



Otimização e validação de tratamentos de superfície de base biológica para rolhas de cortiça

CARLOS CALDAS CAVADAS

novembro de 2021

**Carlos Caldas Cavadas Otimização e validação de tratamentos de superfície
de base biológica para rolhas de cortiça**

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química, ramo de Energia e Biorrefinaria

Empresa: Amorim Cork

Orientador académico: Professor Dr. Paulo Silva

Coorientadora da Empresa: Dra. Isabel Roseira

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à direção do curso do Mestrado em Engenharia Química, aos docentes e aos meus colegas pela experiência, formação e oportunidades.

Também gostaria de agradecer aos responsáveis da empresa pela oportunidade que me forneceram de executar este trabalho em contexto profissional e também aos recursos humanos, por todo o apoio que disponibilizaram ao longo do estágio.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Paulo Silva, pela disponibilidade, pela partilha de ideias e por me desafiar a aspirar à melhoria das minhas capacidades. Também gostaria de agradecer à minha orientadora da empresa, Dra. Isabel Roseira, pelo apoio de inserção na empresa, pela disponibilidade para discutir qualquer dúvida que eu tivesse e por todo o conhecimento pessoal que partilhou. Tive imensa sorte de ter sido acompanhado por orientadores que se preocuparam e que me ajudaram sempre que necessitei.

Gostaria de agradecer à equipa do Departamento Técnico da empresa. Ao Dr. Luís Cabrita, pela preocupação e pela motivação para que desenvolvesse o pensamento crítico. Ao Dr. João Vasco, pelo companheirismo e por todo o conhecimento transmitido. À Eng.^a Telma pelo entusiasmo e pela simpatia e à Dra. Cristina Cardoso pelas experiências e conhecimento que partilhou.

Também gostaria de agradecer aos colaboradores das UI's Champcork, Portocork e AD, em especial às equipas dos laboratórios, pela boa disposição e pela ajuda na realização de ensaios ao longo do estágio.

Aos meus colegas estagiários, Ana, Bruno, Rita, Rodrigo e Vera, pelo espírito de equipa e pelo bom humor que esteve presente durante o estágio, um grande obrigado.

Aos meus amigos mais próximos, obrigado por estarem presentes ao longo dos anos.

Por fim, gostaria de agradecer aos meus pais, por todo o apoio que me deram e aos meus irmãos pelo encorajamento, em especial à minha irmã Ana, pela ajuda na finalização desta etapa. Esta dissertação é dedicada a eles.

Resumo

A sustentabilidade visa o desenvolvimento de novas estratégias e produtos que atuem no ambiente ecológico, social e económico assegurando a longevidade das empresas e da sociedade. Neste contexto, em parceria com a empresa Amorim Cork, foi avaliado o potencial de produtos à base de ceras e óleos de origem biológica e renovável, como alternativas aos produtos de base petroquímica (parafinas e silicones), atualmente utilizados no tratamento de superfície das rolhas. Com este objetivo, foram realizados testes em rolhas de cortiça naturais e microaglomeradas Neutrocork® durante o 1º e 2º semestres de 2020/21.

Utilizaram-se os métodos de tentativa e erro e desenho fatorial para otimizar as formulações, sendo a validação dos produtos efetuada segundo o protocolo interno de validação de novos tratamentos de superfície.

Os resultados mostraram que a associação das emulsões de ceras A1 e A2 têm potencialidade para serem utilizados nos tratamentos de superfície, mas têm que ser complementados com um elastómero de silicone devido a problemas visuais e forças de extração elevadas. Na aplicação desta solução foi detetado um problema associado à adesão do elastómero, tendo sido demonstrado que a humidade do sistema durante a aplicação do tratamento de superfície é um dos fatores que afeta significativamente essa adesão.

Em tratamentos de rolhas de cortiça naturais, recorreu-se a um desenho fatorial completo 2³ como ferramenta de avaliação da influência de alterações na formulação do produto B2 (mistura de ceras e óleos naturais) na força de extração das rolhas. Os resultados mostraram que a razão mássica entre os óleos que integram a composição de B2 é o fator que mais influência as forças de extração.

Demonstrou-se que os produtos C3 e C5, derivados de ceras e óleos naturais, têm potencial para serem utilizados no tratamento de superfície de rolhas de cortiça naturais.

A aplicação do produto D8, derivado de óleos vegetais, em rolhas microaglomeradas Neutrocork® mostrou ser promissora, mas esta teve de ser complementada com um elastómero de silicone para se atingir o desempenho pretendido.

De um total de 23 produtos testados, 7 demonstraram potencial como alternativas aos produtos atualmente utilizados.

Este trabalho serviu como contributo para o desenvolvimento de tratamentos de superfície mais sustentáveis que os tratamentos de referência atuais.

Palavras-Chave: rolha de cortiça, tratamentos de superfície, parafinas, silicones, produtos de base biológica, óleos vegetais, ceras naturais, forças de extração

Abstract

Sustainability aims to develop new strategies and products acting in the ecological, social, and economic environment, ensuring the longevity of companies and society. In this context, in cooperation with the company Amorim Cork, the potential of wax and oil-based products from biological and renewable sources was evaluated, as an alternative to petrochemical-based products (paraffins and silicones) that are currently used in the surface treatment of cork stoppers. With this goal, tests with natural and Neutrocork® microagglomerated cork stoppers were performed during the 1st and 2nd semesters of 2020/21.

Trial and error and factorial design methods were used to optimize the formulations, and the validation of the products was conducted according to the internal validation protocol for new surface treatments.

The results showed that the combination of A1 and A2 wax emulsions have the potential to be used in surface treatments, but they must be complemented with the use of a silicone elastomer due to visual problems and high extraction forces. Applying this solution, a problem associated with the adhesion of the elastomer was detected, and it was demonstrated that the humidity of the system during the application of the surface treatment is one of the factors that significantly impacts this adhesion.

In natural cork stoppers treatments, a 2³ factorial design was used as a tool to assess the influence of changes in the formulation of product B2 on the stoppers' extraction forces. The results showed that the mass ratio between the oils that compose B2 is the factor that most influences extraction forces.

It was showed that C3 and C5 products, derived from wax and natural oils, have the potential to be used in the surface treatment of natural cork stoppers.

The application of product D8 in Neutrocork® microagglomerated cork stoppers proved to be promising, but it had to be complemented with a silicone elastomer to achieve the desired performance.

Of a total of 23 tested products, 7 showed potential as alternatives to the products currently used.

This work served as a contribution to the development of surface treatments that are more sustainable than the current reference treatments.

Keywords: cork stoppers, surface treatments, paraffins, silicones, biobased products, vegetable oils, natural waxes, extraction forces

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice de figuras	xiii
Índice de tabelas	xxi
Abreviaturas e Símbolos	xxiii
1. Introdução	1
1.1. Empresa	1
1.1.1. Referenciais normativos e certificação.....	3
1.2. A cortiça.....	4
1.2.1. Propriedades da cortiça.....	5
1.2.2. Morfologia da cortiça	5
1.2.3. Composição química	6
1.2.4. A sustentabilidade da cortiça.....	9
1.3. Produção de rolhas de cortiça	10
1.3.1. Produção de rolhas naturais	11
1.3.2. Produção de rolhas microaglomeradas	13
1.4. Objetivos.....	14
1.5. Estrutura da dissertação	14
2. Estado da arte	15
2.1. Tipos de granulados e aplicações.....	15
2.2. Aglomerantes	15
2.3. Lubrificantes e selantes.....	16
2.3.1. Óleo parafinado	16

2.3.2.	Parafinas	17
2.3.3.	Silicones	17
2.3.4.	Alternativas de tratamentos de superfície de origem biológica.....	20
3.	Parte experimental	23
3.1.	Materiais e métodos de controlo	23
3.1.1.	Métodos de controlo da qualidade.....	24
3.1.1.1.	Forças de extração	25
3.1.1.2.	Absorção em garrafa	26
3.1.1.3.	Capilaridade	27
3.1.1.4.	Vedação em tubo	27
3.1.1.5.	Análise sensorial	28
3.1.1.6.	Aspeto visual.....	29
3.2.	Métodos experimentais para a validação de produtos de tratamento de superfície.....	31
3.2.1.	Protocolo de validação.....	31
3.2.1.1.	Metodologia escala piloto para tratamentos de superfície	31
3.2.1.2.	Metodologia escala semi-industrial.....	33
3.2.1.3.	Metodologia escala industrial.....	34
4.	Resultados e discussão	35
4.1.	Rolhas Naturais.....	37
4.1.1.	Avaliação de produtos aplicados à escala piloto em rolhas naturais.....	37
4.1.1.1.	Reavaliação do tratamento TA4.....	49
4.1.1.2.	Avaliação do efeito da formulação do produto B2 na força de extração das rolhas.....	56
4.1.1.3.	Avaliação do efeito da alteração da composição de B2.....	60
4.1.2.	Avaliação de produtos aplicados à escala semi-industrial.....	62
4.2.	Rolhas Neutrocork®	71

4.2.1. Avaliação de produtos aplicados à escala piloto em rolhas Neutrocork®	71
4.2.2. Avaliação de produtos aplicados à escala semi-industrial em rolhas Neutrocork®.....	81
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	87
Referências	89
Anexos.....	93
Anexo A – Informações adicionais das rolhas de cortiça	93
Anexo B – Tabela estatística da análise sensorial	94
Anexo C – Dados dos ensaios realizados	95
Anexo D – Dados de temperatura e humidade obtidos pela sonda	114
Anexo E – Área superficial de rolhas de diferentes calibres	118

Índice de figuras

Figura 1.1. Estrutura organizacional da Corticeira Amorim e Unidades Industriais da Amorim Cork localizadas em Portugal. [2].....	2
Figura 1.2. Distribuição geográfica do montado de <i>Quercus Suber</i> L. no mediterrâneo. [7]	4
Figura 1.3. Produção Anual de Cortiça por País. [8].....	4
Figura 1.4. MEV de células de cortiça com diâmetro de secção transversal de 100 nm. A – Secção radial; B – Secção axial; C – Secção transversal. [13].....	6
Figura 1.5. Representação esquemática da parede celular da cortiça: 1 – lamela média; 2 – parede principal; 3 – parede secundária; 4 – parede terciária. [15].....	6
Figura 1.6. Modelo proposto para suberina da periderme da batata. [15].....	7
Figura 1.7. Álcoois precursores da lenhina. [13].....	8
Figura 1.8. Esquema simplificado do processo de produção de rolhas naturais e aglomeradas realizado na UI Lamas e DS, respetivamente (■ Rolhas naturais; ■ Rolhas microaglomeradas; ■ Etapas comuns aos processos produtivos de rolhas naturais e microaglomeradas)	11
Figura 2.1. Estrutura química do poli(dimetilsiloxano)[PDMS]. [27]	18
Figura 2.2. 1º estágio de reação de formação de silicones num sistema de reticulação acetoxi. [29].....	18
Figura 2.3. Reação de reticulação de um silicone de cura rápido num sistema acetoxi. [29]	19
Figura 2.4. Sistemas de cura por humidade mais comuns de PDMS. [29]	19
Figura 2.5. Formação da rede elastomérica através da reação de grupos SiOH com MTAS (agente de reticulação), libertando ácido acético como produto de clivagem. [33]	20
Figura 3.1. Dinamómetro de tração, disponível na UI Lamas (Extralab Portátil).....	26
Figura 3.2. Ensaios de capilaridade em curso.	27
Figura 3.3. Teste de vedação em tubo num carrossel disponível na UI Lamas.....	28
Figura 3.4. Macerações de rolhas em água desionizada.....	29
Figura 3.5. Copos da análise sensorial.	29
Figura 3.6. Aspeto visual das diferentes classes comerciais de rolhas naturais. Organizadas da esquerda para a direita – Flor, Extra, Superior, 1ª, 2ª, 3ª, 4ª e 5ª.....	30

Figura 3.7. Aspeto visual de rolhas naturais e microaglomeradas após diferentes lavações. Organizadas da esquerda para a direita: Naturais – Sem lavagem, L1, L4; Microaglomeradas – L1, L3, L2.....	30
Figura 3.8. Tambor laboratorial de tratamento de superfície da UI Lamas (capacidade: 250 a 500 rolhas).	32
Figura 4.1. A – Exemplos de “raclement” (A – ao engarrafar; B – aquando da extração da rolha da garrafa).....	38
Figura 4.2. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R e TA1 até TA10 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	39
Figura 4.3. A - Presença de resíduos dos produtos do tratamento das rolhas nos gargalos de garrafas “CETIE” após extração de rolhas tratadas (A - “raclement” observado depois da remoção das rolhas do teste TA2; B – Gargalo limpo após a remoção da rolha do teste R).	40
Figura 4.4. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R e TA1 a TA10 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.....	41
Figura 4.5. Resultados de capilaridade do teste TA10, à escala piloto, em rolhas naturais	42
Figura 4.6. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes TB1.1 e TB1.2 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente	43
Figura 4.7. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes TB1.1 e TB1.2 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.....	43
Figura 4.8. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes TC1 até TC5 e R em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.....	44
Figura 4.9. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes TC1 até TC5 e R em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.....	45
Figura 4.10. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração de rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim) dos testes	

R, TC3 e TC3.1 até TC3.4 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.....	46
Figura 4.11. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R, TC3 e TC3.1 até TC3.4 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	46
Figura 4.12. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R, TD1.1 e TD2 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.....	47
Figura 4.13. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R, TD1.1 e TD2 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	47
Figura 4.14. Falta de adesão do elastómero de silicone, G1, em rolhas de ensaio semi-industrial (A – Formulação TA4; B – Formulação TA10).....	50
Figura 4.15. Diagrama de Ishikawa de possíveis causas da falha de adesão do elastómero de silicone na formulação TA4.....	51
Figura 4.16. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes realizados em rolhas naturais para estudar o “descasque”, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	53
Figura 4.17. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes realizados em rolhas naturais para estudar o “descasque”, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.....	53
Figura 4.18. Gráfico semi-normal dos efeitos principais A, B, C e interações A*B, A*C, B*C e A*B*C (PSE – Pseudo Standard Error according to Lenth’s method).....	58
Figura 4.19. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R e TB1.2 até TB1.9 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	59
Figura 4.20. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R e TB1.2 a TB1.9 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	60
Figura 4.21. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R, TB1.2 e TB1.21 até TB1.27 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente	61

Figura 4.22. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R, TB1.2 e TB1.21 a TB1.27 em rolhas naturais, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente	62
Figura 4.23. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TA1, TA4, TA9 e TA10 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	63
Figura 4.24. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TA1, TA4, TA9 e TA10 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	64
Figura 4.25. Resultados de capilaridade de rolhas naturais provenientes dos testes R1, TA1, TA4, TA9 e TA10, à escala semi-industrial	64
Figura 4.26. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	65
Figura 4.27. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.....	66
Figura 4.28. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), nas condições de frio, estufa e termolização após 1 semana de engarrafamento.	67
Figura 4.29. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim) nas condições de congelador após 2 horas de engarrafamento.	67
Figura 4.30. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais, 1 semana após engarrafamento nas condições de frio e estufa.....	69
Figura 4.31. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TA1 a TA9 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	72

Figura 4.32. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1 e TA1 a TA9 em rolhas Neutrocork®, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	73
Figura 4.33. Falha de espalhamento do produto D1 (teste TD1) em rolhas Neutrocork® de ensaio à escala piloto	74
Figura 4.34. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TD3, TD5, TD6, TD7 e TD8 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.	74
Figura 4.35. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TD3, TD5, TD6, TD7 e TD8 em rolhas Neutrocork®, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.....	75
Figura 4.36. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TD8.1, TD8.2, TD8.3 e TD8.4 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.	76
Figura 4.37. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TD8.1, TD8.3 e TD8.4 em rolhas Neutrocork®, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.....	77
Figura 4.38. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TD9, TD9.1 e TD9.2 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.	78
Figura 4.39. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TD9, TD9.1 e TD9.2 em rolhas Neutrocork®, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.....	78
Figura 4.40. Resultados de capilaridade de rolhas Neutrocork® provenientes dos testes TE1 e TE2, realizados à escala piloto	79
Figura 4.41. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TE1 e TE2 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.	80
Figura 4.42. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TE1 e TE2 em rolhas Neutrocork®, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.....	80

Figura 4.43. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, R2, TD8.41 e TD8.42 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.	81
Figura 4.44. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, R2, TD8.41 e TD8.42 em rolhas Neutrocork®, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.....	82
Figura 4.45. Resultados de capilaridade de rolhas Neutrocork® provenientes dos testes R2 e TD8.42, à escala semi-industrial.....	83
Figura 4.46. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2 e TD8.42 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), nas condições de frio, estufa e termolização após 1 semana de engarrafamento.	83
Figura 4.47. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2 e TD8.42 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim) nas condições de congelador após 2 horas de engarrafamento.	84

Anexo D – Dados de temperatura e humidade obtidos pela sonda

Figura D.1. Medição da temperatura, pelo tambor e pela sonda, do tambor ao longo do teste TA41.1 (rolhas naturais, à escala piloto).....	114
Figura D.2. Variação da humidade relativa no tambor ao longo do teste TA1.1 (rolhas naturais, à escala piloto)	114
Figura D.3. Medição da temperatura, pelo tambor e pela sonda, do tambor ao longo do teste TA41.2 (rolhas naturais, à escala piloto).....	115
Figura D.4. Variação da humidade relativa no tambor ao longo do teste TA41.2 (rolhas naturais, à escala piloto)	115
Figura D.5. Medição da temperatura, pelo tambor e pela sonda, do tambor ao longo do teste TA42.1 (rolhas naturais, à escala piloto).....	116
Figura D.6. Variação da humidade relativa no tambor ao longo do teste TA42.1 (rolhas naturais, à escala piloto)	116
Figura D.7. Medição da temperatura, pelo tambor e pela sonda, do tambor ao longo do teste TA42.2 (rolhas naturais, à escala piloto).....	117

Figura D.8. Variação da humidade relativa no tambor ao longo do teste TA42.2 (rolhas naturais, à escala piloto) 117

Índice de tabelas

Tabela 1.1. Unidades de Negócios da Corticeira Amorim. [2]	2
Tabela 1.2. Certificações nas diferentes UI da Amorim Cork. [2].....	3
Tabela 3.1. Tipos de rolha, calibres, lavações e intervalos do número de rolhas tratadas nas diferentes escalas de ensaio realizados ao longo da dissertação	23
Tabela 3.2. Especificações das rolhas para as propriedades físico-mecânicas de controlo de qualidade.....	24
Tabela 3.3. Tabela resumo dos testes de controlo de qualidade que foram utilizados...	25
Tabela 4.1. Codificação para os diferentes fornecedores, produtos e tipos de rolha testados até junho de 2021.....	36
Tabela 4.2. Resultados das análises sensoriais de rolhas naturais tratadas à escala piloto	49
Tabela 4.3. Incidência da falha de adesão do elastómero de silicone obtidas nos testes utilizados para avaliar diferentes fatores relacionados com o “descasque”, após 48 horas e 1 semana do engarrafamento	54
Tabela 4.4. Fatores considerados para a otimização da formulação do produto B2 e respetivos níveis inferiores e superiores.....	56
Tabela 4.5. Matriz do desenho fatorial 2 ³ utilizada, forças de extração médias obtidas ao fim de 48 horas, efeitos estimados dos fatores principais e interações e os respetivos coeficientes de regressão	57
Tabela 4.6. Incidência da falha de adesão do elastómero de silicone nos testes R1, TA1, TA4, TA9 e TA10, após 48 horas e 1 semana do engarrafamento em condições ambiente	70
Tabela 4.7. Incidência da falha de adesão do elastómero de silicone no teste TA41.2, após 1 semana de engarrafamento em condições ambiente, frio, estufa e termolização e ao fim de 2 horas no congelador.....	70
Tabela 4.8. Resultados da análise sensorial de rolhas Neutrocork® tratadas à escala semi-industrial.....	85

Anexo A – Informações adicionais das rolhas de cortiça

Tabela A.1. Alguns tipos de rolhas aglomeradas produzidas e comercializadas pela Amorim Cork [40].....	93
--	----

Anexo B – Tabela estatística da análise sensorial

Tabela B.1. Número mínimo de respostas corretas para estabelecer uma diferença significativa a diferentes níveis de significância para o teste triangular (1ª coluna – nível de significância de 0,05).....	94
---	----

Anexo C – Dados dos ensaios realizados

Tabela C.1. Detalhes dos tratamentos de rolhas naturais realizados à escala piloto	95
Tabela C.2. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições ambiente, de tratamentos de rolhas naturais realizados à escala piloto	98
Tabela C.3. Detalhes dos tratamentos de rolhas naturais realizados à escala semi-industrial	103
Tabela C.4. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições ambiente, de tratamentos de rolhas naturais realizados à escala semi-industrial.....	104
Tabela C.5. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições forçadas, de tratamentos de rolhas naturais realizados à escala semi-industrial.....	105
Tabela C.6. Detalhes dos tratamentos de rolhas Neutrocork® realizados à escala piloto	106
Tabela C.7. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições ambiente, de tratamentos de rolhas Neutrocork® realizados à escala piloto.....	108
Tabela C.8. Detalhes dos tratamentos de rolhas Neutrocork® realizados à escala semi-industrial	111
Tabela C.9. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições ambiente, de tratamentos de rolhas naturais realizados à escala semi-industrial.....	111
Tabela C.10. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições forçadas, de tratamentos de rolhas Neutrocork® realizados à escala semi-industrial	112
Tabela C.11. Resultados do ensaio de vedação em tubo do teste TD8.42, realizado à escala semi-industrial em rolhas Neutrocork®	113

Abreviaturas e Símbolos

AD – Unidade Industrial Amorim Distribuição

CETIE – *International Technical Center for Bottling*

CHK – Unidade Industrial Champcork

CIPR – Código Internacional de Práticas Rolheiras

DS – Unidade Industrial De Sousa

EQP – Unidade Industrial Equipar

FTIR-ATR - Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (*Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy*)

HTV – Borracha de silicone de alta consistência (*High Temperature Vulcanizing*)

LSR – Borracha líquida de silicone (*Liquid silicone rubber*)

MDI - Metilendifenil Diisocianato

MEV – Microscopia eletrônica de varrimento

MTAS – metil-triacetoxissilano

MTMS – metil-trimetoxissilano

OTR – Taxa de Transferência de Oxigênio (*Oxygen Transfer Rate*)

PDMS – Poli(dimetilsiloxano)

PU – Poliuretano

RCT – Rolhas de champanhe e técnicas

RTV – Borracha de silicone de vulcanização à temperatura ambiente (*Room Temperature Vulcanizing*)

TCA - Tricloroanisol

TDI – Diisocianato de tolueno

UI – Unidades Industriais

UN – Unidades de Negócios

1. Introdução

A relevância da sustentabilidade, principalmente no setor industrial, tem vindo a aumentar nos últimos anos. Isto tem levado as empresas a investirem na inovação de processos produtivos mais sustentáveis para fazerem face às novas exigências do mercado. A atividade da Corticeira Amorim é baseada na sustentabilidade natural da cortiça. Com uma taxa de aproveitamento da cortiça de 100%, uma produção de 5,3 mil milhões de rolhas e uma pegada de carbono negativa média de 3,3 gCO₂ associada à produção de uma rolha, o impacto ambiental positivo tem efeito a nível mundial. [1]

A Amorim adota a visão de ser uma empresa sustentável, adotando um modelo de negócio baseado na economia circular, ao promover o montado de sobre e ao desenvolver novos produtos baseados em materiais renováveis e recicláveis. A principal força motriz para o investimento no desenvolvimento de alternativas de base biológica aos tratamentos de superfície que são utilizados atualmente, que são sintetizados, deriva não só da visão da Amorim, como também da missão e dos valores da mesma para o desenvolvimento de produtos que sejam simultaneamente mais sustentáveis e que confirmam às rolhas um melhor desempenho mecânico em relação aos produtos sintéticos utilizados atualmente. [2]




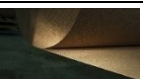

Neste contexto, pretende-se validar e otimizar, industrialmente, a aplicação de tratamentos de superfície de base biológica na produção de rolhas de cortiça naturais e microaglomeradas.

1.1. Empresa

A Corticeira Amorim, com origem em 1870, é uma das maiores e mais empreendedoras multinacionais de origem portuguesa, líder de uma das indústrias caracterizadas como sendo das mais sustentáveis do mundo. A empresa desenvolve a sua atividade com base na cortiça e conta com um vasto portefólio de produtos, destinados a diferentes mercados. Hoje conta com 28 unidades industriais e 51 empresas de distribuição presentes em 27 países nos 5 continentes. [2]

A atividade operacional da Corticeira Amorim está estruturada em 5 Unidades de Negócios, UN (Tabela 1.1).

Tabela 1.1. Unidades de Negócios da Corticeira Amorim. [2]

	Unidades de Negócio	Principais finalidades
	Matérias-Primas	Garantir a continuidade e otimização do fluxo de matérias-primas às restantes Unidades de Negócio.
	Rolhas	Produção e fornecimento de rolhas para vinhos tranquilos, vinhos espumantes e bebidas espirituosas.
	Revestimentos	Produção de pavimentos e revestimentos com benefícios únicos, tais como um maior isolamento acústico e térmico.
	Aglomerados Compósitos	Produção de granulados, aglomerados e compósitos de cortiça com várias finalidades.
	Isolamentos	Produção de materiais de isolamento 100% naturais e de excelente desempenho técnico.

Na Figura 1.1 estão representadas as principais empresas de cada uma das UN e uma descrição das Unidades Industriais (UI) da Amorim Cork, responsável pela UN de Rolhas.

O Grupo Amorim é constituído por várias empresas sendo o negócio das rolhas o mais importante para a empresa com um peso total de vendas consolidadas de 69,8%. [2]

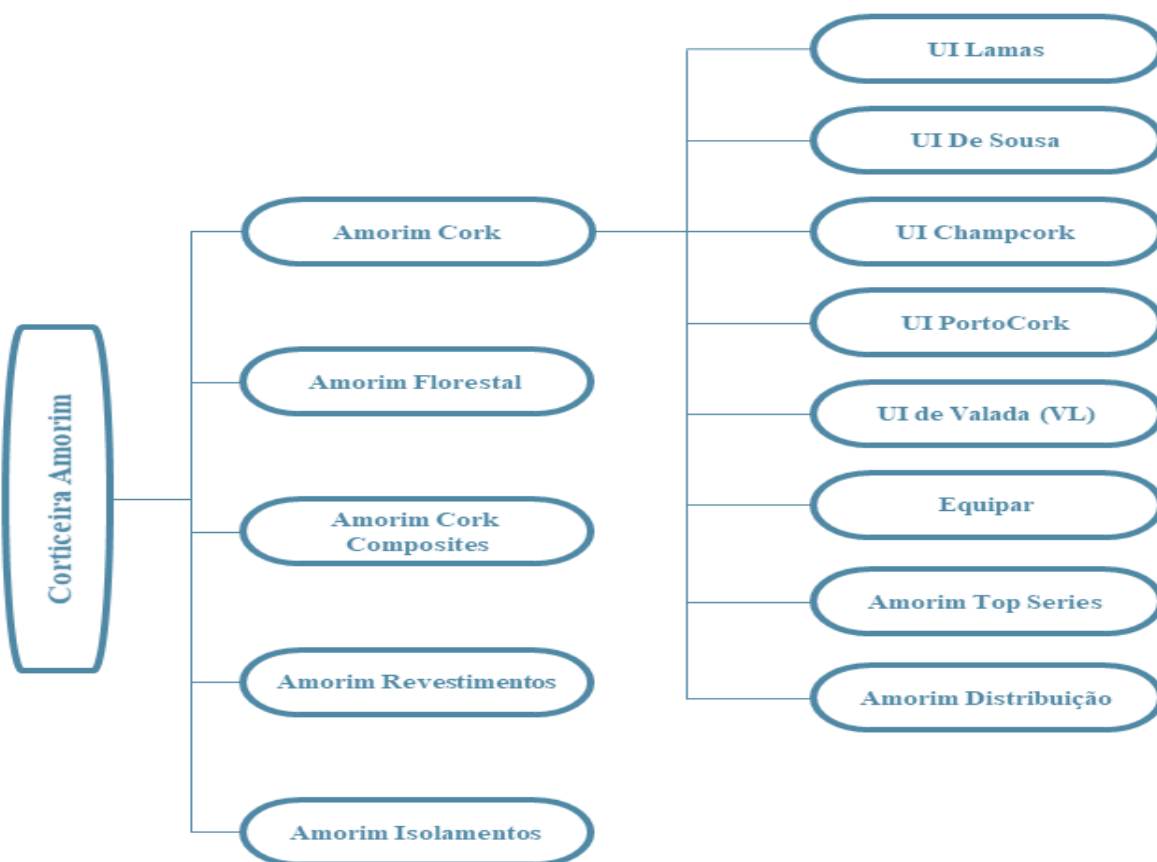


Figura 1.1. Estrutura organizacional da Corticeira Amorim e Unidades Industriais da Amorim Cork localizadas em Portugal. [2]

1.1.1. Referenciais normativos e certificação

A certificação é essencial para o sucesso de uma empresa. Funciona como estímulo à melhoria contínua contribuindo para a inovação e oferece aos clientes um sentido de confiança e segurança através da comercialização de produtos com um rótulo reconhecido internacionalmente. A Corticeira Amorim investe na certificação como forma de garantir uma gestão efetiva dos aspetos ambientais, sociais e de segurança alimentar. [3]

A Amorim Cork utiliza um sistema de gestão integrada (SGI) e as certificações nas diferentes UI podem ser consultadas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Certificações nas diferentes UI da Amorim Cork. [2]

Unidade Industrial	Práticas Rolheiras			Qualidade	Amb.	Energia	Segurança Alimentar		Produtos Florestais	
	Systecode*			ISO 9001	ISO 14001	ISO 50001	ISO 22000	FSSC 22000	HACCP	FSC
	B	P	E							
Lamas		x		x		x			x	x
De Sousa		x		x		x	x		x	x
Champcork		x	x	x		x	x		x	x
Portocork		x	x	x			x		x	x
Valada		x		x					x	
Equipar		x	x	x		x	x		x	x
Top Series		x	x	x		x	x		x	x
Amorim Distribuição		x	x	x	x			x	x	

* B – Base; P – Premium; E – Excelente

O Systecode é um sistema de adesão voluntária que consiste em verificar, através da realização de uma auditoria por uma organização externa, uma série de práticas que têm de ser asseguradas pelas empresas requerentes de forma a estarem em conformidade com o Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR). Um dos requisitos base é, por exemplo segundo o CIPR, a adoção de técnicas preventivas e/ou curativas ligadas ao 2,4,6 – TCA, com o objetivo de melhorar a neutralidade organolética das rolhas de cortiça. [4]

1.2. A cortiça

A cortiça é a casca do sobreiro, que pertence à família de plantas *Fagaceae*. Este cresce sobretudo na zona da bacia do Mediterrâneo Ocidental em que as temperaturas estão entre os - 5 °C e 40 °C e onde os solos são arenosos sem calcário, possuem baixos níveis de azoto e fosfato e altos níveis de potássio. [5]

Estas condições ocorrem sobretudo em Portugal, sendo este o país com maior extensão de sobreiros do mundo com 34% da área mundial e responsável por 49% da produção mundial de cortiça. Na Figura 1.2 encontra-se a distribuição dos montados de *Quercus Suber L.*, situando-se este maioritariamente no sul da Península Ibérica e no norte de África. [6]

Na Figura 1.3 está representada a produção anual de cortiça por país.

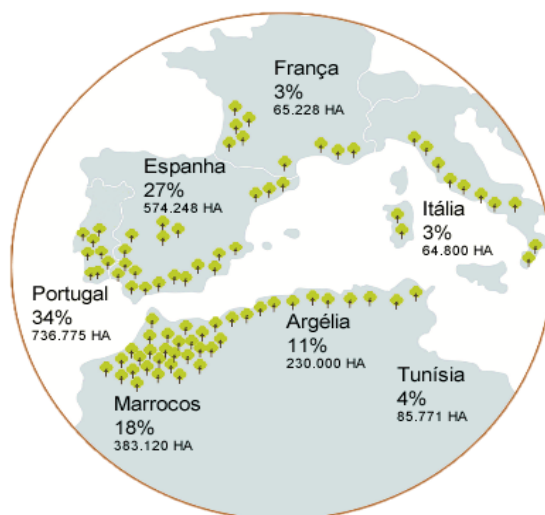


Figura 1.2. Distribuição geográfica do montado de *Quercus Suber L.* no mediterrâneo. [7]

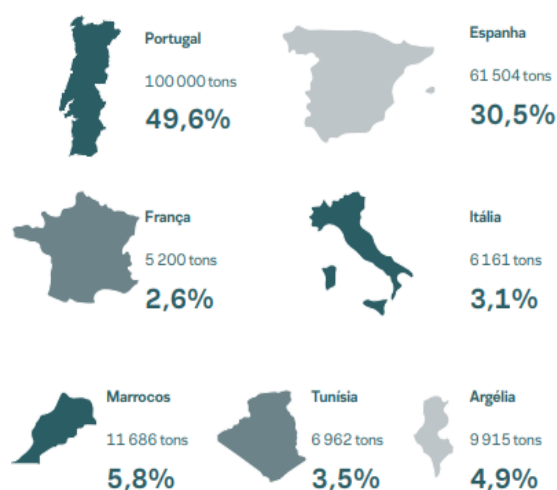


Figura 1.3. Produção Anual de Cortiça por País. [8]

1.2.1. Propriedades da cortiça

A cortiça possui propriedades únicas que permitem a sua aplicação numa variedade de produtos. A baixa densidade, a viscoelasticidade, a impermeabilidade a líquidos e gases, a boa capacidade como isolante térmico e elétrico, o funcionamento como um excelente absorvedor acústico e vibrático, a alta resistência à fricção e o facto de possuir uma boa resistência a altas temperaturas e funcionar como um retardante de fogo natural são as propriedades mais importantes que tornam a cortiça num material de elevado valor pela sua versatilidade. [9]

A anisotropia da estrutura celular da cortiça implica que as suas propriedades também sejam anisotrópicas, ou seja, as propriedades vão ser diferentes dependendo da secção onde estão a ser avaliadas. [10]

1.2.2. Morfologia da cortiça

A cortiça é um material celular, polimérico e apresenta uma morfologia única responsável por várias propriedades únicas.

Normalmente a cortiça é extraída do sobreiro após 25 anos e a cortiça proveniente dessa extração chamada cortiça virgem que possui uma estrutura irregular e uma maior dureza. Após 9 anos efetua-se o segundo descortiçamento e obtém-se a cortiça secundária que já possui uma estrutura mais regular e menos dura, mas ainda é considerada imprópria para o fabrico de rolhas. A partir do terceiro descortiçamento a cortiça produzida denomina-se por amadia e é a que é usada para a produção de rolhas. [11]

Em 2020 foi possível obter a primeira extração da cortiça de forma viável, em termos das propriedades, ao fim de 12 anos devido ao projeto de investigação REGACORK. [12]

Macroscopicamente a cortiça varia conforme a idade do sobreiro. A porosidade macroscópica da cortiça é o indicador principal de qualidade da cortiça e corresponde à prevalência de canais lenticulares que atravessam as pranchas da cortiça radialmente. [13]

A nível microscópico a estrutura típica da célula é representada por um prisma de secção hexagonal e o volume das paredes das células é de cerca de 10-15 por cento do volume total. Por cm^3 de cortiça existem em média 36 milhões de células e as características de isolamento e baixa densidade da cortiça devem-se ao elevado conteúdo de gás presente no interior dessas células. [13]

Na Figura 1.4 pode-se observar a estrutura celular da cortiça através de imagens de microscopia eletrónica de varrimento (MEV), observando-se as 3 secções de crescimento das células de cortiça.

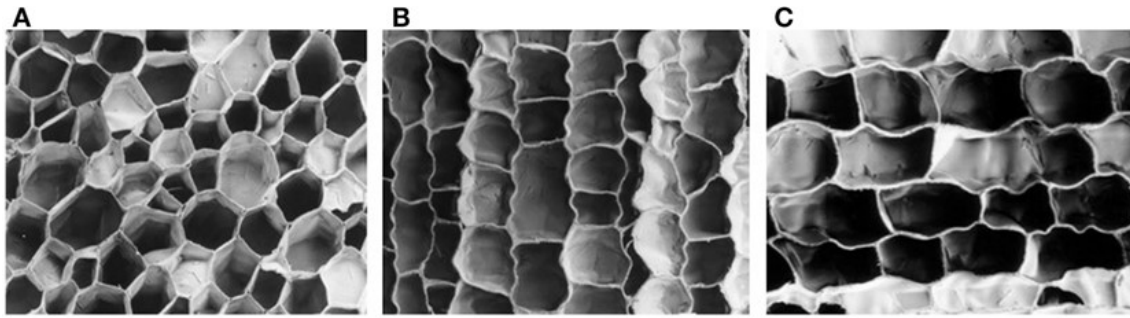


Figura 1.4. MEV de células de cortiça com diâmetro de secção transversal de 100 nm. A – Secção radial; B – Secção axial; C – Secção transversal. [13]

A observação de MEV da cortiça mostrou que, na secção radial, as células da cortiça aparecem como polígonos de 4 a 9 lados (Figura 1.4) onde a maioria das células apresentam a forma de um prisma hexagonal. Enquanto nas secções axiais e tangenciais as células mostram uma estrutura que se assemelha uma parede de tijolos. Estas diferenças na organização das células têm impacto em algumas das propriedades da cortiça, como no comportamento à compressão e no comportamento à tração e torção. No entanto, a anisotropia deixa de ser sentida quando se tem um aglomerado de cortiça, dada a distribuição aleatória dos grânulos, o que acontece com as rolhas microaglomeradas Neutrocork® assim como noutras aplicações. [13][14]

1.2.3. Composição química

A parede celular das células da cortiça não é uniforme, podendo ser consideradas 4 partes principais. Na Figura 1.5 pode-se observar uma representação esquemática da parede celular da cortiça.

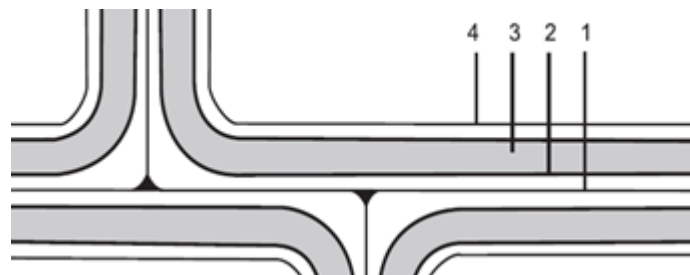


Figura 1.5. Representação esquemática da parede celular da cortiça: 1 – lamela média; 2 – parede principal; 3 – parede secundária; 4 – parede terciária. [15]

A parede celular é composta por compostos estruturais, como macromoléculas, que definem a estrutura da parede celular; e compostos não estruturais, como compostos orgânicos de baixo peso molecular (extratáveis) ou os minerais inorgânicos. [15]

A composição química da cortiça difere de os outros materiais lenho-celulósicos devido ao facto do componente principal das paredes celulares ser a suberina. Este componente químico deverá ser aquele que, em grande medida, confere às células da cortiça as suas propriedades mecânicas e a impermeabilidade. [16]

Os componentes estruturais mais relevantes são a suberina (45%), a lenhina (27%) e celulose e outros polissacarídeos (12%). [9]

Suberina

A suberina é o componente maioritário das células da cortiça, existe nas paredes celulares, em camadas alternadas com substâncias ceróides. Esta é responsável por propriedades únicas da cortiça tais como a elasticidade, baixa densidade, impermeabilidade a líquidos e gases, baixa condutividade térmica e sonora, entre outras. [17]

É um biopolímero constituído por dois domínios, um aromático e outro alifático, com uma estrutura complexa, e constituído por ácidos gordos de cadeia longa (18 a 30 átomos de carbono), cujo as funções carboxílicas estão esterificadas por compostos fenólicos. [13], [16], [18]

Na Figura 1.6 está representada uma das estruturas propostas para a suberina onde estão identificados os domínios aromático e alifático.

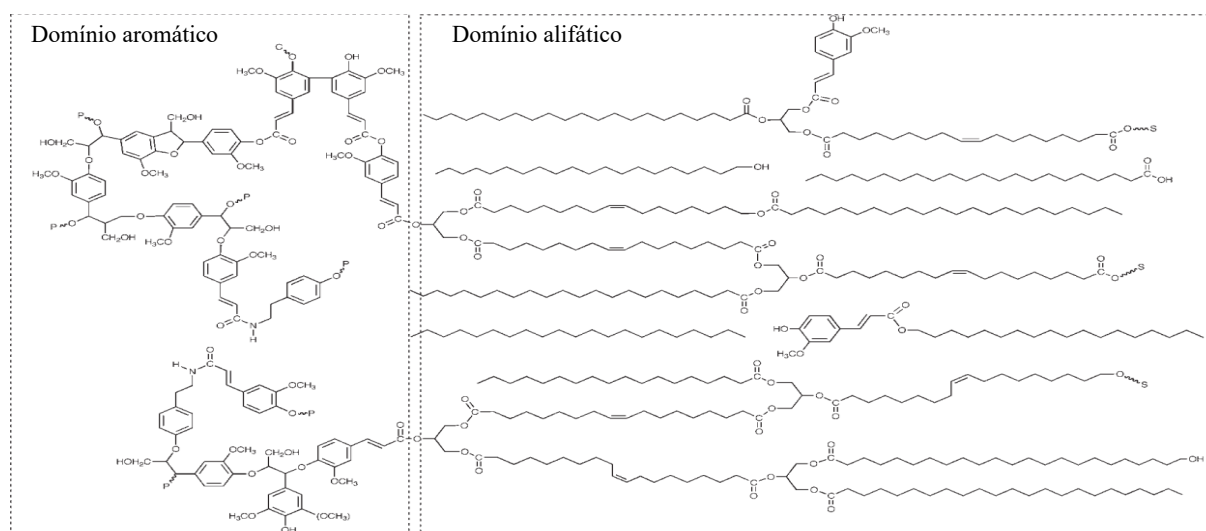


Figura 1.6. Modelo proposto para suberina da periderme da batata. [15]

Lenhina

A lenhina é um polímero amorfo de carácter aromático encontrado nas plantas e que é um componente fundamental na parede celular da cortiça. Este polímero tem, como função conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. A lenhina é formada pela polimerização que se inicia por uma desidrogenação

enzimática dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico representados na Figura 1.7. Os monómeros podem associar-se através de dois tipos de ligação: ligações éter, na maioria das vezes, através do oxigénio do grupo hidroxilo do anel fenólico e ligações diretas carbono-carbono. O tipo de polimerização dá origem a um polímero tridimensional e amorfo e as proporções destes três compostos resultam em diferentes tipos de lenhina. [16]

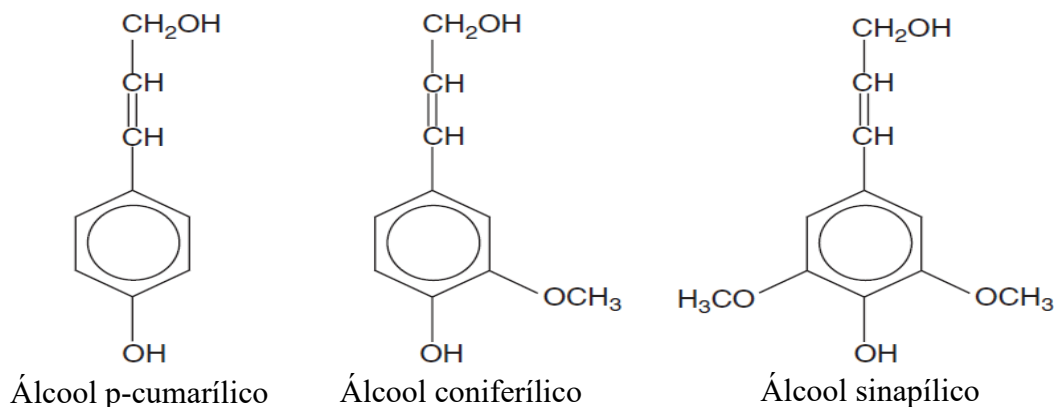


Figura 1.7. Álcoois precursores da lenhina. [13]

Polissacarídeos

Os polissacarídeos estruturais das paredes das células vegetais são a celulose e as hemiceluloses.

A celulose é um homopolissacarídeo com elevado grau de polimerização composto por unidades β -D-glucopirranose por ligações do tipo β -1-4.

As hemiceluloses são heteropolímeros constituídos por diferentes monossacarídeos e a sua composição varia com as espécies e o tipo de célula em que estão presentes. Na cortiça são maioritariamente da família das xilanas, podendo encontrar-se nas suas estruturas pentoses, hexoses, ácidos urónicos e desoxihexoses. Para além da constituição monomérica ser diferente da celulose, as hemiceluloses também possuem graus de polimerização bastante mais reduzido e a apresentam uma estrutura linear ramificada. [15], [16]

Extratáveis

A cortiça possui na sua composição química alguns componentes que não estão ligados ou estão apenas parcialmente ligados quimicamente à estrutura principal e, por isso podem ser extraídos com solventes sem afetar a estrutura ou as propriedades da cortiça. Na cortiça, os extratáveis mais abundantes são as ceras e os taninos. Os extratáveis podem ainda ser classificados como compostos alifáticos, solúveis em solventes de baixa polaridade, e fenólicos, que são removidos com solventes polares. [15]

1.2.4. A sustentabilidade da cortiça

Líder de uma das indústrias caracterizadas como sendo das mais sustentáveis do mundo, a Corticeira Amorim desenvolve a atividade com base na bioeconomia e procura alinhar o desenvolvimento económico e social com o desenvolvimento sustentável. A preservação do Montado, o compromisso com o desenvolvimento de processos produtivos e produtos verdes, assim como a redução do consumo de materiais e valorização dos resíduos são dos objetivos principais da Corticeira Amorim para o desenvolvimento sustentável. [1]

Estima-se que as florestas de sobreiro, denominadas de Montado, tenham uma capacidade de fixação de cerca de 6 toneladas de CO₂ por hectare num ano. Em Portugal corresponde a um sequestro anual de carbono de cerca de 4,6 milhões de toneladas de CO₂. As emissões geradas pela atividade e cadeia de valor em 2018 foram de 274 toneladas de CO₂, o que mostra que a atividade tem um impacto positivo nas alterações climáticas, promovendo níveis de sequestro de carbono 17 vezes superiores aos que emite. [19]

A atividade da empresa segue os princípios da economia circular, com um aproveitamento total da cortiça, uma taxa de valorização de resíduos de 90% e um consumo superior a 80% de materiais de origem renovável. [20]

1.3. Produção de rolhas de cortiça

Este trabalho centra-se na exploração e validação de tratamentos de superfície em rolhas naturais e rolhas Neutrocork®. De seguida são abordados os locais de produção de cada tipo de rolha e o processo de produção respetivo.

As rolhas naturais são produzidas na UI Lamas. As rolhas aglomeradas são produzidas nas UI's De Sousa (DS), Champcork (CHK) e Equipar (EQP). A UI DS opera com granulados de 0,5 a 2mm para a produção de rolhas microaglomeradas. A UI CHK utiliza granulados de dimensões entre 3 e 7 mm, sendo denominados estes de granulados para Rolhas de Champanhe e Técnicas (RCT). A Equipar utiliza granulados de várias dimensões para a produção de diversos tipos de rolhas.

Na Figura 1.8 está representado um esquema simplificado dos processos de produção de rolhas naturais e microaglomeradas.

É de mencionar que as rolhas microaglomeradas Neutrocork®, que foram utilizadas neste trabalho, são aglomeradas pelo processo de moldação. Os diferentes tipos de granulado e respetivas aplicações são abordados com maior detalhe no subcapítulo 2.1.

É de referir que foram desenvolvidas, este ano, novas tecnologias, Naturity® e Xpür®. Naturity® baseia-se nos princípios de dessorção térmica e facilita a extração de mais de 150 compostos voláteis, incluindo o TCA, das rolhas naturais. O teor de TCA libertável obtido é inferior a 0,5 ng/L de acordo com a norma ISO 2075. A Xpür® aprimora a aplicação convencional da extração com fluído supercrítico, neste caso CO₂, ao granulado que dará origem a rolhas microaglomeradas. Para além de se obter um teor de TCA libertável inferior a 0,5 ng/L, apenas são utilizados 25% da energia e 10% do CO₂ em relação ao processo convencional da extração de fluído supercrítico. [21]

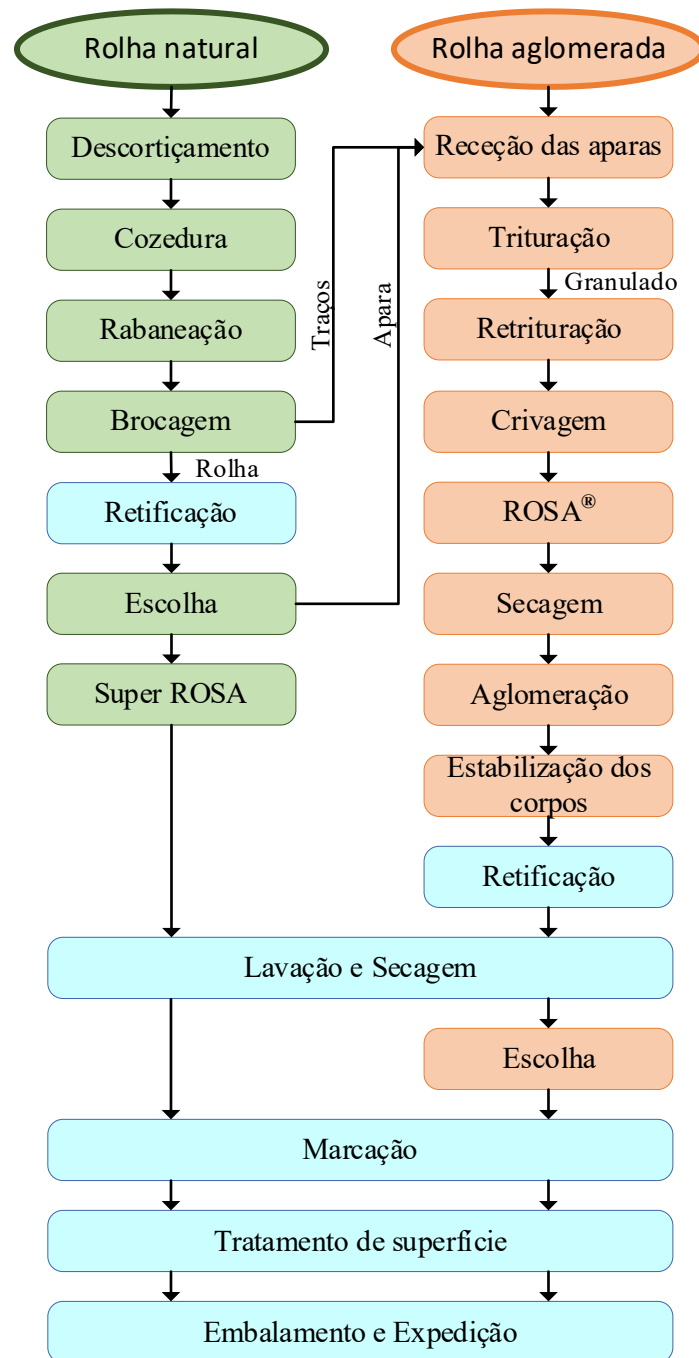


Figura 1.8. Esquema simplificado do processo de produção de rolhas naturais e aglomeradas realizado na UI Lamas e DS, respetivamente (■ Rolhas naturais; ■ Rolhas microaglomeradas; ■ Etapas comuns aos processos produtivos de rolhas naturais e microaglomeradas)

1.3.1. Produção de rolhas naturais

O processo tradicional de produção de rolhas naturais realizado na UI de Lamas inicia-se no descortiçamento e termina no embalamento e expedição para o cliente. Segue-se a descrição das etapas do processo realizado na UI de Lamas (Figura 1.8):

- **Descortiçamento:** consiste na remoção da cortiça do sobreiro; as pranchas que daí resultam são cozidas em água fervente durante 1 hora, após um período mínimo de estabilização ao ar livre de 6 meses;
- **Cozedura:** as pranchas são cozidas em água a 100 °C durante 1 hora com o objetivo de limpar e aumentar o volume da cortiça; após a cozedura, as pranchas devem estabilizar em locais com condições de temperatura e humidade reguladas, entre 1 a 4 semanas, para homogeneizar o teor de humidade;
- **Rabaneação:** as pranchas de cortiça são cortadas em traços com larguras ligeiramente superiores ao comprimento das rolhas a fabricar;
- **Brocagem:** os traços resultantes são perfurados por um tubo com um diâmetro ligeiramente superior ao especificado para a rolha final; após a brocagem as rolhas são retificadas para a sua dimensão final;
- **Retificação:** após a brocagem, são realizados os acabamentos mecânicos para que as rolhas adquiram o comprimento e diâmetro adequado tendo em conta o calibre desejado;
- **Escolha:** a escolha é feita de forma eletrónica ou manual, sendo analisados os topos e a superfície lateral das rolhas para detetar possíveis defeitos tais como rolha curta, existência de fendas ou não conformidade da cor; as rolhas com defeitos são encaminhadas para rebaixe (produção de rolhas de calibre inferior) ou para apara;
- **Super ROSA:** consiste num processo de injeção de vapor sob pressão para reduzir a quantidade de 2,4,6 – tricloroanisol (TCA) presente nas rolhas; após esta fase as rolhas passam por uma nova escolha;
- **Lavação e Secagem:** é feita uma lavação com peróxido de hidrogénio e/ou outros compostos químicos para se obter uma determinada cor na superfície da rolha; de seguida as rolhas são secas, de forma a adquirirem um teor de humidade dentro das especificações, contribuindo para o bom comportamento mecânico e estabilidade microbiológica;
- **Marcação:** é impresso na rolha um texto e/ou imagem, de acordo com o pedido do cliente; as rolhas são marcadas a fogo, tinta ou laser;
- **Tratamento de superfície:** após uma estabilização de 24 horas as rolhas são tratadas com o objetivo de lubrificar a rolha, facilitando a sua inserção e remoção na garrafa e melhorando também a vedação;
- **Embalamento e Expedição:** as rolhas são contadas e embaladas em sacos de polietileno com a introdução de SO₂ e selados sob vácuo, de forma a minimizar o desenvolvimento microbiológico.

1.3.2. Produção de rolhas microaglomeradas

Segue-se a descrição das fases de produção de rolhas microaglomeradas na UI DS (Figura 1.8):

- **Receção das Aparas:** as aparas provenientes de outros processos, como o de produção de rolhas naturais, são recebidas e armazenadas;
- **Trituração:** as aparas de cortiça são trituradas, formando o granulado em bruto;
- **Retrituração:** o granulado em bruto é retriturado para se obterem gamas de grão de menores dimensões;
- **Crivagem:** promove a calibração dos granulados através de crivos ou peneiros, seguida de separação por massa volúmica em mesas densimétricas, obtendo-se granulados de várias dimensões *standard* (0,5 a 1 mm, 1 a 2 mm, 3 a 5 mm e 5 a 7 mm);
- **ROSA®:** consiste num processo de injeção de vapor sob pressão para reduzir a quantidade de 2,4,6 – tricloroanisol (TCA) presente no granulado;
- **Secagem:** após o ROSA®, o granulado tem de secar pois o processo anterior aumenta significativamente a sua humidade; este processo é realizado em tambores rotativos que estão a uma temperatura entre 60 °C e 90 °C até o granulado atingir uma humidade próxima dos 8-10%;
- **Aglomeração:** formação de corpos aglomerados, em que o granulado é misturado com cola e comprimido dando origem aos corpos aglomerados; este processo pode ser efetuado por moldação ou extrusão; à saída os corpos devem ter massas volúmicas dentro dos limites especificados, tendo em conta o tipo de rolhas e calibre;
- **Estabilização dos corpos:** os corpos aglomerados estabilizam durante um período mínimo de 36 horas durante o qual o processo de reticulação da cola termina, resultando numa retração dimensional e conseqüente aumento da massa volúmica final;
- **Retificação;**

Após a retificação as etapas são comuns às etapas de acabamento das rolhas naturais.

- **Lavação e secagem;**
- **Marcação;**
- **Tratamento de superfície**
- **Embalamento e Expedição**

1.4. Objetivos

A contribuição para sociedades sustentáveis é um pilar crucial na atividade da Corticeira Amorim, com foco crescente no desenvolvimento de soluções que aliem um excelente desempenho mecânico a benefícios económicos e ambientais notáveis.

Alinhado com a estratégia da Corticeira Amorim, com esta tese pretende-se analisar e otimizar a aplicação de tratamentos de superfície mais sustentáveis, de forma a obter um desempenho mecânico, visual e sensorial semelhante ou superior em relação aos produtos utilizados atualmente.

Os resultados apresentados permitirão determinar quais dos produtos testados conferem aos tipos de rolhas estudados, as propriedades de lubrificação e estanquidade representativas de um desempenho mecânico e sensorial de acordo com os parâmetros definidos.

1.5. Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos distintos.

Em primeiro lugar, na introdução, estabelece-se o alinhamento do trabalho com o crescente incentivo para o desenvolvimento sustentável e faz-se uma introdução à cortiça, como material, e ao processo produtivo de rolhas na Corticeira Amorim. Além disso, são descritos os objetivos que se pretendem atingir com este trabalho.

No segundo capítulo, faz-se referência aos materiais utilizados atualmente na produção de rolhas, com maior foco nos materiais lubrificantes.

No terceiro capítulo, são descritos os métodos de controlo, os procedimentos e as metodologias utilizadas para a obtenção dos resultados.

No quarto capítulo, são apresentados e analisados os resultados obtidos.

Finalmente, no quinto capítulo, são expostas as principais conclusões interpretadas do trabalho realizado, demonstrando em que medida os objetivos propostos são atingidos. Por fim, são apresentadas propostas de trabalhos futuros para complementar este estudo.

2. Estado da arte

Para a produção de rolhas naturais são necessárias matérias-primas e produtos, tais como as pranchas de cortiça, produtos de lavagem, de revestimento e de colmatação, lubrificantes e/ou selantes que atuam como tratamento de superfície das rolhas. Para a produção de rolhas microaglomeradas é utilizado o granulado de cortiça, proveniente do processo produtivo das rolhas naturais, os aglomerantes e os produtos do tratamento de superfície que facilitem a inserção e extração da rolha na garrafa.

Neste capítulo é realizada uma breve revisão aos diferentes tipos de granulado, os aglomerantes utilizados atualmente e, com maior profundidade, aos lubrificantes e selantes que atuam como tratamento de superfície nas rolhas produzidas pela Corticeira Amorim.

2.1. Tipos de granulados e aplicações

Os granulados são classificados tendo em conta a sua granulometria e densidade. Granulados com dimensões de 3 a 7 mm e densidade de 70 kg/m^3 podem ser usados para a produção das rolhas de champanhe, enquanto granulados de 0,5 a 1 mm e densidades de 100 a 200 kg/m^3 podem ser usadas para aplicações como isolamentos ou pavimentos. Os granulados objeto de estudo serão os apropriados para a produção de rolhas Neutrocork® que são constituídas por granulado com dimensões de 0,5 a 2 mm e densidades de cerca de 70 kg/m^3 (Anexo A).

2.2. Aglomerantes

A aglomeração é um ponto crucial na qualidade dos produtos finais aglomerados, sendo necessária uma seleção dos aglomerantes em função da aplicação do produto final.

A cola de referência utilizada atualmente consiste num pré-polímero de poliuretano (PU). Os pré-polímeros são produzidos à base de isocianatos aromáticos como o diisocianato de tolueno (TDI) e o diisocianato de difenil de metileno (MDI). Atualmente as colas são à base do TDI, que é um composto tóxico e reativo. Os polióis utilizados são poliéteres de origem petroquímica como os polietilenoglicóis, que são compostos tóxicos.

Os PU derivados destas matérias-primas possuem um ótimo desempenho a nível funcional, no entanto, estas mesmas matérias-primas apresentam algumas desvantagens, tais como a dificuldade de reciclabilidade e a toxicidade para os operadores e ambiente.

Essa é uma das razões para a investigação e desenvolvimento de alternativas de base biológica a estes produtos continuar a ser incentivada de forma a não só reduzir os riscos de

segurança associados ao manuseamento de substâncias como o TDI para os operadores, mas também como uma forma de contribuir para o desenvolvimento sustentável. [1]

2.3. Lubrificantes e selantes

Os lubrificantes são utilizados com o objetivo de revestir as rolhas com uma película de modo a reduzir a força de atrito, tanto na inserção da rolha na garrafa como na sua extração.

Os selantes são materiais que visam melhorar a estanquicidade da garrafa devido à sua natureza hidrofóbica, como por exemplo as parafinas.

Como referido anteriormente no subcapítulo 1.2.1, considera-se que a cortiça é impermeável a líquidos e gases. Na realidade, apesar de extremamente lenta, ocorre transferência de gases através das células de cortiça. Esta propriedade da cortiça contribui para a oxidação e/ou redução do vinho e é controlada pela taxa de transferência de oxigénio (OTR). É de salientar que a maioria dos produtores de vinho reconhece que alguma transmissão de oxigénio através da rolha é favorável à produção de vinho e que a OTR deve ser, idealmente, adaptada para diferentes vinhos, para que o processo de evolução do vinho seja adequado. [22], [23] Por esta razão, é importante que o tratamento de superfície aplicado à rolha não condicione, de forma não controlada, a OTR.

Há materiais que conferem à cortiça simultaneamente capacidade de vedação e lubrificação, como o tratamento de superfície de referência atual para as rolhas aglomeradas.

O tratamento varia em função do tipo de rolha, da lavagem a que a rolha foi sujeita, das condições de engarrafamento e ainda dos requisitos especificados pelo cliente, tais como o tipo de vinho, o tempo de permanência da rolha na garrafa, destino, etc.

Normalmente, o tratamento de superfície aplicado em rolhas naturais consiste na aplicação inicial de uma emulsão de parafina seguida de uma emulsão de silicone após alguns minutos. Já o tratamento de superfície para as rolhas aglomeradas consiste na aplicação de um elastómero de silicone que lubrifica a rolha assim como previne as ascensões capilares do vinho assegurando a estanquicidade. Por último o tratamento implementado para as rolhas de champanhe, à semelhança do produto aplicado para as rolhas aglomeradas, é também um elastómero de silicone.

2.3.1. Óleo parafinado

O óleo parafinado é um líquido incolor e inodoro obtido no processo de destilação do petróleo. É um composto constituído maioritariamente por alcanos, insolúvel em água e de baixa reatividade. A sua utilização no processo de aglomeração tem como principal objetivo

facilitar a desmoldagem dos corpos aglomerados, reduzindo o atrito e o desgaste entre os pistões e os moldes, aumentando assim a vida útil do equipamento. [24]

2.3.2. Parafinas

As parafinas, também conhecidas como alcanos, são misturas de hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular que derivam da refinação do petróleo e que se apresentam na forma sólida à temperatura ambiente. [25]

Os alcanos são apolares pelo que são insolúveis em solventes polares, como a água, o que contribui para a impermeabilidade das rolhas. Estes são solúveis em solventes não-polares.

No processo de tratamento atual, as rolhas são colocadas num tambor perfurado rotativo, juntamente com os produtos que se pretendem aplicar.

A aplicação da parafina como tratamento de superfície é no estado líquido, após esta ser aquecida acima do seu ponto de fusão, de cerca de 60 °C, de forma a se obter uma melhor distribuição pela superfície das rolhas.

Tradicionalmente, a parafina é aplicada à temperatura ambiente no estado sólido. No entanto, com a metodologia atual não é possível garantir a homogeneidade da distribuição da parafina na superfície da rolha e por isso tendo vindo a ser cada vez menos usado. [26]

Atualmente, as parafinas são aplicadas na forma de emulsão promovendo uma distribuição homogénea nas superfícies das rolhas. É de notar que a aplicação da parafina é realizada com aquecimento, a cerca de 50 °C programáveis no tambor, para promover a remoção da água da emulsão de forma que no produto final permaneça apenas a parafina na superfície das rolhas.

2.3.3. Silicones

Os silicones ou polisiloxanos são polímeros sintéticos com grupos siloxano (ligação Si-O-Si). A estrutura química destes permite a sua aplicação em várias formas: óleos de silicone, elastómeros de silicone, borrachas de alta consistência, emulsões e resinas de silicone.

Os óleos de silicone são geralmente cadeias lineares de poli(dimetilsiloxano) - Figura 2.1 que possuem normalmente baixa tensão superficial o que lhes confere uma boa molhabilidade. Estes produtos possuem, portanto, uma capacidade de distribuição de forma homogénea na superfície da rolha. A viscosidade dos óleos de silicone pode variar bastante de 1 a 10⁶ mPa.s e esta propriedade tende a permanecer aproximadamente constante num grande intervalo de temperaturas de 150 a 250 °C. [27]

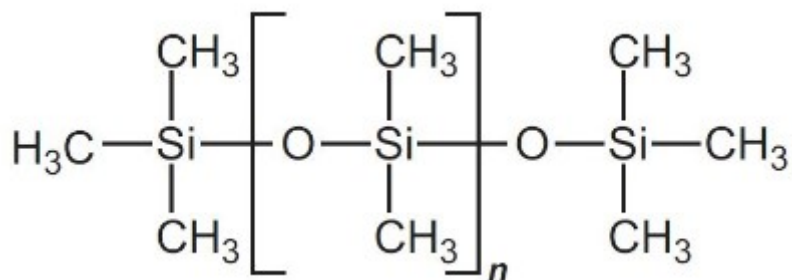


Figura 2.1. Estrutura química do poli(dimetilsiloxano)[PDMS]. [27]

Os elastômeros de silicone são constituídos por uma combinação de polímeros lineares de PDMS, cargas, agentes de reticulação e catalisadores. Também podem ser utilizados outros aditivos como aceleradores, ativadores, retardantes e estabilizantes. A cura converte compostos de silicone em borrachas de silicone ou elastômeros. A viscosidade e o tipo de molécula básica de cadeia linear combinada com a temperatura de processamento determinam o tipo de elastômero produzido: Borracha vulcanizada de alta temperatura (HTV), borracha líquida de silicone (LSR) ou borracha de silicone de vulcanização à temperatura ambiente (RTV). [27][28]

Os RTV são também conhecidos como compostos que reticulam por condensação à temperatura ambiente graças à humidade do ar. Estes são os mais relevantes para este trabalho, pois ambos os tratamentos referênciam para as rolhas microaglomeradas e rolhas de champagne são elastômeros RTV monocomponente (RTV-1).

A rede elastomérica é formada pela reação de polissiloxanos com grupos hidroxilo e silanos tri ou tetrafuncionais contendo ligações hidrolisáveis de Si-O ou Si-N numa reação de dois estágios. No primeiro estágio os grupos funcionais -OH do PDMS reagem com um excesso de silanos multifuncionais, formando silicones que possuem grupos suscetíveis a hidrólise (Figura 2.2).

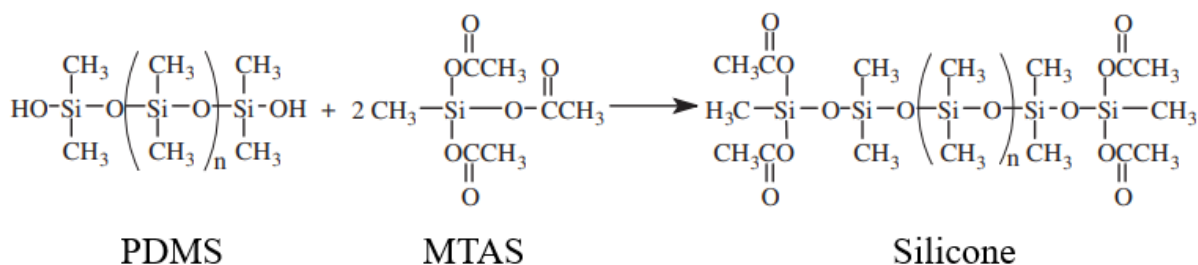


Figura 2.2. 1º estágio de reação de formação de silicones num sistema de reticulação acetoxi. [29]

Após esta fase o silicone, ainda no estado líquido, possui dois grupos hidrolisáveis em cada extremidade. Os silicones são, por essa razão, protegidos da humidade quando os agentes de reticulação possuem grupos acetoxi, como o metil-triacetoxisilano (MTAS), ou grupos alcoxi, como o metil-trimetoxisilano (MTMS). Quando estes grupos terminais são expostos à humidade ocorre uma rápida reação de reticulação, da superfície para o interior do material (Figura 2.3).

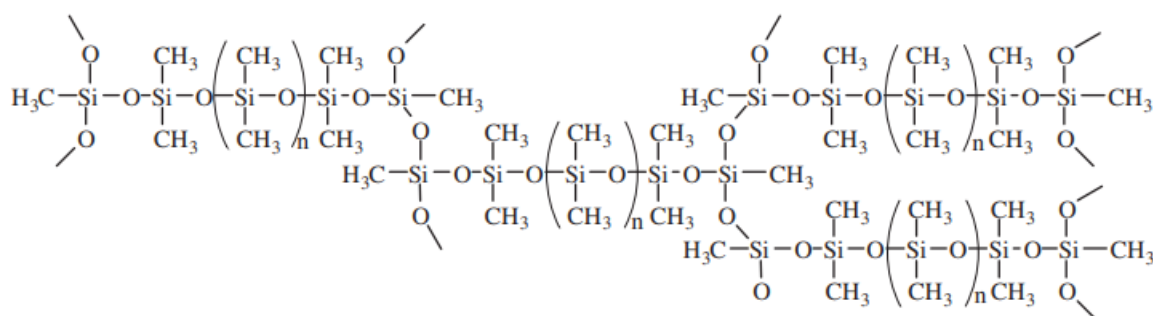


Figura 2.3. Reação de reticulação de um silicone de cura rápido num sistema acetoxi. [29]

Podem ser utilizados agentes de reticulação com diferentes grupos funcionais, dando origem a PDMS com grupos terminais e produtos de clivagem diferentes (Figura 2.4). [30],[31],[32]

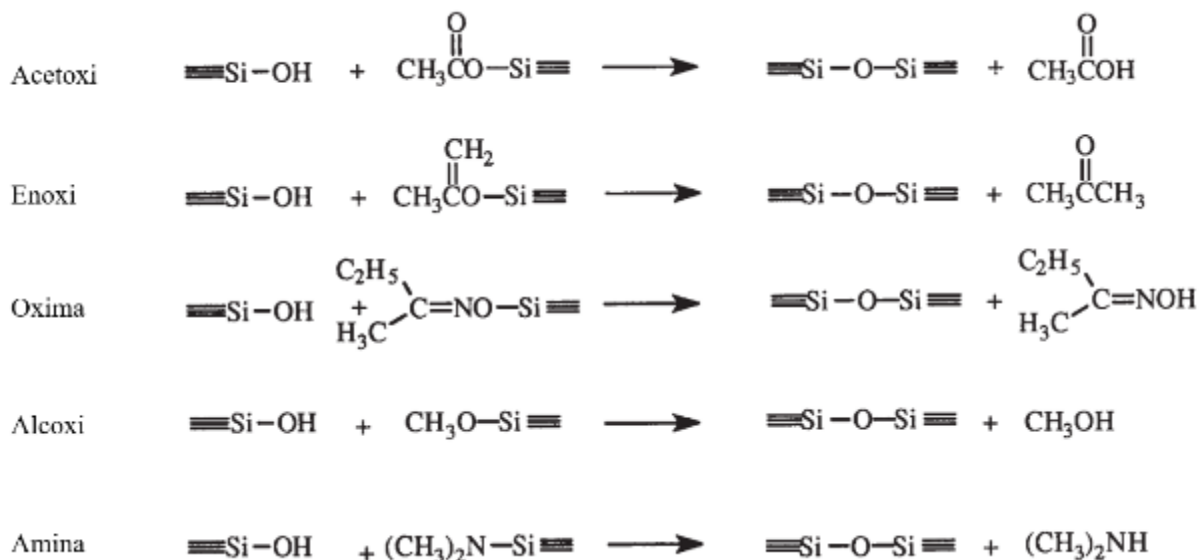


Figura 2.4. Sistemas de cura por humidade mais comuns de PDMS. [29]

Uma característica dos elastómeros de silicone utilizados na Amorim, como tratamento de superfície, é a libertação de ácido acético resultante da cura do polímero, indicando a presença de agentes de reticulação com grupos acetoxi (Figura 2.5). [33]

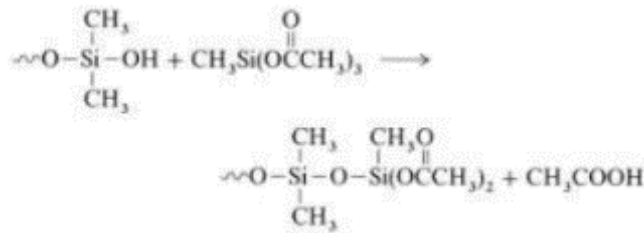


Figura 2.5. Formação da rede elastomérica através da reação de grupos SiOH com MTAS (agente de reticulação), libertando ácido acético como produto de clivagem. [33]

As emulsões de silicone são óleos de silicone dispersos num sistema aquoso. Certos óleos de silicone podem apresentar viscosidades elevadas pelo que se recorre a emulsificação dos mesmos com o auxílio de surfactantes com o objetivo de reduzir significativamente a viscosidade do material, assim como melhorar e facilitar o processamento e eficiência do produto como tratamento de superfície. Isto deve-se ao facto dos componentes das emulsões de silicone (água, silicone, surfactantes) não reagirem uns com os outros, nem com as superfícies em que contactam.[34]

As resinas de silicone são polímeros de peso molecular relativamente baixo com uma estrutura tridimensional. A principal diferença entre as resinas de silicone e os óleos ou elastómeros de silicone é que as resinas são altamente ramificadas, contendo quantidades significativas de unidades trifuncionais ou tetrafuncionais enquanto os óleos e os elastómeros de silicone são baseados em polímeros lineares. As resinas de silicone podem reticular pelos mesmos mecanismos que os elastómeros de silicone. [35]

2.3.4. Alternativas de tratamentos de superfície de origem biológica

De acordo com a informação constante na documentação dos produtos de tratamento de superfície de referência de rolhas microaglomeradas, sabe-se que estes têm na sua composição um composto que pode apresentar potenciais efeitos crónicos para a saúde por inalação, que não é biodegradável e que poderão causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

O tratamento de superfície de referência utilizado para as rolhas de champanhe contém um composto tóxico pelo que tem de ser operado em locais ventilados. A eliminação deste produto também deve ser efetuada numa estação de tratamento apropriada já que este é muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

Como referido anteriormente, o desenvolvimento de produtos sustentáveis, de qualidade e diferenciados é um dos principais objetivos da Corticeira Amorim. Este objetivo incentivou, em parte, o investimento em investigação, desenvolvimento e inovação (I&D+I) de modo a

desenvolver alternativas para clientes que pretendam uma rolha de melhor qualidade, contribuindo, simultaneamente, para minimizar o impacto nas alterações climáticas. [1]

3. Parte experimental

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos que foram utilizados. Estes testes integram o protocolo interno de validação de produtos de tratamento de superfície e estão estabelecidos em normas internas, das quais algumas são baseadas em normas portuguesas (NP) e normas internacionais (ISO).

3.1. Materiais e métodos de controlo

A maior parte dos ensaios foram realizados nas UI's PTK e Lamas, mas também foram efetuados ensaios de tratamento de superfície nas UI's CHK e AD. Todas as análises foram efetuadas na UI Lamas, recorrendo-se aos mesmos equipamentos de medidas de controlo.

Ao longo deste trabalho foram estudados diferentes produtos em rolhas naturais e rolhas microaglomeradas. Na Tabela 3.1 encontram-se os tipos de rolha, as diferentes lavações, os calibres das rolhas utilizadas nos ensaios realizados assim como a escala do ensaio e o respetivo número de rolhas tratadas. Também é de referir, que apenas foi estudado o desempenho das rolhas para vinhos tranquilos.

Tabela 3.1. Tipos de rolha, calibres, lavações e intervalos do número de rolhas tratadas nas diferentes escalas de ensaio realizados ao longo da dissertação

Tipo de rolha	Calibre	Classe*	Lavação*	Escala do ensaio	Nº rolhas
Natural	45x24	5°/6°	L1	Piloto	100-250
		1°			
		Superior			
	49x24	Extra		Semi-Industrial	3000-5000
Neutrocork®	44x24	-	L1	Piloto	100-250
			L2		
			L3		
				Semi-Industrial	3000-5000

* Imagens das diferentes classes e lavações disponíveis no subcapítulo 3.1.1.6

3.1.1. Métodos de controlo da qualidade

O tratamento de superfície é aplicado por encomenda de cliente nas UI's AD e PTK em modo batch, sendo realizados o número de operações necessárias para perfazer a totalidade da encomenda. Posteriormente, é efetuado o controlo do processo que consiste em retirar uma amostra por dia e por ordem de venda e verificar se as forças de extração estão dentro dos parâmetros estabelecidos. Na UI AD este controlo é efetuado um mínimo de duas vezes de manhã e duas vezes de tarde com amostras de seis rolhas.

Para serem aprovados, os novos tratamentos de superfície têm de conferir às rolhas propriedades físico-mecânicas, sensoriais e visuais de acordo com as especificações definidas pela Amorim Cork ou por um acordo entre Amorim e cliente. As especificações definidas pela Amorim podem ser consultadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Especificações das rolhas para as propriedades físico-mecânicas de controlo de qualidade

Teste físico-mecânico	Especificação rolha	
	Natural	Neutrocork®
Forças de extração (daN)	15-45 daN	20-40 daN
Absorção ¹ (%)	≤ 15%	≤ 15%
Capilaridade (P ²)	< 25% progressão[36]	< 25% progressão[36]
Humidade (%)	4-8%	4-9%
Vedação em tubo (P ²)	-	Sem fuga, ≤ 1,5 bar

¹ Valores desejáveis. Parâmetro definido por acordo

² Progressão (%), consultar *Equação 3.2* disponível no subcapítulo 3.1.1.4

Apesar das especificações definidas na Tabela 3.2, os valores pelos quais a análise de resultados foi guiada baseiam-se nos valores desejáveis para as forças de extração. Estes valores devem constar no intervalo de 20 a 25 daN para rolhas naturais e 15 a 20 daN para rolhas microaglomeradas.

Na Tabela 3.3 são apresentados os testes de controlo de qualidade que integram o protocolo interno de validação de tratamentos de superfície da Amorim.

Tabela 3.3. Tabela resumo dos testes de controlo de qualidade que foram utilizados

Tipo de teste	Nome do teste	Amostragem¹	Método interno aplicado	Referência do método
Físico-mecânicos	Forças de extração	12	ME.GR.DCQ.50/5	NP 2803-4
	Absorção em garrafa	12	ME.GR.DCQ.49/5	-
	Capilaridade	10	ME.GR.DCQ.28/4	-
	Humidade	12	ME.GR.DCQ.04/3	NP 2803-2
	Vedação em tubo	10	ME.GR.DCQ.47/4	NP 2803-5
Sensorial	Análise sensorial	15	ME.GR.DCQ.37/7	ISO 22308:2005
Visual	Aspeto visual	12	ME.RA.DCQ.02	-

¹ Amostragem utilizada (Pode diferir da amostragem mínima referida pelas normas)

3.1.1.1. Forças de extração

O ensaio de força de extração baseia-se no documento interno ME.GR.DCQ.50/5 e consiste em quantificar a força necessária para extrair a rolha da garrafa. As rolhas são colocadas em garrafas com gargalo normalizado “CETIE” armazenadas durante um período de 24 horas em posição horizontal, e após esse tempo, mede-se a força necessária através de um dinamómetro de tração.

Os valores de forças de extração estipuladas nas especificações internas variam entre 15 e 45 daN para qualquer tipo de rolha, mas as forças de extração consideradas desejáveis variam entre 15 a 20 daN para rolhas técnicas e entre 20 a 25 para rolhas naturais. As forças de extração devem também ser avaliadas em condições de armazenamento forçadas, a frio e a quente, tentando simular situações mais extremas a que as garrafas possam estar sujeitas durante o seu tempo de vida útil.

Nos ensaios a frio, as garrafas permanecem uma semana a ± 4 °C e 2 horas a cerca de -18 °C, sendo quantificada a força de extração, após ambientação das garrafas durante cerca de 1 hora.

Há dois tipos de ensaios a quente: um consiste em arrolhar à temperatura ambiente, deixar estabilizar durante 1 hora e por fim colocar as garrafas na posição horizontal na estufa a cerca de 37 °C durante 1 semana, acelerando o processo de envelhecimento da rolha na garrafa; O outro consiste na simulação do processo do engarrafamento a quente utilizado em algumas caves, também denominado termolização. Este processo consiste em colocar as garrafas em

estufa o tempo necessário para que o conjunto garrafa-vinho estabilize à temperatura de 60 °C, e de seguida, arrolhar e aguardar 1 semana à temperatura ambiente antes de medir as forças de extração.

Este ensaio fornece informação crucial sobre um tratamento de superfície alternativo, especialmente em ensaios piloto, uma vez que se observa de forma relativamente fácil o potencial lubrificante do tratamento em questão.



Figura 3.1. Dinamómetro de tração, disponível na UI Lamas (Extralab Portátil).

3.1.1.2. Absorção em garrafa

Este ensaio consiste em quantificar o vinho absorvido pela rolha, após 48 horas e 1 semana em garrafa nas 5 condições previstas no método, ou seja, à temperatura ambiente, ao frio a ± 4 °C, ao frio a cerca de -18 °C, na estufa a 37 °C e em termolização. A absorção é também medida ao longo do tempo até 12 meses, após engarrafamento em cave. Normalmente, assume-se que há baixa absorção quando os valores obtidos assumem valores inferiores ou iguais a 15%. A absorção em garrafa é determinada pela diferença entre as massas da rolha antes e após um determinado período de tempo em garrafa com vinho. A absorção é calculada através da *Equação 3.1*.

$$\text{Absorção (\%)} = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

m_f e m_i representam a massa final e inicial da rolha, respetivamente.

Neste método não são referidas especificações em relação aos valores que se devem considerar válidos, logo considera-se que uma absorção de vinho até 15% não é problemática.

3.1.1.3. Capilaridade

A avaliação da capilaridade consiste em colocar, pelo menos, 6 rolhas em contacto direto com vinho, normalmente, num tabuleiro com cerca de 3 mm de vinho durante 24 horas de acordo com a norma interna ME.GR.DCQ.28 / 4. Se houver migração do vinho na superfície das rolhas deve-se medir, em milímetros, com o paquímetro e depois deve ser calculada a progressão, disponível na *Equação 3.2*.



Figura 3.2. Ensaio de capilaridade em curso.

3.1.1.4. Vedação em tubo

O ensaio de vedação tem como objetivo simular o comportamento da rolha à vedação ao vinho de forma controlada. Este teste baseia-se no método ME.GR.DCQ.47 / 4 e consiste em colocar, pelo menos, 6 rolhas tratadas em tubos tronco cónicos (18,5/20 mm) de acrílico transparente, simulando o gargalo da garrafa normalizada CETIE. A pressão interna é controlada e aumentada gradualmente, em 0,5 bar, em intervalos de 10 minutos desde 0 a 1,5 bar para rolhas naturais, e de 0 a 2,0 bar para rolhas técnicas. Em cada ponto de pressão, analisam-se as possíveis fugas centrais ou laterais de líquido.

A realização deste teste depende da interpretação dos resultados até ao momento e do discernimento do técnico se os dados deste teste servirão para completar o conhecimento de um

certo tratamento. Normalmente, este teste é realizado durante a testagem à escala semi-industrial.

Na triagem dos produtos à escala laboratorial foi utilizada uma metodologia de engarrafamento em situação real de utilização da rolha, que foi definida como progressão em garrafa. Este baseia-se no teste da vedação em tubo, no entanto, é efetuado o engarrafamento em garrafas com vinho e é avaliada a possível migração lateral do vinho ao fim de 48 horas e 1 semana.

Esta metodologia de medir em garrafa apresenta a desvantagem de não se conseguir uma caracterização analítica do comportamento da rolha em relação à pressão interna. No entanto, é mais rápida e simples para avaliar o potencial de novos produtos.

A percentagem de progressão (P) foi calculada pela *Equação 3.2*.

$$P (\%) = \frac{p}{c} \times 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

p é a progressão de líquido na superfície da rolha (mm);

c é o comprimento da rolha (mm).



Figura 3.3. Teste de vedação em tubo num carrossel disponível na UI Lamas.

3.1.1.5. Análise sensorial

A análise sensorial baseia-se na norma ISO 22308:2005. São realizados testes triangulares que consistem em realizar várias séries, normalmente 5 séries, de três macerações de rolhas em água desionizada ou vinho. Cada série de 3 amostras, possui 1 amostra repetida, sendo que os provadores terão que identificar a amostra diferente e escolher a amostra que

preferem, justificando a preferência. O objetivo deste teste é verificar se o produto em análise confere algum odor negativo ao vinho. Os dados recolhidos são tratados estatisticamente de acordo com a norma NF V 09-013 (Anexo B) e também são tidos em conta os comentários dos provadores. Neste trabalho todas macerações foram efetuadas com água desionizada.



Figura 3.4. Macerações de rolhas em água desionizada.



Figura 3.5. Copos da análise sensorial.

3.1.1.6. Aspeto visual

As rolhas naturais são classificadas pelo calibre e aspeto visual da superfície. São separadas em classes comerciais por ordem decrescente de qualidade: flor, extra, superior, 1º, 2º, 3º, 4º, 5º e 6º, sendo descartados defeitos tais como o bofe, rolha partida entre outros. As classes são determinadas pela comparação das rolhas com as amostras padrão pré-definidas pela empresa e apenas é aceitável um desvio de 5% em relação à amostra padrão.

Nas Figuras 3.6 e 3.7 encontram-se exemplos de diferentes classes de rolhas naturais e diferentes lavações aplicadas a rolhas naturais e microaglomeradas.



Figura 3.6. Aspeto visual das diferentes classes comerciais de rolhas naturais. Organizadas da esquerda para a direita – Flor, Extra, Superior, 1ª, 2ª, 3ª, 4ª e 5ª.



Figura 3.7. Aspeto visual de rolhas naturais e microaglomeradas após diferentes lavagens. Organizadas da esquerda para a direita: Naturais – Sem lavação, L1, L4; Microaglomeradas – L1, L3, L2.

3.2. Métodos experimentais para a validação de produtos de tratamento de superfície

3.2.1. Protocolo de validação

O protocolo interno de validação de produtos de tratamentos de superfície é basicamente um conjunto de ensaios pré-definidos que, de acordo com os resultados obtidos, estabelece se um novo produto tem potencial para ser utilizado como alternativa ao tratamento de referência.

O protocolo tem um plano de trabalho bem definido. Em primeiro lugar, são definidos os objetivos e prazos de execução, seguindo-se uma validação da documentação relativa ao novo produto (ficha técnica, dados de segurança e declaração de conformidade alimentar) e receção de uma amostra.

Após esta fase há uma série de testes que se efetuam à escala laboratorial, denominada como escala piloto. Se o produto mostrar potencial a este nível, passa à escala semi-industrial, em que se repetem os mesmos testes que para a escala piloto, à exceção do ensaio que é efetuado num tambor de maior dimensão com uma quantidade de rolhas substancialmente superior.

Caso os resultados se encontrem dentro dos parâmetros estabelecidos, prossegue-se com um ensaio de engarrafamento em cave com pontos de análise ao fim de 3, 6 e 12 meses, aplicando-se os métodos de controlo às amostras. Após essa fase segue-se o ensaio industrial, que difere do semi-industrial no sentido em que a aplicação do novo tratamento é realizada de forma contínua, sendo que as rolhas que daí provém são enviadas para um cliente de forma a se obter um feedback realístico. Por último, é elaborado um relatório de validação para a decisão final do projeto.

3.2.1.1. Metodologia escala piloto para tratamentos de superfície

Como mencionado anteriormente, após a verificação da conformidade da documentação, prossegue-se com a aplicação da amostra do produto em tambor rotativo laboratorial (Figura 3.8). Segue-se uma descrição do procedimento geral do tratamento de superfície à escala piloto:

- Introduzir a quantidade adequada de rolhas no tambor (100 a 250 rolhas dependendo do tambor utilizado);
- Ativar a rotação e a aspiração durante 3 a 5 minutos para efeitos de despoeiramento;
- Regulação das condições de operação, nomeadamente temperatura, conforme o ensaio;
- Dependendo do estado físico do produto à temperatura de aplicação, aplicar o mesmo de forma distribuída nas rolhas com o auxílio de uma seringa, gobelé ou espátula;
- Deixar a rotação ativa durante o tempo estipulado para o ensaio;

- Por fim, retirar as rolhas para tabuleiros e deixar estabilizar ao ar durante 24 horas.

A etapa do despoeiramento das rolhas é uma constante em todos os ensaios, para remover eventuais impurezas e pó de cortiça.



Figura 3.8. Tambor laboratorial de tratamento de superfície da UI Lamas (capacidade: 250 a 500 rolhas).

Após a aplicação do tratamento de superfície conforme o procedimento, as rolhas estão preparadas para o engarrafamento e testes de controlo.

Para a obtenção dos resultados dos testes de FE, absorção em garrafa e humidade foram utilizadas garrafas com dimensões normalizadas “CETIE” e com uma capacidade volumétrica de 750 mL. Os ensaios de engarrafamento foram efetuados de acordo com o seguinte procedimento (adaptado [23]):

- Marcar e pesar as rolhas antes de as engarrafar, para o teste de absorção em garrafa;
- Verificar o nível de vinho na garrafa e calibrar a máquina de engarrafar para permitir um espaço de, pelo menos, 15 mm entre a superfície do vinho e a rolha devendo este espaço ser maior para os ensaios a quente devido à expansão do vinho;
- Limpar o gargalo com papel e álcool e secar o gargalo posteriormente para evitar a formação de um filme líquido que dificulta a expansão da rolha e diminui a sua aderência ao vidro da garrafa;
- Calibrar a máquina de engarrafar de forma que, ao engarrafar, a rolha não fique mais de 1mm abaixo do topo do gargalo;
- Engarrafar sem vácuo; o objetivo desta etapa é simular o pior caso de engarrafamento possível, dado que as pressões internas na garrafa serão superiores quando comparadas

ao engarrafamento sob vácuo; com maiores pressões internas o vinho tende a sair da garrafa para equilibrar a pressão, facilitando uma eventual fuga;

- Aguardar, pelo menos, 1 hora antes de colocar as garrafas na posição horizontal, para dar tempo à rolha para expandir e se adaptar ao gargalo da garrafa posto que a o aperto das maxilas comprime a rolha para um diâmetro de 16,5 mm, medida adequada para garrafas com gargalo de 18,5 mm de diâmetro.

Depois de passar o tempo necessário em garrafa estipulado para o ensaio, efetua-se a análise das FE, pesa-se a rolha para obter a absorção em garrafa, mede-se a humidade, verifica-se se há migração lateral de vinho e observa-se o aspeto visual das rolhas.

3.2.1.2. Metodologia escala semi-industrial

Normalmente prossegue-se para o ensaio à escala semi-industrial, após se verificar que os resultados obtidos à escala piloto estão em conformidade com os parâmetros definidos. Pode haver exceções, quando se pretende explorar problemas que tenham surgido à escala piloto e que possam estar relacionados a um espalhamento heterogéneo do tratamento na superfície das rolhas devido à menor quantidade de rolhas no tambor.

Os procedimentos de tratamento e de engarrafamento são semelhantes aos utilizados à escala piloto. As principais diferenças residem no facto de que à escala semi-industrial é utilizado um tambor com capacidade 10 a 20 vezes superior à capacidade do tambor utilizado à escala piloto, podendo, neste caso, ser aplicados tratamentos de superfície a grupos de 3000 a 5000 rolhas e, também, no facto que a aplicação de tratamentos de superfície de referência para rolhas naturais é realizado de forma automática, uma vez que os tambores industriais que foram utilizados possuem sistemas automáticos de injeção desses produtos.

À semelhança da validação à escala piloto, após se verificar que o comportamento físico-mecânico das rolhas está conforme com os parâmetros estabelecidos e que o ensaio sensorial é validado é realizado o engarrafamento em cave.

O objetivo deste engarrafamento é avaliar o desempenho sensorial, químico e físico-mecânico do produto até 12 meses, após ter sido engarrafado nas condições do cliente.

Este engarrafamento em cave consiste em engarrafar, pelo menos, 30 rolhas previamente marcadas lateralmente, para que não haja migração da tinta para o vinho, com o propósito de analisar o comportamento físico-mecânico ao fim de 3, 6 e 12 meses de engarrafamento.

3.2.1.3. Metodologia escala industrial

Apesar de não se ter chegado a esta fase de validação nos produtos estudados é de referir, de forma simplificada, no que consiste um ensaio à escala industrial visto que é uma das fases que integra o protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície.

O principal objetivo desta fase é validar a aplicação do produto, de acordo com um modelo industrial, ou seja, em contínuo. Em sentido de cooperação, o produto final é enviado para clientes, com os quais a Amorim Cork possui bom relacionamento, de forma a certificar que o produto possui um bom desempenho em condições de produção e engarrafamento reais.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados do desempenho de rolhas naturais e Neutrocork® após a aplicação de diferentes tratamentos de superfície.

O principal objetivo do tratamento de superfície é conferir às rolhas as propriedades de lubrificação e estanquicidade adequadas, de acordo com os parâmetros definidos no subcapítulo 3.1.1. Por essa razão, os tratamentos de superfície podem ser constituídos por diversos produtos com funções de estanquicidade e/ou lubrificação. Nalguns casos o produto pode ter as duas funções simultaneamente.

Na Tabela 4.1 podem ser consultados os produtos aplicados e as respectivas funções principais. Os nomes dos produtos foram codificados, a pedido da empresa.

Tabela 4.1. Codificação para os diferentes fornecedores, produtos e tipos de rolha testados até junho de 2021

Fornecedor	Produto	Base	Tipo de rolha	Função principal
A	A1	Emulsão de CA	Natural/Neutrocork®	Selante
	A2	Emulsão de CA	Natural/Neutrocork®	Lubrificante
B	B1	Emulsão de CA	Natural	Selante
	B2 ¹	Emulsão de C&ON	Natural	Lubrificante
C	C1	Cera de CU	Natural	Selante
	C2	OGU	Natural	Lubrificante
	C3	Cera+óleos naturais	Natural	Ambos
	C4	Emulsão de CA	Natural	Selante
	C5	Cera+óleos naturais	Natural	Ambos
	C6	Cera+óleos naturais	Natural	Ambos
D	D1	CA	Neutrocork®	Selante
	D2	CA	Neutrocork®	Selante
	D3	Óleo vegetal	Neutrocork®	Lubrificante
	D4	Cera vegetal	Neutrocork®	Selante
	D5	Óleo vegetal	Neutrocork®	Lubrificante
	D6	Óleo vegetal	Neutrocork®	Lubrificante
	D7	Óleo vegetal	Neutrocork®	Lubrificante
	D8	Pasta de óleo vegetal	Neutrocork®	Ambos
	D9	Pasta de OGU	Natural	Ambos
	D10	Pasta vegetal de EQ	Natural	Ambos
	D11	Cera natural	Neutrocork®	Selante
E	E1	Emulsão de CN	Neutrocork®	Lubrificante
	E2	Emulsão de CA	Neutrocork®	Selante
F	F1 ²	Elastómero silicone	Neutrocork®	Ambos
G	G1 ³	Elastómero silicone	Natural/Neutrocork®	Ambos
H	H1	Emulsão de parafina	Natural	Selante
	H2	Emulsão de silicone	Natural	Lubrificante

¹ Foram testadas 9 formulações do produto B2, com variações percentuais dos óleos e ceras, que serão designadas de B2.1 até B2.9

² Tratamento de referência de rolhas microaglomeradas, Neutrocork®

³ Tratamento de referência de rolhas de champanhe, aplicado a rolhas naturais e Neutrocork®

4.1. Rolhas Naturais

Ao longo da dissertação foram testados 10 produtos de origem biológica em rolhas naturais. Destes, apenas os produtos B2 e C3 são compostos por mais que 1 componente, tendo sido testadas várias formulações de cada um deles.

4.1.1. Avaliação de produtos aplicados à escala piloto em rolhas naturais

Neste subcapítulo são discutidos os resultados dos ensaios realizados à escala piloto em rolhas naturais.

Os detalhes dos tratamentos aplicados e os resultados obtidos podem ser consultados no Anexo C, nas Tabelas C.1 e C.2, respetivamente.

Primeiramente, foram realizados os testes TA1 até ao TA10, que consistem na aplicação dos produtos A1 e A2 com o objetivo de obter uma formulação que garanta que as forças de extração se encontrem entre 20 a 25 daN.

Considerou-se que as forças de extração estariam relacionadas com as quantidades dos produtos aplicados, pelo que estas foram as variáveis nestes testes, tendo-se mantido constantes as temperaturas e os tempos de rotação do tambor.

Tipicamente, nos casos em que se aplica mais que um produto, como no tratamento de referência das rolhas naturais (teste R), aplicam-se em primeiro lugar produtos que confirmam à rolha a estanquicidade adequada e só depois os produtos que atuam como lubrificantes para o melhor desempenho mecânico.

No tratamento de referência (R), o primeiro produto (H1), que funciona como selante, é aplicado a 50 mL por 1000 rolhas (mL/ML) e o segundo produto (H2), que funciona como lubrificante, é aplicada a 18 mL/ML. Os produtos A1 e A2 possuem funções homólogas aos produtos H1 e H2. Nos tratamentos TA, o produto A1 foi aplicado num intervalo de 24 a 150 mL/ML e o produto A2 foi aplicado num intervalo de 50 a 110 mL/ML.

Utilizou-se uma elevada quantidade do produto A2 em relação ao H2 usado no tratamento R porque, em ensaios prévios, observou-se que após a aplicação da formulação do teste TA1 as forças de extração obtidas eram muito elevadas. Neste conjunto de testes foi, também, utilizado um elastómero de silicone (G1), com o objetivo de reduzir as forças de extração e evitar a necessidade de uma aplicar uma elevada quantidade dos produtos A1 e/ou A2.

Em relação ao teste TA1 observou-se um problema definido por *raclement* (Figura 4.1).

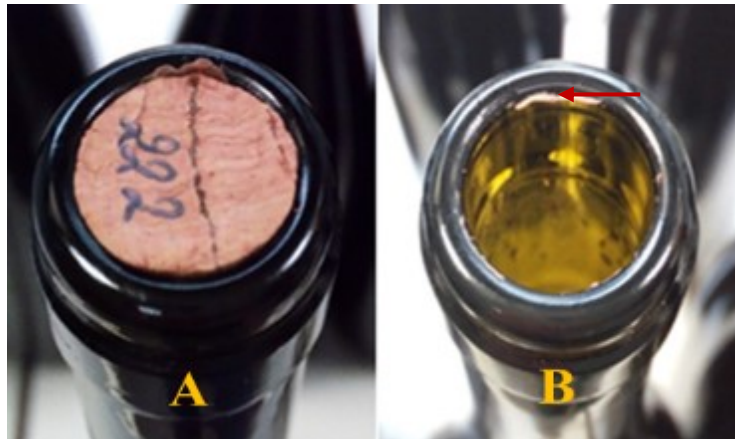


Figura 4.1. A – Exemplos de “raclement” (A – ao engarrafar; B – aquando da extração da rolha da garrafa)

O “*raclement*” consiste na separação dos produtos aplicados no tratamento da superfície da rolha, causada pela fricção, aquando da inserção ou extração da rolha da garrafa. Este problema pode estar maioritariamente relacionado com a aplicação excessiva de produto no tratamento da superfície da rolha.

No que diz respeito às condições de operação, ambos os produtos A1 e A2 foram aplicados a 50 °C para promover a remoção parcial da água das emulsões e evitar eventuais problemas de crescimento biológico durante o armazenamento. O tempo de rotação, também foi aumentado para 30 minutos, no tratamento de referência eram usados entre 15 e 20 minutos.

As formulações dos testes TA2 e TA3 são idênticas. No teste TA2 a aplicação do elastómero G1 foi realizada logo após a aplicação dos produtos A1 e A2. No caso do teste TA3 adicionou-se um tempo de estabilização de 24 horas entre a aplicação das emulsões e do elastómero de silicone, para se verificar se esse era um fator que condicionava o desempenho da rolha.

Na Figura 4.2 podem ser observadas as forças de extração obtidas nos testes TA1 ao TA10, ao fim de 48 horas e 1 semana de engarrafamento à temperatura ambiente, para uma amostragem de 12 rolhas.

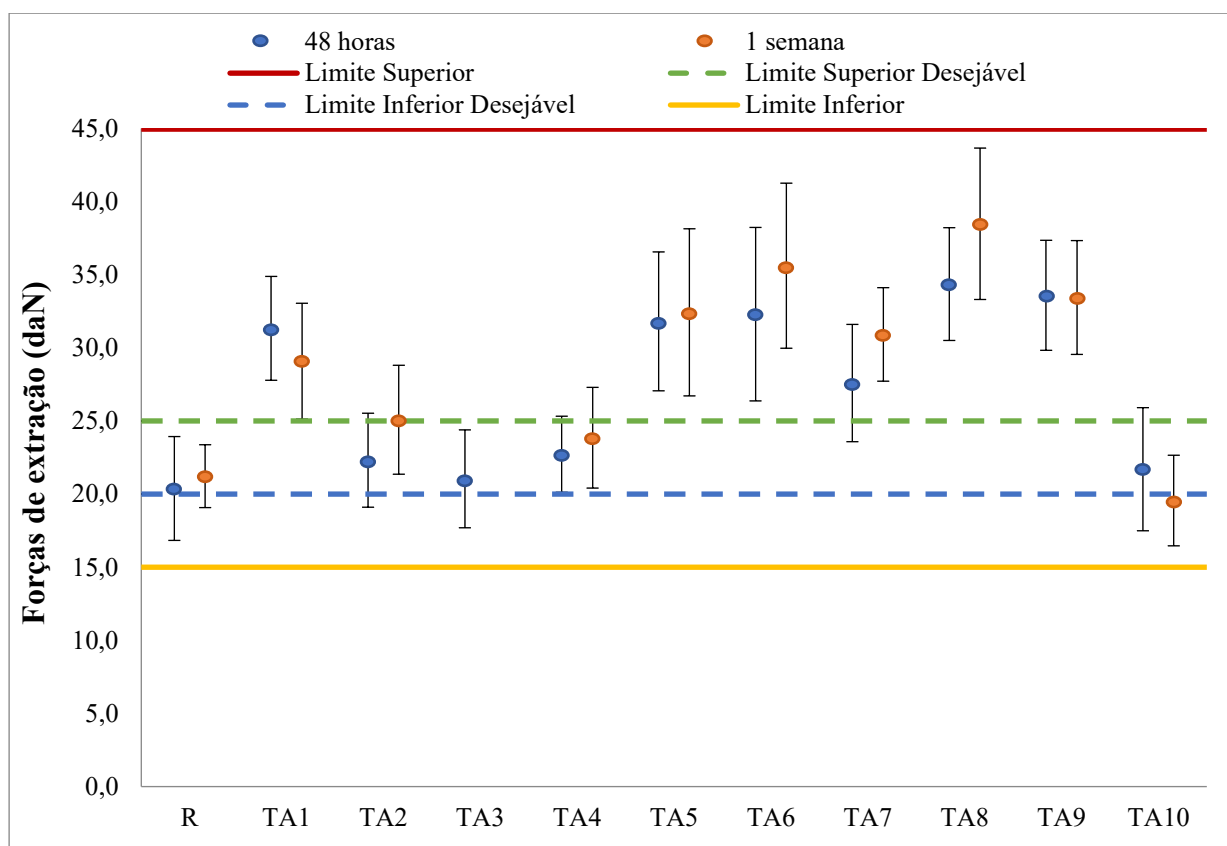


Figura 4.2. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R e TA1 até TA10 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Observa-se que os valores médios das forças de extração dos testes R, TA2, TA3, TA4 e TA10, ao fim de 48 horas se encontram entre os valores desejáveis. Para os mesmos tratamentos de superfícies, à exceção do TA3, as forças médias de extração das rolhas após 1 semana de engarrafamento também se encontram dentro dos limites desejáveis definidos pela empresa.

É possível observar que os menores desvios padrão das forças de extração, ao fim de 48 horas e 1 semana, correspondem ao teste TA4 indicando uma maior homogeneidade dos resultados. Contudo, mesmo neste caso foram observados resultados individuais fora dos limites desejáveis.

No que diz respeito aos testes TA2 e TA3, os valores médios das forças de extração ao fim de 48 horas foram de 22 e 21 daN, respetivamente. A diferença observada não é significativa, demonstrando-se que não há vantagens em estabilizar as rolhas durante 24 horas antes de aplicar o elastómero de silicone. Foi realizado o ensaio de engarrafamento a 1 semana, em rolhas do teste TA2, tendo-se obtido o valor médio de forças de extração de 25 daN, com várias amostras acima desse valor.

Ainda em relação aos testes TA2 e TA3, apesar de para alguns casos, os valores das forças de extração se encontrarem entre os limites desejáveis, o facto de se terem encontrado resíduos dos tratamentos aplicados nos gargalos de algumas garrafas foi suficiente para demonstrar que estas formulações não são adequadas para o fim em vista (Figura 4.3A).

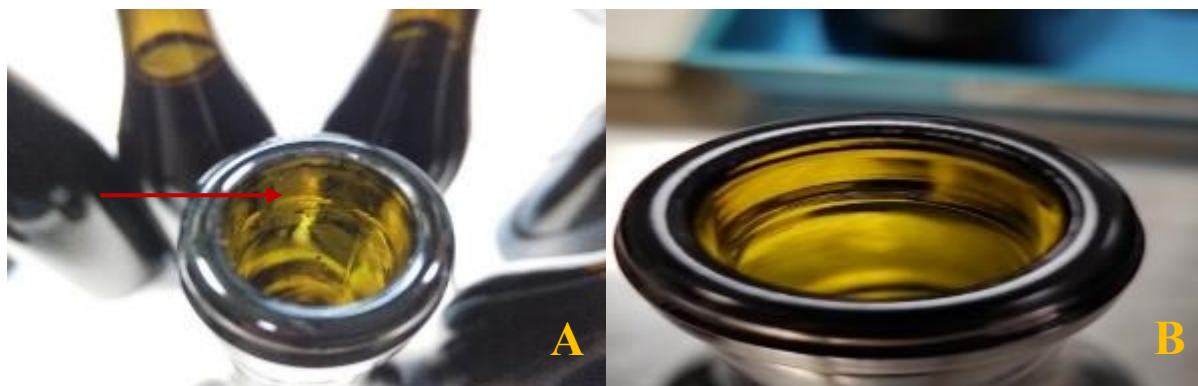


Figura 4.3. A - Presença de resíduos dos produtos do tratamento das rolhas nos gargalos de garrafas “CETIE” após extração de rolhas tratadas (A - “raclement” observado depois da remoção das rolhas do teste TA2; B – Gargalo limpo após a remoção da rolha do teste R).

Nos testes TA4, TA5 e TA6 obtiveram-se forças de extração ao fim de 48 horas de 23, 32 e 32 daN, respetivamente. A diferença entre estes testes reside na quantidade aplicada do produto A1. Foram aplicados 25 mL/ML, 100 mL/ML e 150 mL/ML nos testes TA4, TA5 e TA6, respetivamente. Estes resultados mostram que o aumento da quantidade do produto A1 resulta num aumento considerável das forças de extração, sendo esse efeito semelhante entre 100 mL/ML e 150 mL/ML. Verifica-se ainda que a utilização de quantidades mais elevadas leva à ocorrência do “raclement” (testes TA5 e TA6).

Nos testes TA7, TA8 e TA9 apenas se aplicaram os produtos A1 e G1. O teste TA7 foi realizado tendo em consideração a informação obtida nos testes TA4, TA5 e TA6, decidiu-se assim aplicar o produto A1 na dosagem de 50 mL/ML, mantendo a quantidade de 15 g/ML do elastómero G1. Nos testes TA8 e TA9, foram aplicadas quantidades de 150 mL/ML a 125 mL/ML do produto A1 e 15 g/ML a 17,5 g/ML do produto G1, por esta ordem.

Pretendeu-se com este estudo verificar se o produto A1 poderia ser complementado apenas pelo elastómero de silicone, evitando o uso do produto A2 uma vez que o elastómero atua principalmente na lubrificação da rolha.

As forças de extração obtidas nos testes TA7, TA8 e TA9 ao fim de 48 horas foram de 28, 34 e 34 daN, repetivamente. E ao fim de 1 semana os valores médios obtidos foram os seguintes: 31 daN, 39 daN, 33 daN. Os resultados mostram que há diferenças entre as forças de extração obtidas, ao fim de 48 horas, entre o teste TA7 e os testes TA8 e TA9, o que permite

concluir que a aplicação de uma quantidade acima de 100 mL/ML do produto A1 resulta em forças de extração mais elevadas.

Para este conjunto de testes (TA7 a TA9), as forças de extração são superiores ao desejado pela empresa. Assim, a utilização conjunta dos produtos A1 e G2 nas proporções estudadas e a eliminação do produto A2 não produziu resultados satisfatórios.

O teste TA10 foi realizado com um objetivo semelhante ao conjunto de testes TA7, TA8 e TA9, mas neste caso substituiu-se o produto A1 pelo produto A2. Tendo em consideração as conclusões retiradas dos testes TA7, TA8 e TA9 optou-se por aplicar uma dosagem de 50 mL/ML do produto A2 seguido pela aplicação de 15 g/ML do elastómero de silicone.

No teste TA10 obtiveram-se forças de extração médias de 22 e 20 daN ao fim de 48 horas e 1 semana de engarrafamento, respetivamente. Esta formulação permitiu obter forças de extração adequadas.

Na Figura 4.4, podem ser consultados os resultados dos testes TA1 ao TA10 referentes à absorção do vinho pela rolha em garrafa.

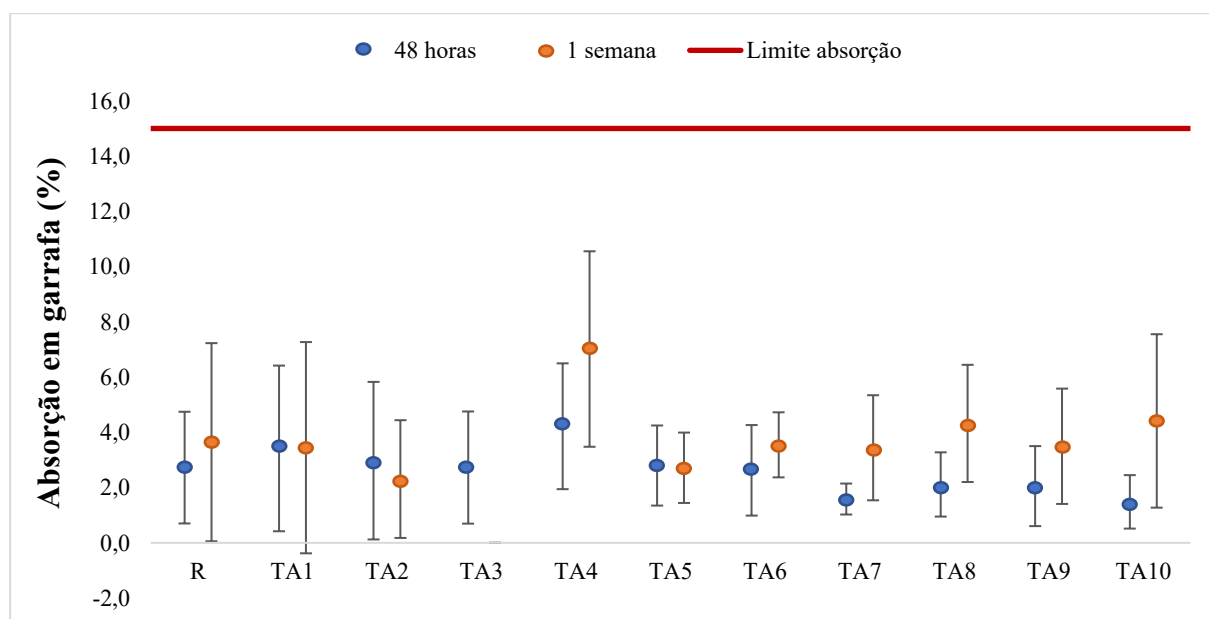


Figura 4.4. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R e TA1 a TA10 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Todos os testes cumprem com o parâmetro da absorção. Verifica-se também que as absorções referentes aos testes TA4 e TA10, ao fim de 1 semana, são as mais elevadas. Isto poderá ser explicado pela quantidade reduzida ou nula do produto A1 nas formulações aplicadas em relação aos restantes testes. Os desvios padrão associados são bastante elevados, algo que poderá estar relacionado com a qualidade das classes das rolhas naturais usadas e com as condições de operação e respetiva homogeneização do tratamento.

Conclui-se então que o produto A1 confere às rolhas propriedades de estanquicidade mais adequadas, no entanto, não é necessária a aplicação deste produto para que os parâmetros de absorção sejam cumpridos.

Apenas foi realizado o ensaio de capilaridade com as rolhas tratadas com o teste TA10. Em estudos prévios já se tinha verificado que rolhas tratadas com 24 mL/ML do produto A1 tinham capilaridade nula ou muito baixa. Na Figura 4.5 pode-se observar a capilaridade das rolhas tratadas com o processo TA10 foi praticamente nula, indicando que não é necessária a aplicação do produto A1, já que o produto A2 associado ao elastómero de silicone garante uma boa capacidade de vedação.



Figura 4.5. Resultados de capilaridade do teste TA10, à escala piloto, em rolhas naturais

A análise sensorial não foi efetuada pois já tinha sido realizada e não se encontraram diferenças estatisticamente significativas em comparação com o tratamento de referência.

Dos resultados obtidos à escala piloto, foram então validados os tratamentos TA4 e TA10, prosseguindo-se para os ensaios à escala semi-industrial.

Em relação à aplicação dos produtos B1 e B2 e tendo em consideração que a temperatura é uma variável crítica para a distribuição destes produtos sobre as rolhas, iniciou-se por analisar o efeito da temperatura no desempenho da rolha com os testes TB1.1 e TB1.2. No teste TB1.1 os produtos B1 e B2 foram aplicados à temperatura ambiente, enquanto no teste TB1.2 os produtos foram aplicados a 50 °C.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 encontram-se os resultados das forças de extração e absorção obtidas nos testes TB1.1 e TB1.2 ao fim de 48 horas e 1 semana de engarrafamento.

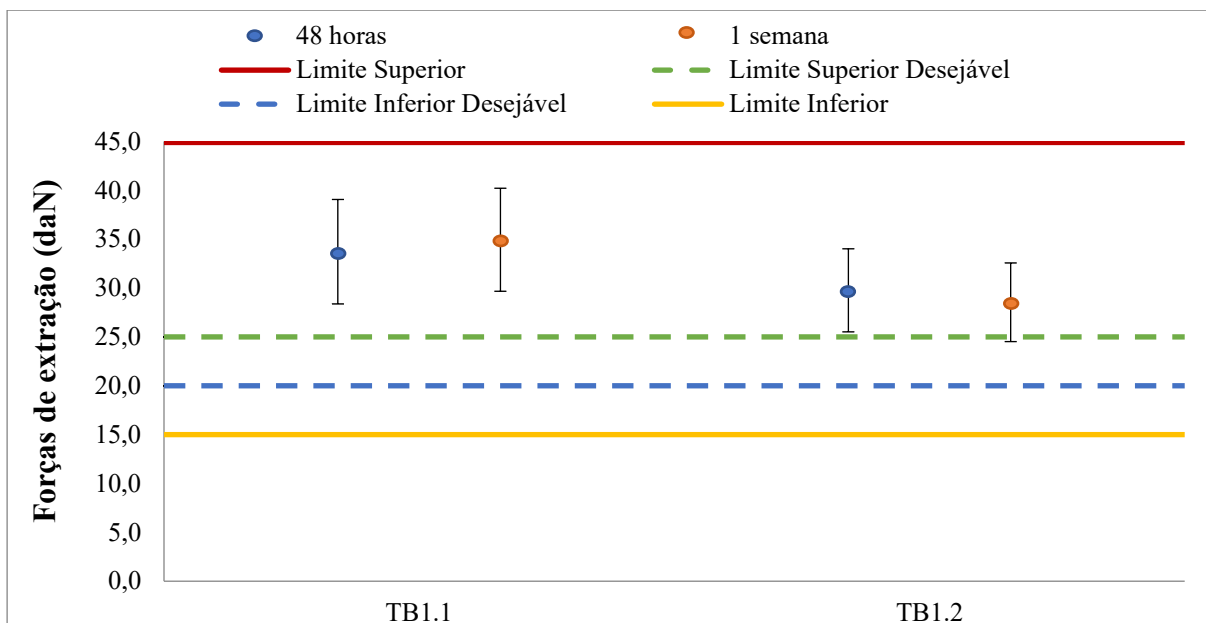


Figura 4.6. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes TB1.1 e TB1.2 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente

Ao fim de 48 horas e 1 semana de engarrafamento obtiveram-se forças de extração de 34 ± 5 e 35 ± 5 daN no teste TB1.1 e 30 ± 4 e 29 ± 4 daN no teste TB1.2. Os valores dos desvios padrão ao fim de 48 horas e 1 semana foram inferiores no teste TB1.2 (4 daN) do que no teste TB1.1 (5 daN). Estes resultados mostram que a aplicação a quente favorece o espalhamento do tratamento, resultando num tratamento mais homogéneo.

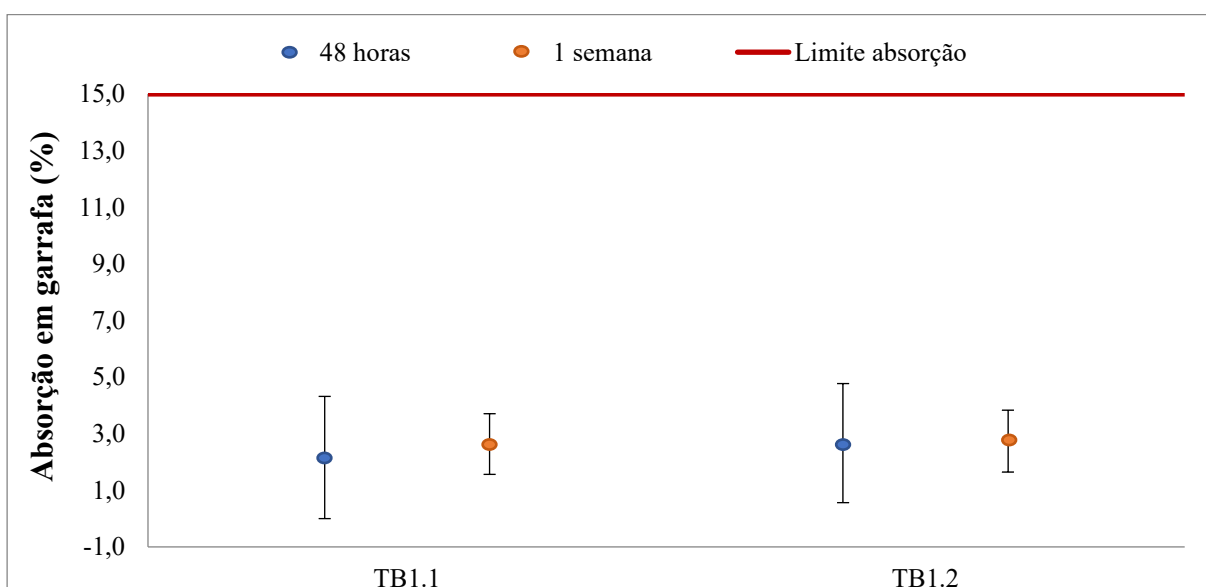


Figura 4.7. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes TB1.1 e TB1.2 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Os valores das absorções dos testes TB1.1, ao fim de 48 horas e 1 semana, foram de 2 ± 2 e 3 ± 1 e no teste TB1.2 foram de 3 ± 2 e 3 ± 1 .

Confirma-se, através dos valores obtidos, que a aplicação conjunta de B1 e B2 conferem às rolhas boas propriedades. Aparentemente não há influência da temperatura na capacidade de vedação das rolhas.

Em relação aos produtos do fornecedor C, foram testadas diferentes combinações de produtos com o intuito de se determinar qual destas resultava no melhor desempenho da rolha. Os testes TC1 (produtos C1+C2), TC2 (produtos C2+C4) e TC3 (produto C3) foram realizados à temperatura ambiente, durante 30 minutos com a dosagem de 50 mL/ML. As condições de aplicação dos testes TC4 (produtos C5) e TC5 (produto C6) são desconhecidas.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 podem ser observadas as forças de extração e absorções obtidas nos testes TC1 até TC5, assim como a referência, ao fim de 48 horas e 1 semana.

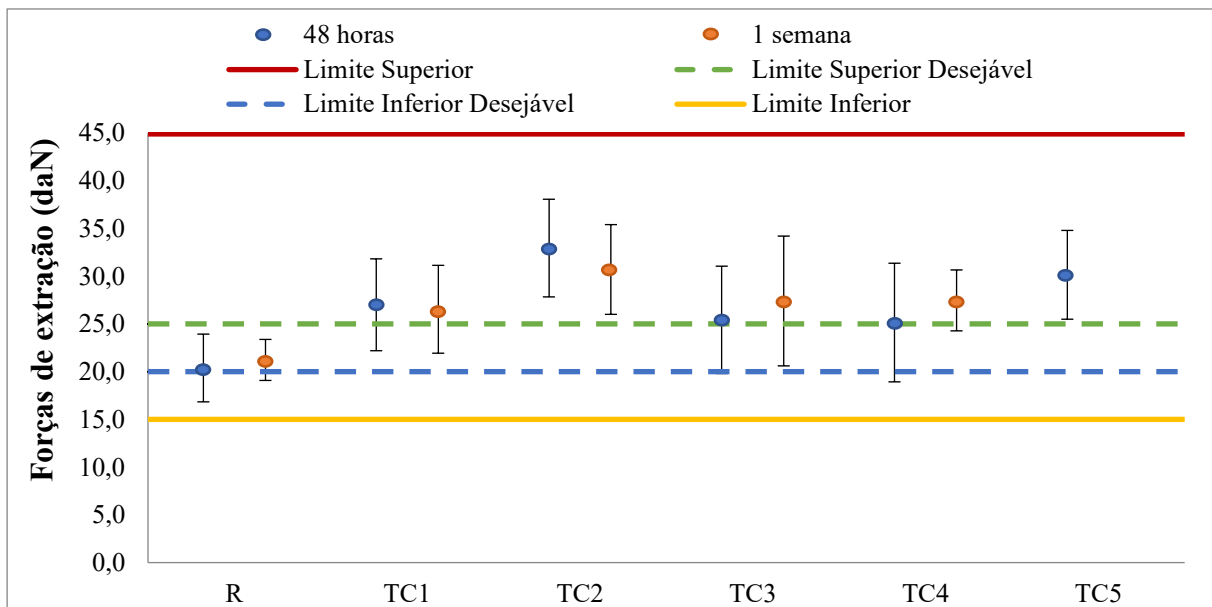


Figura 4.8. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes TC1 até TC5 e R em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

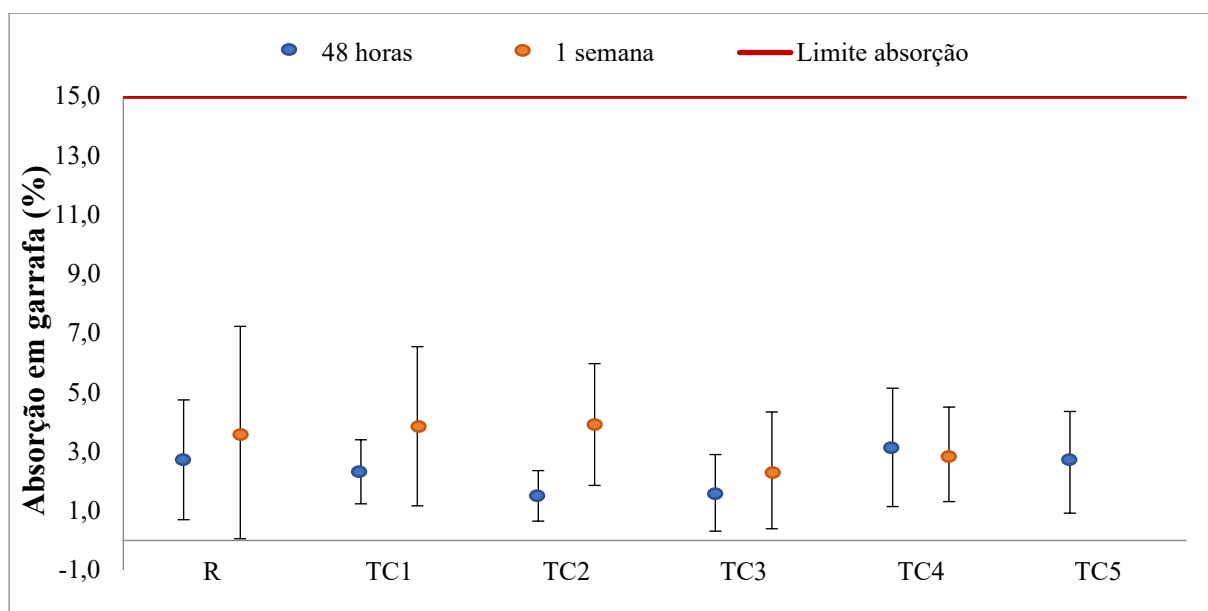


Figura 4.9. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes TC1 até TC5 e R em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

As absorções encontram-se dentro dos limites especificados, mas não se atingiram as forças de extração desejáveis em nenhum dos testes. Os testes TC1, TC3 e TC4 foram os mais promissores. Para os tratamentos com um único produto, o TC4 foi o que apresentou melhor desempenho. Como isso é uma vantagem a nível operacional, a formulação foi aplicada à escala semi-industrial.

Foram ainda testadas variações ao teste TC3. No teste TC3.1 alterou-se a temperatura de aplicação de temperatura ambiente para 50 °C. No teste TC3.2 e TC3.3 aumentou-se a dosagem do produto C3 em 10 mL/ML, no teste TC3.2 a temperatura de aplicação foi de 50 °C e no teste TC3.3 efetuou-se a aplicação do produto à temperatura ambiente. O teste TC3.4 representa o caso limite, em que se efetuou a aplicação de uma dosagem do produto C3 de 75 mL/ML à temperatura de 50 °C.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 podem ser observadas as forças de extração e absorção obtidas nestes testes.

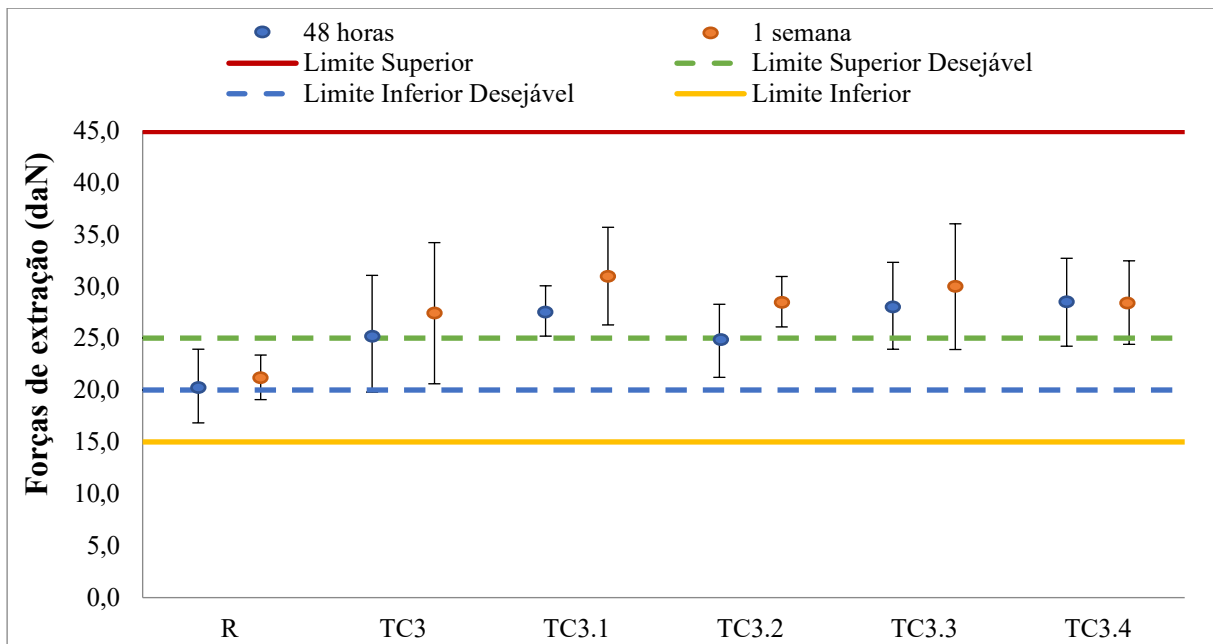


Figura 4.10. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração de rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim) dos testes R, TC3 e TC3.1 até TC3.4 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Ao fim de 48 horas, apenas o teste TC3.2 apresenta valores dentro dos limites desejáveis. As variações implementadas à formulação do teste TC3 não produziram uma melhoria em relação à formulação base.

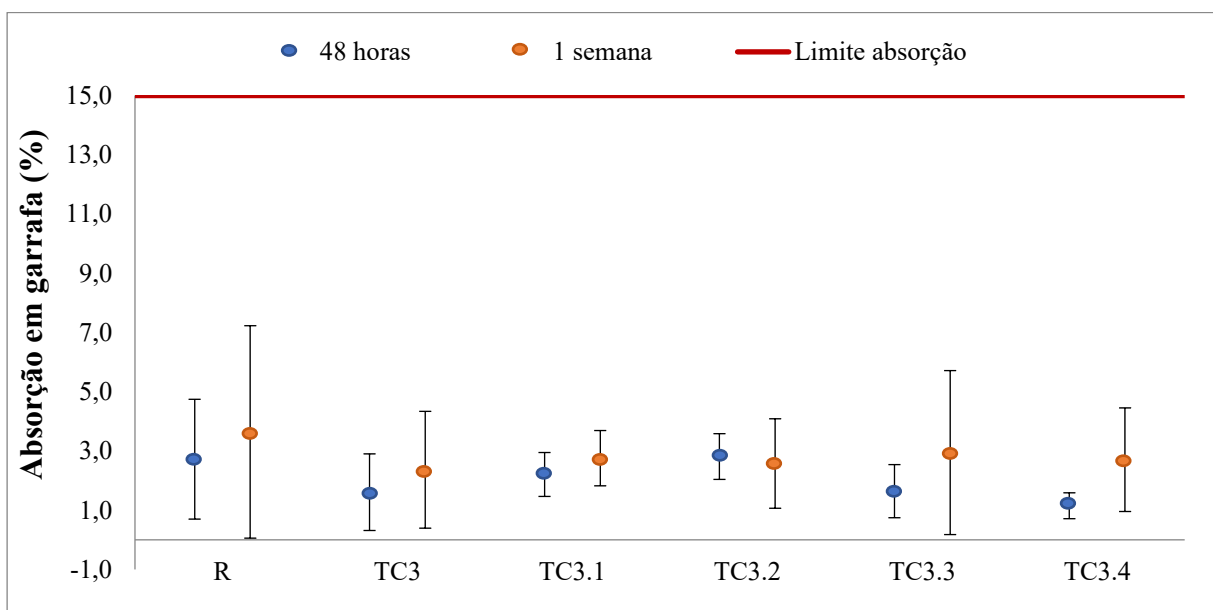


Figura 4.11. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R, TC3 e TC3.1 até TC3.4 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

À semelhança dos testes anteriores, as absorções encontram-se dentro dos limites especificados pela empresa.

Os produtos D9 (teste TD1.1) e D10 (teste TD2) foram aplicados a 50 °C nas dosagens de 50 mL/ML.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 são apresentados os resultados obtidos.

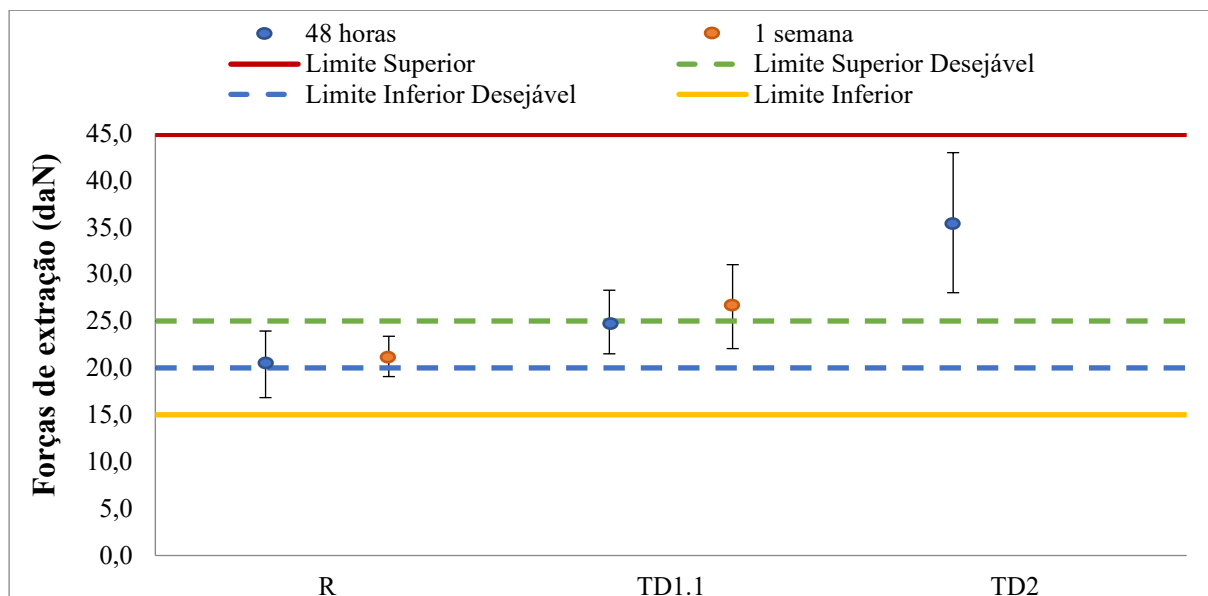


Figura 4.12. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R, TD1.1 e TD2 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

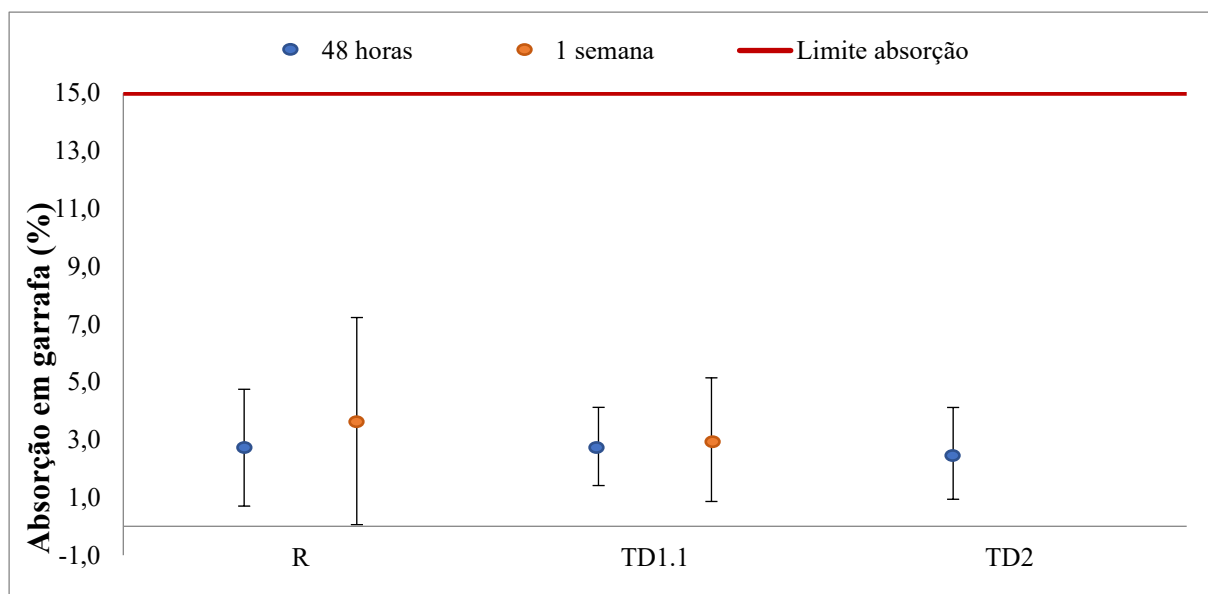


Figura 4.13. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R, TD1.1 e TD2 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

O produto D9 apresenta um bom potencial como tratamento de superfície da rolha, de aplicação única, visto que as forças de extração estão bastante próximas do limite superior aceitável. No teste TD2, a força de extração média foi superior a 35 daN ao fim de 48 horas. Este resultado demonstrou que o produto D10 não é adequado.

Foram analisados os resultados das análises sensoriais. Os produtos A1 e A2 já tinham sido aprovados sensorialmente previamente à data do estágio. A análise sensorial dos produtos B1 e B2 não foi priorizada, uma vez que a composição do produto B2 não foi ainda otimizada. Por essas razões, apenas se efetuou a análise sensorial das rolhas provenientes dos testes TC3 e TD1.1.

As análises sensoriais realizadas foram organizadas em cinco séries. Cada série é composta por três amostras, em que uma é diferente das outras. Os provadores tentam identificar qual a amostra diferente de cada uma das séries. Sempre que o provador assinala corretamente a amostra diferente numa série, é contabilizada uma resposta correta.

Nos testes TC3 e TD1.1 participaram seis provadores e no teste TD1.2 foram organizadas apenas 4 séries.

O número de respostas é dado pela *Equação 4.1*.

$$N^{\circ} \text{ respostas} = N^{\circ} \text{ de séries} \times N^{\circ} \text{ de provadores} \quad \text{Equação 4.1}$$

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.2, onde se indica o número total de respostas de provadores (n_{total}), o número mínimo de respostas certas para um nível de significância de 0,05 para que se considere que os provadores conseguiram distinguir as rolhas com diferentes tratamentos ($n_{\text{mínimo}}$) e o número de respostas corretas (n_{corretas}). Na coluna das preferências é indicado o número de vezes que o novo tratamento foi preferido pelos provadores. Nas colunas de descrições é indicado o número de vezes que os provadores descreveram as amostras positiva ou negativamente em termos de aroma. É de salientar que essa descrição só era contabilizada para as amostras identificadas corretamente, mas em alguns casos o registo da descrição não foi efetuado.

Tabela 4.2. Resultados das análises sensoriais de rolhas naturais tratadas à escala piloto

Teste	n _{total}	n _{mínimo} ¹	n _{corretas}	Preferência	Descritores dos provadores	
					Nova formulação	Formulação de referência
TC3.1	30	15	15	8 em 15	4 + / 3 -	1 + / 2 -
TD1.1	30	15	22	4 em 22	0 + / 11 -	3 + / 0 -
TD1.2²	24	13	12	7 em 12	5 + / 2 -	1 + / 5 -

¹ Número mínimo de respostas corretas para um nível de significância de 0,05, disponível no Anexo B

² Neste teste foi definido como referência as rolhas do teste TD1.1

De acordo com os resultados é possível afirmar que os provadores conseguiram identificar as rolhas sujeitas aos novos tratamentos TC3.1 e TD1.1, quando comparados com o tratamento de referência.

No teste TD1.2 a aplicação do produto nas rolhas foi efetuada em atmosfera enriquecida em azoto para evitar a possível rancificação dos óleos. Não foi clara a vantagem da aplicação dos produtos em atmosfera rica em azoto, porque o painel de provadores não foi capaz de identificar corretamente o líquido de maceração que esteve em contacto com as rolhas dos 2 testes (12 respostas corretas num total de 24 respostas). Contudo, não foram encontradas descrições negativas semelhantes às do teste TD1.1, o que indica para um possível efeito de contaminação no teste TD1.1. As forças de extração próximas do desejável e as ótimas absorções mostram o potencial do produto D9, no entanto, o desempenho sensorial tem de ser melhorado para que este produto seja validado.

Tendo em conta os resultados só o tratamento TC3.1 foi validado, porque através do estudo organoléptico os resultados das rolhas tratadas com o produto C3 mostraram que o painel de provadores conseguiu distinguir corretamente o líquido de maceração das rolhas tratadas com o produto C3 e em comparação com o tratamento de referência não foi identificado um número maior de aromas negativos.

4.1.1.1. Reavaliação do tratamento TA4

Após a aplicação das formulações TA4 e TA10 à escala semi-industrial observou-se a formação de películas visíveis nas rolhas após a sua extração da garrafa. Por análise de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR) concluiu-se que as películas eram de elastómero de silicone (G1) e que era o resultado

da falta de adesão do produto referido à superfície da rolha tratada com os produtos A1 e A2. Este problema foi designado como “descasque” (Figura 4.14).



Figura 4.14. Falta de adesão do elastômero de silicone, G1, em rolhas de ensaio semi-industrial (A – Formulação TA4; B – Formulação TA10)

Após a identificação da falta de adesão do elastômero de silicone na superfície das rolhas, foram indicadas, através de um diagrama de Ishikawa (Figura 4.15), as potenciais causas para a ocorrência.

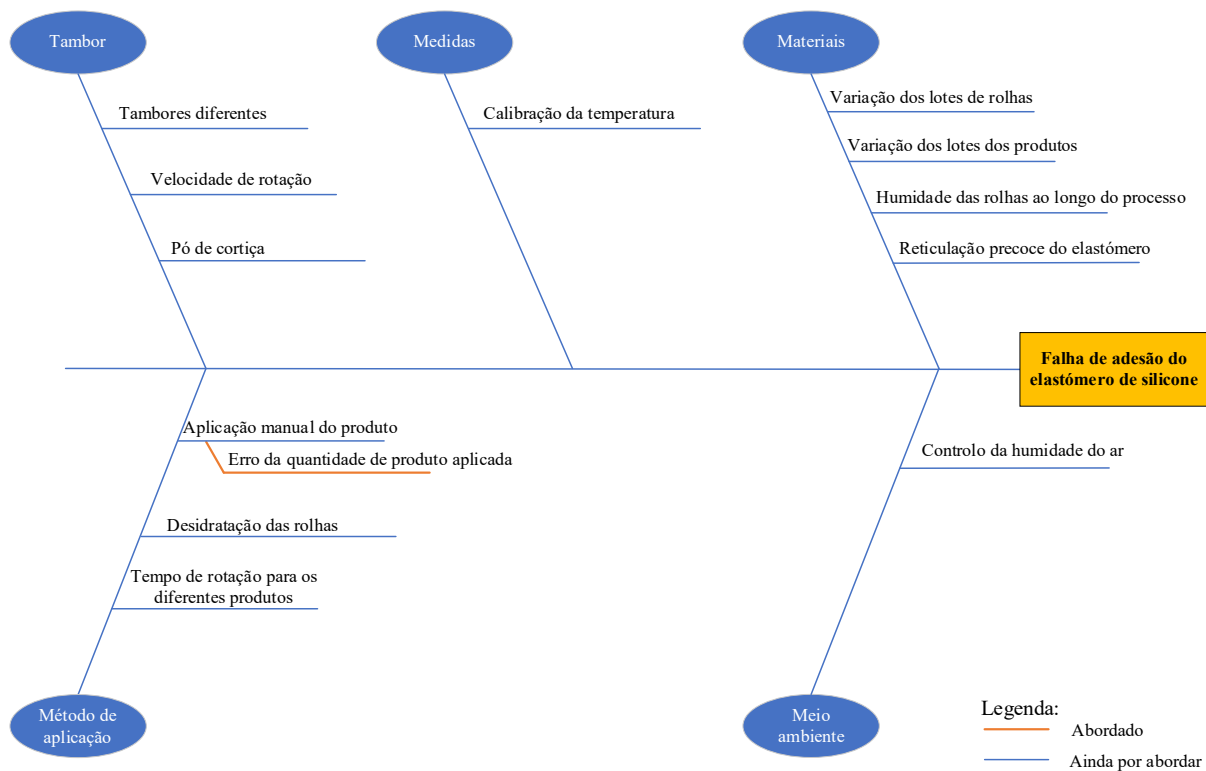


Figura 4.15. Diagrama de Ishikawa de possíveis causas da falha de adesão do elastômero de silicone na formulação TA4

O problema poderá estar relacionado com erros das quantidades de produtos aplicados nas rolhas. A aplicação do elastômero era rudimentar e consistia em pesar o produto num papel e transferi-lo por raspagem com cortiça para as rolhas.

Na análise que se segue, optou-se por analisar o tratamento TA4, em detrimento do TA10, uma vez que este apresenta um conteúdo superior de produtos de origem biológica.

4.1.1.1.1. Avaliação da relevância de erros nas quantidades de produtos aplicados

Para essa análise recorreu-se a um conjunto de testes à escala piloto, que foram identificados por TA4.1 até TA4.4.

Os testes TA4.1 (classe superior, calibre 45x24 mm) e TA4.2 (classe superior, calibre 49x24 mm) consistiram numa repetição do teste TA4. No teste TA4 tinham sido utilizadas rolhas de 5^a/6^a classe, calibre 45x24 mm. Os resultados obtidos no teste TA4.1 mostraram a ocorrência de “descasque” em todas as 12 rolhas. Para o teste TA4.2 verificou-se o “descasque” em 11 de 12 rolhas.

Estes resultados demonstram que a metodologia do teste TA4 pode ser problemática para rolhas de classes superiores, em virtude da diferença de porosidades entre as rolhas.

No teste TA4.3 (classe superior, calibre 49x24 mm) reduziu-se a dosagem em 10 % dos produtos A1 e A2 e em 20 % do G1. No teste TA4.4 (classe 1^a/2^a, calibre 45x24 mm) mantiveram-se as quantidades dos produtos A1 e A2 e reduziu-se a dosagem do produto G1 em 33%. Pretendeu-se com estes testes analisar o efeito da redução da quantidade dos produtos aplicados.

No teste TA4.3 ocorreu o “descasque” em 4 das 12 rolhas analisadas e no teste TA4.4 observou-se que 6 rolhas apresentavam películas.

Assim, conclui-se que a diminuição significativa da quantidade dos produtos para tratar as rolhas não impede a ocorrência do “descasque”. Eventuais erros nas medidas das quantidades dos produtos usados para tratar as rolhas não podem ser justificação para a formação de películas.

4.1.1.1.2. Avaliação da humidade na adesividade do elastómero de silicone

Tendo em consideração que o elastómero utilizado é do tipo RTV, sabe-se que é necessária água para a reticulação completa do produto. No tratamento TA4, durante a aplicação dos produtos A1 e A2 as rolhas estão expostas à temperatura de 50 °C durante 1 hora, baixando significativamente a sua humidade superficial.

Para avaliar o efeito da humidade na adesividade do produto G1 foram realizados os testes TA41.1 e TA41.2, neste estudo o referido produto foi adicionado diretamente sobre as rolhas. Suspeita-se que o problema do “descasque” esteja relacionado com a adesividade do G1 nos locais em que os produtos A1 e A2 não cobriram na superfície da rolha.

Nestes testes o elastómero foi adicionado na quantidade definida na formulação TA4. No teste TA41.2 foi adicionado água às rolhas (125 mL/ML) de forma faseada e monitorizou-se a humidade relativa do tambor (Anexo D) e das rolhas. No fim deste tratamento a humidade média das rolhas imediatamente antes da aplicação do elastómero era de aproximadamente 7%.

No teste TA41.1 verificou-se que o elastómero não aderiu corretamente em 2 rolhas, ao fim de 48 horas, e 8 rolhas ao fim de 1 semana. No teste TA41.2 obteve-se uma menor taxa de “descasque” nas amostras, 1 rolha em 12, tanto ao fim de 48 horas e de 1 semana.

Os resultados das forças de extração podem ser observados na Figura 4.16.

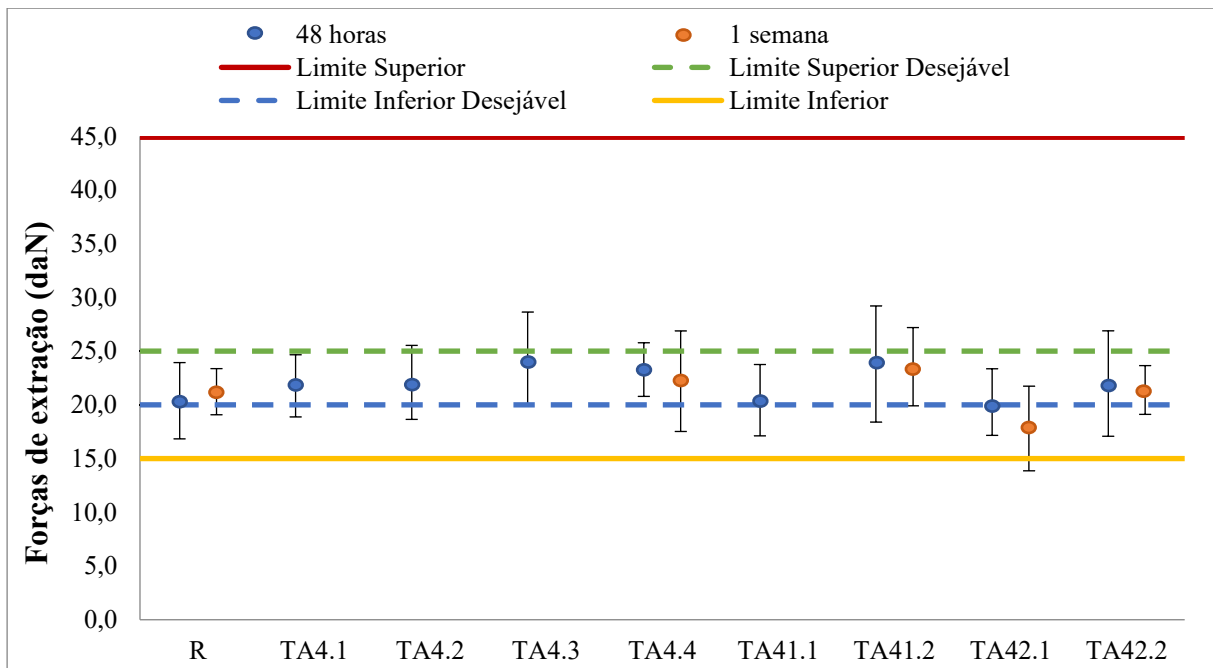


Figura 4.16. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes realizados em rolhas naturais para estudar o “descasque”, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

De uma forma geral os valores das forças de extração encontram-se entre os limites desejáveis. No entanto, verificou-se o problema do “descasque” em todos estes testes.

Os dados da absorção de vinho em garrafa podem ser observados na Figura 4.17.

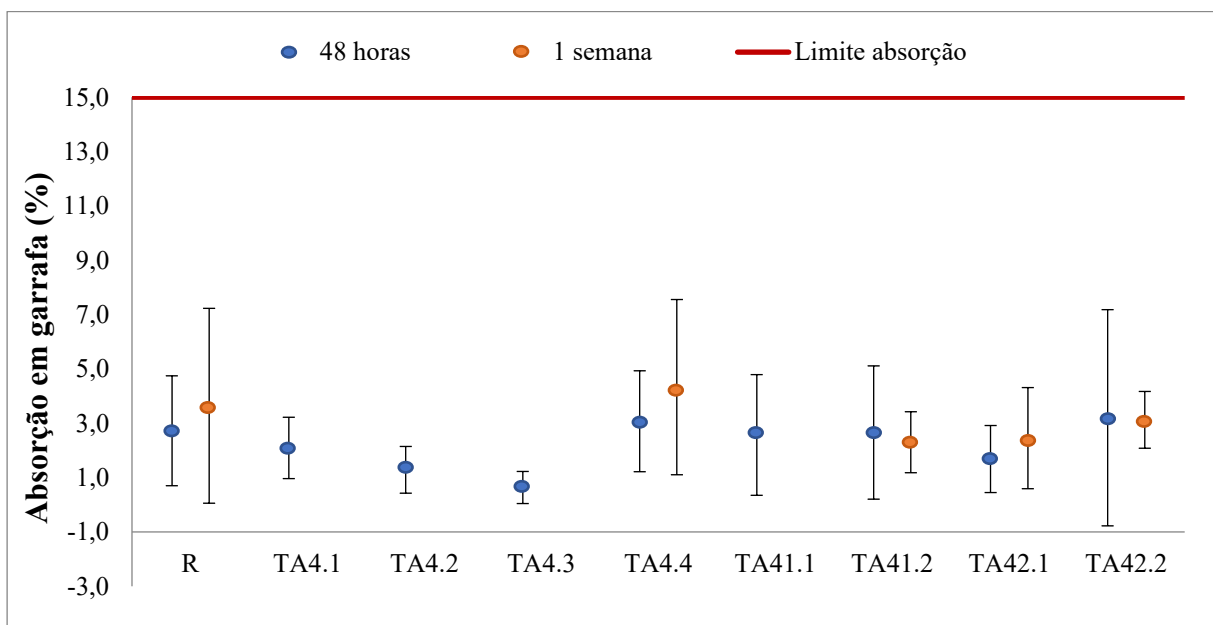


Figura 4.17. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes realizados em rolhas naturais para estudar o “descasque”, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Os valores de absorção obtidos também se encontram dentro dos limites especificados pela Amorim.

Os resultados mostram que nenhuma das formulações apresenta problemas em termos de vedação.

Relativamente ao problema do “descasque”, foi avaliado o número de amostras que apresentaram películas do elastómero em cada um dos testes. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Incidência da falha de adesão do elastómero de silicone obtidas nos testes utilizados para avaliar diferentes fatores relacionados com o “descasque”, após 48 horas e 1 semana do engarrafamento

Efeito avaliado	Teste	Número de falhas de adesão do elastómero em 12 rolhas	
		48 horas	1 semana
Avaliação do efeito dos erros das quantidades aplicadas na formulação TA4	TA4.1	12	-
	TA4.2	11	-
	TA4.3	4	-
	TA4.4	6	-
Estudo da influência da humidade do sistema na adesividade do elastómero G1	TA41.1	2	8
	TA41.2	1	1
Estudo de adesividade C3+G1	TA42.1	7	-
Estudo de adesividade F1	TA42.2	1	4

A adesão do elastómero à superfície da rolha não foi uniforme nos testes TA41.1 e TA41.2, mas a adição da água ao sistema mostrou facilitar essa mesma adesão.

No que diz respeito à adesão existem vários mecanismos pelos quais se pode atingir a adesão, tais como a adsorção física, a adesão mecânica, as ligações químicas e outros. Os fenómenos de adesão dependem normalmente de uma associação de mais de um dos mecanismos de adesão. [37]

O elastómero G1 adere bem quando aplicado sobre rolhas de champanhe e também aderiu bem em testes que foram realizados em rolhas microaglomeradas. Devido à fricção associada ao engarrafamento e desengarrafamento teoriza-se que as forças de adesão do elastómero à rolha têm de ser elevadas, pelo que a formação de ligações químicas covalentes ao longo da interface é necessária. Possivelmente, a presença de cola do tipo poliuretano nas rolhas de champanhe e Neutrocork® pode permitir a formação de ligações covalentes entre a

rede elastomérica e a superfície das rolhas, fortalecendo assim a adesão. Em superfícies suaves como nas rolhas naturais, as tensões concentram-se na interface e a fratura ocorre na interface ou muito perto, mas em superfícies mais rugosas como nas rolhas de champanhe e Neutrocork®, as tensões são distribuídas pelo polímero do elastômero às quais estão associadas falhas de coesão e, por isso, maior energia de fratura. [38]

É necessário explorar os tipos de ligações químicas presentes no sistema e tentar entender a função da água na adesividade do elastômero ou se o fator limitante se centra nas forças coesivas e na eventual falha de coesão (no caso de não haver água suficiente para a reação de reticulação).

4.1.1.1.3. Avaliação da temperatura no tambor

Nos testes TA42.1 e TA42.2 também se recorreu a uma sonda para se verificar se o transmissor de temperatura do tambor estava a funcionar corretamente. Confirmou-se, através de uma verificação periódica que o transmissor estava operacional. Estes dados podem ser consultados no Anexo D.

4.1.1.1.4. Avaliação da alteração dos produtos

Realizou-se um teste (TA42.1) em que os produtos A1 e A2 foram substituídos por produtos da mesma natureza química, nomeadamente pelo produto C3.1. A substituição não se revelou efetiva para a eliminação da formação das películas.

No teste TA42.2 utilizou-se o elastômero de silicone F1, que reticula de maneira semelhante ao elastômero G1, na dosagem de referência para rolhas Neutrocork® (12 g/ML) diretamente sobre a rolha. Neste ensaio, apesar da humidade relativa no interior do tambor ser superior a 75% verificou-se a falha da adesão de F1 numa rolha ao fim de 48 horas e 4 rolhas ao fim de 1 semana (Tabela 4.3).

Como para as rolhas Neutrocork® o produto F1 tem um bom desempenho, esta análise mostra que a formulação aplicada em rolhas microaglomeradas não pode ser transposta diretamente para as rolhas naturais. Julga-se que a dificuldade de adesão do elastômero à rolha natural está relacionada com a sua baixa rugosidade. Para uma conclusão mais fundamentada é necessário realizar mais testes.

4.1.1.2. Avaliação do efeito da formulação do produto B2 na força de extração das rolhas

Na aplicação de tratamentos de superfície em rolhas naturais com os produtos B1 e B2, decidiu-se realizar um desenho fatorial completo de 3 fatores a 2 níveis, com o objetivo de determinar quais os fatores que afetam significativamente as forças de extração.

O desenho fatorial é um método que permite estudar a relação entre várias variáveis de entrada (fatores) e a variável de resposta (forças de extração), sendo possível determinar se um ou mais fatores e as interações entre estes têm um efeito significativo na resposta. Também é possível modelar o comportamento da resposta em função dos diversos fatores, permitindo uma otimização mais eficiente.

O produto B2 é composto por 2 ceras e 3 óleos. Foram escolhidos os níveis inferiores e superiores para os 3 fatores (Tabela 4.4) de modo que fosse mais provável que se observasse um efeito nas forças de extração.

Tabela 4.4. Fatores considerados para a otimização da formulação do produto B2 e respetivos níveis inferiores e superiores

Fatores	Níveis	
	-1	1
Razão ceras/óleos (A)	40 / 60	50 / 50
Razão ceras 1/2 (B)	70 / 30	50 / 50
Razão óleos (C)	6,5 / 62,5 / 31,0	26,5 / 52,5 / 31,0

Na Tabela 4.5 encontra-se a matriz dos testes realizados, as combinações dos fatores e os seus respetivos níveis, assim como os efeitos estimados e os coeficientes de regressão.

Para a análise destes resultados consideraram-se os valores médios das forças de extração das 12 determinações de cada um dos testes, após 48 horas do engarrafamento.

Tabela 4.5. Matriz do desenho fatorial 2³ utilizada, forças de extração médias obtidas ao fim de 48 horas, efeitos estimados dos fatores principais e interações e os respectivos coeficientes de regressão

Teste	Níveis dos fatores							Resposta
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	FE (daN)
TB1.2 (1)	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	29,8
TB1.3 (ac)	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	40,9
TB1.4 (ab)	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	36,2
TB1.5 (bc)	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	43,6
TB1.6 (c)	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	39,0
TB1.7 (a)	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	36,7
TB1.8 (b)	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	37,5
TB1.9 (abc)	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	41,3
Efeito	1,30	3,05	6,15	-3,10	-1,50	-0,55	1,00	-
Coeficiente	0,65	1,525	3,075	-1,55	-0,75	-0,275	0,5	-

Estes testes foram realizados de forma aleatória de forma a mitigar possíveis efeitos de variáveis não consideradas, como por exemplo a temperatura do tambor ao longo dos testes.

Os efeitos dos fatores e interações foram obtidos através das Equações 4.2-4.8. [39]

$$\text{Efeito A} = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] \quad \text{Equação 4.2}$$

$$\text{Efeito B} = \frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac] \quad \text{Equação 4.3}$$

$$\text{Efeito C} = \frac{1}{4n} [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab] \quad \text{Equação 4.4}$$

$$\text{Efeito AB} = \frac{1}{4n} [(1) + c + ab + abc - a - b - ac - bc] \quad \text{Equação 4.5}$$

$$\text{Efeito AC} = \frac{1}{4n} [(1) + b + ac + abc - a - c - ab - bc] \quad \text{Equação 4.6}$$

$$\text{Efeito BC} = \frac{1}{4n} [(1) + a + bc + abc - b - c - ab - ac] \quad \text{Equação 4.7}$$

$$\text{Efeito ABC} = \frac{1}{4n} [a + b + c + abc - (1) - ab - ac - bc] \quad \text{Equação 4.8}$$

Nas Equações 4.2 a 4.8, n refere-se à quantidade de repetições que se efetuou com determinada combinação (neste caso n=1). O coeficiente de regressão é metade da estimativa do efeito pois um coeficiente de regressão mede o efeito da mudança de uma unidade em x na

média de y , mas a estimativa do efeito é baseada numa mudança de duas unidades (de -1 a +1). [39]

Através dos coeficientes calculados e da média dos valores das forças de extração dos 8 testes (Equação 4.9

$$FE = 38,125 + 0,65A + 1,525B + 3,075C - 1,55AB - 0,75AC - 0,275BC + 0,5C$$

Equação 4.9

Para simplificar o modelo, foram determinados os fatores que influenciam significativamente a resposta através da representação de um gráfico semi-normal dos efeitos com o auxílio do software JMP® (Figura 4.18). No eixo das ordenadas são marcados os valores absolutos dos efeitos estimados e no eixo das abcissas são marcados os pontos do inverso da probabilidade cumulativa de uma distribuição normal com média e desvio padrão iguais aos obtidos através dos valores das forças de extração ao fim de 48 horas.

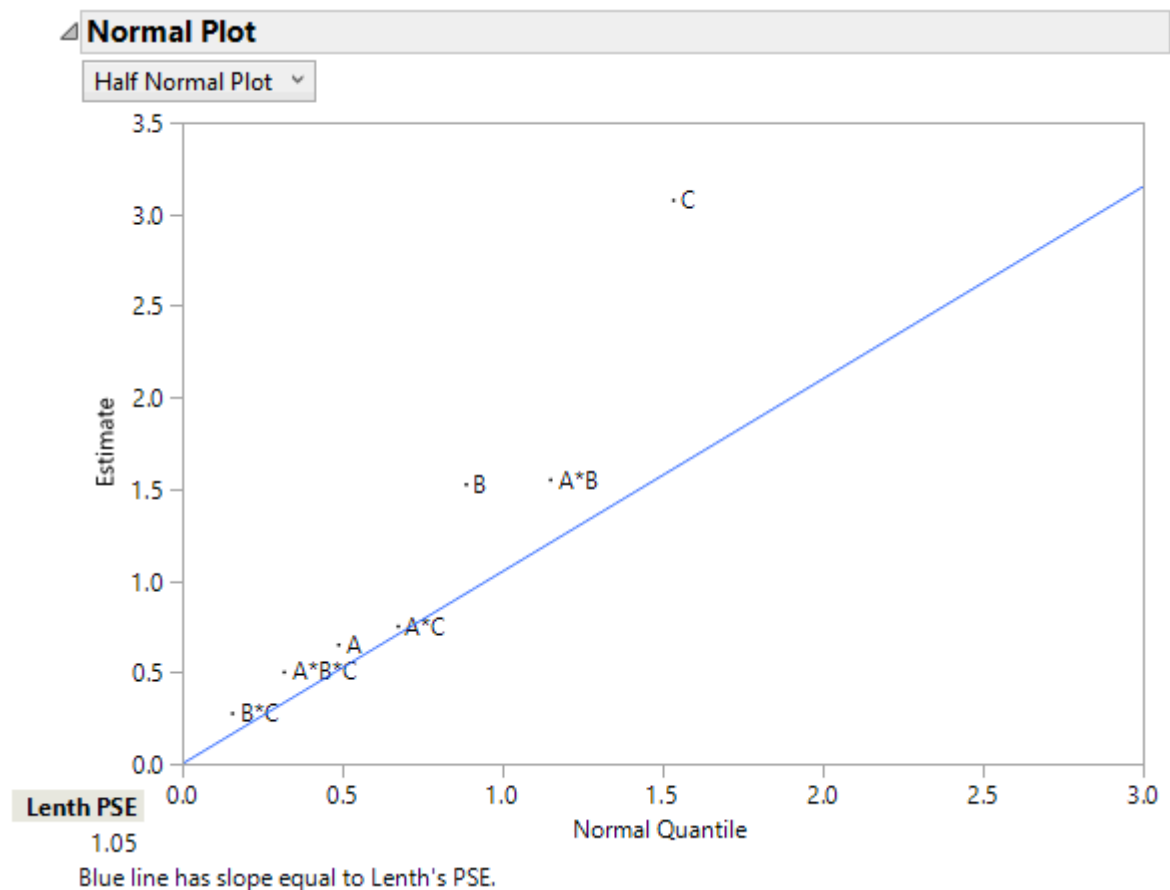


Figura 4.18. Gráfico semi-normal dos efeitos principais A , B , C e interações $A*B$, $A*C$, $B*C$ e $A*B*C$ (PSE – Pseudo Standard Error according to Lenth's method).

Na Figura 4.18 os efeitos desprezíveis estão posicionados ao longo da linha azul, enquanto os efeitos significativos encontram-se afastados da reta azul. Daí observa-se que os

fatores que têm um maior efeito na resposta são os fatores C, B e a interação AB. Desta forma, é possível reduzir o modelo para o que se encontra na *Equação 4.10*.

$$\text{Forças de extração} = 38,125 + 1,525B + 3,075C - 1,55AB \quad \text{Equação 4.10}$$

Conclui-se através do modelo que o fator C (razão entre óleos) é o que mais influencia a resposta entre os fatores importantes. Assim, os resultados mostram que o aumento da percentagem mássica (relativa à massa total dos óleos) do primeiro óleo em 20% (de 6,5 para 26,5%) e a redução da percentagem mássica do segundo óleo em 10% (de 62,5 para 52,5%) foi o fator que mais contribuiu para aumentar a força de extração das rolhas.

Nas Figuras 4.19 e 4.20 encontram-se as representações gráficas dos resultados das forças de extração e da absorção dos testes TB1.2 a TB1.9, assim como a referência (os valores numéricos estão disponíveis na Tabela C.2, Anexo C).

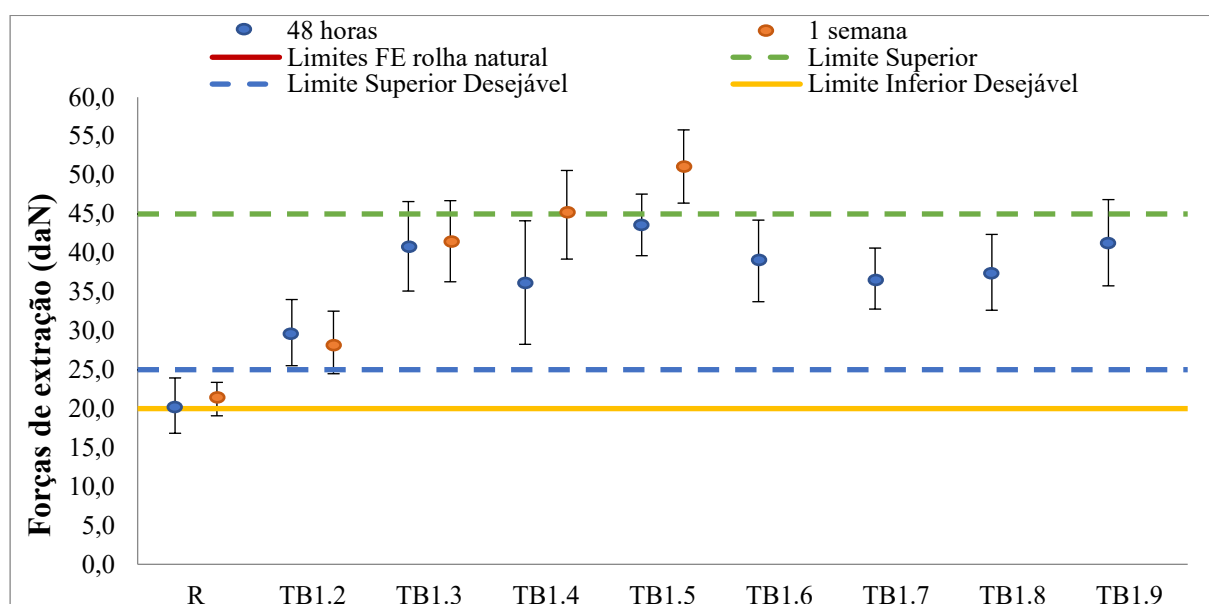


Figura 4.19. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R e TB1.2 até TB1.9 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Os valores das forças de extração encontram-se na gama de 29 a 51 daN, estando de forma geral dentro dos limites aceitáveis para a empresa, mas bem acima do limite superior desejável. Devido às elevadas forças de extração obtidas ao fim de 48 horas de engarrafamento e à tendência observada através dos testes TB1.3, TB1.4 e TB1.5, do aumento das forças de extração com o tempo de engarrafamento, não se realizaram os ensaios de engarrafamento a 1 semana dos testes TB1.6 a TB1.9.

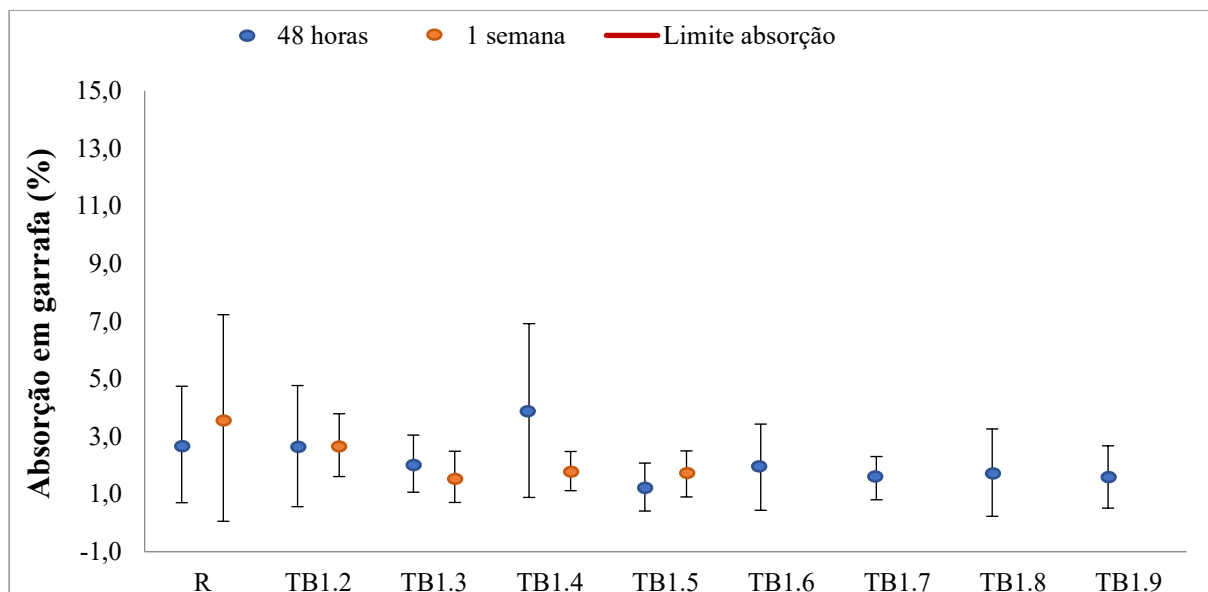


Figura 4.20. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R e TB1.2 a TB1.9 em rolas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Os valores de absorção cumprem com os parâmetros estabelecidos e não se observam influências significativas entre a composição do produto B2 e a absorção, o que seria de esperar pois aplica-se o produto B1, com função selante, na mesma dosagem em todos os testes.

4.1.1.3. Avaliação do efeito da alteração da composição de B2

Decidiu-se realizar os testes TB1.21 a TB1.27 que correspondem a uma variante do teste TB1.2. Os testes TB1.21 a TB1.23 foram repetições do teste TB1.2 e nos testes TB1.24 a TB1.27 substituiu-se (~0,6%) cada um dos óleos por uma cera natural (1,9%), com o objetivo de verificar o efeito desta alteração nas forças de extração.

Os resultados das forças de extração destes testes encontram-se na Figura 4.21.

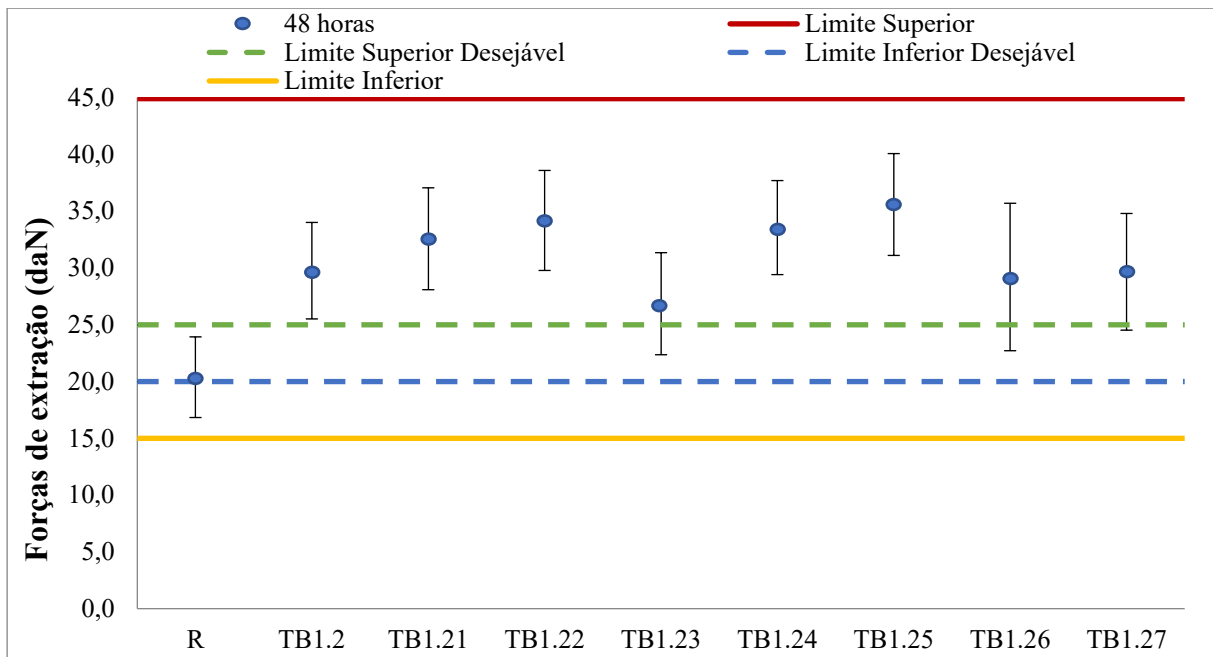


Figura 4.21. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R, TB1.2 e TB1.21 até TB1.27 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente

As forças de extração obtidas nos testes TB1.21 (33 ± 4 daN), TB1.22 (34 ± 4 daN) e TB1.23 (27 ± 4 daN) não diferem significativamente das forças de extração obtidas previamente no teste TB1.2 (30 ± 4 daN). Isto mostra que este tratamento apresenta uma boa reprodutibilidade.

Os valores médios das forças de extração dos testes TB1.24 (34 ± 4 daN), TB1.25 (36 ± 4 daN), TB1.26 (29 ± 6 daN) e TB1.27 (30 ± 5 daN) também não mostram ser significativamente diferentes dos valores médios das forças de extração obtidos nos restantes testes. Na presença destes resultados, é possível concluir que a substituição dos óleos pela cera natural não mostra ter um efeito significativo nas forças de extração.

As rolhas de todos os testes mostraram estar em conformidade em relação ao parâmetro da absorção (Figura 4.22).

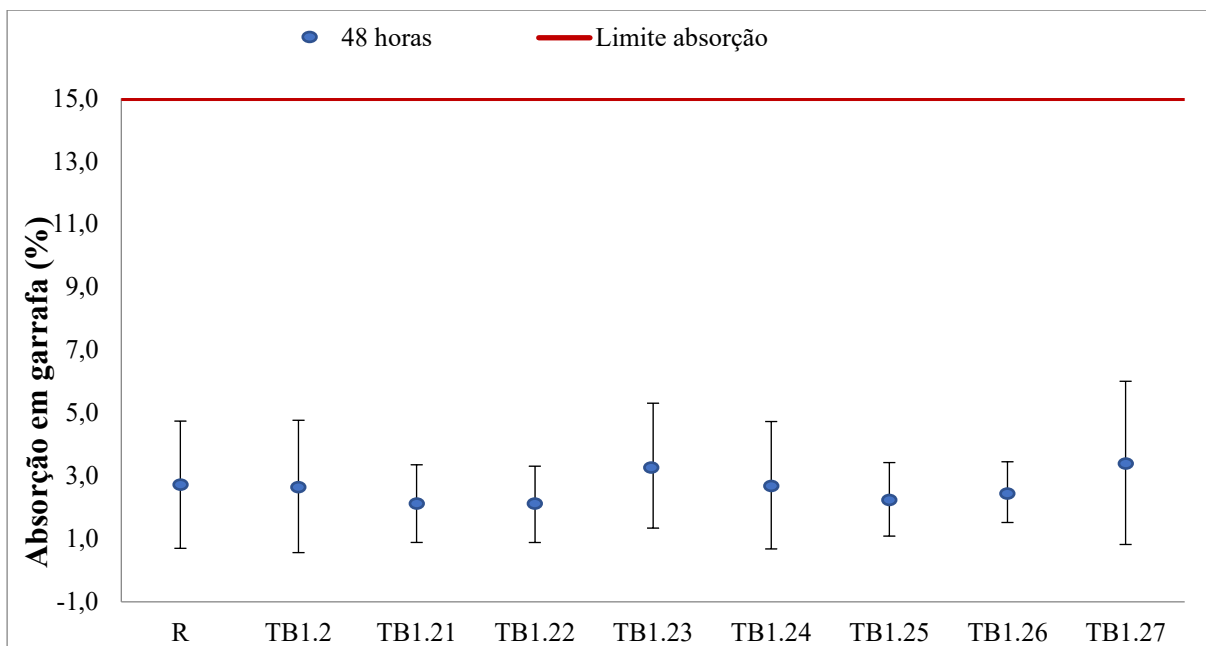


Figura 4.22. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R, TB1.2 e TB1.21 a TB1.27 em rolhas naturais, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente

Não há evidências que a adição da cera à formulação do produto B2 contribuiu para o aumento da capacidade de vedação das rolhas.

Apesar de não se ter atingido o intervalo de forças de extração desejáveis decidiu-se testar a formulação utilizada nos testes TB1.2 à escala semi-industrial.

4.1.2. Avaliação de produtos aplicados à escala semi-industrial

À escala semi-industrial foram realizadas duas séries de testes em rolhas naturais. Na sequência dos testes com os produtos A1 e A2 (escala piloto), realizaram-se os testes R1 (referência), TA1, TA4, TA9 e TA10. Nos testes TA4, TA9 e TA10, um elastómero de silicone foi aplicado 24 horas após a aplicação dos produtos A1 e/ou A2.

Na segunda série realizaram-se os testes R2 (referência), TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4. O teste TA41.2 foi efetuado na sequência da reavaliação do teste TA4 (escala piloto). Nesse teste utilizou-se um período de estabilização de 24 horas, antes da adição de água, de forma faseada, seguida pela aplicação do elastómero de silicone.

Os ensaios de engarrafamento em condições forçadas (congelador, frio, estufa e termolização) apenas foram realizados em rolhas dos testes da segunda série.

Nos testes da primeira série foram utilizadas rolhas de calibre 49x24 mm. A proporção das formulações foi aproximada através da razão entre as áreas superficiais de rolhas de calibres

45x24 mm e 49x24 mm (Anexo E). Na segunda série de testes utilizaram-se as rolhas de calibre 45x24 mm.

Os detalhes dos tratamentos aplicados e os resultados obtidos podem ser consultados no Anexo C, Tabelas C.3 e C.4, respetivamente.

Na Figura 4.23 podem ser observados os valores médios da força de extração ao fim de 48 horas e 1 semana de engarrafamento de rolhas tratadas com as formulações da primeira série de testes.

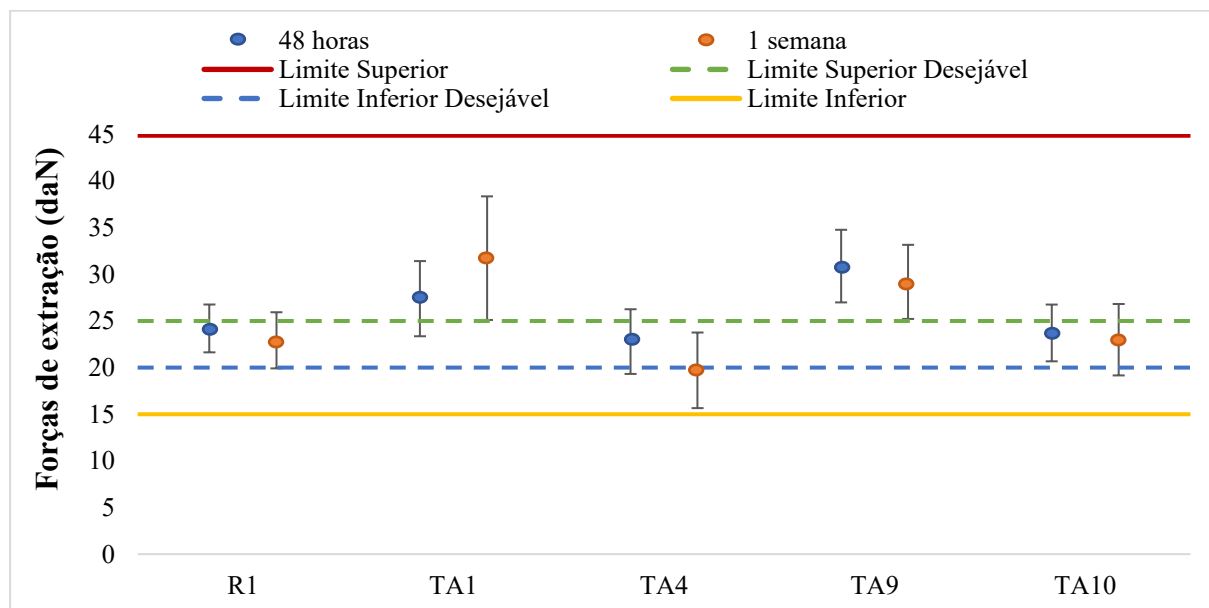


Figura 4.23. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TA1, TA4, TA9 e TA10 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Os valores médios das forças de extração dos testes R1, TA4 e TA10 encontram-se entre os valores desejáveis ao fim de 48 horas e 1 semana. Estes resultados revelam o potencial dos tratamentos TA4 e TA10 como alternativas ao tratamento de referência.

Os baixos desvios padrão das forças de extração dos testes R1, TA4 e TA10, revelam a maior homogeneidade conseguida com estes tratamentos. Contudo, em todos os testes foram observados resultados individuais fora dos limites desejáveis.

No que diz respeito aos testes TA1 e TA9, verifica-se que os valores médios das forças de extração encontram-se acima do limite superior desejável, tal como se tinha obtido à escala piloto, pelo que se conclui que estes tratamentos não são adequados.

Na Figura 4.24 estão representados os resultados dos testes R1, TA1, TA4, TA9 e TA10 referentes à absorção do vinho pela rolha em garrafa.

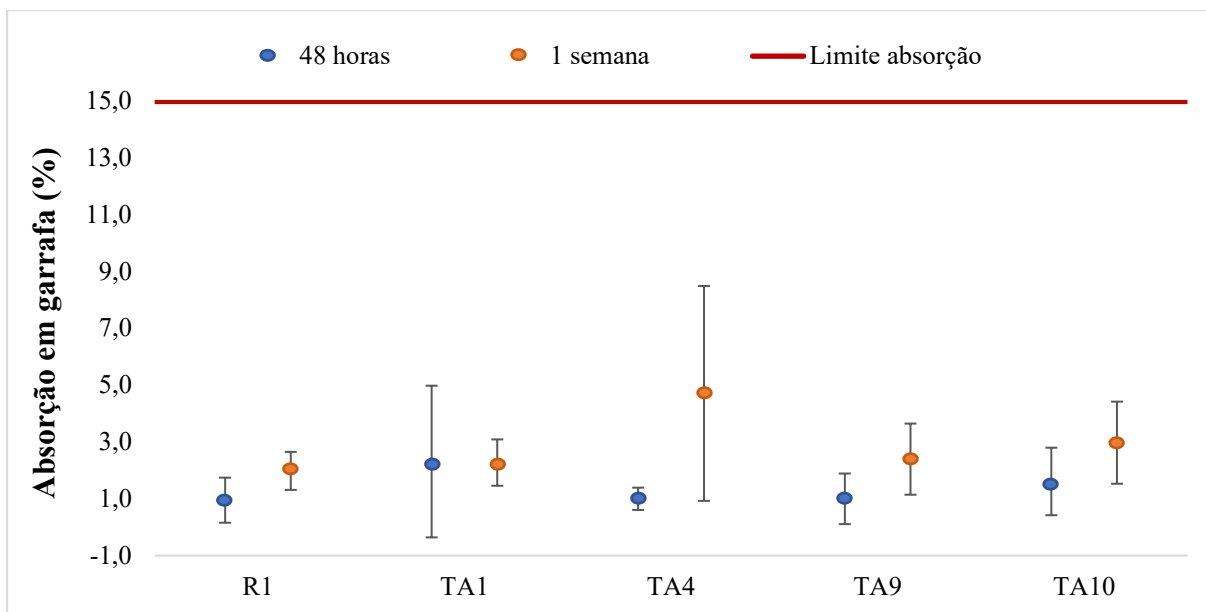


Figura 4.24. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TA1, TA4, TA9 e TA10 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Em todos os testes as absorções médias foram inferiores a 5%, logo é possível concluir que estes tratamentos impermeabilizam a rolha suficientemente até um período de pelo menos 1 semana.

No que diz respeito à capilaridade, os valores de migração lateral foram nulos nas rolhas provenientes deste 5 testes (Figura 4.25), verificando-se a hidrofobicidade conferida pelos tratamentos de superfície aplicados.



Figura 4.25. Resultados de capilaridade de rolhas naturais provenientes dos testes R1, TA1, TA4, TA9 e TA10, à escala semi-industrial

Ainda em relação aos testes TA4 e TA10, verificou-se a presença de películas do elastómero de silicone, à semelhança do que tinha ocorrido à escala piloto (Figura 4.14), logo estes testes não foram validados.

De seguida, apresentam-se os dados dos resultados das forças de extração e da absorção em garrafa dos testes da segunda série nas Figuras 4.26 e 4.27, respetivamente.

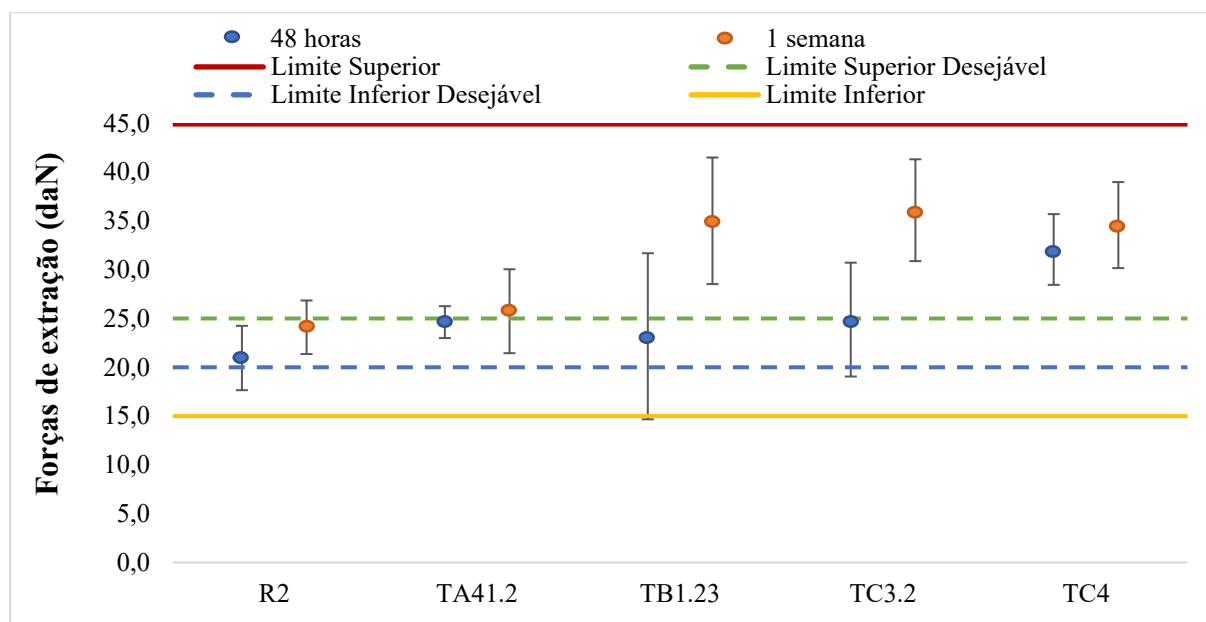


Figura 4.26. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

O tratamento efetuado no TA41.2 é o mais promissor, apesar de ao fim de 1 semana apresentar uma força de extração média de 26 daN. Nos testes TB1.23 e TC3.2, nota-se um aumento das forças de extração com o tempo de engarrafamento e os desvios padrão são elevados, à volta de 6 a 7 daN. O teste TC4 apresentou uma variabilidade dos resultados aceitável para rolhas naturais, mas as forças de extração médias obtidas, ao fim de 48 horas, foram superiores a 32 daN, demonstrando que este tratamento não é adequado.

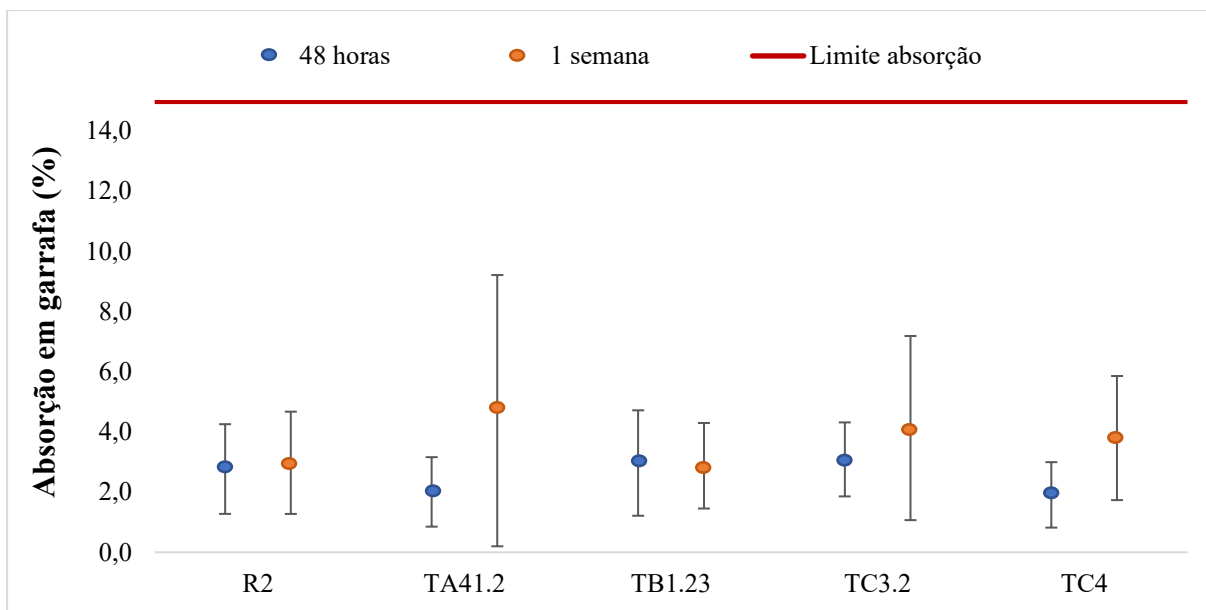


Figura 4.27. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Relativamente à absorção, observa-se que a média de todos os testes está abaixo do limite. Na Tabela C.4 (Anexo C) verifica-se que a progressão em garrafa é inferior a 15% para todos os testes, o que indica que estes produtos complementam bem a hidrofobicidade natural da rolha.

Nas Figuras 4.28 e 4.29, estão representadas as forças de extração médias obtidas nos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4, em condições forçadas. No Anexo C, Tabela C.5 podem ser consultados os resultados detalhados destes ensaios.

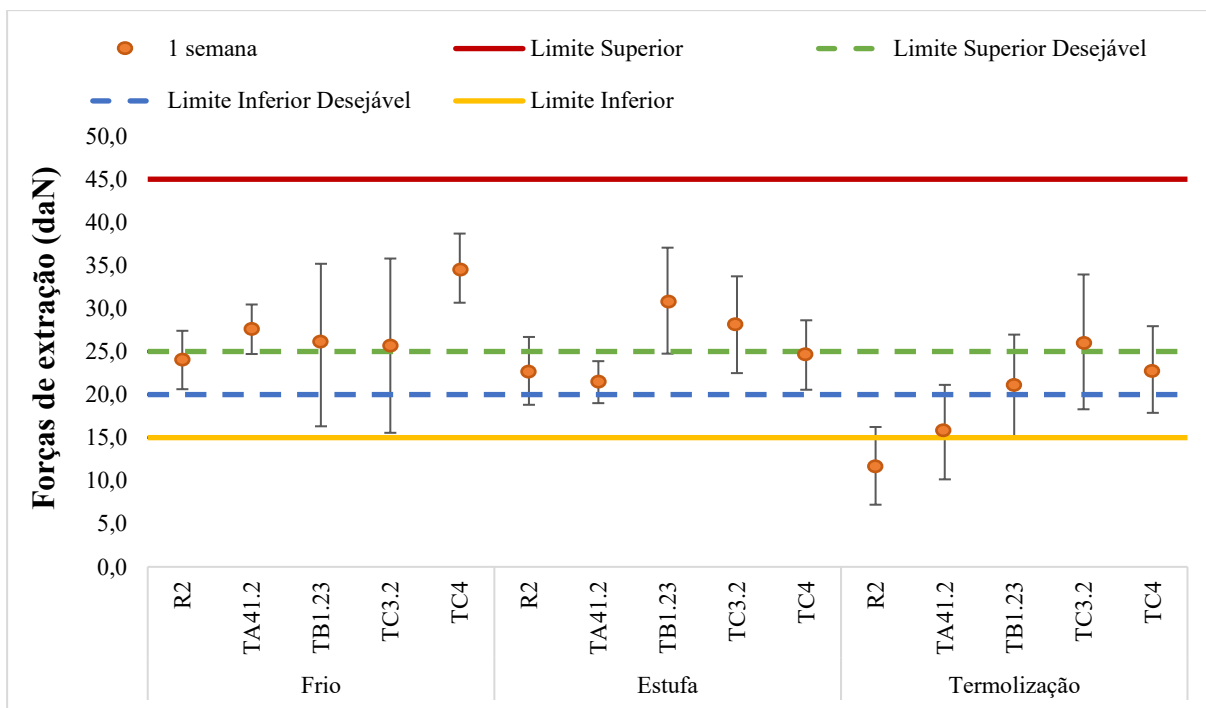


Figura 4.28. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim), nas condições de frio, estufa e termolização após 1 semana de engarrafamento.

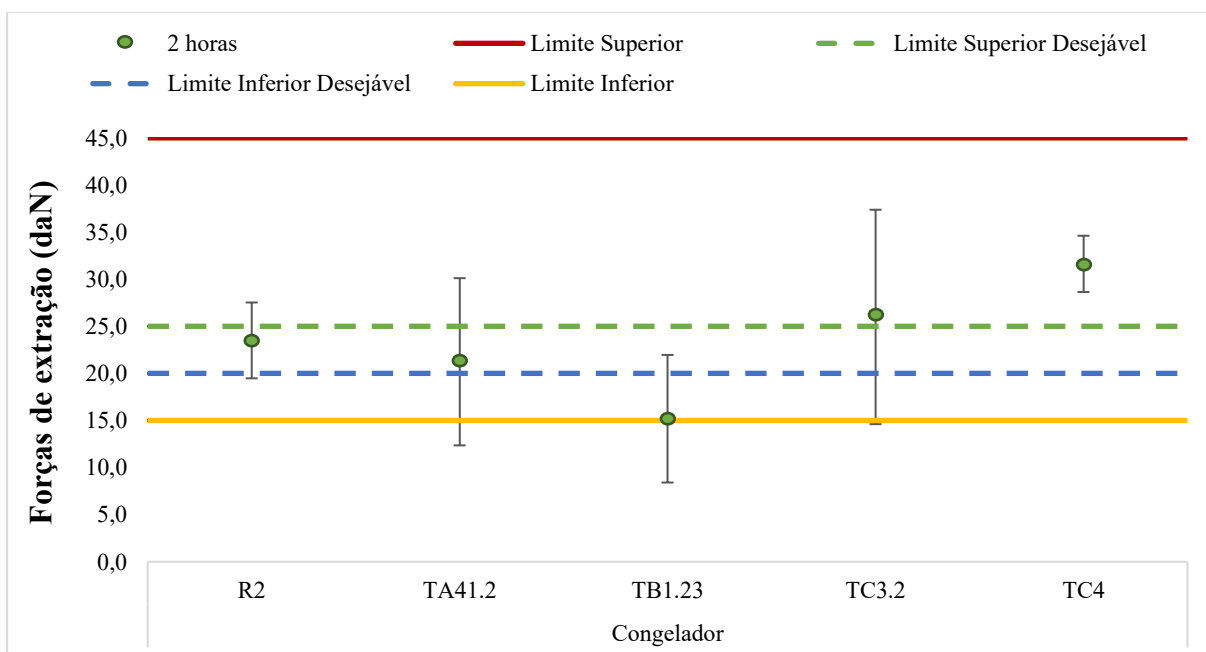


Figura 4.29. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais (com limites de controlo definidos pela Amorim) nas condições de congelador após 2 horas de engarrafamento.

De uma forma geral, o teste TA41.2 apresentou os resultados mais próximos à referência (R2). Nas condições de estufa, os testes R2, TA41.2 e TC4 apresentaram forças de extração

médias dentro dos limites desejáveis e na termolização apenas os testes TB1.23 e TC4 cumpriram com os limites desejáveis. Os desvios padrão destes testes revelam que houve resultados individuais que não constaram no intervalo de forças de extração desejáveis (20 a 25 daN).

Dos resultados, pode-se inferir que os tratamentos TA41.2 e TC4 poderão servir como substitutos ao tratamento de referência para aplicações em que o engarrafamento seja efetuado a quente ou em situações em que se preveja que as garrafas estejam sujeitas a elevadas temperaturas durante períodos de tempo consideráveis, seja durante o armazenamento ou transporte. Também se pode considerar o tratamento TB1.23 para aplicações em que se efetua o engarrafamento por termolização.

A análise da distribuição dos produtos de tratamentos nas rolhas após o processo pode, provavelmente, revelar a causa por detrás dos desvios padrão elevados associados aos valores das forças de extração dos testes TB1.23 e TC3.2.

Em relação aos resultados do teste TC4, observa-se que as forças de extração médias ultrapassaram o limite superior desejável para os ensaios a frio e de congelador. Contudo, as forças de extração médias obtidas foram ideais nos ensaios a quente, indicando o potencial desta formulação para tratar as rolhas.

As forças de extração são o indicador principal de desempenho e como o ensaio do congelador dura apenas 2 horas e o engarrafamento por termolização é uma aplicação menos comum, o comportamento à vedação apenas foi avaliado para os ensaios de frio e estufa. Os resultados da absorção em garrafa estão representados na Figura 4.30.

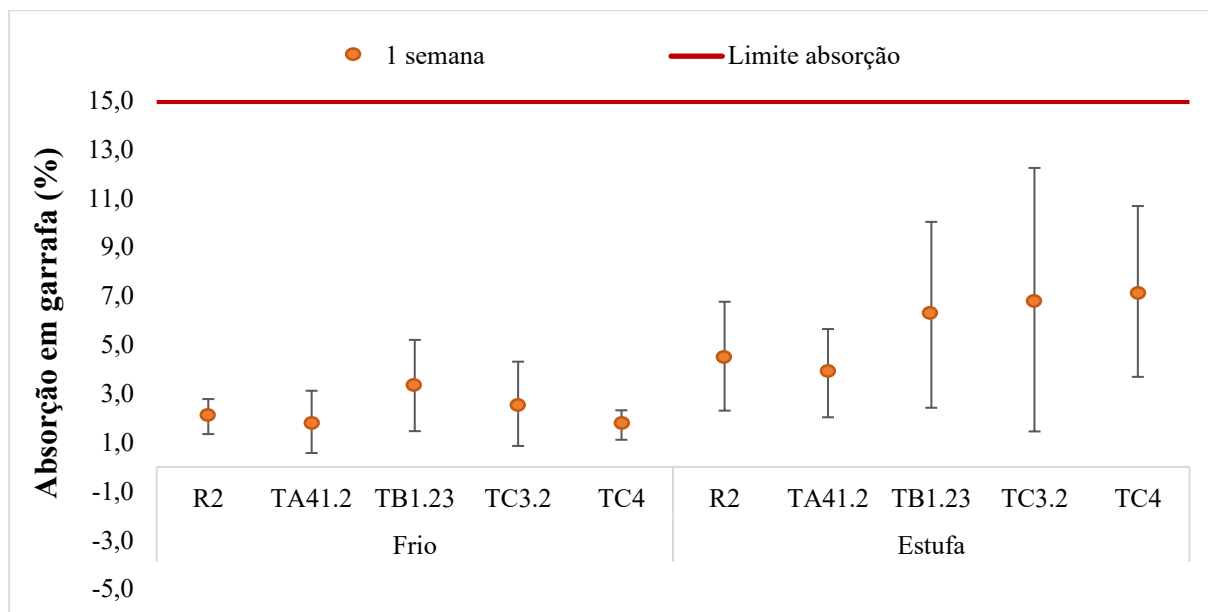


Figura 4.30. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R2, TA41.2, TB1.23, TC3.2 e TC4 em rolhas naturais, 1 semana após engarrafamento nas condições de frio e estufa.

As absorções e os desvios padrão associados às absorções de rolhas dos ensaios de estufa são consideravelmente superiores às absorções e desvios padrão obtidos nas condições de frio. Pensa-se que este efeito se deve principalmente à expansão do vinho.

Também se observa que os maiores desvios padrão estão associados aos testes TB1.23 e TC3.2, independentemente das condições. Estes dados reforçam a ideia de que os produtos não foram distribuídos uniformemente na realização destes tratamentos.

Contudo, os resultados obtidos permitem concluir que os tratamentos testados são eficientes na vedação do vinho.

Em relação às questões visuais, nos tratamentos em se adicionou o elastómero de silicone verificou-se o “descasque” numa percentagem considerável da amostragem.

Nas Tabelas 4.6 e 4.7 encontram-se os números de rolhas que apresentavam películas de elastómero de silicone destacadas da rolha após a extração das garrafas.

Tabela 4.6. Incidência da falha de adesão do elastômero de silicone nos testes R1, TA1, TA4, TA9 e TA10, após 48 horas e 1 semana do engarrafamento em condições ambiente

Ensaio	Número de ocorrências da falha de adesão em amostras de 12 rolhas	
	48 horas	1 semana
R1	-	-
TA1	-	-
TA4	4	3
TA9	2	2
TA10	4	3

Tabela 4.7. Incidência da falha de adesão do elastômero de silicone no teste TA41.2, após 1 semana de engarrafamento em condições ambiente, frio, estufa e termolização e ao fim de 2 horas no congelador

Ensaio	Número de ocorrências da falha de adesão em amostras de 12 rolhas				
	1 semana				2 horas
	Ambiente	Frio	Estufa	Termolização	Congelador
TA41.2	2	0	0	0	0

Todas as formulações que incorporam o elastômero G1 (TA4, TA9, TA10 e TA41.2) apresentavam películas do elastômero aquando da extração da rolha nas condições ambiente. A presença de películas no ensaio em condições ambiente revela que ainda não se atingiu a solução pretendida.

Para a exploração deste problema poderá recorrer-se à otimização da humidade necessária para minimizar as falhas de adesão do elastômero à superfície da rolha e devem ser estudados os efeitos da rugosidade na adesão do elastômero à superfície das rolhas, uma vez que não existe o problema da falha de adesão do elastômero quando aplicado a rolhas de champanhe e Neutrocork®.

4.2. Rolhas Neutrocork®

Ao longo da dissertação realizaram-se 28 testes, em que se aplicou em rolhas microaglomeradas 13 produtos de origem biológica diferentes.

4.2.1. Avaliação de produtos aplicados à escala piloto em rolhas Neutrocork®

À escala piloto foram aplicados produtos dos fornecedores A, D, E e F. Os detalhes dos testes realizados e os respetivos resultados encontram-se disponíveis no Anexo C, nas Tabelas C.6 e C.7, respetivamente.

O tratamento de referência para as rolhas Neutrocork® consiste em aplicar 12 mL/ML do elastómero F1 no tambor rotativo durante 20 minutos à temperatura ambiente. Para efeitos de comparação foram utilizados resultados de um tratamento de referência aplicado à escala semi-industrial (R1).

As formulações dos tratamentos com os produtos A1 e A2 derivaram dos resultados obtidos nos testes destes produtos em rolhas naturais, pelo que a duração de aplicação de cada um dos produtos é 30 minutos, à temperatura de 50 °C. Nos tratamentos TA1 até TA4 são aplicados os produtos A1 e A2 em dosagens que variam entre 50 a 75 mL/ML e 125 a 150 mL/ML, respetivamente. Nos tratamentos TA5, TA6 e TA7 aplicou-se o produto A1 nas dosagens de 75 e 100 mL/ML e o elastómero G1 nas dosagens de 10 e 15 g/ML. Nos tratamentos TA8 e TA9, para além do produto A1 é adicionado o produto A2 na dosagem de 25 mL/ML e por fim é aplicado o elastómero G1 na dosagem de 15 g/ML.

O principal objetivo dos testes TA6 e TA7 era verificar, em relação aos testes TA3 e TA4, se a substituição do produto A2 pelo elastómero G1 resultaria num melhor desempenho mecânico que a combinação dos produtos A1 e A2. Com os testes TA8 e TA9 pretendia-se estudar as consequências da adição do elastómero G1 como camada final de um tratamento com os produtos A1 e A2.

As dosagens escolhidas para estes testes derivaram dos resultados obtidos nas rolhas naturais, que indicaram que dosagens de aproximadamente 75 mL/ML resultavam em tratamentos com menor incidência de problemas de excesso de tratamento.

As forças de extração obtidas ao fim de 48 horas e 1 semana de engarrafamento podem ser observadas na Figura 4.31.

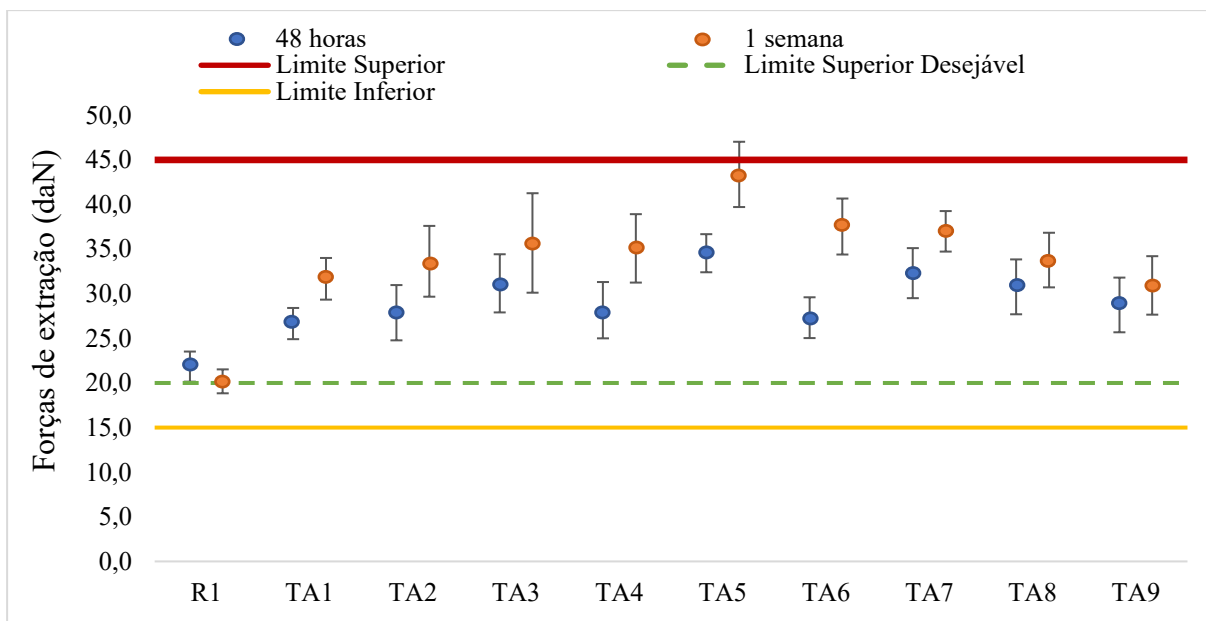


Figura 4.31. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TA1 a TA9 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Nos testes TA1 até TA9 é perceptível uma tendência de aumento das forças de extração com o tempo de engarrafamento. Também se observa que, ao fim de 1 semana, os valores médios das forças de extração foram superiores a 30 daN, pelo que conclui que estes tratamentos não são satisfatórios.

Comparando as forças de extração obtidas nos testes TA3 e TA4 com as forças de extração dos testes TA6 e TA7, pode-se inferir não há diferenças ao nível das forças de extração entre a aplicação do produto A2 ou do elastómero como completo ao produto A1.

Apesar das forças de extração entre os testes TA8/TA9 e TA2 até TA4 não serem consideravelmente diferentes, presume-se que a adição do elastómero nos testes TA8/TA9 permitiu a redução da dosagem do produto A2 de forma a manter o desempenho mecânico da rolha e a evitar o problema de “*raclement*” que se verificou nos testes TA2, TA3 e TA4. No entanto, a resolução do problema de “*raclement*” levou ao problema do “*descasque*” do elastómero.

Comparando as forças de extração obtidas, ao fim de 48 horas e 1 semana, no teste TA5 (35±2 e 43±4 daN) com as forças de extração obtidas no teste TA6 (27±2 e 38±3 daN) e tendo em consideração a dosagem de A1 no teste TA5 é 25 mL/ML superior à do teste TA6, há a indicação que a aplicação de A1 acima de 75 mL/ML é excessiva e contribui para o aumento das forças de extração.

O teste TA8 difere do teste TA7 pela adição do produto A2 na dosagem de 25 mL/ML. Analisando os resultados obtidos, verifica-se que a adição deste produto lubrificante não teve um efeito significativo nas forças de extração, indicando que uma formulação sem o produto A2 poderá funcionar.

As diferentes dosagens de A1 nos testes TA8 e TA9 não mostraram ter um efeito significativo nas forças de extração obtidas nos respectivos testes, o que indica que na presença dos produtos A2 e G1, a quantidade aplicada de A1 não é muito relevante para as forças de extração.

Em relação à absorção, todos os tratamentos revelaram um bom desempenho como se pode observar na Figura 4.32.

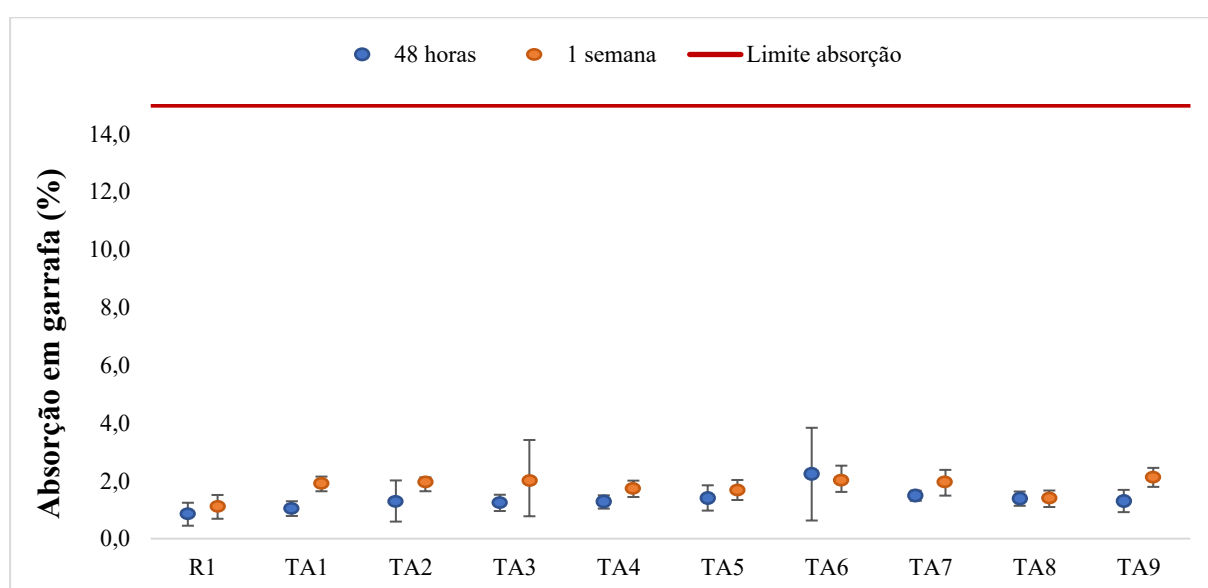


Figura 4.32. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1 e TA1 a TA9 em rolhas Neutrocork®, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Foram testados 9 produtos do fornecedor D independentemente. A dosagem inicial dos óleos de baixa viscosidade (produtos D3, D5 e D6) foi de 80 mL/ML.

A dosagem inicial das ceras, pastas e óleos viscosos (D1, D2, D4, D7, D8) foi de 100 mL/ML. Estes produtos, à temperatura ambiente, estão no estado sólido, a exceção é o produto D7 que é um líquido muito viscoso. Para possibilitar o espalhamento, estes produtos foram colocados numa estufa e sujeitos a temperaturas de 100 °C durante períodos de tempo variáveis até se atingir um estado mais fluído. Procedeu-se à realização dos testes desta forma apesar de poder ocorrer eventual degradação térmica dos produtos. A aplicação a quente não foi efetuada porque, na altura, não estava disponível um tambor com essa funcionalidade.

Os testes TD1, TD2 e TD4 falharam, uma vez que os produtos solidificaram quase instantaneamente após a aplicação – Figura 4.33. A aplicação dos produtos a quente pode ser uma solução para este problema.



Figura 4.33. Falha de espalhamento do produto D1 (teste TD1) em rolhas Neutrocork® de ensaio à escala piloto

Os resultados das forças de extração e da absorção dos testes dos restantes testes podem ser consultados nas Figuras 4.34 e 4.35.

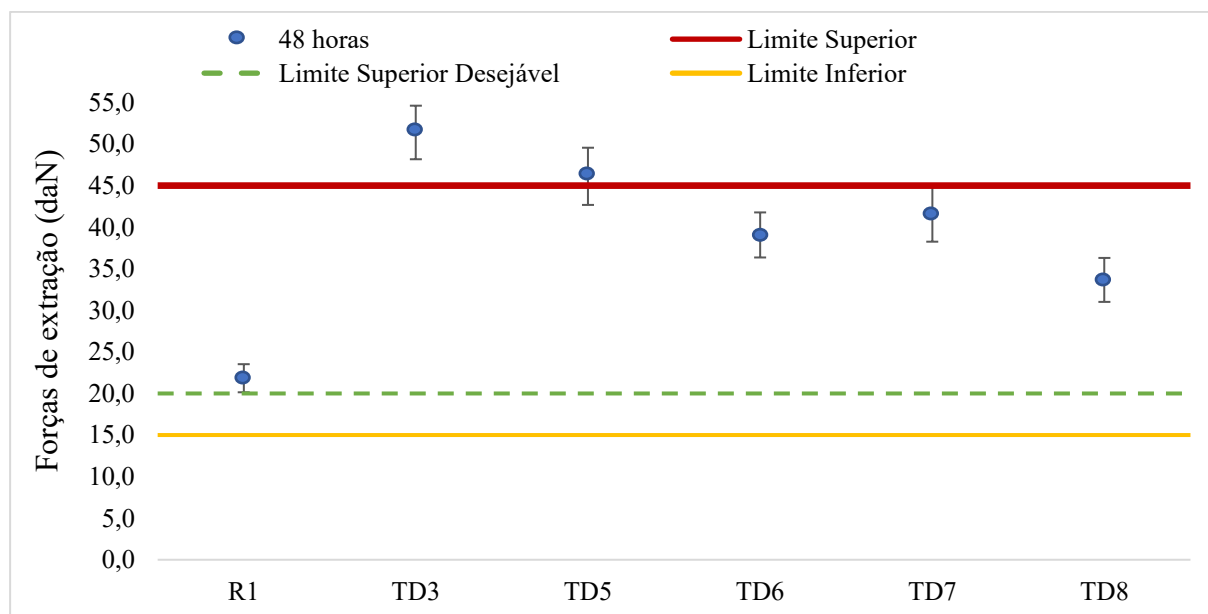


Figura 4.34. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TD3, TD5, TD6, TD7 e TD8 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.

Não foram efetuados ensaios de engarrafamento a 1 semana devido às elevadas forças de extração obtidas ao fim de 48 horas.

Nos testes TD5 e TD6 houve migração dos produtos para o vinho durante os ensaios de engarrafamento. O excesso de tratamento e/ou falhas de adesão entre o óleo e a rolha podem explicar esta migração. Este facto elimina a possibilidade de aplicação destes produtos como tratamento de superfície. Para além disso, as forças de extração correspondentes a estes testes são muito elevadas, revelando que estes produtos não têm potencial lubrificante suficiente.

Nos testes TD3 e TD7 a presença de resíduos dos produtos nos gargalos das garrafas após a extração das rolhas, elimina, também, a possibilidade da aplicação destes produtos.

Como a aplicação do produto D8 (teste TD8) não teve nenhum inconveniente associado para além das elevadas forças de extração, considerou-se que este apresentava potencial para continuar a testagem.

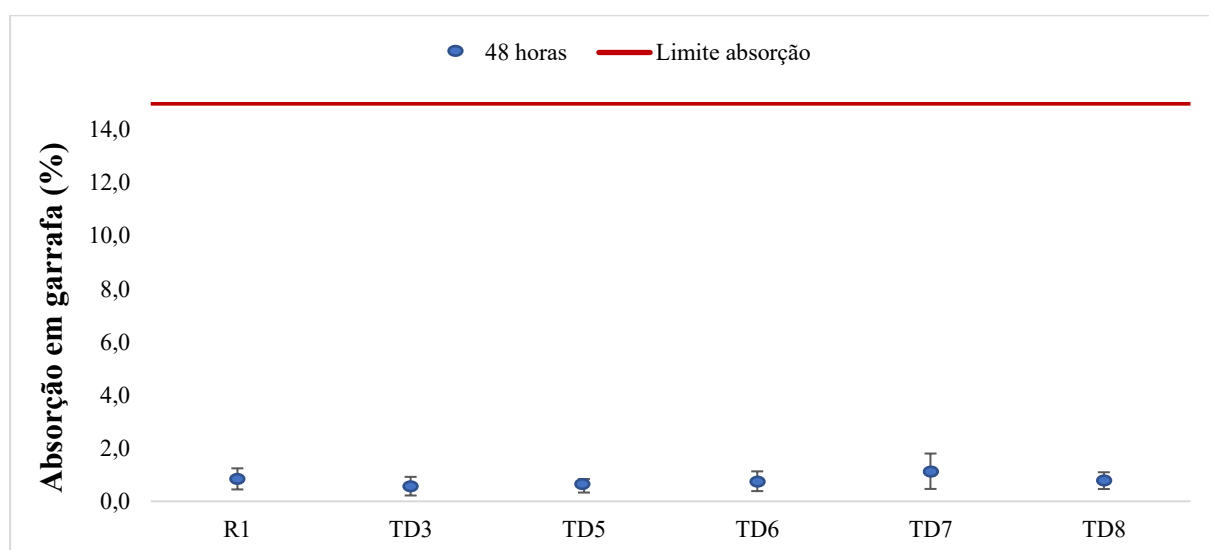


Figura 4.35. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TD3, TD5, TD6, TD7 e TD8 em rolhas Neutrocork®, 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Em relação à absorção, é possível observar que os produtos testados complementam bem a vedação da rolha.

Na sequência destes resultados foi realizado um conjunto de testes com o objetivo de otimizar uma formulação que incorporasse o produto D8, com vista a reduzir as forças de extração. Para isso foi incorporado o elastómero de silicone G1, sendo que foram testadas 2 metodologias de aplicação dos produtos.

Nos testes TD8.1, TD8.2, TD8.3, o produto D8 fundido foi aplicado alguns minutos depois do elastómero. O tempo de rotação, com ambos produtos, foi de 20 minutos. No teste TD8.1 reduziu-se a quantidade do produto D8 para 80mL/ML e adicionou-se o elastómero a 40 g/ML. No teste TD8.2 reduziram-se as quantidades dos produtos D8 e G1 para 66,7 mL/ML e

33,3 mL/ML, respetivamente. No teste TD8.3 reduziu-se a quantidade do produto D8 para 53,3 mL/ML e manteve-se o G1 a 33,3 mL/ML.

O teste TD8.4 consistiu em pré aquecer o tambor e as rolhas a 50 °C e mantendo a temperatura aplicou-se o produto D8 no estado semi-sólido e deixou-se o sistema em rotação durante 30 minutos. De seguida, deixou-se arrefecer o tambor para aproximadamente 25 °C e aplicou-se o elastómero de silicone. Neste teste usou-se a dosagem do produto D8 de 53,3 mL/ML e a dosagem de G1 reduziu-se de 33,3 g/ML para 20 g/ML.

Os resultados das forças de extração e da absorção estão representados nas Figuras 4.36 e 4.37, respetivamente.

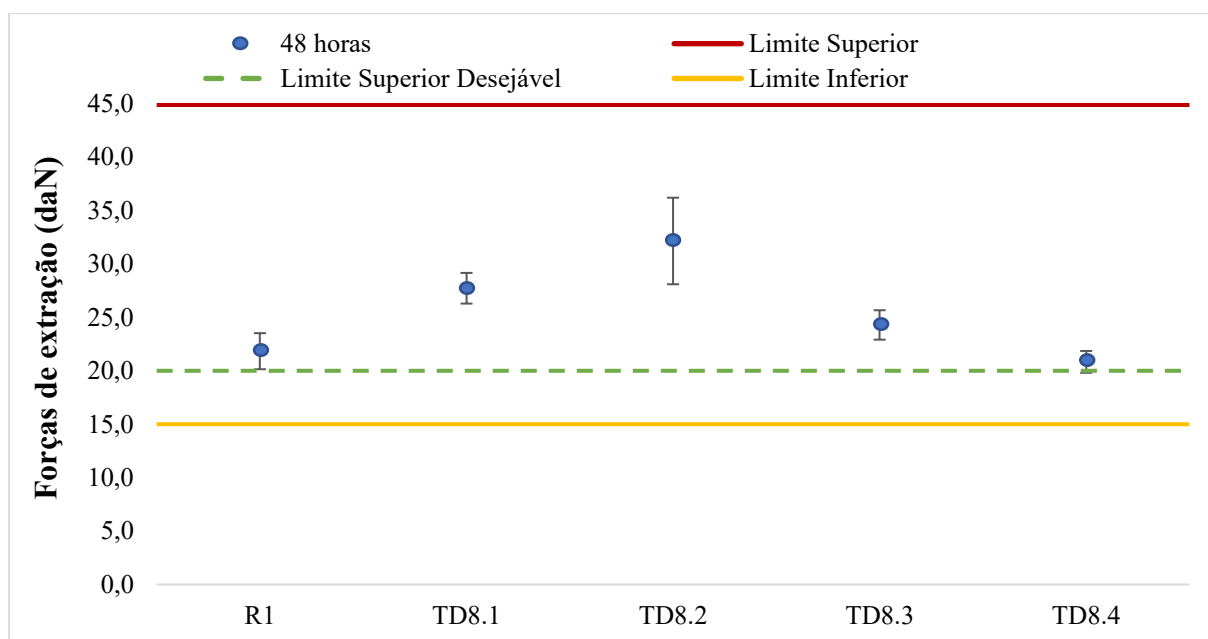


Figura 4.36. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TD8.1, TD8.2, TD8.3 e TD8.4 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.

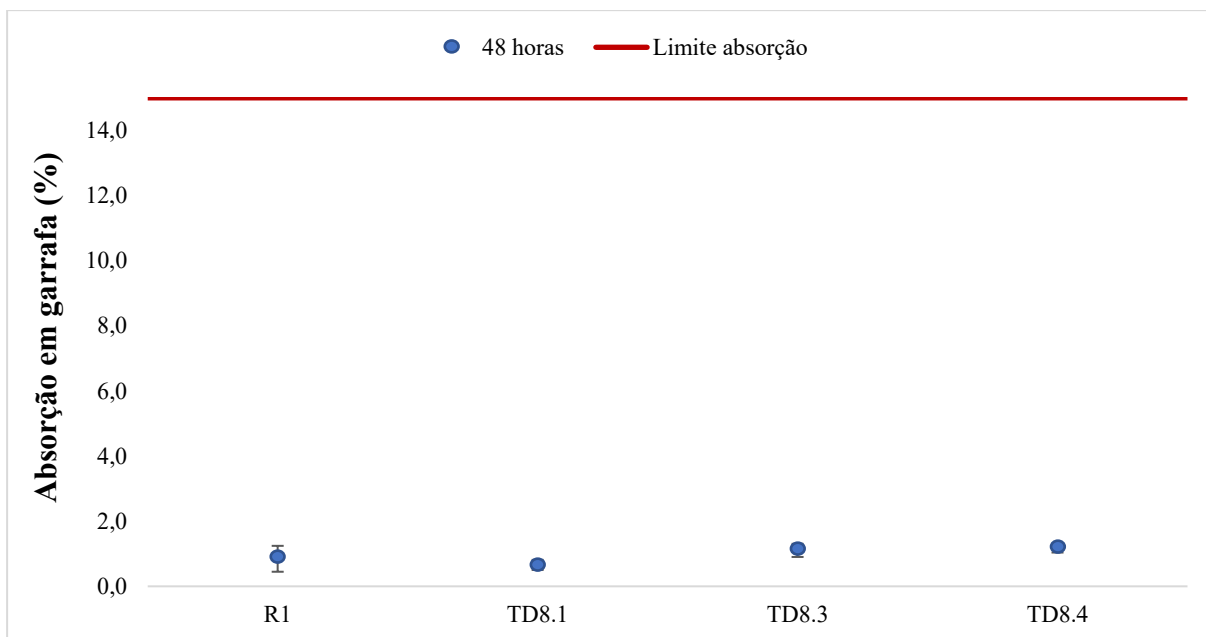


Figura 4.37. Valores médios e respectivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TD8.1, TD8.3 e TD8.4 em rolhas Neutrocork®, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.

O problema do “*raclement*” foi observado na inserção de rolhas provenientes dos tratamentos TD8.1, TD8.2 e TD8.3. Visto que todos os tratamentos foram aprovados no que diz respeito à absorção e tendo em conta que o valor médio das forças de extração do teste TD8.4 ao fim de 48 horas (21 daN), é o mais próximo do intervalo desejável (15 a 20 daN), considerou-se o tratamento TD8.4 adequado para testagem à escala semi-industrial.

Ainda foi testado o produto D11, com função selante, de forma isolada e em combinação com os produtos D6 e D7, como aditivos lubrificantes. O produto D11 apresenta-se no estado sólido à temperatura ambiente, pelo que se procedeu à sua liquefação antes da aplicação, de forma semelhante ao realizado no tratamento TD8.

No teste TD9, o sistema foi pré-aquecido e mantido em rotação a 50 °C durante 30 minutos após a aplicação do produto D11 liquefeito, na dosagem de 40 mL/ML. Nos testes TD9.1 e TD9.2 as condições de operação foram as mesmas, mas misturou-se o produto D11, no estado líquido, com os óleos D6 e D7 nas dosagens de 10 e 14 mL/ML, respetivamente.

Nas Figuras 4.38 e 4.39 encontram-se representados os resultados das forças de extração e da absorção em garrafa dos testes TD9, TD9.1 e TD9.2, assim como a referência.

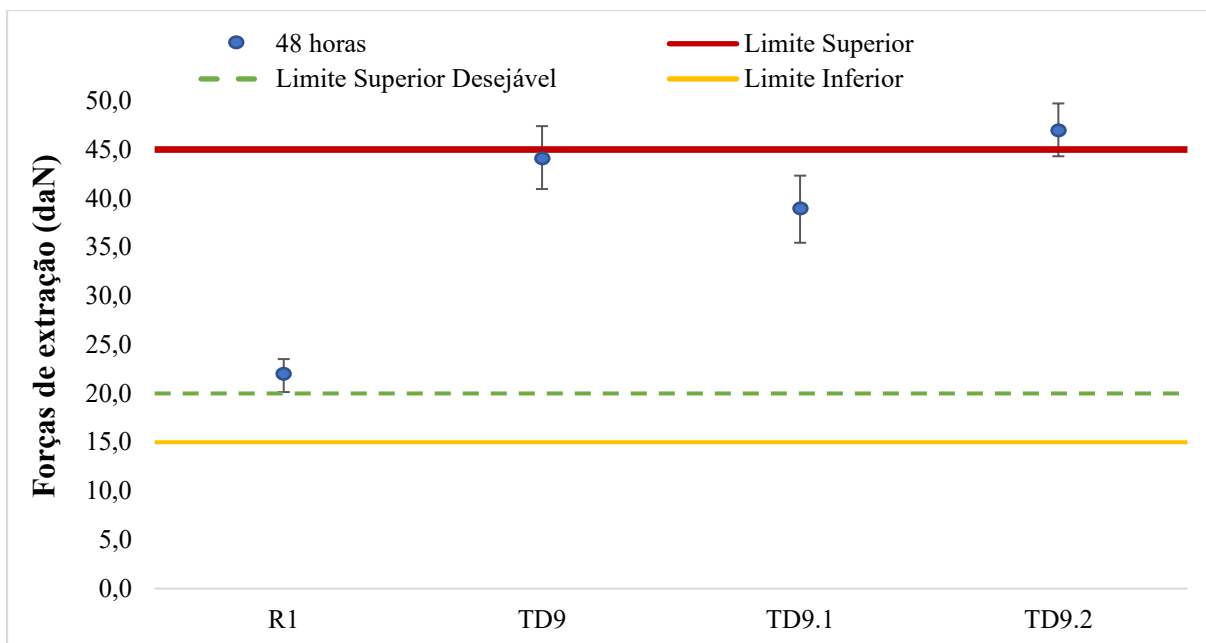


Figura 4.38. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TD9, TD9.1 e TD9.2 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.

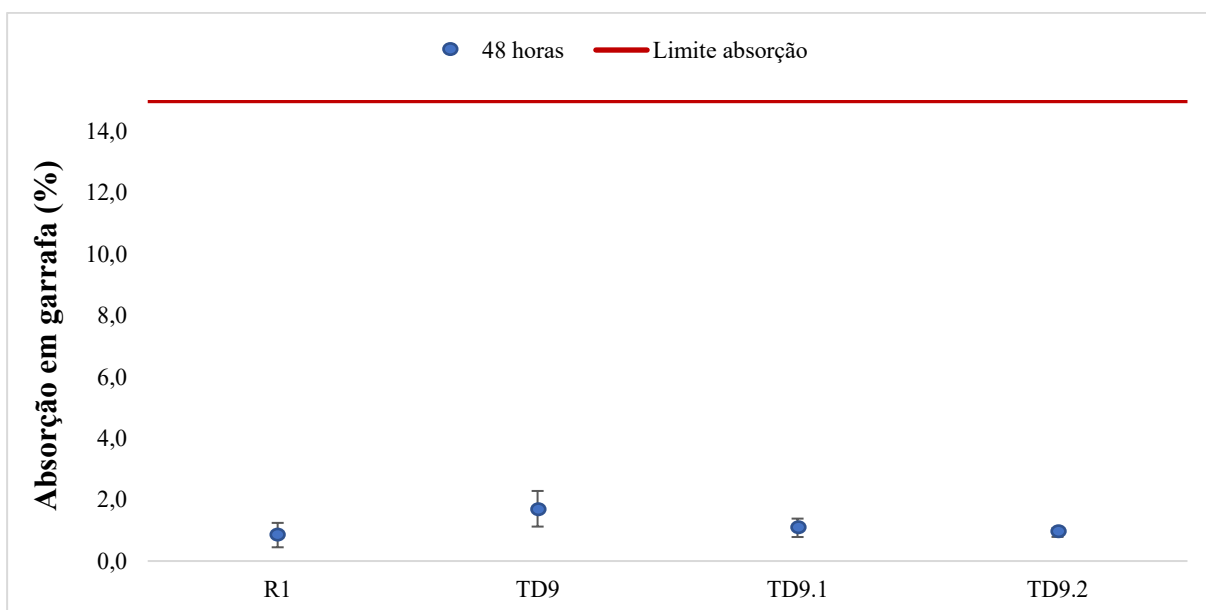


Figura 4.39. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TD9, TD9.1 e TD9.2 em rolhas Neutrocork®, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.

Os valores das forças de extração ao fim de 48 horas são bastante próximos do limite, logo pode-se concluir que o produto D11 não possui as propriedades de lubrificação que se procura e que a adição dos produtos D6 ou D7 não contribui de forma eficiente para a redução das forças de extração para valores próximos dos desejáveis.

Os valores de absorção obtidos estão bem abaixo do limite e também se observa que a adição dos produtos D6 ou D7 ao produto D11 contribuiu consideravelmente para a redução da absorção das rolhas.

Realizaram-se dois testes com produtos do fornecedor E. No teste TE1 aplicou-se o produto E1 (lubrificante) na dosagem de 30 mL/ML durante 30 minutos à temperatura de 50 °C. No teste TE2 aplicou-se o produto E2 (selante) na dosagem de 50 mL/ML, com um tempo de rotação de 30 minutos à temperatura de 50 °C e depois o produto E1 na dosagem de 20 mL/ML durante 20 minutos, também a 50 °C.

Pretendia-se com estes testes verificar se apenas o produto E1 seria eficaz na lubrificação e hidrofobização da rolha ou se o desempenho das rolhas seria melhor com a aplicação de dois produtos com funções principais complementares de lubrificação e vedação. Para isso realizou-se também o ensaio de capilaridade – Figura 4.40.



Figura 4.40. Resultados de capilaridade de rolhas Neutrocork® provenientes dos testes TE1 e TE2, realizados à escala piloto

É possível observar que a capilaridade foi nula em ambos os testes.

As forças de extração e os valores de absorção dos testes TE1 e TE2 estão representados nas Figuras 4.41 e 4.42, respetivamente.

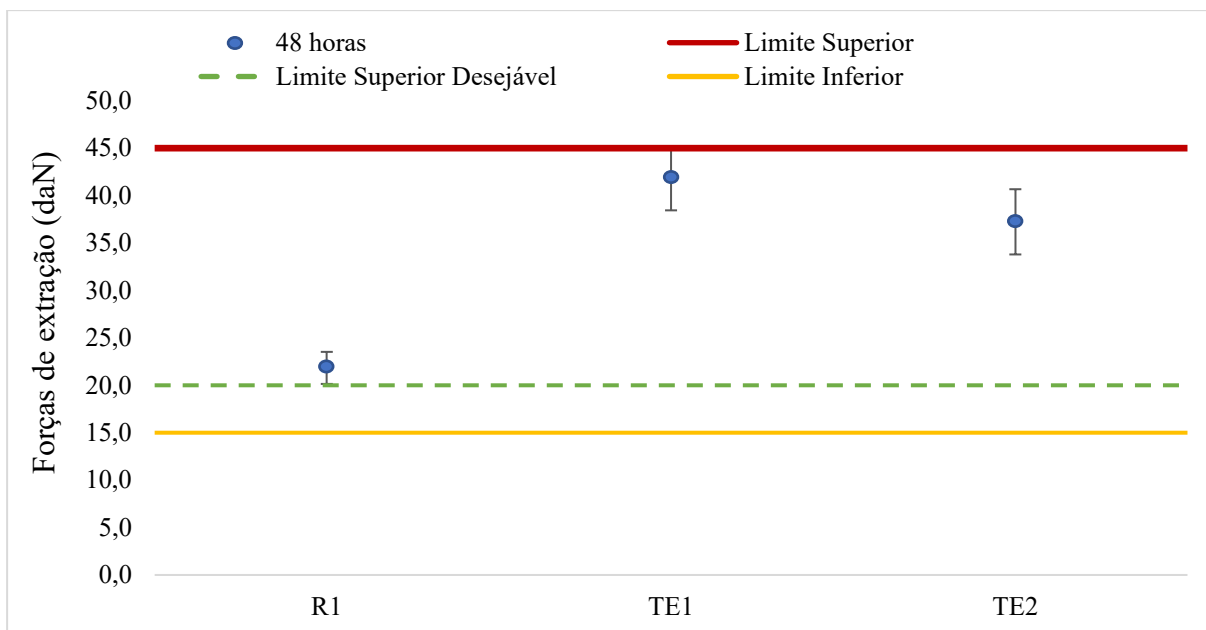


Figura 4.41. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, TE1 e TE2 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.

O tratamento TE2 apresenta um valor médio de forças de extração de 37 daN e o valor médio obtido no teste TE1 foi de 42 daN. Estes resultados indicam que a aplicação de um tratamento composto pelos produtos E1 e E2 não influencia significativamente a lubrificação da rolha.

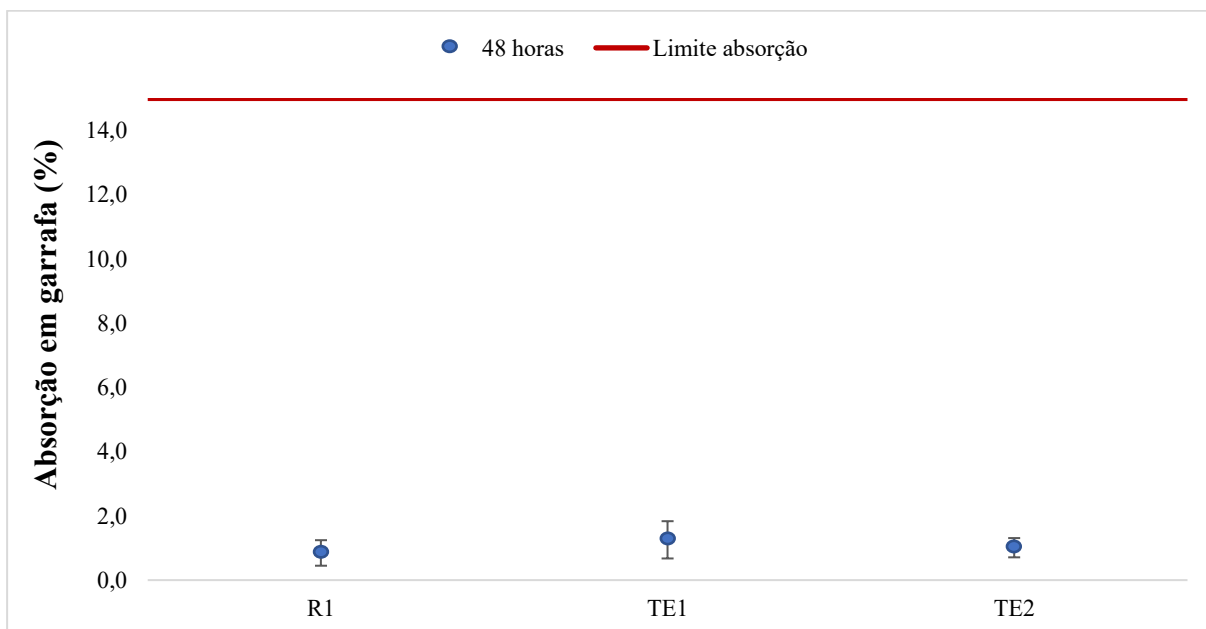


Figura 4.42. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, TE1 e TE2 em rolhas Neutrocork®, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.

A capilaridade foi nula e os valores de absorção ao fim de 48 horas são bastante baixos nos dois testes. Com estes resultados verifica-se que a adição do produto E1 (tratamento TE2) não tem um efeito significativo nas propriedades de hidrofobização e selagem da rolha.

Note-se que as dosagens aplicadas são um fator importante no efeito das forças de extração e que as dosagens testadas não foram otimizadas, pelo que não é possível confirmar se a aplicação de E1+E2 resultarão necessariamente num desempenho semelhante ao que estaria associado a um tratamento com apenas o produto E1. Apesar disto, visto que os valores das forças de extração obtidas foram bastante elevados ao fim de 48 horas, conclui-se que, para as condições e dosagens testadas, estes tratamentos não são adequados.

4.2.2. Avaliação de produtos aplicados à escala semi-industrial em rolhas Neutrocork®

Para avaliar o efeito da aplicação dos tratamentos em tambor industrial no desempenho físico-mecânico das rolhas Neutrocork® e o fator de repetibilidade dos tratamentos realizaram-se duas séries de tratamentos. Cada série foi composta por um tratamento de referência (R1 e R2) e por um tratamento em que se aplicou a formulação do tratamento TD8.4 segundo a mesma metodologia TD8.4 (TD8.41 e TD8.42).

Os valores médios das forças de extração obtidas ao fim de 48 horas e 1 semana de engarrafamento nos testes de referência, TD8.41 e TD8.42 podem ser consultados na Figura 4.43.

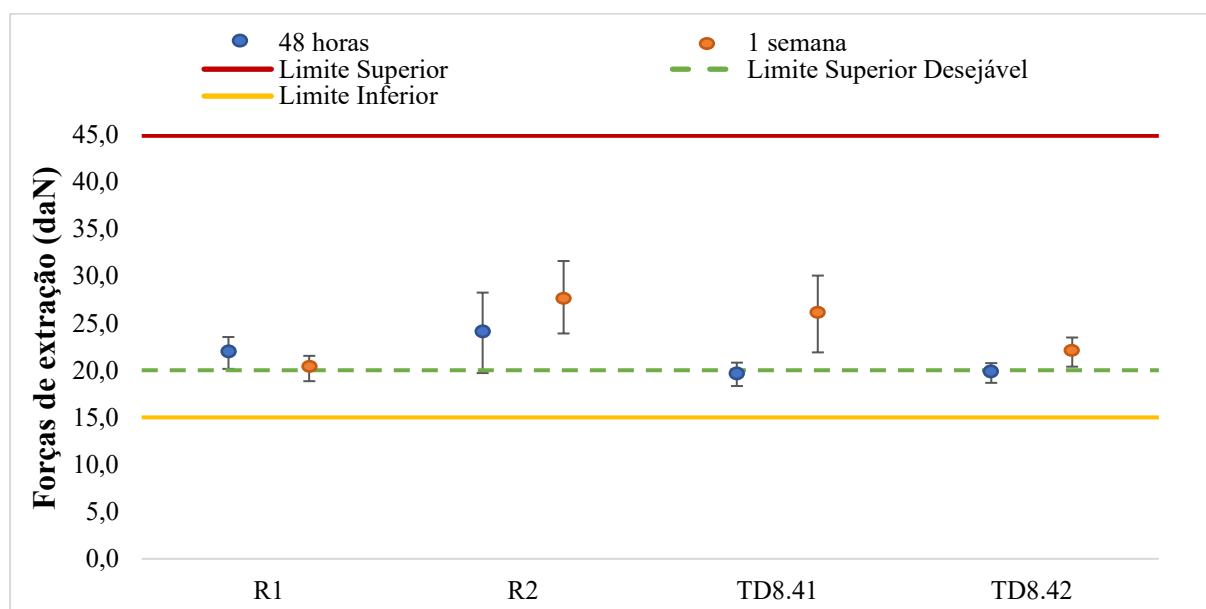


Figura 4.43. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R1, R2, TD8.41 e TD8.42 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), 48 horas e 1 semana após engarrafamento à temperatura ambiente.

Ao fim de 48 horas e 1 semana o teste R1 apresenta valores médios de forças de extração de 22 e 20 daN e o teste R2 apresenta valores médios de 24 e 28 daN, respetivamente. Os resultados das forças de extração do teste R2 apresentam desvios padrão elevados que se podem dever a um erro associado com o sistema de injeção de produto no tambor industrial.

As forças de extração obtidas ao fim de 48 horas, nos testes TD8.41 e TD8.42, encontram-se abaixo das forças obtidas nos testes de referência e dentro dos limites desejáveis, com valores médios de 20 daN. Ao fim de 1 semana verifica-se que as forças de extração obtidas no teste TD8.41 e TD8.42 foram de 26 e 22 daN, respetivamente.

Na Figura 4.44 estão representados os resultados da absorção em garrafa destes testes.

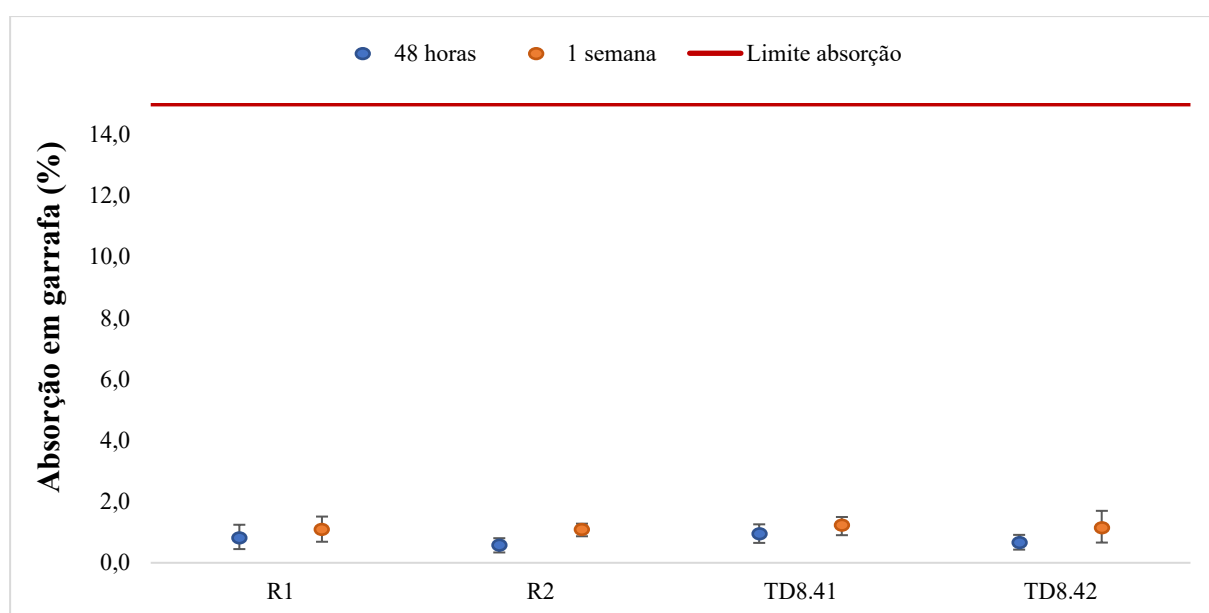


Figura 4.44. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das absorções em garrafa dos testes R1, R2, TD8.41 e TD8.42 em rolhas Neutrocork®, 48 horas após engarrafamento à temperatura ambiente.

As absorções dos testes TD8.41 e TD8.42 foram inferiores a 2%, o que comprova a boa capacidade de vedação destes materiais. Na Tabela C.9 (Anexo C), verifica-se que as progressões em garrafa foram nulas ao fim de 48 horas e inferiores a 15% ao fim de 1 semana de engarrafamento, logo é possível concluir que estes tratamentos impermeabilizam a rolha de forma excelente.

A migração lateral foi nula tanto na referência (R2) como no teste TD8.42, como se pode observar na Figura 4.45, confirmando-se que os tratamentos contribuem para o aumento do grau de hidrofobicidade das rolhas.



Figura 4.45. Resultados de capilaridade de rolhas Neutrocork® provenientes dos testes R2 e TD8.42, à escala semi-industrial

Considerando os resultados obtidos, avançou-se com a realização dos ensaios de engarrafamento em condições forçadas com rolhas dos testes R2 e TD8.42, pelas razões já esclarecidas para o ensaio da capilaridade. Os resultados destes ensaios estão representados na Figura 4.46.

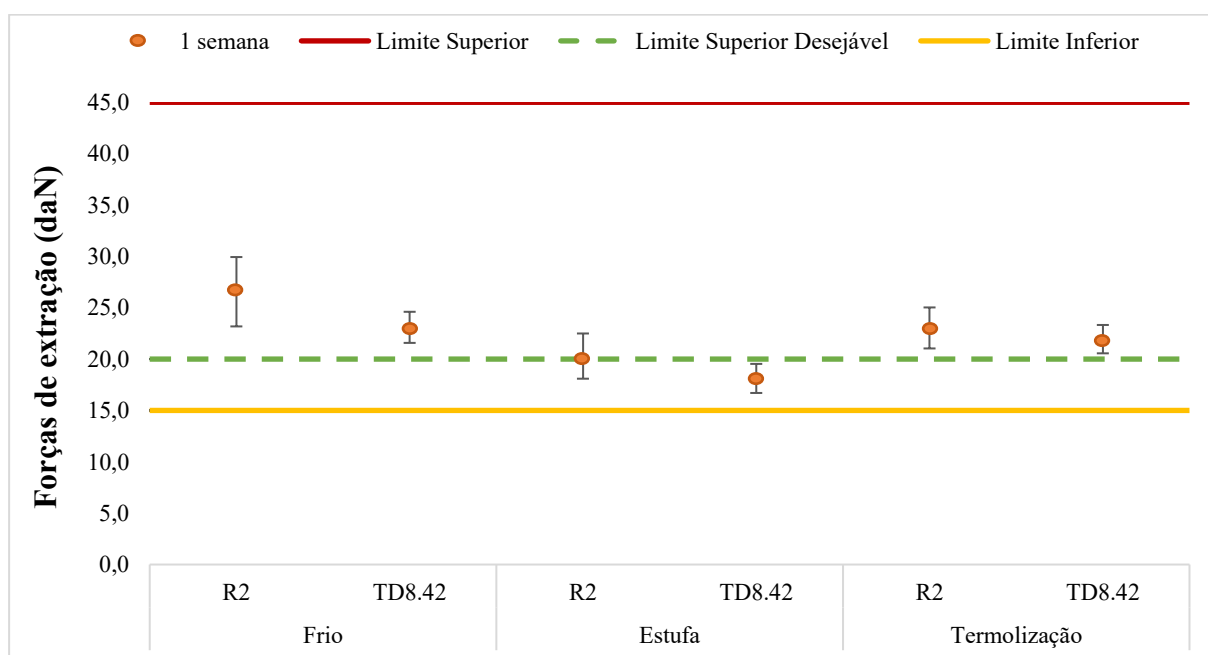


Figura 4.46. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2 e TD8.42 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim), nas condições de frio, estufa e termolização após 1 semana de engarrafamento.

Apenas se atingiu o intervalo de forças de extração desejável no ensaio da estufa. Apesar de nos ensaios de frio e termolização não se ter atingido a gama desejável de forças de extração,

considerou-se tratamento TD8.42 válido e aceitável, pois os valores das forças de extração estiveram mais próximos dos valores desejáveis que no tratamento de referência.

De seguida apresentam-se os resultados do ensaio de congelador dos testes R2 e TD8.42 (Figura 4.47).

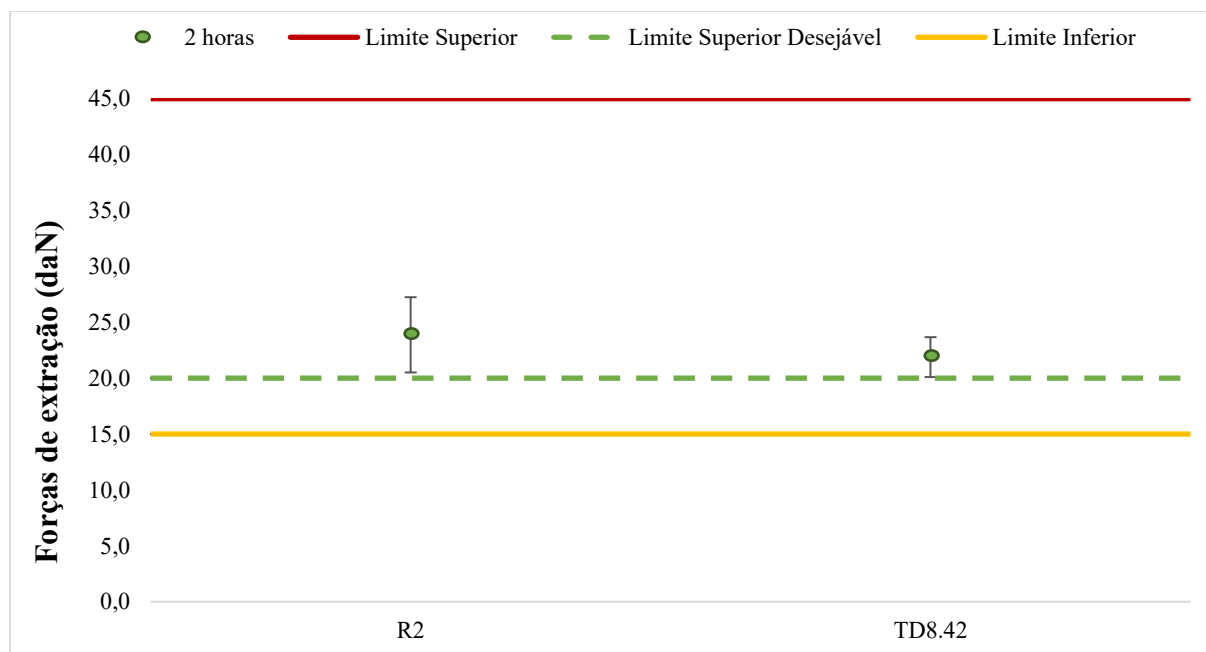


Figura 4.47. Valores médios e respetivos desvios padrão (12 determinações) das forças de extração dos testes R2 e TD8.42 em rolhas Neutrocork® (com limites de controlo definidos pela Amorim) nas condições de congelador após 2 horas de engarrafamento.

Nos ensaios de congelador observa-se a mesma tendência de menores forças de extração e menor desvio padrão associado às rolhas do teste TD8.42 em comparação com a referência.

É então possível validar a formulação usada no teste TD8.42, no que diz respeito à lubrificação pretendida para as rolhas.

Visualmente, tanto as rolhas do teste R2 como do teste TD8.42 não demonstraram nenhum problema.

Para avançar para a fase final da validação da escala semi-industrial, o engarrafamento em cave até 1 ano, realizou-se uma prova sensorial e um ensaio de vedação em tubo.

Os resultados da análise sensorial encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Resultados da análise sensorial de rolhas Neutrocork® tratadas à escala semi-industrial

Teste	n _{total}	n _{mínimo} ¹	n _{corretas}	Preferência	Descrições dos provadores	
					Nova formulação	Formulação de referência
TD8.42	30	15	14	8 em 14	4 + / 0 -	3 + / 4 -

¹ Número mínimo de respostas corretas para um nível de significância de 0,05, disponível no Anexo B

De acordo com os resultados não há diferenças estatisticamente significativas sensoriais entre o teste TD8.42 e a referência, o que prova que o tratamento TD8.42 não transmite odores ao vinho de forma significativa. Também é possível observar, que os provadores preferiram o tratamento TD8.42 por uma pequena margem, o que poderá ser um acaso. Em relação às descrições, não houve uma única descrição negativa relativa à formulação TD8.42, o que indica que este produto poderá ser ainda mais neutro que a referência.

Os resultados do ensaio de vedação em rolhas do teste TD8.42 (Anexo C, Tabela C.11) mostram que apenas houve migrações do vinho quando a pressão atingiu os 2 bar, logo é possível concluir que as rolhas estão adaptadas para a vedação de vinhos tranquilos cujo engarrafamento está associado a pressões internas de aproximadamente 1 bar.

Perante estes resultados, o ensaio de engarrafamento em cave foi iniciado, mas ainda não se obtiveram resultados.

No Anexo C, Tabelas C.8, C.9 e C.10 podem ser consultados os detalhes das formulações e os resultados obtidos nos ensaios de engarrafamento dos tratamentos TD8.41 e TD8.42.

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho centrou-se na aplicação e estudo da viabilidade de produtos de base biológica como tratamentos de superfície para rolhas naturais e microaglomeradas Neutrocork®, destinadas a vinhos tranquilos.

Ao longo deste trabalho foram realizados e analisados os resultados de 72 testes à escala piloto e 10 testes à escala semi-industrial, levando à identificação de 7 produtos de origem biológica com potencial para serem utilizados no tratamento da superfície das rolhas.

A combinação dos produtos A1 e A2 e o produto D8 tiveram de ser complementadas com um elastómero de silicone para se atingir o desempenho desejável.

Apesar do ótimo desempenho físico-mecânico demonstrado em rolhas de cortiça naturais, tratadas em tambor industrial com as formulações TA4 e TA10, verificou-se a formação de pequenas películas do elastómero à superfície das rolhas aquando da extração da garrafa. Os testes TA41.2, à escala piloto e semi-industrial, demonstraram que a presença de água no sistema tem um papel importante na adesão do elastómero à superfície da rolha e que a sua adição no sistema reduz drasticamente a incidência da falha de adesão do elastómero.

Na avaliação do efeito da composição das ceras e óleos naturais que integram o produto B2 na força de extração das rolhas, chegou-se à conclusão de que a razão ceras 1/2 (fator B), a razão óleos (fator C) e a interação entre a razão ceras/óleos (fator A) e fator B mostram ter um efeito significativo nas forças da extração. Com os resultados obtidos é possível otimizar a formulação do produto B2 para que se atinjam forças de extração desejáveis.

Os resultados dos testes TC3, TC3.1, TC3.2 e TC3.3, efetuados em rolhas de cortiça natural, revelam uma possível tendência de uma distribuição mais homogénea quando a aplicação do produto C3 é efetuada a 50 °C em comparação de quando a sua aplicação é efetuada à temperatura ambiente.

A aplicação do produto D9, derivado óleos vegetais, em rolhas de cortiça naturais teve bons resultados, não tendo sido testado em tambor industrial devido a um problema sensorial, possivelmente associado à rancificação dos óleos que o compõem.

Dos produtos testados em rolhas Neutrocork®, apenas o produto D8 mostrou potencial em termos de lubrificação, no entanto foi necessário associar-lhe um elastómero de silicone para melhorar a funcionalidade das rolhas tratadas de forma a satisfazer os requisitos necessários. Foram avaliadas quatro formulações, sendo selecionadas duas (TD8.41 e TD8.42). A futura análise dos resultados do engarrafamento em cave poderá permitir a validação da aplicação deste produto à escala industrial.

Algo a ter em consideração no futuro, são os possíveis problemas relacionados com a aplicação do produto D8 de forma sistemática e semi-contínua, visto que este material se apresenta como um sólido à temperatura ambiente, inviabilizando a utilização dos sistemas de injeção utilizados atualmente. Uma vez que os tratamentos são efetuados em modo *batch*, o armazenamento do produto num recipiente, em posição elevada, incorporado com resistências elétricas para efeitos de liquefação e escoamento do produto é uma opção a ser considerada.

Sugere-se também a experimentação com produtos lubrificantes, à base de óleos vegetais, que possam substituir o elastómero de silicone na formulação TD8.4 de forma a obter um tratamento de superfície totalmente de origem biológica que confira às rolhas as propriedades lubrificantes e selantes representativas de um desempenho exemplar segundo os padrões definidos pelo mercado.

No sentido de resolver a problemática da má adesão do elastómero, será pertinente realizar estudos sobre os efeitos da rugosidade das rolhas na adesão e esclarecer os tipos de ligações químicas que se formam entre os grupos reativos da rolha, os óleos e ceras dos produtos vegetais e os grupos funcionais acetoxi do elastómero de silicone.

Em vários testes, nomeadamente nos testes TB1.23 e TC3.2 realizados à escala semi-industrial em rolhas naturais, os resultados das forças de extração mostraram uma elevada dispersão através de desvios padrão que vão de 6 a 9 daN. Sugere-se a realização de novos testes, efetuando-se análises às superfícies das rolhas para tentar identificar possíveis causas da dispersão observada nos valores experimentais. Poderão também ser estudados os efeitos das condições de operação, como tempo de rotação, quantidade de rolhas e a temperatura aplicada, na distribuição de diferentes produtos.

A realização deste trabalho permitiu fomentar a discussão sobre a sustentabilidade dos processos de tratamento apoiando o desenvolvimento de novas soluções mais eficientes e ecológicas.

Referências

- [1] S. A. Corticeira Amorim, S.G.P.S., “Relatório de sustentabilidade_2020_pt,” 2020. [Online]. Available: https://www.amorim.com/xms/files/Sustentabilidade/Relatorio_de_Sustentabilidade_-_PT.pdf. [Accessed: 10-May-2021].
- [2] S. A. Corticeira Amorim, S.G.P.S., “Relatório Anual Consolidado 2020,” 2021. [Online]. Available: https://www.amorim.com/xms/files/Investidores/Relatorio_Anual/Amorim_Relatorio_Consolidado2020.pdf. [Accessed: 20-May-2021].
- [3] APCOR - Associação Portuguesa da Cortiça, “Realcork – Certificação,” *Cortiça*, 2018. [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/cortica/qualidade/certificacao/>. [Accessed: 25-Oct-2020].
- [4] European Cork Federation, “CIPR - Código Internacional das Práticas Rolheiras V7.1,” 2020.
- [5] S. G. P. S. . Corticeira Amorim, “A Arte da Cortiça,” *Amorim*, 2014. [Online]. Available: https://www.amorim.com/xms/files/v1/Documentacao/Brochura_Arte_Cortica_PT_Small.pdf. [Accessed: 26-Oct-2020].
- [6] APCOR, “Realcork – Estatísticas.” [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/media-center/estatisticas/>. [Accessed: 26-Oct-2020].
- [7] APCOR, “Realcork – Sobreiro.” [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/montado/sobreiro/>. [Accessed: 26-Oct-2020].
- [8] S. A. Corticeira Amorim, S.G.P.S., “Relatório Anual Consolidado 2019,” 2020. [Online]. Available: https://www.amorim.com/xms/files/v1/Investidores/5_Relatorio_e_Contas/Amorim_R_C_21Mai_web.pdf. [Accessed: 17-Nov-2021].
- [9] A. Cork, “Porquê Cortiça - Cortiça - Amorim Cork.” [Online]. Available: <https://www.amorimcork.com/pt/cortica/porque-cortica/>. [Accessed: 28-Oct-2020].
- [10] L. Gibson, K. Easterling, and M. Ashby, “The structure and mechanics of cork,” *R. Soc.*, vol. 377, no. 1769, 1981.
- [11] APCOR, “Realcork – Descortiçamento.” [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/descorticao/>. [Accessed: 26-Oct-2020].

- [12] S. A. Corticeira Amorim, S.G.P.S., “REGACORK: primeira extração de cortiça virgem aos 12 anos, Notícias, Media - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <https://www.corticeiraamorim.com/media/noticias/REGACORK-primeira-extracao-de-cortica-irgem-aos-12-anos/2050/>. [Accessed: 26-Oct-2020].
- [13] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, and R. L. Reis, “[Cork: Properties, capabilities and applications](#),” *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no. 6, pp. 345–365, 2005.
- [14] L. Gil, M. Gonçalves, and F. Margarido, “[Capítulo 13 - Cortiça](#),” in *Ciência e Engenharia de Materiais de Construção*, 1st ed., IST Press, Ed. 2012, pp. 663–715.
- [15] H. Pereira, “Part I: Cork Biology,” in *Cork: Biology, Production and Uses*, 1st ed., Elsevier Science, 2007, pp. 5–55.
- [16] M. Fortes, M. Rosa, and H. Pereira, “Capítulo 4. Constituição química da cortiça,” in *a Cortiça*, 2ª edição., IST Press, 2006.
- [17] M. N. Belgacem and A. Gandini, “Chapter 14 - Cork and Suberins: Major Sources, Properties and Applications,” in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1st edition, Elsevier Ltd, 2008, pp. 305–320.
- [18] L. Gil, “A química da cortiça : Ponto da situação,” 1993. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/235779652>. [Accessed: 28-Oct-2020].
- [19] S. A. Corticeira Amorim, S.G.P.S., “2019_Relatório de sustentabilidade_pt,” *Corticeira Amorim*, 2019.
- [20] Corticeira Amorim, “Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <https://www.amorim.com/sustentabilidade/abordagem/>. [Accessed: 28-Oct-2020].
- [21] S. A. Corticeira Amorim, S.G.P.S., “Naturity e Xpür: as tecnologias anti-TCA mais inovadoras, ecológicas e eficientes do mundo - Projetos - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <https://www.amorim.com/pt/projetos/naturity-e-xpur-as-tecnologias-anti-tca-mais-inovadoras-ecologicas-e-eficientes-do-mundo/4407/>. [Accessed: 26-Mar-2021].
- [22] J. Gonçalves, A. Amaro, E. Gomes, C. Gaspar, and C. Matos, “Estudo da Utilização de PI no Sector da Cortiça,” *A Utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Sector da Cortiça*, 2005. [Online]. Available: <INPI/Estudos sobre propriedade industrial/Vol. III - Estudo da Utilização de PI no Sector da Cortiça.pdf>. [Accessed: 26-May-2021].







- [23] APCOR - Associação Portuguesa da Cortiça, “Technical Guide Cork Stopper,” 2011. [Online]. Available: https://www.amorim.com/xms/files/v1/Documentacao/Manual_Rolhas_EN.pdf. [Accessed: 26-May-2021].
- [24] J. G. Speight, “Chapter 3 - Hydrocarbons from crude oil,” in *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, 2nd edition., Elsevier, 2019, pp. 95–145.
- [25] M. A. F. Taher A. Alsahhaf, Amal Sayed Elkilani, “Refinery Feedstocks and Products,” in *Fundamentals of Petroleum Refining*, 1st edition., Elsevier Science, 2010, pp. 11–31.
- [26] S. Rodrigues, “[Estudo de um novo tratamento superfície das rolhas de cortiça](#)”, Tese de mestrado, Dept. Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2013.
- [27] T. E. C. Industry, “Silicones.” [Online]. Available: <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/silicones.html>. [Accessed: 16-Mar-2021].
- [28] Elkem, “What is a Silicone Resin? | Elkem.com.” [Online]. Available: <https://www.elkem.com/silicones/technologies/elastomers/>. [Accessed: 09-Apr-2021].
- [29] B. Arkles, E. Kimble, and J. Goff, “Reactive silicones: Forging new polymer links,” *Silicon Compounds: Silanes and Silicones*, ver. 6, pp 22-24, 2016. [Online]. Available: https://www.gelest.com/themencode-pdf-viewer/?file=https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Reactive_Silicones.pdf. [Accessed: 20-Jun-2021].
- [30] A. Jurásková, S. Olsen, K. Dam-Johansen, M. Brook, and A. Skov, “Reliable Condensation Curing Silicone Elastomers with Tailorable Properties,” *Molecules*, vol. 26, no. 1, p. 21, 2021.
- [31] M. Ribeiro, “[Revestimentos poliméricos avançados para aplicações eletrónicas flexíveis baseadas em PDMS](#)”, Tese de mestrado, Dept. Física, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2017.
- [32] P. SE, “Methyltriacetoxysilane (MTAC) | CAS 4253-34-3 | Acetoxy Silanes | Silane Crosslinkers | Silane Crosslinking Agents,” 2008. [Online]. Available: <http://www.powerchemical.com/silanes/7930.html>. [Accessed: 19-Jun-2021].
- [33] F. Ullmann and M. Bohnet, “Silicones: Chapter 4 - Silicones Rubbers and Elastomers,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VHC, 2005, pp. 14–26.
- [34] Elkem, “What are Silicones Emulsions? | Elkem.com.” [Online]. Available: <https://www.elkem.com/silicones/technologies/fluids/emulsion/>. [Accessed: 11-Apr-2021].

- [35] Elkem, “What is a Silicone Resin? | Elkem.com.” [Online]. Available: <https://www.elkem.com/silicones/technologies/fluids/resin/>. [Accessed: 17-Apr-2021].
- [36] S. Clemente, “[Impacto do processo de lavação na qualidade das rolhas naturais](#)”, Tese de mestrado, Dept. Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2015.
- [37] B. Parbhoo, S. Leadley, and L.-A. O’Hare, “Fundamental Aspects of Adhesion Technology in Silicones,” in *Adhesion Science and Engineering 2: Surfaces, Chemistry & Applications*, 1st edition, Elsevier, 2002, pp. 677–709.
- [38] D. Packham, “Theories of fundamental adhesion,” in *Handbook of Adhesion Technology*, vol. 2, Elsevier, 2011, pp. 12–38.
- [39] D. Montgomery, “The 2^k Factorial Design,” in *Design and analysis of experiments, 9th edition*, John Wiley & Sons Inc, 2017, pp. 230–280.
- [40] Amorim Cork, “Universo Amorim,” 2020. [Online]. Available: <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/>. [Accessed: 26-Mar-2021].

Anexos

Anexo A – Informações adicionais das rolhas de cortiça

Tabela A.1. Alguns tipos de rolhas aglomeradas produzidas e comercializadas pela Amorim Cork [40]

Aplicação	Tipo de granulado	Rolha	Detalhes	Aspeto
Vinhos tranquilos	RN (0,5 a 2 mm)	Advantec®	Revestida e com calibres standard ligeiramente inferiores à Neutrocork	
		Helix®	Design ergonómico que permite a remoção da rolha sem saca-rolhas	
		Neutrocork®	Rolha típica microaglomerada	
		Qork®	Incorporam um aglomerante com polióis de origem vegetal	
		Twin Top Evo®	Corpo microaglomerado com discos de cortiça natural nos topos	
Vinhos efervescentes	RCT (3 a 7 mm)	Spark®	Corpo aglomerado com dois discos naturais na extremidade inferior	

Anexo B – Tabela estatística da análise sensorial

Tabela B.1. Número mínimo de respostas corretas para estabelecer uma diferença significativa a diferentes níveis de significância para o teste triangular (1ª coluna – nível de significância de 0,05)

Nombre de tests réalisés	Nombres critiques		
	Seuil		
	5 %	1 %	0,1 %
5	4	5	5
6	5	6	6
7	5	6	7
8	6	7	8
9	6	7	8
10	7	8	9
11	7	8	9
12	8	9	10
13	8	9	10
14	9	10	11
15	9	10	12
16	10	11	12
17	10	11	13
18	10	12	13
19	11	12	14
20	11	13	14
21	12	13	15
22	12	14	15
23	13	14	16
24	13	14	16
25	13	15	17
26	14	15	17
27	14	16	18
28	15	16	18
29	15	17	19
30	16	17	19
31	16	18	19
32	16	18	20
33	17	19	20
34	17	19	21
35	18	19	21
36	18	20	22
37	18	20	22
38	19	21	23
39	19	21	23
40	20	22	24

Nombre de tests réalisés	Nombres critiques		
	Seuil		
	5 %	1 %	0,1 %
7	7	-	-
8	8	8	-
9	8	9	-
10	9	10	-
11	10	11	11
12	10	11	12
13	11	12	13
14	12	13	14
15	12	13	14
16	13	14	15
17	13	15	16
18	14	15	17
19	15	16	17
20	15	17	18
21	16	17	19
22	17	18	19
23	17	19	20
24	18	19	21
25	18	20	21
26	19	20	22
27	20	21	23
28	20	22	23
29	21	22	24
30	21	23	25
31	22	24	25
32	23	24	26
33	23	25	27
34	24	25	27
35	24	26	28
36	25	27	29
37	25	27	29
38	26	28	30
39	27	28	31
40	27	29	31

Nombre de tests réalisés	Nombres critiques		
	Seuil		
	5 %	1 %	0,1 %
7	7	7	7
8	7	8	8
9	8	9	9
10	9	10	10
11	9	10	10
12	10	11	11
13	10	12	12
14	11	12	12
15	12	13	13
16	12	14	14
17	13	14	14
18	13	15	15
19	14	15	15
20	15	16	16
21	16	17	17
22	16	17	17
23	16	18	18
24	17	19	19
25	18	19	19
26	18	20	20
27	19	20	20
28	19	21	21
29	20	22	22
30	20	22	22
31	21	23	23
32	22	24	24
33	22	24	24
34	23	25	25
35	23	25	25
36	24	26	26
37	24	27	27
38	25	27	27
39	26	28	28
40	26	28	28

Anexo C – Dados dos ensaios realizados

Tabela C.1. Detalhes dos tratamentos de rolhas naturais realizados à escala piloto

Ensaio	UI	Calibre	Classe	Lavação	Nº de rolhas	1º Produto				2º Produto				3º Produto			
						Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)
R1	AD	45x24	5º/6ª	L1	200	H1	50	Ambiente	20	H2	18	Ambiente	10	-	-	-	-
TA1	PTK	45x24	5º/6ª	L1	250	A1	24	50	30	A2	110	50	30	-	-	-	-
TA2	AD	45x24	5º/6ª	L1	200	A1	24	50	30	A2	110	50	30	G1	15	Ambiente	20
TA3 ²	PTK	45x24	5º/6ª	L1	250	A1	24	50	30	A2	110	50	30	G1	15	Ambiente	20
TA4	PTK	45x24	5º/6ª	L1	250	A1	25	50	30	A2	50	50	30	G1	15	Ambiente	20
TA4.1	Lamas	45x24	Superior	L1	250	A1	25	50	30	A2	50	50	30	G1	15	Ambiente	20
TA4.2	Lamas	49x24	Superior	L1	250	A1	28	50	30	A2	55	50	30	G1	15	Ambiente	20
TA4.3	Lamas	49x24	Superior	L1	250	A1	25	50	30	A2	50	50	30	G1	12	Ambiente	20
TA4.4	Lamas	45x24	1ª/2ª	L1	250	A1	25	50	30	A2	50	50	30	G1	10	Ambiente	20
TA41.1	Lamas	45x24	Extra	L1	250	G1	15	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-
TA41.2	Lamas	45x24	Extra	L1	250	Água	125	Ambiente	10	Água	125	Ambiente	10	G1	15	Ambiente	20
TA42.1	Lamas	45x24	Extra	L1	250	C3	75	50	35	G1	15	Ambiente	20	-	-	-	-
TA42.2	Lamas	45x24	Extra	L1	250	F1	12	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-
TA5	PTK	45x24	5º/6ª	L1	250	A1	100	50	30	A2	50	50	30	G1	15	Ambiente	20
TA6	PTK	45x24	5º/6ª	L1	250	A1	150	50	30	A2	50	50	30	G1	15	Ambiente	20
TA7	PTK	45x24	5º/6ª	L1	250	A1	150	50	30	-	-	-	-	G1	15	Ambiente	20
TA8	PTK	45x24	5º/6ª	L1	250	A1	125	50	30	-	-	-	-	G1	17,5	Ambiente	20
TA9	Lamas	45x24	5º/6ª	L1	250	A1	50	50	30	-	-	-	-	G1	15	Ambiente	20

Tabela C.1 (Continuação)

Ensaio	UI	Calibre	Classe	Lavação	Nº de rolinhas	1º Produto				2º Produto				3º Produto			
						Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)		Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)		Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	
TA10	PTK	45x24	5º/6ª	L1	250	-	-	-	-	A2	50	50	30	G1	15	Ambiente	20
TB1.1 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	Amb.	20	B2.1	60	Amb.	30	-	-	-	-
TB1.2 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.1	60	50	30	-	-	-	-
TB1.3 ³	Lamas	49x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.2	60	50	30	-	-	-	-
TB1.4 ³	Lamas	49x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.3	60	50	30	-	-	-	-
TB1.5 ³	Lamas	49x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.4	60	50	30	-	-	-	-
TB1.6 ³	Lamas	49x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.5	60	50	30	-	-	-	-
TB1.7 ³	Lamas	49x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.6	60	50	30	-	-	-	-
TB1.8 ³	Lamas	49x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.7	60	50	30	-	-	-	-
TB1.9 ³	Lamas	49x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.8	60	50	30	-	-	-	-
TB1.21 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.1	60	50	30	-	-	-	-
TB1.22 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.1	60	50	30	-	-	-	-
TB1.23 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.1	60	50	30	-	-	-	-
TB1.24 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.9	60	50	30	-	-	-	-
TB1.25 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.9	60	50	30	-	-	-	-
TB1.26 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.9	60	50	30	-	-	-	-
TB1.27 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	B1	70	50	30	B2.9	60	50	30	-	-	-	-
TC1 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	C1+C2	50	Ambiente	30	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela C.1 (Continuação)

Ensaio	UI	Calibre	Classe	Lavação	Nº de rolhas	1º Produto				2º Produto				3º Produto			
						Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)		Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)		Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	
TC2 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	C4+C2	50	Ambiente	30	-	-	-	-	-	-	-	-
TC3 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	C3	50	Ambiente	30	-	-	-	-	-	-	-	-
TC4 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TC5 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TC3.1 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	C3	50	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-
TC3.2 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	C3	60	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-
TC3.3 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	C3	60	Ambiente	30	-	-	-	-	-	-	-	-
TC3.4 ³	Lamas	45x24	N/D	N/D	N/D	C3	75	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-
TD1.1	Lamas	45x24	Superior	L1	250	D9	50	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-
TD1.2 ⁴	Lamas	45x24	Superior	L1	250	D9	50	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-
TD2	Lamas	45x24	Superior	L1	250	D10	50	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-

R – Tratamento de referência para rolhas naturais; N/D – *Não disponível*; Amb. – Ambiente

¹ Mililitros ou gramas por cada 1000 rolhas (milheiro)

² Período de estabilização de 24 horas antes da aplicação do 3º Produto (Elastómero de silicone – G1)

³ Ensaio realizado em atmosfera inerte (com azoto)

Tabela C.2. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições ambiente, de tratamentos de rolhas naturais realizados à escala piloto

Ensaio	48 horas												1 semana												Capilaridade (%)	Sensorial ≠ em relação à Referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?			
	Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)				FE Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)										
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média							
R	20,4	25,4	14,5	3,29	0,9	5,9	0,0	1,99	2,7	7,7	1,0	2,02	21,2	25,1	18,1	2,15	4,5	19,1	0,0	5,37	3,6	13,2	1,0	3,59	-	-	-	-	-	Não	-
TA1	31,3	38,1	26,9	3,55	0,9	4,3	0,0	1,69	3,4	9,7	0,5	3,00	26,3	34,6	21,1	3,51	3,3	7,4	0,0	2,13	3,4	12,7	0,0	3,82	-	-	-	-	-	Não	✓
TA2	22,3	27,4	16,8	3,21	1,0	4,5	0,0	1,79	3,0	9,8	0,3	2,85	27,6	34,5	19,0	4,22	6,0	12,7	0,0	3,71	2,3	6,3	0,3	2,13	-	-	-	-	-	Sim	✗
TA3	21,0	26,3	14,7	3,35	0,3	3,6	0,0	1,05	2,7	6,2	0,3	2,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✗
TA4	22,7	28,3	19,4	2,60	3,7	12,6	0,0	4,26	4,2	9,4	1,6	2,28	23,9	29,0	18,3	3,44	4,7	21,9	0,0	7,97	7,0	12,4	2,8	3,54	-	-	-	-	-	Não	✓
TA5	31,8	40,4	26,4	4,75	4,5	17,9	0,0	6,34	2,8	5,8	0,8	1,45	32,4	46,1	26,1	5,71	6,0	58,5	0,0	16,61	2,7	5,4	1,3	1,27	-	-	-	-	-	Sim	✗
TA6	32,3	45,8	24,3	5,93	13,9	58,4	0,0	24,02	2,6	6,6	1,1	1,64	35,6	43,7	24,6	5,64	3,4	10,5	0,0	3,93	3,5	5,3	2,1	1,18	-	-	-	-	-	Sim	✗
TA7	27,6	37,2	22,5	4,01	13,4	74,4	0,0	21,95	1,6	2,2	0,6	0,56	30,9	34,9	24,1	3,20	7,0	52,4	0,0	16,24	3,4	8,1	1,7	1,90	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Não	✗
TA8	34,4	40,4	28,6	3,86	0,0	0,0	0,0	0,00	2,1	4,8	1,1	1,16	38,5	45,4	29,1	5,18	10,1	63,9	0,0	18,38	3,5	6,8	0,9	2,09	-	-	-	-	-	Sim	✗
TA9	33,6	37,6	25,4	3,76	0,0	0,0	0,0	0,00	2,1	4,3	0,5	1,45	33,4	39,6	25,1	3,89	5,8	41,0	0,0	14,83	4,4	10,7	1,5	3,14	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Sim	✓

Tabela C.2 (Continuação)

Ensaio	48 horas												1 semana												Capilaridade (%)	Sensorial ≠ em relação à referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?			
	Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)				Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)										
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média							
TA10	21,7	30,1	14,8	4,21	0,0	0,0	0,0	0,00	1,5	3,8	0,5	0,97	19,6	24,2	15,5	3,10	11,3	52,4	0,0	16,24	3,4	8,1	1,7	1,90	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Não	✓
TA4.1	21,8	27,8	18,3	2,89	4,7	26,7	0,0	9,55	2,1	5,0	0,9	1,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✗
TA4.2	22,1	29,1	17,1	3,44	3,8	20,3	0,0	6,08	1,3	2,9	0,3	0,86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✗	
TA4.3	24,3	32,0	17,1	4,34	7,5	26,6	0,0	9,84	0,6	1,8	0,0	0,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✗	
TA4.4	21,0	25,3	15,4	2,86	0,0	0,0	0,0	0,00	1,1	2,3	0,5	0,58	22,5	26,0	18,4	2,44	0,9	11,2	0,0	3,24	2,6	4,5	1,4	1,03	-	-	-	-	-	Sim	✗
TA41.1	19,9	25,6	16,5	2,64	10,9	67,2	0,0	19,96	2,4	5,1	0,6	1,43	19,9	26,8	16,1	2,82	6,7	28,8	0,0	8,53	3,2	5,4	1,4	1,21	-	-	-	-	-	Sim	✗
TA41.2	23,8	31,3	13,5	4,64	0,0	0,0	0,0	0,00	2,7	10,1	1,0	2,45	23,6	27,1	19,4	2,22	1,7	15,1	0,0	4,49	2,3	4,1	0,8	1,12	-	-	-	-	-	Sim	✓
TA42.1	20,3	30,3	11,0	5,40	5,9	43,5	0,0	12,54	1,7	4,3	0,3	1,23	17,8	23,4	12,6	3,64	0,0	0,0	0,0	0,00	2,5	7,6	0,5	1,86	-	-	-	-	-	Sim	✗
TA42.2	22,0	33,3	17,4	4,91	7,8	74,8	0,0	21,41	3,2	15,3	0,8	3,98	21,4	25,4	18,6	2,27	0,5	6,4	0,0	1,86	3,1	4,3	1,2	1,05	-	-	-	-	-	Sim	✗
TB1.1	33,7	42,0	25,3	5,35	12,0	60,7	0,0	18,15	2,2	8,8	0,5	2,16	34,9	48,4	25,1	5,27	14,2	45,9	0,0	17,32	2,6	4,9	1,1	1,07	0,50	1,39	0,0	0,65	-	Não	✗

Tabela C.2 (Continuação)

Ensaio	48 horas											1 semana											Capilaridade (%)	Sensorial ≠ em relação à referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?					
	Forças de extração (daN)			Progressão em garrafa (%)			Absorção (%)			Forças de extração (daN)			Progressão em garrafa (%)			Absorção (%)															
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média				
TB1.2	29,8	37,2	20,8	4,25	14,3	67,3	0,0	23,55	2,7	8,3	0,6	2,10	28,5	35,6	23,4	4,02	21,6	48,5	0,0	18,28	2,7	4,7	0,9	1,09	0,46	1,36	0,0	0,61	-	Não	✘
TB1.3	40,9	53,5	32,8	5,74	7,7	47,9	0,0	13,83	2,1	3,7	1,0	0,99	41,5	50,5	34,1	5,21	1,8	7,9	0,0	3,36	1,6	3,2	0,5	0,89	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘
TB1.4	36,2	48,8	23,1	7,93	25,3	75,5	0,0	28,43	3,9	11,1	0,7	3,02	44,9	55,2	35,8	5,69	7,3	42,8	0,0	14,90	1,8	3,5	0,9	0,68	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘
TB1.5	43,6	51,1	38,8	3,96	2,7	32,4	0,0	9,37	1,2	3,6	0,3	0,83	43,0	51,1	34,5	4,70	5,7	22,7	0,0	7,33	1,7	2,9	0,6	0,80	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘
TB1.6	39,0	45,6	29,1	5,24	2,0	14,5	0,0	4,71	1,9	6,5	0,9	1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Sim	✘
TB1.7	36,7	43,6	31,0	3,92	6,0	26,6	0,0	8,65	1,6	3,2	0,6	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘
TB1.8	37,5	45,9	29,8	4,87	9,7	59,4	0,0	20,11	1,7	5,3	0,0	1,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘
TB1.9	41,3	49,0	33,7	5,54	5,7	38,6	0,0	12,04	1,6	4,8	0,5	1,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	1,4	0,0	0,6	-	Não	✘
TB1.21	32,6	38,5	26,6	4,49	3,1	20,9	0,0	6,65	2,1	4,9	0,6	1,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘
TB1.22	34,2	45,3	28,5	4,40	9,1	55,3	0,0	16,39	2,1	5,0	0,7	1,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘

Tabela C.2 (Continuação)

Ensaio	48 horas												1 semana												Capilaridade (%)	Sensorial ≠ em relação à referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?			
	Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)				Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)										
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média							
TB1.23	26,9	32,9	18,5	4,49	13,7	64,7	0,0	17,98	3,3	7,6	1,1	1,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✓
TB1.24	33,6	40,2	26,9	4,14	3,8	27,0	0,0	7,83	2,7	8,5	1,3	2,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✗
TB1.25	35,6	42,3	28,2	4,48	3,4	14,5	2,0	3,65	2,3	4,5	0,5	1,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✗
TB1.26	29,2	43,4	21,3	6,49	5,4	31,8	0,0	11,12	2,5	3,7	1,1	0,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✗
TB1.27	29,7	36,9	19,1	5,14	8,8	68,4	0,0	19,73	3,4	7,9	0,9	2,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✗
TC1	27,0	37,8	20,0	5,03	9,8	43,3	0,0	14,23	2,3	3,9	0,7	1,08	26,5	35,0	17,5	4,62	20,4	65,2	0,0	25,71	3,9	9,7	1,6	2,69	2,0	5,1	0,0	1,9	-	Não	✗
TC2	32,9	41,9	25,4	5,12	4,8	26,8	0,0	9,22	1,5	3,2	0,5	0,85	30,7	36,8	23,3	4,75	17,2	98,9	0,0	30,15	3,9	9,2	1,7	2,06	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✗
TC3	25,4	37,0	17,9	5,62	5,4	23,1	0,0	8,05	1,6	4,5	0,0	1,29	27,4	41,5	18,3	6,78	15,5	56,1	0,0	20,42	2,4	8,1	0,9	1,97	2,2	6,8	0,0	2,5	Sim	Não	✗
TC4	25,1	33,8	16,0	6,22	10,7	64,7	0,0	22,71	3,1	7,9	1,5	2,00	27,5	33,1	21,2	3,19	6,5	17,2	0,0	5,73	2,9	6,5	1,5	1,60	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✓
TC5	30,1	38,3	23,5	4,65	9,2	41,6	0,0	16,96	2,6	7,0	1,2	1,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✗

Tabela C.2 (Continuação)

Ensaio	48 horas												1 semana												Capilaridade (%)	Sensorial ≠ em relação à referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?			
	Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)				Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)										
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média							
TC3.1	27,6	33,6	24,1	2,42	4,8	21,9	0,0	7,84	2,2	3,8	1,3	0,74	31,0	38,9	25,6	4,70	9,0	59,2	0,0	17,00	2,8	4,2	1,5	0,93	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘
TC3.2	24,7	31,3	20,9	3,52	18,6	53,8	0,0	18,28	2,8	4,6	1,9	0,77	28,5	32,0	23,7	2,43	5,3	17,5	0,0	5,73	2,6	6,5	1,3	1,51	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✔
TC3.3	28,1	34,5	19,3	4,19	2,9	18,9	0,0	5,97	1,6	3,1	0,3	0,90	30,0	38,4	17,4	6,06	13,0	60,8	0,0	21,73	2,9	10,8	0,3	2,77	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘
TC3.4	28,5	37,1	22,9	4,23	3,0	11,0	0,0	4,02	1,1	2,0	0,5	0,44	28,4	33,7	21,3	4,02	9,8	44,0	0,0	14,79	2,7	7,6	0,8	1,75	0,0	0,0	0,0	0,0	-	Não	✘
TD1.1	24,9	32,3	20,2	3,39	2,8	17,2	0,0	5,52	2,8	6,0	1,7	1,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	Sim	Não	✘
TD1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Não	Não	✘
TD2	35,5	50,1	19,6	7,47	3,1	37,7	0,0	10,88	2,5	6,3	1,2	1,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Não	✘	

Tabela C.3. Detalhes dos tratamentos de rolhas naturais realizados à escala semi-industrial

Ensaio	UI	Calibre	Classe	Lavação	Nº de rolhas	1º Produto				2º Produto				3º Produto			
						Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)
R1	AD	49x24	Superior	L1	4000	H1	55	50	20	H2	20	Ambiente	10	-	-	-	-
TA1	AD	49x24	Superior	L1	4000	A1	26	50	30	A2	121	50	30	-	-	-	-
TA4	AD	49x24	Superior	L1	4000	A1	28	50	30	A2	55	50	30	G1	18	Ambiente	20
TA9	AD	49x24	Superior	L1	4000	A1	55	50	30	-	-	-	-	G1	18	Ambiente	20
TA10	AD	49x24	Superior	L1	4000	A2	55	50	30	-	-	-	-	G1	18	Ambiente	20
R2	AD	45X24	Superior	L1	3000	H1	50	50	15	H2	18	Ambiente	15	-	-	-	-
TA41.2 ¹	AD	45X24	Superior	L1	3000	A1	25	50	30	A2	50	50	30	G1	15	Ambiente	20
TB1.23	AD	45X24	Superior	L1	3000	B1	70	50	30	B2.15	60	50	30	-	-	-	-
TC3.2	AD	45X24	Superior	L1	3000	C3	60	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-
TC4	AD	45X24	Superior	L1	3000	C5	60	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ – Antes da aplicação do 3º Produto foram aplicados 150 mL de água, de forma faseada

Tabela C.4. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições ambiente, de tratamentos de rolhas naturais realizados à escala semi-industrial

Ensaio	48 horas												1 semana												Capilaridade (%)	Sensorial ≠ em relação à Referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?			
	Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)				FE Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)										
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média							
R	24,2	29,4	20,5	2,56	0,8	9,7	0,0	2,80	1,0	2,8	0,3	0,79	22,9	27,5	19,4	3,01	0,4	4,9	0,0	1,41	2,0	3,2	1,1	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Não	-
TA1	27,4	34,6	21,6	4,03	14,6	64,2	0,0	24,61	2,3	6,8	0,3	2,67	31,7	44,4	23,7	6,63	2,5	11,7	0,0	3,99	2,3	4,1	1,2	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Não	✗
TA4	22,8	31,5	18,7	3,47	5,9	65,1	0,0	18,72	1,0	1,9	0,5	0,39	19,7	25,0	12,0	4,05	9,5	73,5	0,0	21,07	4,7	14,8	1,4	3,78	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Sim	✗
TA9	30,9	40,6	25,7	3,89	4,8	50,0	0,0	14,42	1,0	2,6	0,0	0,89	29,2	35,4	21,8	3,97	6,8	61,6	0,0	17,70	2,4	5,6	0,6	1,25	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Sim	✗
TA10	23,7	30,7	19,9	3,04	2,9	10,4	0,0	4,38	1,6	4,5	0,2	1,19	23,0	27,1	17,4	3,83	4,7	10,6	0,0	4,10	3,0	5,9	1,3	1,44	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Sim	✗
R2	21,0	27,7	16,7	3,30	0,3	3,9	0,0	1,12	2,8	6,6	0,9	1,49	24,1	28,8	18,0	2,74	0,8	9,7	0,0	2,80	3,0	6,0	1,2	1,70	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Não	✗
TA41.2	24,6	26,8	21,8	1,63	0,0	0,0	0,0	0,00	2,0	4,4	0,3	1,15	25,7	30,5	15,3	4,30	9,0	100,2	0,0	28,82	4,7	16,6	1,2	4,51	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Sim	✗
TB1.23	23,2	38,2	12,4	8,51	8,7	75,5	0,0	22,64	3,0	6,0	0,5	1,75	35,0	51,6	26,1	6,48	0,0	0,0	0,0	0,00	2,9	5,7	0,9	1,42	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Não	✗
TC3.2	24,9	30,5	12,6	5,83	14,2	70,3	0,0	19,67	3,1	5,5	1,2	1,23	36,1	41,5	25,2	5,22	14,5	86,5	0,0	28,20	7,0	35,7	1,4	9,52	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Não	✗
TC4	32,1	38,7	25,3	3,62	5,1	30,3	0,0	9,97	1,9	3,6	0,0	1,09	34,6	44,2	27,6	4,41	7,8	24,6	0,0	5,92	3,8	8,2	1,4	2,06	0,00	0,00	0,00	0,00	-	Não	✗

Tabela C.5. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições forçadas, de tratamentos de rolhas naturais realizados à escala semi-industrial

Ensaio	Frio								Estufa								Congelador				Termolização*			
	Forças de extração (daN)				Absorção (%)				Forças de extração (daN)				Absorção (%)				Forças de extração (daN)				Absorção (%)			
	Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão	Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão	Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão	Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão	Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão	Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão
R2	24,0	30,2	18,2	3,39	2,1	3,1	0,9	0,72	22,8	30,8	15,5	3,94	4,5	10,6	2,5	2,23	23,5	31,8	16,5	4,03	11,7	23,7	7,4	4,51
TA41.2	27,6	33,3	24,1	2,87	1,8	4,8	0,3	1,27	21,4	25,6	18,0	2,44	3,8	6,5	1,7	1,81	21,2	34,3	8,3	8,88	15,6	23,6	6,3	5,48
TB1.23	25,8	37,6	7,3	9,43	3,3	7,5	1,3	1,87	30,9	43,2	21,4	6,15	6,2	14,2	2,6	3,81	15,2	31,2	6,8	6,77	20,9	31,8	9,9	6,03
TC3.2	25,7	37,4	7,1	10,12	2,6	7,1	0,6	1,73	28,1	34,2	16,2	5,62	6,9	19,6	2,9	5,40	26,0	46,4	10,8	11,38	26,1	37,3	13,2	7,83
TC4	34,7	41,4	25,8	4,01	1,7	2,8	0,8	0,60	24,6	32,9	18,4	4,03	7,2	15,0	2,9	3,50	31,6	35,6	26,9	2,99	22,9	30,7	13,8	5,03

Frio – Armazenamento a 3,6 °C

Estufa – Armazenamento a 37 °C

Congelador - Armazenamento a -18,5 °C

Termolização – Engarrafamento com o sistema garrafa/vinho a 60 °C e armazenamento à temperatura ambiente

Tabela C.6. Detalhes dos tratamentos de rolhas Neurocork® realizados à escala piloto

Ensaio	UI	Calibre	Lavação	Nº de rolhas	1º Produto				2º Produto				3º Produto				
					Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	
R1	PTK	44x24	L3	250	F1	12	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TA1	PTK	44x24	L2	250	A1	50	50	30	A2	125	50	30	-	-	-	-	-
TA2	PTK	44x24	L2	250	A1	50	50	30	A2	145	50	30	-	-	-	-	-
TA3	PTK	44x24	L2	250	A1	75	50	30	A2	125	50	30	-	-	-	-	-
TA4	PTK	44x24	L2	250	A1	75	50	30	A2	150	50	30	-	-	-	-	-
TA5	PTK	44x24	L2	250	A1	100	50	30	-	-	-	-	G1	10	Ambiente	20	
TA6	PTK	44x24	L2	250	A1	75	50	30	-	-	-	-	G1	10	Ambiente	20	
TA7	PTK	44x24	L2	250	A1	75	50	30	-	-	-	-	G1	15	Ambiente	20	
TA8	PTK	44x24	L2	250	A1	75	50	30	A2	25	50	30	G1	15	Ambiente	20	
TA9	PTK	44x24	L2	250	A1	50	50	30	A2	25	50	30	G1	15	Ambiente	20	
TD1	CHK	44x24	L2	150	D1	100	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD2	CHK	44x24	L2	150	D2	100	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD3	CHK	44x24	L1	150	D3	80	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD4	CHK	44x24	L2	150	D4	100	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD5	CHK	44x24	L1	150	D5	80	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD6	CHK	44x24	L3	150	D6	80	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD7	CHK	44x24	L3	150	D7	100	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD8	CHK	44x24	L1	100	D8	100	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD8.1	CHK	44x24	L2	150	D8+G1	80+40	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD8.2	CHK	44x24	L2	150	D8+G1	66,7+33.3	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela C.6 (Continuação)

Ensaio	UI	Calibre	Lavação	Nº de rolhas	1º Produto				2º Produto				3º Produto				
					Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	
TD8.3	PTK	44x24	L2	250	D8+G1	53,3+33,3	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD8.4	PTK	44x24	L2	250	D8	53,3	50	30	G1	20	Ambiente	20	-	-	-	-	-
TD9	Lamas	44x24	L3	250	D11	40	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD9.1	Lamas	44x24	L3	250	D11+D6	40+10	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD9.2	Lamas	44x24	L3	250	D11+D7	40+14	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TE1	Lamas	44x24	L3	250	E1	30	50	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TE2	Lamas	44x24	L3	250	E2	50	50	30	E1	20	50	Ambiente	-	-	-	-	-

Tabela C.7. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições ambiente, de tratamentos de rolhas Neurocork® realizados à escala piloto

Ensaio	48 horas												1 semana												Capilaridade (%)	Sensorial ≠ em relação à Referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?			
	Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)				FE Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)										
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média							
R	21,8	24,4	18,0	1,69	0,0	0,0	0,0	0,00	0,8	1,8	0,2	0,40	20,2	23,2	18,0	1,34	0,0	0,0	0,0	0,00	1,1	2,3	0,7	0,41	-	-	-	-	-	Não	-
TA1	26,7	29,5	24,2	1,75	0,9	2,9	0,0	1,31	1,0	1,4	0,5	0,25	31,7	34,0	27,8	2,34	1,8	22,1	0,0	6,38	1,9	2,3	1,5	0,25	0,0	0,0	0,0	0,00	-	Não	✘
TA2	27,9	35,6	23,5	3,10	2,2	4,9	0,0	2,31	1,3	3,4	0,5	0,71	33,6	40,5	27,5	3,97	0,0	0,0	0,0	0,00	1,9	2,2	1,3	0,24	-	-	-	-	-	Sim	✘
TA3	31,2	35,2	24,5	3,26	2,1	9,1	0,0	2,77	1,2	1,6	0,7	0,28	35,7	50,3	29,5	5,57	1,6	9,6	0,0	3,18	2,1	6,2	1,1	1,32	-	-	-	-	-	Sim	✘
TA4	28,2	31,9	22,1	3,16	0,0	0,0	0,0	0,00	1,3	1,6	0,9	0,23	35,1	41,0	27,6	3,83	0,0	0,0	0,0	0,00	1,7	2,3	1,4	0,28	-	-	-	-	-	Sim	✘
TA5	34,5	38,9	31,1	2,13	3,6	35,8	0,0	10,35	1,4	2,0	0,4	0,44	43,4	48,6	35,6	3,66	0,5	6,0	0,0	1,73	1,7	2,4	1,1	0,35	-	-	-	-	-	Sim	✘
TA6	27,3	30,4	23,6	2,29	3,6	42,8	0,0	12,35	2,2	6,4	1,1	1,60	37,5	43,8	32,7	3,14	0,0	0,0	0,0	0,00	2,1	3,4	1,6	0,45	0,0	0,0	0,0	0,00	-	Não	✘
TA7	32,3	37,1	27,1	2,80	0,6	4,6	0,0	1,46	1,5	1,7	1,1	0,17	37,0	41,1	32,1	2,27	0,0	0,0	0,0	0,00	1,9	3,1	1,4	0,45	-	-	-	-	-	Não	✘
TA8	30,8	35,3	24,6	3,07	0,8	2,6	0,0	1,19	1,4	1,9	1,0	0,25	33,8	40,5	29,3	3,06	0,5	5,9	0,0	1,71	1,4	2,0	1,1	0,29	-	-	-	-	-	Sim	✘
TA9	28,7	33,0	22,3	3,06	0,2	2,9	0,0	0,83	1,3	2,2	0,5	0,38	30,9	36,9	26,2	3,28	1,0	7,0	0,0	2,41	2,1	2,8	1,8	0,33	-	-	-	-	-	Sim	✘

Tabela C.7 (Continuação)

Ensaio	48 horas												1 semana												Capilaridade (%)	Sensorial # em relação à Referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?	
	Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)				FE Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)								
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média					
TD3	51,4	55,8	44,4	3,22	1,0	3,4	0,0	1,11	0,6	1,3	0,2	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✘	
TD5	46,1	52,8	39,8	3,44	2,4	4,3	0,0	1,51	0,6	0,8	0,0	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✘	
TD6	39,1	42,4	31,5	2,71	2,9	4,8	0,0	1,11	0,8	1,4	0,2	0,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✘	
TD7	41,7	48,7	37,6	3,41	2,5	5,7	0,0	1,53	1,1	3,0	0,3	0,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✘	
TD8	33,7	38,1	28,9	2,64	3,4	5,0	1,8	0,99	0,8	1,5	0,3	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Não	✘	
TD8.1	27,7	30,0	24,9	1,44	3,0	4,8	0,0	1,11	0,7	0,9	0,3	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✘	
TD8.2	32,2	37,2	22,2	4,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✘	
TD8.3	24,3	26,8	21,5	1,38	2,5	4,4	0,0	1,25	1,1	1,3	0,7	0,20	36,1	51,1	28,8	6,41	0,0	0,0	0,0	0,00	1,3	2,0	0,9	0,30	-	-	-	Não	✘
TD8.4	20,8	23,0	19,2	1,02	1,3	3,0	0,0	1,29	1,2	1,4	0,9	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Não	✔	
TD9	44,2	50,7	38,7	2,89	0,8	10,1	0,0	2,92	1,7	2,8	1,0	0,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Não	✘	

Tabela C.7 (Continuação)

Ensaio	48 horas											1 semana											Capilaridade (%)	Sensorial # em relação à Referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?		
	Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)			FE Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)								
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média				
TD9.1	38,9	48,4	34,0	3,98	0,0	0,0	0,0	0,00	1,1	1,7	0,5	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Não	✘
TD9.2	47,0	53,1	42,8	3,11	0,0	0,0	0,0	0,00	0,9	1,2	0,6	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✘
TE1	41,7	47,4	37,0	3,36	2,4	17,5	0,0	5,76	1,3	2,3	0,8	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✘
TE2	37,2	43,2	29,4	4,26	0,0	0,0	0,0	0,00	1,0	1,4	0,5	0,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	✘

Tabela C.8. Detalhes dos tratamentos de rolhas Neutrocork® realizados à escala semi-industrial

Ensaio	UI	Calibre	Lavação	Nº de rolhas	1º Produto				2º Produto				3º Produto				
					Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	Quantidade (mL/ML)	Temperatura (°C)	Tempo de rotação (min)	Tempo de rotação (min)	
R1	AD	44x24	L1	5000	F1	12	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R2	AD	44x24	L1	5000	F1	12	Ambiente	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD8.41	AD	44x24	L1	5000	D8	53,3	50	30	G1	20	Ambiente	20	-	-	-	-	-
TD8.42	AD	44x24	L1	5000	D8	53,3	50	30	G1	20	Ambiente	20	-	-	-	-	-

Tabela C.9. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições ambiente, de tratamentos de rolhas naturais realizados à escala semi-industrial

Ensaio	48 horas												1 semana												Capilaridade (%)	Sensorial ≠ em relação à Referência?	Visual Problema?	Testado na próxima fase?							
	Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)				FE Forças de extração (daN)				Progressão em garrafa (%)				Absorção (%)														
	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Média											
R1	21,8	24,4	18,0	1,69	0,0	0,0	0,0	0,00	0,8	1,8	0,2	0,40	20,2	23,2	18,0	1,34	0,0	0,0	0,0	0,00	1,1	2,3	0,7	0,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
R2	24,0	33,8	18,9	4,27	0,0	0,0	0,0	0,00	0,6	1,0	0,2	0,23	27,7	34,2	21,7	3,84	0,0	0,0	0,0	0,00	1,1	1,4	0,7	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
TD8.41	19,6	21,2	17,4	1,24	0,2	2,2	0,0	0,64	1,0	1,5	0,4	0,30	26,0	33,5	19,9	4,07	0,0	0,0	0,0	0,00	1,2	2,0	0,9	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD8.42	19,7	21,6	18,2	1,05	0,0	0,0	0,0	0,00	0,7	1,5	0,2	0,24	21,9	23,9	18,9	1,55	3,1	10,8	0,0	2,91	1,2	2,7	0,6	0,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela C.10. Resultados dos ensaios de engarrafamento em condições forçadas, de tratamentos de rolhas Neutrocork® realizados à escala semi-industrial

Ensaio	Frio				Estufa				Congelador				Termolização											
	Forças de extração (daN)			Desvio Padrão	Absorção (%)			Desvio Padrão	Forças de extração (daN)			Desvio Padrão	Absorção (%)			Desvio Padrão								
Média	Máximo	Mínimo	Média		Máximo	Mínimo	Média		Máximo	Mínimo	Média		Máximo	Mínimo	Média		Máximo	Mínimo						
R2	26,6	33,9	22,2	3,38	0,8	1,3	0,4	0,26	20,3	25,7	18,5	2,20	2,3	4,5	1,4	0,95	23,9	30,3	19,5	3,37	23,0	26,2	19,8	2,00
TD8.42	23,1	25,3	20,3	1,51	0,5	0,9	0,2	0,24	18,1	20,6	16,1	1,42	2,2	3,7	1,6	0,62	21,9	25,8	19,9	1,78	21,9	24,0	20,0	1,38

Frio – Armazenamento a 4,4 °C

Estufa – Armazenamento a 37 °C

Congelador - Armazenamento a -18,8 °C

Termolização – Engarrafamento com o sistema garrafa/vinho a 60 °C e armazenamento à temperatura ambiente

Tabela C.11. Resultados do ensaio de vedação em tubo do teste TD8.42, realizado à escala semi-industrial em rolhas Neutrocork®

Pressão (bar)	0	0,5	1	1,5	2
Migração (mm)	0	0	0	0	11,7
	0	0	0	0	10,2
	0	0	0	0	4,9
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	9,5
	0	0	0	0	3,8
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	9,1
	0	0	0	0	3,3
	0	0	0	0	6,4
Média	0	0	0	0	5,9
Desvio padrão	0	0	0	0	4,18

Anexo D – Dados de temperatura e humidade obtidos pela sonda

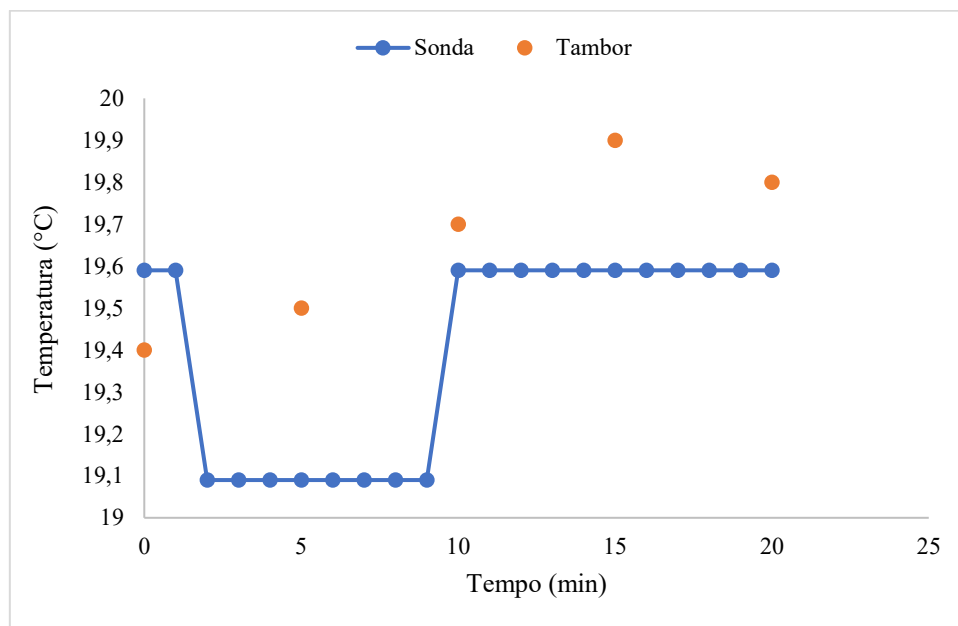


Figura D.1. Medição da temperatura, pelo tambor e pela sonda, do tambor ao longo do teste TA41.1 (rolhas naturais, à escala piloto)

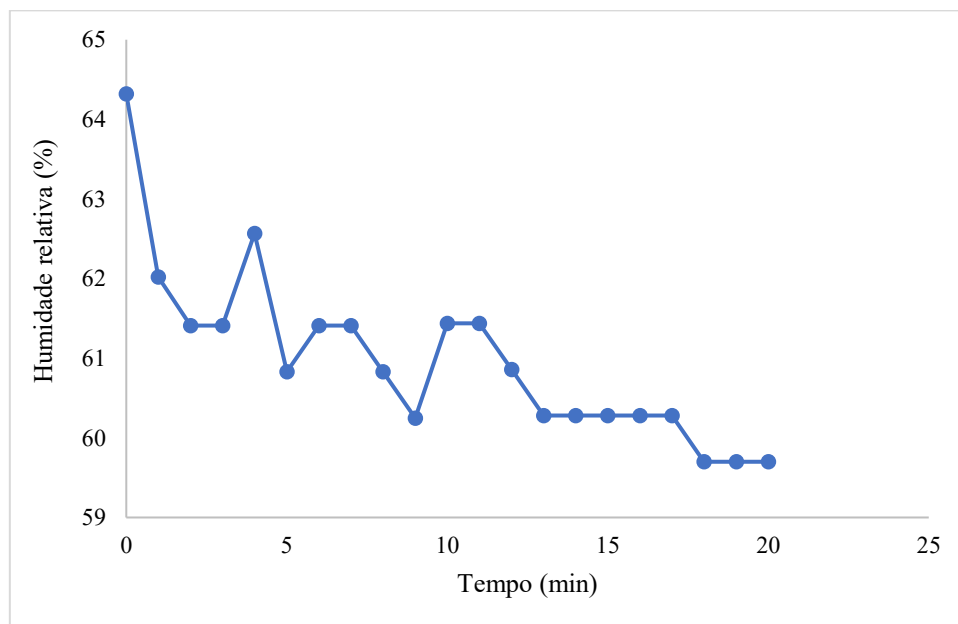


Figura D.2. Variação da humidade relativa no tambor ao longo do teste TA1.1 (rolhas naturais, à escala piloto)

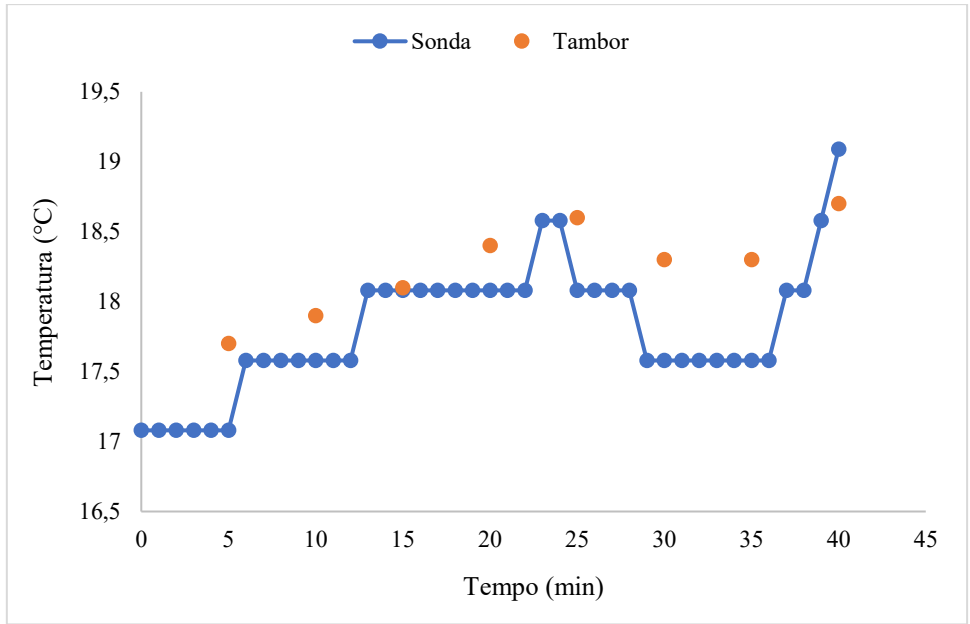


Figura D.3. Medição da temperatura, pelo tambor e pela sonda, do tambor ao longo do teste TA41.2 (rolhas naturais, à escala piloto)

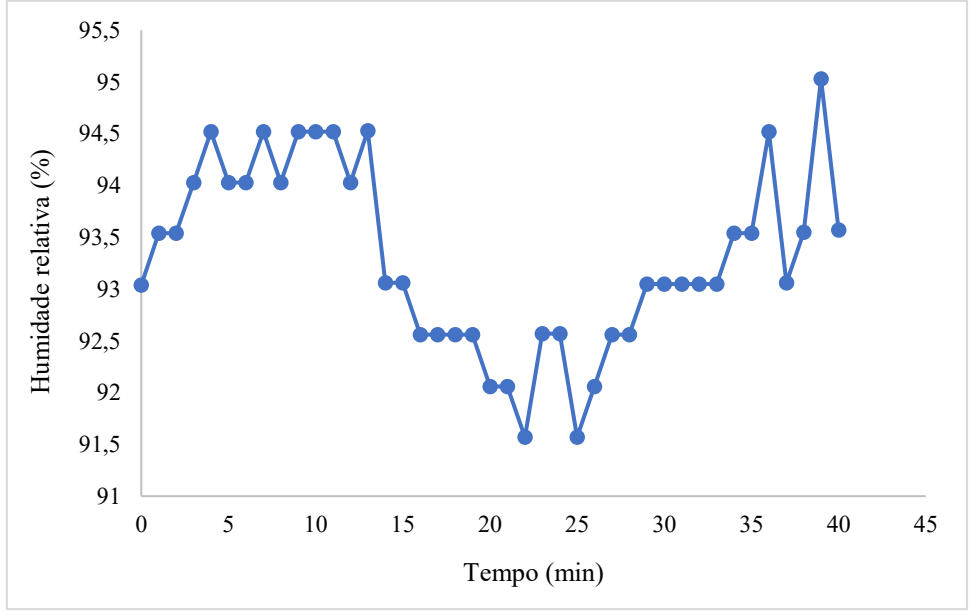


Figura D.4. Variação da humidade relativa no tambor ao longo do teste TA41.2 (rolhas naturais, à escala piloto)

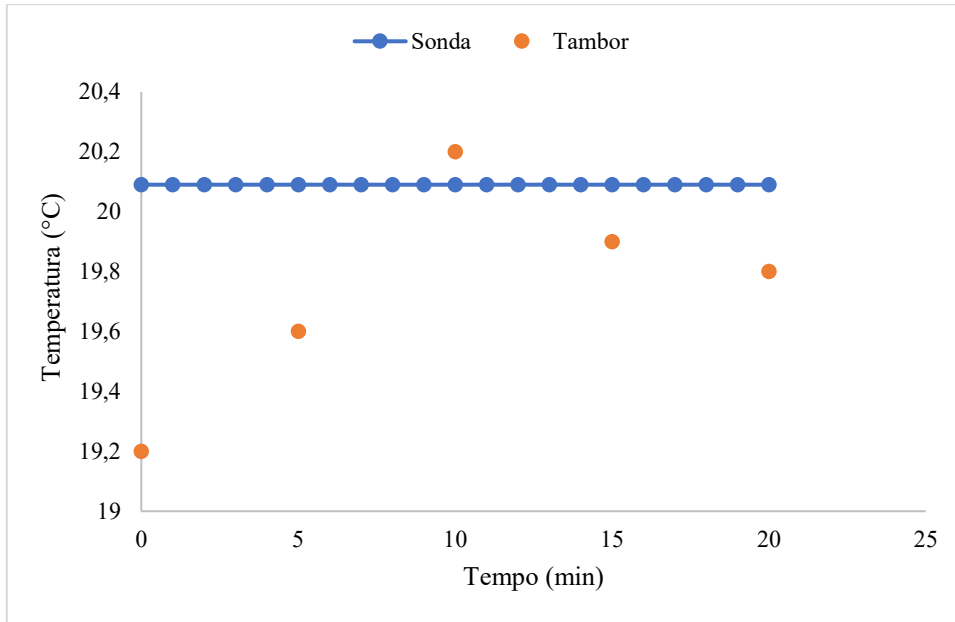


Figura D.5. Medição da temperatura, pelo tambor e pela sonda, do tambor ao longo do teste TA42.1 (rolhas naturais, à escala piloto)

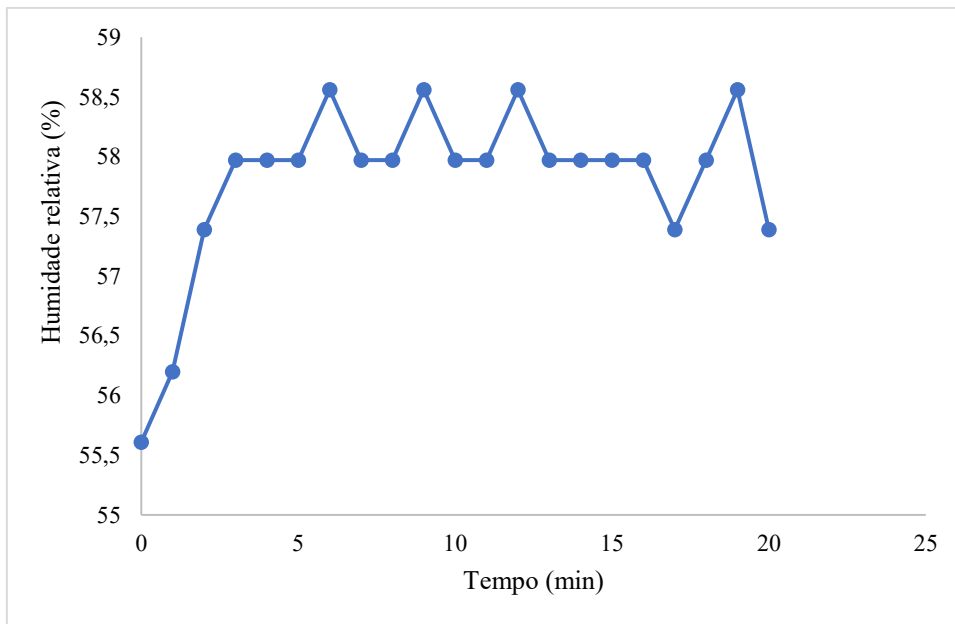


Figura D.6. Variação da humidade relativa no tambor ao longo do teste TA42.1 (rolhas naturais, à escala piloto)

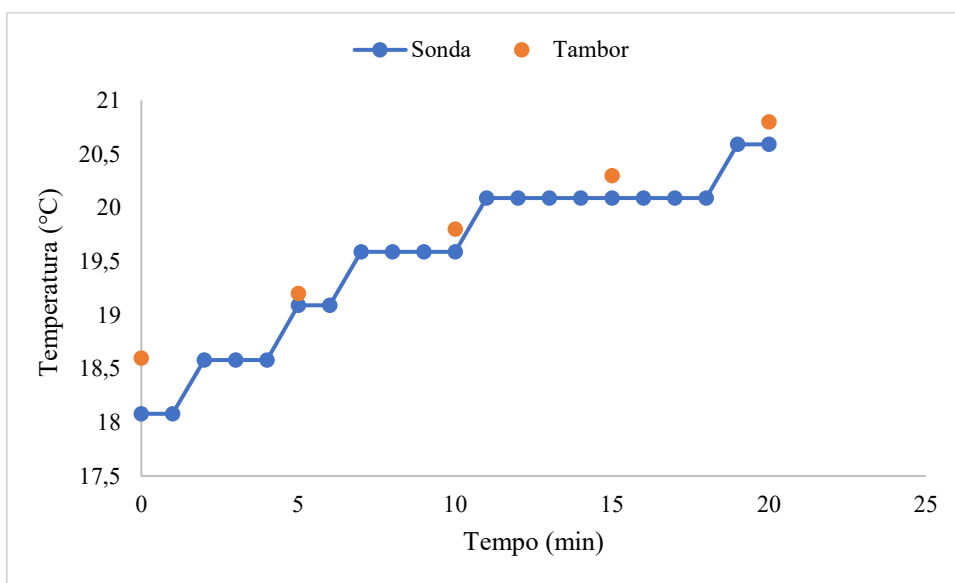


Figura D.7. Medição da temperatura, pelo tambor e pela sonda, do tambor ao longo do teste TA42.2 (rolhas naturais, à escala piloto)

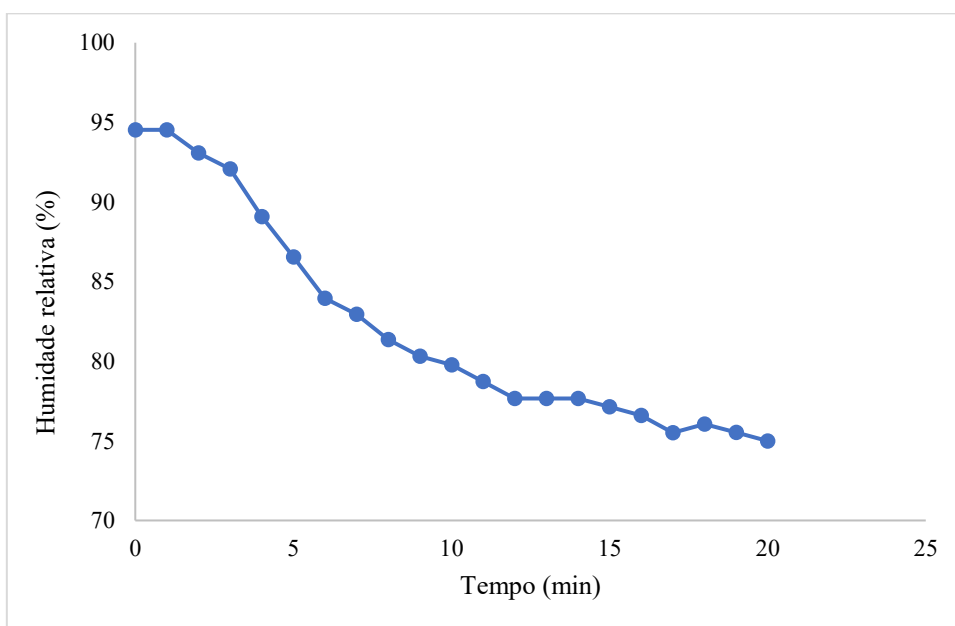


Figura D.8. Variação da humidade relativa no tambor ao longo do teste TA42.2 (rolhas naturais, à escala piloto)

Anexo E – Área superficial de rolhas de diferentes calibres

A área superficial das rolhas naturais e microaglomeradas chanfradas foi aproximada à área superficial de um cilindro.

Área superficial de rolhas de calibre 44x24 (mm)

$$\text{Área superficial da rolha} = 2 \times \text{Área Círculo} + \text{Área superfície lateral} \leftrightarrow$$

$$\text{Área superficial da rolha} = 2 \times \pi \times \text{Raio}^2 + 2 \times \pi \times \text{Raio} \times \text{Comprimento} \leftrightarrow$$

$$\text{Área total} = 2 \times \pi \times 12^2 + 2 \times \pi \times 12 \times 44 = 4222,3 \text{ mm}^2$$

Área superficial de rolhas de calibre 45x24 (mm)

$$\text{Área superficial da rolha} = 2 \times \text{Área Círculo} + \text{Área superfície lateral} \leftrightarrow$$

$$\text{Área superficial da rolha} = 2 \times \pi \times \text{Raio}^2 + 2 \times \pi \times \text{Raio} \times \text{Comprimento} \leftrightarrow$$

$$\text{Área total} = 2 \times \pi \times 12^2 + 2 \times \pi \times 12 \times 45 = 4297,7 \text{ mm}^2$$

Área superficial de rolhas de calibre 49x24 (mm)

$$\text{Área superficial da rolha} = 2 \times \text{Área Círculo} + \text{Área superfície lateral} \leftrightarrow$$

$$\text{Área superficial da rolha} = 2 \times \pi \times \text{Raio}^2 + 2 \times \pi \times \text{Raio} \times \text{Comprimento} \leftrightarrow$$

$$\text{Área total} = 2 \times \pi \times 12^2 + 2 \times \pi \times 12 \times 49 = 4599,3 \text{ mm}^2$$

As razões das áreas foram utilizadas para calcular as quantidades aproximadas de formulações definidas para um determinado calibre.

$$\text{Razão da área superficial entre rolhas de calibre 44x24 e 49x24} = \frac{4222,3}{4599,3} = 0,918$$

$$\text{Razão da área superficial entre rolhas de calibre 45x24 e 49x24} = \frac{4297,7}{4599,3} = 0,934$$