

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Identificação de defeitos do revestimento
polimérico de rolhas de cortiça por termografia
de infravermelhos***

Tese de Mestrado

Natália Guedes Mourão

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

Amorim & Irmãos, S.A. - Departamento de Engenharia de Produto



Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na empresa: Eng. Paulo Gil

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:

Aos meus pais e irmão que me proporcionaram a oportunidade de chegar até aqui. Agradeço todo o apoio que sempre me deram.

Ao meu orientador na FEUP, o professor Dr. Adélio Mendes pela orientação e apoio concedido ao longo do trabalho.

Ao meu orientador na empresa Amorim & Irmãos, S.A., Diretor do Departamento de Engenharia do Produto, o Engenheiro Paulo Gil, pelo apoio prestado desde o início da realização deste trabalho. Pela disponibilidade, bom ambiente de trabalho e todos os conhecimentos transmitidos.

Ao professor Dr. Joaquim Gabriel pela cedência da câmara termográfica, bom ambiente de trabalho e partilha de conhecimentos.

Ao Eng. António Silva por toda a disponibilidade, paciência e ajuda na realização e interpretação dos ensaios termográficos, bem como o bom ambiente de trabalho, apoio, boa disposição e partilha de conhecimentos.

Ao Dr. Eng. Ricardo Vardasca pela partilha de conhecimentos e apoio.

À Amorim & Irmãos, S.A. pela oportunidade concedida e a todos aqueles que contribuíram para o meu processo de integração na empresa.

Ao Diretor da Qualidade da Unidade Industrial Amorim Distribuição, o Mestre João Almeida por todo o apoio e bom ambiente de trabalho que, mesmo não tendo formalmente qualquer função de orientação, sempre se disponibilizou para tudo o que fosse preciso, nomeadamente, o esclarecimento de dúvidas e partilha de conhecimentos.

À D^a Josefina, D^a Emília, Teresa e Sr. José Carlos, equipa do Laboratório de Controlo de Qualidade da Unidade Industrial Amorim Distribuição, agradeço o apoio, bom ambiente de trabalho, conhecimentos partilhados e incentivo ao longo dos dias.

À Marta Carvalho por todos os conhecimentos partilhados, apoio, bom ambiente de trabalho e boa disposição.

Aos meus amigos e colegas Telma, Nuno, Luísa, Fátima, Pedro, Catarina, Maria e João pelo apoio incansável e boa disposição.

Resumo

O presente trabalho realizado em âmbito empresarial na Amorim & Irmãos, S.A. teve como objetivo a identificação de defeitos do revestimento polimérico de rolhas de cortiça utilizando termografia de infravermelhos. O revestimento polimérico é uma das etapas finais do processo de produção de rolhas de cortiça e consiste na aplicação de produtos à base de parafina, silicone ou misturas de ambos para lubrificar a rolha, facilitando a sua inserção e extração na garrafa.

A componente do trabalho que envolveu a medição de temperatura por termografia de infravermelhos, dividiu-se em três partes fundamentais. A primeira parte do trabalho (Estudo 1) consistiu na seleção de solventes com maior afinidade à cortiça e à película polimérica que reveste a superfície das rolhas, em discos de cortiça natural. A segunda parte (Estudo 2) incidiu no estudo do fenómeno de evaporação dos solventes selecionados em rolhas geometricamente cortadas na forma tronco cilíndrica, onde se avaliou a evolução da temperatura ao longo do tempo. A terceira e última parte (Estudo 3) visou o estudo da evaporação dos solventes selecionados, em discos de cortiça natural e nos topos das rolhas selecionadas, de modo a complementar o Estudo 2.

As metodologias aplicadas nos estudos efetuados no presente trabalho, não foram as mais adequadas para identificar defeitos relativamente ao revestimento polimérico aplicado na superfície das rolhas de cortiça. No entanto, a termografia de infravermelhos mostrou-se um método promissor neste sentido.

Palavras Chave (Tema): Rolhas de cortiça, termografia de infravermelhos
tratamento de superfície, revestimento polimérico

Abstract

The present work was carried out during the internship in Amorim & Irmãos, S.A. and had as objective the identification of defects of the polymeric coating of cork stoppers using infrared thermography. The polymeric coating is one of the final stages of the production process of cork stoppers and consists in the application of products based on paraffin or silicone and mixtures of both, to lubricate the stoppers, facilitating its insertion and extraction in the bottle.

The component of the work involved measuring temperature by thermography infrared, divided into three main parts. The first part of the study (Study 1) consisted of the selection of solvents with higher affinity to cork and polymeric film that covers the surface of the stoppers of natural cork discs. The second part (Study 2) focused on the study of the phenomenon of evaporation of solvents selected in stoppers geometrically cut in cylindrical form trunk, where evaluated the evolution of temperature over time. The third and last part (Study 3) was aimed at the study of the evaporation of the solvents selected, in natural cork disks and on tops of stoppers selected, in order to complement the Study 2.

The methodologies applied in the studies performed in this work, were not the most appropriate for identifying defects in relation to polymeric coating applied to the surface of cork stoppers. However, the infrared thermography proved to be a promising method in this regard.

Keyword (Subject): Cork stoppers, infrared thermography, surface treatment, polymeric coat

Declaração

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

8 de Julho de 2013

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.2. A empresa Amorim & Irmãos, S.A.	1
1.3. Tipos de rolhas de cortiça e suas principais características.....	2
1.4. A cortiça	4
1.4.1. Composição química	5
1.4.2. Processo de produção de rolhas naturais.....	6
1.4.3. Controlo de qualidade das rolhas	7
1.5. Tratamentos de superfície em rolhas de cortiça	7
1.5.1. Tipos de tratamento de superfície.....	7
1.5.2. Controlo da distribuição de tratamento na superfície das rolhas	9
1.6. Organização da Tese.....	10
2. Estado da Arte.....	11
2.1. Termografia de infravermelhos	11
2.2. Câmaras de infravermelhos	15
3. Descrição Técnica e Discussão de Resultados.....	19
3.1. Ensaio de termografia.....	19
3.1.1. Metodologia	20
3.2. Resultados e Discussão	20
4. Conclusões	39
4.1. Limitações e Trabalho Futuro	40
Referências.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução	4
Figura 1.2 – Imagem SEM de cortiça natural e representação esquemática da disposição celular na secção de crescimento da cortiça	5
Figura 2.1 – Espectro eletromagnético.....	12
Figura 2.2 – Potência de emissão de radiação de um corpo negro de acordo com a lei de Planck, representada para várias temperaturas absolutas	13
Figura 2.3 – Lei do deslocamento de Wien.....	13
Figura 2.4 – Representação esquemática de medição termográfica	14
Figura 3.1 – Câmara de Infravermelhos FLIR A325	19
Figura 3.2 – A) Disco de cortiça natural com revestimento na fração esquerda, B) Representação da montagem laboratorial; C) Disco de cortiça natural antes e após (D) ser mergulhado em solvente	22
Figura 3.3 – Imagem real e termograma para o ensaio com discos de cortiça natural com os diferentes solventes	23
Figura 3.4 – Pulverizador utilizado nos ensaios	24
Figura 3.5 – Termogramas referentes ao acetato de etilo em rolhas aglomeradas, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s)	25
Figura 3.6 – Rolhas aglomeradas utilizadas no ensaio com acetato de etilo, no último instante (300 s).....	26
Figura 3.7 – Termogramas referentes ao acetato de etilo em rolhas naturais, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s)	26
Figura 3.8 – Rolhas naturais utilizadas no ensaio com acetato de etilo, no último instante (480 s).....	27
Figura 3.9 – Termogramas referentes ao etanol em rolhas aglomeradas, com indicação do tempo (s)	27
Figura 3.10 – Rolhas aglomeradas utilizadas no ensaio com etanol, no último instante (180 s)	28

Figura 3.11 – Termogramas referentes ao etanol em rolhas naturais, com indicação do tempo (s)	28
Figura 3.12 – Rolhas naturais utilizadas no ensaio com etanol, no último instante (480 s) ...	29
Figura 3.13 – Temperatura em função do tempo	30
Figura 3.14 – Imagem exemplificativa dos ensaios realizados no Estudo 3	32
Figura 3.15 – Termogramas referentes ao acetato de etilo nos topos das rolhas aglomeradas + disco de cortiça, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s).....	33
Figura 3.16 – Rolhas aglomeradas + disco de cortiça natural para o ensaio com acetato de etilo, no último instante (300 s)	33
Figura 3.17 – Termogramas referentes ao acetato de etilo nos topos das rolhas naturais + disco de cortiça, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s).....	34
Figura 3.18 – Rolhas naturais + disco de cortiça natural para o ensaio com acetato de etilo, no último instante (480 s).....	34
Figura 3.19 – Termogramas referentes ao etanol nos topos das rolhas aglomeradas + disco de cortiça, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s).....	35
Figura 3.20 – Rolhas aglomeradas + disco de cortiça natural para o ensaio com etanol, no último instante (1200 s).....	35
Figura 3.21 – Termogramas referentes ao etanol nos topos das rolhas naturais + disco de cortiça, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s).....	36
Figura 3.22 – Rolhas naturais + disco de cortiça natural para o ensaio com etanol, no último instante (1200 s).....	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Descrição dos vários tipos de rolhas produzidas na da Amorim & Irmãos, S.A. ..	2
Tabela 3.1 – Características técnicas de medição Câmara FLIR A325	19
Tabela 3.2 – Propriedades dos solventes	21
Tabela 3.3 – Enumeração dos conjuntos rolha + solvente	25
Tabela 3.4 – Compilação de resultados para o Estudo 2	29
Tabela 3.5 – Compilação de resultados para o Estudo 3	37

Notação e Glossário

c	Velocidade da luz	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
h	Constante de Planck	$\text{J}\cdot\text{s}$
k	Constante de Boltzmann	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
T	Temperatura absoluta do corpo negro	K
W	Potência de emissão de radiação de um corpo negro	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
W_{tot}	Potência de radiação captada	W
W_{obj}	Potência emitida pelo objecto	W
W_{refl}	Potência reflectida do ambiente	W
W_{atm}	Potência emitida da atmosfera	W

Letras gregas

ε	Emissividade	
λ	Comprimento de onda	μm
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$\text{W}\cdot\text{K}^{-4}\cdot\text{m}^{-2}$
τ	Transmissividade	

Lista de Siglas

AD – Amorim & Irmãos, S.A. – Unidade Industrial Amorim Distribuição
 CIPR – Código Internacional das Práticas Rolheiras
 FSC – Forest Stewardship Council
 FDA – Food and Drug Administration
 FPA – Focal Plane Array
 IV – Infravermelho
 QWIP – Quantum Well Infrared Photodetector
 SEM – *Scanning Electron Microscopy* - Microscopia Eletrónica de Varrimento
 TCA – 2,4,6-tricloroanisol
 UI – Unidade Industrial

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Apresentação do Projeto

A cortiça é uma matéria-prima industrial usada desde há milhares de anos, sendo hoje em dia, utilizada em praticamente todos os países do mundo. A universalidade do uso da cortiça decorre da excepcionalidade do conjunto de propriedades de interesse tecnológico que apresenta.

Portugal é o maior produtor e transformador da cortiça do *Quercus suber L.* A cortiça representa uma valiosa fonte de rendimento proveniente das vendas no mercado interno e sobretudo das vendas no mercado externo, exigindo uma atenção especial por parte dos investigadores nacionais.

A cortiça tem um vasto leque de aplicações, sendo foco de estudo neste trabalho as rolhas de cortiça que vedam as garrafas de vinho. As propriedades exigidas a uma boa rolha são muitas, nomeadamente: deve possuir características de compressibilidade que lhe permitam ser comprimida a um diâmetro inferior ao do gargalo da garrafa, para que seja introduzida com facilidade; deve possuir elasticidade suficiente para recuperar a sua forma rapidamente e assegurar a vedação; deve ter características de adesão superficial para se manter na posição desejada; tem de possuir impermeabilidade suficiente para vedar o líquido; deve conter inocuidade e inércia química para não alterar nem contaminar a bebida alimentar; deve ser imputrescível para se manter em função durante vários, por vezes muitos, anos; tem de ter resistência mecânica apropriada de maneira a poder ser extraída sem equipamentos complicados e com a aplicação de uma força razoável para uma pessoa.

O presente projeto consistiu num trabalho de investigação para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química e foi realizado em âmbito empresarial na Amorim & Irmãos, S.A. no Departamento de Engenharia de Produto, tendo como finalidade a identificação de defeitos do revestimento polimérico de rolhas de cortiça utilizando termografia, uma técnica de registo de imagem por infravermelhos.

Ademais, foram ainda acompanhados e concretizados outros projetos ao abrigo de confidencialidade interna da empresa. Assim, os resultados obtidos nesses projetos não constam na presente dissertação.

1.2. A empresa Amorim & Irmãos, S.A.

A Amorim & Irmãos, S.A, sediada em Santa Maria de Lamas, concelho de Santa Maria da Feira, iniciou a sua atividade em 1870, sendo notório o seu crescimento a nível estrutural,

produtivo e inovador desde então. Integra o universo Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A., a maior empresa transformadora de produtos de cortiça do mundo e uma das mais internacionais de todas as empresas portuguesas, gerando um volume de negócios superior a 495 milhões de euros em 103 países. A Corticeira Amorim encontra-se organizada em cinco Unidades de Negócios – Matérias-Primas, Rolhas, Revestimentos, Aglomerados Compósitos e Isolamentos [1, 2].



Todas as empresas da Unidade de Negócios de rolhas possuem certificações, nomeadamente de Qualidade, Segurança Alimentar, Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR), FSC e de Ambiente [2].

1.3. Tipos de rolhas de cortiça e suas principais características

Atualmente, a empresa produz diversas espécies de rolhas, podendo adequar sempre as características de cada uma (calibre, cor e marcas) às exigências do cliente. A tabela 1.1 descreve as várias categorias de rolhas, bem como as vantagens e aplicações de cada uma delas [2, 3].

Tabela 1.1 – Descrição dos vários tipos de rolhas produzidas na Amorim & Irmãos, S.A. (adaptado de [2]).

Tipos de Rolha	Vantagens e/ou Aplicação	Imagem
<p>Natural</p> <p>Rolha tradicional extraída das pranchas.</p>	<p>Recomendada para vinhos de reserva e de elevado tempo de estágio. Produto 100 % natural.</p>	
<p>Colmatada</p> <p>Rolha natural de maior porosidade (qualidade inferior), cujos poros são preenchidos com pó de cortiça e um aglomerante que visam melhorar o desempenho e a estética da rolha.</p>	<p>Sofre processo de colmatagem para melhorar a estética da rolha. Possui uma boa relação preço/qualidade.</p>	
<p>Acquamark®</p> <p>Rolha natural com um revestimento de base aquosa.</p>	<p>Rolha reciclável, biodegradável e ecológica, apresentando assim uma boa capacidade de vedação do vinho.</p>	

<p>Champanhe</p> <p>Rolha técnica constituída por um corpo aglomerado de cortiça e dois discos de cortiça natural na extremidade (em contacto com o vinho).</p>	<p>Rolha destinada a vinhos que conjugam significativa pressão com delicadeza.</p>	
<p>Twin Top[®]</p> <p>Rolha técnica com o corpo constituído por granulado de cortiça de 3-7 mm e um disco de cortiça natural em ambos os topos.</p>	<p>Ideal para vinhos frutados e vinhos de curto período de estágio em garrafa. Satisfaz as elevadas exigências dos vinicultores e mantém todas as propriedades da rolha natural.</p>	
<p>Neutrocork[®]</p> <p>Rolha técnica constituída por um corpo aglomerado de micro granulado de cortiça (1-2 mm) e produtos aglomerantes.</p>	<p>Apresenta grande estabilidade estrutural. É aconselhada para vinhos de consumo até 2 anos e permite vedar vinhos com CO₂.</p>	
<p>Advantec[®]</p> <p>Rolha técnica revestida, constituída por um corpo aglomerado de cortiça (2-3 mm) e produtos aglomerantes.</p>	<p>Ideal para vinhos de grande rotação, apresentando uma relação preço <i>versus</i> performance técnica e sensorial imbatível.</p>	
<p>Aglomerada</p> <p>Rolha técnica constituída por um corpo aglomerado e produtos aglomerantes.</p>	<p>Ideal para vinhos de consumo rápido. Boa solução económica.</p>	

1.4. A cortiça

A cortiça é uma matéria-prima natural, renovável e sustentável, extraída da casca do sobreiro - *Quercus suber L* - uma árvore singular que existe há mais de 60 milhões de anos e que data desde a constituição da grande Bacia do Mediterrâneo, tornando-se uma das querníceas mais jovens. Por este motivo, e devido a fatores climáticos, o sobreiro abunda essencialmente nos países da Bacia mediterrânea, instalando-se no Norte de África, no sul de França, Itália, Espanha e, sobretudo em Portugal, que tornou sua pátria adotiva [4, 5].

O sobreiro é uma das árvores florestais mais abundantes em Portugal, ocupando cerca de 664 mil hectares, correspondendo a cerca de 21 % da área florestal do país, sendo a espécie florestal que ocupa maior área logo a seguir ao pinheiro bravo. Este produz tecido suberoso até aos 150 a 200 anos, permitindo normalmente 15 a 18 descortiçamentos e cuja sua idade média em exploração dura 85 anos [4, 5]. É a única árvore que apresenta um desenvolvimento suberoso notável com capacidades regenerativas excelentes do seu tecido de proteção caracterizada por propriedades físico-mecânicas únicas. Biologicamente a cortiça é um tecido não diferenciado, com células de parede celular relativamente finas, que são geradas pelo felogénio - tecido meristemático com capacidade de divisão celular - muito ativo durante a estação de crescimento de Abril a Outubro, originando células de cortiça - felema - para o exterior e, em quantidades comparativamente menores, células de feloderme para o interior. Para além deste tecido meristemático, o sobreiro possui também o cambio, mais interno, que gera para o interior as células da madeira e para o exterior células de floema; a região entre o cambio e o felogénio é correntemente designado por entrecasco (Figura 1.1). O felogénio é destruído aquando da extração da cortiça, tendo o sobreiro a capacidade de regenerá-lo no interior do entrecasco, recomeçando a sua atividade reprodutiva [6].

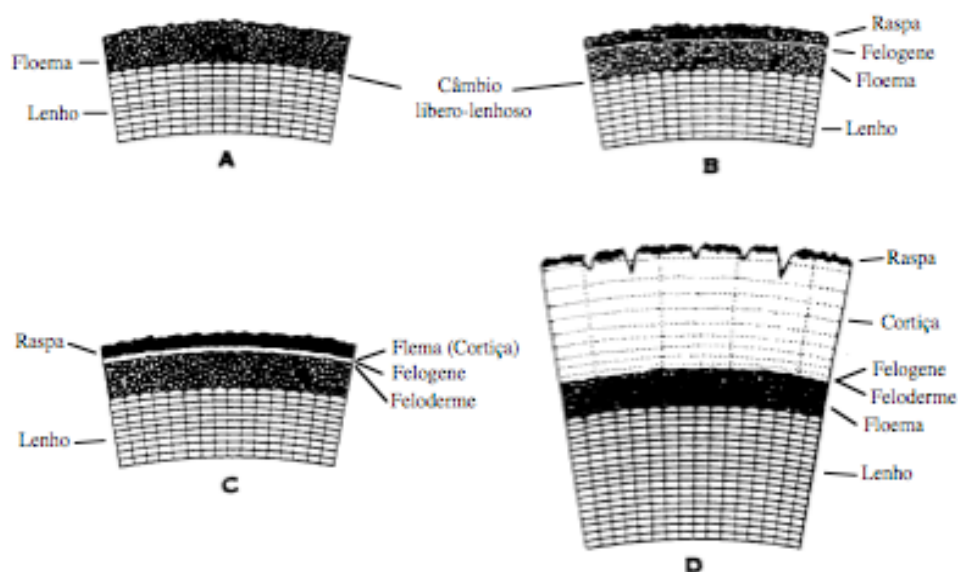


Figura 1.1 – Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A) Entrecasco após o descortiçamento; B) 30 dias depois; C) No fim do Outono; D) 9 anos depois (adaptado [9]).

A estrutura celular da cortiça do *Quercus suber L.* está bem estudada por vários autores [7, 8]. Robert Hooke foi o primeiro a examinar a cortiça através de um microscópio ótico, tendo sido pela primeira vez observada por SEM em 1987 [8].

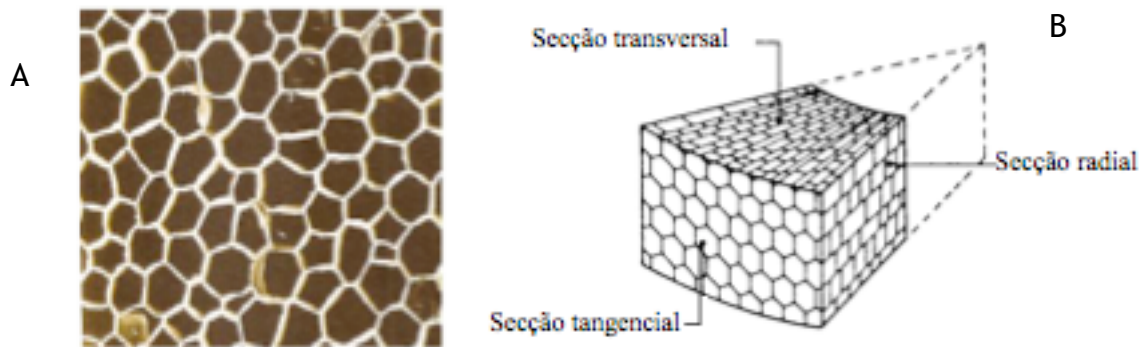


Figura 1.2 – Imagem SEM de cortiça natural (A) e representação esquemática da disposição celular na secção de crescimento da cortiça (B) (adaptado [9]).

As células encontram-se dispostas em camadas sucessivas, existindo cerca de 40 milhões de células por cm^3 . As células são prismas retangulares empilhadas base com base em colunas paralelas à direção radial da árvore (figura 1.2B). Na secção tangencial, as células apresentam uma forma poligonal num arranjo tipo favo de mel. A dimensão das camadas varia consoante a atividade celular do felogénio. Assim, o felogénio tem atividade máxima na Primavera, originando células mais numerosas, mais longas e de parede mais fina, consequentemente uma camada mais espessa e menos densa. No entanto, as células de Verão/Outono são mais curtas, menos numerosas e de parede mais grossa originando uma camada menos espessa e mais densa, devido à menor actividade do felogénio. As células em média têm entre 10 a 30 μm de altura e as paredes celulares entre 1.5 a 3 μm de espessura. É esta estrutura finamente compartimentada que, aliada à sua composição química, caracteriza e explica as excelentes qualidades físicas e mecânicas que fazem da cortiça um material único no fabrico de rolhas e materiais compósitos [6].

1.4.1. Composição química

Os primeiros estudos sobre a composição química da cortiça remontam a Brugnatelli que, em 1787, depois de submeter a cortiça a um tratamento com ácido nítrico, obteve um produto que denominou ácido subérico [10]. Mais tarde, em 1815 o químico francês Chevreul, após extrair a cortiça com diversos produtos, obteve uma substância que não se dissolvia nem em água nem em álcool, a que deu o nome de suberina [11]. Com o passar dos anos, muitos outros trabalhos foram publicados e foi no século XX, mais precisamente em 1927, que Zetsche e Rosenthal provaram a presença da celulose como composto individualizado da constituição da cortiça [12].

Assim, a estrutura química global da cortiça tem sido alvo de um estudo intensivo, tendo-se verificado que esta depende de fatores tais como, a origem geográfica, a qualidade da árvore e ainda das diferentes zonas do sobreiro, da qual a cortiça é recolhida [13-21].

Em 1988, Pereira [13] verificou que a cortiça natural era composta essencialmente por suberina, o componente principal, lenhina, polissacarídeos (hemicelulose e celulose) e componentes extratáveis. Anos mais tarde, Gil [22] confirmou os resultados anteriores, mencionando as proporções da composição química da cortiça: suberina (45 %); lenhina (27 %), polissacarídeos (12 %); extratáveis (6 %) e cinzas (4 %).

1.4.2. Processo de produção de rolhas naturais

A rolha de cortiça natural é um produto 100 % natural e é aconselhada para a vedação de vinhos de reserva e vinhos que necessitem estagiar em garrafa um longo período de tempo.

Na classificação comercial de rolhas naturais é frequente encontrar as seguintes classes, segundo critérios visuais distintos: Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º e 5º. A diferenciação das várias classes é feita em função do maior ou menor grau de porosidade da superfície cilíndrica da rolha [1].

A produção de rolhas naturais de cortiça é um processo que compreende diversas etapas [23, 25]. O processo de transformação da cortiça para a produção de rolhas segue a seguinte ordem:

- Descortiçamento;
- Cozedura;
- Rabaneação;
- Brocagem;
- Retificação dimensional;
- Escolha de rolhas;
- Lavação e secagem;
- Revestimento;
- Marcação;
- Tratamento de superfície (foco de estudo do presente trabalho);
- Contagem, embalagem e expedição.

1.4.3. Controlo de qualidade das rolhas

De forma a assegurar a qualidade e conformidade dos produtos ao longo de todo o seu processo de fabrico, a Amorim & Irmãos detém em todas as suas Unidades Industriais um laboratório de controlo de qualidade. Como tal, são realizados diversos ensaios que variam entre UI, pois dependem da fase de produção em que as rolhas se encontram. Assim, uma vez que o presente trabalho se foca no tratamento de superfície das rolhas, serão abordados apenas os métodos de controlo realizados nesta etapa do processo de produção de rolhas.

De um modo geral, os métodos de ensaio de controlo de qualidade dividem-se em ensaios visuais, físico-mecânicos, químicos e análise sensorial.

Das rolhas que chegam à UI Amorim Distribuição recolhem-se amostras para serem analisadas visualmente e sensorialmente, elaborando-se ainda um boletim de controlo de qualidade, que descreve todas as propriedades físico-mecânicas da rolha. Após marcação e tratamento das rolhas, volta-se a retirar amostras e a realizar alguns ensaios de controlo, nomeadamente: análise visual, forças de extração, capilaridade, absorção em garrafa, vedação em tubo, determinação do teor de peróxidos de hidrogénio, verificação da presença ou não de TCA na rolha de cortiça e, por fim, recuperação dimensional [2, 26].

1.5. Tratamentos de superfície em rolhas de cortiça

O presente trabalho tem como base de estudo a etapa de tratamento de superfície das rolhas. Portanto, este subcapítulo incide sobre os tipos de tratamentos utilizados na Amorim & Irmãos, bem como o controlo da distribuição do mesmo na superfície da rolha.

O coeficiente de atrito entre a cortiça e o vidro é bastante elevado, entre 0.6 e 0.7, pelo que as forças de inserção e extração das rolhas não tratadas no gargalo da garrafa, podem atingir valores muito elevados [23]. Desta forma, torna-se evidente a necessidade e a importância de tratar a superfície das rolhas, de maneira a diminuir este coeficiente de atrito e, assim, permitir a funcionalidade do produto.

O tratamento de superfície influencia apenas as propriedades de superfície da rolha, isto é, o coeficiente de atrito, a absorção de líquidos e a molhabilidade e, por outro lado, as propriedades mecânicas mantêm-se praticamente inertes ao tratamento, uma vez que não altera a estrutura celular da cortiça, pois durante o processo, apenas as células abertas na superfície da rolhas ficam impregnadas de produto de tratamento, podendo a sua camada atingir os 50 μm de espessura, o que equivale a duas ou três camadas de células [23].

1.5.1. Tipos de tratamento de superfície

De um modo geral, o processo de tratamento de superfície das rolhas de cortiça consiste em adicionar às rolhas produtos à base de parafina e/ou silicone [27, 28].

Parafina

A parafina é um produto resultante do processo de destilação do petróleo, sendo constituída por uma mistura de hidrocarbonetos saturados, cuja fórmula geral é C_nH_{n+2} , com n entre 16 e 30. Apresenta um baixo ponto de fusão (52-74 °C), pelo que à temperatura ambiente se encontra no estado sólido. Além disso, possui propriedades termoplásticas, de repelência à água.

O tratamento de superfície das rolhas com parafina é, normalmente, o mais frequente no tratamento de rolhas destinadas a vinhos que necessitam de envelhecer em garrafa, de forma a que estes atinjam as características organolépticas ideais. Este tipo de tratamento melhora a capilaridade da rolha, ou seja, funciona como uma barreira que impede a migração de vinho para a rolha. Contudo, esta parafina apresenta algumas desvantagens, nomeadamente:

- O seu baixo ponto de fusão, que impede a sua aplicação em rolhas destinadas a engarrafamento por termolização (processo de engarrafamento a quente que consiste em aquecer o vinho a uma temperatura relativamente moderada, 55-60 °C) [27];
- Serve de substrato para o crescimento de alguns microrganismos, podendo a sua degradação conferir sabores desagradáveis ao vinho [36];
- Perdas de produto (45 %) quando a parafina é aplicada em tambores perfurados [54].

Tradicionalmente, este tipo de tratamento é realizado em tambores rotativos, onde se colocam os blocos de parafina sólida em contacto com as rolhas. Esse contacto é promovido pela rotação do tambor que faz com que os blocos de parafina choquem com as rolhas que vão ficando com a sua superfície coberta por uma camada de parafina. No entanto, não é possível garantir a homogeneidade da distribuição da parafina na superfície das rolhas, por isso este tratamento tem vindo a ser cada vez menos utilizado [27]. Hoje em dia, a parafina é aplicada sob a forma de emulsão aquosa, onde a sua aplicação é realizada com aquecimento, para que a água evapore, fazendo com que a parafina permaneça na superfície das rolhas e se espalhe com a ajuda da rotação do tambor. Com este tipo de tratamento é possível controlar a quantidade de produto a adicionar, bem como assegurar uma distribuição mais homogénea da parafina na superfície das rolhas [27].

Silicone

O silicone é um composto químico que pertence à família de polímeros sintéticos, de fórmula geral $(R_2SiO)_n$, em que o mais comum é o Polidimetilsiloxano (PDMS). Este surge como

complemento à parafina no tratamento de superfície, uma vez que apresenta boas propriedades lubrificantes, com a vantagem de apresentar um ponto de fusão bastante mais elevado que a parafina. Ademais, o silicone não apresenta qualquer inconveniente organolético [28] e pode apresentar-se em três formas diferentes, dependendo do peso molecular e da polidispersividade do polímero constituinte: na forma de elastómero, de óleo e de emulsão [27].

Relativamente aos tratamentos de superfície nas rolhas, o silicone em forma de elastómero é muito estável termicamente, fornecendo uma boa lubrificação às rolhas de cortiça, não havendo o risco de migração de vinho para a rolha ao longo do tempo. Por outro lado, o óleo de silicone permite uma distribuição mais homogênea e regular na sua superfície. Por fim, as emulsões de silicone remetem a um tratamento menos usual, no entanto, as suas características, como por exemplo a viscosidade, dependem do peso molecular do polímero [27].

Estes tipos de tratamento são realizados em tambores rotativos, onde os produtos são adicionados e colocados em contacto com as rolhas durante determinado período de tempo. A quantidade de produto adicionada depende da área superficial e do número de rolhas a tratar. Os óleos e os elastómeros de silicone são aplicados à temperatura ambiente, enquanto que as emulsões de silicone são aplicadas a temperaturas mais elevadas (45-50 °C) para permitir que a água evapore e que o silicone se espalhe na superfície das rolhas [27].

Misturas

Nos últimos anos, os fornecedores de produtos de tratamento de superfície têm desenvolvido misturas que, além da parafina e silicone, também são constituídos por outros polímeros com propriedades lubrificantes, como por exemplo o politetrafluoroetileno (PTFE), conhecido comercialmente como *Teflon*. Assim, estas misturas possuem a combinação de vários componentes (parafina, silicone e PTFE) num só produto [29].

Este trabalho teve como foco de estudo a identificação de defeitos do revestimento polimérico de rolhas de cortiça por termografia de IV utilizando este tipo de produto.

1.5.2. Controlo da distribuição de tratamento na superfície das rolhas

O controlo da distribuição de tratamento na superfície da rolha é um fator relevante para a qualidade do produto final, uma vez que permite verificar se a rolha está adequadamente tratada no final do processo de produção.

Ao longo dos anos foram propostos alguns métodos para controlar a eficácia dos tratamentos na superfície da rolha: extração com solventes como método complementar para controlar a quantidade de tratamento aplicado às rolhas [28], medição da absorção e do ângulo de contacto estático de líquidos na superfície [30] e medição da força necessária para

extrair a rolha [31]. Contudo, nenhum dos métodos referidos anteriormente fornece informação inequívoca da quantidade de produto de tratamento aplicado na superfície da rolha e, sobretudo, sobre a homogeneidade da sua distribuição.

Mais recentemente, foram publicados dois estudos para identificar a presença e o tipo de tratamento (parafina ou silicone) aplicado na superfície da rolha, utilizando a técnica de espectroscopia de Infra Vermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) [32, 33].

De uma forma geral, os resultados dos ensaios de controlo de qualidade não permitiram obter informação inequívoca acerca da distribuição do tratamento na superfície da rolha. Assim sendo, é de maior importância para a Amorim & Irmãos que novas metodologias sejam desenvolvidas nesta área. Deste modo, a tecnologia utilizada neste projeto, termografia de infravermelhos, permitirá desenvolver novas metodologias para avaliar e identificar os defeitos quanto à distribuição do tratamento (revestimento polimérico) na superfície das rolhas.

1.6. Organização da Tese

Relativamente à estrutura do trabalho, este divide-se em quatro capítulos.

O primeiro, a introdução, que visa enquadrar o leitor no trabalho apresentado, referindo os principais objetivos subjacentes à sua realização. Seguindo-se uma revisão bibliográfica que aborda a definição de cortiça onde se mencionam as suas características quanto à morfologia e composição química. São também abordados o processo de produção de rolhas e os tratamentos de superfície.

O segundo capítulo contempla o estado da arte, onde se aborda com algum detalhe a tecnologia utilizada neste trabalho, termografia de infravermelhos.

No terceiro capítulo apresenta-se a descrição técnica e discussão dos resultados obtidos.

Por fim, no capítulo 4 apresentam-se as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

2. Estado da Arte

O presente trabalho desenvolvido na empresa Amorim & Irmãos, S.A., teve como principal objetivo a identificação de defeitos do revestimento polimérico de rolhas de cortiça.

Como já foi referido anteriormente, existem vários métodos de controlo de qualidade das rolhas de cortiça que são realizados no laboratório de qualidade da UI AD. Contudo, nenhum deles permite avaliar diretamente se o revestimento polimérico apresenta defeitos na superfície das rolhas, ou seja, se este se apresenta de forma homogénea em toda a área superficial da rolha. Assim sendo, torna-se evidente o interesse da procura de um método de controlo da distribuição de produto que possa ser utilizado no final do processo produtivo. Desta forma, o método de controlo utilizado neste trabalho consistiu em analisar a homogeneidade da distribuição do revestimento polimérico na superfície das rolhas através da tecnologia de termografia de infravermelhos.

2.1. Termografia de infravermelhos

A termografia de infravermelhos digital é um método não invasivo sem contacto, que avalia a temperatura de um corpo pela medição da radiação emitida pela sua superfície, ou seja, é uma técnica que permite produzir uma imagem térmica de um corpo (invisível ao olho humano).

A radiação infravermelha foi descoberta pelo astrónomo William Herschel no início do século XIX, que demonstrou, na sua experiência (medição com termómetros de mercúrio), o calor das cores produzidas pela luz solar através de um prisma de vidro com o intuito de criar um espetro [34]. Porém, a descoberta que levou à compreensão atual da radiação eletromagnética foi obtida pelo físico alemão Max Planck, que em 1900 comprovou que existe uma correlação entre a temperatura de um corpo e a intensidade da radiação infravermelha que este emite [35].

Esta tecnologia, originalmente desenvolvida pelas forças militares dos Estados Unidos para visão noturna, tem inúmeras aplicações, como por exemplo: na indústria automobilística, aeronáutica, na medicina, etc. A termografia de infravermelhos tem sido utilizada no diagnóstico médico desde 1960 e em 1982 foi aprovada pela FDA - US Food and Drug Administration como uma ferramenta adicional no diagnóstico do cancro da mama. Nos anos 80, ainda se obtinham imagens de baixa resolução e sensibilidade, os equipamentos eram complexos e não existiam ferramentas computacionais de análise [36, 38]. No final da década de 90 surgiram os atuais sensores infravermelhos de alta sensibilidade. O fator

decisivo foi uma sensibilidade de até 0.02 °C e a detecção na gama 7.5–14 µm do espectro infravermelho, obtida por supersensores conhecidos como FPA (*focal plane array*) tipo QWIP (*quantum well infrared photodetector*) [36, 37].

A banda de infravermelhos do espectro eletromagnético (Figura 2.1) é, frequentemente, dividida em quatro bandas menores que incluem o infravermelho próximo (0.75–3 µm), o infravermelho médio (3–6 µm), o infravermelho longínquo (6–15 µm) e o infravermelho extremo (15-100 µm) [36, 39].

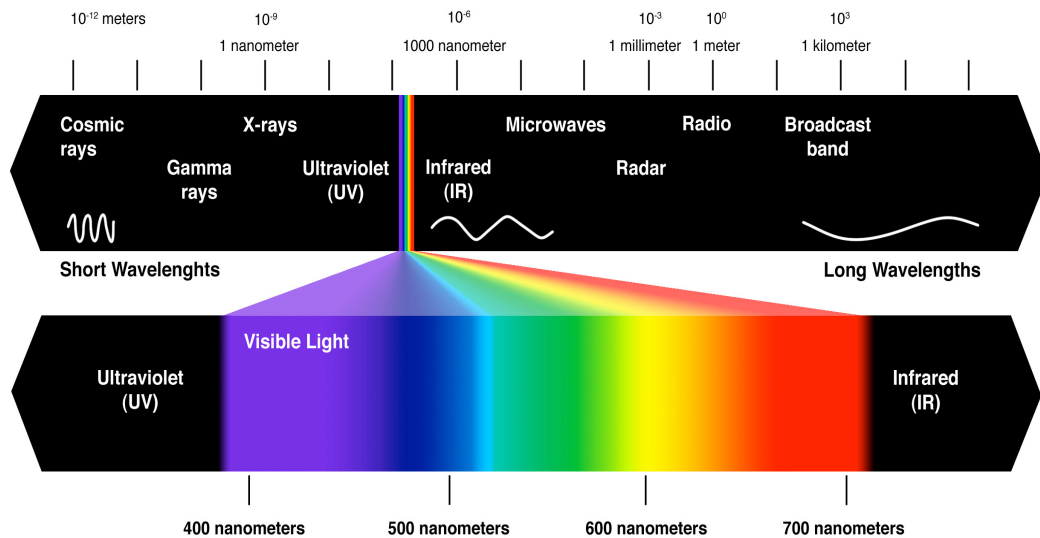


Figura 2.1 – Espectro eletromagnético (adaptado de [40]).

Um corpo negro absorve toda a radiação incidente em qualquer comprimento de onda. É também uma fonte de radiação perfeita dado que irradia, de uma determinada área e num intervalo espectral específico, o número máximo de fótons por unidade de tempo, quando comparado com qualquer outro corpo à mesma temperatura e em equilíbrio termodinâmico [36, 41]. A radiação emitida por um corpo negro, pode ser descrita por três expressões: Lei de radiação de Planck, lei do deslocamento de Wien e a equação de Stefan-Boltzmann [34, 43].

A distribuição espectral da radiação de um corpo negro pode ser representada pela função de Planck [36, 42]:

$$W_{\lambda b} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left[e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right]} \times 10^{-6} \quad (1)$$

Onde $W_{\lambda b}$ é a potência de emissão de radiação de um corpo negro a um determinado comprimento de onda ($W \cdot m^{-2}$), c é a velocidade da luz ($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot s^{-1}$), h é a constante de

Planck ($6,6 \times 10^{-34}$ J·s), k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹), T é a temperatura absoluta do corpo negro (K) e λ é o comprimento de onda (μm).

A representação gráfica da distribuição de temperatura de Planck (Figura 2.2) mostra que a potência de emissão espectral é zero ao comprimento de onda zero, aumentando rapidamente até um valor máximo, a partir do qual se aproxima de zero para comprimentos de onda elevados. Quanto maior a temperatura menor o comprimento de onda ao qual o máximo ocorre.

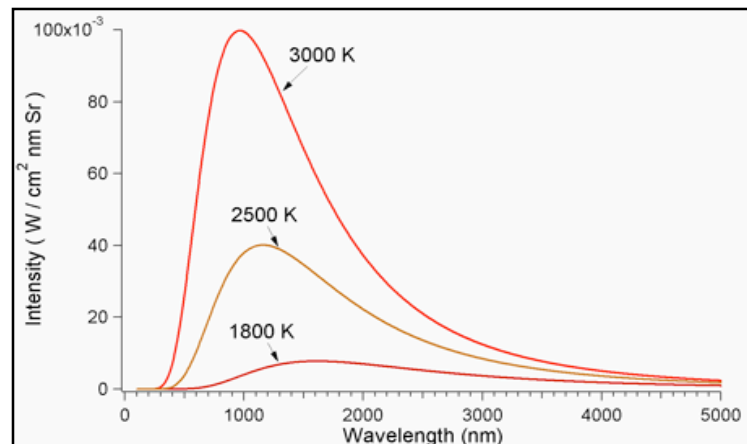


Figura 2.2 – Potência de emissão de radiação de um corpo negro de acordo com a lei de Planck, representada para várias temperaturas absolutas (adaptado de [44]).

A lei do deslocamento de Wien relaciona matematicamente o comprimento de onda onde se situa a máxima emissão de radiação eletromagnética de um corpo negro, com a sua temperatura (Figura 2.3) [34].

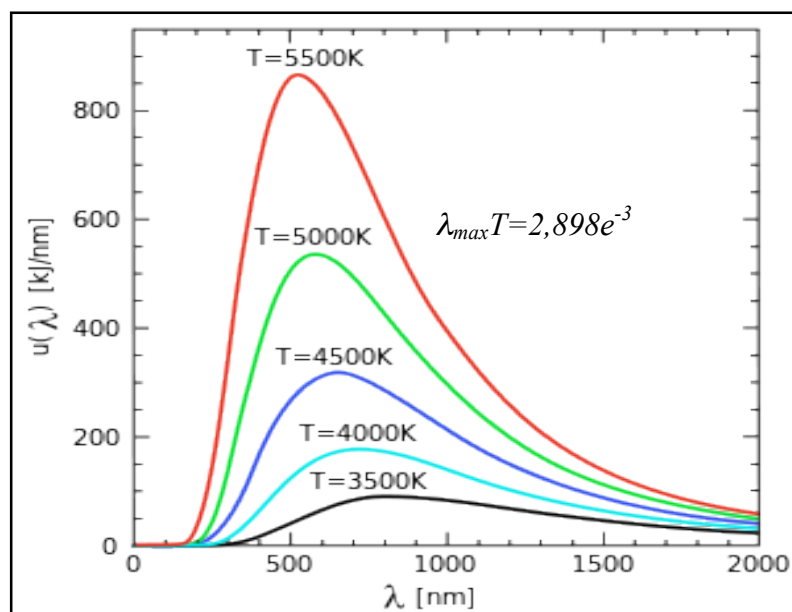


Figura 2.3 – Lei do deslocamento de Wien (Adaptado de [45]).

A fração da radiação emitida por um corpo negro produzida por um objeto a uma temperatura específica é conhecida como emissividade (ϵ). Este fator afeta a precisão das medições de temperatura através da radiação infravermelha. A emissividade encontra-se na gama de valores entre 0 e 1. Um corpo negro possui uma emissividade $\epsilon=1$, um corpo cinzento possui emissividade constante, porém $\epsilon<1$ e um corpo não cinzento possui emissividade que varia com o comprimento de onda, mas não com a temperatura. Num corpo não negro parte da radiação total incidente é absorvida, parte é refletida na superfície (ρ) e a restante transmitida através do corpo (τ) [34, 36].

A cortiça apresenta uma emissividade $\epsilon=0.70$ para uma temperatura de 20 °C [46].

Além da emissividade, existem também outras propriedades tais como a refletividade (ρ), transmissividade (τ) e absorvidade (α) que estão associadas à natureza do objeto e às condições atmosféricas na zona entre o sensor e o objeto (Figura 2.4) [36].

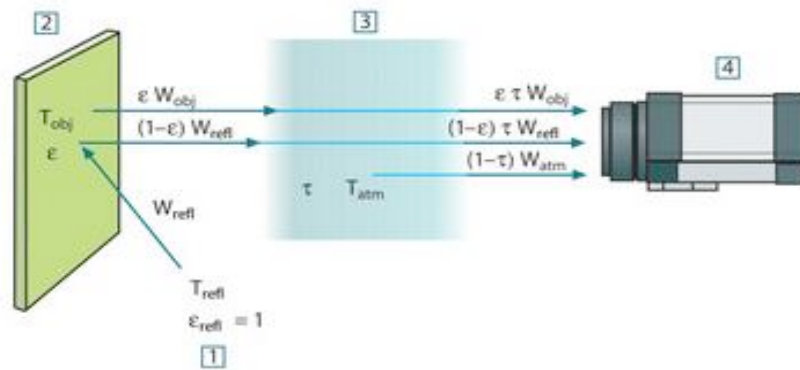


Figura 2.4 – Representação esquemática de medição termográfica.

1) meio envolvente; 2) objeto; 3) atmosfera; 4) câmara (adaptado de [47]).

De acordo com a lei de Stefan-Boltzmann, a potência de emissão de radiação de um corpo negro é proporcional à quarta potência da sua temperatura absoluta [48].

$$W_b = \sigma \epsilon T^4 \quad (2)$$

Onde W_b é a potência de emissão de radiação de um corpo negro ($W \cdot m^{-2}$), T é a temperatura absoluta do corpo negro (K), σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,7 \times 10^{-8} W \cdot K^{-4} m^{-2}$) e ϵ é a emissividade.

No campo de aplicação da termografia a maioria das superfícies são opacas ao IV ($\tau=0$) e a sua capacidade emissiva é constante e inferior a 1 para uma determinada temperatura e comprimento de onda.

A potência total de radiação captada pela câmara pode ser escrita da seguinte forma [42]:

$$W_{tot} = \varepsilon\tau W_{obj} + (1 - \varepsilon)\tau W_{refl} + (1 - \tau)W_{atm} \quad (3)$$

Onde W_{tot} é a potência de radiação captada, W_{obj} é a potência emitida pelo objecto, W_{refl} é a potência reflectida do ambiente, W_{atm} é a potência emitida da atmosfera, ε é a emissividade e τ é a transmissividade.

O uso de detetores de infravermelho para monitorizar variações de temperatura remonta ao ano de 1880, quando Langley inventou o bolómetro que deteta o calor de um objeto a 400 metros de distância. A deteção da temperatura através de detetores de infravermelho, depende do calor irradiado quando este alcança a célula presente no detetor. Estas células podem ser termopares, microbolómetros, elementos piroeléctricos ou ferroeléctricos. Contudo, novos desenvolvimentos na tecnologia do detetor, oferecem respostas cada vez mais rápidas [34, 43].

2.2. Câmaras de infravermelhos

As câmaras de infravermelhos são os instrumentos utilizados em termografia, para gravar e monitorizar temperaturas de um objeto através da superfície de calor irradiado. De forma a controlar com precisão as alterações de temperatura, devem ser conhecidas as principais características da câmara [34, 43].

Comprimento de onda

Geralmente, existem dois tipos de câmaras de infravermelhos, agrupadas por comprimento de onda a que estas são suscetíveis. Os chamados “sistemas de comprimentos de onda longos” (9–12 μm), são mais sensíveis a baixas temperaturas e são menos afetados pela atenuação da radiação em longas distâncias. Por outro lado, os chamados “sistemas de comprimentos de onda curtos” (2–5 μm), contrariamente aos anteriores, são mais sensíveis a temperaturas elevadas, mas, normalmente, este tipo de câmara está restrito em termos de distância do objeto (máximo de cerca de 200 m). Estes dois tipos de câmara, diferem, usualmente, no tipo de detetor que utilizam. Normalmente, os sistemas de comprimentos de onda longos são caracterizados pelo uso de detetores à base de silicato de platina (PtSi) ou de antimoneto de índio (InSb), arrefecidos com azoto líquido, elementos de Peltier ou outros dispositivos de refrigeração. Apesar de serem mais dispendiosos, oferecem uma maior sensibilidade térmica. Os sistemas de comprimentos de onda curtos são, normalmente, câmaras não refrigeradas que utilizam telureto de mercúrio-cádmio (HgCdTe),

microbolômetro e fotodetectors *Quantum Well Infrared Photodetectors* (QWIP) como detetores [34, 43].

Lentes

Tão importante como os detetores, são as lentes. Estas são constituídas por silicone (Si) ou germânio (Ge), que são materiais que possuem boas propriedades mecânicas. São mecanicamente resistentes, não-higroscópicos e podem ser formados em lentes com métodos avançados de torneamento. As lentes constituídas com germânio, são utilizadas em câmaras com comprimentos de onda longos. Por sua vez, as câmaras com comprimentos de onda curtos, utilizam lentes à base de silicone. As lentes das câmaras de infravermelho possuem um revestimento anti-reflexo e bloqueia a luz visível e outros comprimentos de onda não desejados, de modo a que estes não sejam detetados. Existem dois tipos principais de lentes: lentes de ângulo normal (ângulo de abertura aprox. 24 °), que são utilizadas para distâncias próximas, e lentes de ângulo largo (aprox. 45 °) para distâncias maiores. O design interno do sistema de lentes é também muito importante. Se o sistema for adequado, deve transmitir cerca de 100 % da radiação incidente [34].

Modo de operação

As câmaras de IV podem, também, ser caracterizadas pelo sistema de construção de imagem utilizado no detetor. Frequentemente, são utilizados dois tipos: sistemas de digitalização e *Focal Plane Arrays* (FPA). Os sistemas de FPA são comumente utilizados nos dias de hoje, devido a uma redução significativa no preço da tecnologia nos últimos anos. Estes possuem um desempenho mais rápido e eficiente no sentido de proporcionar maior qualidade de imagem [34, 43].

Parâmetros do sensor

Quando se pretende capturar imagens a partir de uma câmara termográfica, deve-se ter em consideração a gama de valores utilizada nos devidos parâmetros. Sendo estes: resolução térmica, resolução espacial, precisão, repetibilidade, responsividade, portabilidade, foco, gama de temperatura, distância de operação, emissividade, refletância radiante e o meio envolvente [34, 43]. Todos estes parâmetros podem afetar as medições e conduzir a erros. Uma breve descrição dos parâmetros mais relevantes será feita nos próximos parágrafos.

Resolução térmica

A resolução térmica é caracterizada por dois fatores principais: ruído e a amplitude do incremento de digitalização [34, 49]. Uma resolução térmica inapropriada, resulta em erros de medição. Este parâmetro pode ser quantificado através de uma curva que indica a relação

entre a diferença de temperatura necessária e o tamanho específico do objeto, de modo a ser perceptível. Esta curva denomina-se por *Minimum Resolvable Temperature Difference (MRTD)* [34, 43].

Emissividade do objeto

A emissividade é definida como o quociente entre a irradiância emitida pelo corpo a uma dada temperatura e comprimento de onda e a radiância de um corpo negro sob as mesmas condições. Esta encontra-se na gama de valores entre 0 e 1. As câmaras de IV, têm a capacidade de alterar as suas configurações de emissividade, de modo a corresponder à emissividade do objeto observado [34]. A emissividade recomendada para analisar a temperatura de superfície das rolhas de cortiça é de 0.80, tendo em conta que a cortiça possui uma emissividade de 0.70 [46]. Assim, as medições de temperatura dependem da configuração correta de valores de emissividade. A emissividade associada à temperatura ambiente, afetam as leituras de temperatura, que podem ser posteriormente corrigidas através de processamento de imagem. Quando a emissividade é definida como $\epsilon=1$, as configurações da câmara à temperatura ambiente, não afeta a medição de temperatura do objeto observado [34].

Distância da câmara ao objeto

A medição correta da temperatura é influenciada pela distância do objeto a ser mensurado até à lente da câmara. Uma maior distância do objeto resulta numa leitura menor de temperatura, devido à absorção da radiação pelo ar, especialmente a humidade do ar [34].

A distância recomendada para monitorizar variações de temperatura na superfície das rolhas de cortiça, com uma câmara de IV, é cerca de 50 cm.

3. Descrição Técnica e Discussão de Resultados

3.1. Ensaio de termografia

Os ensaios de termografia foram realizados no laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, a uma temperatura ambiente de 22 °C e humidade relativa de 45 %, medido com um registor eletrónico do tipo Testo 175H1. Utilizou-se uma câmara de infravermelhos, marca FLIR, modelo A325 (Figura 3.1). A câmara, cujas características técnicas de medição se apresentam na Tabela 3.1, foi suportada por um tripé regulável e posicionada a cerca de 50 centímetros do objeto a ser filmado.



Figura 3.1 – Câmara de Infravermelhos FLIR A325 (adaptado de [50]).

Para a captação e análise de imagem recorreu-se ao programa ThermaCAM Researcher Pro 2.9 da FLIR Systems, tendo-se selecionado uma frequência de gravação de 3 fotos por segundo.

Tabela 3.1 – Características técnicas de medição Câmara FLIR A325 [51].

Gamas de Temperatura	-20 °C a 120 °C 0 °C a 350 °C Opcional até 1200 °C
Sensibilidade térmica	< 0.07 °C
Precisão (% de medição)	2 %
Gama do espectro infravermelho	7.5–14 µm

3.1.1. Metodologia

A componente do trabalho que envolveu a medição de temperatura por termografia de infravermelhos, dividiu-se em três partes fundamentais. A primeira parte do trabalho (Estudo 1) consistiu na seleção de solventes com maior afinidade à cortiça e à película polimérica que reveste a superfície das rolhas, em discos de cortiça natural. A segunda parte (Estudo 2) incidiu no estudo do fenómeno de evaporação dos solventes selecionados em rolhas geometricamente cortadas na forma tronco cilíndrica, onde se avaliou a evolução da temperatura ao longo do tempo. Por fim, o estudo realizado na terceira parte (Estudo 3) visou o estudo da evaporação dos solventes selecionados em discos de cortiça natural e nos topos das rolhas selecionadas, de modo a complementar o Estudo 2.

A análise efetuada aos resultados registados pela câmara termográfica (termogramas), permitiu avaliar as seguintes variáveis com interesse para o presente trabalho:

- Tempo e temperatura à qual ocorre a evaporação do solvente;
- Temperatura para cada instante;
- Evolução da temperatura ao longo do tempo.

Apesar de outros estudos terem sido realizados no decorrer do presente trabalho, não são apresentados na dissertação da tese, pois a metodologia aplicada não demonstrou ser a mais viável.

3.2. Resultados e Discussão

Estudo 1

De forma a selecionar os solventes com maior afinidade à cortiça e à película polimérica, realizaram-se alguns ensaios com solventes contendo diferentes propriedades. No total foram utilizados oito solventes diferentes, os quais se encontram representados na Tabela 3.2 agrupados por categorias.

Tabela 3.2 – Propriedades dos solventes [52].

		Solventes	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (mmHg, 20 °C)	Densidade (g.cm ⁻³)
POLARES	Próticos	Água	H ₂ O	18.02	100	21.58	1.00
		Propanol	C ₃ H ₈ O	60.09	97.1	37.11	0.803
		Etanol	C ₂ H ₆ O	46.07	78.4	51.84	0.789
	Apróticos	Butanona	C ₄ H ₈ O	72.11	80	70.21	0.805
		Acetato de Etilo	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	77.1	74.40	0.897
APOLARES		Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84.16	81	85.08	0.779
		Tolueno	C ₇ H ₈	92.14	110.6	20.00	0.867
		Heptano	C ₇ H ₁₆	100.21	98	35.25	0.68

Com base na respetiva polaridade, os solventes podem dividir-se em polares e apolares. A polaridade das moléculas do solvente (medida pelo momento dipolar) é um fator determinante da sua polaridade [53].

Os solventes polares são aqueles cujas moléculas constituintes apresentam regiões eletronicamente densas (momentos dipolares e constantes dielétricas elevadas), e que por isso têm facilidade em solvatar quaisquer substâncias de características também polares. Contrariamente, os solventes apolares são caracterizados pela ausência, ou baixa ocorrência, de regiões eletricamente densas nas moléculas constituintes (momentos dipolares e constantes dielétricas baixas) [53].

Os solventes polares podem, ainda, classificar-se como próticos e apróticos. Os polares próticos têm a capacidade de estabilizar os iões através da cedência de um próton, estabelecendo, assim, uma ligação de hidrogénio com elementos eletronegativos (F–H, O–H, N–H). Os polares apróticos possuem átomos de hidrogénio com uma fraca ligação química, pelo que não podem estabelecer pontes de hidrogénio [53].

A escolha do solvente adequado para o fim pretendido, deve ter em consideração algumas características, tais como: o ponto de ebulição; a pressão de vapor; a inflamabilidade; a densidade; a toxicidade e/ou o impacto no meio ambiente. A pressão de vapor do solvente determina a sua velocidade de evaporação. Quanto maior for a sua pressão de vapor, mais volátil será o líquido, menor será a sua temperatura de ebulição e consequentemente, maior será a sua velocidade de evaporação [53].

Como referido no subcapítulo 1.5, o produto de tratamento que reveste a superfície das rolhas, consiste numa mistura constituída por elastómero de silicone (80 %), emulsão de parafina (20 %) e politetrafluoroetileno (1 %), que se apresenta na forma de pasta viscosa branca, tratando-se assim de um fluido não-newtoniano (tixotrópico), com propriedades

lubrificantes hidrofóbicas. O politetrafluoroetileno (PTFE) é um polímero com propriedades lubrificantes e impermeáveis, conhecido comercialmente como *Teflon*.

O principal objetivo deste estudo foi captar por termografia, a evaporação do solvente que ocorre na superfície de um disco de cortiça natural quando mergulhado nos diferentes solventes (Figura 3.2). Para cada solvente utilizou-se um disco de cortiça natural. A metodologia aplicada foi a seguinte:

- 1) Demarcar uma linha a meio do disco de cortiça, de forma a separá-lo em 2 frações;
- 2) Revestir apenas a **fração esquerda**;
- 3) Mergulhar os discos em solvente e colocar por baixo da câmara termográfica;
- 4) Observar a evaporação do solvente na superfície do disco de cortiça por termografia.

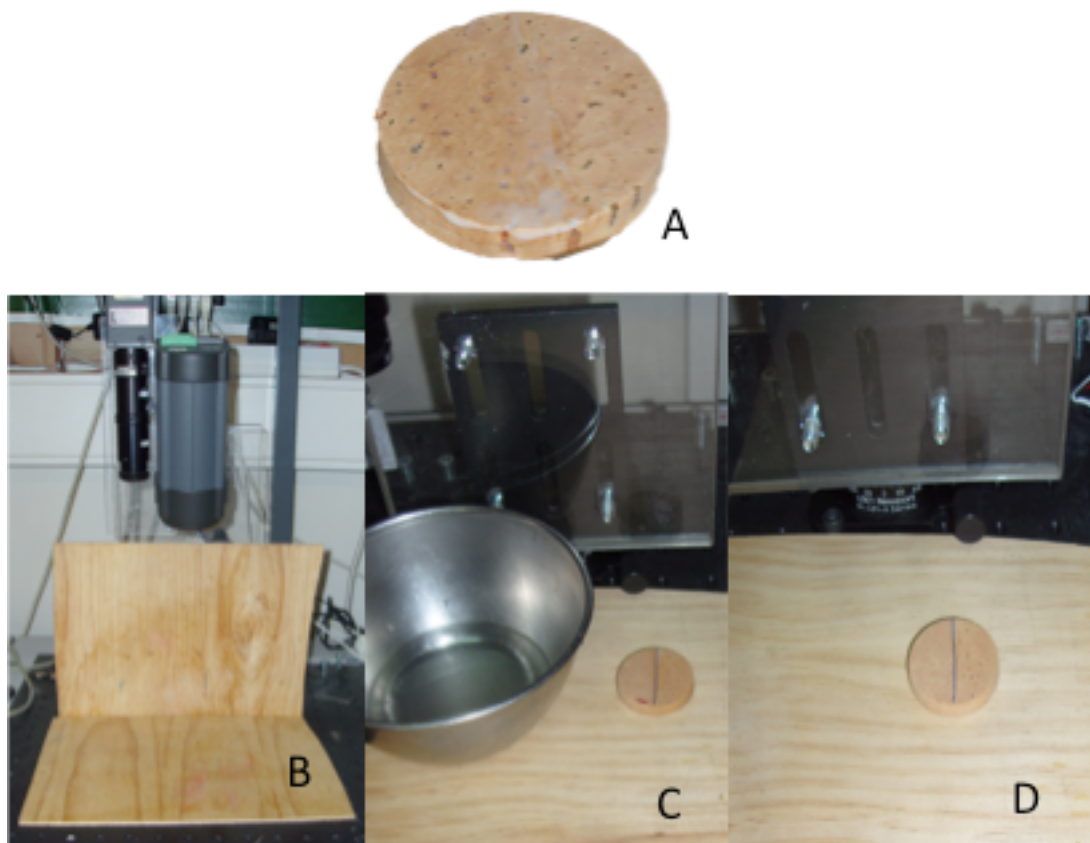


Figura 3.2 – A) Disco de cortiça natural com revestimento na fração esquerda, B) Representação da montagem laboratorial, C) Disco de cortiça natural antes e após (D) ser mergulhado em solvente.

As imagens representadas na Figura 3.3, remetem para o último instante de evolução da temperatura ao longo do tempo, após a aplicação do solvente na superfície do disco de

cortiça, em que do lado esquerdo se apresenta a imagem real, e do lado direito o termograma correspondente.

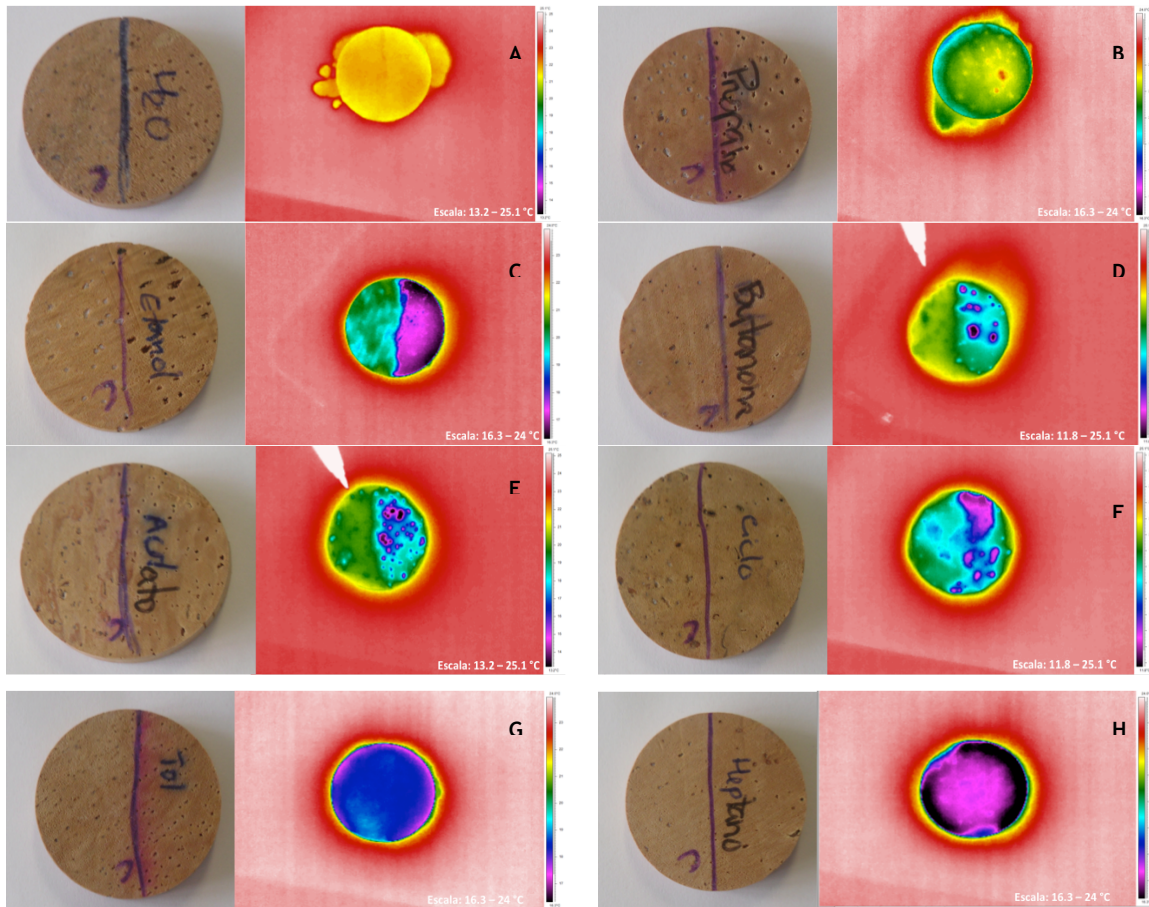


Figura 3.3 – Imagem real e termograma para o ensaio com discos de cortiça natural com os diferentes solventes.

A) Água, B) Propanol, C) Etanol, D) Butanona, E) Acetato de Etilo, F) Ciclohexano, G) Tolueno;
H) Heptano.

Pela análise dos termogramas, verifica-se que a evaporação dos solventes influencia a temperatura superficial. Assim, como dito anteriormente, o ponto de ebulição do solvente determina a sua velocidade de evaporação. Quanto menor for o ponto de ebulição, maior é a velocidade de evaporação. Desta forma, como mencionado na Tabela 3.2, os solventes que apresentam ponto de ebulição mais baixo são o acetato de etilo e o etanol, que por sua vez representaram imagens termográficas mais coerentes, no sentido de se observar claramente a fração não revestida da revestida.

Sendo assim, as principais conclusões do Estudo 1 foram:

- Os solventes que apresentaram maior afinidade com a película polimérica e com a cortiça foram o **acetato de etilo** e o **etanol**;

- O solvente tem uma afinidade com a película polimérica diferente da que tem com a cortiça, ou seja, a evaporação na fração revestida com polímero foi diferente da evaporação da fração não revestida.

Estudo 2

Os ensaios realizados no estudo 2, tiveram como objetivo a compreensão do fenómeno de evaporação dos solventes selecionados no Estudo 1, em rolhas geometricamente cortadas na forma tronco cilíndrica, onde se efetuou uma análise da evolução da temperatura ao longo do tempo.

Selecionaram-se dois tipos diferentes de rolhas neste estudo, tendo em conta as suas diferentes características:

- Rolhas aglomeradas revestidas com uma dispersão aquosa de elastómeros e resinas sintéticas pigmentada;
- Rolhas naturais (classe Flor, maior grau de porosidade).

Nestes ensaios o método de aplicação dos solventes foi efetuado por pulverização (Figura 3.4), de modo a analisar a evolução da temperatura desde o início da pulverização até ao último instante. A metodologia segue a seguinte ordem:

- 1) Cortar as rolhas na forma tronco cilíndrica, de forma a obter amostras de rolhas planas à superfície;
- 2) Revestir com polímero 4 amostras de cada tipo de rolha;
- 3) Colocar 4 amostras de rolhas revestidas (**em cima**) e 4 não revestidas por baixo da câmara termográfica;
- 4) Pulverizar com os respetivos solventes toda a sua área superficial;
- 5) Filmar com a câmara FLIR todo o processo (desde a pulverização até ao último instante).



Figura 3.4 – Pulverizador utilizado nos ensaios.

De modo a apresentar os resultados para o Estudo 2 e 3 de forma explícita, criaram-se conjuntos que reúnem informação sobre o tipo de rolha (R) e o solvente (S) utilizado para cada ensaio. A análise dos resultados segue a seguinte sequência (Tabela 3.3):

Tabela 3.3 – Enumeração dos conjuntos rolha + solvente.

TIPO DE ROLHA (R)	Conjuntos R+S	
Aglomerada revestida (R1)	A	C
Natural (R2)	B	D
SOLVENTES (S)	Acetato de Etilo (S1)	Etanol (S2)

➤ **Conjunto A**

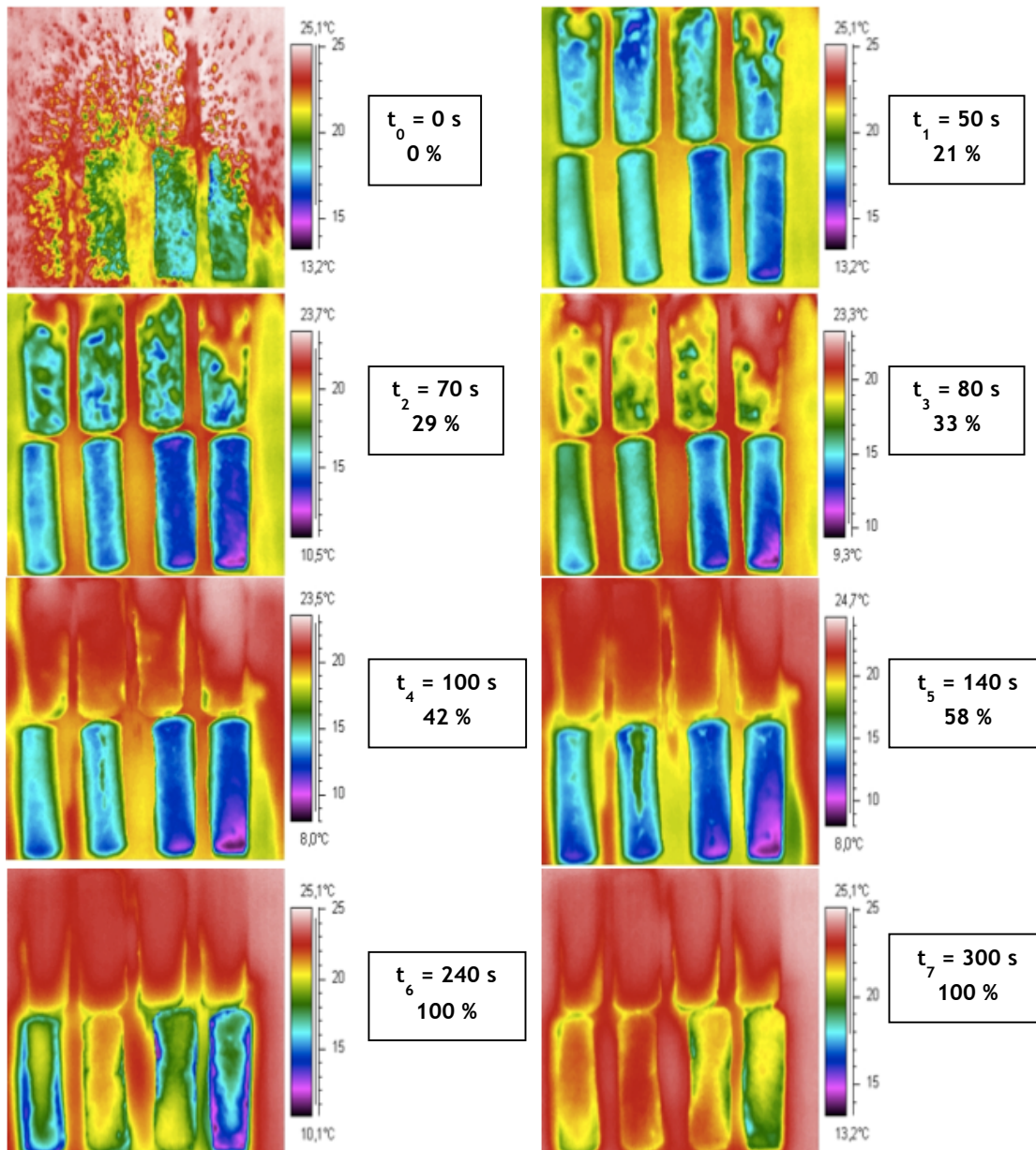


Figura 3.5 – Termogramas referentes ao acetato de etilo em rolhas aglomeradas, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s).

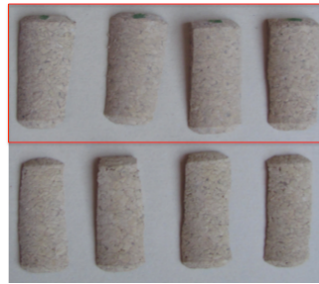


Figura 3.6 – Rolhas aglomeradas utilizadas no ensaio com acetato de etilo, no último instante (300 s).

– Revestidas

➤ **Conjunto B**

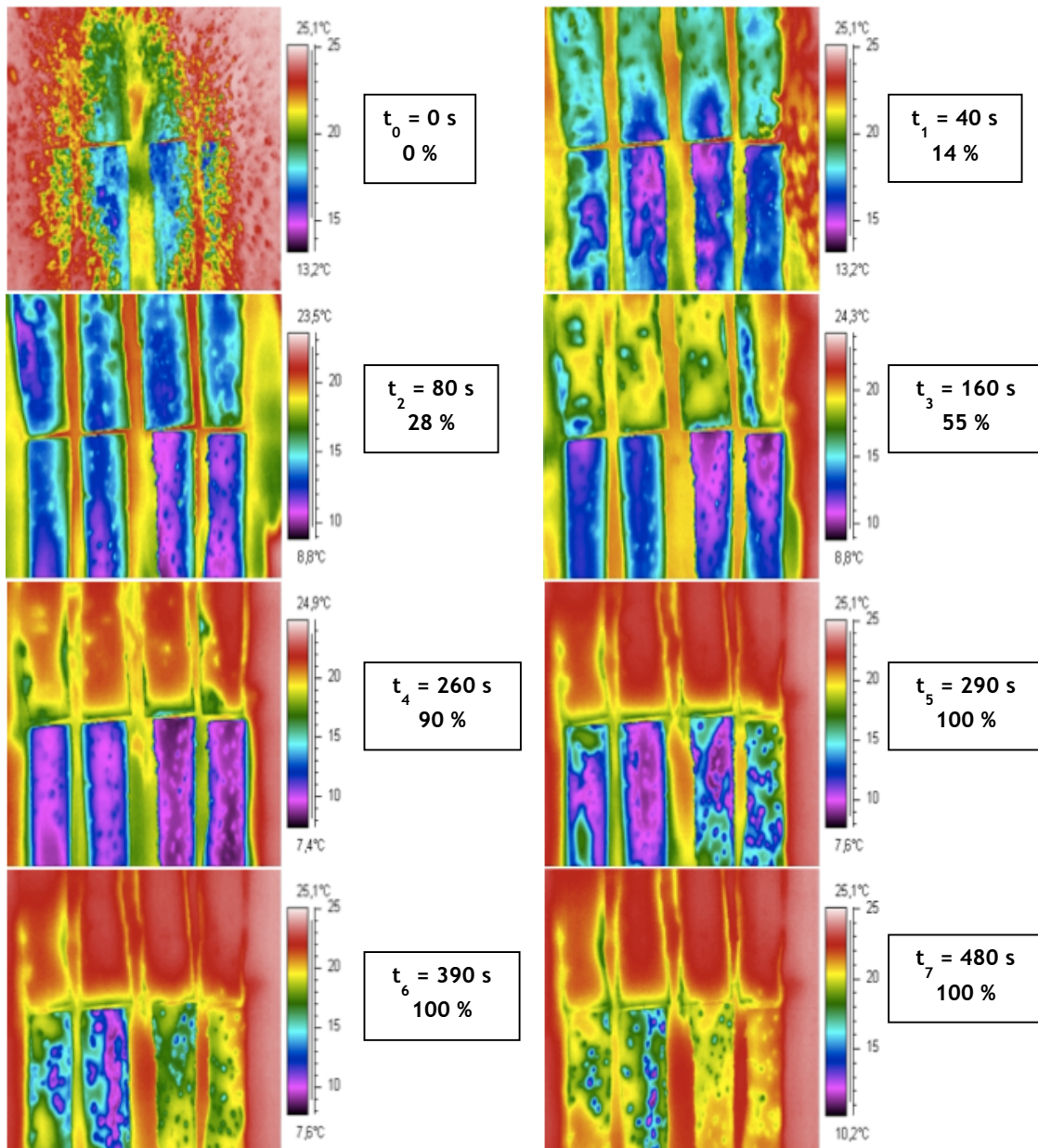


Figura 3.7 – Termogramas referentes ao acetato de etilo em rolhas naturais, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s).



Figura 3.8 – Rolhas naturais utilizadas no ensaio com acetato de etilo, no último instante (480 s).

– Revestidas

Para os ensaios com etanol (conjunto C e D), não foi possível captar toda a evolução da temperatura.

➤ Conjunto C

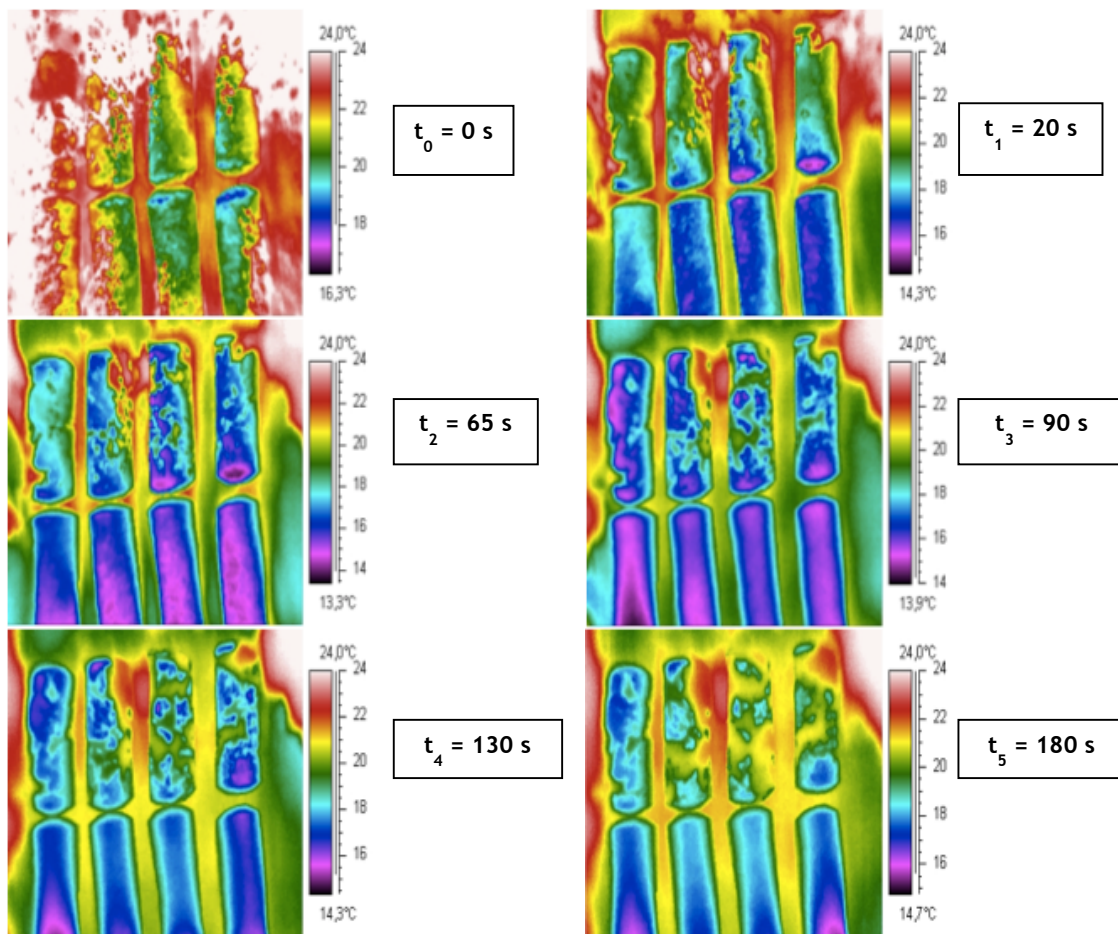


Figura 3.9 – Termogramas referentes ao etanol em rolhas aglomeradas, com indicação do tempo (s).



Figura 3.10 – Rolhas aglomeradas utilizadas no ensaio com etanol, no último instante (180 s).

– Revestidas

➤ **Conjunto D**

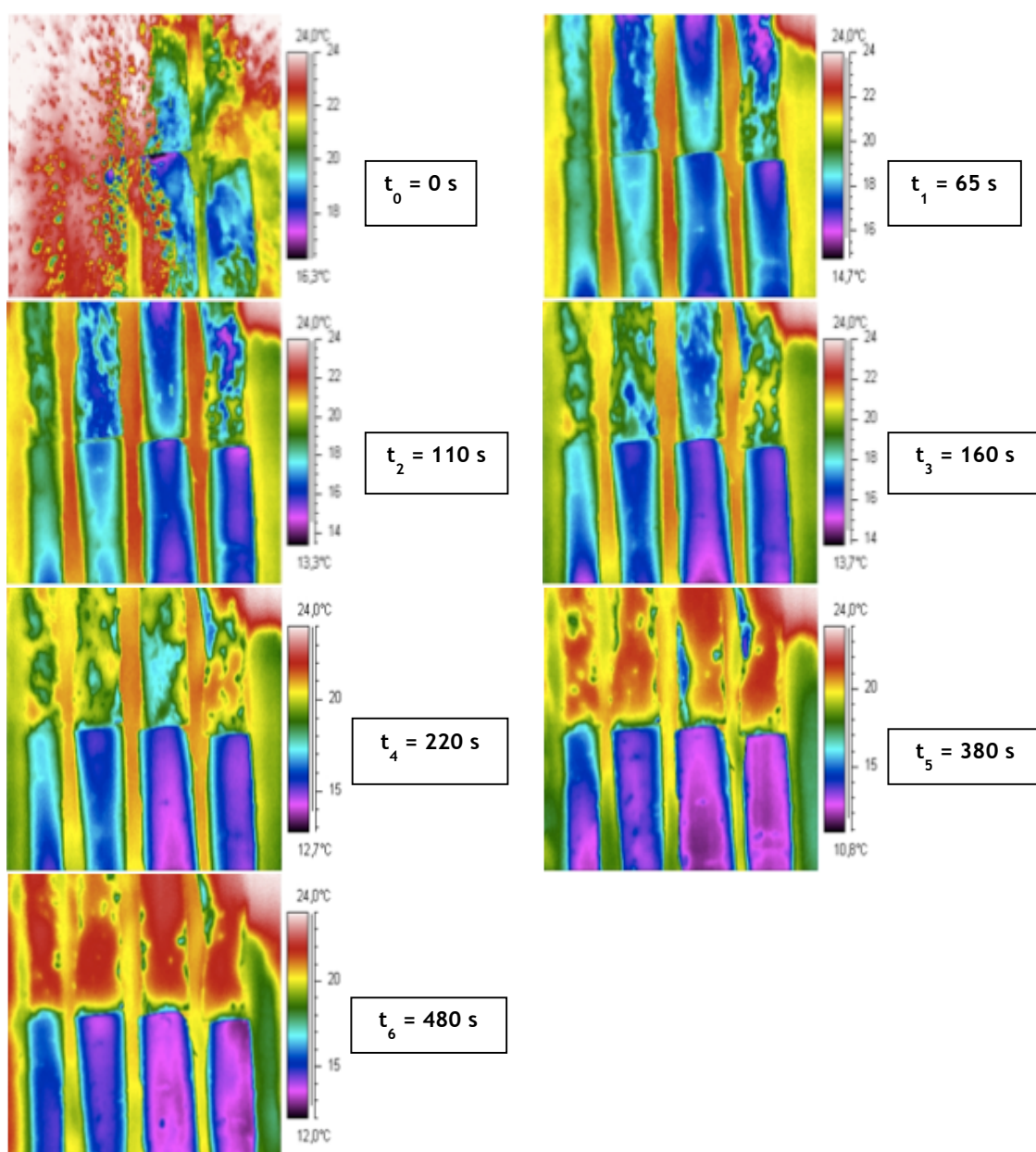


Figura 3.11 – Termogramas referentes ao etanol em rolhas naturais, com indicação do tempo (s).



Figura 3.12 – Rolhas naturais utilizadas no ensaio com etanol, no último instante (480 s).

– Revestidas

De modo a facilitar a leitura dos termogramas para os diferentes conjuntos, apresenta-se uma compilação de todos os resultados relativamente ao Estudo 2 (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Compilação de resultados para o Estudo 2.

Tempo reação (s) Conjuntos	$t_0 = 0$	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	Escala (T °C)
A									13.2 – 25.1
B									13.2 – 25.1
C									16.3 – 24
D									16.3 – 24

Como se pode verificar pela análise da Tabela 3.4, os tempos de evaporação do solvente para cada conjunto não são coincidentes, à exceção de t_0 que corresponde ao instante da pulverização.

História da temperatura

O objetivo deste estudo consistiu em entender o fenómeno de evaporação de forma avaliar a evolução da temperatura ao longo do tempo. Para tal, calculou-se a temperatura média para as amostras de rolhas revestidas e não revestidas, em que a temperatura ambiente registou os 22 °C (temperatura de referência para o tempo $t_0=0$ segundos). Os resultados para os diferentes conjuntos encontram-se na Figura 3.13.

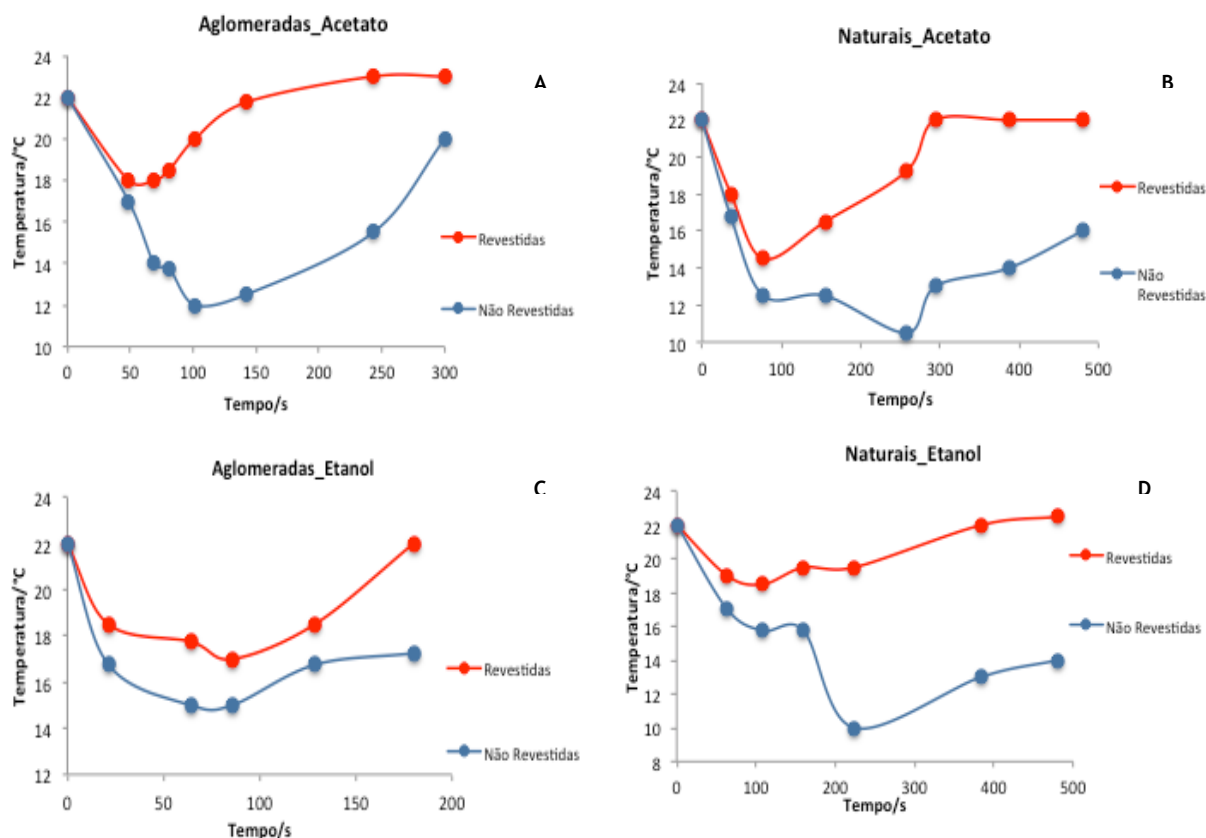


Figura 3.13 – Temperatura em função do tempo. A) amostras de rolhas aglomeradas com acetato de etilo; B) amostras de rolhas naturais com acetato de etilo; C) amostras de rolhas aglomeradas com etanol; D) amostras de rolhas naturais com etanol.

A evolução da temperatura em função do tempo foi obtida por análise dos termogramas das amostras de rolhas revestidas e não revestidas.

A evaporação dos solventes origina um arrefecimento da superfície tanto maior quanto a quantidade de solvente evaporado. Devido à maior afinidade dos solventes com a cortiça e à sua morfologia, as amostras não revestidas arrefeceram a uma temperatura inferior às amostras revestidas. Esta diferença de temperatura é perceptível na Figura 3.12.

Conforme se constata, pela observação da Figura 3.12, foi possível atingir mais rapidamente o equilíbrio térmico (240 segundos e 23 °C) para as amostras do conjunto **A** revestidas, e mais lentamente para as amostras do conjunto **B** revestidas (290 segundos e 22 °C).

Relativamente às amostras do conjunto **A** revestidas com polímero, verificou-se que o solvente evaporou totalmente aos 70 segundos a uma temperatura de 18 °C. A partir deste instante, a curva tende para um equilíbrio térmico, observado pela subida de temperatura. Para as amostras não revestidas do mesmo conjunto, a evaporação total do solvente ocorreu aos 100 segundos a 12 °C, e da mesma forma que o caso anterior, a partir deste instante apresentaram uma notória subida de temperatura até se atingirem o equilíbrio térmico. Assim,

concluiu-se que as amostras não revestidas retêm mais solvente que as revestidas, devido a que as primeiras não possuem película polimérica.

Para as amostras revestidas do **conjunto B**, o solvente evaporou totalmente aos 80 segundos a 14.5 °C. Já nas não revestidas, o instante em que a evaporação se deu na totalidade, foi aos 260 segundos a 10.5 °C. Da mesma forma que o conjunto de amostras anterior, concluiu-se que as amostras não revestidas retêm mais solvente que as revestidas.

Comparando agora as amostras dos **conjuntos A e B**, concluiu-se que a evaporação do solvente nas amostras do **conjunto B** é mais lenta, pois estas amostras referem-se a rolhas naturais que por sua vez retêm mais solvente, devido ao seu maior grau de porosidade, originando um arrefecimento a uma temperatura inferior.

Nos ensaios com etanol, não foi possível obter a evolução completa da temperatura em função do tempo de modo a observar-se o equilíbrio térmico. No entanto, analisando as curvas das amostras revestidas e não revestidas, verificou-se que é possível atingir o equilíbrio térmico para um tempo superior, comparativamente às amostras com acetato de etilo.

No que toca à evaporação do solvente das amostras do **conjunto C**, verificou-se aos 90 segundos para ambas as amostras, sendo que as revestidas arrefeceram até aos 17 °C, e as não revestidas até aos 15 °C. Fazendo a mesma análise para o **conjunto D**, a evaporação para as amostras revestidas deu-se aos 110 segundos a 18.5 °C, enquanto que o solvente nas amostras não revestidas evaporou totalmente aos 220 segundos e 10 °C. Da mesma forma que os conjuntos A e B, verificou-se que a evaporação do solvente nas amostras do **conjunto D** é mais lenta, devido ao maior grau de porosidade das rolhas naturais.

Para finalizar, cabe salientar que a pressão de vapor depende de dois fatores, sendo a natureza do líquido e a sua temperatura. Relativamente à natureza do líquido, deve-se ter em conta a sua volatilidade e o tipo de interação intermolecular presente nas moléculas. Portanto, a pressão de vapor de um líquido será tanto maior quanto maior a sua volatilidade e menor a sua intensidade das forças intermoleculares. Quanto à temperatura, o aumento da mesma provoca um aumento na pressão de vapor da substância, ou seja, há um aumento da energia cinética média das partículas do líquido, havendo assim um maior número de partículas com energia cinética suficiente para passar da fase líquida à fase gasosa. Então, sabendo que as moléculas presentes no acetato de etilo possuem forças intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, enquanto que as moléculas presentes no etanol possuem ligações de hidrogénio, o etanol requer mais energia térmica para promover a evaporação. Desta forma concluiu-se que o acetato de etilo evapora mais rapidamente que o etanol, apresentando assim um melhor comportamento ao longo do tempo, para o caso de estudo.

Estudo 3

O principal objetivo deste estudo visou a compreensão da evaporação dos solventes selecionados anteriormente, em discos de cortiça natural e nos topos das rolhas selecionadas, para que desta forma seja possível efetuar uma comparação com o Estudo 2.

A metodologia segue a ordem:

- 1) Revestir os 2 tipos de rolha selecionados com polímero;
- 2) Demarcar uma linha a meio dos discos de cortiça e revestir a **fração esquerda**;
- 3) Colocar uma rolha revestida (**lado esquerdo**) e uma não revestida (**lado direito**), juntamente com o disco de cortiça (**fração esquerda revestida**) por baixo da câmara termográfica;
- 4) Pulverizar a superfície dos topos e do disco com os respectivos solventes;
- 5) Filmar com a câmara termográfica todo o processo (desde a pulverização até ao fim da reação).

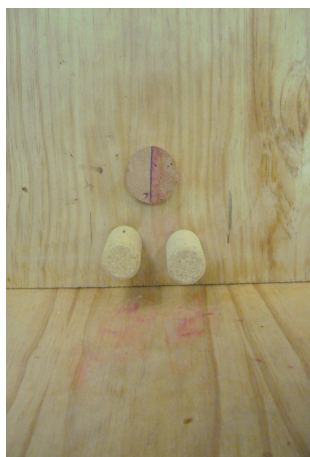


Figura 3.14 – Imagem exemplificativa dos ensaios realizados no Estudo 3.

Os resultados são apresentados com a mesma sequência de conjuntos realizados no Estudo 2.

➤ **Conjunto A**

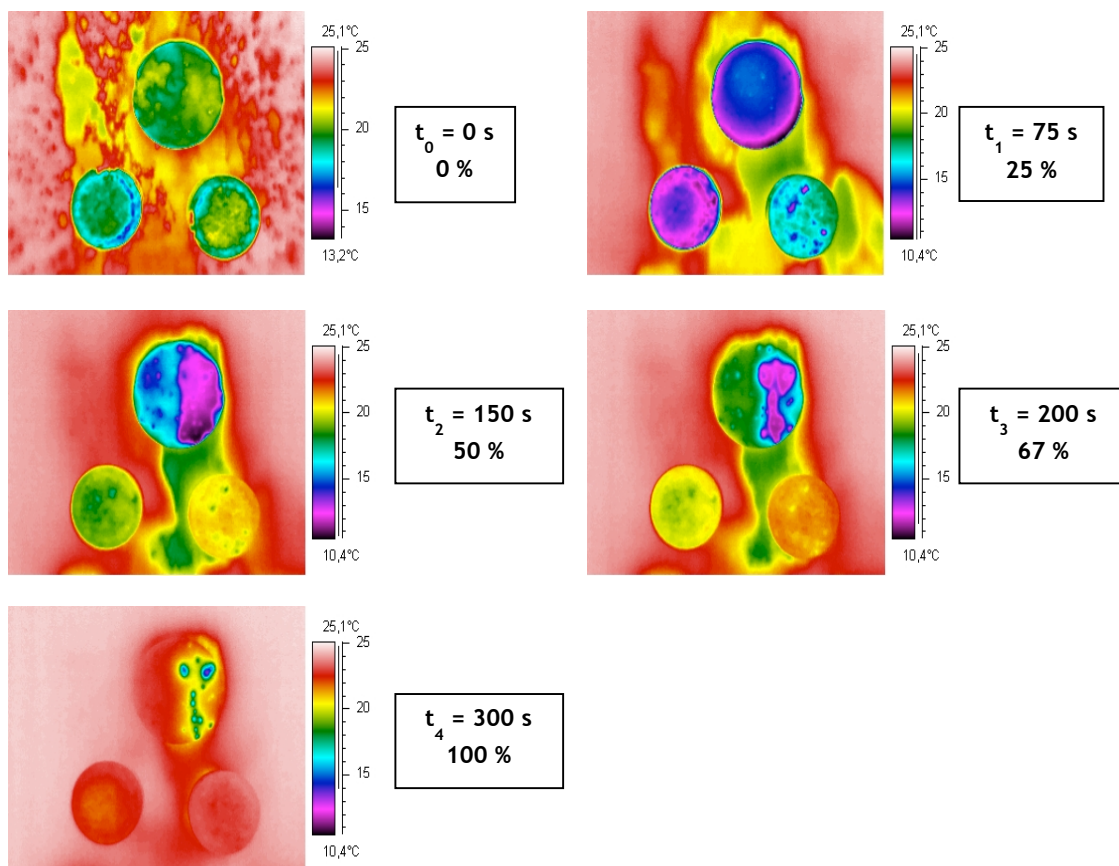


Figura 3.15 – Termogramas referentes ao acetato de etilo nos topos das rolhas aglomeradas + disco de cortiça, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s).

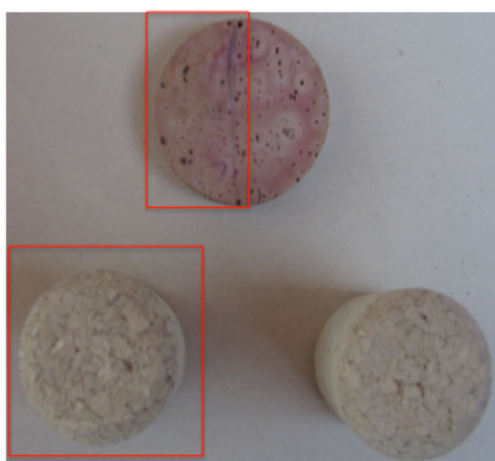



Figura 3.16 – Rolhas aglomeradas + disco de cortiça natural para o ensaio com acetato de etilo, no último instante (300 s).

 – Revestidas

➤ **Conjunto B**

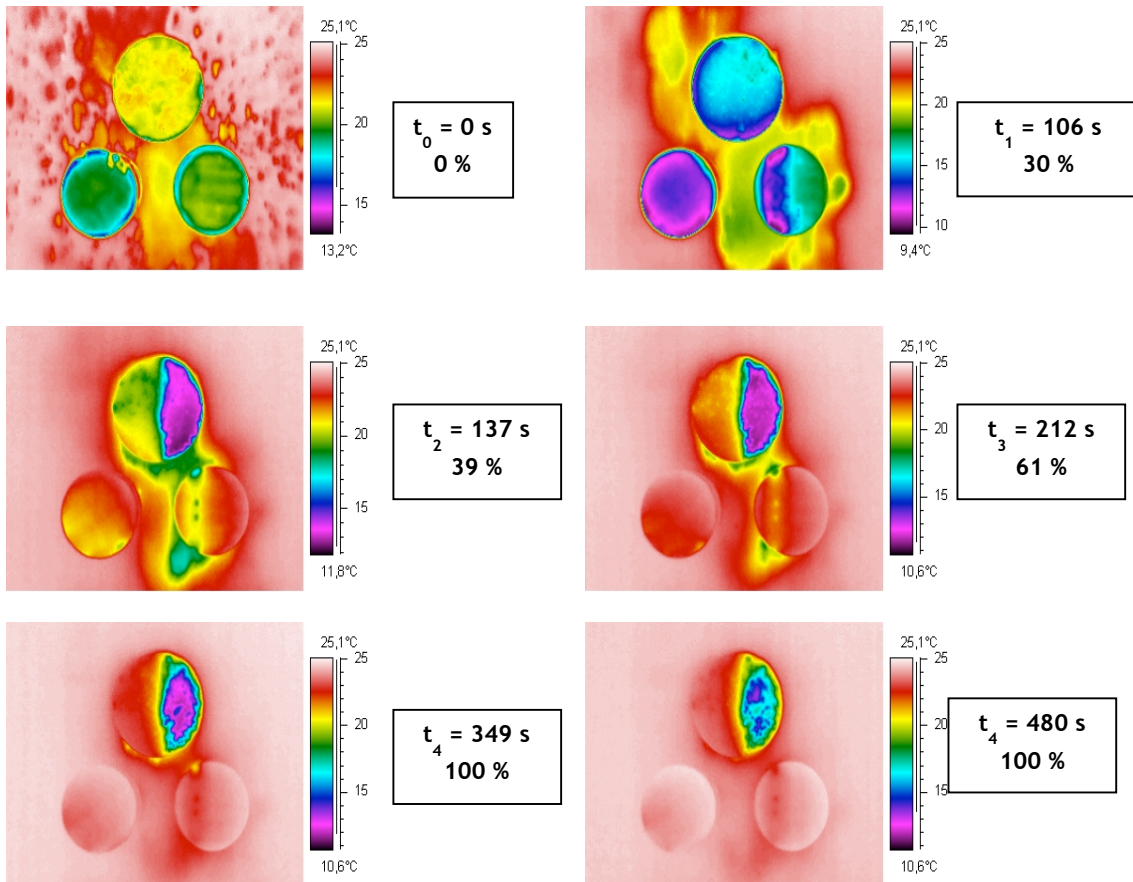


Figura 3.17 – Termogramas referentes ao acetato de etilo nos topos das rolhas naturais + disco de cortiça, com indicação da evolução da temperatura (%) e do tempo (s).

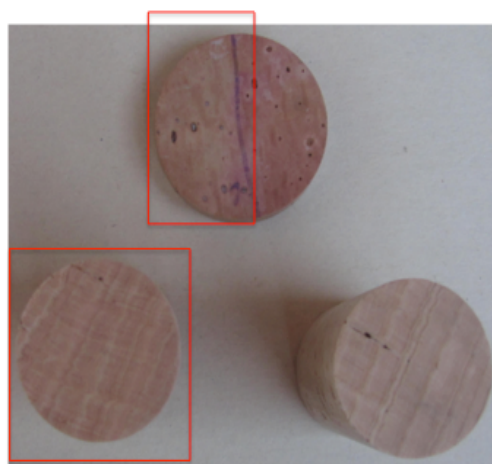


Figura 3.18 – Rolhas naturais + disco de cortiça natural para o ensaio com acetato de etilo, no último instante (480 s).

– Revestidas

Para os ensaios com etanol (conjunto C e D), não foi possível captar toda a evolução da temperatura.

➤ **Conjunto C**

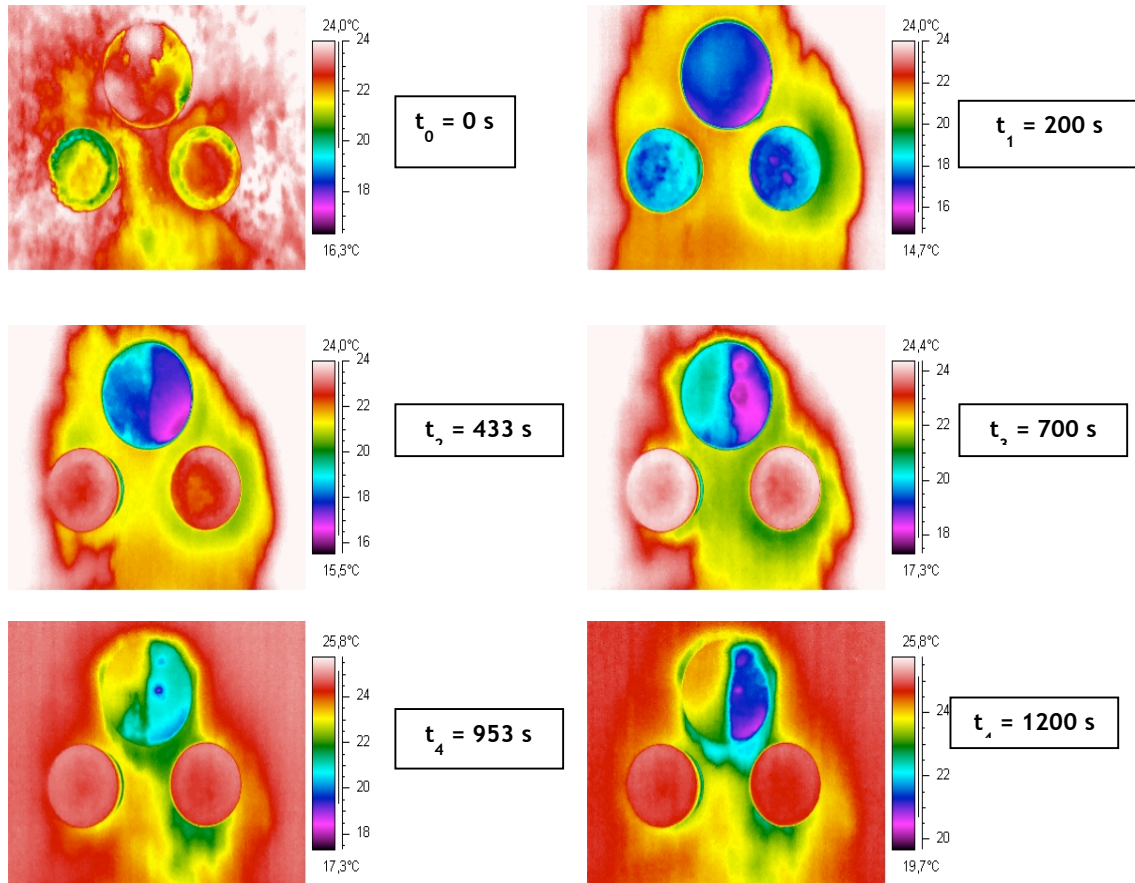


Figura 3.19 – Termogramas referentes ao etanol nos topos das rolhas aglomeradas + disco de cortiça, com indicação da evolução da temperatura (°C) e do tempo (s).



Figura 3.20 – Rolhas aglomeradas + disco de cortiça natural para o ensaio com etanol, no último instante (1200 s).

 – Revestidas

➤ **Conjunto D**

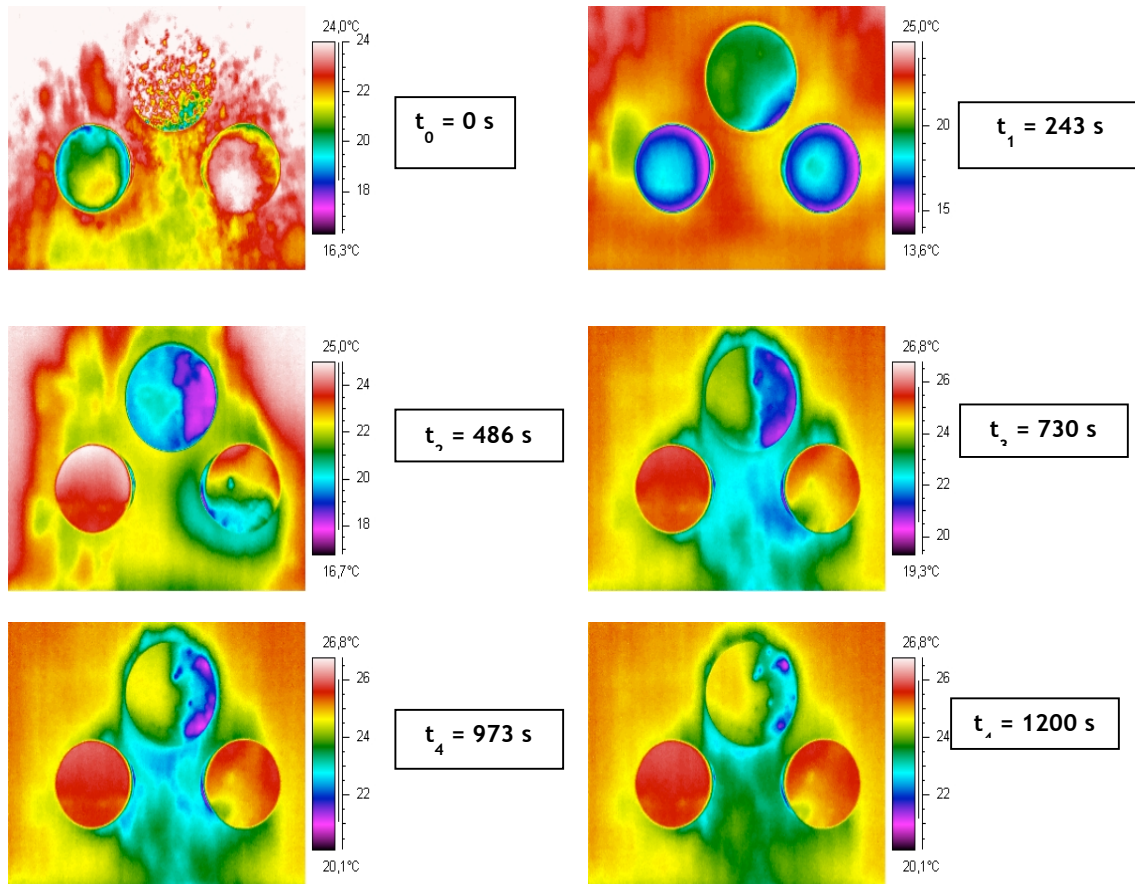


Figura 3.21 – Termogramas referentes ao etanol nos topos das rolhas naturais + disco de cortiça, com indicação da evolução da temperatura (°C) e do tempo (s).

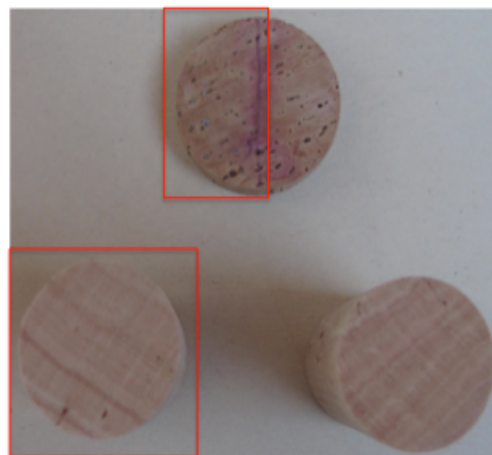
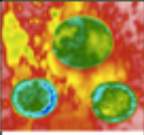
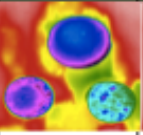
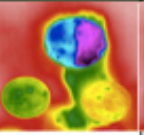
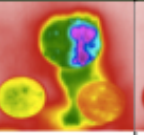
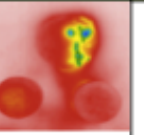
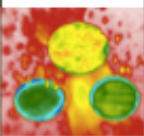
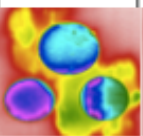
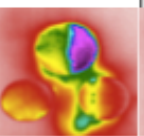
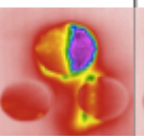
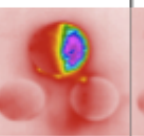
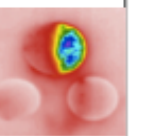
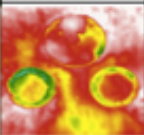
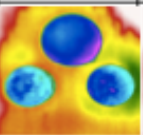
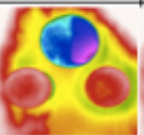
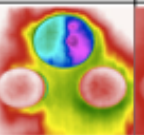
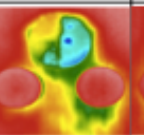
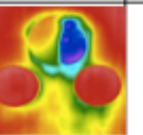
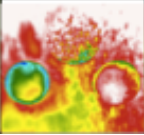
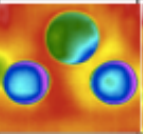
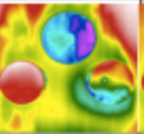
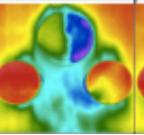
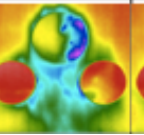
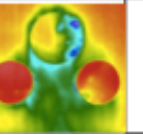


Figura 3.22 – Rolhas naturais + disco de cortiça natural para o ensaio com etanol, no último instante (1200 s).

– Revestidas

De modo a facilitar a leitura dos termogramas para os diferentes conjuntos, apresenta-se uma compilação de todos os resultados relativamente ao Estudo 3 (Tabela 3.4).

Tabela 3.5 – Compilação de resultados para o Estudo 3.

Tempo reação (s) Conjuntos	$t_0 = 0$	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	Escala (T °C)
A							13.2 – 25.1
B							13.2 – 25.1
C							16.3 – 24
D							16.3 – 24

Como se pode verificar pela análise da Tabela 3.5, os tempos para cada conjunto não são coincidentes, à exceção de t_0 (0 segundos) que corresponde ao instante em que ocorre a pulverização do solvente.

Conforme se constata na Tabela 3.5, o comportamento observado no topo das rolhas não é similar ao dos discos em nenhum instante, ou seja, a evaporação do solvente na rolha que se encontra do lado esquerdo de cada termograma (revestida) deveria corresponder, em algum instante, à evaporação do solvente da fração esquerda do disco (revestida). O mesmo acontece com a rolha do lado direito que, por não conter película polimérica, deveria, em qualquer instante, corresponder à evaporação do solvente da fração direita do disco (não revestida).

A incoerência apresentada nos resultados do Estudo 3 deve-se ao facto de as rolhas de cortiça sofrerem processos químicos de lavagem e revestimento enquanto que o disco de cortiça é natural não sofrendo os processos químicos referidos.

4. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo a utilização da termografia de infravermelhos como método de deteção de defeitos do revestimento polimérico em rolhas de cortiça. A divisão do trabalho foi feita em três partes: a primeira (Estudo 1) consistiu na seleção de solventes com maior afinidade à película polimérica em discos de cortiça natural; a segunda (Estudo 2) incidiu no estudo do fenómeno de evaporação dos solventes seleccionados em rolhas cortadas na forma tronco cilíndrica, onde se avaliou a evolução da temperatura ao longo do tempo; a terceira parte (Estudo 3) visou o estudo da evaporação dos solventes seleccionados em discos de cortiça natural e nos topos das rolhas seleccionadas, de modo a complementar o Estudo 2.

Os ensaios efetuados no Estudo 1, remetem para as seguintes conclusões:

- Os solventes que apresentam maior afinidade com a película polimérica e com a cortiça são o acetato de etilo e o etanol;
- O solvente tem uma afinidade com a película polimérica diferente da que tem com a cortiça, ou seja, a evaporação na fração revestida com polímero é diferente da evaporação da fração não revestida.

Relativamente ao Estudo 2, concluiu-se que:

- A evaporação dos solventes origina um arrefecimento da superfície tanto maior quanto a quantidade de solvente evaporado. Devido à maior afinidade dos solventes com a cortiça e à sua morfologia, as amostras não revestidas arrefeceram a uma temperatura inferior às amostras revestidas;
- A evaporação é influenciada pela interação intermolecular presente nas moléculas dos solventes, que por sua vez apresentam maior intensidade no etanol, requerendo mais energia térmica para promover a evaporação. Por conseguinte, o acetato de etilo apresentou melhor comportamento ao longo do tempo, visto que este evaporou mais rapidamente.

Por fim, no Estudo 3 concluiu-se que a incoerência apresentada nos termogramas deve-se ao facto de as rolhas de cortiça sofrerem processos químicos de lavação e revestimento enquanto que o disco de cortiça é natural, ou seja, não sofre os processos químicos referidos.

As metodologias aplicadas nos estudos efetuados no presente trabalho, não foram as mais adequadas para identificar defeitos relativamente ao revestimento polimérico aplicado na superfície das rolhas de cortiça. No entanto, a termografia de infravermelhos mostrou-se um método promissor neste sentido.

4.1. Limitações e Trabalho Futuro

Não foi possível, pelo tempo estipulado inicialmente, a realização de ensaios em número suficiente que permitisse uma análise adequada. Sugere-se como trabalho futuro, dar continuidade ao presente trabalho, podendo-se aplicar as seguintes metodologias:

- Perfurar (por exemplo com uma agulha) a diferentes diâmetros e profundidades o revestimento polimérico presente na superfície das rolhas, de modo a obter defeitos “sintéticos” para que sejam perceptíveis por termografia de infravermelhos;
- A aplicação do solvente deve seguir uma metodologia que garanta a homogeneidade em toda a área superficial das rolhas;
- Utilizar uma câmara termográfica que detete comprimentos de onda mais baixos (2–5 μm), para que desta forma seja mais fácil analisar os defeitos do revestimento polimérico. Tendo em conta que a câmara termográfica utilizada no presente trabalho deteta comprimentos de onda longos (7.5–14 μm), acabou por detetar também os poros presentes nas rolhas de cortiça, originando resultados pouco coerentes relativamente aos defeitos do revestimento polimérico.

Referências

- [1] Amorim & Irmãos, Manual de Acolhimento. 2012;
- [2] Amorim & Irmãos, Manual da Organização - Sistema de Gestão Integrado. 2012;
- [3] http://www.amorim.com/cor_noticias_detail.php?aID=1210 (acedido em Abril de 2013);
- [4] Gil L., A cortiça como material de construção - Manual Técnico. APCOR 2007;
- [5] Manuel Alves de Oliveira, Leonel de Oliveira, “A Cortiça”, ed. Grupo Amorim. 1991;
- [6] Fortes, M. A., *A cortiça*. Colóquio Ciências N. 4, Jan/Abr, 35-60. 1989;
- [7] Baker, J. W., Gaunt, J., *J. Chem. Soc.*, 19. 1949;
- [8] Pereira, H.; ROSA, M. E.; FORTES, M. A. The cellular structure of cork from *Quercus suber* L. *Iawa Bulletin*. 1987;
- [9] Silva, M. E., Cortiça—as suas características e propriedades. *Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro*. 2010;
- [10] Brugnatelli D, *Elementi di chimica. Tomo II*. 1787;
- [11] Chevreul M, *Mémoire sur le moyen d’analyser plusieurs matières végétales et le liege en particulier. Ann. Chim.*, 1815;
- [12]. Zetsche F. and Rosenthal G., *Studies on the cork I. Helv. Chim. Acta*. 1927;
- [13] Pereira, H., *Chemical composition and variability of cork from Quercus suber L*. Wood Science and Technology. 1988;
- [14] Bernardis, M.A., Lewis, N. G., *The macromolecular aromatic domain in suberized tissue: A changing paradigm*. Phytochemistry. 1998;
- [15] Lopes, M., Neto, C. P., Evtuguin, D., Silvestre, A. J. D., Gil, A., Cordeiro, N., Gandini, A., *Products of the permanganate oxidation of cork, desuberized cork, suberin and lignin from Quercus suber L*. *Holzforschung*. 1998;
- [16] Lopes, M.H., Gil, Ana M., Silvestre, Armando J. D., Neto, Carlos P., *Composition of Suberin Extracted upon Gradual Alkaline Methanolysis of Quercus suber L*. *Cork. Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000;

- [17] Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., *Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition*. International Journal of Biological Macromolecules. 1998;
- [18]. Conde, E., Cadahia, E., Garcia-Vallejo, M. C., de Simon, B. F., *Polyphenolic composition of Quercus suber cork from different Spanish provenances*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1998;
- [19] Conde, E., Cadahia, E., GarciaVallejo, M. C., deSimon, B. F., Adrados, J. R. G., *Low molecular weight polyphenols in cork of Quercus suber*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1997;
- [20] Conde, E., Cadahia, E., Garcia-Vallejo, M. C., Gonzalez-Adrados, J. R., *Chemical characterization of reproduction cork from Spanish Quercus suber*. Journal of Wood Chemistry and Technology. 1998;
- [21] Conde, E., Garcia-Vallejo, M. C., Cadahia, E., *Variability of suberin composition of reproduction cork from Quercus suber throughout industrial processing*. Holzforschung. 1999;
- [22] Gil, L., *Cortiça: produção tecnologia e aplicação*. INETI. Lisboa, 1998;
- [23] Fortes, M.A., Rosa, M. E., Pereira, H., *A Cortiça*. IST Press: Lisboa, Portugal. 2004;
- [24] APCOR, *Cortiça: Os factos*. Cork Information Bureau. 2004;
- [25] CELIEGE, *Código Internacional das Práticas Rolheiras versão 6.3*. 2011;
- [26] Amorim & Irmãos, *Dossier dos Métodos de Ensaio - Departamento de Qualidade*. Dossier Grupo Amorim: Santa Maria de Lamas. 2004;
- [27] Gervais, J.-P., Labadie, D., Riboulet, J.-M. , *Le Bouchon: Choix et contrôle*. Vigne et Vin Publications Internationales. Bourdeaux (France), 2002 ;
- [28] Riboulet, J.-M., Alegoët, C., *Practical Aspects of Wine Corkage*. France: Bourgogne Publications. 1986 ;
- [29] Amorim & Irmãos, *Dossier do histórico dos produtos de tratamento de superfície utilizados na Unidade Industrial Amorim Distribuição*. 2011;

- [30] Chatonnet, P., Labadie, D., *Control of the stoppers conformity: objectives and parameters for professionals*. Revue Française d'œnologie. 2003 ;
- [31] Giunchi, A., Versari, A., Parpinello, G.P., Galassi, S., *Analysis of mechanical properties of cork stoppers and synthetic closures used for wine bottling*. Journal of Food Engineering. 2008;
- [32] Ortega-Fernández, C., González-Adrados, J. R., García-Vallejo, M. C., Calvo-Haro, R., Cáceres-Esteban, M. J., *Characterization of Surface Treatments of Cork Stoppers by FTIR-ATR*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2006;
- [33] Gonzalez-Adrados, J., Garcia-Vallejo, M., Caceres-Esteban, M., Garcia de Ceca, J., Gonzalez-Hernandez, F., Calvo-Haro, R., *Control by ATR-FTIR of surface treatment of cork stoppers and its effect on their mechanical performance*. Wood Science and Technology. 2011;
- [34] Vardasca, Ricardo - *The Effect of Work Related Mechanical Stress on the Peripheral Temperature of the Hand*. Wales, United Kingdom: University of Glamorgan/Prifysgol Morgannwg, 2010. Tese de Doutorado;
- [35] Infrared Thermography: Errors and Uncertainties Waldemar Minkina and Sebastian Dudzik, 2009;
- [36] Matos, Luís Ferreira - *Mensurabilidade dos efeitos da prática de qigong por termografia de infravermelhos e medição da diferença de potencial eléctrico*. Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar, Universidade do Porto, 2011. Dissertação de Mestrado;
- [37] Brioschi M. L., Macedo J. F., Macedo R. A. C. Termografia cutânea: novos conceitos. J Vasc Br. 2003;
- [38] Arora N., Martins D., Ruggerio D., Tousimis E., Swistel, A. J., Osborne, M.P., Simmons, R. M. Effectiveness of a noninvasive digital infrared thermal imaging system in the detection of breast cancer. The American Journal of Surgery. 2008;
- [39] Bass M., Handbook of optics. Volume II. Design, fabrication and testing. Sources and detectors. Radiometry and photometry. McGraw-Hill, 3rd Edition. Chapter 33-35. 2010;
- [40] <http://infothread.org/Science/Physics/Electromagnetic%20Spectrum.jpg> (acedido a 15 Junho de 2013);

- [41] Rohsenow W. M., Hartnett J. P., Cho, Y. I., Handbook of Heat Transfer, McGraw- Hill, 3rd Edition. 1998;
- [42] Cleveland C., Encyclopedia of Energy, Volumes 1 - 6, Elsevier. 2004;
- [43] Thomas, R. A. (1999) Thermography Monitoring Handbook. Coxmoor Publishing Company, Kingham (UK), Machine & Systems Condition Monitoring Series;
- [44] <http://alfven.princeton.edu/projects/ThermalRad.htm> (acedido a 15 Junho de 2013);
- [45] http://en.wikipedia.org/wiki/Wien's_displacement_law (acedido a 15 Junho de 2013);
- [46] AUER, Daniel - Guia de bolso Testo para termografia. 2009;
- [47] ThermaCAMTM Researcher 2.9, Help contents, Theory of thermography;
- [48] Nellis G., Klein S., Heat Transfer, Cambridge University Press. 2009;
- [49] Plassmann, P., Ring, E. F. J., Jones, C. D. (2006) Quality assurance of thermal imaging systems in medicine, Thermology International;
- [50] <http://www.flira325.com/> (acedido a 28 Junho de 2013);
- [51] <http://www.flir.com/cs/emea/en/view/?id=41966> (acedido a 28 Junho de 2013);
- [52] <http://www.dipaquimica.com.br/site/PRODUTOS/Propriedades-dos-solventes> (acedido a 3 Abril de 2013);
- [53] Solomons, T.W., Fryhle, Craig - *Química Orgânica*, Volume 1, 7^a edição, 2000;
- [54] Rodrigues, Sara - *Estudo de um novo tratamento para a superfície das rolhas de cortiça*. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2013. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.