Amorim Distribuição
AI	Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial de Lamas
C.E.T.I.E	Centre Technique International de l'Embouteillage
CHK	Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial Champcork
CIPR	Código Internacional das Práticas Rolheiras
daN	decaNewton
dp	Desvio Padrão
DS	Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial De Sousa
EQP	Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial Equipar
FE	Força de Extração
FP	Amorim & Irmãos, S.A. - Fábrica Piloto
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared</i>)
Máx.	Valor Máximo
Min.	Valor Mínimo
NR	Borracha natural (<i>Natural Rubber</i>)
PTK	Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial Portocork
RA	Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial Raro
SBR	Copolímero Estireno-butadieno (<i>Styrene-Butadiene Rubber</i>)
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
UI	Unidade Industrial
VL	Amorim & Irmãos, S.A. - Unidade Industrial Vasconcelos & Lincke

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A Amorim & Irmãos é o líder mundial na produção e fornecimento de rolhas de cortiça, e o seu diversificado portfólio de produtos confere-lhe uma posição ímpar no fornecimento de rolhas, ideal em qualquer segmento de vinho, e em qualquer parte do mundo. Tem como princípios a orientação para o mercado promovendo a satisfação e fidelização do cliente, assim como a criação de valor melhorando continuamente o desempenho, nomeadamente através da investigação e da inovação.⁽¹⁾ Tendo em conta a criação de valor como um elemento fundamental para o sucesso da organização, este projeto surge como uma melhoria significativa na produção de rolhas naturais revestidas.

O presente projeto tem como objetivo procurar alternativas para o produto de revestimento de rolhas naturais de cortiça assim como avaliar o processo atual em funcionamento. As alternativas em análise visam ultrapassar as debilidades verificadas nas rolhas provenientes da produção atual na empresa, entre elas: diferenças de tonalidade e homogeneidade do revestimento, falta de revestimento nos topos e no corpo das rolhas, existência de pontos brancos (sem revestimento) por toda a rolha. Estas debilidades surgem da falta de conhecimento científico sobre este processo e sobre o efeito do produto nas rolhas. Para avaliar a aplicação dos produtos alternativos em termos de qualidade das rolhas, é necessário verificar o nível de adequabilidade, funcionalidade, inerticidade química e inocuidade sensorial das rolhas de cortiça revestidas com as alternativas em análise.

O projeto incide na otimização deste processo, testando novas formulações do produto, assim como em determinar as condições ótimas de operação a fim de se obter um processo controlado e um produto final conforme os requisitos propostos.

O revestimento aplicado nas rolhas naturais tem como objetivo melhorar o aspeto visual das rolhas, uniformizando a cor, assim como melhorar a vedação do vinho na garrafa. Tendo isto presente, os produtos a testar como alternativas ao atual deverão possuir uma elevada afinidade com a cortiça, evitando a migração do revestimento para a bebida, ser quimicamente inerte minimizando possíveis interações (absorção/adsorção) e aumentar a impermeabilização da superfície da rolha, protegendo-a do ataque da bebida alcoólica. Para além destes objetivos, o revestimento deverá cumprir uma série de requisitos inerentes à aplicação em questão, nomeadamente, ser altamente flexível, ter resistência mecânica e estar em conformidade com a legislação vigente no que diz respeito, por exemplo, à compatibilidade alimentar. O projeto permitirá ainda caracterizar com mais rigor as soluções

existentes no mercado e atualmente utilizadas, assim como obter informação sobre o processo de forma a otimizá-lo.

Durante o estágio da presente dissertação, para além de atingidos todos os objetivos inicialmente propostos, foi também possível o acompanhamento e concretização de outros projetos que se encontram ao abrigo da confidencialidade interna da empresa. Desta forma, os resultados obtidos nestes projetos não são mencionados na presente dissertação.

1.2 A empresa Amorim & Irmãos, S.A.

A Amorim & Irmãos, S.A. integra o universo Corticeira Amorim, a maior empresa transformadora de produtos de cortiça do mundo e está sediada no concelho de Santa Maria da Feira. O Grupo Amorim iniciou a sua atividade no ano de 1870, sendo a Amorim & Irmãos, S.A. formalmente fundada em 1922. Desde a sua formação que tem vindo a desenvolver uma política de respeito pelo ambiente e pelo planeta, promovendo a utilização da cortiça como um recurso renovável com grandes benefícios ambientais. Possui uma gestão integrada da cadeia de valor, desde a aquisição da matéria-prima, a sua transformação e a otimização de todos os subprodutos, produzindo uma gama de produtos diversificada. ⁽²⁾

A Corticeira Amorim, S.G.P.S. divide-se em unidades de negócio, matérias-primas, rolhas, revestimentos, aglomerados compósitos e isolamentos, como se observa pela Figura 1.

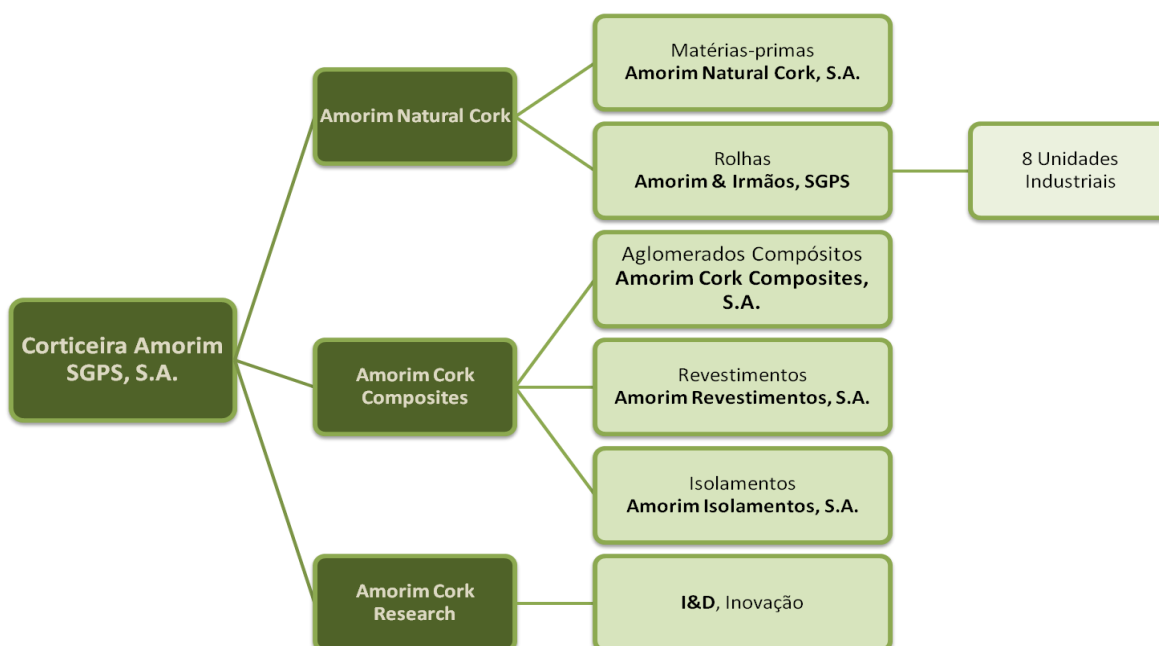


Figura 1- Estrutura da empresa Corticeira Amorim SGPS, S.A. ⁽²⁾

A Amorim & Irmãos é o maior produtor e fornecedor de rolhas de cortiça a nível mundial, registando uma produção anual de cerca de três mil milhões de unidades, conferindo-lhe uma quota de cerca de 30% do mercado global da cortiça.⁽³⁾ Atualmente está estruturada em oito Unidades Industriais em que cada unidade é especializada numa serie de atividades próprias (Anexo 1 -Tabela 15).

1.2.1 Tipos de rolhas e as suas principais características

Atualmente a empresa possui uma vasta gama de rolhas, disponíveis em vários calibres, cores e marcas, de forma a cumprir as exigências do cliente. A variedade de rolhas da Amorim & Irmãos concede-lhe uma capacidade impar no fornecimento da rolha apropriada para qualquer segmento de bebidas (Figura 2).



Figura 2 - Portfólio de rolhas produzidos na empresa Amorim & Irmãos, S.A. ⁽⁴⁾

De forma a abranger todos os segmentos do mercado, a empresa não produz apenas rolhas para vinhos, mas também rolhas para bebidas gaseificadas como cerveja ou espumante, licores e ainda uma gama de rolhas de luxo designadas por Top-Series® (Anexo 2).

1.3 A Cortiça

A cortiça é extraída do sobreiro, *Quercus Suber L*, constituindo a casca desta árvore cujo habitat natural é a bacia Ocidental do Mediterrâneo. O sobreiro tem um de tempo de vida longo, cerca de 170 a 200 anos, podendo ser descortiçada 15 a 18 vezes com intervalos de 9 anos. Esta capacidade de se regenerar naturalmente quando se retira a casca confere-lhe características singulares, visto o mesmo não acontecer com outras árvores. ⁽⁶⁾

A floresta de sobreiro ocupa em todo mundo, uma área de 2,3 milhões de hectares, do qual se extrai anualmente cerca de 340 mil toneladas de cortiça, sendo que Portugal representa 33 % desta área mundial. ⁽⁶⁾

A cortiça é um material 100% natural, renovável e reciclável, três características fundamentais para a sociedade atual. A qualidade e espessura da cortiça variam de acordo com as condições específicas de crescimento da árvore e podem ser classificadas em três tipos: virgem, segundeira e amadia.⁽⁷⁾ Denomina-se de cortiça virgem, a que se obtém da primeira extração do sobreiro, ao fim de aproximadamente 25 anos. Como este tipo de cortiça apresenta uma estrutura muito irregular com sulcos bastante profundos, não é utilizada para a produção de rolhas naturais sendo aproveitada para produzir granulado e para a trituração. Após os 9 anos de intervalo necessários para a segunda extração obtém-se a cortiça segundeira que, apesar de ter uma estrutura mais regular, ainda não possui as características ideais para a produção de rolhas, tendo o mesmo destino da cortiça virgem. A cortiça amadia é obtida nos descortiçamentos posteriores, de 9 em 9 anos, possuindo as características físico-mecânicas apropriadas ao fabrico de produtos de cortiça natural como a rolha.⁽⁸⁾

1.3.1 Estrutura celular e propriedades da cortiça

A estrutura celular da cortiça já se encontra bem estudada por vários autores.⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ Robert Hooke⁽¹¹⁾ foi o primeiro a observar e a desenhar a estrutura da cortiça observada através dum microscópio ótico por ele aperfeiçoado.⁽¹²⁾ A cortiça é um tecido celular constituído por células prismáticas de paredes finas suberificadas, ocas e fechadas, contendo ar no seu interior (Figura 3 -a)).

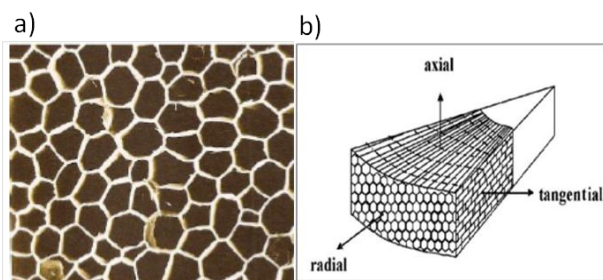


Figura 3 - a) Imagem SEM de cortiça natural - secção radial⁽¹²⁾ b) representação da disposição celular na secção de crescimento da cortiça⁽⁶⁾

As células da cortiça estão empacotadas em colunas paralelas à direção radial da árvore (Figura 3 - b)). Além disso, a cortiça possui sempre canais lenticulares que crescem na direção radial.

A cortiça é um material que possui propriedades químicas e físicas importantes para as suas diversas aplicações, nomeadamente:

- Densidade: depende do tipo de cortiça, do processo de cozedura, das dimensões das células, dos canais lenticulares e da densidade das pranchas. Apresenta uma baixa densidade com valores compreendidos entre 0,12 e 0,24 g.dm⁻³; ⁽¹²⁾⁽¹³⁾

- Porosidade: muito variável porque depende da qualidade da cortiça, uma vez que estas podem apresentar mais ou menos canais lenticulares. A cortiça destinada ao fabrico de rolhas geralmente apresenta uma porosidade abaixo dos 10%;⁽¹²⁾
- Impermeabilidade: a presença da suberina torna a cortiça um material pouco permeável a líquidos e gases;⁽¹³⁾
- Compressibilidade e elasticidade: propriedade que juntamente com a impermeabilidade permite a utilização da cortiça como vedante. O baixo teor de lenhina permite que as membranas celulares da cortiça apresentem grande flexibilidade permitindo a compressão das rolhas.⁽¹⁴⁾ Logo que a compressão deixa de ser feita a rolha tende a voltar à forma inicial, passando a exercer pressão contra o gargalo da garrafa conferindo assim uma boa vedação. Esta propriedade de recuperar o volume inicial é devida à elasticidade que a suberina apresenta.⁽¹⁵⁾

1.3.2 Composição química da cortiça

A composição química da cortiça começou a ser estudada durante o século XVIII pelo químico Brugnatelli quando este submeteu a cortiça a um tratamento com ácido nítrico tendo obtido um produto que chamou de ácido subérico.⁽¹⁶⁾ Vinte anos depois, Chevreul efetuou testes com diversas substâncias e obteve um produto insolúvel em água ao qual deu o nome de suberina.⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ Este químico foi o primeiro a afirmar que a suberina é o principal constituinte da cortiça, responsável pela especificidade das suas propriedades.

A constituição química das paredes celulares da cortiça pode ser dividida em dois tipos de componentes: os componentes estruturais e os componentes não estruturais.⁽¹³⁾ Os componentes estruturais como a suberina, a lenhina e os polissacarídeos, são macromoléculas de natureza polimérica, insolúveis, que conferem às células a sua forma e grande parte das suas propriedades físicas e químicas.⁽¹²⁾ Os componentes não estruturais classificam-se em extratáveis e componentes inorgânicos. Os extratáveis são compostos de pequena massa molecular que se dividem nos ceroides e nos compostos fenólicos. São compostos solúveis e podem ser retirados das células por solubilização com solventes de polaridade adequada, sem alteração significativa das propriedades mecânicas da cortiça.⁽¹⁹⁾

A quantificação dos componentes presentes na cortiça varia de autor para autor e são tradicionalmente divididos em cinco grupos (Gil, 1998). A Tabela 1 apresenta a percentagem de cada componente na constituição da cortiça e as suas principais características.

Tabela 1 - Composição química da cortiça⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁸⁾

Componente	% na cortiça	Características
Suberina	45	Responsável pela sua compressibilidade e elasticidade
Lenhina	27	Suporte dos componentes estruturais das paredes celulares
Polissacarídeos	12	Também ligados à estrutura da cortiça
Ceroides	6	Repelem a água e contribuem para a impermeabilidade
Taninos	6	Cor, conservação do material e proteção contra ataques de organismos biológicos
Cinzas	4	

1.4 Produção de Rolhas Naturais

O processo de produção de rolhas naturais compreende várias etapas, iniciando-se no descortiçamento e finalizando no embalamento das rolhas para o cliente.⁽²⁰⁾ A Figura 4 esquematiza estas etapas, que serão explicadas de seguida.

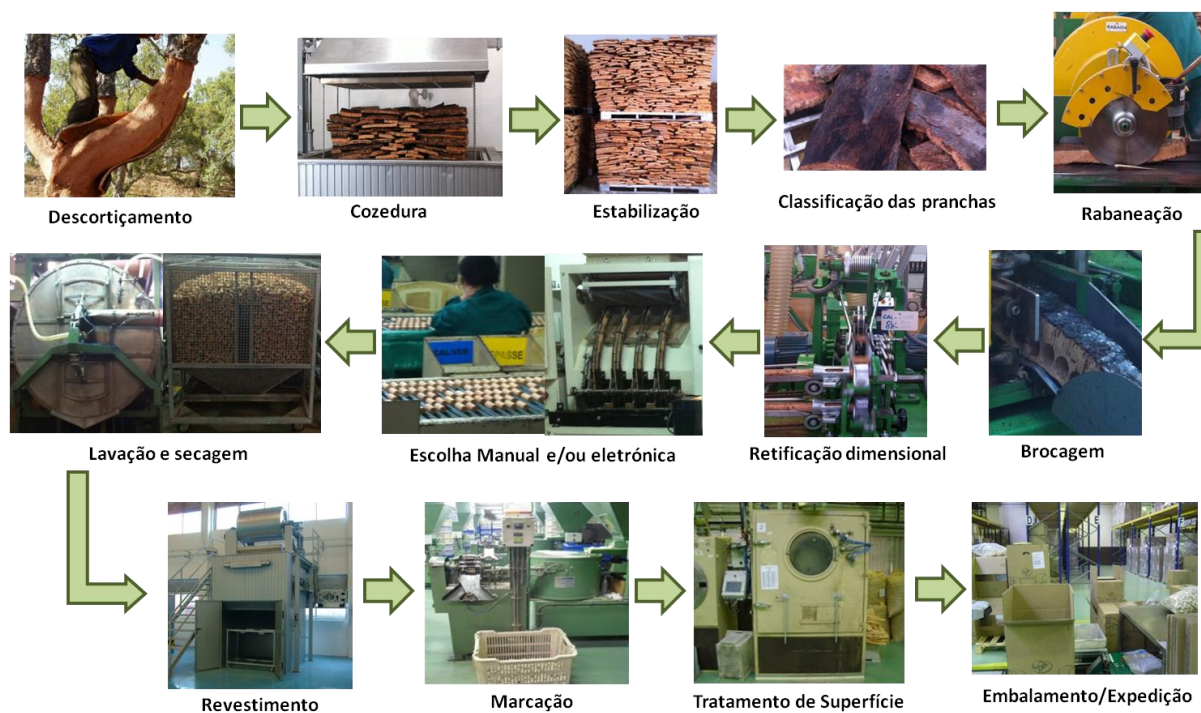


Figura 4 - Processo produtivo das rolhas naturais

Descortiçamento: a cortiça é retirada do sobreiro em porções de forma retangular denominadas de pranchas. Após um período de estabilização, estas pranchas são separadas de acordo com a sua qualidade e aplicabilidade (rolhas, discos ou aglomerados de cortiça) e empilhadas ao ar livre, de forma a estarem sujeitas a diferentes condições atmosféricas durante 6 meses, no mínimo.

Cozedura: imersão total das pranchas de cortiça em água limpa a ferver durante uma hora com o objetivo de limpar a cortiça, extrair substâncias hidrossolúveis, aumentar a espessura e a elasticidade, e amaciar as pranchas.

Estabilização: no final da cozedura inicia-se o período de estabilização (1 a 4 semanas), onde as pranchas são secas ao ar livre para as aplanar e atingirem uma dureza e um teor de humidade (entre 6 a 8%) que permitam o seu corte. Após este repouso, as pranchas aparadas e separadas por classes, segundo a sua qualidade, espessura e defeitos que apresentem (Classificação das pranchas).

Rabaneação: as pranchas de cortiça são cortadas em tiras de forma a terem espessura suficiente para a produção de rolhas. Este processo pode ser feito manualmente ou de forma semi-automática.

Brocagem: as tiras obtidas na rabaneação são perfuradas por uma broca, perpendicularmente ao comprimento da tira da cortiça, obtendo-se as rolhas. A brocagem é feita no sentido perpendicular ao crescimento da cortiça para que os canais lenticulares (poros) fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha e assim aumentar a capacidade de vedação das rolhas de cortiça.

Retificação dimensional: os topos e o corpo das rolhas são corrigidos para se obter as dimensões finais especificadas pelo cliente. A operação de correção do diâmetro (corpo da rolha) denomina-se por ponçamento e a correção do comprimento (topos) denomina-se de topejamento.

Escolha manual e/ou eletrónica: operação que separação das rolhas por classes, de forma automática, através de aparelhos de leitura ótica automatizados, ou de forma manual através de pessoal qualificado para fazer a seleção visual das rolhas.

Lavação e secagem: a lavação consiste no processo de lavagem das rolhas de cortiça utilizando normalmente peróxido de hidrogénio ou ácido peracético. Esta operação destina-se a assegurar a limpeza, despoeiramento e desinfeção das rolhas. De seguida, segue-se o processo de secagem que assegura que as rolhas têm um teor de humidade consistente com um bom comportamento mecânico e estabilidade microbiológica.

Revestimento: operação que consiste em revestir a superfície da rolha com uma camada pigmentada, aplicando-se unicamente em rolhas lavadas. Tem como objetivo uniformizar a

cor na superfície, assim como melhorar a vedação após o arrolhamento. O produto utilizado na empresa é uma dispersão aquosa de elastómeros e resinas sintéticas com pigmentos que conferem as diferentes cores dos revestimentos aplicados (creme, salmão, branco ou castanho). A composição química dos produtos não é revelada nas fichas técnicas do fornecedor. Os objetivos do presente trabalho incidem sobre esta etapa do processo de produção de rolhas, pelo que este tema será aprofundado no capítulo dois.

Marcação: etapa em que é impresso na superfície das rolhas um texto e/ou logótipo, assim como a contramarca e o código do fornecedor (se aplicável). A marcação pode ser feita a tinta, gás, indução elétrica ou laser.

Tratamento de superfície: nesta operação a superfície das rolhas é revestida com produtos à base de silicone e parafina. Sendo a parafina utilizada essencialmente para garantir a boa estanquidade da garrafa, e o silicone para lubrificar a superfície da rolha para que esta deslize no gargalo da garrafa sem grande atrito, tanto na sua inserção como na sua extração.

Embalamento/expedição: depois do tratamento as rolhas são contadas, embaladas em sacos de polietileno selados sob vácuo com SO₂. Desta forma minimiza-se o possível desenvolvimento microbiológico. Após o acondicionamento dos sacos em caixas de cartão encontra-se em condições para serem transportadas até ao cliente.

1.5 Contributos do Trabalho

A realização desta dissertação possibilitou o estudo de novas soluções para revestimentos em rolhas naturais, assim como a sua caracterização e estudo mais detalhado, procurando o melhor produto em conformidade com os requisitos aplicáveis à indústria rolheira. A avaliação do processo industrial permitiu também ter a perceção dos aspetos que provocam os maiores problemas no produto final, sendo estes os pontos sujeitos a otimização. Esta análise detalhada possibilitará obter um processo mais controlado e otimizado, diminuindo o risco de variabilidade existente.

1.6 Organização da Tese

No primeiro capítulo é apresentado o objetivo deste trabalho e contextualizado na empresa e nas suas áreas de negócio. Para isso é feita uma apresentação da empresa e dos seus produtos, descrevendo o processo produtivo das rolhas naturais de cortiça. É feita também uma análise à estrutura química e física da cortiça, apresentando as suas características e propriedades.

No segundo capítulo é feita uma análise ao processo de revestimento, definindo o substrato em que os produtos são aplicados, os componentes e a sua função. Neste capítulo são também apresentados os fenómenos de formação do filme de revestimentos mais relevantes para este projeto.

No terceiro capítulo é feita uma breve descrição do planeamento do projeto e são apresentados os métodos de controlo de qualidade realizados.

No quarto capítulo é feita uma caracterização dos produtos testados no projeto e discutidos os resultados dos ensaios e métodos aplicados. É também apresentada a avaliação do processo industrial e a proposta e otimização realizada.

No quinto capítulo encontram-se as conclusões deste projeto e uma avaliação final do trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

As rolhas de cortiça são usadas convencionalmente para vedar o vinho das garrafas e mantê-lo em boas condições durante o seu tempo de vida útil. Devido a sua estrutura celular e à sua resiliência, a rolha de cortiça permite a aplicação numa larga gama de gargalos. Contudo, o uso de rolhas de cortiça pode gerar problemas no vinho devido ao designado “sabor a rolha”. Este fenómeno deve-se à atividade de microrganismos presentes na cortiça que metabolizam os compostos fenólicos e produzem contaminantes que são transferidos para o vinho.⁽²¹⁾ Os vedantes de plástico surgem como alternativa a este inconveniente e atualmente apresentam uma quota de mercado da ordem dos 25%. Apesar de evitar a contaminação do vinho, os vedantes alternativos não apresentam as vantagens das rolhas de cortiça, como a correta evolução dos vinhos e um menor impacto ambiental na sua produção por ser um produto natural renovável.⁽²²⁾ A aplicação de uma camada de revestimento sobre a superfície da rolha permite a formação de uma película protetora que impede a ação dos agentes microbiológicos, e impermeabiliza a rolha evitando a penetração do líquido.⁽²³⁾ Desta forma, a procura de novas soluções, nomeadamente, novas soluções de revestimento para rolhas naturais tem impacto na qualidade do produto final que chega ao mercado. Controlando o processo de aplicação do revestimento nas rolhas reduz-se a variabilidade promovida pelo uso de um produto natural como a cortiça.

No processo produtivo de rolhas de cortiça há dois tipos de aplicação de revestimentos: revestimento colorido e o revestimento do tratamento de superfície. O tratamento de superfície é a última fase da produção de rolhas e a sua formulação depende do tipo específico de rolhas a tratar. Consiste normalmente numa mistura de silicone e parafina e tem como objetivo lubrificar a superfície da rolha, de forma a diminuir o atrito na garrafa e facilitar a sua inserção e extração.⁽¹²⁾⁽²⁴⁾

A aplicação do revestimento colorido ocorre depois da fase da lavagem e consiste em cobrir a superfície da rolha de cortiça com uma camada pigmentada, formando um filme protetor na rolha. Esta película de revestimento tem como objetivo aumentar a impermeabilidade da rolha, impedindo a penetração do líquido, assim como a melhoria da qualidade visual tornando a sua cor mais uniforme.⁽²³⁾⁽²⁵⁾ Para se obter um bom espalhamento do revestimento sobre as rolhas é necessário que este possua características específicas, tais como, uma baixa viscosidade, condições de contacto favoráveis com o substrato e uma velocidade de contacto elevada de forma a ser minimizar a presença de ar.⁽²³⁾ Apesar da formulação destes produtos ser confidencial, sabe-se que estas características são conferidas pelos diversos componentes existentes na sua constituição.

O processo de revestimento de rolhas naturais é feito em duas fases: aplicação do produto e secagem. A aplicação consiste em depositar o produto sobre as rolhas num tambor fechado com rotação, onde há o contacto rolha-produto e se inicia a formação do filme de revestimento. De seguida, na fase da secagem o produto reticula e forma um filme consistente e uniforme sobre a superfície da rolha. O tipo de reticulação depende do produto de revestimento usado.

O conhecimento do estado do substrato no momento de aplicação do revestimento é importante para a correta reticulação do produto. No processo de revestimento de rolhas naturais, a aplicação do produto é feita em rolhas previamente sujeitas a um processo de lavação que corresponde a um branqueamento das rolhas.⁽²⁰⁾

2.1 Caracterização do Substrato

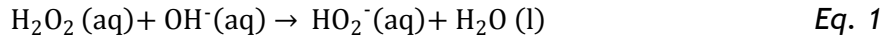
O processo de lavação está descrito no Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR) como etapa obrigatória do processo produtivo das rolhas. Tem como objetivo a limpeza, desinfeção e branqueamento das rolhas de cortiça, conferindo-lhes um melhor aspeto visual e ausência de microrganismos.⁽²⁰⁾

2.1.1 Processo de Branqueamento

A lavação das rolhas corresponde a uma reação de branqueamento com peróxido de hidrogénio. Esta reação elimina os grupos cromóforos na superfície das rolhas que podem conferir cor indesejada à cortiça. Como há uma escassez de informação da aplicação deste processo na cortiça, considera-se comparável à reação de branqueamento que ocorre na pasta papel quando envolve os mesmos componentes.⁽²⁶⁾

Os agentes de branqueamento usados nesta reação têm sofrido evoluções significativas no decorrer das últimas décadas, considerando três princípios que se relacionam entre si: obter o máximo da sua eficiência, diminuir os gastos e diminuir os impactos ambientais provocados pelo uso destes materiais. Atualmente utiliza-se o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) como agente de branqueamento por ser um produto económico e eficiente, gerando menos efluentes nocivos para o meio ambiente comparativamente aos produtos usados inicialmente na lavação como o hipoclorito de cálcio.⁽²⁷⁾

O uso do peróxido de hidrogénio permite branquear a cortiça sem uma remoção significativa da lenhina. Em meio alcalino, o H_2O_2 está em equilíbrio com o anião hidroperóxido (HO_2^-), um nucleófilo forte que se acredita ser a espécie ativa que reage com os grupos cromóforos da lenhina (Eq.1).⁽²⁶⁾



No branqueamento com H_2O_2 existem duas reações principais que competem entre si:

- (1) A reação entre o anião hidroperóxido e os grupos cromóforos presentes na lenhina, que levam ao aumento da brancura da cortiça
- (2) A reação de decomposição do H_2O_2 em água e oxigénio molecular.

Para obter o máximo de eficiência do H_2O_2 como agente de branqueamento, é necessário controlar a sua decomposição para minimizar a degradação da cortiça e preservar a lenhina. Este controlo é feito através de condições de branqueamento ligeiramente alcalinas, utilizando o hidróxido de sódio, e através de estabilizadores inorgânicos como o silicato de sódio (Na_2SiO_3) ou o bissulfato de sódio (NaHSO_4).⁽²⁸⁾

2.2 Componentes do Revestimento

Um produto de revestimento é constituído por duas fases principais: a fase contínua e a fase descontínua, como representado na Figura 5. Os componentes de cada fase são descritos em seguida, assim como a sua função neste tipo de produtos.⁽²⁹⁾

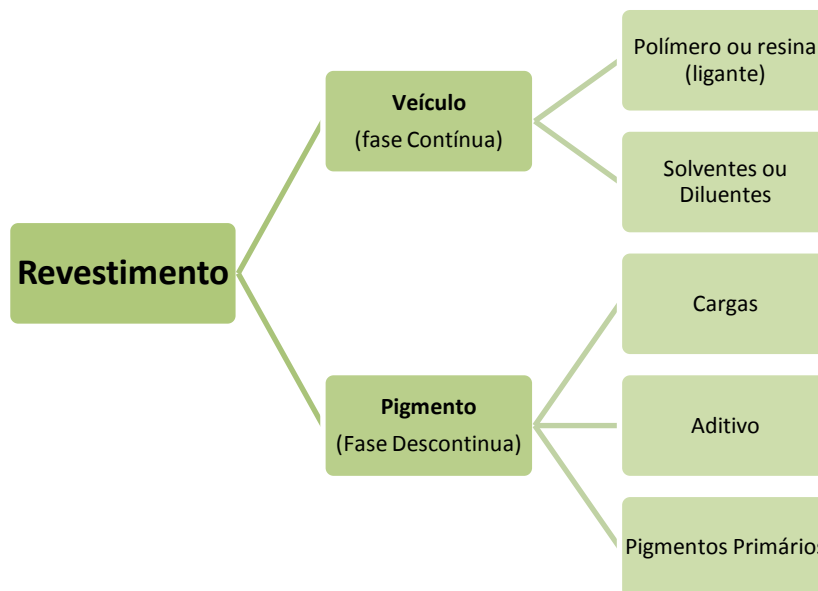


Figura 5 - Componentes de um produto de revestimento

2.2.1 Veículo

A fase contínua, denominada de veículo, corresponde ao conjunto de componentes que permitem a formação da película sólida na superfície da rolha.⁽³⁰⁾

A **resina** é o componente base de um revestimento. Consiste num polímero linear com grupos funcionais hidroxilo (OH), carboxilo (COOH), grupos amina (NH) ou ligações duplas.⁽²⁹⁾ A resina

funciona como ligante ou aglomerante de todos os constituintes presentes na formulação do produto. É responsável também pela formação da película e a aderência ao substrato, assim como pela maioria das propriedades dos revestimentos, tais como: retenção de cor, brilho, dureza, comportamento elástico, resistência à fricção, resistência ao ataque químico e às intempéries. A maioria dos produtos testados neste projeto é constituída por resinas acrílicas-vinílicas. Estas resinas são caracterizadas pela presença de um ou vários radicais substituintes do tipo: carboxílicos, ésteres, amidas ou nitrilo. A sua elevada resistência à intempérie comparativamente a outros polímeros de igual custo, confere-lhe uma característica que promoveu o incremento da sua utilização durante as décadas de 60 e 70, até aos dias de hoje.⁽²³⁾⁽³⁰⁾

Os **solventes** (orgânicos ou água) têm como principal função dissolver a resina, alterando a viscosidade do revestimento, tornando-o menos viscoso e permitindo a sua aplicação. Normalmente os solventes não são utilizados individualmente mas sim em misturas de dois, três ou mais, e evaporam após a aplicação do revestimento.⁽²³⁾ A forma como eles se agrupam, para melhor dissolver a resina, está relacionada com os parâmetros de solubilidade desta.⁽³⁰⁾

2.2.2 Pigmentos e cargas

Os pigmentos são substâncias sólidas, em geral muito finas e insolúveis, utilizadas para conferir cor e opacidade ao revestimento. São divididos em pigmentos primários, que conferem a cor/opacidade, e inertes (cargas) que dão mais consistência ao revestimento.

O **pigmento primário** mais utilizado nos revestimentos é o dióxido de titânio que proporciona uma brancura excepcional à cortiça ao dispersar a luz. A capacidade opacidante do pigmento aumenta com a redução do tamanho da película da carga, o que melhora o espaçamento e dispersão do pigmento. Otimizando o espaçamento entre as partículas de dióxido de titânio é possível aumentar o número de partículas que funcionam efetivamente como centros dispersores da luz, e assim aumentar a opacidade do revestimento sem aumentar a quantidade empregue desse pigmento.⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾

Os **aditivos** são substâncias incorporadas em pequena quantidade e melhoram diversas propriedades do revestimento. Este componente é utilizado para melhorar o espalhamento do produto na rolha, diminuindo a adesividade e o atrito provocado pelo aglutinante.⁽³⁰⁾ A composição e percentagem de aditivos usados na formulação do produto depende do tipo de revestimento aplicado, variando de fornecedor para fornecedor.⁽²³⁾⁽²⁹⁾

As **cargas** são substâncias inorgânicas sob a forma de partículas mais ou menos finas com fraco poder de cobertura e insolúveis no veículo do revestimento. São constituintes

relacionados com a classe dos pigmentos que possuem a capacidade de reforçar a película. Têm também como função modificar a permeabilidade, dureza e resistência química da película, o brilho, a viscosidade e a resistência à abrasão. As cargas são também utilizadas para reduzir o custo final do produto visto não serem tão dispendiosos como os pigmentos. Algumas das cargas mais comuns na constituição deste tipo de produtos são o carbonato de cálcio, a sílica, o talco e o óxido de zinco.⁽³⁰⁾

2.3 Formação do Filme de Revestimento

O filme de revestimento nas rolhas depende diretamente do tipo de produto que se aplica, mais concretamente do tipo de polímero (resina) que o constitui. Quimicamente os polímeros são macromoléculas com elevada massa molecular, formados por unidades estruturais que se repetem sucessivamente denominadas monómeros.⁽²⁹⁾ O grau de polimerização é definido pelo número de monómeros em cada molécula. As propriedades dos polímeros dependem do grau de polimerização, da composição química dos monómeros e do arranjo da cadeia. As resinas presentes nos produtos de revestimento são polímeros elásticos (elastómeros) com moléculas grandes e flexíveis que tendem a enrolar-se de forma desordenada. Este tipo de polímeros quando reticulados formam uma estrutura tridimensional rígida mas irregular. Com o aquecimento o material torna-se mais duro e resistente devido à formação de mais ligações entre as cadeias poliméricas.⁽²⁹⁾ O aumento da temperatura promove a formação do filme de revestimento através de reações químicas (reticulação e vulcanização) e/ou por reações físicas (coalescência).⁽²³⁾

2.3.1 Reticulação por Evaporação de Solvente

A reticulação por evaporação do solvente é um dos métodos mais simples e rápidos de formação do filme. A massa molecular e as propriedades do polímero a usar no revestimento estão totalmente definidas antes da introdução do solvente. Um produto de revestimento é constituído pelo polímero ou polímeros aos quais são adicionados os pigmentos e cargas e aditivos. O produto em estado líquido é aplicado sobre o substrato e o filme forma-se com a reticulação do produto unicamente por evaporação do solvente (água), criando uma película sólida.⁽³¹⁾ Com a evaporação do solvente, as cadeias poliméricas ligam-se quimicamente umas às outras em múltiplos pontos da cadeia formando uma molécula de grandes dimensões que constitui a película de revestimento.⁽²⁹⁾⁽³¹⁾

2.3.2 Vulcanização

A vulcanização surgiu em 1841 quando Charles Goodyear descobriu que, aquecendo um composto de borracha contendo enxofre, obtinha produtos com propriedades elásticas.⁽³²⁾

No processo de vulcanização, a borracha reage com o enxofre quebrando as ligações duplas para formar pontes de enxofre entre as cadeias poliméricas. Estas ligações são denominadas de ligações cruzadas e conferem elevada resistência ao material, permitindo que este retome a sua forma normal após ser esticado. As reações químicas deste processo são irreversíveis e dão-se a temperaturas elevadas.⁽³³⁾

2.3.3 Coalescência

A formação do filme por coalescência ocorre normalmente em produtos de base aquosa constituídos por polímeros acrílicos. Durante a evaporação do solvente, as partículas de resinas acrílicas na dispersão aquosa coalescem, estabelecendo ligações físicas que originam a formação de um filme polimérico estável.

As dispersões acrílicas são geralmente constituídas por polímeros com pesos moleculares muito elevados, muito mais elevados que os polímeros à base de solvente como as resinas alquídicas. Um peso molecular elevado é benéfico para as propriedades gerais do filme mas faz com que o passo de coalescência das cadeias seja muito lento.⁽²⁹⁾

3 Materiais e Métodos

3.1 Plano de Trabalho

O projeto baseou-se num protocolo de experiências definido com a empresa que inclui três fases:

- A- Abertura do projeto e recolha da documentação associada aos produtos a testar;
- B- Fase experimental;
- C- Avaliação do processo industrial.

O início do projeto (fase A) incluiu o contacto com os fornecedores habituais da empresa, recolhendo a informação necessária sobre os produtos a testar. Nesta fase são definidos os parâmetros de qualidade que os produtos devem cumprir, assim como as condições de aplicação na fase experimental. Após a verificação dos requisitos aplicáveis ao produto e a sua conformidade com as fichas técnicas, efetuou-se a caracterização dos produtos através das análises FTIR e seguiu-se para a parte experimental (fase B).

A fase experimental deste projeto está dividida em duas partes: ensaios preliminares/piloto e ensaios semi-industriais. Os ensaios preliminares/piloto consistem na aplicação de cada produto num tambor rotativo de baixa capacidade (2000 rolhas/ensaio), a fim de se ajustar os parâmetros do processo e fazer uma análise prévia dos resultados obtidos. No final destes ensaios foi feita uma avaliação segundo parâmetros definidos como aspetos a melhorar relativamente ao produto atual. A segunda parte da fase experimental consiste em efetuar ensaios em condições semi-industriais (10 000 rolhas/ensaio), ou seja, em condições semelhantes ao processo industrial da empresa, utilizando os produtos testados anteriormente com as condições operatórias otimizadas. Com os resultados destes ensaios é efetuada novamente uma avaliação para definir quais os produtos que melhor superam as debilidades do produto atual. As rolhas referentes à aplicação dos produtos com melhor resultado seguem para a etapa de engarrafamento e os testes laboratoriais de controlo de qualidade.

A avaliação do processo industrial (fase C) foi feita em paralelo com as outras duas fases, tendo como objetivo a elaboração de uma proposta de otimização. Esta proposta consiste na análise da produção industrial na unidade industrial Al-Lamas e definir os aspetos que devem ser sujeitos a otimização.

3.2 Métodos de Controlo de Qualidade

A empresa Amorim & Irmãos assegura a qualidade dos seus produtos ao longo de todo o processo de fabrico, existindo em todas as Unidades Industriais um laboratório de controlo de qualidade. Os testes são efetuados de acordo com o método interno da empresa que se baseia no CIPR e nas normas ISO associadas, assegurando-se assim a correta realização dos mesmos em todas as unidades. Para este projeto estão definidos os testes associados a qualidade intrínseca das rolhas, à aplicação do revestimento e à sua performance como vedante. Os métodos de controlo de qualidade dividem-se em ensaios físico-mecânicos, químicos, visuais e análise sensorial. A Tabela 2 apresenta os testes realizados e a fase do processo de produção das rolhas em que são feitos.

Tabela 2 - Testes de controlo de qualidade

Testes a realizar:	Antes da marcação e tratamento	Depois da marcação e tratamento
Físico-Mecânicos:		
Humidade	X	
Progressão capilar	X	X
Absorção em garrafa		X
Forças de extração		X
Comportamento à vedação		X
Químicos:		
Resíduos de peróxidos	X	
Migrações de cor	X	X
Análise visual:	X	
Classe visual e defeitos	X	
Análise sensorial		X
Engarrafamento:	Após engarrafamento em cave	
Forças de Extração		X
Recuperação diametral		X
Progressão Capilar		X
Aspeto Visual		X

3.2.1 Ensaios Físico-Mecânicos:

- **Humidade:**

Este ensaio é realizado de acordo com a ISO 9727-3, Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaios Físicos - Parte 3: Determinação do teor de humidade.⁽²⁴⁾ Neste ensaio utiliza-se um medidor analógico de humidade para produtos sólidos (Aqua-Boy[®]) que determina o teor relativo em

água na massa de uma rolha por condutimetria. Com valores de humidade baixos, a rolha perde propriedades mecânicas, enquanto que valores de humidade elevados promovem o crescimento microbológico. A especificação define que todas as rolhas deverão ter uma percentagem de humidade de $6 \pm 2\%$.



Figura 6 - Equipamento utilizado para a medição do teor de humidade (Aqua-boy)

- **Progressão Capilar (Capilaridade):**

O ensaio para avaliar a progressão capilar consiste em colocar 6 rolhas de cada amostra em contacto com o vinho num tabuleiro durante 24h e analisar a progressão do vinho na superfície das rolhas (Figura 7). Neste projeto foram realizados ensaios com rolhas só com o revestimento aplicado e com rolhas com o revestimento, marcação e tratamento de superfície. De acordo com as especificações, não pode ocorrer migração de vinho sobre a superfície da rolha de cortiça quando um dos topos da rolha se encontra em contacto com o vinho. No caso em que ocorre a subida do vinho mede-se com um paquímetro o pico mais alto a partir da linha de contacto com o líquido.⁽²⁴⁾



Figura 7 - Exemplo de ensaios de capilaridade a decorrer

- **Absorção em garrafa:**

Este ensaio consiste na determinação de vinho absorvido pelas rolhas de cortiça, após um período de uma semana em estufa à temperatura de $37,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$. Apesar de não existir nenhuma especificação definida para este ensaio, considera-se que há baixa absorção de

vinho, quando os valores de absorção são iguais ou inferiores a 15%.⁽²⁴⁾ Os equipamentos utilizados neste ensaio foram uma balança *AB204*, da *Mettler Toledo*, uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* e uma estufa *B5042*, da *Heraeus*. Para cada amostra utilizaram-se 6 rolhas, que foram pesadas antes do arrolhamento e após a extração da garrafa. A absorção obtida é calculada pela Eq.2:

$$\text{Absorção em garrafa (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, m_i é a massa inicial da rolha e m_f é a massa final da rolha.

- **Forças de Extração:**

De acordo com a ISO 9727-5, Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físico - Parte 5: Determinação da força de extração, este ensaio tem como objetivo a avaliação da força necessária para se extrair uma rolha da garrafa. Para a sua realização utiliza-se uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* e uma prensa dinamométrica, *Extralab* da *Egitron* (Figura 8).⁽²⁴⁾



Figura 8 - Equipamentos utilizados nos ensaios de forças de extração: a) Extralab da Egitron; b) Rolhador semiautomático da Bertolaso.

Este ensaio foi realizado em quatro condições diferentes:

- i) Ambiente: as garrafas permanecem uma semana à temperatura ambiente;
- ii) Frio: após uma hora de estabilização, as garrafas são colocadas a 4 °C durante uma semana;
- iii) Quente: após uma hora de estabilização, as garrafas permanecem deitadas durante uma semana a 37 ± 2 °C;
- iv) Termolização: as rolhas são arrolhadas na garrafa com vinho a 60 °C e permanecem uma semana à temperatura ambiente.

Para cada condição utilizou-se 6 rolhas por amostra. Segundo a especificação associada ao método, os valores obtidos de forças de extração deveriam estar compreendidos entre os 15 e os 45 daN.

- **Capacidade de vedação ao vinho:**

O ensaio de capacidade de vedação em tubo pretende analisar o comportamento das rolhas à vedação do vinho com a aplicação de diferentes valores de pressão interna (0 a 2 bar para rolhas naturais). Segundo a norma ISO 9727-6, Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físicos - Parte 6: Determinação da estanquicidade a líquidos, a capacidade de vedação a líquidos é expressa como a pressão interna máxima que a rolha pode suportar numa garrafa. De acordo com a especificação, uma rolha natural de classe elevada (flor, extra, superior e 1º) deve ser capaz de suportar uma pressão interna na garrafa até 1,2 bar.⁽²⁴⁾ Para rolhas naturais de classes mais baixas, a especificação refere que devem suportar pressões até 0,9 bar. Os equipamentos utilizados neste ensaio foram uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso*, um suporte para fixação dos tubos equipado com um sistema de introdução e manutenção de ar comprimido e um manómetro com escala de 0 a 2,5 bar. Para cada amostra utilizaram-se sete rolhas introduzidas em tubos cónicos de 18,5x20mm. Em cada tubo introduziram-se também cerca de 2 mL de vinho e fixaram-se os tubos no suporte (Figura 9).



Figura 9 - Equipamento utilizado na vedação em tubo

Após a estabilização durante uma hora a uma pressão de 0 bar, aumentou-se a pressão 0,5 bar de 10 em 10 minutos. A cada aumento de pressão foi observado a progressão do vinho na rolha e a existência de fuga de vinho. A percentagem de progressão de vinho por rolha (P) é obtida a partir da Eq.3:

$$P (\%) = \frac{p}{c} \times 100 \% \quad \text{Eq. 3}$$

Em que,

p é a progressão de líquido na superfície da rolha, expressa em mm e arredondada à décima;

c é o comprimento da rolha, expresso em mm e arredondado à décima.

3.2.2 Ensaios Químicos

- **Resíduos de peróxidos:**

Como as rolhas utilizados nos ensaios de revestimento são lavadas previamente com peróxido de hidrogénio, é necessário verificar os resíduos de peróxidos que permanecem nas rolhas. Um nível alto de resíduos pode ter um impacto nos níveis de dióxido de enxofre no vinho e assim prejudicar a sua qualidade.⁽²⁰⁾⁽²⁴⁾ Para este ensaio colocam-se 3 rolhas por amostra num matraz com água destilada com agitação durante uma hora. Com a maceração obtida, mede-se o nível de peróxidos no aparelho *RQflex*[®] (Figura 10) e calcula-se a quantidade de peróxidos por rolha através da Eq.4.

$$\text{Teor de peróxidos (mg/rolha)} = \frac{L}{30} \quad \text{Eq. 4}$$

Em que *L* corresponde ao teor de peróxidos do extrato expresso em mg/litro.



Figura 10 - Equipamento utilizado para a medição de resíduos de peróxidos

- **Migração de cor:**

Com este ensaio verifica-se a migração dos pigmentos do revestimento para o líquido. Este método segue a ISO 10106:2003: Rolhas de cortiça - Determinação da migração global. Para este ensaio coloca-se 10 rolhas de cada amostra numa solução hidroalcoólica a 12% (v/v) durante 24h.⁽²⁴⁾ Com o extrato obtido analisa-se a absorvância a 420nm num espectrofotómetro *Hitachi*. Mediu-se a migração de cor para as rolhas sem marcação e tratamento e rolhas marcadas e tratadas.

3.2.3 Análise Visual

A análise visual consiste em determinar as classes visuais existentes na amostra segundo os parâmetros de qualidade visual (fendas, porosidade, etc.) e o número de defeitos nas rolhas. Em rolhas revestidas é importante analisar a qualidade do espalhamento do filme sobre as rolhas, no caso de haver poros sem revestimento ou diferenças de tonalidade. Estes aspetos influenciam a classe visual da rolha.

3.2.4 Análise Sensorial

A análise sensorial consiste num teste olfativo para a determinação de possíveis odores associados à cortiça, aos produtos usados no revestimento, ao tipo de marcação realizado e ao tratamento de superfície. Para este ensaio realiza-se uma análise comparativa das amostras com uma referência em que se coloca 5 rolhas por amostra a macerar em água desionizada durante 24h à temperatura ambiente. Com esses extratos realizam-se ensaios triangulares de dez séries cada, em que cada provador deverá identificar qual a amostra diferente de uma serie de três amostras e qual a sua amostra preferida. O provador deverá identificar os defeitos encontrados nas amostras que justifiquem a sua preferência.

3.2.5 Engarrafamento em cave

No engarrafamento em cave as rolhas dos ensaios semi-industriais são engarrafadas nas condições do cliente. Este processo é importante para verificar o comportamento de vedação das rolhas em condições industriais ao longo de um período de tempo. Para este projeto foram definidos sete momentos em que são efetuados os testes de controlo de qualidade: forças de extração, recuperação diametral, progressão capilar e aspeto visual.

- **Recuperação Diametral**

Este ensaio avalia a capacidade da rolha de cortiça recuperar o seu diâmetro original após ser comprimida na garrafa, seguindo a norma ISO 9727-4, Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físicos - Parte 4: Determinação da recuperação após compressão. ⁽²⁴⁾ Inicialmente as rolhas têm um diâmetro de 24mm e ao serem introduzidas na garrafa são comprimidas para um diâmetro de 18,5mm e depois de extraídas sofrem uma expansão natural. De acordo com a especificação, todas as rolhas de cortiça devem ter uma recuperação do diâmetro de 90% após 10 minutos de serem extraídas da garrafa.

4 Resultados e Discussão

4.1 Comparação dos Produtos de Revestimento

Neste projeto foram testados três produtos de revestimento para aplicar em rolhas com a mesma lavagem e comparar com o produto atualmente em uso (Produto Referência). A Tabela 3 descreve cada produto e as suas características principais de acordo com a informação referida nas fichas técnicas dos produtos.

Tabela 3 - Características de cada produto testado

Produtos	Descrição	pH	Massa volúmica (g/ml)	Viscosidade (Pa.s)	Matéria não volátil (%)
Referência	Dispersão aquosa de elastómeros, resinas sintéticas e pigmentos	10,2	1,17	0,127	43
A	Dispersão em fase aquosa de copolímeros vinílicos, pigmentos e emulsão de parafina	7,9	1,112	0,384	28,6
B	Dispersão em fase aquosa de copolímeros, pigmentos orgânicos e inorgânicos	7,5	1,071	<0,1	14,5
C	Dispersão aquosa de elastómeros, resinas sintéticas e pigmentos	10,3	1,311	1,59	43,9

Para melhor caracterizar os produtos e o seu comportamento nas rolhas foram efetuadas análises por espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Este tipo de análise é considerada atualmente um método eficaz para caracterizar os materiais poliméricos. A espectroscopia por infravermelho consiste numa técnica que utiliza a absorção de energia da vibração de ligações químicas para distinguir diferentes grupos funcionais presentes numa amostra. Através da avaliação dos picos espectrais e as suas respetivas bandas pode-se determinar a composição da amostra. Estes picos e bandas são característicos de determinados grupos funcionais e através da sua análise pode-se identificar a estrutura química dos materiais.

Efetuuou-se inicialmente no Departamento de Engenharia Química três tipos de análises FTIR para os quatro produtos diferentes:

- (1) Filme de produto reticulado: formação de um filme do produto sobre uma placa de vidro e colocar 20 minutos na estufa a 60 °C para se dar a reticulação do produto;
- (2) Produto liofilizado: colocar uma amostra de produto a -20 °C e de seguida colocar num liofilizador para retirar a água existente na amostra;

- (3) Rolhas revestidas com cada produto: analisar a superfície da rolha com o produto aplicado.

Como os produtos são constituídos por diversos componentes diferentes (polímeros, cargas orgânicas e inorgânicas, etc.) e grande parte deles desconhecidos na elaboração deste projeto, os espectros obtidos não apresentaram bandas com sinal suficiente para se associar a um tipo de ligação. A presença de componentes majoritários em cada amostra sobrepõem-se à presença de outros, não sendo possível a sua correta análise. Tendo esta percepção recorreu-se ao laboratório acreditado do Grupo Amorim, *Amorim Cork Research & Services, Lda.* (Labcork), visto ter um conhecimento intrínseco na área e aplicar os métodos mais eficazes para obter resultados viáveis para este tipo de produtos. Efetuou-se novamente a análise dos produtos por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os ensaios realizados no Labcork possibilitaram a identificação dos polímeros em dispersão e a identificação e quantificação das cargas presentes em cada produto. Como os ensaios são efetuados segundo métodos internos da empresa, o seu procedimento não pode ser mencionado neste documento por estar ao abrigo da confidencialidade. De seguida é feita uma comparação dos resultados obtidos para cada produto.

Produto Referência:

O produto da referência é descrito como uma dispersão de elastómeros, o que pode ser associado à presença de borracha na sua constituição. O espectro (Anexo 3 - Figura 27) referente à identificação do polímero indica que este produto é constituído à base do copolímero Estireno Butadieno, denominado normalmente de SBR (*Styrene Butadiene Rubber*). A estrutura química deste polímero está representada na Figura 11.

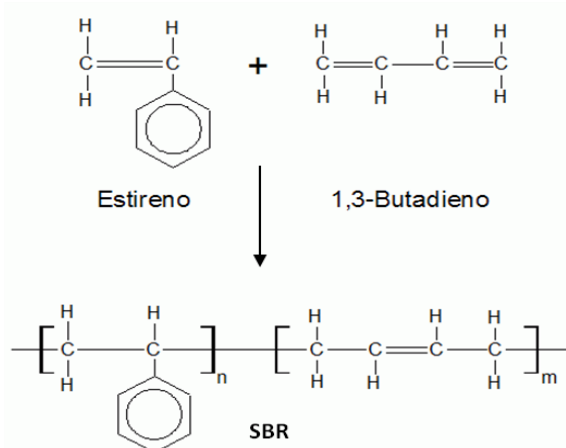


Figura 11 - Estrutura química do copolímero estireno butadieno

Analisando o espectro verificam-se 2 picos de intensidade média à direita dos 3000 cm^{-1} , pico 3061 cm^{-1} e 3026 cm^{-1} , que são referentes à ligação $=\text{C-H}$ dos aromáticos, neste caso do estireno. O pico com maior intensidade (2918 cm^{-1}) no espectro está associado às ligações simples dos

alcanos, CH-CH₂. Os picos 1601, 1549 e 1493 cm⁻¹ referem-se às ligações duplas do anel aromático do estireno. A banda correspondente ao comprimento de onda de 966 cm⁻¹ está relacionada com a ligação dupla do butadieno (CH=CH). A ligação do anel aromático monossustituído corresponde aos picos 758 e 699 cm⁻¹.⁽³⁴⁾ As bandas mais intensas do espectro indicam que o produto contém SBR na sua constituição, sendo este o copolímero mais utilizado mundialmente. Este copolímero possui uma boa resistência à abrasão e à rotura, e uma excelente resistência à compressão, sendo por isso classificado como elastômero.⁽²⁹⁾

A segunda parte da análise a cada produto consiste na quantificação e identificação das cargas presentes em dispersão. Para o produto da referência, concluiu-se que é constituído à base de dióxido de titânio. No espectro da Figura 28 (Anexo 3) observa-se uma banda forte aos 669 e 556 cm⁻¹, e outra menos intensa aos 430 cm⁻¹. Segundo a literatura, a combinação destes 3 picos corresponde à ligação Ti-O do dióxido de titânio.⁽³⁴⁾

Produto A:

O Produto A corresponde a uma dispersão de copolímeros vinílicos e emulsão de parafina. O primeiro espectro obtido (Anexo 4 - Figura 29) confirma a presença de parafina e de polímero de base acrílica. Como se verificou uma grande quantidade parafina não foi possível a identificação das ligações com a intensidade correta, e por isso efetuou-se outra análise após se extrair a parafina. A Figura 12 ilustra uma estrutura de um polímero vinílico.

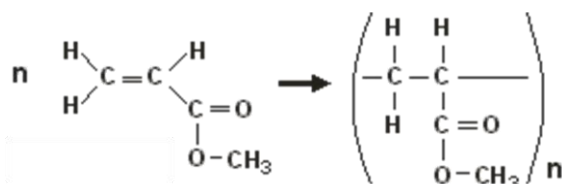


Figura 12 - Estrutura de um polímero vinílico (acrílico)

Pelo espectro da Figura 30 (Anexo 4) observa-se a banda correspondente às ligações simples dos alcanos a 2925 cm⁻¹. A banda intensa a um comprimento de onda de 1733 cm⁻¹ está associada à ligação C=O e a 1455 cm⁻¹ à ligação C-O, ambas ligações dos ésteres. Os picos observados a 1238 e 1164 cm⁻¹ referem-se também às ligações dos ésteres vinílicos. Aos 3443 cm⁻¹ observa-se um pico referente às ligações R-OH que poderá estar associado ao ácido acrílico.⁽³⁴⁾ Os copolímeros acrílicos possuem boa capacidade de adesão, coesão e flexão, características importantes na formação do filme de revestimento.⁽²⁹⁾

Em relação às cargas do Produto A, foi possível identificar duas cargas em quantidade significativa: dióxido de titânio (TiO₂) e carbonato de cálcio (CaCO₃). À direita do gráfico da Figura 31 (Anexo 4) observa-se novamente uma banda intensa aos 670 e 545 cm⁻¹ combinado com outro pico aos 425 cm⁻¹. Estas bandas já foram identificadas anteriormente como sendo

referentes ao dióxido de titânio. A estrutura do carbonato de cálcio está representada na Figura 13.

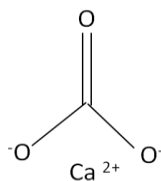


Figura 13 - Estrutura química do carbonato de cálcio

A banda aos 1428 cm^{-1} corresponde à ligação C=O do carbonato, e os picos 1085 e 876 cm^{-1} correspondem às ligações simples C-O. A banda associada aos grupos OH aos 3436 cm^{-1} indica que poderá ter ocorrido uma ligação OH num dos oxigénios do carbonato formando hidrogeno carbonato. ⁽³⁴⁾ O pico aos 2924 cm^{-1} corresponde a resíduos de parafina ou do polímero acrílico.

Produto B:

Comparando o espectro da identificação do Produto B (Anexo 5 - Figura 32) e o do Produto A (Anexo 2 - Figura 30), observam-se os picos mais intensos no mesmo comprimento de onda, ou seja, este produto também é a base de polímero acrílico. O pico aos 1733 cm^{-1} corresponde à ligação C=O e o pico aos 1453 cm^{-1} à ligação simples C-O. A banda referente aos alcanos corresponde ao pico que ocorre aos 2829 cm^{-1} . ⁽³⁴⁾

Em relação às cargas do Produto B (Anexo 5 - Figura 33), identificou-se o dióxido de titânio novamente e, possivelmente, o silicato de magnésio ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), vulgarmente denominado de talco. O dióxido de titânio possui a banda característica aos 671 , 545 e 425 cm^{-1} . Como o espectro possui uma banda relativamente intensa aos 1018 cm^{-1} , este pico poderá dever-se à presença de outro componente como o talco, visto os picos 1637 e 1018 cm^{-1} corresponderem à ligação Si-O.

Produto C:

Este produto possui uma descrição igual ao produto da Referência, e como se verificou pela análise aos espectros, possuem algumas bandas semelhantes. O espectro da Figura 34 (Anexo 6) possui as bandas características do copolímero SBR, entre elas, a 1601 , 1539 e 1493 cm^{-1} que corresponderem às ligações C=C do aromático do estireno. A 966 cm^{-1} observa-se a banda das ligações CH=CH que confirma a presença do butadieno. ⁽³⁴⁾ Contudo o produto C possui algumas bandas mais intensas e em zonas distintas do Produto da Referência. Como se sabe que o produto é constituído por elastómeros que são vulcanizados pela temperatura, é esperado encontrar borracha natural na sua composição. A borracha natural (*Natural Rubber - NR*) a estrutura apresentada na Figura 14.

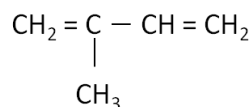


Figura 14 - Estrutura química do polímero NR

A banda aos 1452 cm^{-1} está associada à ligação dupla $=\text{CH}_2$, assim como o pico aos 837 cm^{-1} corresponde à ligação $=\text{C-H}$. A presença destas duas bandas indica a presença de borracha natural no produto C. A borracha natural possui uma excelente resistência à abrasão, à adesão e à rutura, e uma boa resistência à deformação por compressão. ⁽²⁹⁾

Em relação às cargas presentes na dispersão, identificou-se novamente o dióxido de titânio. É possível que existam outras cargas em dispersão, mas a sua quantidade relativamente ao dióxido de titânio leva a que haja menos moléculas para absorverem energia do que outras cargas e assim a sua presença não ser tão fácil de identificar. Identificou-se o dióxido de titânio pelas bandas nos comprimentos de onda de 430 , 556 e 669 cm^{-1} .

4.2 Resultados Experimentais

4.2.1 Ensaios Preliminares/Piloto

Para a realização dos ensaios experimentais foram utilizadas rolhas do calibre $45 \times 24 \text{ mm}$, da classe A com a mesma lavação (referida no subcapítulo 2.1) e do mesmo lote de produção. Nos ensaios preliminares/piloto testou-se a aplicação dos diferentes produtos num equipamento disponível na Fábrica Piloto (Figura 15) em 2000 rolhas por ensaio. Testou-se a aplicação dos 3 novos produtos e do produto referência para se poder fazer a comparação nas mesmas condições.



Figura 15 - Equipamento piloto de aplicação e secagem dos revestimentos

As condições de operação foram definidas em conjunto com os respetivos fornecedores e encontram-se descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Descrição das condições de operação de cada ensaio

Ensaio Preliminares					
Ensaio:	R	1	2	3	4
Produto:	Referência	A	B	C	A
Quantidades (ml)					
Produto	160	500	600	160	500
Água	600	900	300 (*)	600	900
Apliação					
Duração (min)	10	5	5 (*)	10	5
		15	8		15
Rotação (rpm)	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3
Secagem					
Duração (min)	15	15	15	15	15
	45	50-60	30	45	50-60
Rotação (rpm)	6,3	6,3	6,3	6,3	3,6
	3,6	3,6	3,6	3,6	1

(*) Humidificação prévia das rolhas

Para cada ensaio é feita a diluição do produto em água e depositada esta mistura sobre as rolhas no tambor rotativo. A duração deste ciclo depende do tipo de produto e é feita a uma velocidade de aproximadamente 17 rpm para garantir uma boa distribuição do produto por todas as rolhas.

No ensaio 2 foi feita uma humidificação das rolhas antes da aplicação do produto (Produto B) para melhorar a penetração do revestimento na superfície das rolhas. A aplicação da mistura no Ensaio 4 foi feita por pulverização, enquanto nos restantes ensaios a aplicação foi feita por descarga do produto sobre as rolhas. Este ensaio foi realizado como forma de testar uma aplicação mais eficaz do produto e obter um melhor espalhamento sobre todas as rolhas. Com este ensaio foi possível verificar que o tipo de aplicação do produto interfere na forma como o filme de revestimento se forma nas rolhas.

Com os resultados de todos os ensaios foi efetuada uma avaliação preliminar para verificar o aspeto visual da rolha. Como o impacto visual do revestimento é um parâmetro de elevada importância nesta área de negócio, foi solicitado aos avaliadores que pontuassem de 1 a 5 (1 corresponde ao pior e 5 ao melhor) as amostras segundo os parâmetros descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Avaliação dos ensaios preliminares/piloto

Parâmetros a avaliar (1-5)	Referência	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Análise visual	4	4	3	3	4
Cor	3	4	3	3	4
Homogeneidade do revestimento	3	4	2	3	5
Diferenças de tonalidade	3	4	3	4	4
Falta de revestimento nos topos	3	4	3	3	4
Existência de poros brancos	3	4	2	2	4
Comparação com referência	4	4	4	3	4
Total:	23	27	21	21	29

Os parâmetros Análise Visual e Cor correspondem à percepção geral do avaliador à aplicação do revestimento na rolha. A comparação com a referência consiste em comparar cada ensaio com as rolhas da produção atual, ou seja, comparar a aplicação dos ensaios nas condições descritas na Tabela 4 com a produção industrial da UI-AI Lamas. Os outros parâmetros avaliam a qualidade do revestimento em termos da homogeneidade e bom recobrimento do filme.

O produto com melhor resultado foi o produto A com aplicação por pulverização, melhorando o parâmetro da homogeneidade do revestimento relativamente ao ensaio 1. Conclui-se que a pulverização melhora a distribuição do produto e conseqüentemente a formação da película no substrato da rolha é mais uniforme.

4.2.2 Ensaios Semi-Industriais

Com o equipamento disponível na FP (Figura 16) realizaram-se os ensaios em condições semi-industriais, utilizando-se 10 000 rolhas por ensaio. Com os resultados obtidos nos ensaios preliminares, ajustaram-se as condições de operação para a realização dos ensaios em maior escala. Utilizaram-se rolhas do mesmo lote de produção com o calibre 45x24 mm, da classe A e com a mesma lavagem referida anteriormente.



Figura 16 - Equipamento semi-industrial de aplicação e secagem dos revestimentos

Realizaram-se os ensaios em condições semi-industriais para os 4 produtos, repetindo-se mais um ensaio com o Produto C por não se ter obtido resultados satisfatórios. As condições de operação de cada ensaio estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições de operação dos ensaios semi-industriais

Ensaio Semi-Industriais					
Ensaio	Referência	1	2	3	4
Produto	R	A	B	C	C
Quantidades (L)					
Produto	0,8	2,5	3	0,8	0,9
Água	3	4,5	2 (*)	3	2,9
Reação					
Duração (min)	10	20	3 (*)	10	10
			8		
Rotação (rpm)	4,5	4,5	7,2	4,5	4,5
Secagem					
Temperatura (°C)	60	70	Ambiente	60	60
			50		
Duração (min)	60	15	15	60	60
		45	30		
Rotação (rpm)	4,5	7,2	4,5	4,5	4,5
		4,5			

(*) Humidificação prévia das rolhas

O procedimento foi análogo aos ensaios preliminares, em que se efetuou a mistura do produto com água e se aplicou sobre as rolhas num tambor rotativo. A secagem das rolhas é efetuada num tambor perfurado situado na parte inferior do equipamento. No caso do Ensaio 1 reduziu-se a velocidade ao fim de 15 minutos para melhorar a reticulação do produto sem ocorrer desgaste das rolhas. O resultado do Ensaio 3 não foi satisfatório, tendo-se registado grandes falhas de revestimento no corpo e nos topos das rolhas, como se verifica na Figura 17.



Figura 17 - Resultado do Ensaio 3 correspondente ao Produto C

Como as rolhas do Ensaio 3 sugeriam, no essencial, a ausência de produto, efetuou-se outro ensaio com mais quantidade do Produto C e menos de água. Os ensaios relativos aos outros produtos decorreram segundo as especificações e as debilidades verificadas estão relacionadas com o desempenho do produto nas rolhas. A Figura 18 apresenta o resultado visual de todos os ensaios realizados nesta fase.

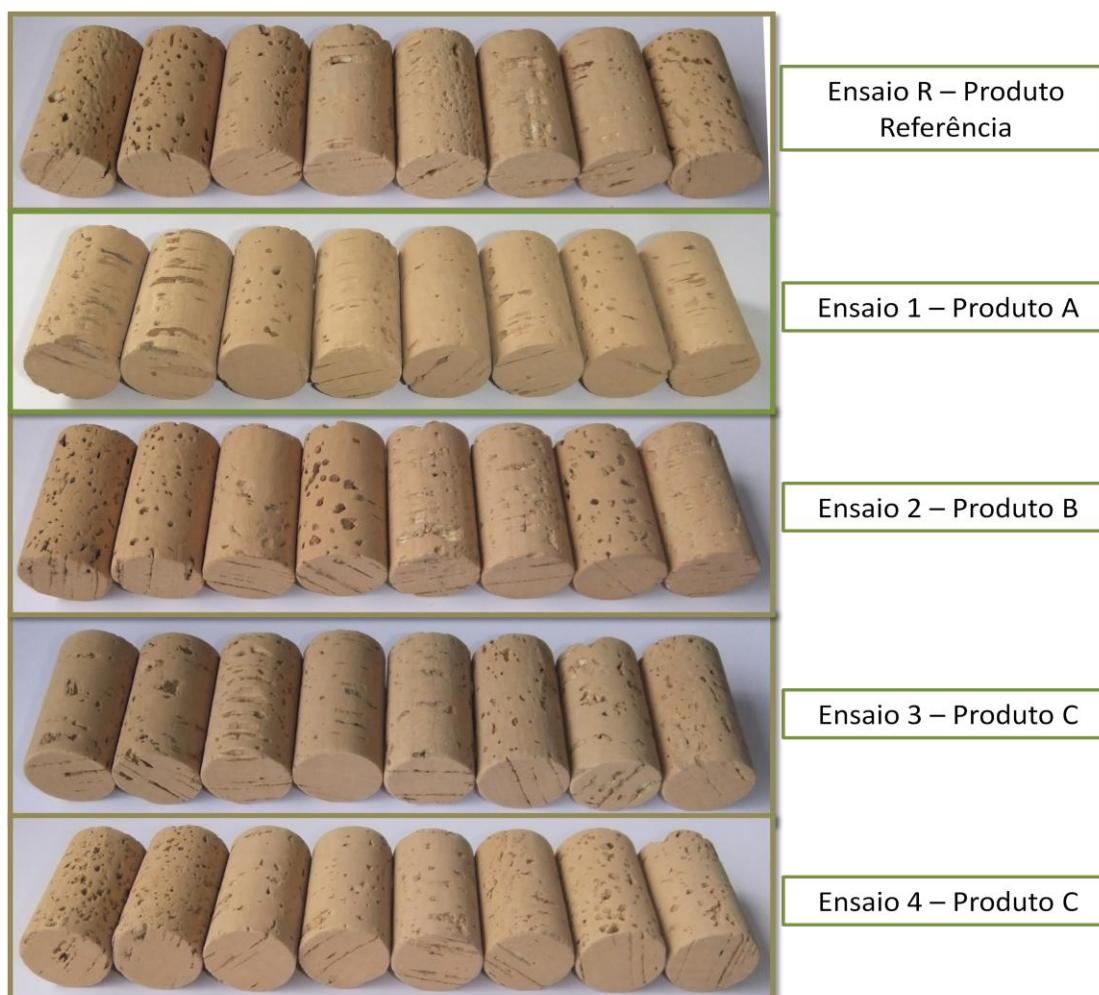


Figura 18 - Resultado dos ensaios semi-industriais

No final destes ensaios foi feita uma nova avaliação para definir quais os produtos que obtiveram melhor resultado e que deveriam seguir para a fase de engarrafamento e testes laboratoriais. Esta avaliação foi feita por responsáveis de diversos departamentos da empresa (Direções da Qualidade, Gestão do Produto, Direção da Engenharia do Produto e Departamento Comercial) e os parâmetros avaliados foram os mesmos da fase preliminar, sendo esta avaliação somente para obter uma análise visual dos ensaios.

Tabela 7 - Resultado da avaliação dos ensaios semi-industriais

Parâmetros a avaliar (1-5)	Referência	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 4
Análise visual	3,0	3,6	3,2	3,0
Cor	3,4	3,5	3,4	3,5
Homogeneidade do revestimento	3,1	3,4	2,9	3,2
Diferenças de tonalidade	3,3	3,3	3,6	2,8
Falta de revestimento nos topos	3,0	3,1	3,0	3,1
Existência de poros brancos	2,9	3,0	2,6	2,9
Comparação com referência (AI)	3,3	3,4	3,4	3,0
Total:	21,9	23,3	22,1	21,5

O resultado da avaliação preliminar indica o Ensaio 1 (Produto A) como o que melhor cumpre os parâmetros proposto a nível visual. Contudo, como não há uma notória vantagem de nenhum dos produtos relativamente aos restantes, decidiu-se avançar com as rolhas resultantes dos 3 ensaios para os testes de controlo de qualidade laboratoriais e para o engarrafamento em cave. As rolhas do ensaio da referência seguem o mesmo percurso das restantes para se poder fazer uma avaliação correta de cada produto. Os ensaios R, 1, 2 e 4 passaram a ser denominados de Amostra Referência, Amostra 1, 2 e 3, respetivamente.

4.2.3 Marcação e Tratamento de Superfície

Como os ensaios foram feitos em rolhas da classe A, que corresponde a uma mistura de várias classes, foi feita uma escolha eletrónica para separar cada amostra nas diversas classes existentes e os defeitos. Para cada amostra selecionou-se 2000 rolhas da classe Superior. Estas rolhas foram para a marcação e tratamento de superfície na UI-AD. A marcação foi feita a tinta com uma marca diferente para identificação de cada amostra (Figura 19). O tratamento de superfície foi igual para todas as amostras e consiste na aplicação de uma dispersão de parafina, silicone e politetrafluoretileno (PTFE) à temperatura ambiente. Nestas etapas não foram detetadas diferenças significativas entre os ensaios.



Figura 19 - Amostras com marcação e tratamento de superfície

4.3 Testes do Controlo de Qualidade

4.3.1 Testes Físico-Mecânicos

- Humidade:

Para este teste foram medidas 32 rolhas de cada amostra e obteve-se a média, o valor máximo e mínimo obtidos e o desvio padrão.

Tabela 8 - Valores de humidade obtidos para cada amostra

	Humidade (%)			
	Amostra Ref.	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Média	6	6	6	5
Máximo	10	9	8	8
Mínimo	5	5	5	5
D.P.	1,32	0,86	0,77	0,63

A Amostra 3 apresenta menor desvio padrão (0,63) e a Amostra Referência maior (1,32), contudo todas as amostras estão dentro das especificações referentes às rolhas naturais.

- Progressão Capilar:

Analisou-se a progressão capilar das 4 amostras antes e depois da marcação e tratamento (Figura 20). O teste para as amostras só com o revestimento consiste em verificar a eficácia do revestimento em termos da resistência da película do filme à penetração do vinho na superfície das rolhas.

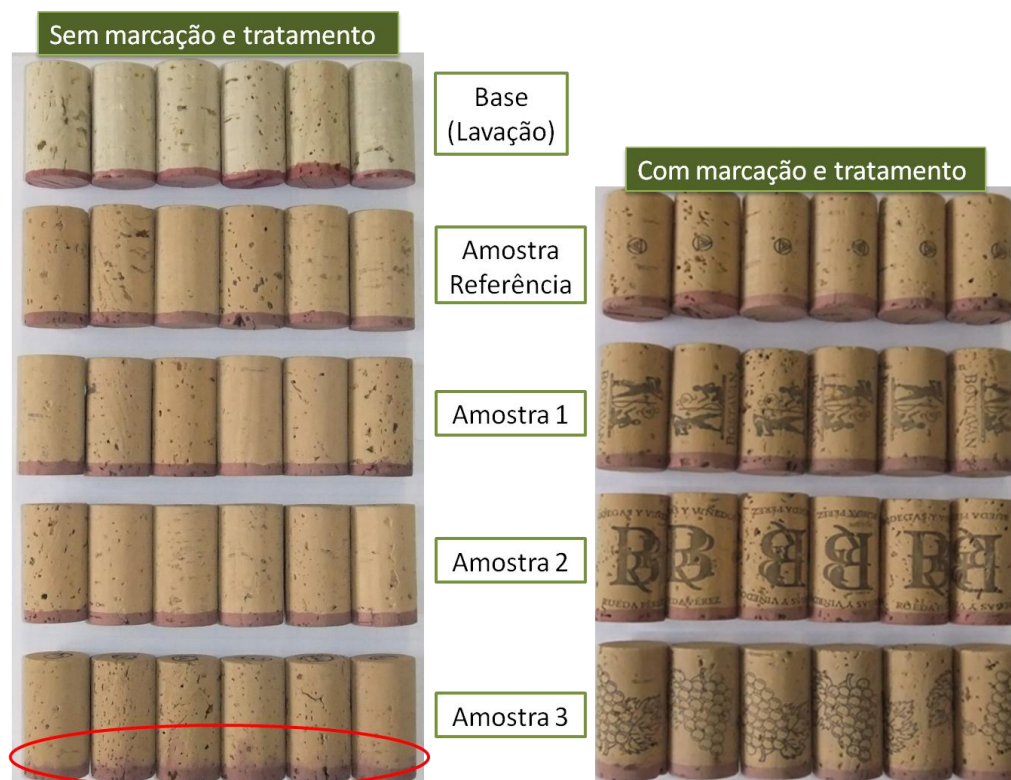


Figura 20 - Resultado dos testes de progressão capilar

Nas amostras antes de marcar e tratar, verifica-se a subida de vinho em todas as rolhas da amostra 3. A progressão capilar consiste no maior pico observado em cada rolha.

A Amostra 3 apresenta níveis de capilaridade não aceitáveis em rolhas revestidas, com uma média de 10,3 mm de progressão capilar. Apesar de este produto poder ser rejeitado só com o resultado deste teste, continuou-se a realizar os restantes testes a esta amostra. Este fenómeno está relacionado com os tipos de polímeros que constituem o produto C (SBR e NR) e com a quantidade de resina na formulação do produto. Quanto menor a quantidade de resina no revestimento, mais porosa se torna a película e mais facilmente ocorre a penetração de líquido nas rolhas. ⁽²²⁾

Após a marcação e tratamento, nenhuma das rolhas das 4 amostras apresenta níveis de capilaridade, confirmando-se a eficácia do tratamento de superfície aplicado.

- Absorção em garrafa:

Este teste consiste em quantificar a absorção de vinho de cada rolha quando as garrafas estão na posição horizontal a uma temperatura de 37 °C durante uma semana. Neste teste avalia-se a capacidade que as rolhas revestidas têm em vedar o vinho das garrafas e de impedir a sua progressão pela superfície e pelo interior das rolhas. A Tabela 9 apresenta os resultados médios obtidos para cada amostra, assim como o valor máximo e mínimo obtido e o desvio padrão da amostra. O cálculo da percentagem de absorção foi feito segundo a Eq.2.

Tabela 9 - Percentagens médias da absorção obtida para cada amostra

	Absorção (%)			
	Amostra Ref.	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Média	20,3	15,0	20,9	23,4
Máximo	24,1	28,0	26,4	32,0
Mínimo	17,3	6,4	5,5	12,7
dp	2,3	7,2	7,7	7,7

Todas as amostras apresentam valores relativamente altos de absorção de vinho, à exceção da Amostra 1. Comparativamente com a Referência, a Amostra 2 tem níveis de absorção semelhantes, enquanto a Amostra 3 apresenta níveis superiores. O facto da Amostra 3 absorver mais vinho do que as restantes confirma os níveis de capilaridade obtidos no teste de progressão capilar, ou seja, a porosidade do revestimento leva a uma maior absorção do líquido. Em todas as amostras houve fuga de vinho, em média, de 4 garrafas (Figura 21). Este número elevado de fugas poderá dever-se também ao tratamento aplicado que se verifica ser excessivo para este tipo de revestimento. Com uma quantidade de tratamento excessiva, a película de filme polimérico incha facilitando o transporte de massa sobre a sua superfície, nomeadamente de ar ou mesmo de componentes do vinho. Outra das razões para a ocorrência

de fugas deverá estar relacionada com o diâmetro do gargalo das garrafas usadas nos ensaios que podem não ser as mais apropriadas para este tipo de análise. Para estes ensaios são utilizadas as garrafas padrão, denominadas garrafas CETIE com um diâmetro interno do gargalo de 18,5 mm.



Figura 21 - Imagem das garrafas com fuga e com deslocamento da rolha

No caso da Amostra 2 ocorreu também deslocamento da rolha para fora do gargalo em duas garrafas. Este fenómeno deve-se ao aumento de pressão interna associado ao aumento de temperatura, que fez com o que ar sobre-nadante existente na garrafa tenha exercido uma força superior ao atrito da rolha sobre o gargalo forçando a rolha a deslocar-se para diminuir a pressão dentro da garrafa.

Em condições ideais de engarrafamento em cave é retirado todo o ar da garrafa, não havendo lugar a este tipo de fenómenos. Como estes testes foram realizados no laboratório, não foi possível reproduzir completamente as condições reais do cliente.

- Forças de extração:

Este teste pretende medir a força necessária para extrair a rolha da garrafa, sendo esperado que os valores sejam relativamente constantes na mesma amostra e em cada condição. Os valores das forças de extração dependem diretamente do tipo tratamento de superfície da rolha que por sua vez depende do revestimento aplicado. O tratamento de superfície lubrifica a superfície da rolha diminuindo o atrito na garrafa para ser possível a sua extração. Como o tratamento é aplicado sobre rolhas revestidas, o comportamento em garrafa depende também do tipo de resina do revestimento.

Tabela 10 - Valor médio, máximo, mínimo e desvio padrão das FE para as 4 condições

FORÇAS DE EXTRAÇÃO (daN)								
i) Ambiente					ii) Frio			
	Amostra Ref	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra Ref	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Média	16,3	15,3	16,0	19,5	20,7	17,8	19,1	22,4
Máx.	17,6	19,1	19,3	25,8	23,8	19,6	21,4	27,2
Min.	13,8	12,8	14,3	14,7	18,1	15,4	16,8	18,8
dp	1,5	2,4	2,0	3,8	2,0	1,4	1,7	3,1
iii) Quente					iv) Termolização			
	Amostra Ref	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra Ref	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Média	19,8	19,8	21,1	20,6	19,9	19,8	18,2	23,4
Máx.	22,5	22,5	24,9	25,4	22,7	37,3	23,1	36,3
Min.	17,1	17,1	16,2	15,0	16,1	13,9	15,8	16,2
dp	2,2	2,2	3,5	3,8	2,3	8,7	2,8	7,2

Os valores médios descritos na Tabela 10 estão todos dentro do limite descrito na norma (15 a 45 daN), contudo estão baixos. Para a condição de ambiente, os valores estão demasiado próximos do limite inferior permitido, tendo ocorrido em algumas rolhas a deslocamento da rolha ao inserir o saca-rolhas. Este facto está relacionado novamente com o tipo de tratamento aplicado nas rolhas que poderá ser excessivo para este revestimento e com o perfil do gargalo das garrafas utilizadas no teste. A dosagem do tratamento de superfície aplicado às rolhas com revestimento está a ser revisto por um projeto em curso na empresa.

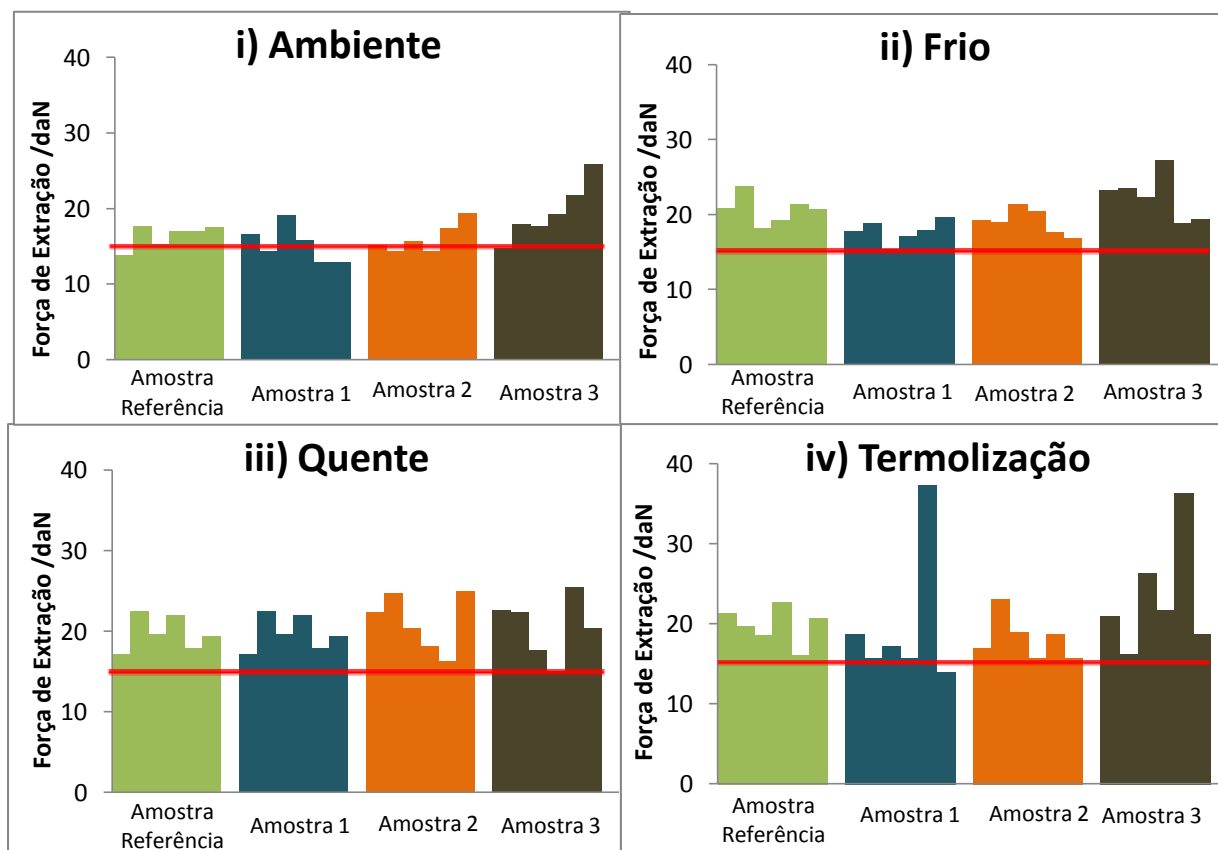


Figura 22 - Resultado das FE para as 4 condições definidas

O Produto A (Amostra 1) apresenta, em média, os valores mais baixos de forças de extração para as 4 condições, tendo ocorrido o deslizamento de uma rolha na condição de frio e outra na de termolização. O deslizamento das rolhas e as forças de extração baixas devem-se a natureza polimérica do revestimento e a afinidade com o tratamento de superfície. Como já foi referido, o Produto A tem parafina na sua composição, assim como o tratamento de superfície. Este facto leva à formação de uma camada de revestimento mais uniforme, o que torna a distribuição do tratamento de superfície mais homogénea. A parafina do produto de revestimento e do tratamento tendem a criar uma película mais regular realçando o seu efeito lubrificante. As forças de extração da Amostra 3 têm um desvio padrão superior às restantes e médias maiores. Esta diferença do Produto C relativamente aos restantes deve-se a ter borracha natural na constituição do revestimento.

- Comportamento à vedação:

As rolhas de cortiça têm que suportar o aumento da pressão interna das garrafas e manter a estanquicidade e boa vedação do vinho. Este teste pretende simular estas variações de pressão e analisar o comportamento das rolhas desde uma pressão interna de 0 bar até 2 bar.

Tabela 11 - Resultado do teste ao comportamento à vedação

Amostra:	P_{interna} (bar)			
	1,5		2	
	Nº rolhas	Progressão	Nº rolhas	Progressão
Amostra Referência	1	100 %	4	100 %
			2	100 % com saída total do vinho
			1	100 % com saída de 50 % vinho
Amostra 1	2	100 %	5	100 %
	1	30 %	1	100 % com saída total do vinho
			1	100 % com deslocação da rolha (6mm)
Amostra 2	2	100 %	1	100 % com saída total do vinho
	1	90 %	1	100 % com deslocação da rolha (16mm)
	2	30 %	4	100 %
	1	50 %	1	100 % com saída de 50 % do vinho
	1	40 %		
Amostra 3	3	100 %	6	100 % com fuga de vinho
	1	70 %	1	100 % sem fuga de vinho
	1	50 %		
	2	40 %		

Para pressões internas de 0,5 e 1 bar não ocorreu progressão de vinho em nenhuma amostra. Aumentando a pressão até 1,5 bar todas as amostras apresentaram rolhas com progressão do vinho na superfície (Tabela 11). A Amostra Referência é a que apresenta melhor resultado em termos de número de fugas e progressão capilar para uma pressão de 1,5 bar. Com o aumento da pressão para 2 bar, o comportamento é semelhante para todas as amostras.

A resistência da película do filme formado por cada produto influencia o comportamento da rolha a variações de pressão. Para filmes mais resistentes, ou seja, com uma reticulação mais rígida e compacta, as ligações entre as cadeias poliméricas são mais difíceis de quebrar. ⁽²⁸⁾

4.3.2 Testes Químicos

- Resíduos de Peróxidos

A lavagem das rolhas com peróxido de hidrogénio pode deixar resíduos que podem ser prejudiciais para o resto do processo produtivo. Com a aplicação do revestimento os

potenciais resíduos tendem a desaparecer, como efetivamente ocorreu em todas as amostras. Não foram identificados resíduos de peróxidos em todas as amostras.

- Migração de cor

Este teste pretende analisar a migração dos pigmentos do revestimento para a solução hidroalcoólica e verificar a resistência da película como barreira entre a cortiça e a solução. No caso de revestimentos com uma película menos resistente e uniforme, ocorre a passagem de compostos da cortiça como os taninos para o líquido. Tanto os pigmentos do revestimento como a presença de taninos conferem podem conferir cor à solução. Este teste consiste em ler a absorvância das macerações obtidas com as rolhas só com o revestimento e rolhas com revestimento, marcação e tratamento de superfície (Figura 23).

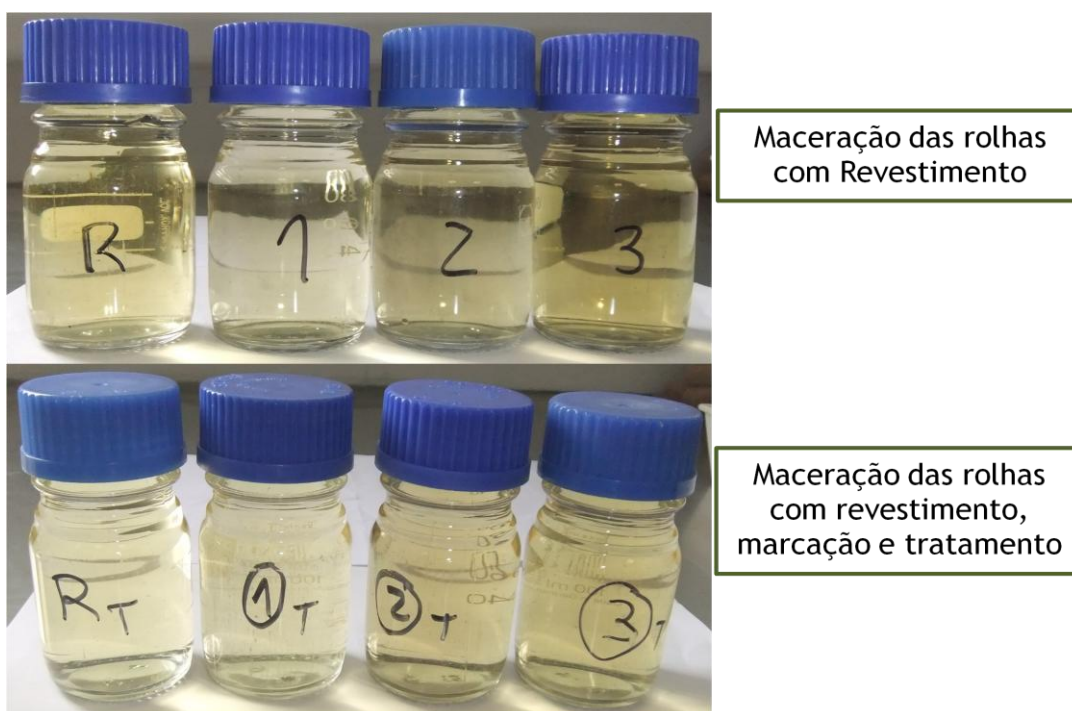


Figura 23 - Resultado da maceração das rolhas em solução hidroalcoólica

Tabela 12 - Resultado dos testes de migração de cor

	Amostra Ref.	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Absorvância	Revestimento			
	0,196	0,146	0,226	0,278
	Revestimento, marcação e tratamento			
	0,195	0,136	0,209	0,222

Analisando a Tabela 12 e a Figura 23 verifica-se que a Amostra 1 tem os valores mais baixos para a migração de cor, seguida da Amostra Referência. Para as rolhas com o tratamento de superfície aplicado, verificou-se uma diminuição da migração de cor desprezável, indicando que a película de revestimento é a única barreira responsável por impedir a migração dos compostos que conferem cor.

O produto da Amostra 1 forma a melhor película e conseqüentemente melhor barreira entre a cortiça e a solução hidroalcoólica.

4.3.3 Análise Visual

A análise visual analisa e classifica a qualidade das rolhas tendo em conta os defeitos associados à variabilidade da cortiça, e em termos de qualidade visual do revestimento. Neste último aspeto, as rolhas são analisadas segundo os parâmetros descritos na avaliação dos ensaios (Tabela 5), em que uma rolha com uma película uniforme e homogénea pode ser considerada de uma classe superior a outra com pontos sem revestimento ou com diferenças de tonalidade.

Tabela 13 - Resultados da análise visual e defeitos

Classe:	Amostra Ref.	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Superior	18,5%	3,1%	6,7%	10,0%
1ª	26,0%	9,4%	13,3%	33,3%
2ª	22,2%	34,4%	26,7%	33,3%
3ª	22,2%	28,1%	40,0%	16,7%
4ª	11,1%	15,6%	13,3%	6,7%
5ª	0%	9,4%	0%	0%
Total	100%	100%	100%	100%

Este teste foi realizado no laboratório da UI-AD com 32 rolhas por amostra. Pelos resultados apresentados na Tabela 13, verifica-se que as amostras 1, 2 e 3 têm maioritariamente classes mais baixas do que a referência. Como a quantidade de rolhas por amostra é reduzida, não é possível atribuir uma classe a cada amostra. Contudo, a Amostra Referência apresenta o melhor resultado em termos de qualidade visual podendo estar associado a um eventual erro de amostragem.

4.3.4 Análise Sensorial:

A prova sensorial entre as rolhas da referência e as rolhas de Amostra 1, mostrou a existência de diferenças, sendo que as rolhas da Referência apresentam uma preferência de 57% enquanto as rolhas da Amostra 1 apresentam 23% de preferência. Nesta prova, em 21% das respostas certas, os provadores não apresentam qualquer tipo de preferência.

Relativamente à prova sensorial entre a Referência e a Amostra 2, também se verificou a existência de diferenças. As rolhas Referência apresentam uma preferência de 31% enquanto as rolhas da Amostra 2 apresentam 39%. Em 31% das respostas certas obtidas, os provadores não apresentaram nenhuma preferência.

Na prova entre as rolhas da Referência e as rolhas da Amostra 3, também se verificou a existência de diferenças, havendo uma preferência de 42% pela referência e de 21% pela amostra 3. Nesta prova, em 35% das respostas certas, os provadores não apresentaram qualquer tipo de preferência.

Em relação aos defeitos encontrados, as rolhas referência apresentam uma menor incidência, da ordem dos 10%, com descritores a podre, baunilha, químico, cartão e menos neutro. As rolhas das amostras 1, 2 e 3 apresentam uma incidência de defeitos maior, na ordem dos 41, 19 e 23% respetivamente, com descritores sensoriais a podre, baunilha, química, cartão, menos limpo e menos neutro.

Conclui-se que existem diferenças sensoriais entre as rolhas da referência e as rolhas das amostras com os produtos de revestimento diferentes, sendo a referência consistentemente preferencial.

Estas diferenças podem dever-se à natureza química dos produtos, que por ser constituídos por outro tipo de resinas e aditivos, libertam odores diferentes dos do produto atual (Referência). Estes odores estão também relacionados com a migração dos taninos da cortiça.

4.3.5 Engarrafamento em Cave

As Amostra Referência, 1, 2 e 3 foram engarrafadas em cave (Adega das Mouras de Arraiolos) nas condições do cliente: linha de engarrafamento *Bertolaso* com capacidade de produção de 5000 garrafas por hora; garrafa com diâmetro de 18,5 mm com remoção do ar; vinho tinto da produção. Durante o engarrafamento foram verificadas e respeitadas as boas práticas de engarrafamento. Foram engarrafadas 54 rolhas de cada amostra para serem realizados testes de acompanhamento em 7 períodos: 15 dias, 1, 2, 3, 6, 9 e 12 meses após engarrafamento.

- Forças de Extração:

Até à data da presente dissertação só foi possível obter resultados para os quatro primeiros períodos. Em cada período foram medidas as forças de extração de 6 garrafas por amostra.

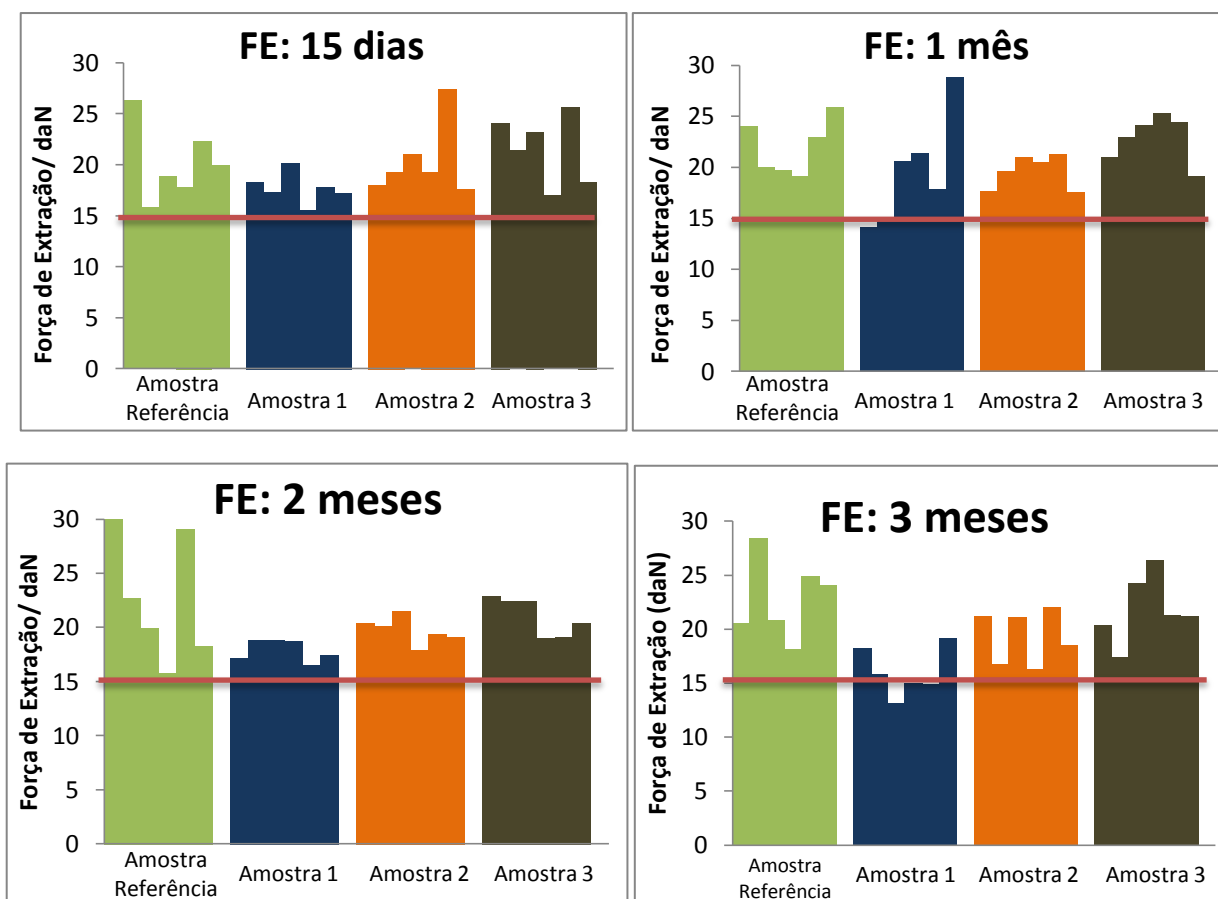


Figura 24 - Forças de extração obtidas nos 3 primeiros períodos de análise

Os valores de forças de extração obtidos em condições de engarrafamento em cave confirmam os resultados dos testes de controlo de qualidade realizados no laboratório.

A Amostra referência apresenta consistentemente um desvio padrão elevado. Este facto está relacionado com o revestimento ser constituído por borracha natural, o que faz com que o espalhamento do filme não seja uniforme como no caso da Amostra 1 e 2. A Amostra 1 apresenta a média mais baixa (18,4 daN) confirmando os testes laboratoriais, devendo-se à afinidade do tratamento com o revestimento. Para este produto a quantidade de tratamento deveria ser menor. Em relação à Amostra 2, os valores médios das forças de extração (aproximadamente 22 daN) têm-se mantido constantes e com um desvio padrão baixo (1,2), concluindo-se que o tratamento de superfície não altera o revestimento aplicado.

- Recuperação diametral:

No momento em que são extraídas, as rolhas iniciam a sua expansão diametral até atingirem o seu diâmetro original (24mm). Após a extração das rolhas definiu-se um período de tempo de 10 minutos para medir o diâmetro de cada rolha (Tabela 14).

Tabela 14 - Resultados da recuperação diametral após engarrafamento em cave

	Amostra Ref	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
1ª Extração: 15dias				
Média	91,8	92,8	92,0	93,1
Máx.	93,3	93,9	95,4	93,8
Min.	90,0	91,2	90,2	91,8
dp	1,1	1,0	1,9	0,8
2ª Extração: 1 mês				
Média	92,8	90,7	90,8	92,1
Máx.	95,0	92,3	93,5	94,2
Min.	89,4	89,8	88,9	89,5
dp	2,1	1,0	1,8	1,7
3ª Extração: 2 meses				
Média	92,9	92,8	91,7	89,6
Máx.	94,5	94,6	93,9	92,7
Min.	90,3	89,5	89,0	88,0
dp	1,4	1,9	1,7	1,7
4ª Extração: 3 meses				
Média	90,9	91,8	91,1	90,8
Máx.	92,7	93,3	94,5	92,1
Min.	88,4	90,2	88,5	89,6
dp	1,8	1,1	2,1	1,0

Analisando a Tabela 14 verifica-se que todas as amostras apresentam uma recuperação do diâmetro superior a 90%, à exceção da Amostra 3 na 3ª extração. Uma das propriedades dos produtos de revestimento é acompanhar a elasticidade das rolhas, possuindo resistência mecânica a efeitos de compressão e tração. Pelos valores obtidos verifica-se que a Amostra Referência e a Amostra 1 apresentam uma maior recuperação diametral ao longo do tempo, confirmando a eficácia dos produtos aplicados.

- Progressão capilar e aspeto visual:

A cada extração, foi analisado o aspeto da rolha verificando a existência de progressão capilar na superfície da rolha e o seu aspeto visual.



Figura 25 - Aspecto visual das rolhas extraídas ao fim do 3^o mês de engarrafamento

Nos 4 períodos analisados, nenhuma amostra apresentou progressão do vinho e a rolha manteve a sua forma e estrutura, confirmando os resultados laboratoriais. Conclui-se que os revestimentos e o tratamento de superfície conferem a impermeabilidade da superfície da rolha e a elasticidade pretendida.

4.4 Avaliação do Processo industrial

Desde o início do projeto que decorreu uma avaliação do processo de revestimentos a nível industrial. A realização desta análise teve como objetivo definir os aspetos que influenciam o cumprimento dos requisitos aplicáveis e a qualidade final do produto, em termos do equipamento e das condições operatórias.

Em termos de preparação e aplicação do produto, conclui-se com a realização dos ensaios experimentais que uma variação pequena na diluição do produto em água afeta significativamente o resultado final. Em relação à aplicação do produto sobre as rolhas comprovou-se que a aplicação por pulverização é mais eficaz na distribuição do revestimento por todo o tambor. Para otimizar este passo a dosagem dos produtos deverá ser feita por pesagem automática e a aplicação no tambor por pulverização ao longo do comprimento do tambor.

A secagem do revestimento nas rolhas apresenta grandes problemas e afeta a qualidade do revestimento. Para uma boa secagem do produto e conseqüentemente, para uma formação do filme de revestimento uniforme e homogénea é necessário que se atinjam temperaturas elevadas. Para o produto atual, o fornecedor refere que é necessário que se atinja uma temperatura de 60°C no mínimo durante 10 minutos. Para verificar o cumprimento desta especificação recorreu-se a uma sonda que regista a temperatura ao longo do tempo e que pode ser introduzida no tambor onde ocorre a secagem, juntamente com as rolhas.

Realizaram-se 5 testes em dias diferentes e registou-se a humidade final das rolhas (Anexo 7). Uma secagem incorreta leva a um teor de humidade excessivo nas rolhas, o que impede que prossigam para a fase seguinte devido ao possível desenvolvimento de microrganismos.

Para a curva teórica da temperatura de secagem considera-se que o tambor se encontra à temperatura ambiente média do setor (20°C) e após a introdução das rolhas há um decréscimo de 5°C durante os primeiros 5 minutos da secagem. De seguida, a temperatura aumenta gradualmente até os 60°C e permanece a essa temperatura durante 10 minutos.

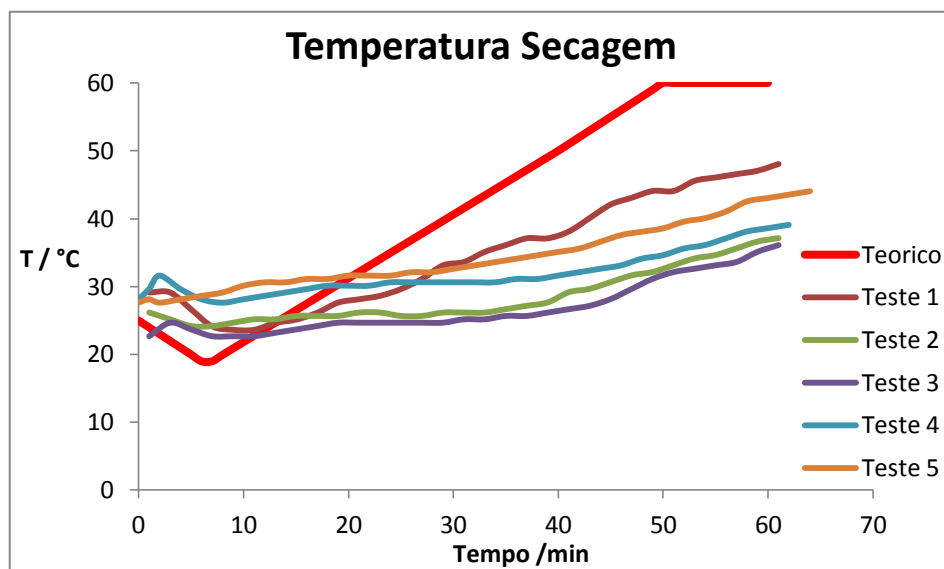


Figura 26 - Registo da temperatura de secagem no processo industrial

Como se observa pela Figura 26, em nenhum teste se registou a temperatura desejada. Este facto justifica o excesso de humidade das rolhas após revestimento e eventual falta de qualidade visual. As rolhas apresentam regularmente falhas de revestimento com um filme pouco uniforme. A alimentação de ar quente pelos ventiladores deveria ser alterada, e localizada na parte inferior do equipamento distribuindo o calor de baixo para cima e em todo o comprimento do tambor. Desta forma, garante-se que o ar quente entra em contacto com a maioria das rolhas aumentando assim a sua eficiência.

Em suma, o equipamento do processo de revestimento deverá possuir uma alimentação automática com pulverização do produto, assim como um sistema de fornecimento de calor da parte inferior do equipamento abrangendo do comprimento do tambor. Uma rotação helicoidal em ambos os tambores melhoraria a distribuição do produto e do calor. As condições de operação devem ser ajustadas dependendo do produto e das condições climáticas. A duração da etapa da secagem deve ser alterada conforme a temperatura e humidade exteriores.

5 Conclusões

A presente dissertação teve como objetivo o estudo dos materiais e processo de revestimento de rolhas naturais. Foram avaliados vários produtos de revestimento alternativos ao produto usado atualmente visando melhorar o comportamento das rolhas à vedação.

Foi possível concluir que os produtos à base de borracha originam revestimentos com um desempenho pouco reprodutível tanto em termos de aspeto visual como em termos de vedação. Por outro lado, os produtos à base de polímeros acrílicos mostraram um melhor comportamento na generalidade dos testes realizados. Comparando o Produto A com o Produto B, ambos de base acrílica, verificou-se que as rolhas aplicadas com o Produto A apresentavam uma qualidade visual superior às restantes (melhor resultado na avaliação dos ensaios) e um comportamento como vedante superior (menor absorção de vinho, menor migração de cor e melhor comportamento à vedação), sendo a película de revestimento que melhor supera os problemas do produto atual. Por outro lado, uma análise sensorial preliminar detetou desvios significativos entre a amostra referência e a amostra 1 (Produto A). Este ensaio deverá assim ser repetido de forma a obterem-se resultados conclusivos.

O Produto A apresentou de forma consistente resultados melhores que os outros produtos e que o produto de referência em termos de efeito barreira e visual. Concluiu-se ainda que o tratamento de superfície aplicado sobre o revestimento polimérico deve ser otimizado para cada produto; no caso do uso do Produto A, no tratamento de superfície deverá ser usado uma quantidade inferior de lubrificantes.

Em relação ao processo de aplicação dos revestimentos foram identificados os problemas de funcionamento com mais influência na qualidade final do produto, entre eles, o sistema de alimentação do produto e o sistema de distribuição de calor durante a fase de secagem. A alimentação deverá ser feita de forma automática por pesagem dos produtos e a sua aplicação no tambor deverá ser feita por pulverização. Em relação à etapa de secagem do produto, o fornecimento de calor deverá ser feito a partir da parte inferior do equipamento e distribuído ao longo do comprimento do tambor. Após a implementação destas alterações, deverão ser ajustadas as condições de operação.

Finalmente, a Amorim & Irmãos deverá proceder à validação do produto A e substituir o atualmente utilizado, assim como proceder às alterações do processo industrial.

5.1 Outros Trabalhos Realizados

O estágio permitiu o envolvimento noutros trabalhos relacionados com projetos internos da empresa, entre eles: o estudo da evolução dos vinhos com rolhas revestidas, a implementação de um novo equipamento de aplicação de revestimentos na UI-PTK, validação de um novo tratamento de superfície, entre outros. Todos estes projetos estão ao abrigo da confidencialidade interna da empresa.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Durante a presente dissertação surgiram várias limitações que impediram a realização de alguns aspetos relacionados com a otimização do processo. Inicialmente a maior dificuldade foi a falta de informação sobre o tema, tanto na literatura como na empresa. A informação dada pelos fornecedores sobre os seus produtos também foi muito restrita o que dificultou a análise de cada um dos produtos em termos de influência de cada componente no resultado final. Este conhecimento foi adquirido ao longo do estágio, através de pesquisa e da realização dos testes, contudo, a limitação da duração do projeto não permitiu aplicar o conhecimento de forma a otimizar o processo para um produto específico. Esta otimização e validação de um novo produto necessita de um período mínimo de 1 ano, não sendo possível para esta dissertação.

A análise deste tipo de produtos em termos de eficácia e da verificação de todas as propriedades deveria ser mais exaustiva recorrendo a métodos de controlo mais específicos e que permitam uma análise mais detalhada. Esta foi também uma das limitações do projeto, a escassez de métodos que permitam a análise concreta do revestimento nas rolhas de cortiça, sendo por isso necessário a empresa rever o protocolo de validação interno.

Para se obter um controlo do processo de produção de rolhas naturais revestidas deverá ser feito um estudo detalhado da relação entre a lavagem das rolhas, a aplicação do revestimento e o tipo de tratamento de superfície aplicado. Estas três etapas devem ser vistas como um conjunto e não como processos independentes.

A implementação da proposta de automatização, juntamente como todos os aspetos já referidos, deverá ser uma das prioridades da empresa de forma a melhorar a qualidade dos seus produtos.

Referências

1. Corticeira Amorim, S.G.P.S, *Apresentação Institucional CORTICERIA AMORIM, S.G.P.S: Choice - Comunicação Global, Lda.,* Março de 2010.
2. Amorim & Irmãos, S.A. *Manual da Organização - Sistema de Gestão Integrado, edição Amorim & Irmãos, S. A.: Santa Maria de Lamas, 2012.*
3. Amorim & Irmãos, *Manual de Acolhimento, edição Amorim & Irmãos, S.A.: Santa Maria de Lamas, 2013.*
4. http://www.amorim.com/cor_glob_actividade.php, consultado em Fevereiro de 2013
5. http://www.amorim.pt/cor_neg_rolhas.php, consultado em Fevereiro de 2013
6. Silva, S.P., Sabino, M.A., Fernandes, E.M., et al., *Cork: properties, capabilities and applications*, International Materials Reviews, 2005. 50(6).
7. Barberis, A, Dettori, S., Filigheddu, M.R., *Management problems in Mediterranean cork oak forest: post-fire recovery.* Journal of Arid Environments, 2003, 54(3).
8. Graça, J., *Os tipos de cortiça e os produtos da sua transformação industrial. Departamento de Engenharia Florestal, Instituto Superior de Agronomia - Lisboa, 2002.*
9. Pereira, H., Rosa, M.E., Fortes, M.A., *The cellular structure of cork from Quercus Suber L, Iawa Bulletin*, 1987. 8(3).
10. Lorna J., Gibson, *Biomechanics of cellular solids.* Journal of Biomechanics, 2005, 38(3).
11. Gil, L., *Cortiça: produção, tecnologia e aplicação.* INETI. 1998, Lisboa
12. Fortes, M. A.; Rosa, M. E.; Pereira, H, *A Cortiça.* IST Press: Lisboa, 2004.
13. Silva, M. E., *Cortiça - as suas características e propriedades. Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais*, Universidade Trás-os-Montes e Alto Douro, 2010.
14. Rosa, M.E., Fortes, M.A., *Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork.* Journal of Materials Science 1988, 23(3)
15. Bicho, M.F., *A rolha de cortiça natural - Bases para a sua normalização. Cortiça.* 1984. 554.
16. Brugnatelli, D., *Elimenti di chimica*, Tomo II, 1787.
17. Chevreul, M., *Mémoire sur le moyen d'analyser plusieurs matières végétales et le liège en particulier.* Annales de Chimie, 1815. 96.
18. Chevreul, M., *De l'action de l'acide nitrique sur liège.* Annales de Chimie, 1807. 92.

19. Pereira, H., *Chemical composition and variability of cork from Quercus Suver L.* Wood Science Technology. 1988. 22(3)
20. Celiege - European Cork Federation, *Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR)*. Versão 6.3, 2008
21. Bradly, E., Castle, L., *Investigation of the migration of chemicals from agglomerate, plastic and natural cork stoppers.* 2003.
22. www.beekmanwine.com/prevtopap.htm, consultado em Maio de 2013
23. Fuller, J.P., Orr, David, Watkins, S., *Coated cork stopper. European Patent: 0865388 A1*, 23 de September de 1988.
24. Natural Cork User Group, *Guia Internacional para a compra de rolhas de cortiça para vinhos tranquilos.* Santa Maria de Lamas, 2007.
25. Amorim & Irmãos, S.A., et al., *Process for applying polymeric coating on cork stoppers, Oliveira, Maria Fátima, Mendes, Adélio, Pontes, Sarah, WO: 2012102631 A2*, Portugal, 2 de Agosto de 2012.
26. Suss, Hans, Nimmerfroh, Norbert, *Hydrogen Peroxide in chemical pulp bleaching*, AG, Degussa. Junho, 1996.
27. Dence, C.W., Reeve, D.W., *Pulp bleaching principles and practice.* 1996.
28. Britt, K.W., *Handbook of pulp and paper technology*, Reinhold Pub. Corp., 1964.
29. Akay, Mustafa., *Introduction to Polymer Science and Technology*, Mustafa Akay & Ventus Publishing ApS, 2012. ISBN 978-87-403-0087-1.
30. Nogueira, José Luis., *Noções básicas de Tintas e Vernizes*, Coleção ARCP - Associação Rede Competência em Polímeros, 2006.
31. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/575029/surface-coating/82544/Cross-linking-film-formation>, consultado em Março de 2013
32. Callister, William D., *Materials Science and Engineering - An Introduction.* John Wiley & Sons, Inc., 2007. 978-0-471-73696-7.
33. Paint & Coating Industry, *Self Crosslinking Polymeric Dispersants Used in Emulsion Polymerization.* 2002.
34. Silverstein, Robert M., Webster, Francis X., *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* 6ª Edição, 1996.

Anexo 1 Atividade das Unidades Industriais

Tabela 15 - Atividades das Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S.A. ⁽³⁾

Amorim & Irmãos, S.A.	
Unidade Industrial (UI)	Atividades
Amorim & Irmãos - Lamas (AI)	Produção de rolhas naturais e colmatadas
Amorim Distribuição (AD)	Marcação e tratamento de rolhas naturais colmatadas, aglomeradas, Neutrocork [®] , Advantec [®] , Twin Top [®]
Champercork (CHK)	Produção de rolhas de champanhe e aglomeradas
Raro (RA)	Produção de rolhas capsuladas e especialidades
Vasconcelos & Lincke (VL)	Escolha de rolhas naturais e colmatadas
Portocork (PTK)	Escolha, lavagem e tratamento de rolhas naturais
De Sousa (DS)	Produção de rolhas aglomeradas Neutrocork [®]
Equipar (EQP)	Produção de rolhas Twin Top [®] e aglomeradas

Anexo 2 Tipos de rolhas

Tabela 16 - Vantagens e aplicação de cada tipo de rolha produzida na A&I ⁽³⁴⁾

Tipos de Rolhas	Vantagens e/ou Aplicação
Natural: Rolha tradicional perfurada a partir da casca.	Recomendada para vinhos de reserva e de elevado tempo de estágio. Produto 100% natural.
Twin Top®: Rolha técnica com o corpo constituído por granulado de cortiça de 3-7 mm e um disco de cortiça de elevada qualidade em cada topo.	Ideal para vinhos frutados e vinhos de curto período de estágio em garrafa. Mantém todas as propriedades benéficas da rolha natural.
Neutrocork®: Rolha técnica de nova geração, constituída por granulado de cortiça de 1-2 mm.	Aconselhada para vinhos com alguma complexidade e de consumo rápido. Apresenta grande estabilidade estrutural.
T-Cork®: Pequena rolha natural com capsulas variadas em plástico, madeira e outros materiais.	Ideal para engarrafamentos de vinhos fortificados e bebidas espirituosas. Possui uma vedação eficiente, extração manual fácil, podendo ser reutilizada posteriormente.
Colmatada: Rolha natural de maior porosidade (qualidade inferior), cujos poros são preenchidos com pó de cortiça e um aglomerante, o que melhora o desempenho e aparência da rolha.	Sofre processo de colmatagem para melhorar a estética da rolha. Possui uma boa relação qualidade/preço.
Aglomerada: Rolha constituída por granulado de cortiça de 2-3mm ou 3-7 mm.	Ideal para vinhos de consumo rápido. Boa solução económica.
Advantec®: Rolha técnica constituída por granulado de cortiça de 2-3 mm com um revestimento de cor branca ou creme.	Concebida para vinhos de grande rotação, apresentando uma relação preço/ <i>performance</i> técnica e sensorial elevadas.
Acquamark®: Rolha natural com um revestimento de base aquosa.	Rolha reciclável, biodegradável e ecológica com excelente capilaridade de vedação.
Top-Series®: Rolha de cortiça capsuladas que pertencem à gama de luxo <i>Amorim Luxury Unit</i> .	Existem quatro categorias dependendo do material que constitui a cápsula da rolha: <i>Prestige</i> : materiais inovadores e de luxo, com formas ousadas; <i>Elegance</i> : materiais de cerâmica, madeira e metal; <i>Premium</i> : rolhas personalizadas com logótipos ou relevos; <i>Classic Value</i> : rolhas com diferentes cores e moldes.

Anexo 3 Espectros FTIR do Produto Referência

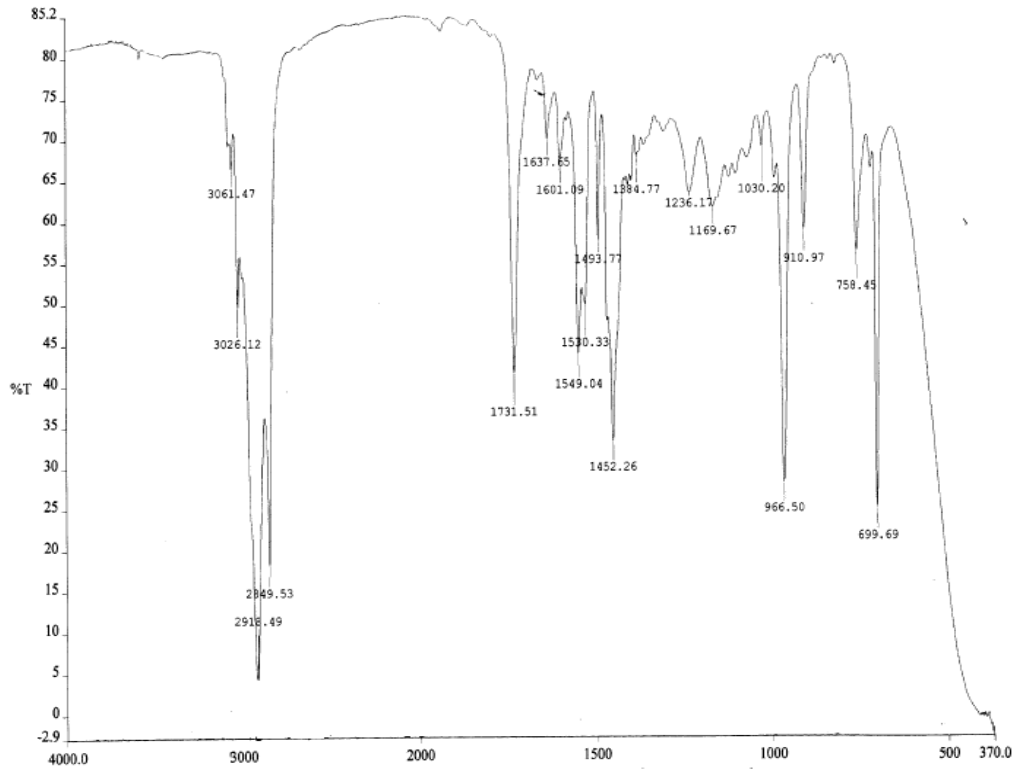


Figura 27 - Espectro FTIR do produto Referência: identificação do polímero em dispersão

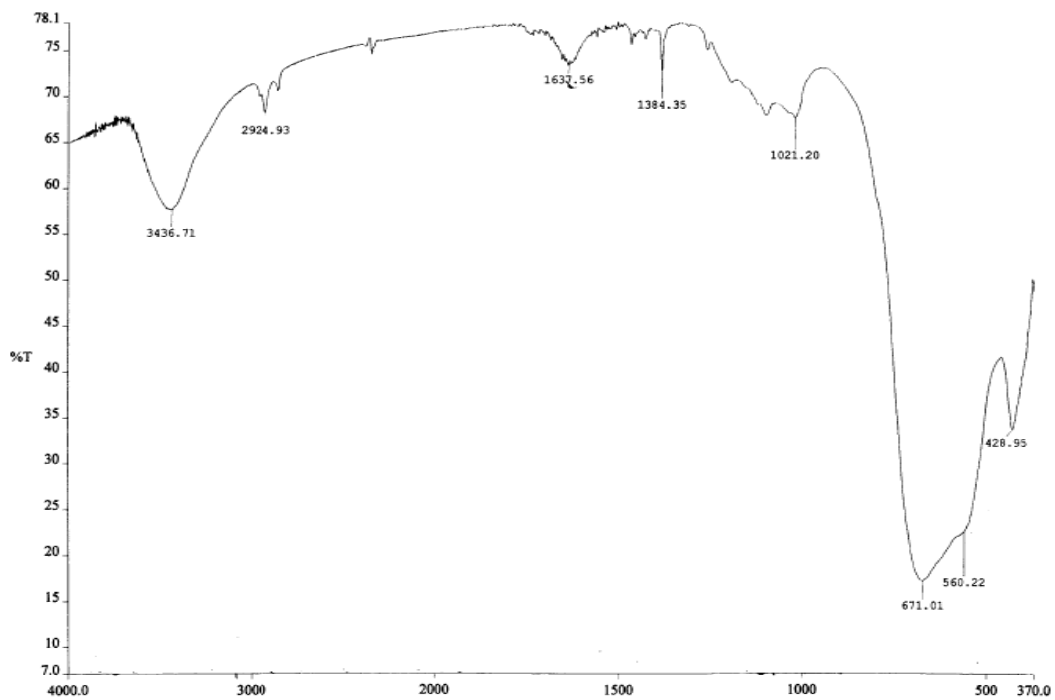


Figura 28 - Espectro FTIR do produto Referência: identificação da carga

Anexo 4 Espectros FTIR do Produto A

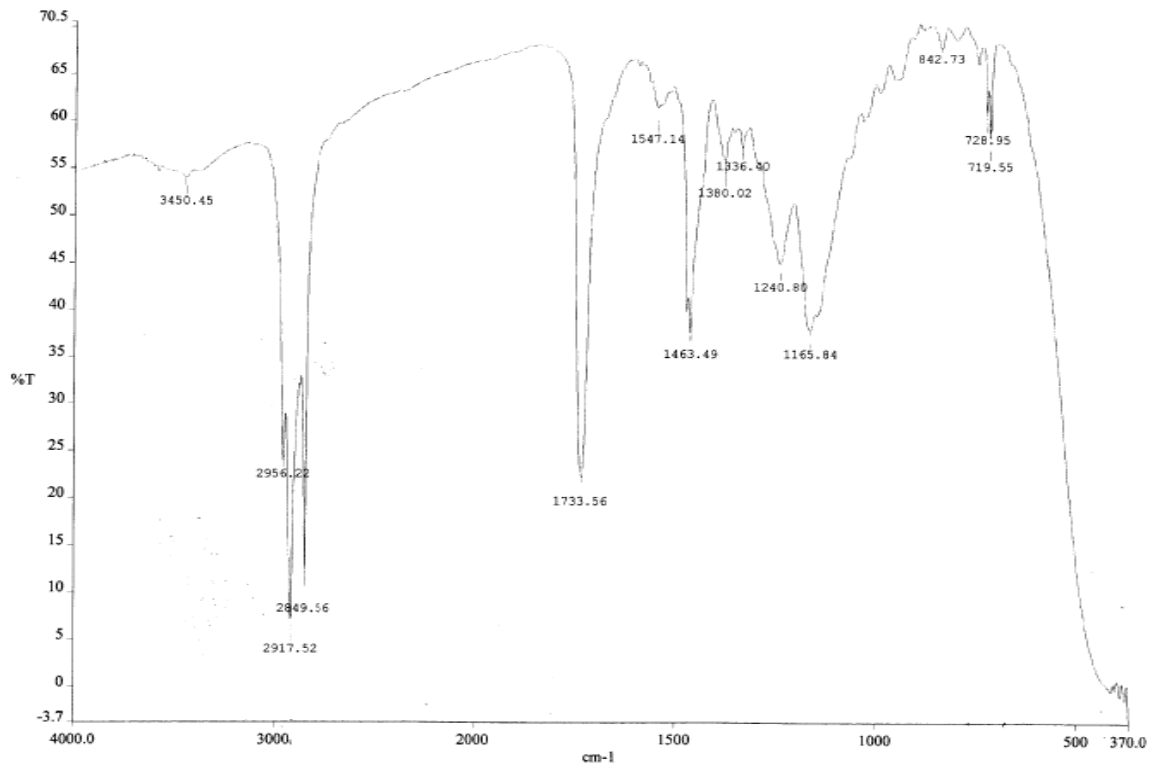


Figura 29 - Espectro FTIR do produto A: identificação do polímero em dispersão e da parafina

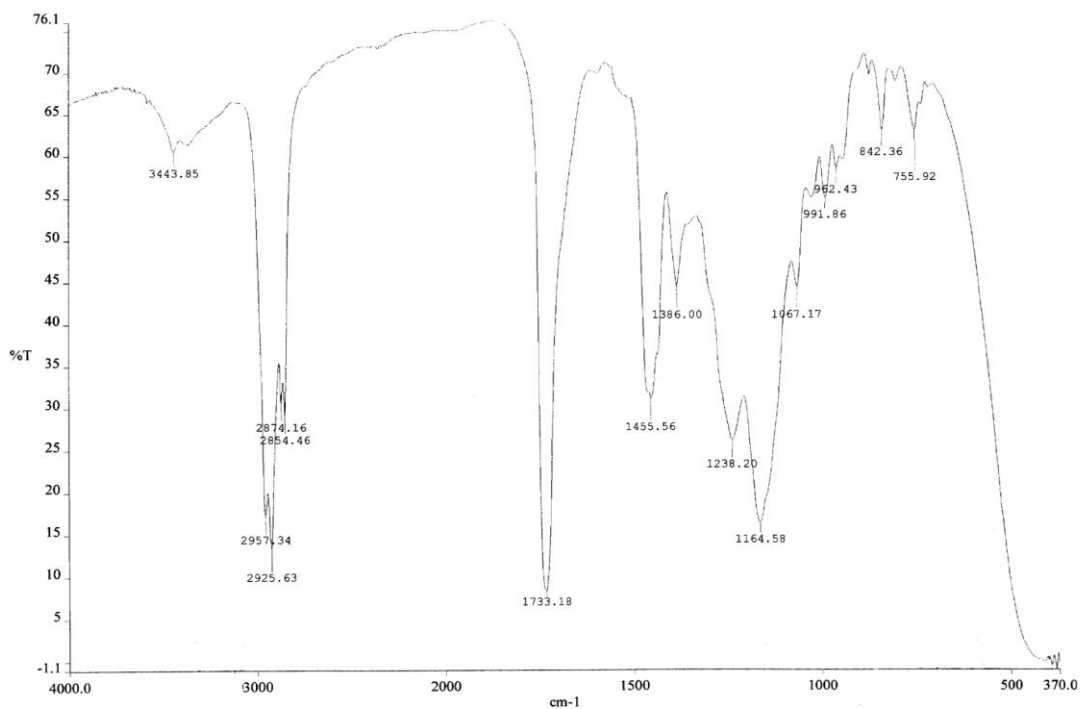


Figura 30 - Espectro FTIR do produto A: identificação do polímero em dispersão

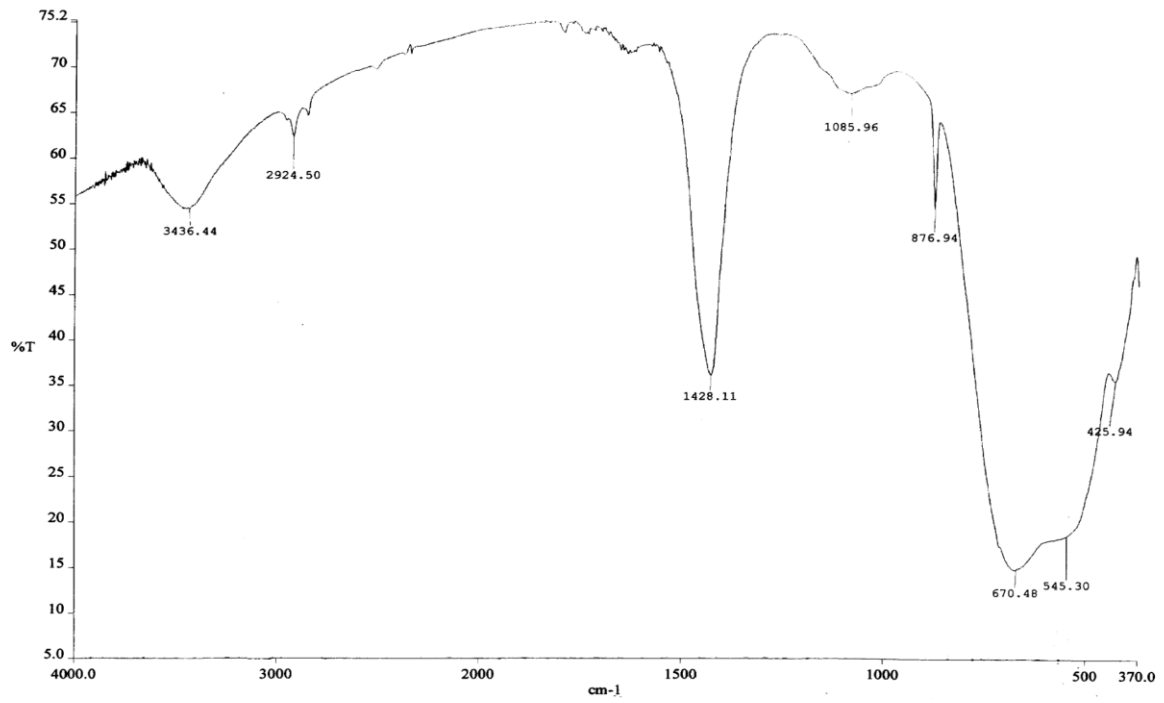


Figura 31 - Espectro FTIR do produto A: identificação da carga

Anexo 5 Espectros FTIR do Produto B

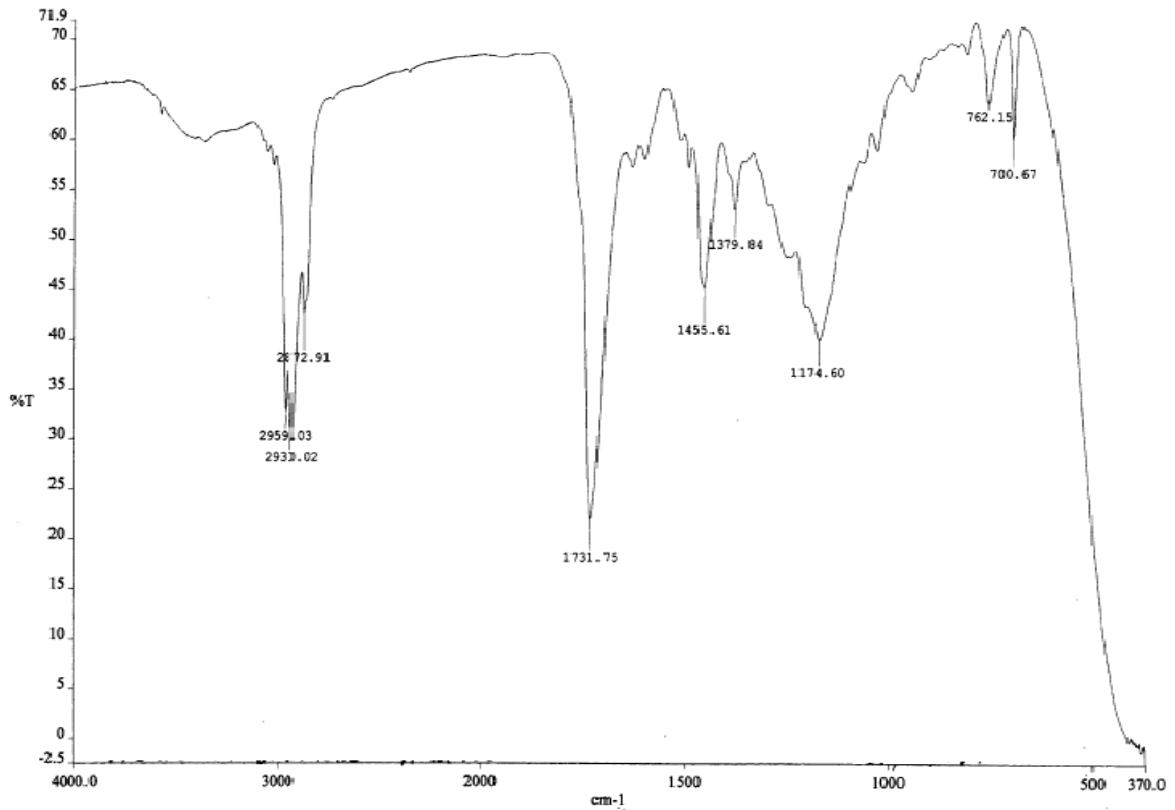


Figura 32 - Espectro FTIR do produto B: identificação do polímero (pirólise)

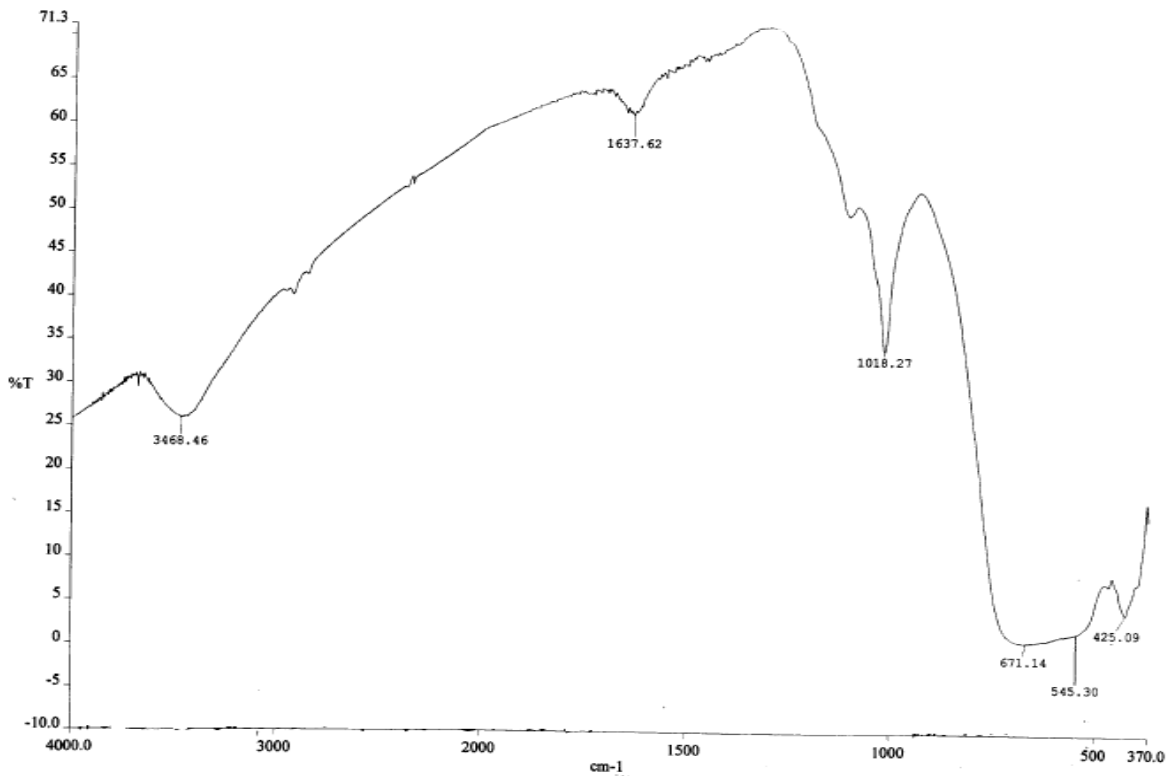


Figura 33 - Espectro FTIR do produto B: identificação da carga

Anexo 6 Espectros FTIR do Produto C

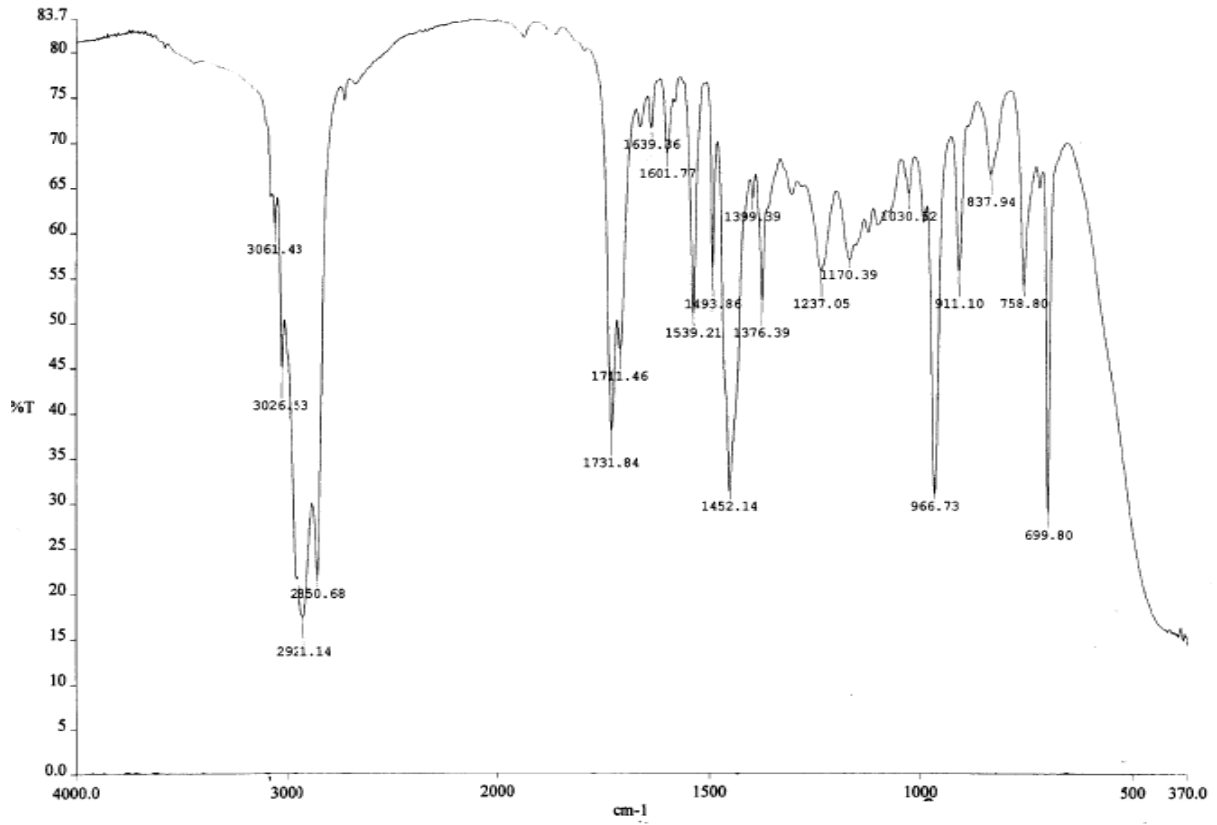


Figura 34 - Espectro FTIR do produto C: identificação do polímero

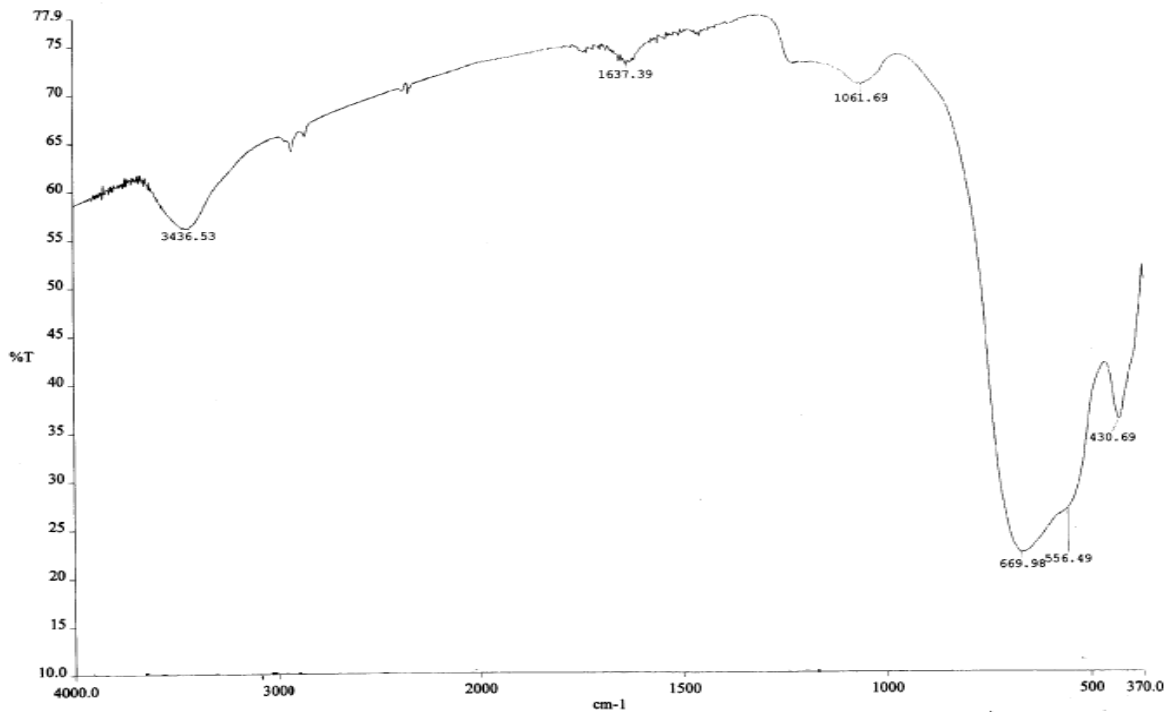


Figura 35 - Espectro FTIR do produto C: identificação da carga

Anexo 7 Análise da humidade das rolhas - Avaliação do Processo Industrial

Foi medida a humidade em 30 rolhas por teste, antes da aplicação do revestimento e após terminar a secagem do produto. A Tabela 17 apresenta os valores obtidos no laboratório com a utilização do equipamento Aqua-Boy®.

Tabela 17 - Humidade das rolhas analisadas na avaliação da secagem dos revestimentos

	Antes do revestimento			Depois do revestimento			Resultado (Observações)
	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo	
Teste 1	6,9	8,1	5,7	7,6	10,1	6,3	6 rolhas > LS
Teste 2	6,7	8	5,6	6,8	9,5	5,9	2 rolhas > LS
Teste 3	5,9	7,2	5,4	6,2	7,5	5,4	0 rolhas > LS
Teste 4	5,9	7,3	4,8	7,3	9,5	5,6	9 rolhas > LS
Teste 5	5,3	6,2	4,4	6,7	10,4	5,3	4 rolhas > LS