



## Otimização do processo de lavação de rolhas naturais

**RICARDO MIGUEL NUNES FARIA**

Julho de 2018

# Otimização do processo de lavação de rolhas naturais

Ricardo Miguel Nunes Faria

Julho de 2018

**Orientação:** Eng<sup>a</sup> Isabel Brás Pereira / Eng<sup>a</sup> Fátima Oliveira



## Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar, a oportunidade que a Amorim & Irmãos S.A. me deu, em poder estagiar numa das empresas mais conceituadas a nível nacional, e na qual obtive um desenvolvimento pessoal e profissional.

A minha palavra de agradecimento à Eng.<sup>a</sup> Fátima Oliveira, com quem pude crescer e aperfeiçoar as minhas competências. Penso que para além de orientadora, foi uma mentora, com quem pude tirar dúvidas e melhorar a minha performance como profissional.

Agradeço ao Eng.<sup>o</sup> Paulo Gil, por todos os conhecimentos transmitidos, e por toda ajuda na minha integração na empresa.

Um especial agradecimento ao departamento de Engenharia do Produto, nomeadamente ao Luís Cabrita, à Isabel Roseira e ao João Vasco Almeida por toda a boa disposição diária, e por todo o companheirismo.

Aos colaboradores da Amorim & Irmãos pelo contributo na realização do projeto, em especial ao setor lavagem, pois ajuda deles foi uma grande mais valia.

Agradeço também à minha orientadora do Instituto Superior de Engenharia do Porto, Eng.<sup>a</sup> Isabel Brás, pela disponibilidade e dedicação na orientação do meu trabalho ao longo destes 9 meses.

Por fim, um enorme obrigado aos meus pais e amigos pelo forte alento durante todo o projeto, foram sem dúvidas uma fonte de ânimo.



## Resumo

O presente trabalho desenvolvido na empresa Amorim & Irmãos, S.A. teve como objetivo otimizar a lavação de rolhas naturais, com o propósito de reduzir o consumo de produtos químicos e água, melhorar o desempenho do produto final e gerar conhecimento sobre a interação entre o processo de lavação e o produto rolha. A lavação destina-se a assegurar a limpeza, desinfecção e branqueamento das rolhas de cortiça, contribuindo para uma melhoria do seu aspeto visual e ausência de microrganismos. Para tal foi preponderante compreender o processo de lavação atual, conjugando essa aprendizagem com alguma pesquisa bibliográfica sobre o branqueamento de pasta de papel.

Começou-se por obter experiência visual das rolhas obtidas nas distintas lavações efetuadas, acompanhada de uma apreciação criteriosa das mesmas. Durante esta fase, foi realizado um levantamento de pontos críticos que permitiram definir qual a estratégia de forma a dar seguimento ao trabalho. As ferramentas da qualidade, nomeadamente o diagrama de Ishikawa e FMEA (Análise de Modos de Falhas e Efeitos), permitiram de forma estruturada concluir quais os fatores predominantes e críticos a analisar: a temperatura, a diluição dos produtos químicos, limpeza e manutenção dos injetores, a falta de uniformidade de lavações entre máquinas e alocação da lavação à máquina mais eficiente. Decorrente deste estudo foram inicialmente realizados ensaios à escala piloto, numa máquina de capacidade máxima de 3.000 rolhas, de calibre 45x24 mm, com o intuito de adquirir conhecimento prático sobre o processo de lavação. Nestes ensaios, analisaram-se os efeitos da variação da temperatura, do tempo de reação e de quantidades de produtos químicos. Posteriormente, realizaram-se ensaios à escala industrial, em máquinas de capacidade máxima 100.000 e 20.000 rolhas, ambas para calibre de rolhas 45x24 mm. Após cada ensaio, piloto ou industrial, uma amostra de rolhas era analisada em termos de aspeto visual, testes físico-químicos e físicos. Os resultados foram sempre analisados de forma a perceber de que forma se deveriam alterar as variáveis críticas com mais impacto, nos ensaios seguintes, para conseguir a redução da quantidade de produtos químicos usada no processo.

Os resultados obtidos nos ensaios à escala piloto provaram que o ajuste feito às condições operatórias permitiram reduzir as quantidades dos produtos químicos e água no processo de lavação sem afetar o aspeto visual, nem as propriedades da rolha. Este conhecimento e resultados obtidos à escala piloto foi transposto para a escala industrial, sustentados nos métodos de controlo de qualidade, tendo-se obtido reduções significativas no consumo de produtos químicos na lavação “branca”.

**Palavras-chave:** Cortiça, Rolhas Naturais, Lavação, Branqueamento, Brancura ISO.



## Abstract

The aim of this work was to optimize the washing of natural cork stoppers with the purpose of reducing the consumption of chemicals and water, improving the performance of the final product, and generating knowledge about the interaction between the process and the cork stopper. The washing is intended to ensure the cleaning, disinfection and bleaching of cork stoppers, contributing to an improvement of their visual appearance and absence of micro-organisms. For this it was preponderant to understand the current washing process, combining this learning with some bibliographical research on the bleaching of pulp.

It was begun to obtain visual experience of the corks obtained in the different washes made, accompanied by a careful evaluation of them. During this phase, a critical points survey was carried out, which allowed us to define the strategy in order to follow up the work. The quality tools, namely the Ishikawa diagram and FMEA (Failure Modes and Effects Analysis), have allowed a structured way to conclude the predominant and critical factors to be analyzed: temperature, chemical dilution, cleaning and maintenance of injectors, the lack of uniformity of washes between machines and allocation of the most efficient machine wash. As a result of this study, pilot scale tests were initially carried out on a machine with a maximum capacity of 3.000 corks, with a caliber of 45x24 mm, in order to acquire practical knowledge about the washing process. In these tests, the effects of temperature variation, reaction time and chemical quantities were analyzed. Subsequently, industrial scale tests were carried out on machines with a maximum capacity of 100.000 and 20.000 stoppers, both for cork stoppers 45x24 mm. After each pilot or industrial test, a sample of corks was analyzed in terms of visual appearance, physical-chemical and physical tests. The results were always analyzed in order to understand how the critical variables with the most impact in the following tests should be changed to achieve the reduction of the amount of chemicals used in the process.

The results obtained in the pilot scale trials proved that the adjustment made to the operating conditions allowed reducing the amounts of the chemicals and water in the washing process without affecting the visual appearance nor the properties of the stopper. This knowledge and results obtained at the pilot scale were transposed to the industrial scale, based on quality control methods, with significant reductions in the consumption of chemicals in whitewashing.

**Keywords:** Cork, Natural Stoppers, Washing, Bleaching, ISO Brightness.



# Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	v
Abstract .....	vii
Índice .....	ix
Lista de Figuras .....	xi
Lista de Tabelas .....	xiii
Lista de Abreviaturas .....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do Trabalho .....	1
1.2. Empresa: Amorim & Irmãos, S.A. ....	1
1.3. Organização do Relatório .....	2
2. Cortiça .....	3
2.1. Aspetos Gerais .....	3
2.2. Composição Química da Cortiça .....	5
2.3. Propriedades Físicas e Mecânicas da Cortiça .....	6
2.4. Tipos de Rolhas de Cortiça.....	6
2.5. Controlo de Qualidade das Rolhas .....	8
2.6. Processo de Produção de Rolhas Naturais.....	9
2.7. Processo de Lavação de Rolhas Naturais .....	12
2.8. Etapa de Branqueamento .....	13
3. Ferramentas de Gestão de Qualidade .....	19
3.1. Diagrama de Ishikawa .....	19
3.2. Análise de Modos de Falha e Efeitos (FMEA).....	20
3.3. Análise Crítica do Processo de Lavação.....	21
4. Métodos de Controlo de Qualidade.....	25
4.1. Ensaio Físicos .....	25
4.2. Ensaio Físico-Químicos .....	27

4.3. Ensaio Visual	29
5. Ensaio de Lavação	33
5.1. Ensaio à Escala Piloto	35
5.1.1. Descrição do Equipamento	35
5.1.2. Descrição das Condições dos Ensaio Piloto	36
5.1.3. Resultados dos Ensaio na Máquina Piloto e Discussão	38
5.2. Ensaio à Escala Industrial	47
5.2.1. Descrição dos Equipamentos	47
5.2.2. Descrição das Condições dos Ensaio Industrial	49
5.2.3. Resultados dos Ensaio na Máquina 100 ML e Discussão	53
5.2.4. Resultados dos Ensaio na Máquina 20 ML e Discussão	65
5.2.5. Síntese da Redução de Consumos	73
6. Conclusão	75
Bibliografia	77
Anexos	79
Anexo A – Fluxograma da lavação	79
Anexo B – Tabelas para cálculo dos NPR's	81
Anexo C – Brancura ISO dos ensaio piloto e industriais	83

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Diagrama estrutural da empresa Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A. [3].	2
<b>Figura 2.1</b> – Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A – Entrecasco após o descortiçamento; B – Após 30 dias; C – No fim do Outono; D – Após 9 anos[7].	4
<b>Figura 2.2</b> – Imagem SEM de cortiça natural (A) e representação esquemática da disposição celular na secção de crescimento da cortiça (B) [7].	4
<b>Figura 2.3</b> – Constituição química da cortiça [12].	5
<b>Figura 2.4</b> – Portfólio de rolhas produzidas na empresa Amorim & Irmãos S.A. [16].	7
<b>Figura 2.5</b> – Processo produtivo de rolhas naturais.	9
<b>Figura 2.6</b> – Cor obtida pelas diferentes lavações da Amorim & Irmãos S.A.	12
<b>Figura 2.7</b> – Processo produtivo de rolhas naturais – zona da lavação.	13
<b>Figura 2.8</b> – Ataque nucleofílico do anião hidroperóxido a um grupo cromóforo da lenhina [24].	15
<b>Figura 2.9</b> – Reação do anião hidroperóxido com os grupos quinona [24].	16
<b>Figura 3.1</b> – Esquema exemplificativo do diagrama de Ishikawa usando os 6M's [26].	20
<b>Figura 3.2</b> – Diagrama Ishikawa do processo de lavação, relativo ao consumo elevado de produtos químicos.	22
<b>Figura 4.1</b> – Equipamento utilizado para a medição do teor de humidade (Aqua-boy®).	26
<b>Figura 4.2</b> – Exemplo das rolhas em contacto com vinho tinto.	26
<b>Figura 4.3</b> – Equipamento utilizado para a medição do teor residual de peróxidos.	27
<b>Figura 4.4</b> – Exemplo das placas de Petri com membrana e pó.	28
<b>Figura 4.5</b> – Espectrofotómetro UV-Visível.	29
<b>Figura 4.6</b> – Equipamento utilizado para a medição da brancura ISO.	30
<b>Figura 5.1</b> - Diagrama do processo de lavação.	34
<b>Figura 5.2</b> – Máquina piloto de lavação da Amorim & Irmãos S.A.	35
<b>Figura 5.3</b> – Evolução da temperatura para a lavação “branca” <i>standard</i> na máquina piloto.	38
<b>Figura 5.4</b> – Evolução de temperatura do ensaio 8 na máquina piloto.	42
<b>Figura 5.5</b> – Brancura ISO das rolhas obtidas em cada um dos ensaios na máquina piloto.	43
<b>Figura 5.6</b> – Análise visual às rolhas dos ensaios na máquina piloto.	44
<b>Figura 5.7</b> – Resultados dos testes de progressão capilar para as rolhas tratadas na máquina piloto. A – Ensaio 8; B – <i>Standard</i> e C – Repetição 8.	45
<b>Figura 5.8</b> – Aspeto visual das macerações do ensaio 8 e do ensaio <i>standard</i> na máquina piloto.	46

<b>Figura 5.9</b> – Máquina industrial de lavagem (100ML) da Amorim & Irmãos. ....	47
<b>Figura 5.10</b> – Máquinas industriais de lavagem (20ML) da Amorim & Irmãos. ....	48
<b>Figura 5.11</b> – Evolução da temperatura para a lavagem “branca” <i>standard</i> na máquina 100ML. ....	53
<b>Figura 5.12</b> – Evolução da temperatura do ensaio 8 na máquina 100ML. ....	58
<b>Figura 5.13</b> – Brancura ISO obtida para os ensaios de classe 2º na máquina 100ML. ....	60
<b>Figura 5.14</b> – Brancura ISO obtida para os ensaios de classe superior na máquina 100ML. ....	60
<b>Figura 5.15</b> – Brancura ISO obtida para os ensaios de classe B na máquina 100ML. ....	61
<b>Figura 5.16</b> – Análise visual das rolhas resultantes dos ensaios industriais na máquina 100ML – Classe 2º. ....	61
<b>Figura 5.17</b> – Análise visual das rolhas resultantes dos ensaios industriais na máquina 100ML – Classe Superior. ....	62
<b>Figura 5.18</b> – Análise visual das rolhas resultantes dos ensaios industriais na máquina 100ML – Classe B. ....	62
<b>Figura 5.19</b> – Resultados dos testes de progressão capilar na máquina 100ML. A – Ensaio 8 (classe Superior); B – Repetição do ensaio 8 (classe Superior); C – Ensaio 8 (classe B) e D – Repetição do ensaio 8 (classe B). ....	63
<b>Figura 5.20</b> – Evolução da temperatura para a lavagem “branca” <i>standard</i> na máquina 20ML. ....	65
<b>Figura 5.21</b> – Evolução da temperatura do ensaio 7 na máquina 20ML. ....	69
<b>Figura 5.22</b> – Brancura ISO obtida para as rolhas de cada um dos ensaios na máquina 20ML. ....	70
<b>Figura 5.23</b> – Análise visual das rolhas obtidas nos ensaios industriais na máquina 20ML – Classe B. ....	71
<b>Figura 5.24</b> – Resultados dos testes de progressão capilar na máquina 20ML. A – Ensaio 7 (classe B); B – <i>Standard</i> . ....	71
<b>Figura A.1</b> – Fluxograma do processo lavagem na Amorim & Irmãos, S.A. ....	79

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> – Descrição e utilização de diversos tipos de rolhas.....	8
<b>Tabela 3.1</b> – Resultados obtidos pela análise FMEA. ....	23
<b>Tabela 4.1</b> – Matriz de pontuação para a classificação qualitativa. ....	31
<b>Tabela 4.2</b> – Matriz de pontuação para a classificação quantitativa. ....	32
<b>Tabela 5.1</b> – Programa da atual lavação “branca” na máquina piloto.....	36
<b>Tabela 5.2</b> – Identificação dos ensaios piloto e suas alterações. ....	37
<b>Tabela 5.3</b> – Excerto do programa do ensaio 2, realizado na máquina piloto.....	39
<b>Tabela 5.4</b> – Volume de reagentes utilizados nos ensaios 4 e 5 na máquina piloto. ....	40
<b>Tabela 5.5</b> – Condições do programa utilizado no ensaio 8 na máquina piloto. ....	41
<b>Tabela 5.6</b> – Valores obtidos do teor de peróxido residual e humidade relativa das rolhas, nos ensaios na máquina piloto. ....	42
<b>Tabela 5.7</b> – Resultados obtidos do teor de pó para o ensaio 8 na máquina piloto.....	45
<b>Tabela 5.8</b> – Resultados obtidos da absorvância do ensaio 8 na máquina piloto. ....	46
<b>Tabela 5.9</b> – Programa genérico de lavação.....	49
<b>Tabela 5.10</b> – Programa da atual lavação “branca” na máquina 100ML. ....	50
<b>Tabela 5.11</b> – Programa da atual lavação “branca” na máquina 20ML. ....	51
<b>Tabela 5.12</b> – Identificação das alterações dos ensaios industriais na máquina 100ML. ....	52
<b>Tabela 5.13</b> – Identificação das alterações dos ensaios industriais na máquina 20ML. ....	52
<b>Tabela 5.14</b> – Quantidade de reagente utilizado no ensaio 1 na máquina 100ML.....	54
<b>Tabela 5.15</b> – Programa genérico da lavação “branca” do ensaio 5 na máquina 100ML. ....	56
<b>Tabela 5.16</b> – Programa genérico da lavação “branca” do ensaio 8 na máquina 100ML. ....	57
<b>Tabela 5.17</b> – Valores obtidos do teor de peróxido residual e humidade relativa das rolhas, nos ensaios na máquina 100ML. ....	59
<b>Tabela 5.18</b> – Resultados obtidos do teor de pó nas rolhas do ensaio 8 e <i>standard</i> na máquina 100ML. ....	64
<b>Tabela 5.19</b> – Resultados obtidos da absorvância a 420 nm, para rolhas de diferentes classes, no ensaio 8 e <i>standard</i> na máquina 100ML.....	64
<b>Tabela 5.20</b> – Quantidade de reagentes utilizado no ensaio 1 na máquina 20ML.....	66
<b>Tabela 5.21</b> – Quantidade de reagentes utilizadas nos ensaios 3, 4, 5 e 6 na máquina 20ML. ....	67
<b>Tabela 5.22</b> – Programa utilizado no ensaio 7 na máquina 20ML. ....	68
<b>Tabela 5.23</b> – Valores obtidos do teor de peróxidos residual e humidade relativa das rolhas obtidas nos ensaios da máquina 20ML. ....	69
<b>Tabela 5.24</b> – Resultados obtidos para o teor de pó das rolhas dos ensaios 7 e <i>standard</i> na máquina 20ML. ....	72

<b>Tabela 5.25</b> – Resultados obtidos de absorvância (420 nm) para o ensaio 7 e <i>standard</i> na máquina 20ML. ....	72
<b>Tabela 5.26</b> – Reduções obtidas na implementação dos ensaios ótimos efetuados. ....	73
<b>Tabela 5.27</b> – Preços da lavação “branca” antes e após a otimização (€/ML).....	74
<b>Tabela B.1</b> – Índice de gravidade de efeitos.....	81
<b>Tabela B.2</b> – Índice de ocorrência de efeitos.....	81
<b>Tabela B.3</b> – Índice de detecção de efeitos. ....	81
<b>Tabela C.1</b> – Valores médios de brancura ISO dos ensaios piloto.....	83
<b>Tabela C.2</b> – Valores médios de brancura ISO para classe 2 <sup>o</sup> da máquina 100ML.....	83
<b>Tabela C.3</b> – Valores médios de brancura ISO para classe superior da máquina 100ML....	84
<b>Tabela C.4</b> – Valores médios de brancura ISO para classe B da máquina 100ML.....	84
<b>Tabela C.5</b> – Valores médios de brancura ISO para classe B da máquina 20ML.....	84

## Lista de Abreviaturas

**APCOR** – Associação Portuguesa de Cortiça

**CIPR** – Código Internacional de Práticas Rolheiras

**FMEA** – Análise de Modos de Falha e Efeitos

**Hr** – Humidade relativa

**ISO** – International *Standards* Organization

**ML** – Mil

**NP** – Norma Portuguesa

**NPR** – Número de Prioridade e Risco

**PIE** – Plano de Inspeção e Ensaio

**ROSA** – *Rate of Optimal Steam Application*

**SEM** – Microscopia Eletrónica de Varrimento

**S.G.P.S, S.A** – Sociedade Gestora de Participações Sociais, Sociedade Anónima



# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento do Trabalho

O presente projeto consistiu num estágio de 9 meses para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, e foi realizado em âmbito empresarial na Amorim & Irmãos, S.A., no Departamento de Engenharia de Produto. Este projeto teve como objetivo a otimização do processo de lavação de rolhas naturais, com vista a testar novas formulações do conjunto dos reagentes químicos usados, assim como determinar as condições ótimas de operação a fim de se obter um processo controlado e uniforme e um produto final conforme com os requisitos propostos, com um menor consumo de produtos químicos e de água.

Após a integração no departamento, foi aprofundado numa primeira fase o conhecimento em relação ao processo de fabrico de rolhas de cortiça, tanto de rolhas naturais como rolhas técnicas. Posteriormente, estudou-se o processo de lavação e os pontos críticos inerentes ao processo. Posto isto, foi estabelecida a estratégia a ser implementada no decorrer do projeto, com o objetivo principal de redução de consumo de produtos químicos no processo de lavação de rolhas naturais.

Ademais, durante o estágio, foram ainda acompanhados e concretizados outros projetos, no âmbito do desenvolvimento de novas competências.

## 1.2. Empresa: Amorim & Irmãos, S.A.

A corticeira Amorim é uma das maiores, mais empreendedoras e dinâmicas multinacionais de origem portuguesa. Teve origem no negócio da cortiça, em 1870, sendo hoje líder destacado do setor a nível mundial. Guiado por uma visão de crescimento sustentado, a corticeira Amorim tem apostado na diversificação da sua atuação, através do investimento em setores e áreas geográficas com elevado potencial de rentabilidade [1].

A Amorim & Irmãos, S.A., empresa sediada em Santa Maria de Lamas, concelho de Santa Maria da Feira, foi formalmente fundada em 1922, sendo notório o seu crescimento a nível estrutural, produtivo e inovador, integrando o universo Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A., a maior empresa transformadora de produtos de cortiça do mundo e uma das mais internacionais de todas as empresas portuguesas, gerando um volume de negócios superior a 641 milhões de euros em mais de 100 países de todos os continentes.

A Corticeira Amorim encontra-se organizada em cinco Unidades de Negócios: Matérias-Primas, Rolhas, Revestimentos, Aglomerados Compósitos e Isolamentos, e ainda uma unidade de Investigação e Desenvolvimento, como se observa na figura 1.1.

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

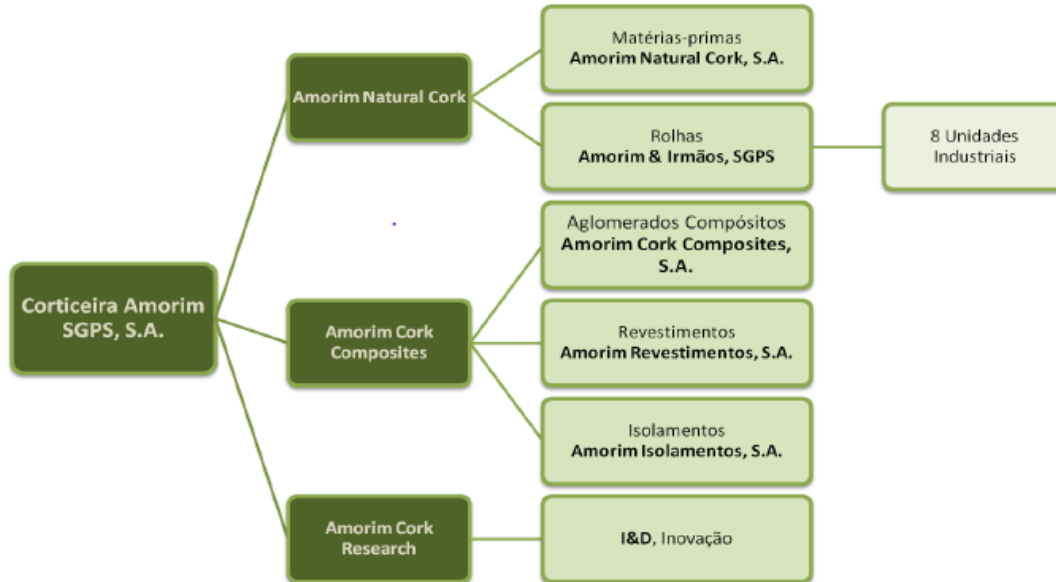


Figura 1.1 – Diagrama estrutural da empresa Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A. [3].

### 1.3. Organização do Relatório

O presente relatório está dividido em seis capítulos, onde estão documentados os temas abordados. No primeiro capítulo é apresentado o enquadramento do trabalho e uma introdução à empresa onde se desenvolveu o projeto.

No capítulo 2 é feita uma visão macro da cortiça, nomeadamente a sua composição química e propriedades físicas e mecânicas. Também é abordado o processo de produção de rolhas de cortiça e a descrição do processo de branqueamento, da lavagem, de forma pormenorizada.

No capítulo 3, é feita uma contextualização teórica das ferramentas de gestão da qualidade, conceitos essenciais para o desenvolvimento do projeto.

De seguida, no capítulo 4, são abordados os métodos de controlo de qualidade das rolhas naturais, nomeadamente métodos físicos, físico-químicos e visuais, associados ao processo de lavagem.

No quinto capítulo é feita a descrição do processo e ensaios, à escala piloto e industrial, que foram realizados ao longo do projeto. Neste capítulo também se incluem os resultados obtidos, e uma análise crítica dos mesmos.

Por fim, no capítulo 6, apresentam-se as conclusões finais e as perspetivas de trabalhos futuros.

## 2. Cortiça

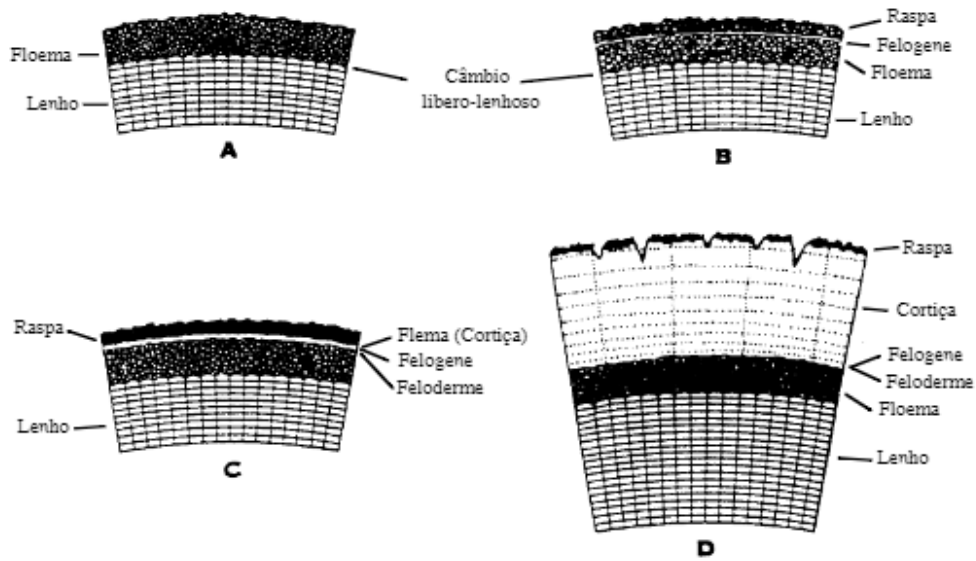
### 2.1. Aspetos Gerais

A cortiça é uma matéria-prima natural, renovável e sustentável, extraída da casca do sobreiro – *Quercus suber* L. – uma árvore singular que existe há mais de 60 milhões de anos. Devido a fatores climáticos, o sobreiro abunda essencialmente nos países da Bacia mediterrânica, encontrando-se no Norte de África, no sul de França, Itália, Espanha e, sobretudo em Portugal [4, 5].

O sobreiro é uma das árvores florestais mais abundantes em Portugal, ocupando cerca de 664 mil hectares, correspondendo a cerca de 21% da área florestal do país, o que a torna a espécie florestal que ocupa maior área logo a seguir ao pinheiro bravo.

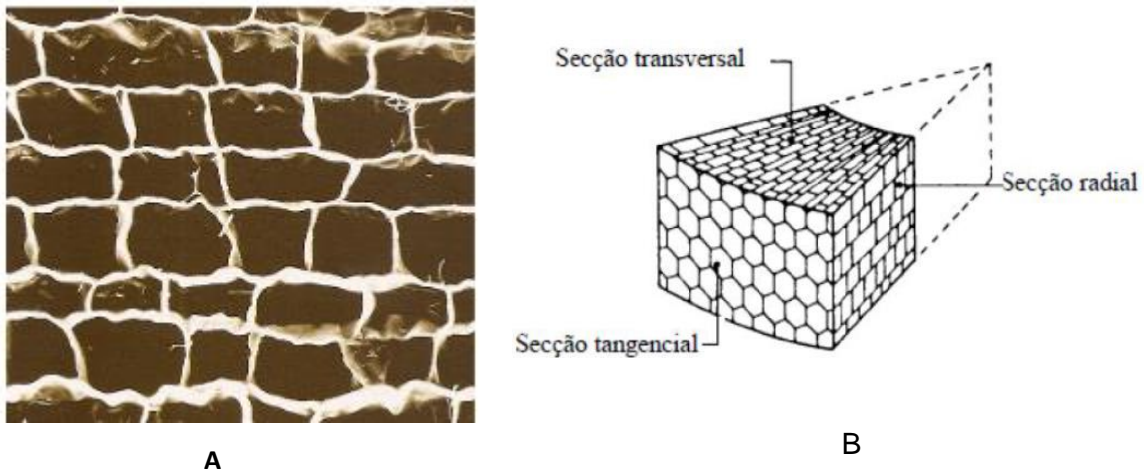
O sobreiro produz tecido suberoso até aos 150 a 200 anos, permitindo normalmente 15 a 18 descortiçamentos. O período médio que o sobreiro pode ter em exploração é de cerca de 85 anos. A desbóia (extração de cortiça virgem) por lei, só pode ser realizada quando o sobreiro possui um mínimo de 70 cm de perímetro do tronco a 1,30m do solo, sendo estas características obtidas ao fim de cerca de 25 anos depois da plantação. Esta cortiça tem uma superfície muito irregular e extrema dureza e conseqüentemente é utilizada para outras aplicações que não rolha, como são exemplos os pavimentos e isolamentos. A cortiça “secundeira” (cortiça proveniente da 2ª extração) obtém-se passados nove anos e possui ainda irregularidades. Por último, obtém-se a cortiça amadia, já com as propriedades ideais para a produção de rolhas de qualidade. A partir deste momento, durante cerca de século e meio, de nove em nove anos, o sobreiro oferece uma cortiça de excelência [4, 5].

É a única árvore que apresenta um desenvolvimento suberoso notável com capacidades regenerativas excelentes do seu tecido de proteção caracterizada por propriedades físico-mecânicas únicas. Biologicamente a cortiça é um tecido não diferenciado, com células de parede celular relativamente finas, que são geradas pelo felogénio – tecido meristemático com capacidade de divisão celular - muito ativo durante a estação de crescimento de abril a outubro, originando células de cortiça – felema – para o exterior e, em quantidades comparativamente menores, células de feloderme para o interior. Para além deste tecido meristemático, o sobreiro possui também o câmbio, mais interno, que gera para o interior as células da madeira e para o exterior células de floema; a região entre o câmbio e o felogénio é correntemente designado por entrecasco (figura 2.1). O felogénio é destruído aquando da extração da cortiça, tendo o sobreiro a capacidade de regenerá-lo no interior do entrecasco, recomeçando a sua atividade reprodutiva [6].



**Figura 2.1** – Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A – Entrecasco após o descortiçamento; B – Após 30 dias; C – No fim do Outono; D – Após 9 anos[7].

Robert Hooke foi o primeiro a examinar a cortiça através de um microscópio ótico, tendo sido pela primeira vez observada por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) em 1987 [8].



**Figura 2.2** – Imagem SEM de cortiça natural (A) e representação esquemática da disposição celular na secção de crescimento da cortiça (B) [7].

As células encontram-se dispostas em camadas sucessivas, existindo cerca de 40 milhões de células por  $\text{cm}^3$ . As células são prismas retangulares empilhadas base com base em colunas paralelas à direção radial da árvore (figura 2.2). Na secção tangencial, as células apresentam uma forma poligonal num arranjo tipo favo de mel. A dimensão das camadas varia consoante a atividade celular do felogénio. Assim, o felogénio tem atividade máxima na

Primavera, originando células mais numerosas, mais longas e de parede mais fina, conseqüentemente uma camada mais espessa e menos densa. No entanto, as células de Verão/Outono são mais curtas, menos numerosas e de parede mais grossa originando uma camada menos espessa e mais densa, devido à menor atividade do felogénio. As células em média têm entre 10 a 30 m de altura e as paredes celulares entre 1,5 a 3 m de espessura. É esta estrutura finamente compartimentada que, aliada à sua composição química, caracteriza e explica as excelentes qualidades físicas e mecânicas que fazem da cortiça um material único no fabrico de rolhas e materiais compósitos [6].

## 2.2. Composição Química da Cortiça

O fato de ser constituída por células ocas e de forma regular dá leveza e homogeneidade à cortiça. A constituição química da cortiça é bastante diferente dos outros tecidos vegetais, dando origem a propriedades específicas [9].

A constituição química das paredes celulares da cortiça pode ser dividida em dois tipos de componentes: os componentes estruturais e os componentes não estruturais [7]. Os componentes estruturais como a suberina, a lenhina e os polissacarídeos, são macromoléculas de natureza polimérica, insolúveis, que conferem às células a sua forma e grande parte das suas propriedades físicas e químicas [10]. Os componentes não estruturais classificam-se em extratáveis e componentes inorgânicos. Os extratáveis são compostos orgânicos de pequena massa molecular que se dividem nos ceroides e nos compostos fenólicos. São compostos solúveis e podem ser retirados das células por solubilização com solventes de polaridade adequada, sem alteração significativa das propriedades mecânicas da cortiça [11].

No gráfico da figura 2.3, observam-se os diferentes constituintes químicos e a sua proporção na cortiça.

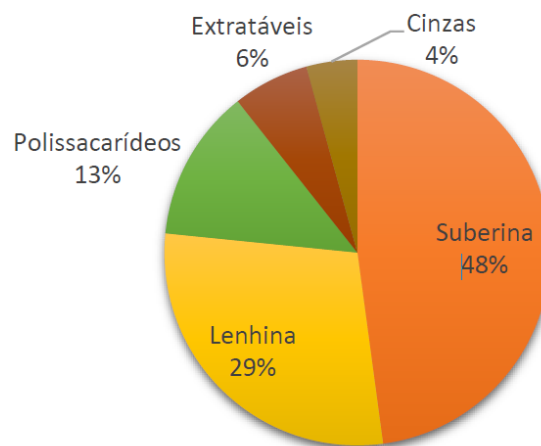


Figura 2.3 – Constituição química da cortiça [12].

### 2.3. Propriedades Físicas e Mecânicas da Cortiça

As propriedades físicas da cortiça advêm da sua estrutura celular única e da composição química das paredes e membranas celulares. Algumas das características da cortiça são um importante fator para a valorização deste material.

De entre muitas que poderiam ser enunciadas, destacam-se as propriedades:

- ✓ **Densidade:** depende do tipo de cortiça, do processo de cozedura, das dimensões das células, dos canais lenticulares e da densidade das pranchas. Os valores da massa volúmica da cortiça estão normalmente compreendidos entre 0,12 e 0,24 kg.dm<sup>-3</sup> [7, 10];
- ✓ **Porosidade:** muito variável porque depende da qualidade da cortiça, uma vez que estas podem apresentar mais ou menos canais lenticulares. A cortiça destinada ao fabrico de rolhas geralmente apresenta uma porosidade abaixo dos 10% [10];
- ✓ **Impermeabilidade:** a presença da suberina torna a cortiça um material pouco permeável a líquidos e gases [7];
- ✓ **Compressibilidade e elasticidade:** propriedades que juntamente com a impermeabilidade permitem a utilização da cortiça como vedante. O baixo teor de lenhina faz com que as membranas celulares da cortiça apresentem grande flexibilidade permitindo a compressão das rolhas [13]. Logo que a compressão deixa de ser feita a rolha tende a voltar à forma inicial, passando a exercer pressão contra o gargalo da garrafa conferindo assim uma boa vedação. Esta propriedade de recuperar o volume inicial é devida à elasticidade que a suberina confere [14].

### 2.4. Tipos de Rolhas de Cortiça

O interesse nas rolhas de cortiça aumenta ao se perceber que apresentam um elevado peso nas exportações no mercado global. Devido a este facto, as indústrias corticeiras assumem um elevado interesse pela melhoria e dinamização deste produto face aos pedidos dos consumidores/clientes. O número de rolhas de cortiça produzidas tem vindo a aumentar com os aperfeiçoamentos que as indústrias têm realizado, de forma a desenvolver a melhor rolha de cortiça para o tipo de bebida em que vai ser aplicada, quer seja vinhos tranquilos, espumosos ou bebidas espirituosas, visando as suas condições de estágio [15].

Na figura 2.4 estão representados alguns exemplos de rolhas de cortiça produzidas na corticeira Amorim.



Figura 2.4 – Portfólio de rolhas produzidas na empresa Amorim & Irmãos S.A. [16].

Existem três classes distintas de rolhas – naturais, aglomeradas e colmatadas – que podem ser utilizadas para vinhos tranquilos, vinhos efervescentes e bebidas espirituosas.

As rolhas com maior diâmetro são as mais apropriadas para vinhos espumantes e champanhe de modo a suportar as elevadas pressões que existem na garrafa. Tal como acontece com os vinhos, as garrafas de bebidas espirituosas apresentam uma rolha de cortiça como vedante. As rolhas utilizadas para este tipo de bebidas são rolhas naturais ou aglomeradas às quais é acoplada uma cápsula, podendo ser de madeira ou metal, entre outros materiais. As rolhas capsuladas têm a vantagem de poderem ser reutilizadas quando o consumo do produto não é feito de imediato.

Vinhos que exijam maior tempo de estágio na garrafa requerem um vedante que seja capaz de manter o produto em plenas condições. Para que tal aconteça, o uso de uma rolha natural é o mais indicado. A constituição celular da rolha natural garante o baixo teor de oxigénio dentro da garrafa, fator importante para o vinho de longa maturação. Para além disso, a sua elasticidade, compressibilidade e capacidade de adaptação ao gargalo garantem a correta conservação do vinho [17].

Na tabela 2.1 são apresentados alguns tipos de rolhas com uma breve descrição das suas utilizações [16].

Tabela 2.1 – Descrição e utilização de diversos tipos de rolhas.

<b>Tipos de Rolhas</b>	<b>Descrição</b>	<b>Utilização</b>
<b>Natural</b>	100% natural.	Vinhos Ícone e Premium.
<b>TwinTop®</b>	Rolha técnica constituída por um corpo de aglomerado de cortiça, com um disco de cortiça em ambos os topos.	Vinhos frutados com período reduzido de estágio na garrafa.
<b>Neurocork</b>	Rolha técnica constituída por grânulos de cortiça compactados em moldes individuais.	Vinhos de alguma complexidade e com consumo até dois anos.
<b>T-Cork®</b>	Pequena rolha natural com cápsulas variadas de plástico, madeira e outros materiais.	Ideal para vinhos fortificados e bebidas espirituosas.
<b>Colmatada</b>	Rolha natural de maior porosidade, cujos poros são preenchidos com pó de cortiça e um aglomerante que visam melhorar o desempenho e a estética da rolha.	Possui uma boa relação qualidade/preço.
<b>Aglomerada</b>	Rolha técnica constituída por um corpo aglomerado e produtos aglomerantes.	Ideal para vinhos de consumo rápido.
<b>Advantec®</b>	Rolha técnica revestida, constituída por um corpo aglomerado de cortiça e produtos aglomerantes.	Ideal para vinhos de grande rotação, apresentando uma relação preço <i>versus</i> performance técnica e sensorial imbatível.
<b>Acquamark®</b>	Rolha natural revestida com uma solução de base aquosa, que fixa os extratos de cortiça às paredes da rolha, preenchendo as lenticelas e aumentando a capacidade de vedação.	Superior performance técnica na vedação e conservação do vinho.
<b>Top Series®</b>	Rolha de cortiça natural capsulada.	Vinhos fortificados e bebidas espirituosas.

## 2.5. Controlo de Qualidade das Rolhas

Ao longo do processo produtivo de rolhas é necessário controlar determinados parâmetros para garantir a qualidade do produto final. Isto deve-se, não só à exigência da empresa, mas também ao facto de a rolha ser um produto natural, o que torna o seu

desempenho físico-mecânico dependente de determinadas condições, nomeadamente as climatéricas (temperatura e humidade).

A missão da qualidade da Amorim & Irmãos baseia-se em quatro pilares: controlo de qualidade; suporte técnico; sistema de gestão integrado e melhoria contínua (Cork. MAIS) [2].

Assim, de forma a assegurar a qualidade e a conformidade dos produtos ao longo de todo o seu processo de fabrico, a Amorim & Irmãos detém em todas as suas Unidades Industriais (UI's) um laboratório de controlo de qualidade, com as respetivas certificações (CIPR; ISO 9001:2015; ISO 22000:2005). Como tal, são realizados diversos ensaios que variam entre UI, pois dependem da fase de produção em que as rolhas se encontram.

Os principais métodos de ensaio de controlo de qualidade dividem-se em ensaios visuais, físicos, químicos e análise sensorial. No capítulo 4 serão descritos com maior detalhe os ensaios correspondentes ao processo de lavação das rolhas naturais e que se enquadram no âmbito deste trabalho.

## 2.6. Processo de Produção de Rolhas Naturais

O processo de produção de rolhas naturais compreende várias etapas, iniciando no descortiçamento e finalizando no embalamento das rolhas para o cliente. Na figura 2.5 pode-se observar o fluxo de produção de rolhas naturais que compreende várias etapas.

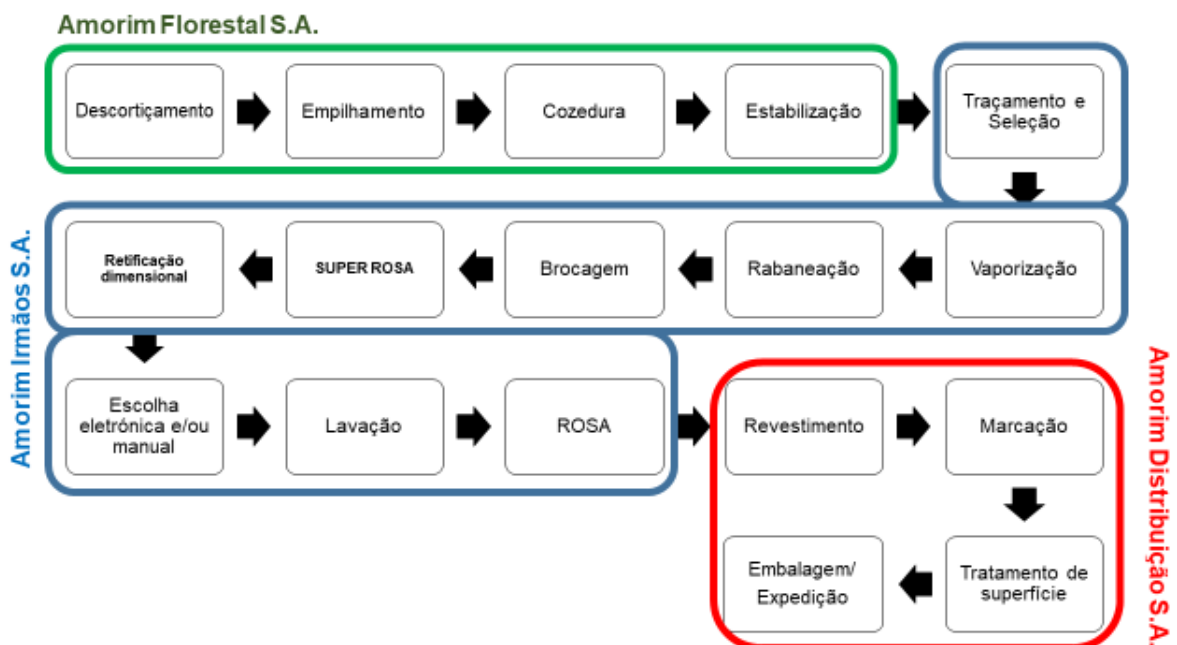


Figura 2.5 – Processo produtivo de rolhas naturais.

Descortiçamento – Este estágio corresponde ao momento no qual a cortiça é retirada do sobreiro em placas semelhantes a um retângulo, intituladas de pranchas. Após este período, separam-se as pranchas de acordo com a sua aplicação e qualidade sendo empilhadas ao ar livre num período mínimo de 6 meses [18].

Empilhamento – As pranchas de cortiça são empilhadas no estaleiro durante pelo menos 6 meses para que a estrutura da cortiça, e, por conseguinte, as suas características físico-mecânicas, estabilizem [18].

Cozedura – Processo em que ocorre uma total imersão das pranchas de cortiça em água limpa a ferver, à temperatura de 96 °C durante 1 hora, de forma a promover a desinfecção da cortiça, extrair substâncias hidrossolúveis, aumentar a espessura e a elasticidade, e amaciar as pranchas [18].

Estabilização – As pranchas são secas às condições atmosféricas num período mínimo de uma semana e máximo de 4 semanas, com o intuito de as aplanar e atingir-se uma dureza e um teor de humidade ideal (entre 6 a 8%) que permitam o seu corte. Após este repouso, as pranchas são aparadas e separadas por classes e calibres, isto é, segundo a sua qualidade, espessura e defeitos que apresentem [18].

Traçamento e Seleção - Corte das pranchas em pranchas mais pequenas, classificar o calibre e a classe [18].

Vaporização - As paletes com pranchas de cortiça escolhidas por classe e calibre, quando secam em excesso devido às condições atmosféricas ou devido ao tempo de espera em processo, têm por vezes de voltar a ser cozidas para repor humidade e voltarem a ficar flexíveis e poderem ser rabaneadas [18].

Rabaneação – As pranchas de cortiça são cortadas manual ou semi-automaticamente em tiras de forma a terem espessura adequada para a produção de rolhas [18].

Brocagem – É uma fase em que se efetuam perfurações perpendicularmente ao crescimento da cortiça para que os canais lenticulares (poros) fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha [18].

SUPER ROSA - Processo de remoção/mitigação de tricloroanisol (TCA) com recurso a quantidades controladas de vapor de água a uma pressão estabelecida como ideal [18].

Retificação dimensional – Os topos e o corpo das rolhas são corrigidos de forma a se obter as dimensões finais especificadas pelo cliente [18].

Escolha manual e/ou eletrónica – Operação em que ocorre a separação das rolhas por classes, de forma automática, através de aparelhos de leitura ótica automatizados, ou de forma manual através de pessoal qualificado na escolha visual de rolhas [18].

Lavação – O processo de lavação consiste na lavagem e branqueamento das rolhas de cortiça utilizando peróxido de hidrogénio,  $H_2O_2$ . A aplicação deste agente destina-se a assegurar a limpeza, despoeiramento e desinfeção das rolhas [18].

Os objetivos do presente trabalho incidem sobre esta etapa do processo de produção de rolhas naturais, pelo que este tema será aprofundado mais à frente.

ROSA – De seguida, segue-se o processo de secagem que garante que as rolhas apresentam uma humidade relativa estabilizada, de modo a assegurar o bom comportamento mecânico e estabilidade microbiológica [18].

Revestimento – Operação que consiste em revestir a superfície da rolha com uma camada pigmentada, aplicando-se unicamente em rolhas previamente lavadas. Tem como objetivo uniformizar a cor na superfície, isto é, melhorar a performance de vedação após o arrolhamento. [18].

Marcação – Etapa em que é impresso na superfície das rolhas um texto e/ou logótipo, assim como a contramarca e o código do fornecedor (se aplicável). A marcação pode ser feita a tinta, gás, indução elétrica ou laser [18].

Tratamento de superfície – Operação em que a superfície das rolhas são revestidas com produtos à base de silicone e parafina. A parafina garante essencialmente uma boa estanquicidade da garrafa, enquanto que o silicone permite lubrificar a superfície da rolha para que esta deslize no gargalo da garrafa sem grande atrito, tanto na sua inserção como na sua extração [18].

Embalamento/expedição – Após o tratamento, as rolhas são contadas, embaladas em sacos de polietileno selados sob vácuo com  $SO_2$ , para evitar possível desenvolvimento microbiológico. Posteriormente o acondicionamento dos sacos em caixas de cartão, são expedidas para o cliente [18].

Na classificação comercial de rolhas naturais é frequente encontrar as seguintes classes, segundo critérios visuais distintos e de qualidade decrescente: Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º e 5º. A diferenciação das várias classes é feita com recurso a uma imagem 3D, em função do maior ou menor grau de porosidade da superfície cilíndrica da rolha, garantindo assim a fiabilidade do produto final de modo a evitar reclamações do cliente.

A figura 2.6 representa a cor obtida com os vários programas de lavação desde a mais natural até à mais “branca”. Na linguagem industrial é comum referir-se a lavação com o adjetivo que representa a cor final da rolha. Por exemplo, a lavação “branca” será aquela que permite obter a cor mais clara para as rolhas.



**Figura 2.6** – Cor obtida pelas diferentes lavações da Amorim & Irmãos S.A.

## 2.7. Processo de Lavação de Rolhas Naturais

A lavação é uma das etapas da produção das rolhas naturais, tendo como principais objetivos, assegurar a limpeza, a desinfeção (necessária devido ao contacto com alimentos) e o despoeiramento das rolhas de cortiça bem como alcançar o branqueamento das mesmas, conferindo-lhes assim um melhor aspeto visual, contribuindo para a ausência de microrganismos e para a sua neutralidade organolética. Conforme descrito no Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR) o processo de lavação é uma prática obrigatória [19].

O fluxograma do setor lavação é apresentado no anexo A.

Na lavação realizada na Amorim & Irmãos (figura 2.7), para além do respeito e cumprimento das normas e procedimentos instituídos, tem-se vindo a aplicar processos complementares à limpeza e desinfeção das rolhas, garantindo o seu correto branqueamento com recurso à aplicação, no processo de lavação, de um agente igualador com a mesma natureza química de um revestimento, que pretende uma maior estabilização do tom da lavação e das outras propriedades da rolha lavada.



**Figura 2.7** – Processo produtivo de rolhas naturais – zona da lavação.

A lavagem consiste atualmente em quatro etapas. Inicialmente começa-se por tratar as rolhas de cortiça com um agente de branqueamento, uma solução de peróxido de hidrogénio,  $H_2O_2$  e, posteriormente, uma solução aquosa de hidróxido de sódio,  $NaOH$ , de modo a garantir um valor de pH básico para promover o desempenho do agente de branqueamento.

Seguidamente, ocorre um enxaguamento com água de modo a efetuar a lavagem e a remoção dos excessos de produtos químicos utilizados anteriormente. Durante o processo de lavagem, promove-se o aquecimento da mistura das rolhas com os agentes químicos, podendo ser utilizada também a injeção de vapor de ar quente durante os vários estágios.

Posteriormente, aplica-se uma solução aquosa de bissulfato de sódio,  $NaHSO_4$ , uma solução ácida, empregada para a neutralização do hidróxido de sódio restante. Na última fase ocorre a secagem das rolhas com recurso a injeção de ar quente para garantir que as rolhas de cortiça apresentem uma humidade relativa dentro das especificações permitidas.

## **2.8. Etapa de Branqueamento**

Para esta etapa já foram usados vários agentes branqueadores. Inicialmente, como agente branqueador de rolhas de cortiça era empregue hipoclorito de cálcio,  $Ca(ClO)_2$ . No entanto, como não era totalmente removido da rolha, este soltava pequenas quantidades de cloro sob a forma de compostos cloro-orgânicos que provocavam cheiros desagradáveis e que estragavam o sabor da bebida. Este agente branqueador possuía também a desvantagem de formação de dioxinas e substâncias tóxicas, por exemplo em processos de queima de resíduos de rolhas. Perante os resultados obtidos na utilização do hipoclorito de

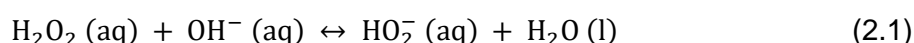
sódio, o seu uso diminuiu gradualmente e o uso do peróxido de hidrogénio começou a ser mais vantajoso.

Atualmente, o peróxido de hidrogénio é o agente de branqueamento mais utilizado, uma vez que é um produto económico e eficiente, é ambientalmente benéfico, pois gera menos efluentes nocivos, e permite uma melhor qualidade de desinfeção e branqueamento [20].

O branqueamento tem como principal objetivo o aumento da brancura da superfície da rolha e também a sua desinfeção. Uma vez que este processo decorre na superfície da rolha, confere-lhe as características visuais desejadas. Para tal, é necessário degradar e remover parcialmente a lenhina de compostos cromóforos responsáveis pela coloração da rolha [21].

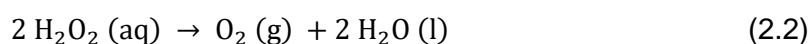
Dado que existe pouca informação relativa ao branqueamento de cortiça, assume-se que as reações que se desenrolam ocorrem de forma análoga às existentes no branqueamento da pasta e papel.

A reação do peróxido de hidrogénio com o ião hidróxido, em meio alcalino, é representada pela equação 2.1.

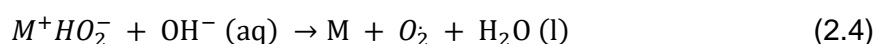
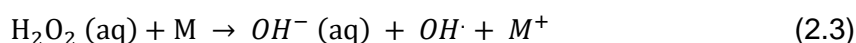


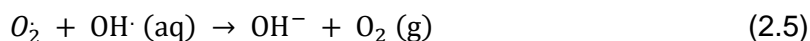
Um dos produtos da reação é o anião hidroperóxido,  $\text{HO}_2^-$ , que se encontra em equilíbrio com o peróxido de hidrogénio. Este anião é um nucleófilo forte que se acredita ser a espécie ativa que reage com os grupos cromóforos da lenhina, aumentando assim a brancura da superfície da rolha [22].

O peróxido de hidrogénio é um ácido fraco que forma sais com diversos metais, é instável e quando perturbado decompõe-se em oxigénio molecular e água, como apresentado na equação 2.2, com libertação de calor.



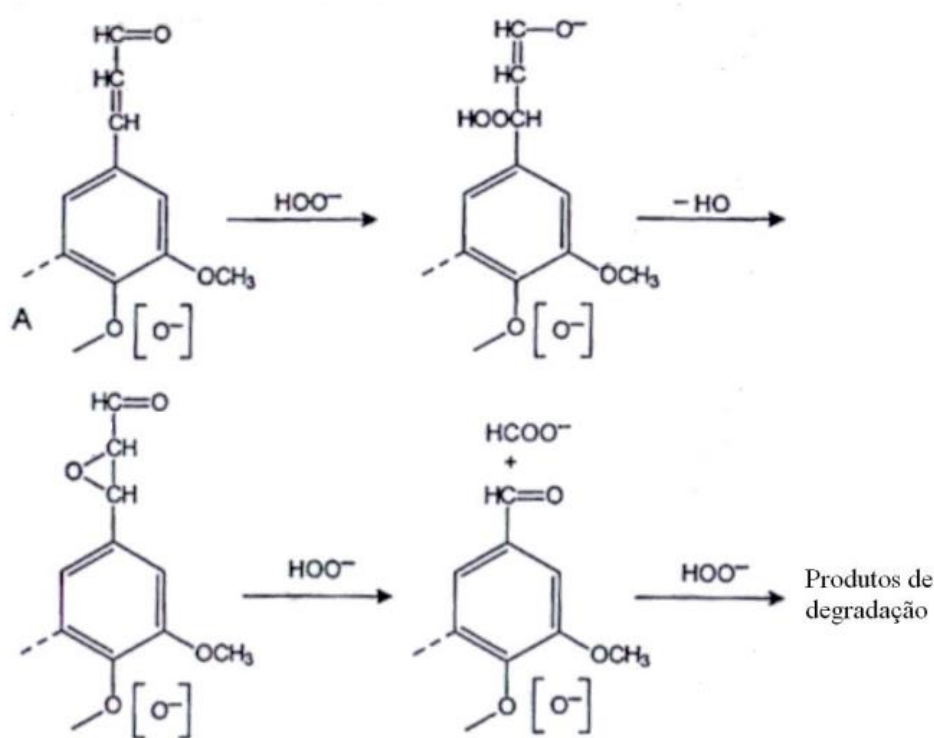
Assim, no branqueamento com peróxido de hidrogénio, o pH da reação deve estar compreendido entre 11,5 e 12 por forma a otimizar a utilização de peróxido, evitando a sua decomposição. Outro fator que pode promover a decomposição exotérmica do peróxido de hidrogénio é a presença de metais como ferro, cobre, manganês, crómio, níquel, estrôncio e o cobalto em quantidades de partes por milhão (ppm) [23]. As reações que ocorrem entre os metais e o peróxido de hidrogénio encontram-se esquematizadas nas equações 2.3 a 2.5.





As reações de decomposição são sustentadas pelas várias espécies de radicais e/ou aniões ativos que estão presentes durante o branqueamento e que, ao reagirem uns com os outros e com os componentes da cortiça, produzem oxigénio e água [23]. Estes radicais são bastante reativos e podem reagir com as estruturas da lenhina, degradando-as em fragmentos de lenhina solúveis, promovendo a deslenhificação. Contudo, dado que não são seletivos, podem dar origem a novos grupos cromóforos e à despolimerização da celulose com a consequente redução das propriedades físico-mecânicas da cortiça. A formação destes radicais tem, portanto, de ser controlada, devendo-se minimizar a degradação do peróxido de hidrogénio por controlo adequado da temperatura e do pH [24].

Na figura 2.8 é apresentado um exemplo do ataque nucleofílico do anião hidroperóxido a um grupo cromóforo da lenhina, durante o branqueamento com peróxido de hidrogénio.



**Figura 2.8** – Ataque nucleofílico do anião hidroperóxido a um grupo cromóforo da lenhina [24].

Uma outra reação característica, que ocorre com o branqueamento com peróxido de hidrogénio, é a reação do anião hidroperóxido com os grupos quinona, cujo mecanismo é apresentado na figura 2.9. Verifica-se que ocorre a eliminação de um grupo hidroxilo, a produção de intermediários instáveis de oxirano, gerando como produto final fragmentos de ácidos carboxílicos. A presença destes grupos na lenhina residual facilita a sua solubilização, já que estes têm características hidrofílicas [24].

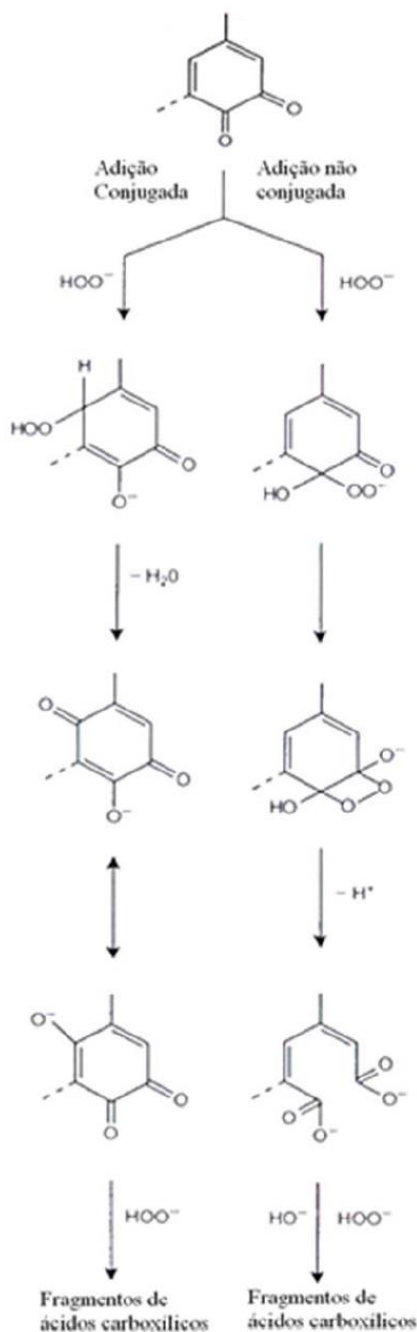


Figura 2.9 – Reação do anião hidroperóxido com os grupos quinona [24].

A eficiência do peróxido de hidrogénio como agente branqueador depende de diversos fatores tais como a concentração, o pH do meio reacional, a temperatura, a existência de metais de transição e ainda o tempo de reação. Como já foi referido, necessita de condições alcalinas ( $11 < \text{pH} < 12$ ) para branquear a cortiça, e estas condições são asseguradas pela adição de uma solução de hidróxido de sódio. Se o pH for inferior a 11, o peróxido de hidrogénio não se ativa, ou seja, não ocorre a reação de branqueamento; se superior a 13 ocorre a degradação do peróxido de hidrogénio [23].

Na Amorim & Irmãos, S.A. o peróxido de hidrogénio é utilizado em solução aquosa com concentração de 35%, a pH de 3,4. Para manter as condições ligeiramente alcalinas de forma a potenciar a ação do peróxido de hidrogénio, utiliza-se uma solução de hidróxido de sódio a 9,0%, a pH de 13,4.

No que diz respeito ao tempo de reação, sabe-se que quanto maior é o tempo de reação maior é a eficácia do peróxido de hidrogénio como agente de branqueamento na eliminação dos compostos cromóforos, mas em contrapartida menor é a produtividade da etapa de lavagem afetando a qualidade da cortiça. A temperatura de reação é um parâmetro do processo que deve estar próximo do valor ótimo de 80 °C. Acima desta gama, entre 110-120 °C, o peróxido torna-se instável e decompõe-se formando radicais hidroxilo, enquanto abaixo dos 70 °C a reação do peróxido de hidrogénio é muito lenta.



### 3. Ferramentas de Gestão de Qualidade

Ao longo do século XX, foram desenvolvidas ferramentas da Qualidade que têm contribuído para a resolução e prevenção dos mais variados problemas, possibilitando assim uma melhoria contínua do desempenho, tanto de empresas industriais como de organizações vocacionadas para prestação de serviços. As ferramentas da Qualidade têm aplicações diferenciadas, pelo que em cada etapa da resolução de um problema podem ser aplicadas várias ferramentas. Idealmente, as ferramentas devem ser do conhecimento de todos os colaboradores de uma organização e utilizadas no dia-a-dia para identificar oportunidades de melhoria, suprimir atividades sem valor acrescentado e reduzir a variabilidade de produtos e processos [25].

Com o propósito de estudar o problema do elevado consumo de produtos químicos no processo de lavação das rolhas naturais foram consideradas as seguintes ferramentas de Qualidade: a análise de modos de falha e efeitos (FMEA) e o diagrama de Ishikawa (Causa-Efeito). De seguida será feita uma breve abordagem a cada uma delas.

#### 3.1. Diagrama de Ishikawa

Após a identificação de um problema, como é o caso do elevado consumo de produtos químicos no processo de lavação de rolhas naturais, devem ser analisadas as causas potenciais que o podem originar. O diagrama de Ishikawa, desenvolvido por Kaoru Ishikawa em 1943, procura relacionar graficamente as causas com os efeitos (problemas). Esta ferramenta, é também conhecida por diagrama de causa-efeito ou diagrama espinha-de-peixe devido à forma que apresenta.

A elaboração deste diagrama ocorre geralmente através de um *brainstorming* com as várias equipas, que possibilita acolher o máximo de informação sobre o assunto estudado. Como se pode ver na figura 3.1 este diagrama permite estabelecer uma ligação entre as causas e o efeito resultante. As causas são agrupadas por famílias, que se ramificam em sub-causas de vários níveis [25].

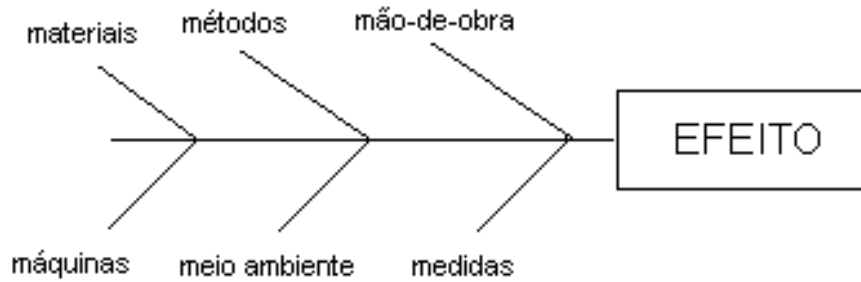


Figura 3.1 – Esquema exemplificativo do diagrama de Ishikawa usando os 6M's [26].

A construção de um diagrama de Ishikawa passa normalmente por definir claramente o problema. Assim, a equipa de trabalho deve discutir todos os limites do problema em questão de forma a apresentar claramente as suas características e definir com exatidão um título para o problema ou efeito. Traça-se uma linha horizontal central e descreve-se o problema (efeito), à direita do diagrama.

Após a definição do problema, deve-se identificar as suas causas. É habitual considerar-se seis categorias de causas gerais (6M's) que se têm revelado apropriadas à maioria dos problemas existentes: Mão-de-obra, Métodos, Meio Ambiente, Máquinas, Materiais e Medidas. As categorias indicadas são representadas por setas oblíquas que convergem para o eixo horizontal do diagrama. Cada categoria pode ser subdividida as vezes necessárias para melhor agrupar e clarificar as causas do problema.

É importante referir que o diagrama de Ishikawa, embora de extrema utilidade, apenas possibilita uma seleção qualitativa das causas que podem provocar um determinado efeito sustentado nos juízos feitos pelos membros da equipa. Para determinar de forma quantitativa se tais causas estão a ter um efeito verdadeiramente significativo, deve-se complementar a análise recorrendo a outro tipo de ferramentas de Qualidade [25].

### 3.2. Análise de Modos de Falha e Efeitos (FMEA)

A ferramenta FMEA – Análise de Modos de Falha e Efeitos – é essencialmente preventiva, e tem como objetivo assegurar que todos os modos potenciais de falha, bem como os respetivos efeitos e causas, são corretamente identificados e analisados. A metodologia FMEA é essencial porque pode proporcionar à empresa uma forma de relacionar informações sobre as falhas dos produtos/processos, um melhor conhecimento dos problemas nos produtos/processos e uma diminuição de custos por meio da prevenção de ocorrência de falhas.

Existem dois tipos de FMEA (de Projeto e de Processo), e ambos podem ser aplicados tanto no desenvolvimento do projeto do produto como do processo. O FMEA de projeto deve

ser empregue durante o fabrico, para garantir que o produto será eficaz e adequado às expectativas, devendo esta avaliação ser feita o mais cedo possível. O FMEA de processo é empregue quando o projeto já está concluído, permitindo identificar modos potenciais de falha de cada processo [27].

O FMEA suporta três etapas essenciais. A primeira corresponde à análise qualitativa onde se identificam e caracterizam todos os modos de falha e causas que levam aos principais efeitos associados ao processo. A fase quantitativa permite calcular o número de prioridade e risco (NPR), pela equação 3.1, tendo em consideração os índices de ocorrência da falha (O), o índice de probabilidade de deteção (D), o índice de gravidade dos efeitos da falha (G).

$$NPR = O \times D \times G \quad (3.1)$$

A terceira e última fase do FMEA corresponde à análise dos índices acima referidos, onde o número de prioridade e risco (NPR) de maior valor e modos de falha com índices de gravidade elevados são avaliados e é definido um plano de ações corretivas para eliminar a causa da falha ou para reduzir os índices de ocorrência e gravidade.

Quanto maior o número de prioridade e risco (NPR), maior é a probabilidade de ocorrer uma determinada falha potencial e de que esta se repita [28].

A grande vantagem desta ferramenta é poder intervir nas ações prioritárias em termos de risco na sua ocorrência.

### **3.3. Análise Crítica do Processo de Lavação**

Para compreender o processo de lavação foi realizada uma análise crítica ao processo de forma a compreender os parâmetros críticos e quais as suas causas. Para tal, começou-se por estudar o processo e quais os principais impactos no produto final. Primeiramente, foi elaborado um diagrama de Ishikawa com a finalidade de organizar as ideias em discussões de um problema prioritário, analisando todos os fatores que envolvem a execução do processo. Posteriormente, foi efetuada uma análise de modos de falha e efeito (FMEA), com intuito de identificar modos de falha e respetiva quantificação da probabilidade do risco de potenciais falhas ocorrerem e, deste modo, atuar nas ações mais prioritárias em termos de risco.

O estudo aprofundado do processo de lavação levou à elaboração do diagrama de Ishikawa representado na figura 3.2. Neste constam as principais causas e sub-causas do problema em estudo, que foram abertamente discutidas com os colaboradores do setor em questão.



Figura 3.2 – Diagrama Ishikawa do processo de lavação, relativo ao consumo elevado de produtos químicos.

Dando sequência à análise após o preenchimento do diagrama Ishikawa e dessa forma terem sido levantadas as principais causas originárias do elevado consumo de produtos químicos foi realizado uma análise de modos de falhas e efeitos (FMEA), mais uma ferramenta da qualidade, para poder apurar quais dessas causas encontradas são de facto as que mais afetam o problema em estudo.

Com base nos seis ramos de análise no diagrama de Ishikawa, apresenta-se como resumo a tabela 3.1, onde se podem observar os resultados obtidos através da análise de modos de falha e efeitos, indicando o modo potencial de falha (MPF), a causa potencial de falha (CPF), efeito potencial de falha (EPF), o índice de ocorrência (O), o índice de gravidade (G) o índice de deteção (D) e o número de prioridade de risco (NPR).

Cada índice foi classificado de acordo com tabelas que se encontram no Anexo B.

Tabela 3.1 – Resultados obtidos pela análise FMEA.

Ponto da Falha		Análise de Falhas		Avaliação de Risco			
Ramo (6M's)	Componente (MFP)	CPF	EPF	O	G	D	NPR
Material	Rolhas	Quantidade incorrecta	Elevado consumo de produtos químicos	4	7	2	56
		Diferentes classes visuais		6		4	168
	Produtos Químicos	Stockagem		6		4	168
		Controlo		4		1	28
		Diluição		6		5	210
Meio	Temperatura e Humidade Ambiente	Verão vs Inverno		7		6	294
	Condições de Estabilização	Misturas lavações		5		5	175
	Condições de Stockagem	Mau armazenamento		2		5	70
Mão-de-obra	Operador	Falta de formação		5		2	70
		Falta de tempo para as tarefas		6		3	126
		Experiência na função		6		5	210
	Supervisão	Falta de controlo		4		5	140
	Turno	Diferentes rotinas		4		5	140
Máquina	Tipo de Máquina	Acumulação de sujidade		7		4	196
		Velocidade de rotação		6		4	168
	Sistema de Aquecimento	Oscilação da temperatura ao longo do tambor	5	5	175		
		Tipo entrada de ar	6	4	168		
		Extração humidade	7	4	196		
	Tipo de Injeção	Verificação Injetores	7	4	196		
		Limpeza e manutenção	7	5	245		
Método	Programa Lavação	Falta de uniformidade	8	6	336		
		Pré-humidificação das rolhas	5	2	70		
		Tempos e temperatura	6	4	168		
		Tempo de Estabilização	5	5	175		
	Instruções Operação	Incumprimento	3	4	84		
	Planeamento Produção	Alocação da lavagem à máquina	6	5	210		
Medida	Meios de Medição	Tipo de medição do produto	5	4	140		
		Erro medição	3	4	84		

A errada diluição do produto químico, as diferentes temperaturas e as humidades decorrentes do verão e do inverno, a falta de experiência na função, a falta de limpeza e manutenção dos injetores de produtos químicos das máquinas de lavação, a falta de uniformidade para a mesma lavação entre máquinas e uma errada alocação da lavação a máquina mais eficiente, são causas influenciadoras do elevado consumo de produtos químicos, pelo que apresentam um número de prioridade e risco elevado, acima dos 200.

Decorrente da análise FMEA são geradas ações de melhoria que incidem sobre a verificação da temperatura no interior do tambor da lavação, o ajuste da quantidade de regentes utilizados com intuito de otimizar lavações e alocação de máquinas mais eficientes.

## 4. Métodos de Controlo de Qualidade

Como já foi referido no capítulo 2, a corticeira Amorim garante a qualidade dos seus produtos ao longo de todo o processo de fabrico, existindo em todas as Unidades Industriais um laboratório de controlo de qualidade. Os testes são efetuados de acordo com o método interno da empresa que se apoia no CIPR e nas normas ISO associadas, assegurando-se assim a correta realização dos mesmos em todas as unidades.

Para este projeto é necessário garantir o controlo da qualidade das rolhas naturais lavadas, realizando assim ensaios físicos, ensaios químicos e ensaios visuais.

### 4.1. Ensaios Físicos

#### A – Humidade

A variação da humidade da rolha depende de vários fatores tais como as condições atmosféricas, a humidade da cortiça proveniente do montado ou mesmo da adição de água ou contacto com vapor de água durante etapas do processo produtivo.

Este ensaio é realizado de acordo com a norma portuguesa NP 2803-2 – Determinação do Teor de Água [29].

Neste ensaio utiliza-se um medidor analógico de humidade, Aqua-Boy®, representado na figura 4.1, da marca KPM, que determina o teor de água existente na massa de uma rolha por condutimetria. Após o processo de lavação, aguarda-se 48 horas para que ocorra estabilização da rolha, e é retirada uma amostra de 20 rolhas, independentemente da quantidade lavada, e procede-se à sua medição. Os resultados são apresentados em percentagem e arredondados às décimas, sendo que para valores de humidade baixos, a rolha perde propriedades mecânicas, enquanto que valores de humidade elevados promovem o crescimento microbológico [29]. A especificação define que todas as rolhas deverão ter uma percentagem de humidade não inferior a 4% e não superior a 8%.



**Figura 4.1** – Equipamento utilizado para a medição do teor de humidade (Aqua-boy®).

## **B – Progressão Capilar (Capilaridade)**

A progressão capilar ou capilaridade é determinada através de um ensaio físico, que neste caso, também permite avaliar a eficácia com que uma rolha de cortiça vai interagir com os produtos químicos em solução, a que é exposta durante a lavação.

Por norma, o ensaio para avaliar a progressão capilar consiste em colocar num tabuleiro, durante 24h, 6 rolhas de um mesmo lote (?) em contacto com vinho tinto ou com uma solução hidroalcoólica a 12% corada, como mostra a figura 4.2. Após esse período, é medida a capilaridade com um paquímetro, em milímetros, pela comparação do pico mais alto da subida do líquido em relação à linha de contacto com o líquido na superfície da rolha.

De acordo com as especificações, não pode ocorrer migração de vinho sobre a superfície da rolha de cortiça quando um dos topos da rolha se encontra em contacto com o vinho [30].



**Figura 4.2** – Exemplo das rolhas em contacto com vinho tinto.

## 4.2. Ensaio Físico-Químico

### A – Teor de Peróxidos

A utilização de peróxido de hidrogénio como agente de branqueamento durante o processo de lavagem, proporciona a presença de uma quantidade residual deste agente no final da lavagem ou até mesmo ao fim de 48 horas, afetando assim a quantidade de dióxido de enxofre no vinho, e prejudicando a sua qualidade [31].

Desta forma é indispensável controlar os valores residuais de peróxido de hidrogénio, através do método de colorimetria, segundo a norma portuguesa NP 4502:2010. Para isso, colocam-se três rolhas da amostra dentro de um matraz, em triplicado, e adiciona-se 100 ml de água destilada, com agitação durante 1 hora. Posteriormente, mergulha-se uma tira reativa Reflectoquant no extrato e determina-se o teor residual de peróxidos com o auxílio do equipamento RQflex, representado na figura 4.3 [32].



Figura 4.3 – Equipamento utilizado para a medição do teor residual de peróxidos.

Os valores lidos no RQflex (L) são convertidos para mg/rolha através da equação 4.1.

$$\text{Teor de Peróxidos} \left( \frac{\text{mg}}{\text{rolha}} \right) = \frac{L}{30} \quad [4.1]$$

sendo:

L – Teor de peróxidos do extrato expresso em mg/litro.

O resultado final é a média aritmética dos ensaios realizados e é expresso em mg/rolha, arredondado às décimas. O teor residual de peróxidos após a lavagem deve ser inferior a 0,2 mg/rolha [31].

## B – Teor de Pó

Através do método gravimétrico, é possível quantificar o teor de pó existente na superfície da rolha tratada.

Este ensaio consiste em colocar num matraz 3 rolhas em 200 ml de água destilada, com agitação durante 30 minutos. Tara-se uma placa de Petri, previamente seca, juntamente com o filtro de membrana. De seguida filtra-se a solução do matraz através do filtro de membrana, com auxílio de vácuo, e coloca-se a membrana na placa de Petri, levando à estufa durante 2 horas. Por fim, deixa-se arrefecer no exsiccador e pesa-se (figura 4.4).



**Figura 4.4** – Exemplo das placas de Petri com membrana e pó.

Esta análise segue as instruções da norma ISO 9727-7:2007, sendo o máximo admissível de pó 2 mg por rolha.

O cálculo é efetuado segundo a equação (4.2) [33]:

$$\text{Teor de Pó} \left( \frac{\text{mg}}{\text{rolha}} \right) = \frac{(P2-P1) \times 1000}{n} \quad [4.2]$$

sendo:

P1 = massa da placa de Petri + filtro, expressa em gramas;

P2 = P1 + pó, expressa em gramas;

n = número de rolhas utilizadas no ensaio.

O resultado final é a média aritmética dos ensaios realizados e é expresso em mg/rolha, arredondado às décimas.

### C – Migração da Cor (Absorvância)

Um dos testes de controlo de qualidade da rolha é a determinação da absorvância do seu macerado. Com esta análise é possível verificar a migração de pigmentos e a presença de taninos polifenólicos, responsáveis pela transferência de líquido corante da rolha para o vinho. Deste modo, garante-se que a rolha não trará mudanças na coloração do vinho.

Este ensaio consiste em colocar 5 rolhas num frasco contendo 250 mL de água destilada, com agitação durante 1 hora. Após agitação, filtra-se a solução através de um filtro de pregas para reter os resíduos depositados e/ou sólidos em suspensão. Utilizando um espectrofotómetro UV-Visível (figura 4.5), da marca Hitachi, determina-se de seguida a absorvância de cada um dos macerados, a um comprimento de onda de 420 nm [34].



Figura 4.5 – Espectrofotómetro UV-Visível.

O valor da absorvância é a média aritmética das 3 medições. Segundo a especificação técnica do produto, o valor não pode exceder os 0,2.

Neste teste é também analisado o aspeto visual das macerações resultantes.

### 4.3. Ensaio Visuais

#### A – Brancura ISO

A brancura ISO tem como objetivo medir o fator de refletância da amostra através de um comprimento de onda bem definido, na zona do visível, aos 457 nm. O princípio do método é medir a razão de intensidade entre a radiação refletida pela amostra e a luz refletida por uma superfície padrão de um modo perfeito (corpo opaco).

Para efetuar esta medição recorreu-se a um espectrofotómetro com uma fonte de luz pulsada de Xénon da marca Konica Minolta, representado na figura 4.6, sendo necessário a utilização da norma interna de medição de brancura ISO, e igualmente normas internacionais como as ISO 2469, 2470 e 3688 [35].



Figura 4.6 – Equipamento utilizado para a medição da brancura ISO.

Após a lavagem, é retirada uma amostra de 20 rolhas, onde são escolhidos os melhores topos, ou seja, os que apresentam menos poros e visivelmente maior brancura. Após um período de estabilização da brancura, 24 horas, são realizadas três medições no topo e três medições no corpo da rolha. Deste modo, a brancura média de cada rolha é definida com base na média aritmética das brancuras individuais de cada medição.

No total da amostra, a brancura média ISO é dada pelo quociente entre o somatório das brancuras médias de cada rolha e o tamanho da amostra, como indicado na equação 4.3.

$$\text{Brancura média (\%)} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n B_i, n = 20 \quad (4.3)$$

Sendo:

$B_i$  -- Brancura de cada rolha;

$n$  – Tamanho da amostra, frequentemente igual a 20.

Dado que a rolha é um produto natural, as variações existentes na cor são inter-lote e intra-lote e para a mesma rolha. Uma vez que as medições foram efetuadas no topo e no corpo da rolha, não é assim estimada a brancura da rolha como um todo, mas apenas numa zona específica. Desta forma, o erro desta leitura, não se prende única e exclusivamente ao erro do equipamento, mas também com a própria natureza da medição.

## B – Aspeto Visual

No que diz respeito a este parâmetro, ele apenas é apresentado como variável por atributos (ok ou nok), o que a torna bastante subjetiva quando o que se pretende é maior rigor na sua avaliação. Desta forma, e com o intuito de quantificar os ensaios realizados para o aspeto visual, a sua quantificação dividiu-se em dois parâmetros: qualitativo (através de matriz pontuação para os vários critérios) e quantitativo (através de medição por equipamento). Para avaliação qualitativa foi solicitado em equipa que se avaliasse os ensaios segundo uma pontuação de 1 a 6, sendo 1 a classificação mais baixa e 6 a classificação mais alta (tabela 4.1).

Os critérios definidos foram: cor, homogeneidade, poros “jardados”, poros oxidados, arestas com boleio e aresta com atrito.

A metodologia adotada foi a de recolha aleatória de 10 rolhas de uma amostra de 30 rolhas por ensaio.

**Tabela 4.1** – Matriz de pontuação para a classificação qualitativa.

<b>Número de rolhas fora</b>	<b>Pontuação</b>
0	6
1 – 2	5
3 – 4	4
5 – 6	3
7 – 8	2
9 – 10	1

A pontuação obtida por cada ensaio é tanto maior, quanto menor for o número de rolhas não OK.

Para a avaliação quantitativa recorreu-se aos resultados obtidos através da medição da brancura ISO. Estes valores também foram pontuados de acordo com a tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Matriz de pontuação para a classificação quantitativa.

<b>Valores de Brancura ISO (%)</b>	<b>Pontuação</b>
21,5 - 23,5	6
23,5 - 25,5	5
25,5 - 27,5	4
27,5 - 29,5	3
29,5 - 31,5	2
31,5 - 33,5	1

Quanto maior o valor obtido em pontos, melhor é o aspeto visual da rolha de cortiça, podendo num máximo obter uma pontuação de 42 pontos, para os sete critérios definidos. A aprovação do aspeto visual final da rolha lavada, é garantido pela comparação com os respetivos padrões, também eles quantificados.

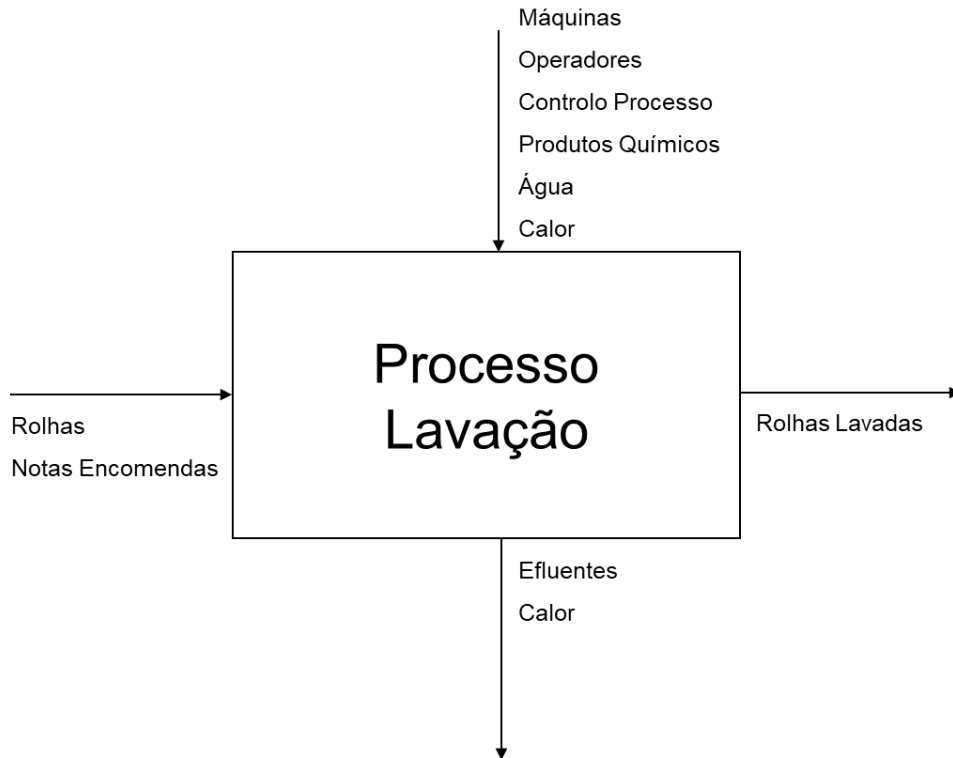
## 5. Ensaio de Lavação

Como já foi referido, este trabalho teve como objetivo principal otimizar a lavação de rolhas naturais, com o propósito de reduzir o consumo de produtos químicos e de água, melhorar o desempenho do produto final, e gerar conhecimento sobre a interação entre o processo de lavação e o produto rolha.

Para concretizar este objetivo, foi fundamental compreender o processo real e a forma como as várias lavações (com diferentes condições de operação, consoante as especificações desejadas) eram conduzidas. Começou-se por acompanhar as diferentes lavações efetuadas na unidade industrial, fazendo uma avaliação criteriosa das mesmas. As ferramentas da qualidade estiveram sempre presentes nesta avaliação, permitindo assim de forma estruturada concluir quais os fatores predominantes e críticos a analisar.

De uma forma geral, pode dizer-se que o processo tem várias “entradas” e várias “saídas”, esquematizadas no diagrama da figura 5.1

Como *inputs* ao processo tem-se rolhas de cortiça e notas de encomenda. Cada nota de encomenda determina qual o tipo de lavação a usar. Também se podem considerar como contribuições (*inputs*) para o processo as máquinas de lavação, os operadores do setor, e o controlo do processo. Outras entradas serão obviamente os produtos químicos, água e calor como fonte de energia. Como *outputs* do processo de lavação, tem-se rolhas lavadas, efluentes e o calor que é dissipado, nomeadamente durante a etapa de secagem.



**Figura 5.1** - Diagrama do processo de lavagem.

Mesmo antes de iniciar os ensaios, o contacto com o processo permitiu concluir que alguns dos fatores que mais o condicionavam eram: a temperatura e o tempo das várias etapas, as quantidades dos produtos químicos usados, a adição e a distribuição dos produtos químicos sobre as rolhas.

Seria, portanto, importante determinar de que forma se poderia alterar ou melhorar alguns destes aspetos, de forma a que o consumo de produtos químicos pudesse diminuir sem prejudicar a qualidade final das rolhas.

Primeiramente, estipulou-se realizar ensaios à escala piloto, de modo a adquirir conhecimento e prática em lavagens, e após essa vivência transpor o estudo para a escala industrial (máquinas de maior capacidade). Após cada ensaio, piloto ou industrial, foi sempre realizada uma análise ao produto final, ou seja, testes físicos, físico-químicos e testes visuais.

Neste capítulo são apresentados os vários ensaios efetuados e os resultados obtidos. A análise dos resultados é feita sequencialmente, apresentando-se no fim as principais conclusões.

## 5.1. Ensaios à Escala Piloto

### 5.1.1. Descrição do Equipamento

Para a realização dos ensaios à escala piloto, utilizou-se a máquina de lavação representada na figura 5.2. O processo de lavação nesta máquina tem como finalidade a desinfeção, o branqueamento e também a secagem de rolhas de cortiça. A capacidade da máquina é de 3.000 rolhas, com um mínimo de lavação de 1.500, para o calibre *standard* da empresa – 45x24 mm. O seu uso é reservado para testes como aqueles que foram realizados no âmbito deste trabalho, mas também para lavação de lotes pequenos de rolhas.



Figura 5.2 – Máquina piloto de lavação da Amorim & Irmãos S.A.

A sua fonte de calor é elétrica (duas resistências elétricas, com potência de 9 kW cada). Possui uma porta para carga e descarga de rolhas de cortiça, através de abertura pneumática, e dois depósitos para produtos químicos (na altura da realização destes ensaios, a operar em modo manual). A adição dos produtos químicos é uma etapa crítica do processo de lavação, uma vez que requer uma distribuição ótima de produto sobre as rolhas, de modo a garantir o máximo de homogeneidade. Para isso, esta máquina dispõe de um sistema de injeção por pulverização dos produtos químicos. O sistema de injeção é constituído por um único bico que permite a pulverização em leque. O ângulo de abertura do leque permite um bom espalhamento, abrangendo grande parte da área superficial de rolhas a lavar no interior do tambor, e diminuindo assim o desperdício de produto.

A máquina possui um sistema de secagem, com entrada de ar quente feita pela zona frontal, diretamente para o centro do tambor. Dispõe ainda de uma consola (comando tátil), sendo possível operar em modo manual ou automático. A consola permite aceder a um conjunto de programas de lavação, pré-instalados, e cuja seleção é determinada pelo tipo de rolha a lavar, pela sua origem e pelas especificações pretendidas para a rolha lavada.

O processo envolve normalmente duas etapas de oxidação. É adicionado inicialmente hidróxido de sódio seguido do peróxido de hidrogénio, promovendo a reação de branqueamento. Tal como explicado no ponto 2.7, o processo de branqueamento requer aquecimento e ocorre idealmente entre 80 e 100°C.

No final da oxidação as rolhas são enxaguadas, com intuito de remover possíveis excessos de reagente à superfície da rolha. Por fim, adiciona-se bissulfato de sódio para neutralizar o hidróxido de sódio em excesso e, por conseguinte, baixar o pH. Depois de um novo enxaguamento, a última etapa é a de secagem, onde se harmoniza a humidade relativa final das rolhas para valores entre 6 a 10 %. Após o processo de lavagem, as rolhas seguem para o ROSA.

Mediante as especificações do programa que é inserido, para diferentes lavagens, é possível ajustar variáveis como: tempo de cada etapa (segundos), inclinação do tambor (graus), rotação do tambor (rpm), sentido de rotação do tambor (esquerdo ou direito), temperatura da tubagem e no interior do tambor (graus Celsius), insuflação e extração de ar (percentagem).

### 5.1.2 Descrição das Condições dos Ensaios Piloto

Inicialmente, foi reproduzida a lavagem “branca” da máquina piloto. Na tabela 5.1 está representado, de forma genérica, o conjunto de condições da lavagem “branca” *standard*.

Tabela 5.1 – Programa da atual lavagem “branca” na máquina piloto.

Etapa	Reagente	Volume (L)	Tempo (s)	Temperatura no <i>display</i> (°C)
1ª Oxidação	NaOH 1% (V/V)	3,3	60	80
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	1,2		
	H <sub>2</sub> O	0,4		
2ª Oxidação	NaOH 9% (V/V)	1,2	60	80
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	0,4		
	H <sub>2</sub> O	0,4		
Enxaguamento	-	-	120	Ambiente
Centrifugação	-	-	60	Ambiente
Neutralização	NaHSO <sub>4</sub>	2,5	-	Ambiente
Enxaguamento	-	-	120	Ambiente
Centrifugação	-	-	300	Ambiente
Secagem	-	-	900	90

A replicação da lavação “branca” serviu como ensaio de referência para o estudo da otimização do consumo de produtos químicos, e conseqüentemente para maior conhecimento dos ensaios a realizar à escala piloto.

De modo a compreender qual o limite de redução de produtos químicos, sem afetar a qualidade visual bem como as propriedades físico-mecânicas e químicas da rolha, realizaram-se vários ensaios piloto, apresentados sumariamente na tabela 5.2. Esta tabela apenas se destina a identificar os vários ensaios, que serão descritos em detalhe posteriormente.

**Tabela 5.2** – Identificação dos ensaios piloto e suas alterações.

<b>Ensaio</b>	<b>Descrição do Ensaio</b>
1	Ensaio referência – lavação “branca” original
2	Aumento do tempo e temperatura na 1ª e 2ª etapas da oxidação / 1ª Redução de produtos químicos
3	Aumento do tempo de reação
4	2ª Redução de produtos químicos
5	3ª Redução de produtos químicos
6	Alteração das condições do processo
7	4ª Redução de produtos químicos
8	Alteração das condições do processo

Para cada ensaio utilizaram-se 2.000 rolhas de cortiça natural, classe 2º e calibre 45 x 24 mm, do mesmo lote de produção, com uma percentagem de humidade relativa de  $5,5 \pm 0,5$  %. Estes ensaios foram sempre realizados com o uso de uma sonda de temperatura, colocada entre as rolhas, para poder analisar o perfil térmico no interior da máquina.

O programa foi todo ele revisto, tendo-se utilizado sempre a mesma ordem de entrada de reagentes para os vários ensaios realizados.

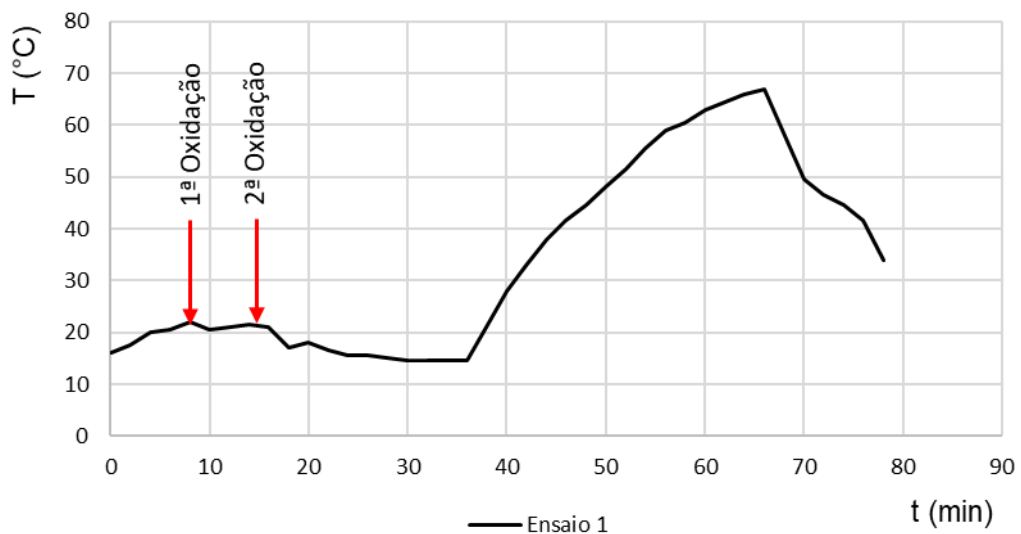
Para cada ensaio foram abordadas duas perspetivas diferentes: otimizar as condições do processo, através de revisão estrutural do programa de lavação, e reduzir a quantidade de produtos químicos responsáveis pelo processo de branqueamento.

No final de cada ensaio foram observados os perfis de temperatura no interior da máquina, e em todos os ensaios foram realizados os seguintes testes de controlo de qualidade das rolhas: humidade relativa, teor de peróxidos residual, brancura ISO e aspeto visual. Para

o ensaio considerado ótimo, para além da determinação dos parâmetros anteriores, foram incluídos os ensaios de capilaridade, teor de pó e absorvância.

### 5.1.3 Resultados dos Ensaios na Máquina Piloto e Discussão

Os resultados observados aquando da leitura da sonda para o primeiro ensaio de lavação (replicação da lavação “branca” *standard*), demonstram que tanto para a primeira como para a segunda etapa da oxidação a temperatura máxima no interior do tambor foi de 22 e 21 °C, respetivamente (figura 5.3). Esta temperatura está bastante abaixo do que se pretende para se promover a reação de branqueamento (80 °C).



**Figura 5.3** – Evolução da temperatura para a lavação “branca” *standard* na máquina piloto.

Após a avaliação crítica do programa de lavação “branca”, utilizado atualmente e, do conhecimento obtido através do branqueamento de pasta de papel, atuou-se sobre as variáveis processuais, tempo e temperatura de reação de oxidação.

Desta forma, no ensaio 2, aumentou-se a temperatura e o tempo de reação. Neste ensaio, procedeu-se à primeira redução de produtos químicos com vista a obter o mesmo resultado final. Na tabela 5.3 é são apresentadas as alterações realizadas.

**Tabela 5.3** – Excerto do programa do ensaio 2, realizado na máquina piloto.

Etapa	Reagente	Volume (L)	Tempo (s)	Temperatura no <i>display</i> (°C)
<b>1ª Oxidação</b>	NaOH 1% (V/V)	2,4	300	100
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	1,2		
	H <sub>2</sub> O	0,3		
<b>2ª Oxidação</b>	NaOH 9% (V/V)	0,95	300	100
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	0,3		
	H <sub>2</sub> O	0,3		
<b>Neutralização</b>	NaHSO <sub>4</sub>	2,0	-	Ambiente

A temperatura máxima para as reações de oxidação, para este ensaio foi de 30°C, pelo que se encontra distante da pretendida, 80°C. Quanto ao aspeto visual da rolha lavada, em comparação com a *standard*, obteve-se uma lavagem mais escura do que o expectável, o que significa que não se deu o branqueamento pretendido.

No ensaio 3, aumentou-se o tempo de reação de 300 s para 900 s, mantendo-se a temperatura imposta de 100°C (temperatura limite admissível para a máquina) e todas as outras condições (incluindo as quantidades de reagentes e de água).

Com a leitura dos valores da sonda de temperatura, verificou-se que as temperaturas máximas obtidas foram de 46 e 58 °C, para a primeira e segunda oxidação, respetivamente. Como se pode ver, a temperatura no interior de tambor não conseguiu estabilizar durante o tempo imposto para a oxidação, ficando sempre bastante aquém do valor estabelecido na consola. Os resultados deste ensaio e do anterior podem fazer crer que o sistema é mal isolado, e que as perdas de calor para o exterior podem ser também importantes. Nota-se também um desfaseamento grande entre a temperatura imposta e os valores de temperatura que o sistema é capaz de atingir, o que sugere a necessidade de uma melhor parametrização dos programas, no que diz respeito às relações temperatura / tempo. A diferença nos valores de temperatura (46 e 58 °C) deve-se ao facto de a máquina já estar quente entre oxidações e ao aumento do tempo de reação. Desta forma, a realização deste ensaio permitiu perceber que, para a mesma temperatura, o tempo de oxidação é, efetivamente importante para o objetivo pretendido (redução de produtos químicos).

Nos ensaios 4 e 5 mantiveram-se as condições operatórias do ensaio anterior, procedendo-se à segunda e terceira redução de produtos químicos. Na tabela 5.4 são apresentadas os volumes de reagente utilizados.

**Tabela 5.4** – Volume de reagentes utilizados nos ensaios 4 e 5 na máquina piloto.

Etapa	Reagente	Volume (L)	
		Ensaio 4	Ensaio 5
1ª Oxidação	NaOH 1% (V/V)	2,0	1,2
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	0,8	0,5
	H <sub>2</sub> O	0,2	0,3
2ª Oxidação	NaOH 9% (V/V)	0,7	0,5
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	0,2	0,2
	H <sub>2</sub> O	0,2	0,3
Neutralização	NaHSO <sub>4</sub>	1,3	1,0

As temperaturas máximas obtidas foram cerca de 50 °C e 65 °C, para a primeira e segunda oxidação, em ambos os ensaios. A análise visual permitiu perceber que a quantidade de reagente total utilizada não foi suficiente, dado que a rolha não apresentava o branqueamento desejado e apresentava poros escuros.

No ensaio 4, o volume de reagentes de oxidação foi de cerca de 3,7 L (+0,4 L de água), não tendo sido provavelmente suficiente para que todas as rolhas contactassem devidamente com os reagentes. Estes ensaios foram fundamentais para perceber qual o volume de reagentes expetável para preencher as rolhas.

No ensaio 6, mantiveram-se os volumes do ensaio 2 e aumentou-se o tempo (para 240s) e temperatura de enxaguamento (para 100°C), de forma a potenciar o rendimento das reações.

O resultado visual obtido não foi o pretendido, uma vez que a rolha apresentava um aspeto muito branco, quando comparado com o *standard*.

Depois destes primeiros ensaios bastante exploratórios e algo casuísticos, mas que permitiram conhecer melhor o equipamento e a sua resposta, decidiu-se considerar a estequiometria da reação (equação 2.1). Deste modo, o ensaio 7 teve como objetivo perceber qual a quantidade molar mínima de peróxido de hidrogénio a usar na lavação sem afetar a qualidade visual da rolha.

Sendo o hidróxido de sódio 1% (V/V) o reagente limitante da primeira reação de oxidação (0,6 moles), mediu-se em volume, aproximadamente o mesmo número de moles do peróxido de hidrogénio, 1,5 moles, ao do hidróxido de sódio 1% (V/V). Assim, o volume de peróxido de hidrogénio na primeira oxidação passou de 1,20 L para 0,15 L, correspondendo a uma percentagem de redução de 88%.

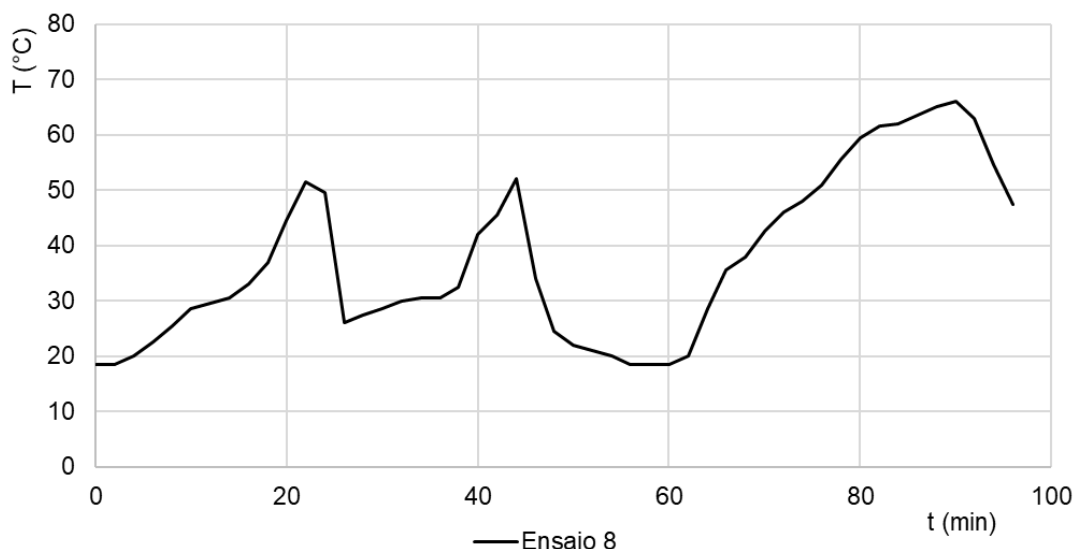
Em termos visuais, foi possível concluir que o resultado final já se aproximava do *standard*.

O ensaio 8 foi realizado com o objetivo de otimizar o ensaio 7, com introdução das etapas de enxaguamento e centrifugação entre oxidações, para um melhor aspeto visual da rolha, como apresentado na tabela 5.5.

**Tabela 5.5** – Condições do programa utilizado no ensaio 8 na máquina piloto.

<b>Etapas</b>	<b>Reagente</b>	<b>Volume (L)</b>	<b>Tempo (s)</b>	<b>Temperatura no display (°C)</b>
<b>1ª Oxidação</b>	NaOH 1% (V/V)	2,4	900	100
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	0,15		
	H <sub>2</sub> O	0,3		
<b>Enxaguamento</b>	-	-	60	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	60	Ambiente
<b>2ª Oxidação</b>	NaOH 9% (V/V)	0,95	900	100
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%(V/V)	0,3		
	H <sub>2</sub> O	0,3		
<b>Enxaguamento</b>	-	-	60	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	60	Ambiente
<b>Neutralização</b>	NaHSO <sub>4</sub>	2,0	-	Ambiente
<b>Enxaguamento</b>	-	-	120	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	300	Ambiente
<b>Secagem</b>	-	-	900	90

Com este ensaio, obtiveram-se rolhas bastante idênticas ao ensaio *standard*, em termos de cor e aspeto final (homogeneidade, poros bem oxidados e sem marcas de atrito nas arestas). Na figura 5.4 é apresentado o gráfico com os valores de temperatura medidos ao longo do ensaio, no interior do tambor.



**Figura 5.4** – Evolução de temperatura do ensaio 8 na máquina piloto.

Após o tempo de estabilização de 48 horas foi quantificado para todos os ensaios realizados, o teor de peróxido residual, humidade relativa e a brancura ISO. Na tabela seguinte são apresentados os valores médios para o teor de peróxido residual e os valores médios para a humidade relativa.

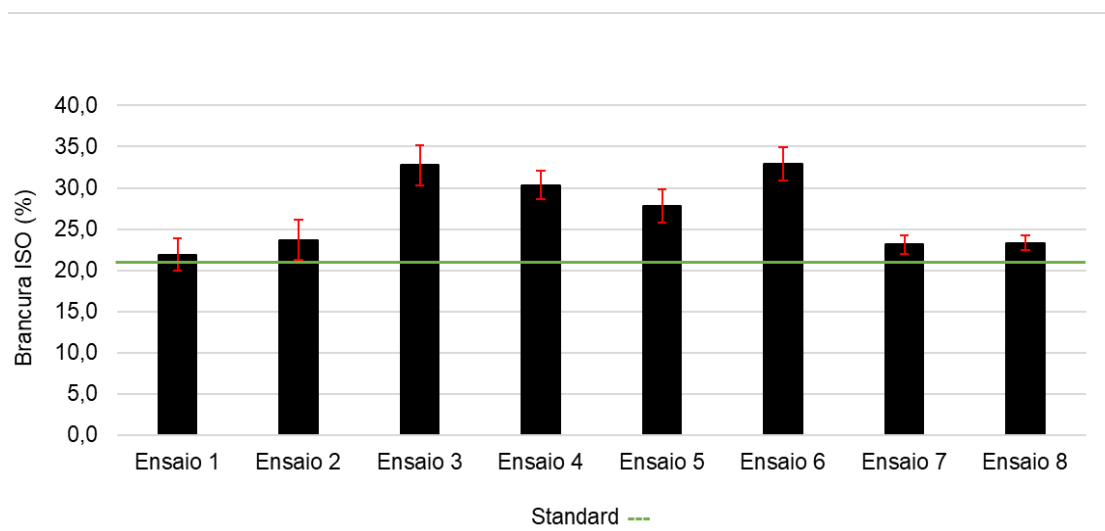
**Tabela 5.6** – Valores obtidos do teor de peróxido residual e humidade relativa das rolhas, nos ensaios na máquina piloto.

<b>Ensaio</b>	<b>Humidade relativa (%) (N=20 rolhas)</b>	<b>Teor de Peróxidos (mg/rolha) (triplicado)</b>
1	3,7 ± 0,48	0,04 ± 0,01
2	5,7 ± 0,71	0,22 ± 0,03
3	8,2 ± 0,75	0,21 ± 0,02
4	5,8 ± 0,75	0,21 ± 0,03
5	5,9 ± 0,55	0,21 ± 0,02
6	7,8 ± 1,11	0,18 ± 0,05
7	8,9 ± 0,87	0,07 ± 0,01
8	5,0 ± 0,55	0,07 ± 0,01

A partir da tabela 5.6 é possível analisar que quanto menor é a quantidade de peróxido de hidrogénio menor é o seu teor residual, tal como seria de se esperar. Ao fim de 48 horas da lavação o teor de peróxidos encontra-se inferior ao limite permitido pelo CIPR (0.20 mg/rolha) ou muito perto desse limite.

A humidade relativa final é um parâmetro afetado, quer pela humidade de entrada da rolha, quer pelas condições ambientais, pelo que os resultados refletem essa variação. No entanto os resultados encontram-se dentro da gama de valores especificados, entre 4 e 8 %.

A figura 5.5 apresenta os resultados obtidos para a avaliação da brancura ISO de 20 rolhas em cada um dos ensaios, após 24 horas de estabilização.



**Figura 5.5** – Brancura ISO das rolhas obtidas em cada um dos ensaios na máquina piloto.

Dado que não há um valor especificado para brancura ISO para rolhas naturais, parte-se do pressuposto que os valores dos ensaios são comparados com o *standard*. Os ensaios 3, 4, 5, e 6 apresentam valores médios afastados face ao valor médio *standard*. Se for reduzido ainda mais a quantidade de peróxido de hidrogénio, verifica-se uma diminuição da brancura ISO. Posto isto, os ensaios 2, 7, e 8 produzem uma lavação “branca” com valores médios de brancura ISO aproximados com o *standard*.

Os valores da brancura ISO das rolhas lavadas, obtidas nos ensaios piloto encontram-se no anexo C.

De forma a confirmar os resultados obtidos em termos de qualidade visual das rolhas naturais utilizados nos ensaios, realizou-se a análise visual das rolhas resultantes dos ensaios piloto elaborados, segundo diferentes parâmetros: cor, homogeneidade, poros “jardados”, poros oxidados, arestas com boleio e arestas com atrito. Os resultados obtidos encontram-se na figura 5.6.

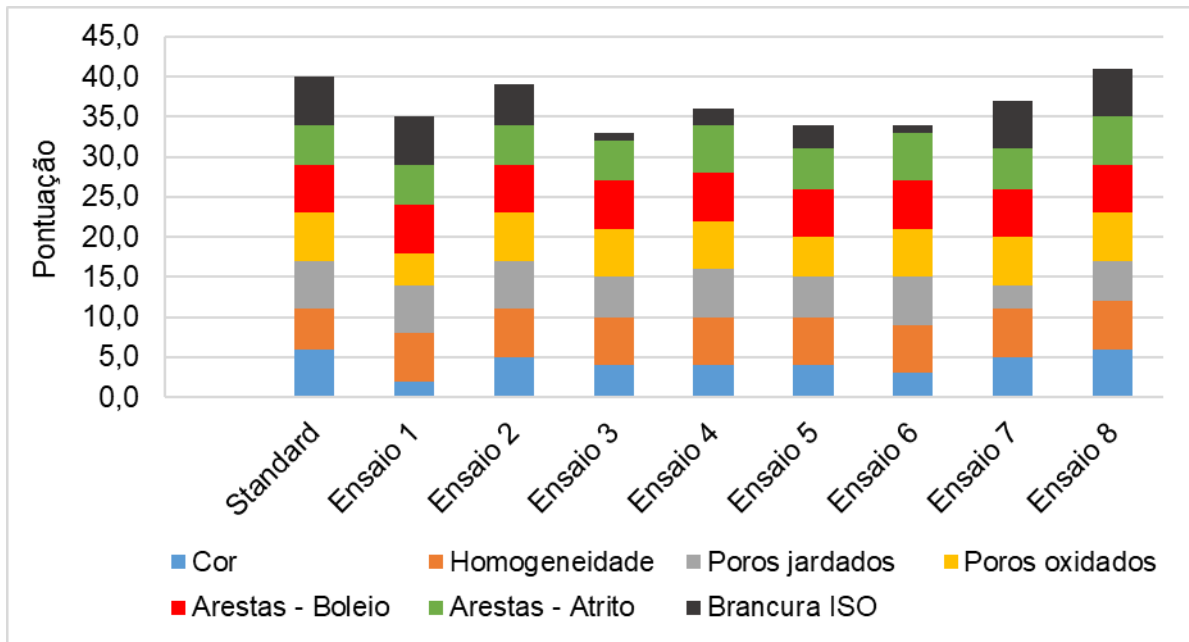


Figura 5.6 – Análise visual às rolhas dos ensaios na máquina piloto.

Pela interpretação do gráfico da figura 5.6 verifica-se que o ensaio que obteve maior pontuação foi o ensaio 8, o que corresponde ao ensaio que apresenta melhor aspeto visual e brancura ISO em comparação com o *standard*.

De forma a consolidar estes resultados, analisou-se a progressão capilar, o teor de pó e a absorvância para o ensaio 8 (ensaio ótimo) e para o *standard*, após lavação. Na figura 5.7 é apresentado o ensaio 8, em duplicado, e o *standard* para a progressão capilar.



**Figura 5.7** – Resultados dos testes de progressão capilar para as rolhas tratadas na máquina piloto. A – Ensaio 8; B – *Standard* e C – Repetição 8.

Tal como descrito no capítulo 4, a capilaridade mede a capacidade de progressão do vinho na rolha. Quanto maior a capilaridade, maior é a progressão do vinho. Em ambos os casos, não se verificou a progressão do vinho, segundo a norma.

Na tabela 5.7 são apresentados os resultados do teor de pó para o ensaio 8 e *standard*.

**Tabela 5.7** – Resultados obtidos do teor de pó para o ensaio 8 na máquina piloto.

Ensaio	Teor de pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)
8	2,1	1,5 ± 0,2
	1,0	
	1,4	
<i>Standard</i>	1,4	1,3 ± 0,2
	1,3	
	1,3	

Face aos resultados obtidos para o teor de pó conclui-se que ambos os casos se encontram dentro da especificação (2 mg/rolha).

Na tabela 5.8 apresentam-se os resultados para os ensaios 8 e *standard*, relativos à leitura da absorvância a 420 nm, para a análise da migração de cor.

**Tabela 5.8** – Resultados obtidos da absorvância do ensaio 8 na máquina piloto.

Ensaio	Absorvância	Média
<b>8</b>	0,185	0,188 ± 0,01
	0,191	
	0,189	
<b>Standard</b>	0,197	0,196 ± 0,01
	0,195	
	0,195	

Conclui-se que em ambos os casos se encontram dentro da especificação técnica do produto, ou seja, não excedem 0,2.

Em paralelo, foi analisado o aspeto visual das macerações resultantes da preparação do ensaio de absorvância. Através da figura 5.8 é possível constatar que as soluções resultantes dos dois ensaios apresentam tonalidades muito próximas.



**Figura 5.8** – Aspeto visual das macerações do ensaio 8 e do ensaio *standard* na máquina piloto.

Deste modo, verificou-se que a redução de produtos químicos de acordo com as quantidades e proporções indicadas para o ensaio 8 não afeta os parâmetros físicos, físico-químicos e visuais da rolha. Após todo este conhecimento a nível piloto, decidiu-se transpô-lo para uma escala industrial.

## 5.2 Ensaios à Escala Industrial

### 5.2.1 Descrição dos Equipamentos

Para a realização dos ensaios à escala industrial foram utilizadas duas máquinas de lavagem, de diferentes capacidades. Assim como a máquina usada nos ensaios piloto, o processo de lavagem nestas máquinas tem como finalidade a desinfecção, o branqueamento e a secagem de rolhas de cortiça. A máquina apresentada na figura 5.9 possui uma capacidade de 100.000 rolhas, com um mínimo de lavagem de 60.000, para o calibre *standard* da empresa – 45x24 mm. A empresa Amorim & Irmãos dispõe de duas máquinas desta capacidade.



**Figura 5.9** – Máquina industrial de lavagem (100ML) da Amorim & Irmãos.

A sua fonte de calor é vapor, sendo também possível funcionar com aquecimento elétrico (resistência elétrica), caso necessário. A carga das rolhas de cortiça é efetuada de forma automática, através de um tapete e de um silo de alimentação à máquina. A descarga também é executada de forma automática para moega de descarga.

A máquina dispõe de um sistema de injeção por pulverização de produtos químicos. A injeção de reagentes na máquina é efetuada a partir de um coletor que está ligado à rede de abastecimento de reagentes intervenientes no processo de lavagem. Para este processo, existem duas balanças que pesam o produto e o injetam através de um sistema de injeção duplo e paralelo, ou seja, dependendo da “rampa” formada pela queda das rolhas durante a rotação do tambor, a injeção será feita de acordo com esse ângulo. Desta forma, há um maior e melhor espalhamento dos produtos sobre as rolhas e aproveitamento dos mesmos [36].

A descarga dos resíduos de lavagem é efetuada pela zona inferior da blindagem mediante a abertura e fecho de válvula eletropneumática. Durante o processo de lavagem, o utilizador não tem qualquer contacto com os agentes de lavagem devido ao total fecho da porta exterior da blindagem. Relativamente ao processo de secagem, a máquina possui entrada de ar quente fornecida por coletores laterais ligados ao veio central perfurado do tambor de rede interior, sendo a extração efetuada por um tubo posterior ligado à exaustão. A máquina está equipada com uma unidade de comando/gestão constituída por uma consola tátil, com três modos possíveis de operação: manual, automático e semi-automático.

Mediante as especificações do programa que é inserido, para diferentes lavagens, é possível ajustar variáveis como: tempo de operação (minutos), rotação do tambor (rpm), temperatura (graus Celsius), ventilação e exaustão (percentagem). Dado o algoritmo interno que a máquina possui, também é possível, mediante a humidade ambiente e a humidade da rolha inserir essas duas variáveis na máquina, ajustando assim o tempo final de secagem da lavagem.

A outra máquina, que está apresentada na figura 5.10 (onde se vêem cinco idênticas), possui uma capacidade de 20.000 rolhas, com um mínimo de lavagem de 18.000, para o calibre *standard* da empresa – 45x24 mm. A empresa Amorim & Irmãos dispõe de dezassete máquinas desta capacidade.



**Figura 5.10** – Máquinas industriais de lavagem (20ML) da Amorim & Irmãos.

Estas máquinas, tal como a máquina de 100ML, possuem uma fonte de calor a vapor, sendo também possível funcionar com aquecimento elétrico, sempre que necessário. A carga das rolhas de cortiça é executada de forma automática, através de um silo na parte superior

do tambor. A descarga também é executada de forma automática, através da rotação lenta do tambor e por gravidade.

A máquina dispõe de um sistema de injeção por pulverização de produtos químicos. O sistema de injeção é constituído por quatro bicos, equidistantes ao longo do tambor, que permitem a pulverização em leque. A descarga dos resíduos de lavagem é efetuada pela zona inferior do tambor mediante a abertura e fecho de válvula electropneumática. Durante o processo de lavagem, o utilizador não tem qualquer contacto com os agentes de lavagem devido ao total fecho da porta exterior da máquina.

A máquina possui um sistema de secagem, com entrada de ar quente feita pela zona lateral, diretamente para o centro do tambor. Dispõe ainda de uma consola (comando tátil), sendo possível operar em modo manual ou automático.

Estas máquinas de 20ML são mais antigas do que a maior, e apenas é possível ajustar as variáveis tempo de operação (minutos), temperatura (graus Celsius) e tempo final de secagem da lavagem.

### 5.2.2 Descrição das Condições dos Ensaio Industrial

Com o conhecimento obtido dos ensaios piloto, nomeadamente a elaboração de um programa genérico de lavagem e quais as variáveis com maior impacto no processo, avançou-se para a escala industrial. A tabela 5.9 resume o programa genérico de lavagem para os ensaios industriais realizados.

Tabela 5.9 – Programa genérico de lavagem.

<b>Programa genérico de lavagem</b>	<b>Etapa/Operação</b>
	Carga
	Enxaguamento
	Centrifugação
	Secagem
	Oxidação
	Neutralização
	Enxaguamento
	Centrifugação
	Secagem
	Descarga

Os ensaios industriais tiveram como finalidade a verificação dos resultados à escala piloto, bem como a melhoria da qualidade visual da rolha e seu desempenho.

Os ensaios foram iniciados na máquina de maior capacidade (100ML), dado que nesta há um maior controlo do processo e da reação química.

Dado que as máquinas industriais operam com todas as classes e calibres, e de forma a dar robustez ao processo, nos ensaios da máquina de 100ML, utilizaram-se 80.000 rolhas naturais, de classe B, 2º e Superior (dependendo do lote disponibilizado) de calibre 45x24 mm, enquanto na máquina de 20ML, utilizaram-se 20.000 rolhas de classe B, de calibre 45x24 mm. Nestes ensaios utilizou-se, sempre que possível, uma sonda para medição da temperatura no interior da máquina, afim de se tirarem conclusões mais corretas sobre a evolução da temperatura em cada etapa de operação.

Nas tabelas 5.10 e 5.11, são apresentados, de forma genérica, as lavagens “branca”s *standard* das máquinas 100ML e 20ML, respetivamente. Como pode constatar-se, não há uma lógica comum para ambos os programas, da mesma lavagem “branca”.

Tabela 5.10 – Programa da atual lavagem “branca” na máquina 100ML.

Etapa	Reagente	Quantidade (kg)	Tempo (min)	Temperatura no <i>display</i> (°C)
1ª Oxidação	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	21,7	1	Ambiente
	NaOH 9% (V/V)	17,7		
Secagem	-	-	8	60
Enxaguamento	-	-	3	Ambiente
Centrifugação	-	-	3	Ambiente
2ª Oxidação	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	37,1	1	Ambiente
	NaOH 9% (V/V)	22,1		
Entrada Reagente	H <sub>2</sub> O	2,0	-	70
Secagem	-	-	10	70
Enxaguamento	-	-	3	Ambiente
Centrifugação	-	-	3	Ambiente
Neutralização	NaHSO <sub>4</sub>	40,7	8	Ambiente
	H <sub>2</sub> O	2,0		
Enxaguamento	-	-	3	Ambiente
Centrifugação	-	-	3	Ambiente
Secagem	-	-	15	120

Tabela 5.11 – Programa da atual lavação “branca” na máquina 20ML.

Etapa	Reagente	Volume (L)	Tempo (min)	Temperatura no <i>display</i> (°C)
<b>Aquecimento</b>	-		5	130
<b>1ª Oxidação</b>	NaOH 1% (V/V)	27,0	5	110
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	9,0		
	H <sub>2</sub> O	3,0		
<b>2ª Oxidação</b>	NaOH 9% (V/V)	10,0	30	110
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	3,0		
	H <sub>2</sub> O	3,0		
<b>Enxaguamento</b>	-	100,0	-	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-		1	Ambiente
<b>Neutralização</b>	NaHSO <sub>4</sub>	20,0	5	110
<b>Enxaguamento</b>	-	400,0	-	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-		5	Ambiente
<b>Aquecimento</b>	-		40	130

Assim, em ambas as máquinas para a mesma lavação, adotou-se o programa genérico de lavação. Além disso, o ajuste na máquina 20ML teve como objetivo a remoção e substituição do hidróxido de sódio 1% por hidróxido de sódio a 9%, com intuito de uniformizar a lavação “branca” entre máquinas.

Posto isto, deu-se início aos ensaios industriais na máquina 100ML e 20ML, apresentados nas tabelas 5.12 e 5.13, respectivamente, com o objetivo de reduzir o consumo de produtos químicos na lavação “branca” sem afetar a qualidade visual nem as propriedades físicas e químicas das rolhas.

**Tabela 5.12** – Identificação das alterações dos ensaios industriais na máquina 100ML.

Ensaio	Alterações
1	Reformulação do programa <i>standard</i> / 1ª Redução de produtos químicos
2	Alteração das condições do processo
3	1ª Redução bissulfato de sódio (NaHSO <sub>4</sub> )
4	Aumento peróxido hidrogénio na 1ª oxidação
5	Reformulação do programa para uma oxidação
6	2ª Redução bissulfato de sódio (NaHSO <sub>4</sub> )
7	Alteração das condições do processo
8	Redução hidróxido de sódio em ambas oxidações

**Tabela 5.13** – Identificação das alterações dos ensaios industriais na máquina 20ML.

Ensaio	Alterações
1	Reformulação do programa <i>standard</i>
2	Redução de peróxido de hidrogénio / Alteração das condições do processo
3	Redução de produtos químicos
4	
5	
6	
7	Alteração das condições do processo

Para ambas as lavações “branca”s, de diferentes máquinas, a adição dos reagentes envolvidos na etapa de oxidação foi sempre pela mesma ordem. O que significa que, para a etapa de oxidação é adicionada a solução de hidróxido de sódio seguida do peróxido de hidrogénio, promovendo a reação de branqueamento. Tal como explicado no ponto 2.7, o processo de branqueamento requer aquecimento e ocorre mais favoravelmente entre 80 a 100°C.

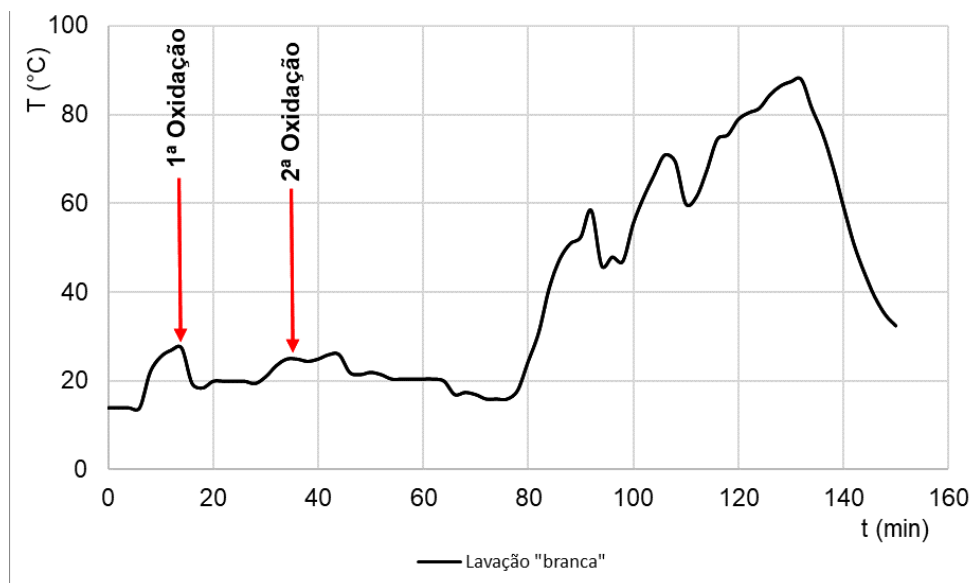
No final da 2ª etapa de oxidação, as rolhas são enxaguadas, com o intuito de remover possíveis excessos de reagente à superfície da rolha. Por fim, adiciona-se bissulfato de sódio para neutralizar o hidróxido de sódio em excesso e, por conseguinte, baixar o pH. A última etapa é a de secagem, onde se harmoniza a humidade relativa final para valores entre 6 a 10 %.

Para cada ensaio são abordadas duas perspetivas diferentes: otimizar as condições do processo, através de revisão estrutural do programa de lavação e reduzir a quantidade de produtos químicos responsáveis pelo processo de branqueamento.

Após o processo de lavação, as rolhas seguem para o ROSA. Paralelamente, são observados os perfis de temperatura no interior da máquina de lavação. Para todos os ensaios foram realizados os seguintes testes de controlo de qualidade: humidade relativa, teor de peróxidos residual, brancura ISO e aspeto visual. Para o ensaio considerado ótimo, para além dos parâmetros anteriores, foram incluídos os ensaios de capilaridade, teor de pó e absorvância.

### 5.2.3 Resultados dos Ensaios na Máquina 100 ML e Discussão

Antes de dar início aos ensaios, foi lida a temperatura no interior da máquina 100ML de uma lavação “branca” *standard* da produção (figura 5.11), através de uma sonda, que se manteve no interior da máquina. A evolução da temperatura medida observa-se na figura 5.11.



**Figura 5.11** – Evolução da temperatura para a lavação “branca” *standard* na máquina 100ML.

Os resultados observados na figura 5.11 mostram que tanto para a primeira como para a segunda etapa de oxidação a temperatura máxima no interior do tambor foi de 27,5 e 25 °C, respetivamente. Esta temperatura está bastante abaixo do que se pretende para se promover a reação de branqueamento (temperatura ótima de reação de 80 °C). Após avaliação crítica do programa de lavação “branca” *standard*, utilizado atualmente e do conhecimento obtido através dos ensaios piloto atuou-se sobre as variáveis processuais, tempo e temperatura de

reação de oxidação, e adotou-se o programa genérico de lavagem (que serviu como espinha dorsal para todos os ensaios industriais).

Desta forma, o ensaio 1, teve como objetivo reformular o programa, com base no conhecimento adquirido em lavagens e nos ensaios à escala piloto. Neste ensaio, procedeu-se à primeira redução de produtos químicos, em cerca de 30%. Na tabela 5.14 são apresentadas as reduções realizadas.

**Tabela 5.14** – Quantidade de reagente utilizado no ensaio 1 na máquina 100ML.

Etapa	Reagente	Quantidade (kg)	
		Atual lavagem “branca”	Após redução
1ª Oxidação	NaOH 9% (V/V)	17,7	12,4
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	21,7	15,2
	H <sub>2</sub> O	-	4,0
2ª Oxidação	NaOH 9% (V/V)	22,1	15,5
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	37,1	26,0
	H <sub>2</sub> O	-	4,0
Neutralização	NaHSO <sub>4</sub>	40,7	28,5
	H <sub>2</sub> O	2,0	2,0

Esta reformulação também passou pelos tempos de reação e temperatura (indicados na tabela 5.10), sendo que para ambas as etapas da oxidação aumentou-se de 1 minuto para 15 minutos, e aumentou-se a temperatura imposta para 100°C. A temperatura máxima para a primeira e segunda reação de oxidação, para este ensaio foi de 42 e 35°C, respetivamente, pelo que se encontra ainda distante da pretendida, 80°C. Quanto ao aspeto visual da rolha lavada, em comparação com o *standard*, obteve-se uma lavagem em que as rolhas apresentavam pouca homogeneidade, poros “jardados” e as arestas com atrito. Este fenómeno deve-se não só à redução dos produtos químicos, como também a condições operatórias eventualmente pouco favoráveis.

No ensaio 2, alteraram-se as condições do processo, nomeadamente os tempos de enxaguamento e centrifugação, na expectativa de se obter uma rolha mais uniforme. Assim, o tempo de enxaguamento passou de 3 minutos para 1 minuto e o tempo de centrifugação de 3 minutos para 2 minutos. Através dos resultados da análise visual, concluiu-se que a rolha ainda não tinha tido o branqueamento necessário, devido à tonalidade que apresentava.

Com base no conhecimento empírico obtido em lavações, no ensaio 3 reduziu-se o bissulfato de sódio ( $\text{NaHSO}_4$ ) de 28,5 litros para 24,5 litros (4 litros) e acrescentou-se 1 litro de água para compensar parcialmente em volume. O tempo de reação de neutralização aumentou-se de 8 minutos para 10 minutos, alterando-se assim também as condições processuais. Em termos visuais, foi possível concluir que o resultado final já se aproximava do *standard*, uma vez que houve uma melhoria em termos de homogeneidade e poros menos “jardados”, no entanto, a tonalidade estava aquém do espetável.

No ensaio 4, de forma a potenciar a reação de branqueamento, decidiu-se aumentar em 1 litro o peróxido de hidrogénio na 1ª oxidação (aumentou-se para 16,2 litros), mantendo-se as condições processuais do ensaio 3. O resultado visual obtido não foi o pretendido, uma vez que a rolha apresentava cor muito “branca”, quando comparada com o *standard*.

Como nenhum destes ensaios se mostrou suficientemente satisfatório, avaliaram-se novas alterações processuais. Assim, no ensaio 5, a lavação programou-se com uma oxidação, com a quantidade total de reagentes que se usaria durante todo o processo de lavação com duas oxidações. O programa de lavação “branca” utilizada no ensaio 5, com uma única etapa de oxidação, é apresentado na tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Programa genérico da lavação “branca” do ensaio 5 na máquina 100ML.

Etapa	Reagente	Quantidade (kg)	Tempo (min)	Temperatura no display (°C)
<b>Enxaguamento</b>	-	-	1	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	2	Ambiente
<b>Secagem</b>	-	-	5	100
<b>Oxidação</b>	NaOH 9% (V/V)	28,0	22	100
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	42,0		
	H <sub>2</sub> O	8,0		
<b>Enxaguamento</b>	-	100,0	1	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	2	Ambiente
<b>Neutralização</b>	NaHSO <sub>4</sub>	24,5	12	Ambiente
	H <sub>2</sub> O	3,0		
<b>Enxaguamento</b>	-	-	1	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	2	Ambiente
<b>Secagem</b>	-	-	15	120

Os resultados obtidos visualmente mostraram que realizar apenas uma oxidação é uma opção pouco interessante, pois um grande volume de rolhas não oxidou. Este ensaio foi fundamental para perceber que são necessárias duas oxidações de forma a garantir o branqueamento total das rolhas.

Nos ensaios 6 e 7, replicou-se o que se já tinha feito no ensaio 3, ou seja, reduziu-se a quantidade de bissulfato de sódio (NaHSO<sub>4</sub>), desta vez de 24,5 litros para 22 litros, mantendo o mesmo volume de água. Ao invés do ensaio 7, reduziu-se o tempo de reação de oxidação, de 15 minutos para 10 minutos. Para ambos os ensaios, obteve-se um aspeto visual muito próximo do *standard*, havendo apenas uma leve tonalidade nas rolhas em tom de amarelo. É de conhecimento empírico que uma cor mais amarela nas rolhas lavadas deve-se ao excesso de hidróxido de sódio.

Posto isto, no ensaio 8 reduziu-se em ambas as oxidações a quantidade de solução de hidróxido de sódio. Na primeira oxidação reduziu-se para 10,4 litros, e na segunda oxidação para 12,5 litros, mantendo as condições processuais do ensaio 7. Com este ensaio, obteve-se rolhas bastante idênticas ao *standard*, em termos de cor e aspeto final

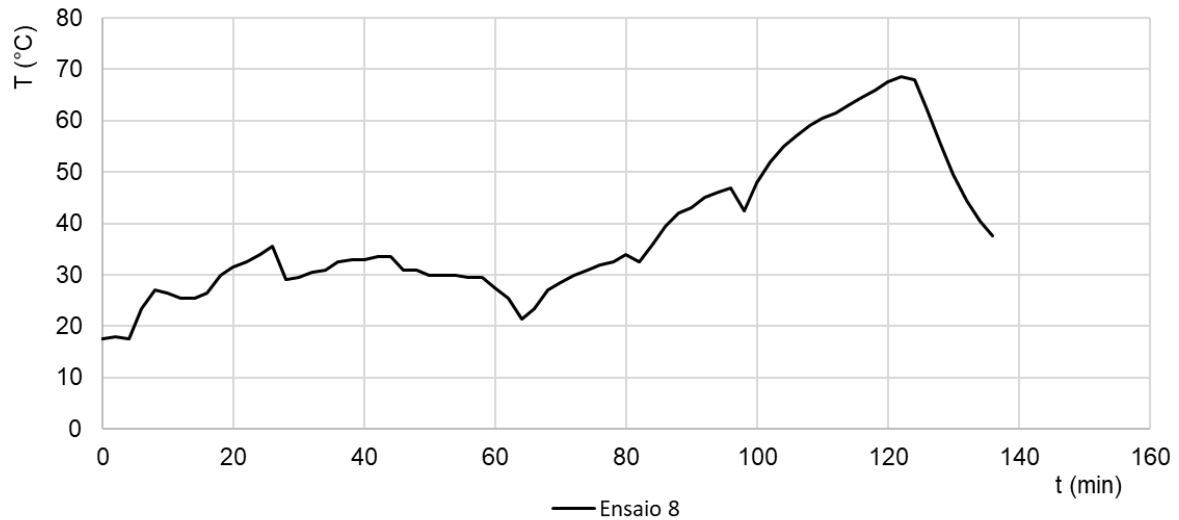
(homogeneidade, poros bem oxidados e sem atrito nas arestas). Na tabela 5.16 é apresentado o programa da lavagem “branca” do ensaio 8.

**Tabela 5.16** – Programa genérico da lavagem “branca” do ensaio 8 na máquina 100ML.

Etapa	Reagente	Quantidade (kg)	Tempo (min)	Temperatura no <i>display</i> (°C)
<b>Enxaguamento</b>	-	-	2	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	1	Ambiente
<b>Secagem</b>	-	-	5	100
<b>1ª Oxidação</b>	NaOH 9%	10,4	10	100
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%	15,2		
	H <sub>2</sub> O	5,0		
<b>Enxaguamento</b>	-	-	1	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	1	Ambiente
<b>2ª Oxidação</b>	NaOH 9%	12,5	10	100
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35%	26,0		
	H <sub>2</sub> O	5,0		
<b>Enxaguamento</b>	-	-	1	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	1	Ambiente
<b>Neutralização</b>	NaHSO <sub>4</sub>	22,0	8	Ambiente
	H <sub>2</sub> O	3,0		Ambiente
<b>Enxaguamento</b>	-	-	1	Ambiente
<b>Centrifugação</b>	-	-	1	Ambiente
<b>Secagem</b>	-	-	15	120

Este ensaio foi repetido para diferentes classes (B e Superior), em duplicado, e em semanas diferentes, dando assim robustez ao programa e ao processo.

Na figura 5.12 é apresentado o gráfico de temperatura do ensaio 8.



**Figura 5.12** – Evolução da temperatura do ensaio 8 na máquina 100ML.

Apesar das temperaturas de oxidações estarem aquém do que seria ideal, 80°C, o ensaio representa uma poupança de tempo de cerca de 20 minutos, em relação ao *standard*, o que é bastante expressivo dado que uma poupança de tempo traduz-se num aumento de produção.

Após o tempo de estabilização de 48 horas, foi quantificado, para todos os ensaios realizados na máquina 100ML, o teor de peróxido residual, a humidade relativa e a brancura ISO. Na tabela 5.17 são apresentados os valores médios para o teor de peróxido residual e os valores médios para a humidade relativa.

**Tabela 5.17** – Valores obtidos do teor de peróxido residual e humidade relativa das rolhas, nos ensaios na máquina 100ML.

Ensaio	Humidade relativa (%) (N=20 rolhas)	Teor de Peróxidos (mg/rolha) (triplicado)
1	4,9 ± 0,87	0,16 ± 0,02
2	4,6 ± 0,41	0,18 ± 0,02
3	4,8 ± 0,65	0,10 ± 0,01
4	5,8 ± 0,89	0,15 ± 0,02
5	5,6 ± 0,64	0,19 ± 0,03
6	5,0 ± 0,57	0,16 ± 0,03
7	5,1 ± 0,78	0,05 ± 0,01
8 – Classe B	4,8 ± 0,42	0,15 ± 0,02
8 – Classe Superior	4,6 ± 0,39	0,10 ± 0,01
8– Classe B (Repetição)	4,6 ± 0,43	0,12 ± 0,02
8 – Classe Superior (Repetição)	4,9 ± 0,73	0,10 ± 0,01

A partir da tabela 5.17 é possível concluir que, ao fim de 48 horas da lavação, o teor de peróxidos encontra-se inferior ao limite permitido pelo CIPR (0.20 mg/rolha).

Os valores de humidade encontram-se todos mais próximos entre si devido ao facto de a esta escala e para a máquina em questão o controlo do processo ser mais eficaz. Além disso, o melhor isolamento térmico da máquina (relativamente à máquina piloto) permite uma maior uniformidade de condições no seu interior e conseqüentemente das características físicas. Todos os resultados encontram-se dentro da gama de valores especificados, entre 4 e 8 %.

As figuras 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam os resultados obtidos para a avaliação da brancura ISO de 20 rolhas em cada um dos ensaios para diferentes classes, após 24 horas de estabilização. Dado que não há um valor especificado para a brancura ISO para rolhas naturais, assume-se que os valores dos ensaios são comparados com as rolhas *standard* da respetiva classe.

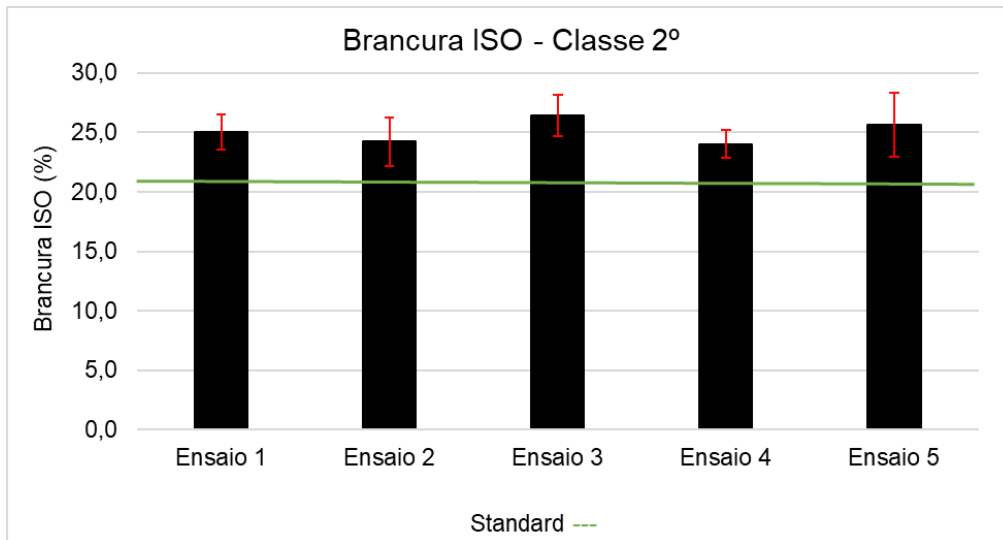


Figura 5.13 – Brancura ISO obtida para os ensaios de classe 2º na máquina 100ML.

Analisando a figura 5.13, observa-se que, nos ensaios 1, 2, 3, 4 e 5, as brancuras ISO das rolhas obtidas no final do processo a nível industrial na máquina 100ML para a classe 2º, estão discrepantes do valor *standard*, estando muito acima do que é a percentagem de brancura ISO de uma lavação “branca” de classe 2º.

Em relação à brancura ISO dos ensaios de classe Superior, como se observa pela figura 5.14, as rolhas obtidas nos ensaios 7, 8 e repetição do 8 apresentam uma percentagem de brancura muito próxima da referência, confirmando assim a análise visual realizada. Já o ensaio 6 apresentou brancura ISO ligeiramente superior ao *standard*.

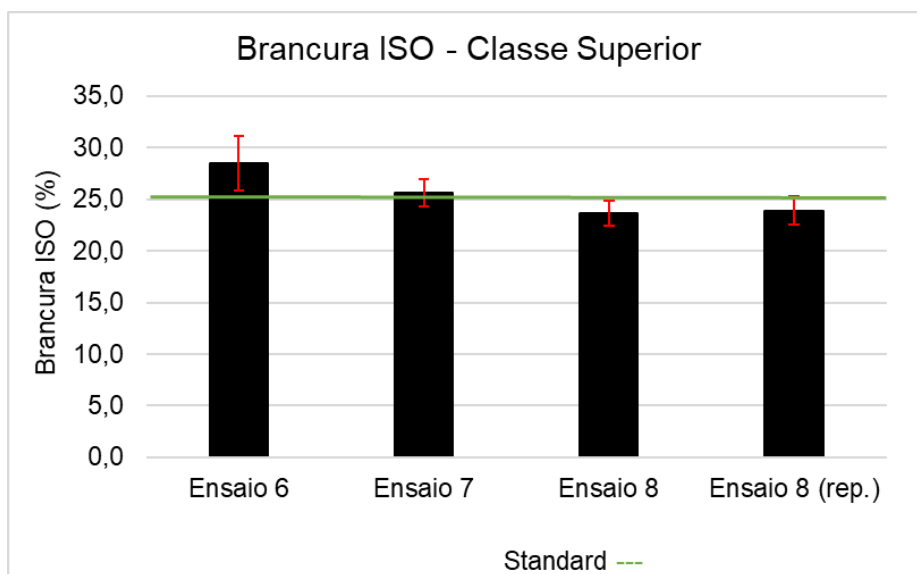


Figura 5.14 – Brancura ISO obtida para os ensaios de classe superior na máquina 100ML.

Por fim, a brancura ISO das rolhas obtidas nos ensaios 8 (classe B), como se observa na figura 5.15, apresenta valores em concordância com os valores do ensaio *standard*.

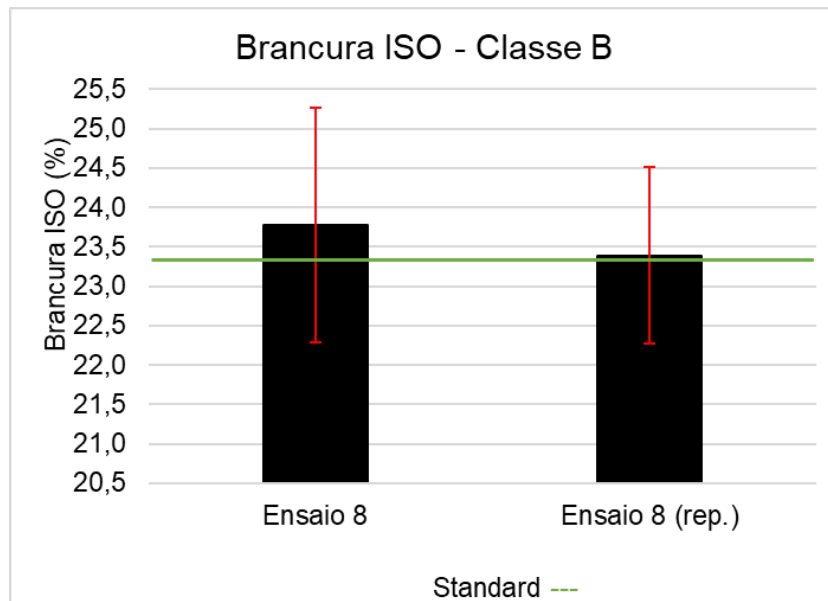


Figura 5.15 – Brancura ISO obtida para os ensaios de classe B na máquina 100ML.

Os valores da brancura ISO para os ensaios industriais na máquina 100ML encontram-se no anexo C.

De forma a confirmar os resultados obtidos, em termos de qualidade visual das rolhas naturais utilizados nos ensaios industriais na máquina 100ML, realizou-se a análise visual aos ensaios para as diferentes classes e deu-se a respetiva pontuação. Os resultados obtidos encontram-se presentes nas figuras 5.16, 5.17 e 5.18.

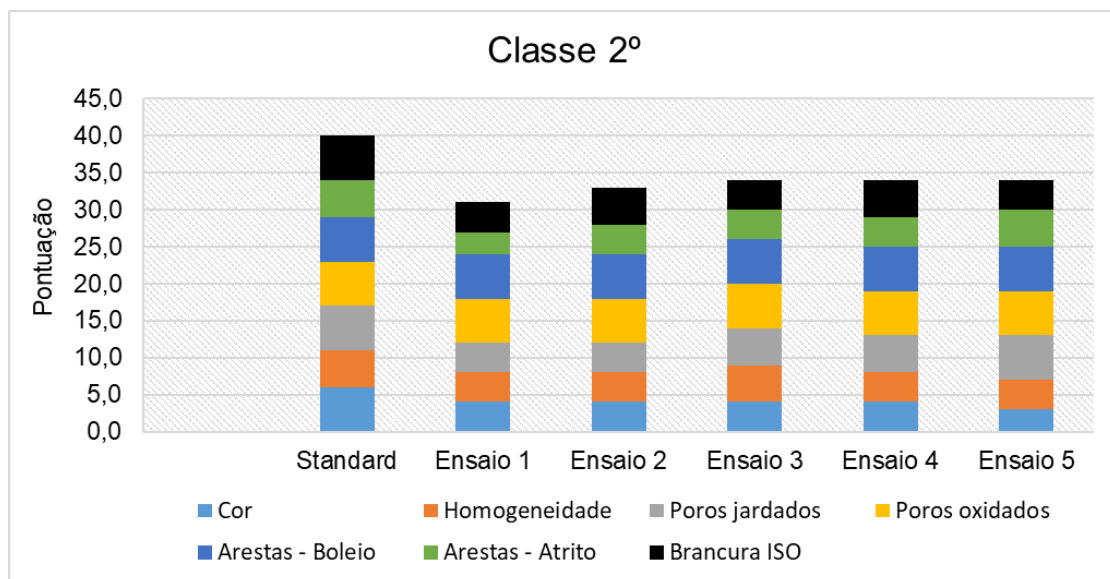


Figura 5.16 – Análise visual das rolhas resultantes dos ensaios industriais na máquina 100ML – Classe 2º.

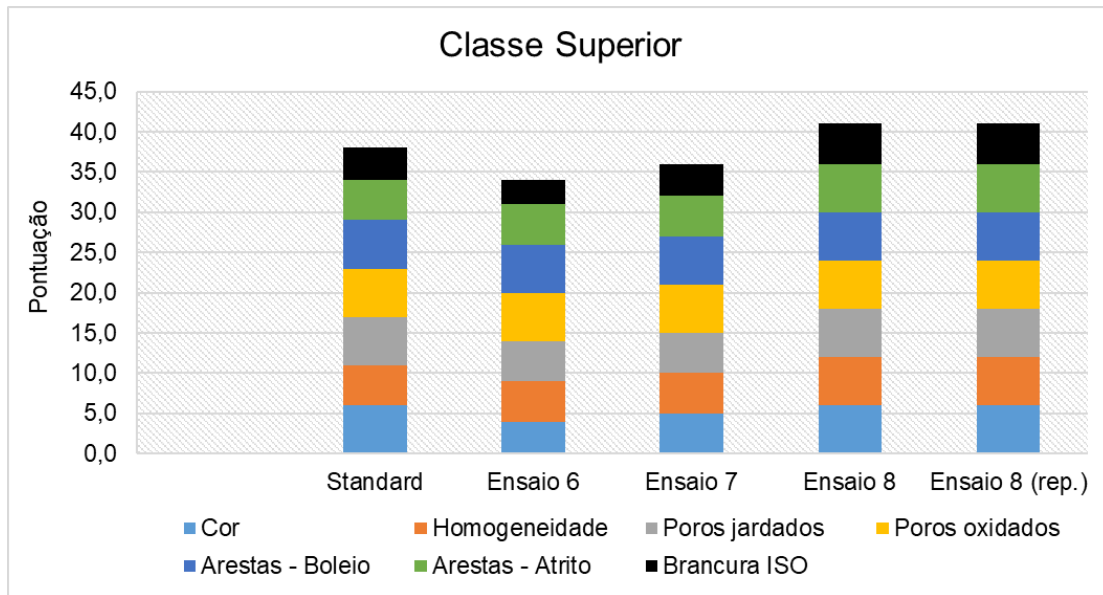


Figura 5.17 – Análise visual das rolhas resultantes dos ensaios industriais na máquina 100ML – Classe Superior.

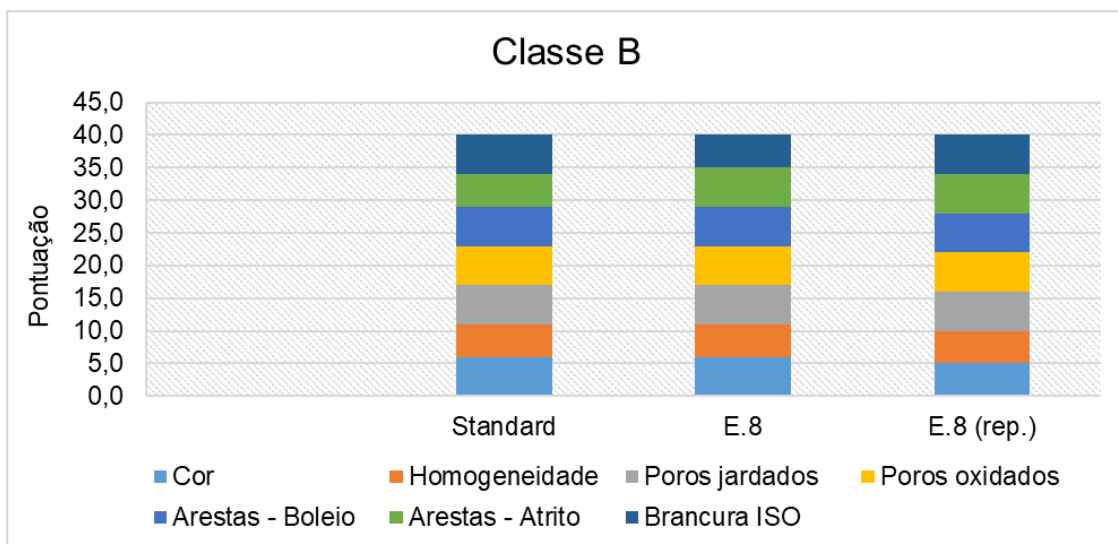
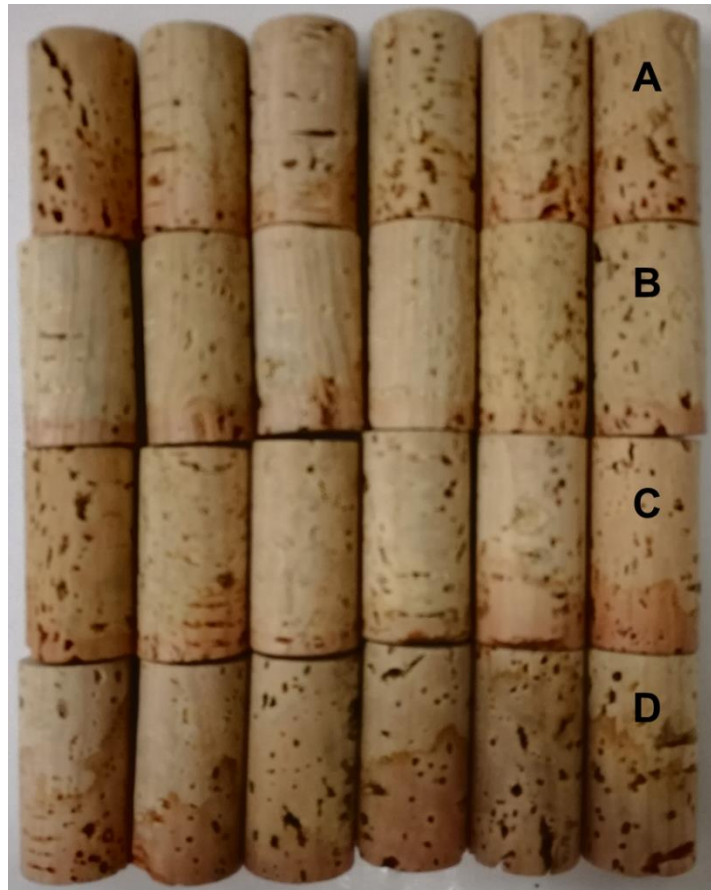


Figura 5.18 – Análise visual das rolhas resultantes dos ensaios industriais na máquina 100ML – Classe B.

Observa-se através das figuras 5.16, 5.17 e 5.18, que o ensaio que obteve maior pontuação foi o ensaio 8, para classes Superior e B, o que corresponde ao ensaio em que as rolhas apresentam o aspeto visual mais próximo do que se obtém com o ensaio *standard*.

De forma a consolidar estes resultados, analisou-se a progressão capilar, o teor de pó e a absorvância a 420 nm (migração de cor) para o ensaio 8 (ensaio ótimo) e para o *standard*, após lavação.

Na figura 5.19 são apresentados os resultados dos ensaios de progressão capilar do ensaio 8, em duplicado, para as diferentes classes (Superior e B).



**Figura 5.19** – Resultados dos testes de progressão capilar na máquina 100ML. A – Ensaio 8 (classe Superior); B – Repetição do ensaio 8 (classe Superior); C – Ensaio 8 (classe B) e D – Repetição do ensaio 8 (classe B).

A partir da análise da progressão capilar, após a lavagem, verificou-se que em B e C só uma rolha apresentava progressão capilar, o que significa, que as rolhas de ambos os ensaios vedaram o vinho nas melhores condições, enquanto que A e D apresentam progressão capilar. De referir que só após a rolha tratada, ou seja, no final de todas as operações referidas na figura 2.5 é que as rolhas não podem apresentar progressão capilar.

Na tabela 5.18 são apresentados os resultados obtidos do teor de pó para as rolhas obtidas no ensaio 8, de diferentes classes e no ensaio *standard*.

**Tabela 5.18** – Resultados obtidos do teor de pó nas rolhas do ensaio 8 e *standard* na máquina 100ML.

Ensaio	Teor de pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)
<b>8 - Classe Superior</b>	1,9	1,8 ± 0,2
	1,8	
	1,6	
<b>8 - Classe B</b>	1,4	1,5 ± 0,2
	1,7	
	1,5	
<b>Standard</b>	1,6	1,4 ± 0,2
	1,4	
	1,2	

Com os resultados obtidos para o ensaio 8, para diferentes classes, e do *standard*, conclui-se que em ambos os casos, o teor de pó se encontra dentro da especificação, que é no máximo 2 mg/rolha.

Os resultados da leitura da absorvância a 420 nm (migração de cor), são apresentados na tabela 5.19 para os ensaios 8 e *standard*, com diferentes classes de rolhas.

**Tabela 5.19** – Resultados obtidos da absorvância a 420 nm, para rolhas de diferentes classes, no ensaio 8 e *standard* na máquina 100ML.

Ensaio	Absorvância	Média
<b>8 - Classe Superior</b>	0,174	0,175 ± 0,01
	0,170	
	0,181	
<b>8 - Classe B</b>	0,201	0,199 ± 0,01
	0,195	
	0,202	
<b>Standard</b>	0,192	0,193 ± 0,01
	0,185	
	0,201	

Conclui-se que em ambos os casos se encontram dentro da especificação técnica do produto, ou seja, não excedem 0,2.

Após a análise dos resultados obtidos nos vários testes de controlo de qualidade efetuados, verificou-se que a redução de produtos químicos, implementada no ensaio 8, não

afeta as propriedades físicas, físico-químicas e visuais da rolha. Assim, deste modo, todo o conhecimento adquirido na máquina industrial de 100ML, transpôs-se para a máquina de 20ML.

#### 5.2.4. Resultados dos Ensaio na Máquina 20 ML e Discussão

Na figura 5.20, é apresentada a evolução da temperatura ao longo de uma lavação “branca” *standard* da produção, na máquina de 20ML.

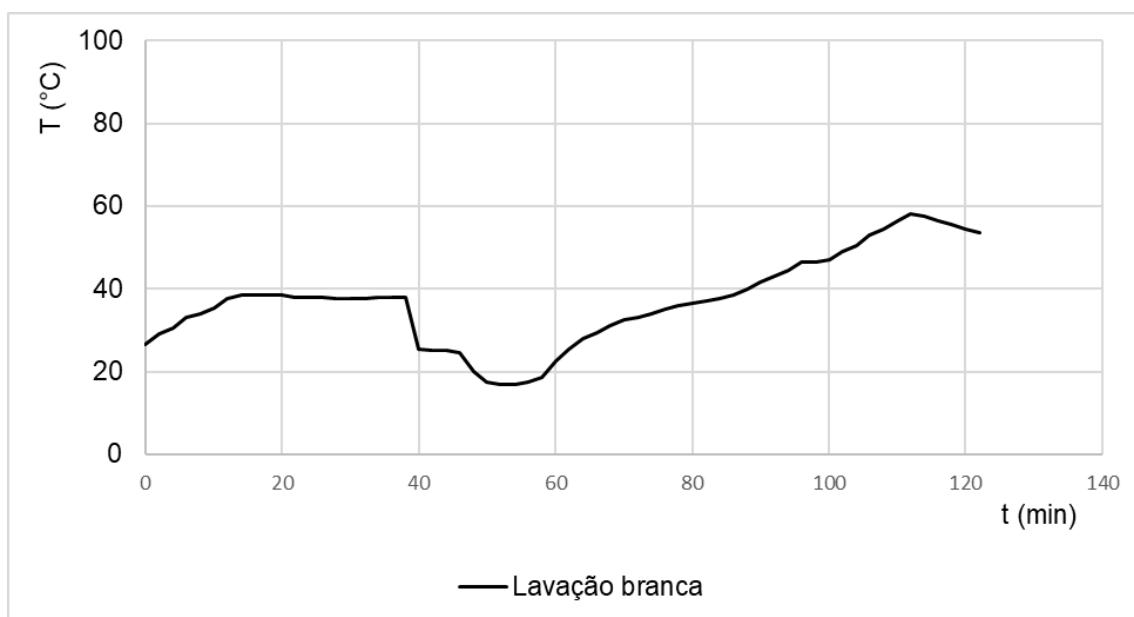


Figura 5.20 – Evolução da temperatura para a lavação “branca” *standard* na máquina 20ML

A figura 5.20 mostra que durante a fase de oxidação, a temperatura máxima no interior do tambor foi de 39°C. Esta temperatura está novamente bastante abaixo da temperatura ideal de reação, 80°C.

Após avaliação crítica do programa de lavação “branca” *standard* na máquina 20ML e do conhecimento obtido através dos ensaios realizados (piloto e máquina 100ML), seguiu-se um procedimento análogo ao dos ensaios na máquina 100 ML.

Desta forma, no ensaio 1, reformulou-se o programa *standard* no programa genérico de lavação (tabela 5.11). Neste ensaio, procedeu-se à primeira redução de produtos químicos, com vista a obter o mesmo resultado final em termos visuais, mantendo as propriedades físicas e químicas da rolha. Na tabela 5.20 são apresentadas as reduções realizadas.

Tabela 5.20 – Quantidade de reagentes utilizado no ensaio 1 na máquina 20ML.

Etapa	Reagente	Volume (L)	
		Atual lavagem “branca”	Após redução
1ª Oxidação	NaOH 1% (V/V)	27,0	3,0 (NaOH 9% (V/V))
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	9,0	6,0
	H <sub>2</sub> O	3,0	12,0
2ª Oxidação	NaOH 9% (V/V)	10,0	6,0
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	3,0	3,0
	H <sub>2</sub> O	3,0	6,0
Neutralização	NaHSO <sub>4</sub>	20,0	12,0

Esta reformulação também passou pelos tempos de reação, mantendo-se as respectivas temperaturas. Assim sendo, na primeira oxidação aumentou-se de 5 para 10 minutos, e na segunda oxidação reduziu-se de 30 para 12 minutos. Por outro lado, na reação de neutralização aumentou-se de 5 para 8 minutos. A temperatura máxima para a primeira e segunda etapas de oxidação, para este ensaio foi de 35,5 e 40°C, respetivamente, ainda distantes da pretendida, 80°C. A rolha lavada, quando comparada com o *standard*, apresentava um aspeto demasiado branco, não sendo esse o resultado final desejado.

No ensaio 2, promoveu-se uma redução de 1 litro de peróxido de hidrogénio em ambas as oxidações, com o objetivo de reduzir o branqueamento que se demonstrou em demasia no ensaio 1. Em simultâneo, alteraram-se as condições do processo, nomeadamente a quantidade de água enxaguamento e tempo de centrifugação, na expectativa de se obter uma rolha mais uniforme. Assim, a quantidade de água de enxaguamento passou de 100 para 40 litros, e o tempo de centrifugação de 1 para 3 minutos. Quanto ao aspeto visual da rolha lavada, em comparação com o *standard*, obteve-se uma lavagem em que as rolhas apresentavam mais uniformidade, no entanto, aquém da cor pretendida.

Nos ensaios 3, 4, 5 e 6 mantiveram-se as condições operatórias do ensaio anterior, e procedeu-se a várias reduções de produtos químicos, representados na tabela 5.21, com objetivo de perceber qual a quantidade mínima de produto seria preciso usar na lavagem “branca”, sem afetar a qualidade visual da rolha.

**Tabela 5.21** – Quantidade de reagentes utilizadas nos ensaios 3, 4, 5 e 6 na máquina 20ML.

Etapa	Reagente	Volume (L)			
		Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
1ª Oxidação	NaOH 1% (V/V)	3	3	3	2
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	5	4	4	4
	H <sub>2</sub> O	17	18	18	18
2ª Oxidação	NaOH 9% (V/V)	4	3	2	2
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	2	2	2	2
	H <sub>2</sub> O	11	12	13	13
Neutralização	NaHSO <sub>4</sub>	9	9	8	5

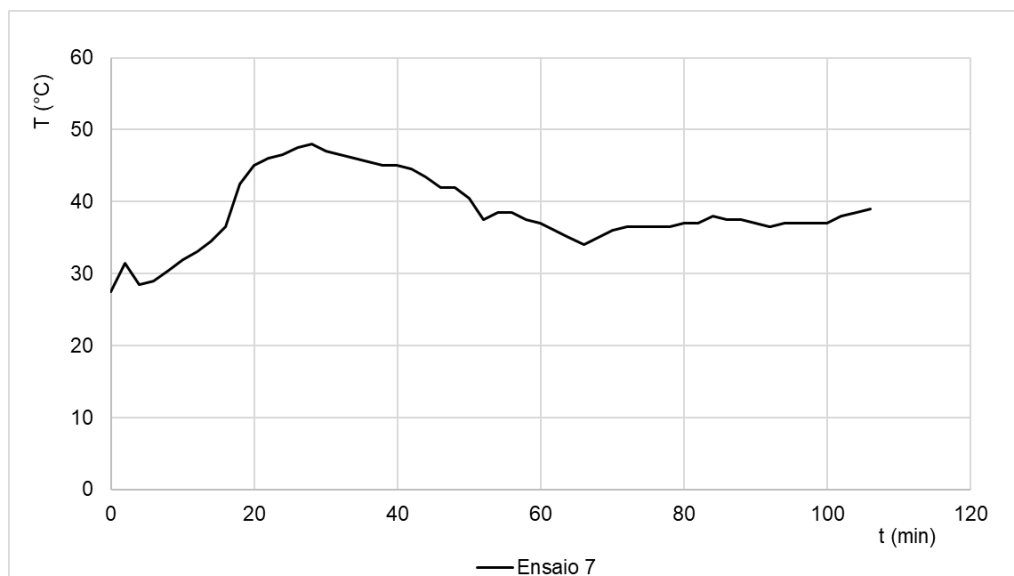
Em termos visuais, concluiu-se que no último destes ensaios (ensaio 6) foi possível chegar a um resultado final que já se aproximava do *standard*, uma vez que o branqueamento apresentado na rolha lavada do ensaio 6 era o pretendido.

O ensaio 7 foi realizado com o objetivo de otimizar o ensaio 6, para uma melhor performance do aspeto visual da rolha, e as condições destes ensaios estão apresentadas na tabela 5.22. Para um melhor espalhamento dos produtos na primeira reação de oxidação e na reação de neutralização, e dado o pouco volume de produtos decidiu-se implementar um tempo de espalhamento, ou seja, à temperatura ambiente durante 3 minutos o tambor da máquina de lavagem encontra-se apenas em rotação “lenta”. Após esse tempo de espalhamento, ocorrem as respetivas reações de oxidação e neutralização.

Tabela 5.22 – Programa utilizado no ensaio 7 na máquina 20ML.

Etapa		Reagente	Volume (L)	Tempo (min)		Temperatura no display (°C)	
Enxaguamento		-	10,0	-		Ambiente	
Centrifugação		-		1		Ambiente	
Aquecimento		-		8		130	
1ª Oxid.	Reação s/ Aq.	NaOH 9% (V/V)	2,0	3	20	Amb.	110
		H <sub>2</sub> O	12,0				
	Reação s/ Aq.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	4,0	3		Amb.	
		H <sub>2</sub> O	6,0				
2ª Oxidação		NaOH 9% (V/V)	2,0	30		110	
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 35% (V/V)	2,0				
		H <sub>2</sub> O	13,0				
Enxaguamento		-	40,0	-		Ambiente	
Centrifugação		-		3		Ambiente	
Neutralização	Reação s/ Aq.	NaHSO <sub>4</sub>	5,0	3	6	Amb.	110
		H <sub>2</sub> O	3,0				
Enxaguamento		-	60,0	-		Ambiente	
Centrifugação		-		4		Ambiente	
Aquecimento		-		50		130	

Com este ensaio, obtiveram-se rolhas bastante idênticas ao *standard*, em termos de cor e aspeto final (homogeneidade, poros bem oxidados e sem atrito nas arestas). Na figura 5.21 é apresentado o gráfico com os valores de temperatura.



**Figura 5.21** – Evolução da temperatura do ensaio 7 na máquina 20ML

O teor de peróxido residual, a humidade relativa e a brancura ISO foram avaliados após o tempo de estabilização de 48 horas, para todos os ensaios realizados,. Na tabela 5.23 são apresentados os valores médios para o teor de peróxido residual e os valores médios para a humidade relativa.

**Tabela 5.23** – Valores obtidos do teor de peróxidos residual e humidade relativa das rolhas obtidas nos ensaios da máquina 20ML.

<b>Ensaio</b>	<b>Humidade relativa (%) (N=20 rolhas)</b>	<b>Teor de Peróxidos (mg/rolha) (triplicado)</b>
1	5,1 ± 0,53	0,06 ± 0,01
2	5,2 ± 0,70	0,06 ± 0,01
3	5,1 ± 0,77	0,09 ± 0,02
4	5,4 ± 0,65	0,11 ± 0,02
5	5,2 ± 1,22	0,10 ± 0,02
6	6,0 ± 0,71	0,13 ± 0,02
7	5,4 ± 0,64	0,15 ± 0,02

A partir da tabela 5.23 é possível concluir que, ao fim de 48 horas da lavagem, o teor de peróxidos encontra-se inferior ao limite permitido pelo CIPR (0.20 mg/rolha).

Os valores de humidade encontram-se dentro da gama de valores especificados, entre 4 e 8 %.

A figura 5.22 apresenta os resultados obtidos para a avaliação da brancura ISO de 20 rolhas em cada um dos ensaios para a classe B, após 24 horas de estabilização.

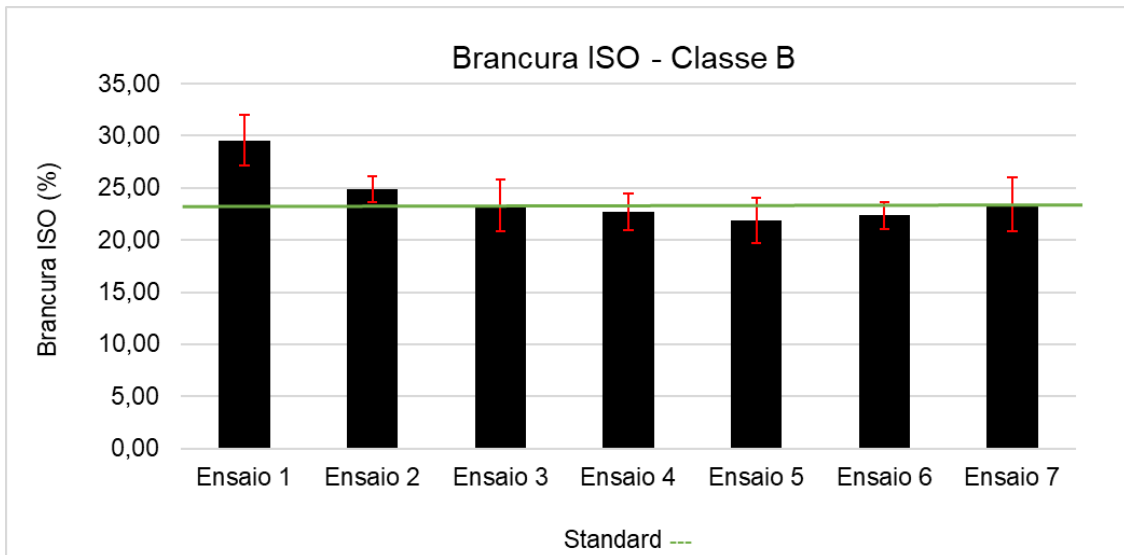
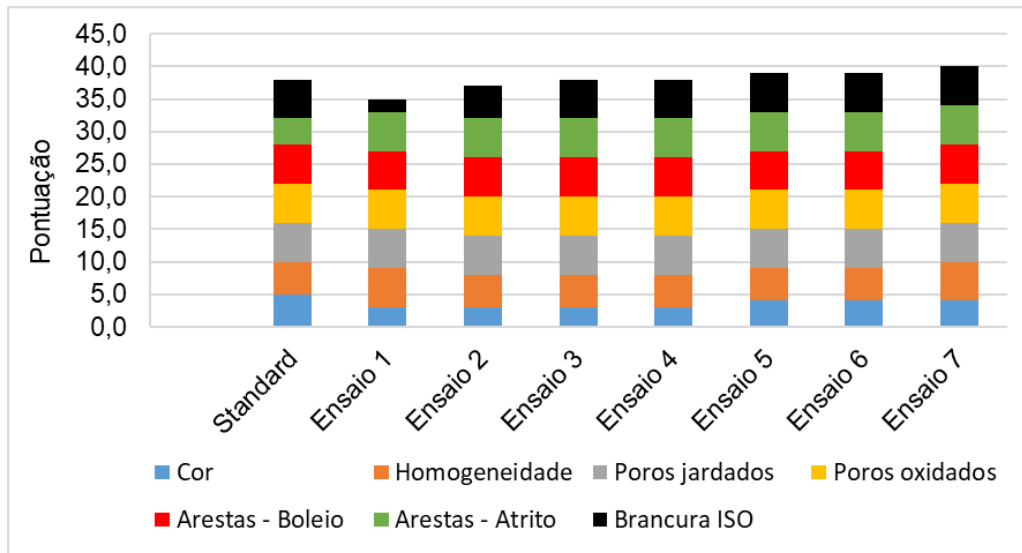


Figura 5.22 – Brancura ISO obtida para as rolhas de cada um dos ensaios na máquina 20ML.

Dado que não há um valor especificado para brancura ISO para rolhas naturais, assume-se que os valores dos ensaios são comparados com as rolhas *standard* da respetiva classe. Analisando a figura 5.22 verifica-se uma brancura ISO dos ensaios 3 e 7 igual ao *standard*, o que era expectável para o ensaio 7, visto ter produzido uma lavação com aspeto visual pretendido. Os ensaios 1, 2, 4, 5 e 6 apresentam valores médios discrepantes com o *standard*, podendo ser justificado pelo facto de apresentarem diferentes quantidades de produtos químicos que não iam ao encontro da otimização da lavação “branca”.

Os valores da brancura ISO dos ensaios piloto, encontram-se no anexo C.

De forma a confirmar os resultados obtidos em termos de qualidade visual das rolhas naturais utilizados nos ensaios, realizou-se a análise visual aos ensaios industriais na máquina 20ML, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 4. Os resultados obtidos encontram-se na figura 5.23.



**Figura 5.23** – Análise visual das rolhas obtidas nos ensaios industriais na máquina 20ML – Classe B.

Pela interpretação do gráfico da figura 5.23 verifica-se que o ensaio que obteve maior pontuação foi o ensaio 7, o que corresponde ao ensaio que apresenta melhor aspeto visual e brancura ISO em comparação com o *standard*.

De forma a consolidar estes resultados, analisou-se a progressão capilar, o teor de pó e a absorvância para o ensaio 7 (ensaio ótimo) e para o *standard*, após lavação.

Na figura 5.24 são apresentados os resultados do teste de progressão capilar aplicado às rolhas obtidas no ensaio 7 e *standard*.



**Figura 5.24** – Resultados dos testes de progressão capilar na máquina 20ML. A – Ensaio 7 (classe B); B – *Standard*.

Através da análise dos resultados do teste de progressão capilar, após a lavação, verificou-se que, tanto em A como em B, houve propagação do vinho, o que significa, que em ambos os ensaios as rolhas não vedam nas melhores condições. Como já referido anteriormente, só após a rolha tratada, ou seja, no final do processo completo de tratamento representado na figura 2.5, é que as rolhas não podem apresentar progressão capilar.

Na tabela 5.24 são apresentados os resultados obtidos do teor de pó para ensaio 7 e *standard*.

**Tabela 5.24** – Resultados obtidos para o teor de pó das rolhas dos ensaios 7 e *standard* na máquina 20ML.

Ensaio	Teor de pó (mg/rolha)	Média (mg/rolha)
7	2,1	1,3 ± 0,2
	1,1	
	0,7	
<i>Standard</i>	1,9	1,9 ± 0,2
	1,4	
	2,4	

Com os resultados obtidos para o teor de pó, conclui-se que para ambos os casos os resultados encontram-se dentro da especificação (2 mg/rolha).

Na tabela 5.25 estão registados os resultados da leitura da absorvância a 420 nm para o ensaio 7 e o *standard*.

**Tabela 5.25** – Resultados obtidos de absorvância (420 nm) para o ensaio 7 e *standard* na máquina 20ML.

Ensaio	Absorvância (420 nm)	Média
7	0,253	0,246 ± 0,01
	0,241	
	0,245	
<i>Standard</i>	0,198	0,198 ± 0,01
	0,198	
	0,199	

Conclui-se que para o ensaio *standard* o valor de absorvância está de acordo com a especificação técnica do produto, ou seja, não excede 0,2. Em relação ao ensaio 7, este excedeu o valor limite de especificação, podendo haver pigmentos que alterem a coloração do vinho.

Após a observação dos resultados obtidos, verificou-se que a redução de produtos químicos, implementada no ensaio 7, não afeta os ensaios físicos e visuais da rolha. Quanto aos físico-químicos, nomeadamente absorvância, que excedeu a especificação técnica do produto, conclui-se que não seria um problema de maior, pois está-se a falar de rolha lavadas. Em caso de rolha tratada poderia levantar suspeita. Seria recomendável avaliar este parâmetro nas rolhas em questão, após passarem as outras etapas de tratamento para verificar se o efeito é realmente ultrapassado.

### 5.2.5. Síntese da Redução de Consumos

Com base nos consumos de reagentes nos ensaios que deram origem aos melhores resultados, e nos consumos indicados nos programas *standard* de ambas as máquinas industriais, foram calculadas as máximas percentagens de redução (em volume) conseguidas, que se apresentam na tabela 5.26 .

**Tabela 5.26** – Reduções obtidas na implementação dos ensaios ótimos efetuados.

	Redução %	
	Máq. 100ML	Máq. 20ML
<b>H<sub>2</sub>O</b>	31,9	75,1
<b>NaOH 9% (V/V)</b>	42,5	60,0
<b>NaOH 1% (V/V)</b>	-	100,0
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% (V/V)</b>	29,9	50,0
<b>NaHSO<sub>4</sub></b>	45,9	75,0

Através da análise da tabela 5.26 verifica-se a redução que foi possível conseguir numa lavação “branca” de rolhas naturais, sem afetar a qualidade visual e propriedades da rolha.

Assim sendo, em termos de comparação é possível afirmar que apesar de ser um modelo menos recente, a máquina 20ML é mais eficiente que a de 100ML, pois apresenta maiores valores de redução.

O próprio tamanho da máquina pode ser um fator importante, no sentido de que pode proporcionar uma melhor homogeneização das condições no seu interior e, conseqüentemente, resultados globais melhores.

Consoante os custos dos reagentes envolvidos no processo de lavação, foram calculados os preços da lavação “branca” antes e após a otimização, em euros por milheiro (€/ML), para os ensaios ótimos das duas máquinas industriais.

**Tabela 5.27** – Preços da lavação “branca” antes e após a otimização (€/ML).

	<b>Preço Lavção (€/ML) – Antes da otimização</b>	<b>Preço Lavção (€/ML) – Após a otimização</b>
<b>Máq. 100ML</b>	0,42	0,25
<b>Máq. 20ML</b>	0,89	0,23

Pela tabela 5.27 é possível verificar a redução de 0,17 e 0,66 €/ML no preço da lavação “branca” nas máquinas industriais, 100ML e 20ML, respetivamente, sem afetar a qualidade das rolhas quer em termos físicos e químicos, quer visuais.

Na máquina 100ML apresenta um custo de lavação “branca” de 42 € (a operar na capacidade máxima), verifica-se que com a redução imediata é possível poupar 17 €, uma poupança de 40 % face ao custo da lavação “branca” atual. Enquanto na máquina 20ML que apresenta um custo de lavação “branca” de 17,8 € (a operar na capacidade máxima), verifica-se que com a redução imediata é possível poupar 13,2 €, uma poupança de 74 % face ao custo da lavação “branca” atual.

## 6. Conclusão

Os objetivos do presente trabalho consistiram em otimizar a lavação de rolhas naturais, com o propósito de reduzir o consumo de produtos químicos e água, sem prejudicar o desempenho do produto final, ou mesmo melhorando-o, e gerar conhecimento sobre a interação entre o processo de lavação e o produto rolha.

Para compreender o processo de lavação, e quais os fenômenos que levam a um elevado consumo de produtos químicos, foi realizada uma análise crítica do processo. Esta análise foi suportada pelas ferramentas da qualidade como o diagrama de Ishikawa, e o FMEA - Análise de Modos de Falha e Efeito. Com o conhecimento obtido sobre o processo, e o levantamento dos pontos críticos, foi possível elaborar um conjunto de ensaios, para a redução de produtos químicos na lavação “branca”, abordando duas perspectivas: encontrar as condições ótimas do processo (temperatura e tempo para as diferentes etapas), que permitissem reduzir a quantidade de produtos químicos, mantendo a qualidade do produto final.

Para o primeiro conjunto de ensaios à escala piloto, foi possível concluir que a temperatura a que se dá a reação de branqueamento é uma variável processual muito importante, uma vez que, com o aumento da temperatura foi possível reduzir a quantidade de produtos químicos e manter o mesmo aspeto visual final da rolha em comparação com o *standard*. Também foi possível verificar, e confirmar, que quanto menor é a quantidade de peróxido de hidrogénio menor é o seu teor residual. Consequentemente, a lavação “branca” otimizada apresenta valores médios de brancura ISO aproximados com o *standard*. Concluiu-se também que, branquear apenas numa etapa de oxidação não se mostrou eficaz, dado que as rolhas não apresentavam branqueamento homogéneo.

Para os ensaios industriais, nas duas máquinas abordadas, conseguiu-se uma redução significativa de produtos químicos, por tamborada (em média para o peróxido de hidrogénio, de 30% para 100ML e 50% para 20ML). Estas reduções traduzem-se em preços, sendo possível obter uma poupança de 40 % na máquina 100ML, e 74 % na máquina 20 ML face ao custo da lavação “branca” atual.

Os objetivos delineados para este trabalho foram positivamente alcançados, conseguindo-se uma redução acentuada de produtos químicos na lavação “branca”, assim como, maior uniformidade da cor das rolhas entre máquinas. Com este estudo foi também gerado conhecimento intrínseco sobre lavações, que poderá ser útil nas demais.

Posto isto, como trabalho futuro sugere-se dar continuidade do trabalho, aplicando os conhecimentos obtidos na lavação “branca”, às restantes lavações de rolhas naturais, com o objetivo de otimizar o máximo de lavações e conseguir uma maior redução de produtos químicos.



## Bibliografia

- [1] Corticeira Amorim, <https://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/> (acedido em 4 de março de 2018).
- [2] João Vasco Almeida. 2015. Sistema de Gestão Integrado. Santa Maria de Lamas: edição Amorim & Irmãos, S. A. (versão PDF do documento descarregado em 4 de março de 2018).
- [3] Pedra, C, 2013. *Otimização de Revestimentos em Rolhas Naturais*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [4] Gil L., A cortiça como material de construção – Manual Técnico. APCOR 2007. (versão PDF do documento descarregado em 4 de março de 2018).
- [5] Oliveira, M and Oliveira, L, 1991. *A Cortiça*. Edição Grupo Amorim.
- [6] Fortes, MA, 1989. *A cortiça*. Colóquio Ciências.
- [7] Silva, M. E. 2010. A Cortiça – Suas características e propriedades. Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. (versão PDF do documento descarregado em 4 de março de 2018).
- [8] Pereira, H, Rosa, ME and Fortes, MA, 1987. The cellular structure of cork from *Quercus suber* L. *Iawa Bulletin*, 8(3):213-218.
- [9] Costa, M, 2011. *Caracterização das Propriedades Físicas, Mecânicas e Térmicas de Betões com Incorporação de Cortiça*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.
- [10] Fortes, MA, Rosa, ME and Pereira, H, 2004. *A Cortiça*. Lisboa.
- [11] Pereira, H, 1988. Chemical composition and variability of cork from *Quercus Suber* L. *Wood Science Technology*.
- [12] Pereira, H, 2007. *Cork: biology, production and uses*. Elsevier Publications.
- [13] Rosa, ME and Fortes, MA, 1988. Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *Journal of Materials Science*.
- [14] Bicho, MF, 1984. A rolha de cortiça natural - Bases para a sua normalização. *Cortiça*.
- [15] APCOR. 2016. *Cortiça em números – CORK*. (versão PDF do documento descarregado em 4 de março de 2018).
- [16] Corticeira Amorim, <https://www.amorimcork.com/pt/products/catalogue/> (acedido em 4 de março de 2018).
- [17] Corticeira Amorim, <https://www.amorim.com/unidades-de-negocio/rolhas/> (acedido em 4 de março de 2018).
- [18] Celiege - European Cork Federation. 2008. Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR). Versão 6.3. (versão PDF do documento descarregado em 6 de março de 2018).
- [19] Celiege - European Cork Federation. 2013. Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR). Versão 6.05. (versão PDF do documento descarregado em 6 de março de 2018).

- [20] Zucchini, G and Donati, A, 1992. Process for bleaching and sterilizing cork articles, and cork articles bleached using the said process. Interlox Chimica SpA
- [21] Süss, HU, Nimmerfroh NF and Ag, D, 1996. Hydrogen peroxide in chemical pulp bleaching.
- [22] Süss, HU, Ag, D, Hanau, D and Kronis, JD, 1998. The naked truth on hot peroxide bleaching. Pul & Paper Canada.
- [23] Sundara, R, 1998. Hot peroxide bleaching: Temperature control is vital to maximization of the peroxide bleaching process. Canadian Chemical News.
- [24] Vitor Lucas. 2014. Química da madeira e dos processos de cozimento e de branqueamento. (versão PDF do documento descarregado em 27 de abril de 2018).
- [25] Requeijo, J and Pereira, Z, 2012. *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos*. Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- [26] Qualidade Total. "Diagrama de Ishikawa".  
<http://www.esalq.usp.br/qualidade/ishikawa/pag1.htm> (acedido em 9 de maio de 2018).
- [27] Pereira, ZL, 2014. Análise dos Modos de falha e efeitos (AMFE). Cadeira de Gestão da Qualidade. Caparica.
- [28] Rosa, M, 2015. Guião de Aulas - AMFE - Análise Modal de Falhas e Efeitos, Gestão da Qualidade, Universidade de Aveiro.
- [29] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. Determinação da Humidade.
- [30] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. Capilaridade.
- [31] Grupo de Utilizadores de Rolha de Cortiça Natural. 2007. Guia International para a compra de rolhas de cortiça para vinhos tranquilos. Santa Maria de Lamas. (versão PDF do documento descarregado em 6 de março de 2018).
- [32] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. Teor de Peróxidos.
- [33] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. Teor de pó.
- [34] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. Determinação da absorvância.
- [35] Amorim & Irmãos, S.A. 2015. Norma interna de medição de Brancura ISO.
- [36] Baldaque & Vieira. 2015. Manual do Utilizador - Máquina de Lavar, Branquear e Pré-Secar Rolhas e Discos "MLB300K". (versão PDF do documento descarregado em 14 de maio de 2018).

## Anexos

### Anexo A – Fluxograma da lavação

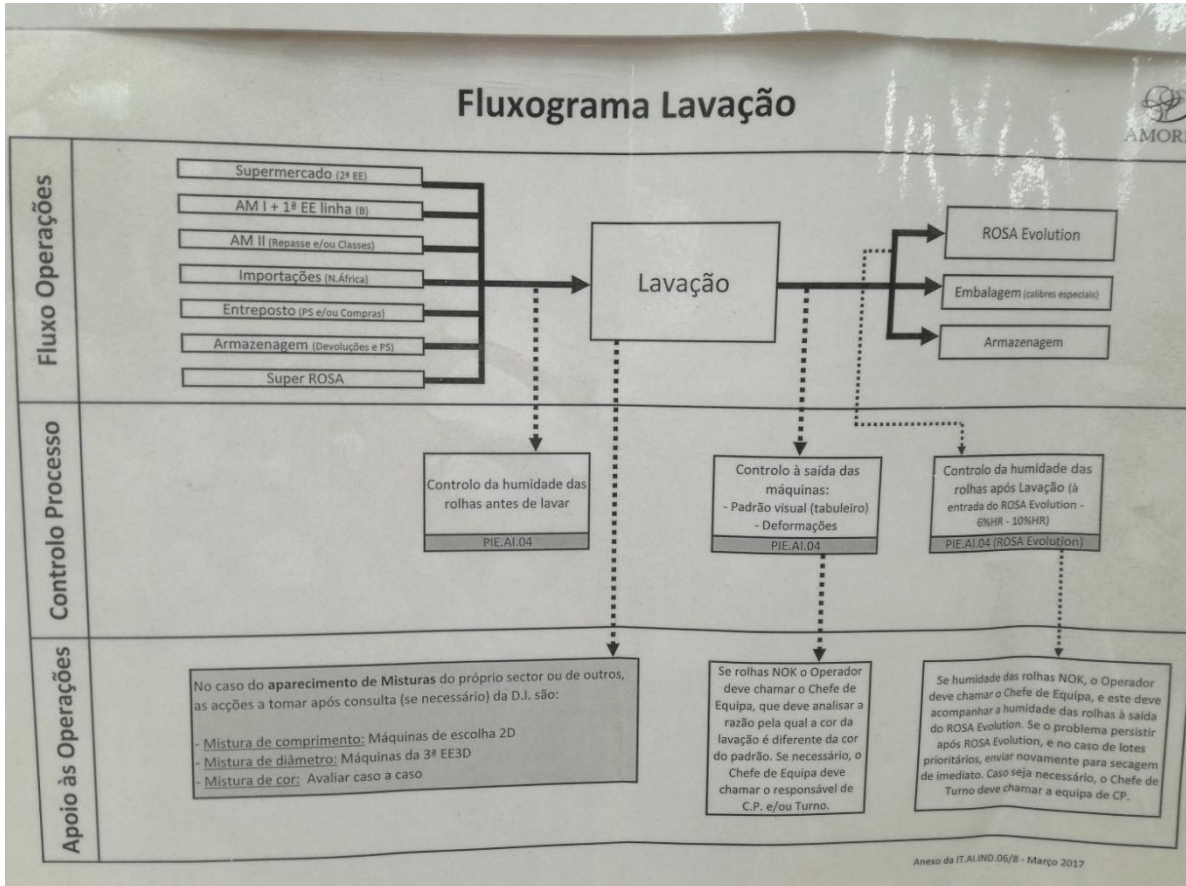


Figura A.1 – Fluxograma do processo lavação na Amorim & Irmãos, S.A.



## Anexo B – Tabelas para cálculo dos NPR's

Na tabela B.1 apresentam-se os índices de gravidade de efeitos para diferentes critérios.

**Tabela B.1** – Índice de gravidade de efeitos.

<b>Critério</b>	<b>Índice de Gravidade (G)</b>
Pouco significativo	1-2
Pouco importante	3-4
Moderado	5-6
Grave	7-8
Muito grave	9-10

Na tabela B.2 apresentam-se os índices de ocorrência de efeitos para diferentes critérios.

**Tabela B.2** – Índice de ocorrência de efeitos.

<b>Critério</b>	<b>Índice de Ocorrência (O)</b>
Muito escasso	1
Escasso	2-3
Moderado	4-5
Frequente	6-7
Elevado	8-9
Muito elevado	10

Na tabela B.3 apresentam-se os índices de detecção de efeitos para diferentes critérios.

**Tabela B.3** – Índice de detecção de efeitos.

<b>Critério</b>	<b>Índice de Detecção (D)</b>
Remoto	1-2
Baixo	3-4
Moderado	5-6
Elevado	7-8
Muito elevado	9
Certeza	10



## Anexo C – Brancura ISO dos ensaios piloto e industriais

Na tabela C.1 estão representados os valores médios de brancura ISO dos ensaios piloto.

**Tabela C.1** – Valores médios de brancura ISO dos ensaios piloto.

<b>Ensaio</b>	<b>Brancura ISO (Média)</b>
<b>Standard</b>	21,6 ± 0,82
<b>1</b>	21,9 ± 2,00
<b>2</b>	23,7 ± 2,49
<b>3</b>	32,8 ± 2,40
<b>4</b>	30,3 ± 1,72
<b>5</b>	27,8 ± 2,04
<b>6</b>	32,9 ± 2,05
<b>7</b>	23,1 ± 1,12
<b>8</b>	23,3 ± 0,88

Na tabela C.2 estão representados os valores médios de brancura ISO para classe 2º dos ensaios industriais na máquina de 100ML.

**Tabela C.2** – Valores médios de brancura ISO para classe 2º da máquina 100ML.

<b>Ensaio</b>	<b>Brancura ISO (Média)</b>
<b>Standard – Classe 2º</b>	21,6 ± 0,82
<b>1</b>	25,1 ± 1,50
<b>2</b>	24,3 ± 2,04
<b>3</b>	26,4 ± 1,72
<b>4</b>	24,0 ± 1,18
<b>5</b>	25,7 ± 2,69

Na tabela C.3 estão representados os valores médios de brancura ISO para classe superior dos ensaios industriais na máquina de 100ML.

**Tabela C.3** – Valores médios de brancura ISO para classe superior da máquina 100 ML.

<b>Ensaio</b>	<b>Brancura ISO (Média)</b>
<b>Standard – Classe superior</b>	25,8 ± 1,47
<b>6</b>	28,5 ± 2,61
<b>7</b>	25,6 ± 1,33
<b>8</b>	23,4 ± 1,20
<b>8 (rep.)</b>	23,9 ± 1,40

Na tabela C.4 estão representados os valores médios de brancura ISO para classe B dos ensaios industriais na máquina de 100ML.

**Tabela C.4** – Valores médios de brancura ISO para classe B da máquina 100ML.

<b>Ensaio</b>	<b>Brancura ISO (Média)</b>
<b>Standard – Classe B</b>	23,3 ± 1,82
<b>8</b>	23,8 ± 1,49
<b>8 (rep.)</b>	23,4 ± 1,12

Na tabela C.5 estão representados os valores médios de brancura ISO para classe B dos ensaios industriais na máquina de 20ML.

**Tabela C.5** – Valores médios de brancura ISO para classe B da máquina 20ML.

<b>Ensaio</b>	<b>Brancura ISO (Média)</b>
<b>Standard</b>	23,3 ± 1,82
<b>1</b>	29,6 ± 2,40
<b>2</b>	24,9 ± 1,24
<b>3</b>	23,3 ± 2,46
<b>4</b>	22,7 ± 1,77
<b>5</b>	21,9 ± 2,14
<b>6</b>	22,4 ± 1,30
<b>7</b>	23,4 ± 2,57