



Apoio nas Atividades Laboratoriais de Controlo da Qualidade da Unidade Industrial de Sousa

Mariana Moreira Rocha

Mestrado em Química

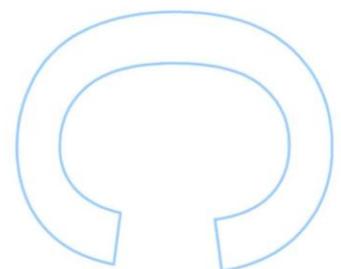
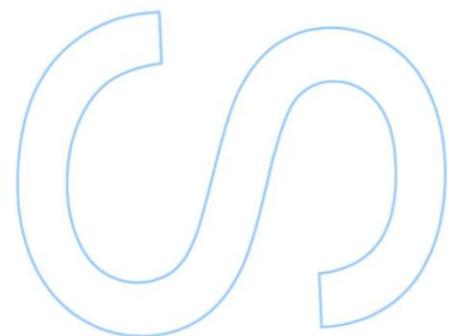
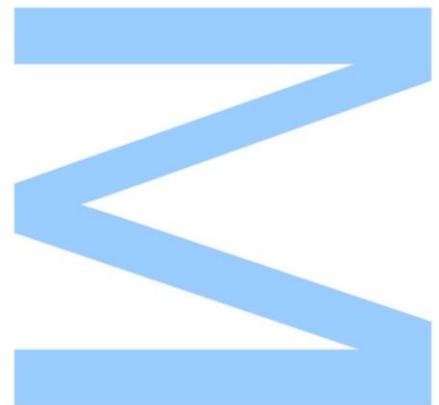
Departamento Química e Bioquímica, Faculdade de
Ciências, Universidade do Porto
2015

Orientador (Faculdade)

Alexandre Magalhães, Professor Auxiliar,
Faculdade de Ciências, Universidade do Porto

Orientador (Empresa)

Juliana Marques, Engenheira Química, Unidade
Industrial de Sousa, Amorim & Irmãos

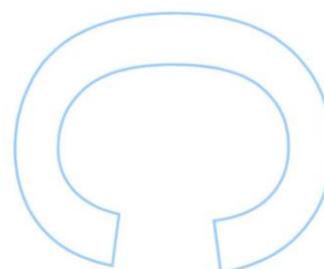
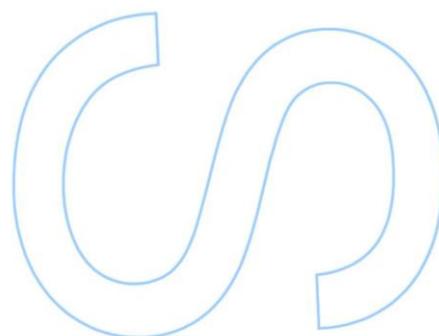
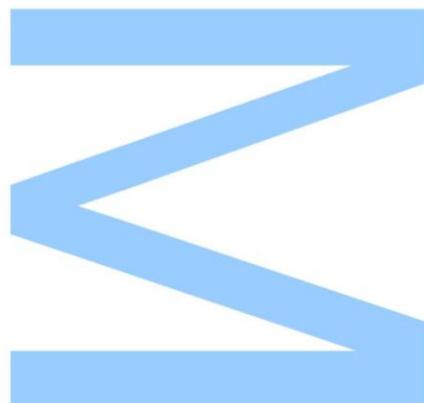




AMORIM

Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Estando muito perto de concluir mais uma etapa do meu percurso académico, seria injusto não expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que permitiram que o presente trabalho fosse concretizado com sucesso. Em particular gostaria de agradecer:

A toda a minha família, em especial aos meus pais e avós que, cada um da sua forma e ao seu jeito me deram educação, ajuda e a confiança necessária nos momentos mais difíceis.

À direção do grupo Amorim, em particular à Unidade Industrial de Sousa e à minha orientadora, Engenheira Juliana Marques e a toda a sua equipa, por terem tornado possível este estágio. Deixo uma palavra muito especial à Engenheira Juliana, de reconhecimento e amizade, salientando os seus ensinamentos, simpatia, ajuda e companheirismo, bem como por todo o seu apoio e disponibilidade constantes. Deixo um obrigado especial às minhas colegas do laboratório, Madalena Vieira, Marla Martins, Nancy Alves e Virgínia Moreira que me fizeram sempre sentir parte integrante da equipa.

A todos os trabalhadores do grupo Amorim, dos diversos departamentos, com os quais tive o prazer de conviver, agradeço o carinho e amizade com que me acolheram ao longo deste tempo, estando sempre disponíveis para todas as minhas solicitações.

Agradeço também ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Magalhães a orientação, a disponibilidade e a compreensão ao longo de todo este tempo.

Ao Rui e ao Vítor pelo apoio, ajuda, força, carinho e por estarem sempre comigo mesmo nas horas mais difíceis.

A todos os meus amigos que de alguma forma contribuíram nesta etapa, muito obrigado.

Dedicatória

Ao meu avô, que é o meu herói e o meu exemplo de vida.

Resumo

Este trabalho foi realizado de Outubro de 2014 a Junho de 2015 na empresa Amorim & Irmãos – Unidade Industrial de Sousa no âmbito da unidade curricular *Estágio em Contexto Empresarial* do Mestrado em Química da Universidade do Porto.

A Unidade Industrial de Sousa (DS) é responsável por fabricar rolhas técnicas, mais especificamente rolhas *Neutrocork*. As rolhas *Neutrocork* são produzidas de forma industrial por um processo denominado de moldação através da aglutinação de granulado de cortiça RN (calibre de 1-2 mm) com resina de poliuretano e óleo parafínico. O laboratório é responsável por avaliar os parâmetros físico-mecânicos e químicos das matérias-primas utilizadas e das rolhas produzidas.

A minha tese encontra-se organizada em cinco capítulos. No primeiro capítulo é realizada uma introdução geral onde se foca a empresa Amorim & Irmãos e a sua matéria-prima, a cortiça. A problemática da contaminação do vinho pelo 2,4,6-tricloroanisol, mais conhecido como TCA, é também abordada. O TCA é um composto orgânico volátil, do grupo dos haloanisóis, que se encontra presente na cortiça e é responsável pela contaminação dos vinhos com aromas desagradáveis normalmente designados por “gosto a rolha”. [1]

De seguida é apresentado todo o processo industrial inerente à Unidade Industrial de Sousa e no terceiro capítulo são apresentados todos os ensaios de controlo de qualidade realizados, a nível laboratorial, os quais acompanhei diariamente no decurso do meu estágio.

Por fim são apresentados os dois estudos realizados, um deles no sistema ROSA (*Rate of Optimal Steam Application*), que consiste num sistema de tratamento térmico com injeção de vapor de água, responsável por uma redução de TCA da ordem dos 80 a 90%. [2] Paralelamente à redução de TCA, este processo industrial não pode alterar drasticamente as condições físico-mecânicas do granulado RN. Para isso foi desenvolvido um estudo onde se correlaciona as diversas variáveis do processo, desde a entrada das matérias-primas até à obtenção das rolhas, com o objetivo de melhorar a performance do produto.

Para além disso foi acompanhado um novo projeto em curso na Unidade Industrial, nomeadamente, testes num equipamento protótipo FBT (*Fluidized Bed Technology*) instalado com o objetivo de eliminar os níveis de TCA do granulado RCT para produção de rolhas de champanhe.

Palavras-chave:

Rolha de cortiça microaglomerada, Sistema ROSA, FBT, 2,4,6-tricloroanisol;

Abstract

This work has been accomplished in the Amorim & Irmãos – Unidade Industrial de Sousa Company, between October 2014 and June 2015, within the course *Q5000-Internship in Business Context* of the Master's Degree in Chemistry at the University of Porto.

The Industrial Unit Sousa (DS) is the responsible for making technical corks, more specifically the Neutrocork stoppers. The Neutrocork stoppers are industrially produced by a molding process through the agglutination of RN cork granules (1-2 mm caliber) with polyurethane resin and paraffin oil. The laboratory is responsible for evaluating the physical, mechanical and chemical parameters of the raw materials used and produced as stoppers.

My thesis is organized into five chapters. The first chapter being a general introduction which focuses on the Amorim Company and its raw material. The cork natural material and as potential contaminant of wine by 2,4,6- trichloroanisole, commonly known as TCA, is also addressed. The TCA is a volatile organic compound, belonging to the haloanisoles group, which is present in cork and is responsible for the wine contamination with an unpleasant aroma commonly referred to as "cork taint". [1]

I then summarize the entire industrial process at the Industrial Unit Sousa and, in the third chapter, all the quality control tests carried out in laboratory are presented, which were followed by me every day during my internship.

Finally, the thesis shows the details of the two studies conducted. One of them is the ROSA system (Rate of Optimal Steam Application), which consists in a thermal treatment system with steam injection, responsible for the reduction of TCA in a range of 80 to 90 %. [2] In addition to the reduction of TCA, this industrial process should not drastically alter the physical and mechanical conditions of the granulated RN. For this, a study was developed which correlates the various process variables, from the input of raw materials to the stoppers, with the main goal of improving the product's performance.

The other study consisted in the follow-through of a new project under implementation at Industrial Unit, namely a prototype of a FBT equipment (Fluidized Bed Technology), in order to eliminate the levels of TCA in granulated RCT for the production of champagne corks.

Keywords:

Micro-agglomerated cork stopper, System ROSA, FBT, 2,4,6-trichloroanisole.

Índice

Agradecimentos	ii
Dedicatória	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Índice	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Gráficos	x
Lista de Abreviaturas	xi
1. Introdução geral.....	2
1.1 A empresa - Amorim & Irmãos, S.G.P.S.....	2
1.2 A Cortiça	3
1.2.1 Estrutura da cortiça.....	4
1.2.2 Constituição química da cortiça	5
1.2.3 Propriedades da cortiça.....	6
1.2.4 Rolhas de Cortiça	7
1.2.5 O problema do “gosto a rolha”	9
2. Processo de Fabrico da Unidade Industrial de Sousa.....	12
3. Apoio nas atividades laboratoriais.....	20
3.1 Análise de TCA	20
3.1.1 Preparação Amostras	21
3.1.1.1 Aparas de cortiça	21
3.1.1.2 Granulados	21
3.1.1.3 Rolhas de cortiça	22
3.2 Análise Sensorial.....	22
3.3 Análise da Humidade das Aparas.....	23
3.4 Análise Granulados	24
3.4.1 Massa Volúmica e Humidade	24
3.4.2 Granulometria.....	25
3.5 Análise rolhas de cortiça.....	26
3.5.1 Medcork.....	26
3.5.2 Absorção	27
3.5.3 Vedação/Permeabilidade.....	27
3.5.3.1 Vedação ao Gás	27
3.5.3.2 Vedação ao Líquido	28

3.5.4	Recuperação Dimensional.....	30
3.5.5	Torção	31
3.5.6	Força de compressão/relaxação.....	31
3.5.7	Teor de oxidantes.....	32
4.	Estudos desenvolvidos ao longo do estágio	35
4.1	Estudo desenvolvido no sistema ROSA	35
4.1.1	Resultados experimentais.....	37
4.2	Estudo desenvolvido no protótipo do FBT	43
4.2.1	Resultados experimentais.....	43
5.	Conclusão.....	48
	Referências Bibliográficas.....	51

Lista de Figuras

Figura 1 – Unidade Industrial de Sousa	2
Figura 2 – Exemplificação de um descortiçamento realizado pela Corticeira Amorim [7]	3
Figura 3 – Distribuição mundial de cortiça por país [8].....	4
Figura 4 - Microfotografia de cortiça natural obtida por microscopia eletrónica de varrimento: a) Corte radial;	4
Figura 5 - Mecanismo de formação do 2,4,6-TCA, que exemplifica a principal via de formação dos cloroanisóis[1]	10
Figura 6 – Setor da Trituração	12
Figura 7 – Tipos de apara: A - Refugo; B – Broca; C – Barrigas; D- Especial	12
Figura 8 – Principais granulados de cortiça produzidos: Granulado RCT (A) e Granulado RN (B)	13
Figura 9 – Sistema ROSA.....	14
Figura 10 – Zona de secagem do granulado RN após passar pelo sistema ROSA (secador)	14
Figura 11 – Zona de estabilização do granulado RN após passar pelo secador	15
Figura 12 e 13 – Processo de produção das rolhas técnicas através da moldação.....	15
Figura 14 – Rolhas Neutrocork	16
Figura 15– Setor dos acabamentos mecânicos	16
Figura 16 – Setor de lavação das rolhas de cortiça.....	17
Figura 17 – Tipos de coloração das rolhas após passarem pela lavação: (A) – Clean 2000; (B) – Cerveja;.....	17
Figura 18 – Setor da escolha de rolhas através de lentes ópticas.....	18
Figura 19 – Setor de embalagem das rolhas de cortiça	18
Figura 20 – Preparação amostras para quantificação de TCA nas aparas de cortiça .	21
Figura 21 – Preparação amostras para quantificação de TCA nos granulados de cortiça.....	21
Figura 22 – Preparação amostras para quantificação de TCA nas rolhas de cortiça...	22
Figura 23 – Roda de aromas utilizada na análise sensorial	23
Figura 24 – Determinação da humidade da apara	23
Figura 25 – Medição da massa volúmica e da humidade: (A) – tremonha cónica de fundo amovível; (B) – Cubo de acrílico; (C) – raseira; (D) – Eletródo de godé	24
Figura 26 – Analisador automático de humidade do granulado.....	25
Figura 27 – Agitador de peneiros utilizado para realização do ensaio de granulometria.	26

Figura 28– Ensaio de medição das dimensões, massa, massa volúmica e humidade das rolhas no Medcork.....	26
Figura 29 – Ensaio da determinação da percentagem de absorção das rolhas	27
Figura 30 – Ensaio da vedação ao gás.....	28
Figura 31 – Ensaio de vedação ao líquido	29
Figura 32 – Ensaio de determinação da taxa de recuperação das rolhas de cortiça ...	30
Figura 33 – Torsímetro utilizado na torção	31
Figura 34 – Ensaio da compressão/relaxação	32
Figura 35 - Ensaio da determinação do teor de peróxidos	32
Figura 36 – Representação esquemática do sistema ROSA [18].....	36

Lista de Gráficos

Gráfico 1 – Comparação entre os níveis de TCA do granulado antes e depois de passar pelo sistema ROSA	38
Gráfico 2 – Pressão do vapor vs Temperatura do vapor	38
Gráfico 3 - Comparação da temperatura do vapor com os níveis de TCA depois do ROSA	39
Gráfico 4 – Comparação dos níveis de caudal do vapor com os níveis de TCA depois do ROSA	39
Gráfico 5 - Comparação do caudal do granulado com os níveis de TCA depois do ROSA	40
Gráfico 6 – Comparação entre a massa volúmica da rolha com a MVc do granulado depois do ROSA	40
Gráfico 7 – MVc antes do ROSA e depois do ROSA	41
Gráfico 8 – Comparação da distribuição dos grânulos de cortiça antes e depois de passarem pelo sistema ROSA	42
Gráfico 9 – Comparação entre o caudal do vapor e a diferença entre a MVc antes depois do ROSA	42
Gráfico 10 – Diferença obtida entre a humidade do granulado RCT antes e depois de passar pelo FBT	44
Gráfico 11 – Diferença obtida na massa volúmica do granulado antes e depois de passar pelo FBT	44
Gráfico 12 – Resultados obtidos no TCA antes e depois do granulado passar pelo FBT	45
Gráfico 13 – Comparação da distribuição dos grânulos de cortiça antes e depois passarem pelo sistema FBT	45

Lista de Abreviaturas

DS	Unidade Industrial de Sousa
TCA	2,4,6-tricloroanisol
2,3,4,6-TeCA	2,3,4,6-tetracloroanisol
PCA	Pentacloroanisol
2,4,6-TBA	2,4,6-tribromoanisol
TCP	2,4,6-triclorofenol
CPOMT	Clorofenol O-metiltransferase
RCT	Granulado de cortiça de maior granulometria, com grânulos de diâmetro a variar entre os três e os sete milímetros
RN	Granulado de granulometria fina, com grânulos de diâmetro entre um e dois milímetros
SPME	Micro extração em fase sólida
PDMS	Polidimetilsiloxano
MS	Espectrometria de massa
SIM	<i>Selected-ion monitoring</i>
ECD	Captura eletrónica
MVc	Massa Volúmica Corrigida
MV	Massa Volúmica
H	Humidade
rpm	Rotações por minuto
ROSA	<i>Rate of Optimal Steam Application</i>
FBT	<i>Fluidized Bed technology</i>

Capítulo 1

Introdução Geral

1. Introdução geral

1.1 A empresa - Amorim & Irmãos, S.G.P.S.

A atividade da Corticeira Amorim iniciou-se em 1870 com a fundação de uma fábrica de produção manual de rolhas de cortiça, de António Alves de Amorim, no Cais de Vila Nova de Gaia.[3]

Em 1930, guiados por um forte espírito empreendedor, a Amorim & Irmãos, Lda., já exportava para vários países da Europa, Ásia e América, contando, para isso, com cerca de 150 operários nas suas instalações.[3]

Em 1953, a terceira geração Amorim assumiu o comando da Amorim & Irmãos, tendo como missão principal revolucionar a indústria corticeira portuguesa, despoletando a empresa para a liderança nacional e mundial do setor.[3]

Em 2001, António Rios de Amorim sucedeu a Américo de Amorim na liderança do Grupo Amorim. [3]

Atualmente, a Amorim & Irmãos, S.G.P.S. contém nove unidades industriais em Portugal e dezassete unidades industriais espalhadas pelo mundo. Nas unidades industriais portuguesas trabalham cerca de mil colaboradores, que geraram um volume de negócios a rondar os duzentos e sessenta milhões de euros no ano de 2014.

O meu estágio foi realizado numa das Unidades Industriais responsável por produzir rolhas técnicas de cortiça, mais concretamente rolhas microaglomeradas – a Unidade Industrial de Sousa (DS).

A DS foi adquirida pela Amorim e irmãos, S.A. em 1989, porém já existia como fábrica de produção de rolhas (antiga “Manuel Pereira de Sousa”) desde 1951.

Atualmente a DS situa-se em Santa Maria de Lamas e conta com a colaboração de cerca de sessenta funcionários.



Figura 1 – Unidade Industrial de Sousa

1.2 A Cortiça

A cortiça é extraída da casca do sobreiro – *Quercus Suber L.* [4] É uma matéria-prima totalmente natural, com propriedades únicas que lhe conferem um carácter inigualável. Quando o sobreiro atinge vinte e cinco anos e o tronco alcança um perímetro de aproximadamente setenta centímetros ocorre o primeiro descortiçamento, denominado de desbóia. [5] Aqui é obtida a cortiça virgem, de estrutura muito irregular e com uma dureza que se torna difícil de trabalhar. Este tipo de cortiça não é utilizada na produção de rolhas uma vez que não apresenta a qualidade necessária para este fim. Nove anos depois, no segundo descortiçamento, obtém-se a cortiça secundeira com uma estrutura regular, menos dura, mas ainda imprópria para o fabrico de rolhas. É só no terceiro descortiçamento e nos seguintes, que se obtém a cortiça amadia ou de reprodução. Este tipo de cortiça apresenta uma estrutura regular, com costa e barrigas lisas, ideal para a produção de rolhas de qualidade. [5]

A partir desta fase, o sobreiro encontra-se numa fase mais ativa do crescimento, fornecendo de nove em nove anos, cortiça com boa qualidade durante cerca de século e meio, produzindo, em média, quinze a dezasseis descortiçamentos durante toda a sua vida. [6]



Figura 2 – Exemplificação de um descortiçamento realizado pela Corticeira Amorim [7]

As maiores áreas de floresta encontram-se em Portugal e em países do Mediterrâneo Ocidental: Espanha, Itália, França, Marrocos, Tunísia e Argélia. [5]

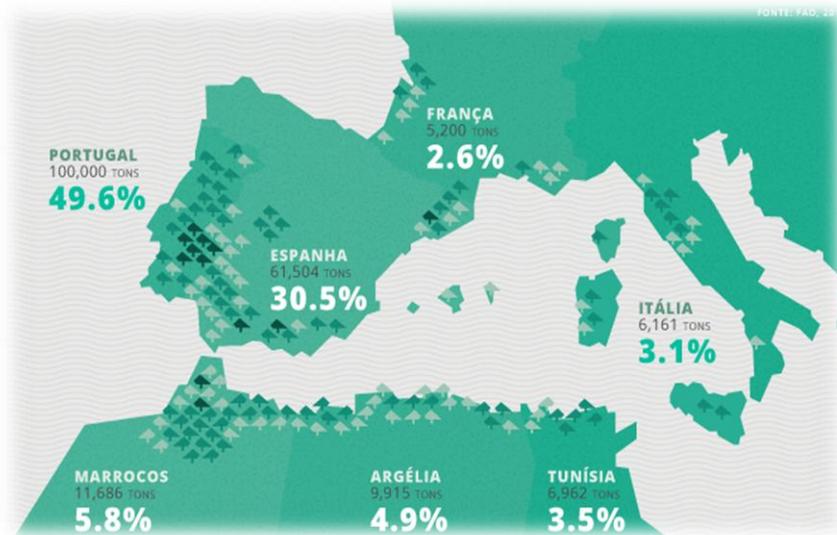


Figura 3 – Distribuição mundial de cortiça por país [8]

1.2.1 Estrutura da cortiça

A cortiça é um material natural formado por células fechadas contendo no seu interior um gás semelhante ao ar que representa oitenta a noventa por cento do volume de uma rolha de cortiça. A parte sólida, quinze por cento em volume, constitui a parede das células sendo essencialmente formada por polímeros como a suberina, a lenhina e a celulose. [9]

A cortiça revela uma estrutura alveolar, análoga à de um favo de mel, sem espaços vazios entre as células contíguas.

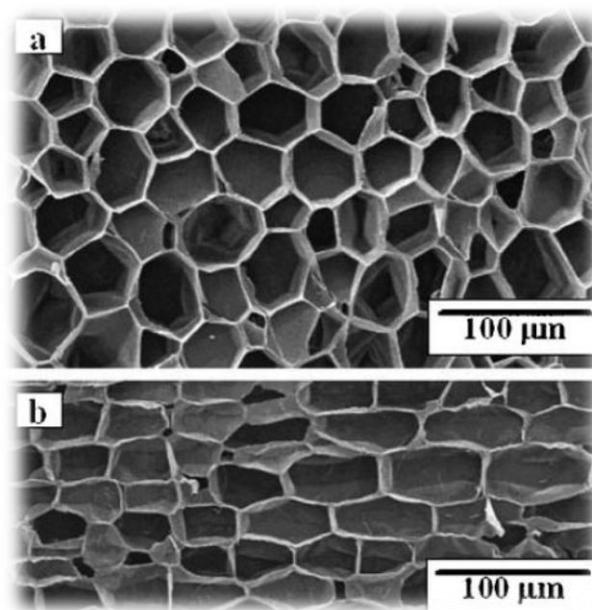


Figura 4 - Microfotografia de cortiça natural obtida por microscopia eletrónica de varrimento: a) Corte radial; b) Corte tangencial. [10]

1.2.2 Constituição química da cortiça

A constituição química das paredes celulares da cortiça pode ser dividida em dois tipos de componentes: estruturais e não-estruturais.

Os componentes estruturais são macromoléculas, de natureza polimérica, insolúveis, que estão presentes nas paredes celulares da cortiça e que conferem a estas a sua forma e grande parte das suas propriedades físicas e químicas. A remoção de um componente estrutural da parede celular só é possível através de ataques químicos ou mecânicos com intensidade suficiente para promover a sua despolimerização parcial e solubilização, alterando profundamente as características e propriedades das células. Os componentes estruturais são a suberina, a lenhina e os polissacarídeos. A suberina é o principal componente das paredes celulares da cortiça. Apresenta um carácter lipídico e é constituída por ácidos gordos, álcoois gordos e glicerol. É responsável pela baixa permeabilidade e pelas propriedades mecânicas da cortiça. [9] A lenhina é um polímero de carácter aromático constituída por monómeros do tipo fenilpropano e é o segundo componente estrutural mais importante nas paredes celulares da cortiça, uma vez que possui funções de suporte para os outros componentes estruturais na parede celular. [9]

Os polissacarídeos estruturais são constituídos por celulose e hemiceluloses, polímeros em que as unidades monoméricas são monossacarídeos, pentoses e hexoses. [9]

Os componentes não-estruturais são os extrativos e os inorgânicos. Os extrativos são compostos de baixa massa molecular, solúveis e podem ser retirados das células por solubilização com solventes de polaridade adequada, sem afetar de modo sensível as suas propriedades mecânicas. Estes são classificados habitualmente em dois grupos de compostos: as ceras e os compostos fenólicos. [9]

Os componentes inorgânicos são englobados no que geralmente se designa como cinzas, ou seja, o resíduo da combustão completa do material. De entre os elementos inorgânicos da cortiça o cálcio é o mais importante. [9]

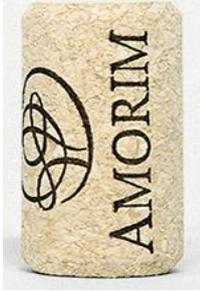
1.2.3 Propriedades da cortiça

As propriedades da cortiça estão intimamente relacionadas com a sua estrutura e constituição química, e podem ser sucintamente resumidas da seguinte forma:

- Leveza – a cortiça é constituída por uma estrutura compacta com quase trinta e seis milhões de células por centímetro cúbico, preenchidas por azoto e oxigénio. O volume celular que fica vazio na cortiça é quase 90%, de onde deriva a sua capacidade de flutuar, podendo ser utilizada no fabrico de boias para redes de pesca.[11] A sua densidade é baixa rondando os 120 a 280 kg/m³; [9]
- Impermeabilidade – Devido à suberina e às ceras presentes nas paredes das células da cortiça, esta é praticamente impermeável a líquidos e a gases. O facto das células da cortiça conterem gás no seu interior também ajuda na impermeabilidade da cortiça, uma vez que este faz contrapressão; [9]
- Elasticidade e compressibilidade – A cortiça pode ser comprimida até cerca de metade da sua largura sem perder qualquer flexibilidade e recupera a sua forma e volume assim que deixa de ser pressionada. [9] Esta propriedade, conhecida como o “retorno elástico”, caracteriza uma boa rolha e manifesta a sua habilidade de vedação precisa.[11] Estas características permitem que as rolhas se adaptem a diferentes gargalos da garrafa, incluindo os de forma irregular; [9]
- Isolante – A cortiça tem uma baixa condutividade térmica, sonora e vibrátil. Isto acontece porque os elementos gasosos que a cortiça contém estão fechados em pequenos compartimentos impermeáveis e isolados uns dos outros por um material resistente à humidade. [9] A suberina confere à cortiça propriedades impermeáveis que permitem às células encher-se de ar e assumir um poder isolador e protetor muito forte.[11]
- Resistência – A cortiça é muito resistente ao desgaste e tem um coeficiente de atrito elevado. Graças à sua estrutura em favo de mel é menos afetada pelo impacto ou atrito do que outras superfícies duras. [9]

1.2.4 Rolhas de Cortiça

O grupo Amorim possui uma gama completa de rolhas, disponíveis em inúmeros calibres e formatos, de forma a adaptarem-se à enorme diversidade de garrafas e a todo o tipo de vinho existente no mercado. Na tabela seguinte são apresentadas os diferentes tipos de rolhas consoante a sua utilização.[12]

Denominação	Descrição	Utilização	
Rolha Natural	Rolha 100% natural e extraída de um único traço de cortiça.	Vinhos Icon e Premium (elevada qualidade) com necessidade de estagiar na garrafa.	
Acquamark®	Rolha natural revestida com uma solução de base aquosa, que fixa os extratos de cortiça às paredes da rolha, preenchendo as lenticelas e aumentando a capacidade de vedação.	Vinhos Super-Premium.	
Rolha Top Series®	Rolha de cortiça natural capsulada.	Vinhos fortificados e bebidas espirituosas. Fácil reutilização.	
Neutrocork	Resulta da aglomeração de micro grânulos de cortiça de tamanho uniforme, compactados em moldes individuais. Apresenta elevada estabilidade estrutural.	Vinhos com alguma complexidade e de consumo rápido (até dois anos).	

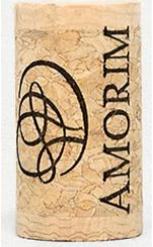
Helix	Resulta da aglomeração de micro grânulos de cortiça de tamanho uniforme, compactados em moldes individuais. É a combinação entre uma garrafa com uma rosca interior no gargalo e uma rolha de design ergonómico.	Vinhos com alguma complexidade e de consumo rápido (até dois anos).	
Twin top	Rolha técnica constituída por um disco de cortiça natural em ambos os topos e um corpo aglomerado.	Vinhos frutados com período reduzido de estágio na garrafa.	
Rolha Spark®	Composta por um corpo aglomerado de cortiça e dois discos de cortiça natural na extremidade.	Champanhe e vinhos espumantes.	
Advantec®	Rolha técnica submetida ao sistema ROSA.	Vinhos de grande rotação.	
Aglomerada	Corpo de aglomerado de cortiça e produtos aglomerantes.	Vinhos de consumo rápido (consumir até 6 meses após engarrafamento).	

Tabela 1 – Diferentes tipos de rolhas produzidas no grupo Amorim consoante a sua utilização

1.2.5 O problema do “gosto a rolha”

O problema do aroma a mofo está relacionado, geralmente, com a migração de compostos, que podem ter origem em microrganismos presentes na rolha de cortiça, para o vinho. [13] Este defeito sensorial ocorre quando o vinho entra em contacto com produtos ou atmosferas contaminadas com haloanisóis. Os principais haloanisóis responsáveis pelos desvios sensoriais nos vinhos são os cloroanisóis e os bromoanisóis, entre eles: o 2,4,6-tricloroanisol (2,4,6-TCA), o 2,3,4,6-tetracloroanisol (2,3,4,6- TeCA), o pentacloroanisol (PCA) e o 2,4,6-tribromoanisol (2,4,6-TBA).[14]

O TCA é um haloanisol derivado do metoxibenzeno (anisol), que tem na sua estrutura química três átomos de cloro. A presença do TCA na cortiça deve-se maioritariamente à biometilação (ou O-metilação) do 2,4,6-triclorofenol (TCP), que é um dos precursores do TCA. [1][15]

Os clorofenóis são formados a partir de uma reação direta entre os produtos resultantes da degradação da lenhina e de açúcares com fontes de cloro presentes no meio ambiente, e/ou a partir de compostos organo-clorados, que fazem parte da composição química de diferentes produtos (preservantes de madeiras, pesticidas, desinfetantes, etc.).

A biometilação é uma reação química, promovida por fungos filamentosos frequentemente presentes nas pranchas de cortiça, provenientes do montado, ou nas peças de madeira, presentes nas caves/adegas, que tem por base um processo de desintoxicação. Devido à elevada toxicidade dos clorofenóis, tal como o TCP, para os microrganismos, os fungos adquiriram mecanismos de resistência que lhes permitem converter o TCP em TCA (não tóxico) através da produção e segregação de uma enzima oxidativa, clorofenol O-metiltransferase (CPOMT) que efetua essa mesma conversão. No entanto, nem o TCA nem o TCP são tóxicos para os humanos, nas concentrações que são normalmente encontradas nas bebidas. [1][15][16]

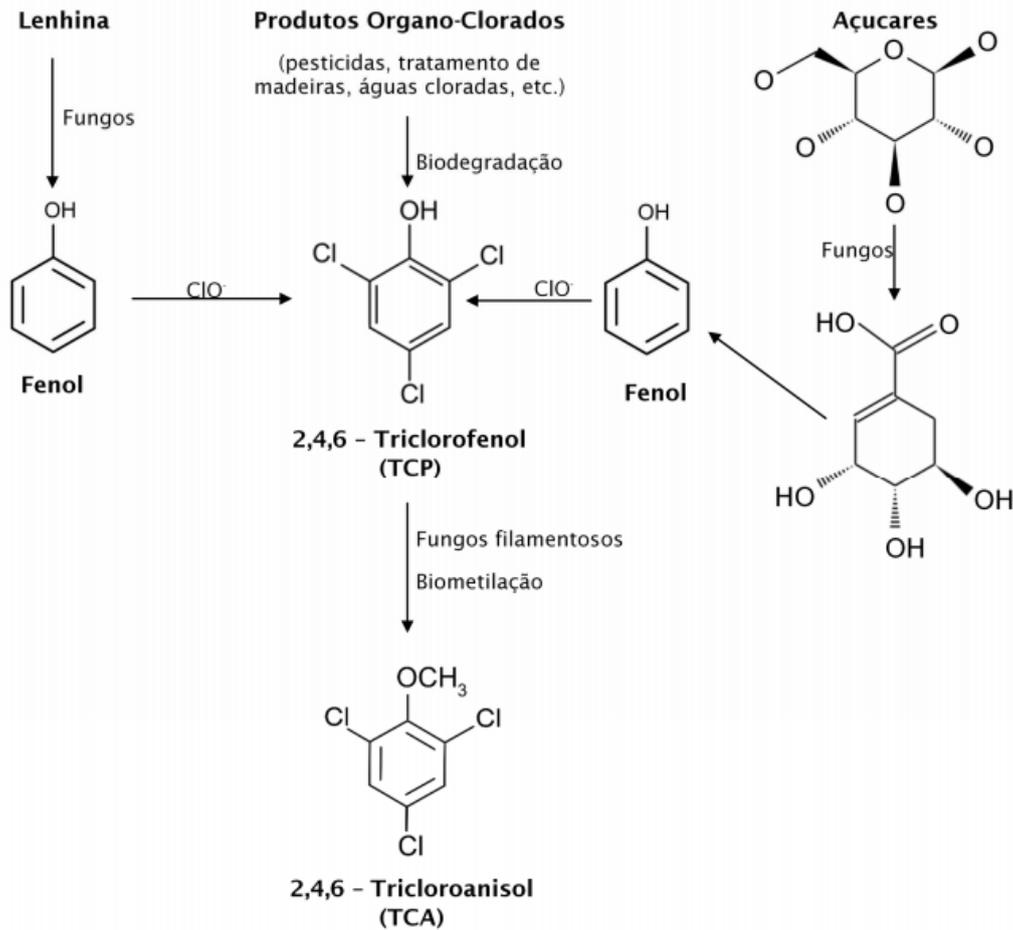


Figura 5 - Mecanismo de formação do 2,4,6-TCA, que exemplifica a principal via de formação dos cloroanisóis [1]

Nos últimos anos e uma vez que o TCA tem sido o composto contaminante mais problemático, as empresas corticeiras têm desenvolvido ações de prevenção, descontaminação e controlo de qualidade do mesmo.

Capítulo 2

Processo de fabrico da Unidade Industrial de Sousa

2. Processo de Fabrico da Unidade Industrial de Sousa

A Unidade Industrial de Sousa (DS) é uma das unidades industriais pertencentes ao grupo Amorim e apresenta duas grandes áreas de negócio: a produção de granulados de cortiça e a produção de rolhas técnicas de microgranulado.

A matéria-prima para produção de granulados de cortiça denomina-se de apara. Este material é proveniente de outras unidades do grupo, prestadores de serviços e alguns fornecedores externos. É o desperdício resultante da fabricação de produtos de cortiça natural.



Figura 6– Setor da Trituração

Existem diversos tipos de apara, nomeadamente: refugo, broca, barrigas e especial.

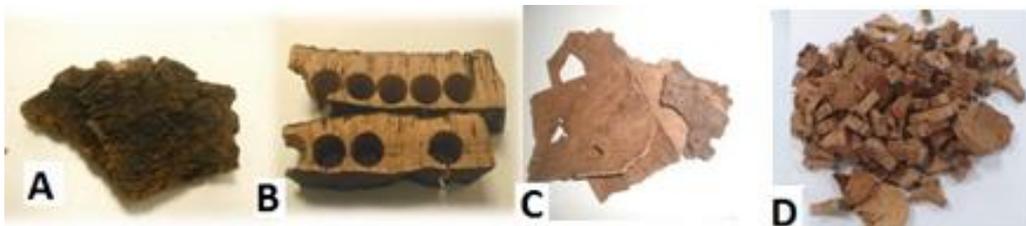


Figura 7 – Tipos de apara: A - Refugo; B – Broca; C – Barrigas; D- Especial

As aparas de cortiça sofrem uma sequência de operações que prevê a trituração deste material em partículas de menores dimensões, a secagem de forma a baixar a

humidade para os níveis desejados ($8 \pm 3 \%$), a separação em diferentes calibres e por último a separação com base nas massas volúmicas pretendidas.

Os principais granulados de cortiça produzidos no setor da trituração são o granulado RCT e o granulado RN.

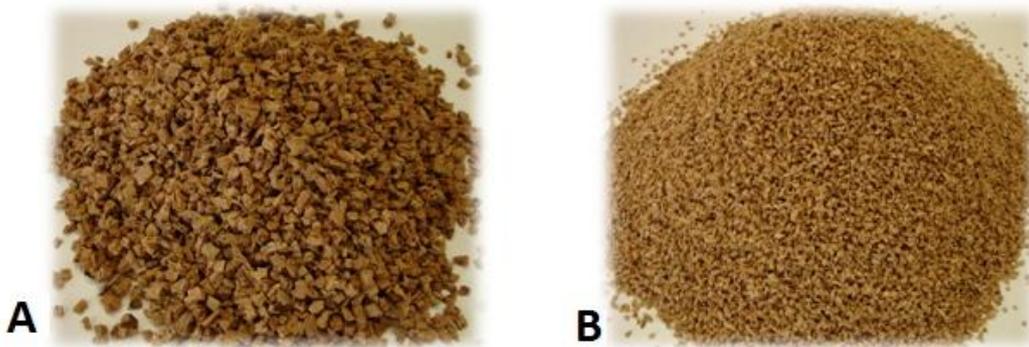


Figura 8 – Principais granulados de cortiça produzidos: Granulado RCT (A) e Granulado RN (B)

O granulado RCT é o granulado de cortiça de maior granulometria, com grânulos de diâmetro a variar entre os três e os sete milímetros (RCT 3/7). Este tipo de granulado deve apresentar uma massa volúmica de $70 \pm 2 \text{ kg/m}^3$. Este tipo de granulado é utilizado por outra unidade industrial do grupo Amorim (*Champcork*) para produção de rolhas de champanhe.

O granulado RN é um granulado de granulometria fina, com grânulos de diâmetro entre um e dois milímetros (RN 1/2). Este tipo de granulado é a principal matéria-prima para produção de rolhas de microgranulado. A massa volúmica deve apresentar um valor de $60 \pm 2 \text{ kg/m}^3$.

A fase seguinte do processo prevê a passagem do granulado RN por um sistema de tratamento térmico com injeção de vapor de água, denominado ROSA (*Rate of Optimal Steam Application*). Este processo é responsável por uma redução de TCA da ordem dos oitenta a noventa por cento sendo o principal objetivo a obtenção de granulados totalmente descontaminados ($\text{TCA} \leq 0,50 \text{ ng/dm}^3$).[2]



Figura 9 – Sistema ROSA

Após passar pelo sistema ROSA, o granulado sofre um processo de secagem, para baixar a humidade, e fica a estabilizar durante doze a vinte e quatro horas até ser consumido.



Figura 10 – Zona de secagem do granulado RN após passar pelo sistema ROSA (secador)



Figura 11 – Zona de estabilização do granulado RN após passar pelo secador

Após o processo de estabilização, o granulado é utilizado na produção das rolhas técnicas de microgranulado (*Neutrocork*) através do processo de moldação.



Figura 12e 13 – Processo de produção das rolhas técnicas através da moldação

O processo consiste na aglutinação de granulados de cortiça RN com resina de poliuretano, em moldes individuais, por polimerização a quente. A rolha *Neutrocork* deve apresentar uma humidade entre os 4 a 9% e a massa volúmica entre os 240 a 320 kg/m³.



Figura 14– Rolhas Neutrocork

As rolhas provenientes do processo de moldação estabilizam durante quarenta e oito horas, para garantir a total reticulação dos produtos químicos.

De seguida, passam ao setor dos acabamentos mecânicos de forma a obter as dimensões e formas finais pretendidas. Para isso é necessário retificar a superfície, polir e chanfrar os topos até estes não apresentarem qualquer rugosidade superficial.



Figura 15– Setor dos acabamentos mecânicos

Após serem retificadas as rolhas passam por um processo de lavação que consiste na desinfeção das rolhas, com peróxido de hidrogénio, de modo a prevenir e eliminar qualquer tipo de microrganismo presente.



Figura 16 – Setor de lavação das rolhas de cortiça

Com esta operação confere-se à rolha diferentes tonalidades de cor dependendo da quantidade de peróxido de hidrogénio adicionada ao processo. Existem três tipos diferentes de lavação: branca (*Clean 2000*), cerveja e natural (*Clean 0*).

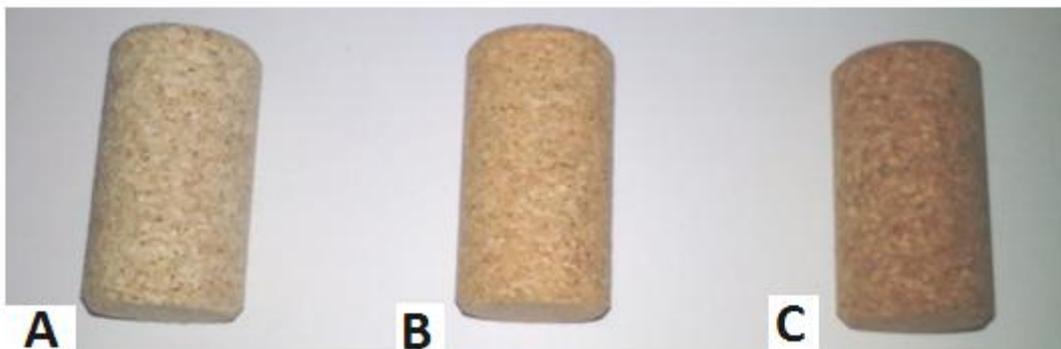


Figura 17– Tipos de coloração das rolhas após passarem pela lavação: (A) – Clean 2000; (B) – Cerveja; (C) – Clean 0

Posteriormente, as rolhas seguem para o setor da escolha de modo a serem rejeitadas as que apresentarem defeitos na sua superfície. A escolha é efetuada por máquinas eletrónicas com recurso a câmaras que visualizam os defeitos através do contraste de cor.



Figura 18 – Setor da escolha de rolhas através de lentes óticas

Por fim, as rolhas são embaladas e armazenadas para futuramente serem enviadas para unidades do grupo responsáveis pela distribuição e finalização de produto com base nos requisitos do cliente final.



Figura 19– Setor de embalagem das rolhas de cortiça

Capítulo 3

Apoio nas atividades laboratoriais

3. Apoio nas atividades laboratoriais

O laboratório é responsável por controlar a qualidade das matérias-primas utilizadas e de todos os produtos produzidos na Unidade Industrial de Sousa.

Durante o meu estágio fui responsável por executar todos os ensaios posteriormente descritos neste capítulo.

3.1 Análise de TCA

O TCA é quantificado por cromatografia em fase gasosa após maceração dos diferentes produtos em solução etanólica a 12 % (v/v).

A extração do TCA é realizada sem modificação da matriz líquida através do método de microextração em fase sólida por exposição no *head-space* (SPME) com ajuda de uma fibra utilizada por norma para absorções de compostos voláteis ou de baixo peso molecular: fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 μm . Após adsorção dos compostos, é realizada a injeção da fibra no injetor onde os mesmos são desorvidos e analisados numa coluna capilar de baixa polaridade. A deteção e quantificação são feitas por Espectrometria de Massa (MS) em modo SIM (*selected-ion monitoring*) ou por captura eletrónica (ECD). [17]

O MS opera através da ionização das moléculas (analitos) que passam pelo analisador de massa que regista a razão entre a multiplicidade de cargas e os respetivos pesos das moléculas. [17]

O ECD opera através da colisão dos compostos eluídos com um emissor radioativo, isótopo ^{63}Ni , induzindo-se oscilações de corrente resultantes da captura de eletrões e consequente formação de iões. [17]

A leitura e quantificação, no cromatógrafo, efetua-se por comparação entre a área de pico do composto de interesse e a área de pico do padrão interno, e ainda por correspondência destas áreas com a curva de calibração de concentrações conhecidas.

O limite de quantificação do método é $0,5 \text{ ng/dm}^3$ (ponto da reta de calibração de menor concentração), para os dois equipamentos, dado que os coeficientes de variação correspondentes são inferiores a 10 %. Consequentemente, o limite de deteção, que representa um terço do limite de quantificação, é $0,2 \text{ ng/dm}^3$. [17]

A preparação das amostras é realizada nas diferentes unidades industriais, para todas as matérias-primas utilizadas e produtos desenvolvidos, mas a quantificação do TCA é realizada no departamento de Investigação e Desenvolvimento da Amorim & Irmãos. Este recebe diariamente as amostras em frascos de 60 cm^3 devidamente codificadas,

procede à análise cromatográfica e envia os resultados para as unidades industriais numa prazo de vinte e quatro horas.

3.1.1 Preparação Amostras

3.1.1.1 Aparas de cortiça

Preenche-se um frasco de dois litros com aparas cortada em pedaços pequenos. Perfaz-se o volume do frasco com solução etanólica a 12% (v/v). Depois coloca-se na estufa a 40°C durante 50 min.



Figura 20 – Preparação amostras para quantificação de TCA nas aparas de cortiça

3.1.1.2 Granulados

Coloca-se 25 g de granulado em frascos de 500 cm³ e adiciona-se 355 cm³ de solução etanólica a 12% (v/v). Coloca-se na estufa a 30°C durante 50 min.



Figura 21 – Preparação amostras para quantificação de TCA nos granulados de cortiça

3.1.1.3 Rolhas de cortiça

Preenche-se um frasco de 500 cm³ com um número de rolhas suficientes para ocupar o volume aproximado de 10 rolhas 44x24 mm e completa-se o volume com solução etanólica a 12% (v/v). Deixa-se em maceração durante vinte e quatro horas à temperatura ambiente.



Figura 22 – Preparação amostras para quantificação de TCA nas rolhas de cortiça

3.2 Análise Sensorial

Uma das técnicas implementadas, no controlo de qualidade, para a deteção de desvios organoléticos (*off-flavours*) é a análise sensorial. Nesta técnica recorre-se ao olfato e/ou ao paladar, pelo que os limites de deteção e identificação para o TCA podem variar consoante a experiência do analista, a metodologia implementada, o meio utilizado para a análise e ainda fatores externos como o stress e a fadiga que condicionam as capacidades do analista.

Por limite de deteção entende-se o valor mínimo do estímulo sensorial ao qual se tem a perceção da sensação (não identificável). Por limite de identificação entende-se o valor mínimo do estímulo sensorial necessário à identificação do composto.

De forma a descrever os compostos costuma usar-se uma roda de aromas mais recorrentes na cortiça:



Figura 23 – Roda de aromas utilizada na análise sensorial

A vantagem desta técnica é o seu baixo custo associado, um reduzido tempo de análise e o facto de se poder detetar uma pluralidade de *off-flavours*, e consequentemente uma pluralidade de compostos. Para quantificação, esta análise deverá ser complementada por técnicas de análise cromatográfica.

3.3 Análise da Humidade das Aparas

Pesa-se aproximadamente 100 g de aparas. De seguida coloca-se as amostras na estufa a 102°C até atingir humidade constante. Por fim é efetuada a pesagem final para verificar qual a quantidade de água que permaneceu na amostra.



Figura 24 – Determinação da humidade da aparas

3.4 Análise Granulados

3.4.1 Massa Volúmica e Humidade

A determinação da massa volúmica consiste em colocar o granulado numa tremonha cónica de fundo amovível e descarregá-lo para um cubo em acrílico com 1 dm^3 de volume. Abre-se o fundo da tremonha e deixa-se cair o granulado para o cubo. O excesso de granulado é retirado com uma raseira de modo a que o nível de granulado esteja alinhado com as paredes do cubo. O cubo é previamente tarado numa balança analítica e por diferença de massa obtém-se o valor da massa volúmica, em kg/m^3 , referente àquela amostra de granulado.

A humidade é um fator que influencia diretamente a estabilidade e a capacidade de polimerização dos granulados. O método de análise deste parâmetro consiste em colocar uma determinada quantidade de granulado num eléctrodo de godé, em que este é acoplado a um higrómetro *Aqua-Boy*. O sinal obtido, por condutividade eléctrica, corresponde ao valor da percentagem de humidade presente no granulado.

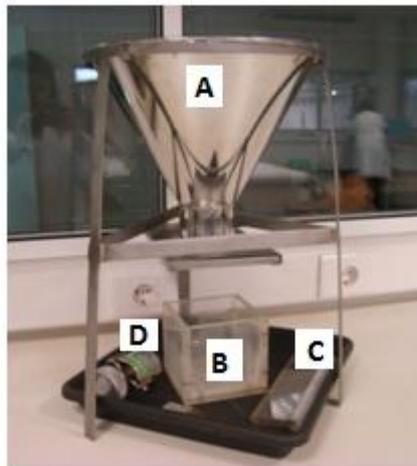


Figura 25 – Medição da massa volúmica e da humidade: (A) – tremonha cónica de fundo amovível; (B) – Cubo de acrílico; (C) – raseira; (D) – Eléctrodo de godé

A humidade também pode ser determinada através de um analisador automático. Inicialmente tara-se a balança e pesa-se de seguida cerca de $2,0 \pm 0,5 \text{ g}$ de granulado distribuindo-o uniformemente pelo disco, fecha-se a tampa e aguarda-se que a leitura seja concluída.



Figura 26 – Analisador automático de humidade do granulado

Uma vez que a massa volúmica varia consoante a humidade do granulado para efeitos comparativos de resultados calcula-se a massa volúmica corrigida (MV_c) onde se desconta o fator da humidade à massa volúmica (1).

$$MV_c = MV + MV \times ((8 - H) \times 0.01) \quad (1)$$

Sendo:

MV_c – Massa Volúmica Corrigida

MV – Massa Volúmica do granulado

H - Humidade do granulado

3.4.2 Granulometria

O principal objetivo deste ensaio é verificar qual a distribuição do tamanho dos grânulos e se essa distribuição é adequada ao tipo de granulado em análise. Para o granulado RN (calibre 1 a 2 mm) são utilizados nove peneiros com uma extensão de 2,36 mm a 0,71 mm mais o peneiro coletor. Por sua vez para o granulado RCT (calibre 3 a 7 mm) são utilizados nove peneiros com uma extensão de 8 mm a 2 mm mais o peneiro coletor.

Depois de preparar os peneiros conforme o granulado que se quer analisar, pesa-se 50 g, no caso do granulado ser RN, e 100 g, no caso de ser RCT.

Depois coloca-se a agitar durante 10 minutos a 1,5 rpm (rotações por minuto) e pesa-se a massa que ficou segregada em cada peneiro. Por fim verifica-se que a percentagem retirada em cada peneiro se encontra dentro dos parâmetros pré-estabelecidos.



Figura 27 – Agitador de peneiros utilizado para realização do ensaio de granulometria.

3.5 Análise rolhas de cortiça

3.5.1 Medcork

O *medcork* foi um equipamento desenvolvido para a indústria corticeira que tem a capacidade de medir as dimensões (mm), massa (g), massa volúmica (kg/m^3) e a humidade (%).



Figura 28– Ensaio de medição das dimensões, massa, massa volúmica e humidade das rolhas no Medcork

3.5.2 Absorção

A absorção tem como objetivo determinar a percentagem de água absorvida pela amostra após imersão em água destilada durante setenta e duas horas a 50°C em estufa.

Inicialmente as rolhas são numeradas e pesadas. Após terem decorrido as setenta e duas horas, coloca-se as rolhas em cima de papel de filtro e aguarda-se trinta minutos. No final volta-se a pesar cada rolha para verificar qual a quantidade de água retida.



Figura 29– Ensaio da determinação da percentagem de absorção das rolhas

Por fim determina-se a percentagem de absorção através da equação (2).

$$\text{Absorção} = \frac{(\text{massa final} - \text{massa inicial})}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (2)$$

3.5.3 Vedação/Permeabilidade

Este ensaio é utilizado para verificar qual a permeabilidade da rolha a líquidos e ao ar. As fugas centrais são consideradas defeitos críticos e são consequência da má aglomeração das rolhas durante o processo de fabrico.

3.5.3.1 Vedação ao Gás

A rolha é comprimida no sentido axial e submetida à passagem de ar, pelo seu interior, a diferentes pressões (1, 2 e 3 bar), quando submergida em água.



Figura 30– Ensaio da vedação ao gás

Se existirem fugas laterais ou centrais observam-se bolhas de ar a sair pela rolha ou pelo tubo branco, respetivamente.

3.5.3.2 Vedação ao Líquido

A vedação ao líquido serve para verificar o comportamento das rolhas simulando a vedação em tubos cilíndricos ou cónicos (semelhantes aos gargalos das garrafas) em que se aplicam diferentes pressões internas.

Para realização do ensaio verifica-se os diâmetros das rolhas e procede-se ao seu rolhamento nos tubos selecionados de acordo com o diâmetro. De seguida introduz-se em cada tubo cerca de 2 cm³ de solução etanólica a 12 % (v/v) corada e fixa-se os mesmos ao suporte. Coloca-se o manómetro a uma pressão de 0 bar, que corresponde ao comportamento inicial. Aplica-se uma pressão inicial de 0,5 bar e aguarda-se dez minutos. De seguida verifica-se a ocorrência de fugas de líquido pelo centro da rolha ou lateralmente. Aumenta-se sucessivamente a pressão em patamares de 0,5 bar, até à pressão de 2,0 bar, aguardando sempre dez minutos e registando a quantidade de fugas de líquido existente em cada nível de pressão.



Figura 31– Ensaio de vedação ao líquido

No final calcula-se a percentagem de progressão de líquido e a percentagem de tubos onde ocorreram fugas de líquido.

A percentagem de progressão (P) de líquido em cada rolha é calculada de acordo com a equação (3).

$$P = \frac{p}{c} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

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

c – é o comprimento da rolha em mm

A percentagem de tubos com perda de líquido a 100 % (fuga) é calculada de acordo com a equação (4).

$$F = \frac{f}{n} \times 100 \quad (4)$$

Em que:

f – é o número de tubos com fuga (P=100 %)

n – é o número de rolhas ensaiadas

3.5.4 Recuperação Dimensional

Este ensaio tem como objetivo determinar a taxa de recuperação da rolha de cortiça após um período de compressão, à semelhança do que acontece nas operações de arrolhamento/engarrafamento.



Figura 32– Ensaio de determinação da taxa de recuperação das rolhas de cortiça

Inicialmente são determinados os diâmetros das rolhas, no ponto médio das mesmas. Coloca-se as rolhas no arrolhador, responsável por comprimir o seu diâmetro em trinta e três por cento (diâmetro de compressão das maxilas entre 15,5 mm e 16,0 mm). Mede-se imediatamente o diâmetro das rolhas e novamente após cinco minutos, uma hora e vinte e quatro horas.

De seguida calcula-se a taxa de recuperação da rolha nos diferentes tempos de acordo com a equação (5).

$$R = \frac{D_f}{D_i} \times 100 \quad (5)$$

Em que:

R – taxa de recuperação em %

D_i - diâmetro inicial da rolha em mm

D_f – diâmetro final da rolha em mm

3.5.5 Torção

A torção tem como objetivo determinar o momento e o ângulo de torção no ponto de rutura da rolha quando esta é sujeita a torção axial.

O equipamento utilizado é o torsiómetro e são obtidos três resultados: o momento torsor (daN/cm^1), o ângulo de torsão (graus) e a tensão de corte (daN/cm^2).



Figura 33–Torsiómetro utilizado na torção

3.5.6 Força de compressão/relaxação

A força de compressão/ relaxação é realizada com o objetivo de determinar a força que uma rolha suporta quando submetida a uma deformação específica em condições fixas simulando o arrolhamento (diâmetro interno do gargalo das garrafas compreendido entre os 18,5 a 20,0 mm).

Inicialmente, mede-se o diâmetro da rolha e efetua-se uma subtração de $16,0 \pm 0,5$ mm e faz-se a compressão da rolha até esse valor. Regista-se o valor obtido como a força de compressão necessária para a rolha entrar dentro do gargalo da garrafa.

De seguida, move-se a prensa no sentido inverso, descomprimindo a rolha até que ela atinja um diâmetro de $19,0 \pm 0,5$ mm. Mantém-se a prensa nesta posição durante cinco minutos e regista-se de seguida a força de reação/relaxação.



Figura 34 – Ensaio da compressão/relaxação

3.5.7 Teor de oxidantes

O ensaio do teor de oxidantes é realizado com o objetivo de determinar a quantidade de peróxidos residuais presentes nas rolhas de cortiça após o processo de lavagem. Coloca-se três rolhas num matraz de 500 cm³ e adiciona-se 100 cm³ de água destilada. De seguida coloca-se no agitador orbital durante uma hora. Por fim mergulha-se na solução uma tira reativa do *kit* e realiza-se a determinação quantitativa dos peróxidos por colorimetria (mg/dm³ H₂O₂).



Figura 35- Ensaio da determinação do teor de peróxidos

Por fim converte-se o valor obtido para mg por rolha através da equação (6).

$$\text{Teor de peróxidos} = \frac{L \times 0,1}{n} \quad (6)$$

Sendo:

L – teor de peróxido do extrato expresso em mg/dm^3

n – número de rolhas por matraz

Capítulo 4
Estudos desenvolvidos
ao longo do estágio

4. Estudos desenvolvidos ao longo do estágio

No decurso do estágio para além de auxiliar nas atividades laboratoriais foram desenvolvidos dois estudos distintos.

O primeiro estudo foi desenvolvido no sistema ROSA (*Rate of Optimal Steam Application*), com o objetivo de analisar as correlações existentes entre as diversas variáveis do processo e os parâmetros do produto, desde a entrada da matéria-prima até à obtenção das rolhas.

O segundo estudo foi desenvolvido no protótipo do sistema FBT (*Fluidized Bed Technology*). Este novo sistema tem como principal objetivo a redução do nível de TCA presente no granulado RCT, utilizado na produção dos corpos para rolhas de champanhe, sem alterar significativamente as suas propriedades físico-mecânicas.

De seguida serão apresentados os resultados do trabalho desenvolvido mas, no entanto, existem algumas condições de processo que não podem ser reveladas por confidencialidade interna da empresa.

4.1 Estudo desenvolvido no sistema ROSA

O sistema ROSA foi desenvolvido pela Amorim & Irmãos para eliminação dos níveis de TCA presente no granulado RN (1-2 mm), utilizado para produção de rolhas técnicas de microgranulado. O sistema consiste numa destilação a vapor, onde a temperatura volatiliza o composto sendo este, posteriormente, arrastado através do vapor de água. O principal objetivo é reduzir o TCA para níveis não quantificáveis ($\leq 0,50 \text{ ng/dm}^3$) sem alterar consideravelmente os parâmetros físico-mecânicos do granulado.

O sistema ROSA (figura 36) é composto por um cilindro de aço inoxidável com quatro aberturas laterais (A) para entrada de vapor de água proveniente da fonte geradora (I), sendo que todas as entradas possuem uma válvula reguladora do caudal do vapor (B). Na parte inferior encontra-se uma abertura onde é recuperado o granulado depois do tratamento (C), e uma abertura para a exaustão do vapor de água posterior ao tratamento (D). A quantidade de granulado que é descarregada para o sistema ROSA é controlada por uma válvula no funil de alimentação (E). No interior do cilindro existe um parafuso sem-fim no eixo central (K), movimentado por um motor (F), onde o granulado vai passando, enquanto é injetado vapor de água. O vapor é gerado por uma caldeira, e o caudal do vapor, que entra no sistema, é controlado por uma válvula

de pressão do vapor (J) e um manómetro (G). A temperatura é medida por um termómetro (H). [18]

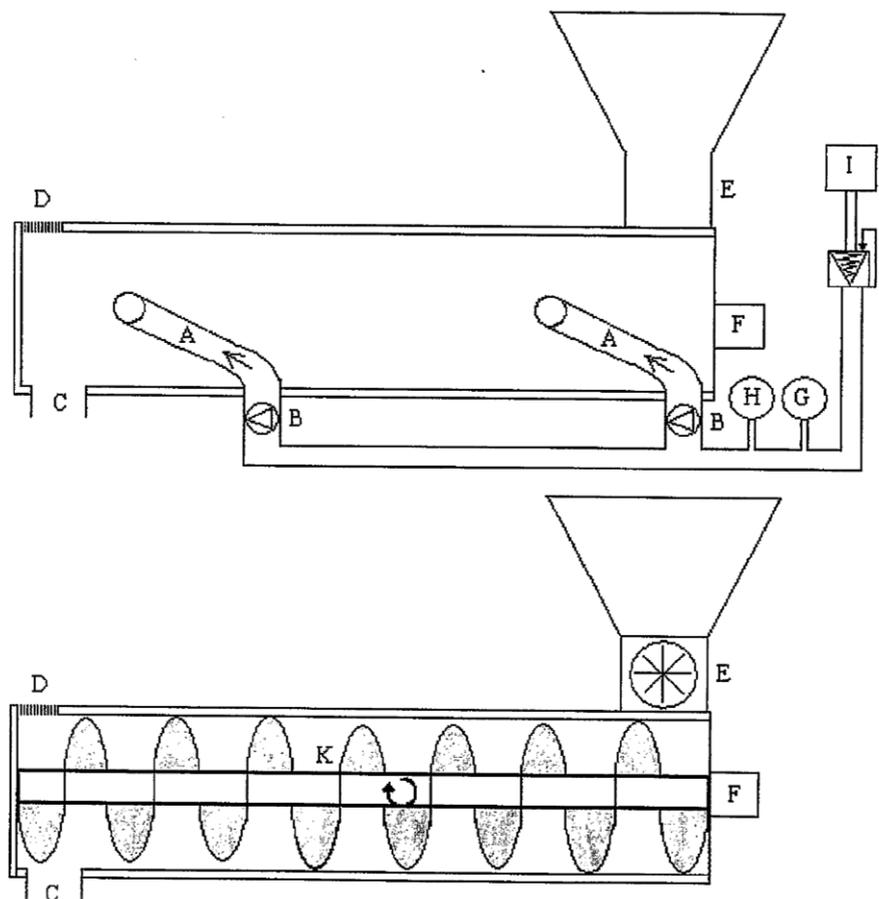


Figura 36 – Representação esquemática do sistema ROSA [18]

Em suma, o sistema ROSA contém diversos parâmetros que podem ser ajustados por forma a atingir os objetivos estipulados, tais como: pressão da caldeira, pressão e temperatura do vapor, caudal do vapor e do granulado, entre outros.

O tempo de tratamento, que o granulado sofre no sistema ROSA, também é um dos parâmetros mais influentes nos resultados obtidos, quer a nível de TCA quer a nível da massa volúmica corrigida (MVc). Atualmente, o tempo de tratamento é de aproximadamente quarenta a cinquenta minutos. Para definir este valor foram realizados anteriormente diversos estudos onde se teve em consideração o tempo necessário para reduzir ao máximo os níveis de TCA sem colocar em causa a capacidade produtiva da Unidade Industrial.

Existe ainda outro fator importante que deve ser considerado e que diz respeito à heterogeneidade da matéria-prima à entrada do sistema ROSA. Isto faz com que,

mesmo não alterando nenhum parâmetro do processo, exista uma variabilidade elevada nos resultados obtidos na matéria-prima e no produto final.

4.1.1 Resultados experimentais

Para o estudo desenvolvido foi necessário registar diariamente todos os parâmetros do processo bem como retirar amostras de granulado em todas as etapas, nomeadamente, antes de entrar no sistema ROSA e depois da passagem pelo sistema ROSA, depois do secador, na zona de estabilização e na zona de abastecimento das moldadoras. Foram efetuados diariamente controlos da massa volúmica, humidade, TCA e granulometria (conforme procedimento apresentado no capítulo 3). No total, estes ensaios foram realizados durante 12 semanas, cerca de 58 dias, o que equivale a 580 análises de TCA (média de 10 por dia), 812 leituras de massa volúmica e humidade (média de 14 leituras de cada parâmetro por dia) e 116 ensaios de granulometria (2 ensaios por dia).

Na saída das moldadoras foram realizados ensaios diários de dimensões (comprimento (mm) e diâmetro (mm), massa (g), massa volúmica (kg/m^3) e a humidade (%) das rolhas. Estes controlos perfazem um total de 2900 leituras (média de 10 leituras por dia de cada parâmetro).

Inicialmente, foram estudados os parâmetros que mais influenciavam a redução dos níveis de TCA do granulado RN depois de passar pelo sistema ROSA.

De acordo com o gráfico 1, verifica-se que o granulado antes de passar pelo sistema ROSA apresenta um nível de TCA médio a rondar os $4,5 \text{ ng/dm}^3$. Após atingir a zona de estabilização, ou seja, quando passa pelo sistema ROSA e pela secagem este passa a apresentar um nível de TCA médio a rondar os $0,6 \text{ ng/dm}^3$. Assim, concluiu-se que ocorre uma redução média dos níveis de TCA de cerca de 87%.

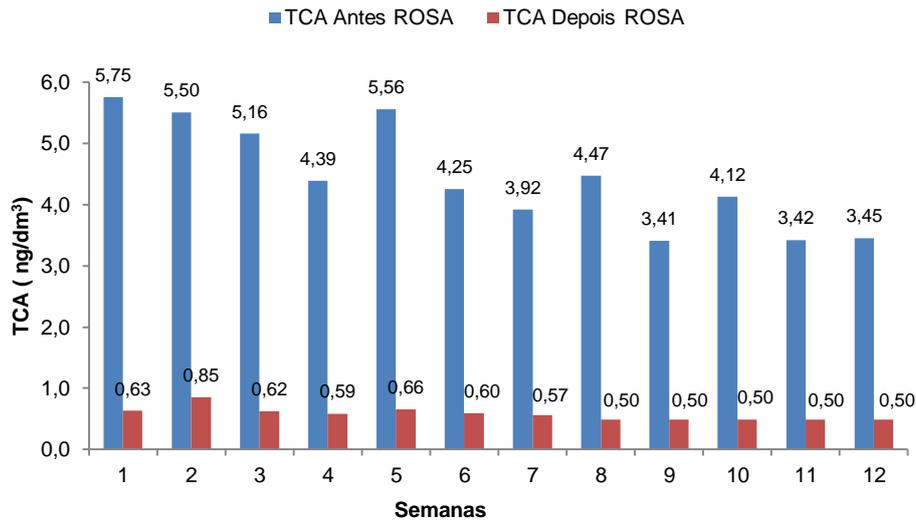


Gráfico 1 – Comparação entre os níveis de TCA do granulado antes e depois de passar pelo sistema ROSA

De seguida estes dados foram cruzados com os diferentes parâmetros do sistema de forma a verificar qual deles influenciava mais esta redução.

Inicialmente, verificou-se que a pressão do vapor correlaciona-se diretamente com as temperaturas do vapor (gráfico 2). A temperatura ao qual o granulado é sujeito no sistema ROSA vai permitir volatilizar o TCA, sendo a sua extração do sistema efetuada através do arrasto pelo vapor de água. Através da análise dos gráficos 3 e 4 verifica-se que, para temperaturas e caudais do vapor mais elevados, os níveis de TCA baixam consideravelmente, atingindo-se valores inferiores a $0,5 \text{ ng/dm}^3$.

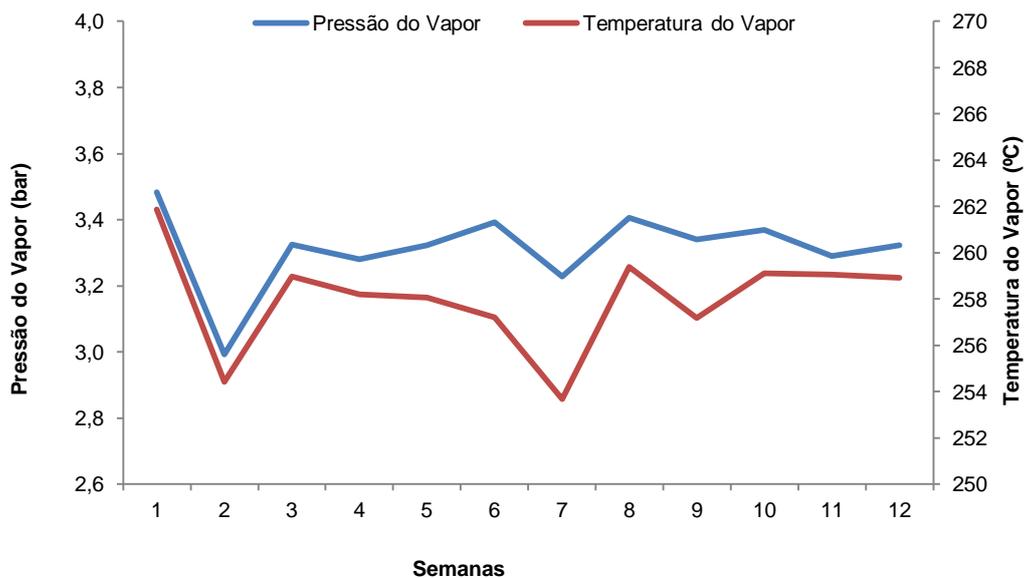


Gráfico 2 – Pressão do vapor vs Temperatura do vapor

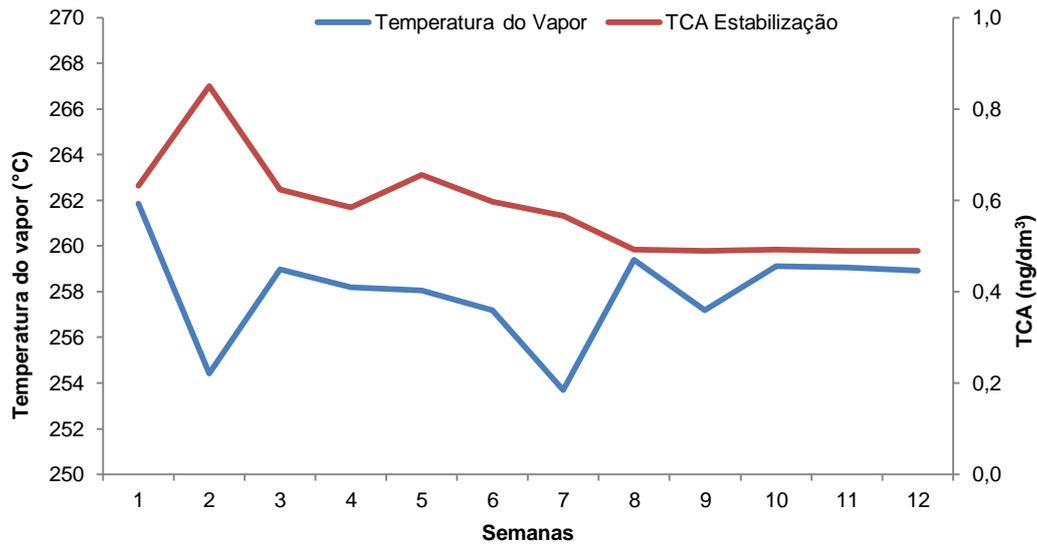


Gráfico 3 - Comparação da temperatura do vapor com os níveis de TCA depois do ROSA

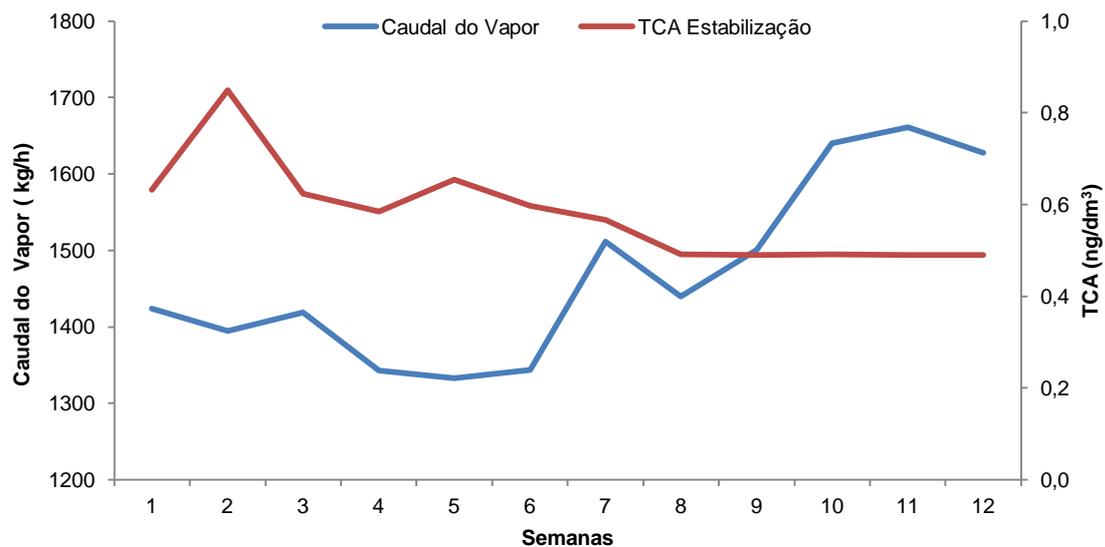


Gráfico 4 - Comparação dos níveis de caudal do vapor com os níveis de TCA depois do ROSA

Outro aspeto importante é a análise do caudal do granulado. Este deve ser ajustado em função dos níveis de TCA que se pretende atingir depois do sistema ROSA mas, simultaneamente, deve-se ter em consideração a necessidade de consumo de granulado para alimentar a capacidade produtiva da Unidade Industrial. Através do gráfico 5, verifica-se que quanto maior o caudal do granulado menor é a redução de TCA.

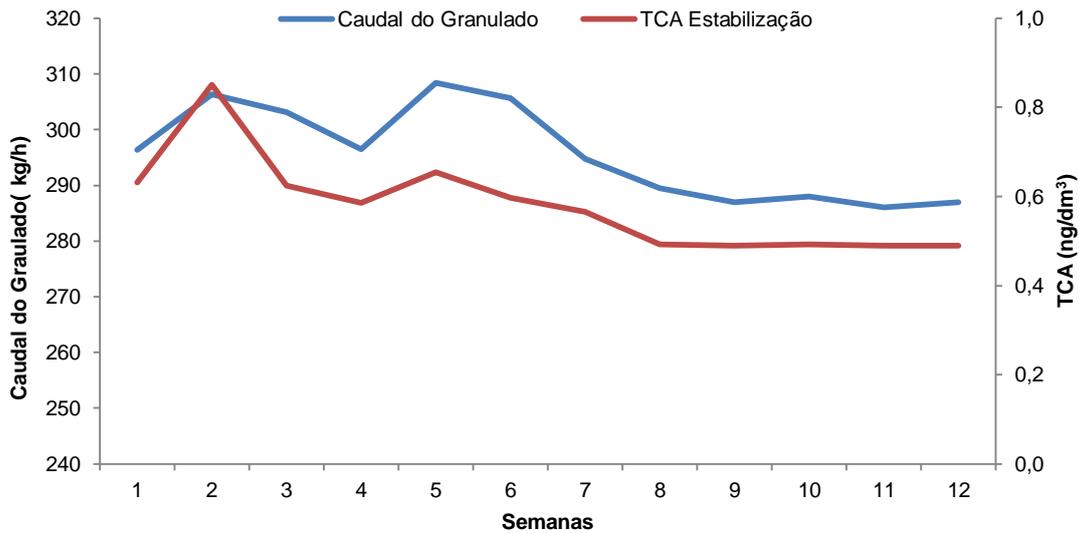


Gráfico 5 - Comparação do caudal do granulado com os níveis de TCA depois do ROSA

Em síntese, quando se conseguiu atingir níveis de TCA $\leq 0,5 \text{ ng/dm}^3$, o sistema ROSA apresentava um caudal e uma temperatura do vapor mais elevados.

Sabendo quais as condições ideais para redução de TCA temos, de seguida, de estudar o impacto dessas condições nos parâmetros físico-mecânicos do granulado, nomeadamente a sua MVc. A MVc do granulado depois do ROSA é muito importante e tem de ser devidamente controlada pois influencia diretamente a massa volúmica das rolhas. Com base na análise do gráfico 6, quanto maior a massa volúmica do granulado maior será a massa volúmica obtida em rolha. A massa volúmica da rolha deverá estar compreendida entre os 240 e os 320 kg/m^3 .

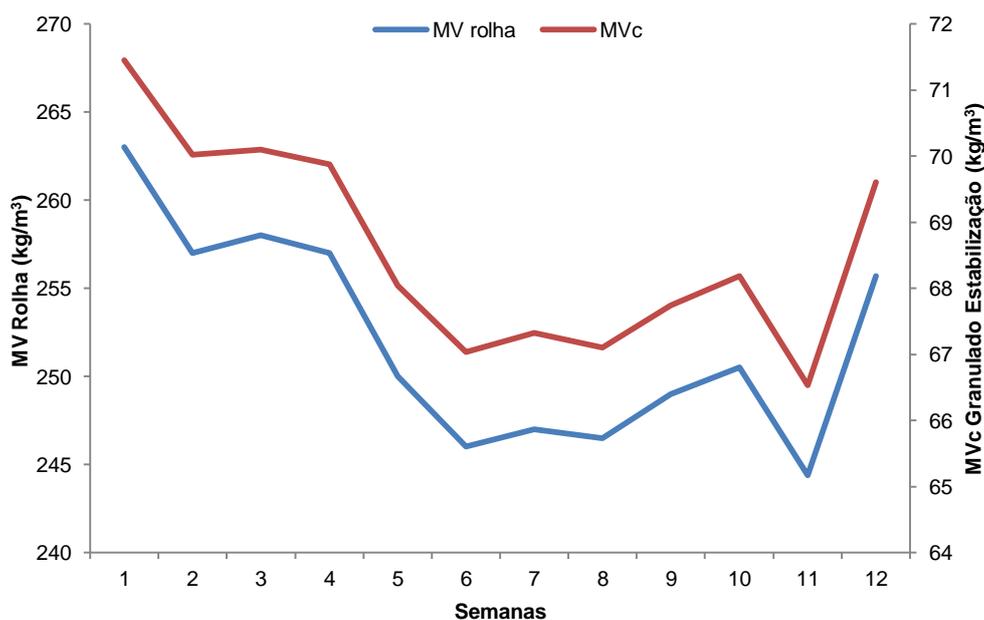


Gráfico 6 - Comparação entre a massa volúmica da rolha com a MVc do granulado depois do ROSA

Fazendo a comparação entre a MVc do granulado antes de entrar no sistema ROSA e depois da passagem pelo sistema (gráfico 7) verifica-se que a massa volúmica aumenta depois de passar pelo ROSA.

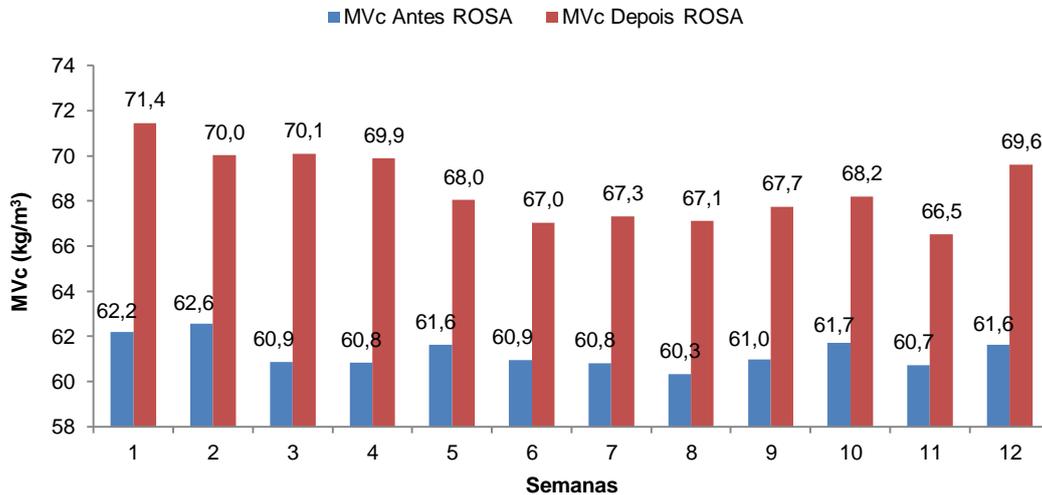


Gráfico 7– MVc antes do ROSA e depois do ROSA

Inicialmente a matéria-prima apresenta uma MVc média de aproximadamente 61,3 kg/m³ enquanto após atingir a zona de estabilização, ou seja, quando passa pelo sistema ROSA e pelo secador passa a apresentar uma MVc média de 68,6 kg/m³. Ocorre um aumento de cerca de 11% entre a MVc antes do ROSA e depois do ROSA. Este fenómeno ocorre devido ao choque térmico que o granulado sofre passando instantaneamente de uma temperatura ambiente, na qual está armazenado, para aproximadamente 95°C, à entrada do sistema. Esta alteração drástica de temperatura faz com que o granulado retraia consideravelmente, o que se pode verificar abaixo no gráfico 8, e a massa volúmica do mesmo aumente. Nos ensaios de granulometria efetuados verificou-se claramente a diminuição da dimensão dos grânulos (gráfico 8).

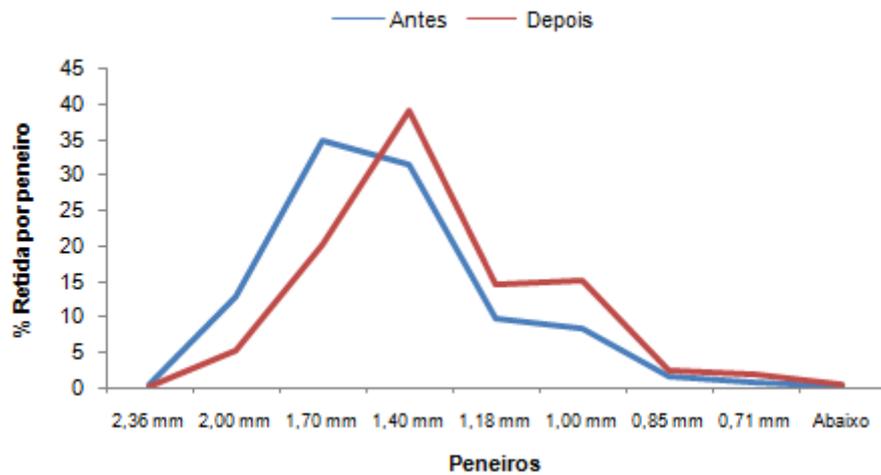


Gráfico 8 – Comparação da distribuição dos grânulos de cortiça antes e depois de passarem pelo sistema ROSA

Assim, o principal objetivo do sistema ROSA consiste em reduzir ao máximo o TCA não aumentando a diferença existente entre a MVc antes e depois do tratamento. Verificou-se, através da análise do gráfico 9, que esta diferença diminui quando o caudal do vapor aumenta.

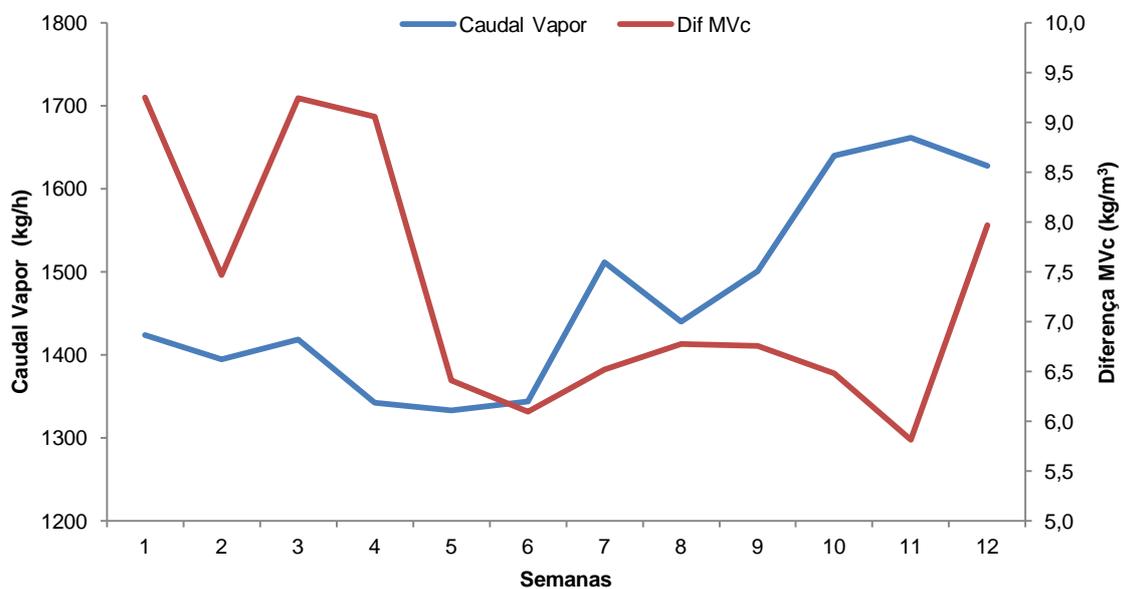


Gráfico 9 – Comparação entre o caudal do vapor e a diferença entre a MVc antes e depois do ROSA

Mas existiam outros fatores que devem ser tidos em conta, nomeadamente a pressão e a temperatura do vapor.

Como já referi anteriormente para temperaturas mais baixas os níveis de redução de TCA são menores, por isso o ideal seria aumentar mais a temperatura para aumentar

a redução dos níveis de TCA. No entanto, isso não é possível porque o aumento da temperatura do vapor iria provocar um maior choque térmico do granulado, consequentemente este iria retraindo ainda mais e a massa volúmica aumentar.

Então as condições ideais seriam um caudal do vapor mais elevado de forma a eliminar o TCA e diminuir a diferença entre as massas volúmicas corrigidas, e simultaneamente diminuir a pressão e a temperatura do vapor para que não ocorresse um choque térmico e a MVc não disparasse. No entanto, a quantidade de vapor disponível não é ilimitada e depende da capacidade de produção da caldeira instalada.

4.2 Estudo desenvolvido no protótipo do FBT

O protótipo FBT foi desenvolvido com o objetivo de reduzir os níveis de TCA do granulado RCT (calibre 3-7 mm), utilizado para produção de rolhas de champanhe, sem alterar significativamente as propriedades físico-mecânicas do granulado.

O FBT foi criado tendo por base o conceito de funcionamento de um reator de leito fluidizado. Este tipo de reator é utilizado numa variedade enorme de reações químicas multifásicas e consiste num fluxo gasoso que passa através de um material sólido criando uma condição de rápida mistura e/ou turbulência. Neste caso o material sólido é o granulado RCT e o fluxo gasoso é o vapor. Assim, o granulado estando um determinado tempo em contacto com um fluxo de vapor, a uma determinada temperatura, reduz significativamente os níveis de TCA.

4.2.1 Resultados experimentais

Durante o estudo realizado foram-se alterando as condições processuais, nomeadamente a temperatura do vapor, velocidade do agitador, tempo de aquecimento e de arrefecimento, e analisando o impacto nas condições do granulado, antes e depois de passar pelo sistema. Foram realizados no total 17 ensaios e em cada um deles foram efetuados cinco controlos de massa volúmica, humidade e TCA e um controlo de granulometria antes e depois do tratamento. Isto perfaz um total de 544 análises.

Com base nos resultados experimentais obtidos de humidade e massa volúmica, calculou-se a diferença existente nesses parâmetros do granulado, antes e depois do tratamento.

Relativamente aos ensaios da humidade (gráfico 10), verificou-se que inicialmente o granulado estava a secar demasiado, ou seja a temperatura de aquecimento estava

muito elevada (ensaios 1 a 5). Baixou-se a temperatura de aquecimento e a humidade do granulado aumentou face ao resultado inicial (ensaios 6, 7 e 8). Nos últimos ensaios conseguiu-se estabilizar o parâmetro da temperatura, sendo a diferença entre o antes e o depois do tratamento praticamente nula (cerca de 0,6).

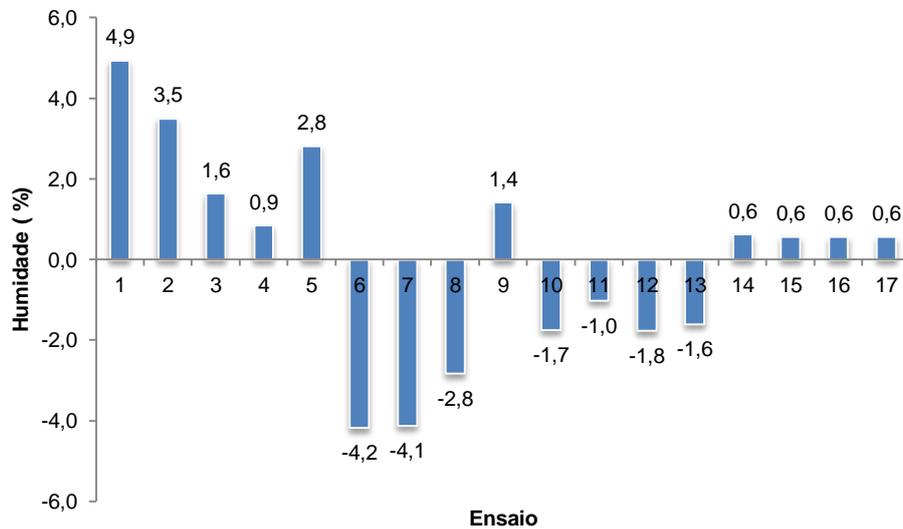


Gráfico 10 – Diferença obtida entre a humidade do granulado RCT antes e depois de passar pelo FBT

Quanto à massa volúmica, analisando o gráfico 11, verificou-se que à medida que se aumentava a temperatura de aquecimento a diferença obtida antes e depois do tratamento era cada vez menor.

Portanto, foi necessário conjugar as condições ideais de temperatura de aquecimento por forma a não prejudicar em demasiado a massa volúmica e a humidade do granulado.

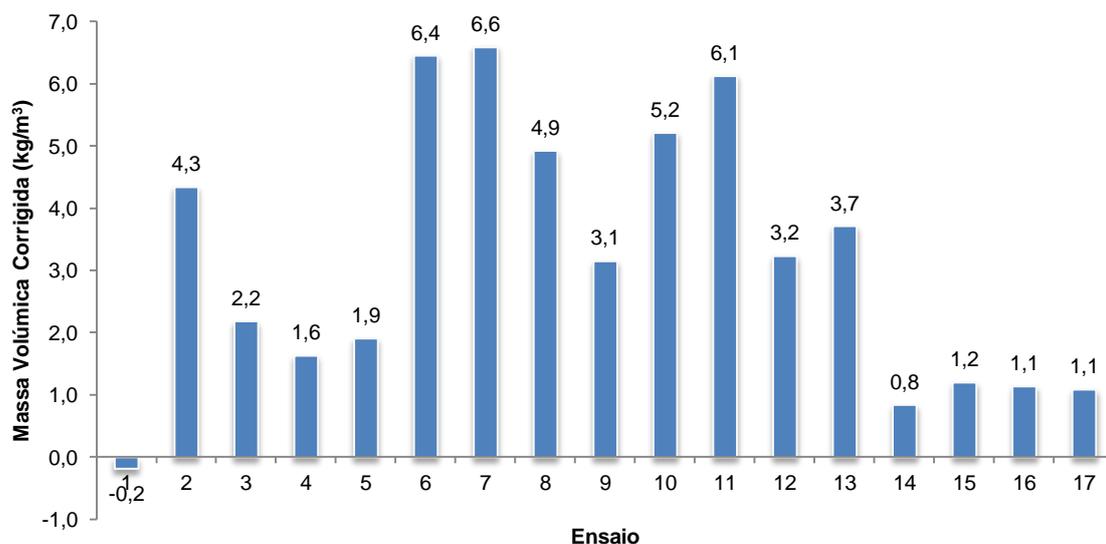


Gráfico 11 – Diferença obtida na massa volúmica do granulado antes e depois de passar pelo FBT

Relativamente aos resultados obtidos ao nível do TCA no granulado antes e depois de passar pelo FBT (gráfico 12), o objetivo principal foi cumprido uma vez que todos os resultados obtidos depois de passar pelo FBT ficaram abaixo dos 2 ng/dm³ e quando foram implementadas as condições ideais de temperatura de aquecimento conseguiu-se atingir níveis de TCA $\leq 0,5$ ng/dm³.

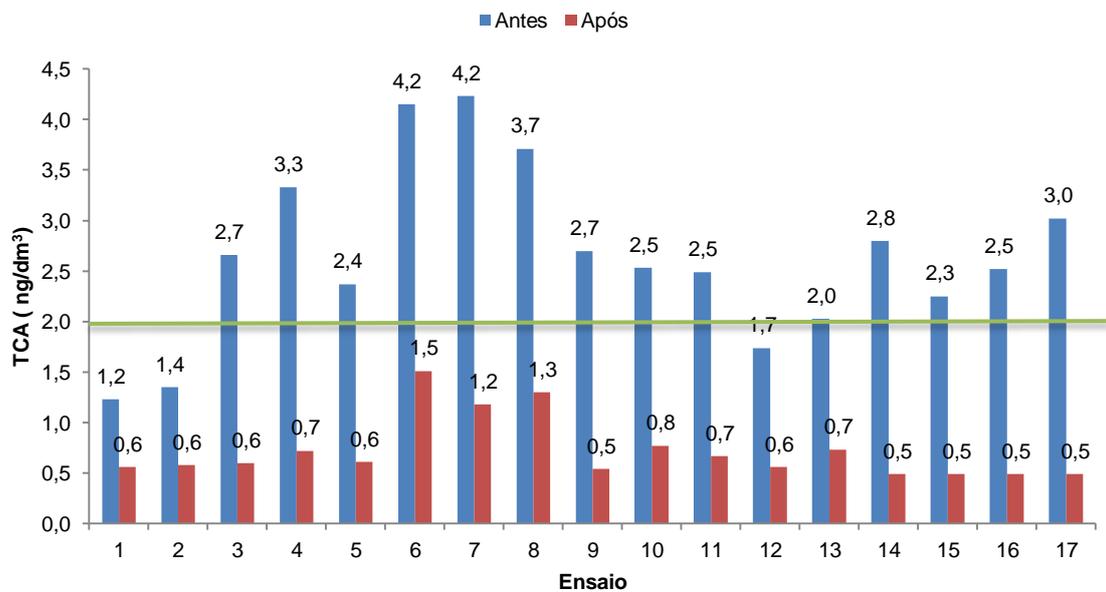


Gráfico 12 – Resultados obtidos no TCA antes e depois do granulado passar pelo FBT

Em relação aos ensaios de granulometria e de acordo com o gráfico 13, verificou-se que a dimensão dos grânulos aumenta ligeiramente depois do tratamento. Este fenómeno deve-se ao facto de ocorrer uma ligeira expansão do granulado, consequência da diminuição da MVc já verificada anteriormente no gráfico 11.

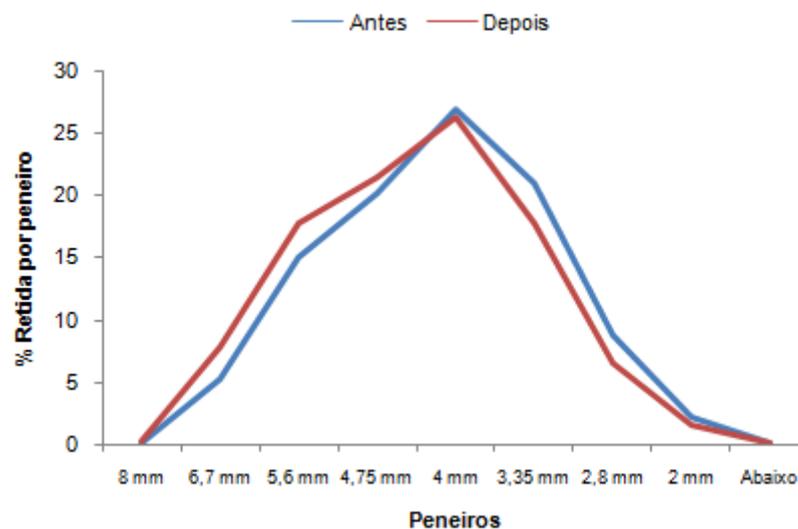


Gráfico 13 – Comparação da distribuição dos grânulos de cortiça antes e depois passarem pelo sistema FBT

Contrariamente ao que ocorre no sistema ROSA, no sistema FBT a MV tende a diminuir depois do tratamento devido à expansão do granulado. Isto ocorre pois no FBT existe um aquecimento inicial realizado de forma gradual, enquanto no sistema ROSA esse aquecimento é instantâneo provocando um maior choque térmico dos grãos e consequentemente a sua retração.

Capítulo 5

Conclusão

5. Conclusão

O acompanhamento nas atividades laboratoriais permitiu-me conhecer métodos de ensaios diferentes e enquadrar-me no processo de controlo da qualidade de uma Unidade Industrial.

O estudo realizado no sistema ROSA permitiu concluir que a sua eficiência ronda os 87% na redução dos níveis de TCA presente no granulado RN para valores $\leq 0,5$ ng/dm³. Os principais parâmetros do processo que influenciam os resultados obtidos são as condições do vapor, isto é, o caudal, pressão e temperatura. A temperatura do vapor é responsável por volatilizar o TCA sendo a sua extração efetuada por arrasto através do vapor de água. À medida que o caudal e a temperatura do vapor aumentam, os níveis de TCA baixam consideravelmente. O caudal do granulado também exerce um papel importante na redução do TCA. Quanto maior o caudal do granulado que passa pelo sistema ROSA menor a redução que ocorre nos níveis de TCA. Para além da redução dos níveis de TCA, este parâmetro deve ser ajustado por forma a não afetar a necessidade de consumo de granulado para alimentar a capacidade produtiva da Unidade Industrial.

A par da redução do TCA é muito importante avaliar o impacto dos ajustes dos parâmetros do sistema mencionados anteriormente nas propriedades físico-mecânicas do granulado. Estas propriedades vão influenciar diretamente as características das rolhas produzidas com essa matéria-prima. A MVc do granulado depois do ROSA é diretamente proporcional à densidade das rolhas *Neutrocork* produzidas na moldação. Após comparação da MVc antes e depois da passagem pelo sistema ROSA concluiu-se que ocorre um aumento de cerca de 11%, devido ao choque térmico que o granulado sofre à entrada do sistema e que leva à sua retração. A diferença entre as MVc, diminui à medida que ocorre um aumento do caudal do vapor. No entanto, a quantidade de vapor disponível não é ilimitada e depende da capacidade de produção da caldeira instalada. Por outro lado o aumento da temperatura do vapor, que permite obter níveis de redução de TCA mais elevados, aumenta o impacto do choque térmico, o granulado retrai e a massa volúmica aumenta. Então, temos sempre de conjugar a temperatura do vapor para uma temperatura média de forma a obter resultados benéficos quer a nível de TCA quer a nível da MVc.

Em síntese, as condições ideais de funcionamento do equipamento seriam um caudal do vapor mais elevado de forma a eliminar os níveis de TCA do granulado e paralelamente diminuir as diferenças entre as MVc do granulado antes e depois da passagem pelo sistema.

Relativamente ao estudo efetuado no sistema protótipo FBT, para tratamento do granulado RCT, concluiu-se que este novo equipamento permite reduzir o TCA presente no granulado para valores $\leq 0,50$ ng/dm³. Com base no ajuste do parâmetro de temperatura de aquecimento também foi possível controlar os níveis de humidade e MVc do granulado, para que estes não alterem consideravelmente depois do tratamento.

Contrariamente ao que ocorre no sistema ROSA, no sistema FBT a MV tende a diminuir depois do tratamento, devido à expansão das dimensões dos grânulos, que por sua vez é provocada pelo aquecimento gradual do granulado no início do processo.

Após se terem atingido os objetivos propostos para o desenvolvimento deste novo sistema de tratamento de granulados RCT e dos resultados serem bastante positivos, o protótipo do FBT irá ser substituído durante o período de férias (Agosto 2015) por um equipamento idêntico à escala industrial.

Por fim, gostaria de salientar que este trabalho foi muito enriquecedor porque me permitiu contactar com o trabalho laboratorial a nível industrial e apoiar projetos de grande dimensão em termos de investimento e melhoria de qualidade dos produtos.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- [1] - Coque, Juan, *et al*, *Contaminação do Vinho por Haloanisóis: Desenvolvimento de estratégias biotecnológicas para prevenir a contaminação de rolhas de cortiça por cloroanisóis*, APCOR, Santa Maria de Lamas, 2006
- [2] - Sefton, M., Simpson, R., Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural corks closures to wine – a review, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 226-240, 2005.
- [3] - *Amorim - Marcos cronológicos*. Consultado a 19 de Janeiro, 2015, disponível em <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/marcos-cronologicos>
- [4] - *Amorim - Processo de produção e matéria-prima*. Consultado a 19 de Janeiro, 2015, disponível em www.amorimcork.com/pt/natural-cork/raw-material-and-production-process/
- [5] - *Amorim - Porque e porquê*. Consultado a 19 de Janeiro, 2015, disponível em www.amorimcork.com/pt/natural-cork/what-and-why
- [6] *APCOR - Processo - Do Montado à Garrafa*. Consultado a 22 de Janeiro, 2015, disponível em <http://apcor.pt/artigo/cortica-do-montado-a-garrafa.htm>.
- [7] - *Amorim - notícias*. Consultado a 19 de Janeiro, 2015, disponível em <http://www.amorim.com/media/noticias/Atividade-da-Corticeira-Amorim-viabiliza-sequestro-de-carbono-superior-a-2-milhoes-de-toneladas-de/238/>
- [8] - *Amorim - Localização do montado*. Consultado a 22 de Janeiro, 2015, disponível em <http://www.amorim.com/a-cortica/localizacao-do-montado/>
- [9] -Fortes, M.A., Rosa, M.E. e Pereira, H., *A Cortiça*, IST Press, Lisboa, 2004
- [10] - Silva, S.P; Sabino, M.A; Fernandes, E.M, Cork: properties, capabilities and applications, *International Materials Reviews*, 50, 345-365, 2005
- [11] - *Promocork - As propriedades da cortiça*. Consultado em 19 de Janeiro, 2015, disponível em www.promocork.com/properties-cork.php?l=pt
- [12] - *Amorim- unidades de negócios*. Consultado a 29 de Março, 2015, disponível em <http://www.amorim.com/unidades-de-negocio/rolhas/>

[13] - Pereira, C.S., Danesh, P., Marques, J.J.F., O gosto a rolha em vinhos – estado atual dos conhecimentos, *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 14, 79-99, 1999

[14] - Marques, J.I. *Desenvolvimento de um método para determinação de cloroanisóis e clorofenóis em amostras de solo*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009

[15] - Miki, A., Identification of 2,4,6-Trichloroanisole (TCA) causing a musty/muddy off-flavor in sake and its production in rice koji and moromi mash, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 178-183, 2005

[16] -Mazzoleni, V., e Maggi, L. Effect of wine style on the perception of 2,4,6-trichloroanisole, a compound related to cork taint in wine, *Food Research International*, 694-699, 2007

[17] - Fonseca, M.F. *2,4,6 – Tricloroanisol: validação do método de análise e estudos de adsorção e dessorção em rolhas de cortiça*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2013

[18] - Cabral, M. *Cork Product Treatment System and Apparatuses by Extraction of Compounds of Dragged in Water Vapour*, 2004 Consultado a 29 Março, 2015, disponível em <http://patentscope.wipo.int/search/en/WO2004014436>.