



Otimização de processos de lavação de rolhas naturais e aglomeradas de cortiça

VERA MÓNICA GOMES MELO

Julho de 2021

Otimização de processos de lavação de rolhas naturais e aglomeradas de cortiça



Julho de 2021

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

Autor

Vera Mónica Gomes Melo

Orientação

Eng.^a Telma Teixeira – Amorim Cork, S.A.

Dr.^a Manuela Correia – ISEP

Agradecimentos

Ao terminar mais uma etapa deste importante percurso da minha vida académica e que me fará ingressar no mercado de trabalho, quero agradecer a todos que dele fizeram parte.

Primeiramente, agradeço à Amorim Cork pela fantástica oportunidade de realizar este estágio numa empresa multinacional e pelo tão carinhoso acolhimento.

Um especial obrigado à Eng.^a Telma Teixeira, orientadora da Amorim Cork, por toda a disponibilidade, companheirismo, orientação e conhecimento transmitido ao longo de todo o estágio.

A todo o Departamento de Engenharia do Produto, nomeadamente ao Dr. Luís Cabrita, Dr. João Vasco, Dr.^a Isabel Roseira e Dr.^a Cristina Cardoso por todo o conhecimento partilhado e ensinamento ao longo do estágio curricular.

À Dr.^a Manuela Correia, orientadora do ISEP, por todos os conselhos, acompanhamento e orientação durante estes nove meses.

Ao Sr. Fernando, chefe de turno do setor da lavação, um grande obrigado por todo o conhecimento e experiência que partilhou comigo e pela ajuda preciosa ao longo do estágio e a todos os operários do setor, João, Paulo e Tiago que me deram apoio e ajuda incondicional todos os dias.

À minha mãe, ao meu pai e à minha irmã um eterno obrigado pelo apoio que me deram ao longo da minha vida tanto académica como pessoal.

Aos meus amigos e colegas de estágio, Rita, Bruno, Ana Isabel, Rodrigo, Carlos e Sofia, um sincero obrigada pela paciência que todos os dias tiveram comigo, pelos conselhos, pelas palavras, pela motivação e pela ajuda, por confiarem em mim e no que sou capaz.

Ao meu namorado, pela compreensão e muita paciência que teve comigo ao longo desta etapa. Por me fazer ver que por mais difíceis que as coisas estejam nós conseguimos superar tudo com força e dedicação.

Um grande obrigada de coração a todas estas pessoas que, sem dúvida, me fizeram levar o melhor desta experiência.

Resumo

O presente relatório visa descrever o trabalho desenvolvido durante o estágio curricular, que se realizou na empresa Amorim Cork, no setor da Lavação. O principal objetivo foi otimizar os processos de lavação de rolhas naturais e aglomeradas de cortiça pela validação de um novo sistema de reagentes com o intuito de melhorar o aspeto visual das rolhas.

O sistema de branqueamento atual, $H_2O_2/NaOH$, é um sistema que se tem vindo a demonstrar agressivo para a superfície da rolha degradando o aspeto visual da mesma. Neste sentido, foi estudado um novo sistema de branqueamento baseado num novo reagente, designado por R2, que pretende substituir o hidróxido de sódio no processo de branqueamento. O reagente R2 exibiu um comportamento adequado em todas as lavações testadas – Lavações A e B e Revestimentos C e D, para rolhas naturais e lavações E e F, para rolhas aglomeradas.

O método de trabalho baseou-se no seguimento do protocolo de validação de produtos químicos tendo sido realizados, inicialmente, ensaios à escala piloto e, posteriormente, ensaios à escala semi-industrial. De um modo geral, o reagente R2 demonstrou capacidade para substituir o hidróxido de sódio, não sendo a sua reação com o peróxido de hidrogénio agressiva para a superfície da rolha nem um risco para o posto de trabalho.

Como resposta aos objetivos propostos tem-se, com a possível implementação do R2 no processo de lavação, a eliminação de um produto químico nesta etapa. Pode-se, também, afirmar que se conseguem obter tonalidades idênticas às produzidas, na empresa, atualmente.

Relativamente à quantidade de peróxido de hidrogénio, na lavação com o R2, reduz-se o consumo em 78% e 59%, nas lavações A e B, respetivamente. A quantidade de peróxido de hidrogénio utilizada no Revestimento D é a mesma quando comparada com o revestimento C nas condições atuais.

No que se refere ao consumo de energia, existem benefícios significativos em todas as lavações estudadas, com o R2, à escala semi-industrial. Na Lavação A, consome-se menos 58% de energia, na Lavação B menos 33%, enquanto no Revestimento D, consome-se menos 24% de energia quando comparado com o Revestimento C.

Apesar de não ter sido possível validar o reagente R2 durante o período de estágio, os resultados obtidos até ao momento são promissores, apontando para que possa vir a ser aprovado e implementado no processo de lavação, num futuro próximo.

Palavras-chave: Cortiça, rolhas naturais, lavação, branqueamento, R2

Abstract

This thesis aims to describe the work developed during the curricular internship, carried out in Amorim Cork, in the Washing sector. The main objective was to optimize the washing processes for natural and agglomerated cork stoppers by validating a new reagent system to improve the visual appearance of the stoppers.

The current bleaching system, $H_2O_2/NaOH$, has been shown to be aggressive to the surface of the stopper, degrading its visual appearance. In this sense, a new bleaching system was studied based on a new reagent, named R2, which intends to replace sodium hydroxide in the bleaching process. The R2 reagent exhibited an adequate behaviour in all of the washings tested – Washings A and B and Coatings C and D, for natural stoppers and washings E and F, for agglomerated stoppers.

The working method was based on following the validation protocol of chemical products, initially carrying out tests at a pilot scale and, later, tests at a semi-industrial scale. In general, the R2 reagent demonstrated the ability to replace sodium hydroxide, and its reaction with hydrogen peroxide being neither aggressive to the surface of the stopper nor a risk to the workstation.

In response to the proposed objectives, with the possible implementation of the R2 reagent in the washing process, there is the elimination of one chemical at this stage. It can also be said that it is possible to obtain tonalities identical to those currently produced in the company.

Regarding the amount of hydrogen peroxide, in washing with R2, consumption is reduced by 78% and 59%, in washings A and B, respectively. The amount of hydrogen peroxide used in Coating D is the same as compared to Coating C under current conditions.

Regarding the energy consumption, there are significant benefits in all the washings studied, with R2 at a semi-industrial scale. In washing A, 58% less energy is consumed, in washing B 33% less, while in Coating D, 24% less energy is consumed when compared to Coating C.

Although it was not possible to validate the R2 reagent during the internship period, the results obtained so far are promising, indicating that it could be approved and implemented in the washing process in the near future.

Keywords: Cork, natural stoppers, washing, bleaching, R2

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. História e apresentação da empresa	1
1.3. Tema e objetivos do estágio.....	4
1.4. Organização do relatório.....	5
2. Cortiça.....	7
2.1. História.....	7
2.2. Distribuição geográfica.....	8
2.3. Descortiçamento	9
2.4. Estrutura celular.....	11
2.5. Propriedades físicas e mecânicas	13
2.6. Composição química.....	13
2.6.1. Suberina.....	14
2.6.2. Lenhina	14
2.6.3. Polissacarídeos	15
2.6.4. Extratáveis	17
2.7. Aplicações da cortiça	18
3. A rolha.....	19
3.1. Tipos de rolhas.....	19
3.2. Processo de produção de rolhas naturais e aglomeradas	21
3.3. Sustentabilidade	27
4. Processo de lavação de rolhas naturais	29
4.1. Processo de Branqueamento	29
4.1.1. Peróxido de Hidrogénio.....	30
4.1.2. Reagente R2.....	31
5. Metodologia Experimental.....	33
5.1. Materiais e Métodos.....	34
Testes Sensoriais	35
Testes Visuais.....	35
Testes Físicos	37
Testes Químicos	40
5.2. Ensaio à escala piloto	41
5.2.1. Lavagem A – Rolhas Naturais	42

5.2.2.	Lavação B – Rolhas Naturais	43
5.2.3.	Revestimento C – Rolhas Naturais	44
5.2.4.	Revestimento D – Rolhas Naturais.....	46
5.2.5.	Lavação E – Rolhas Neutrocork.....	46
5.2.6.	Lavação F – Rolhas Neutrocork	47
5.3.	Ensaio à escala semi-industrial	47
5.3.1.	Lavação A – Rolhas Naturais	50
5.3.2.	Lavação B – Rolhas Naturais	50
5.3.3.	Revestimento C – Rolhas Naturais	51
5.3.4.	Revestimento D – Rolhas Naturais.....	51
5.3.5.	Lavação E – Rolhas Neutrocork.....	53
5.3.6.	Lavação F – Rolhas Neutrocork	53
6.	Resultados e Discussão	55
6.1.	Ensaio à escala piloto	55
6.2.	Ensaio à escala semi-industrial	61
6.2.1.	Resultados obtidos para o Produto	62
6.2.2.	Resultados obtidos para o produto acabado das rolhas naturais.....	70
6.2.3.	Consumo de químicos, água e energia e custos associados	79
7.	Conclusão.....	85
	Bibliografia.....	87
	Anexos.....	89
	Anexo A – Resultados de todos os ensaios realizados à escala piloto.....	89
	Anexo A.1. Resultados de Cor	89
	Anexo A.2. Resultados do Teor de Peróxidos	92
	Anexo A.3. Resultados de Capilaridade.....	94
	Anexo B – Resultados de todos os ensaios realizados à escala semi-industrial	99
	Anexo B.1. Resultados de Cor.....	99
	Anexo B.2. Resultados do Teor de Peróxidos	100
	Anexo B.3. Resultados de Capilaridade	102
	Anexo B.4. Perfil de Temperaturas.....	106
	Anexo C – Tabela estatística para análise sensorial	109

Índice de Figuras

Figura 1. 1. Estrutura da corticeira Amorim S.G.P.S., S.A.	3
Figura 2. 1. Distribuição da produção anual de cortiça por país.	8
Figura 2. 2. Etapas do descortiçamento [3].	9
Figura 2. 3. Variedades de cortiça obtidas através do descortiçamento [3].	10
Figura 2. 4. Identificação da costa e da barriga de uma prancha de cortiça.	11
Figura 2. 5. Desenhos de cortes de cortiça ao microscópio ótico publicados por Robert Hooke em 1665 [4].	11
Figura 2. 6. Representação esquemática dos constituintes de uma célula de cortiça [5].	12
Figura 2. 7. Orientação das direções e secções principais da cortiça em relação ao tronco da árvore [2].	12
Figura 2. 8. Modelo estrutural da suberina [7].	14
Figura 2. 9. Estrutura da lenhina [7].	15
Figura 2. 10. Precursores da lenhina [7].	15
Figura 2. 11. Estrutura da celulose [7].	16
Figura 2. 12. Principais constituintes da hemicelulose [7].	16
Figura 2. 13. Estrutura de algumas ceras da cortiça [7].	17
Figura 2. 14. Estrutura dos taninos da cortiça [7].	18
Figura 3. 1. Classes comerciais das rolhas naturais, ordenadas por Flor, Extra, Superior, 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a	20
Figura 3. 2. Lavações das rolhas ordenadas por A, B, C, D e E.	21
Figura 3. 3. Revestimentos das rolhas ordenados de 1 a 3.	21
Figura 3. 4. Fluxo de produção de rolhas naturais e aglomeradas [2,8].	23
Figura 3. 5. Balanço de carbono de rolhas Naturais, Neutrocork e rolhas de vinho espumante. Dados relativos ao sequestro de carbono do montado [1].	27
Figura 5. 1. Espectrofotómetro Konica Minolta utilizado para medição de cor [9].	36
Figura 5. 2. Espaço de cor do sistema CIELab [10].	37
Figura 5. 3. Máquina 3k usada nos ensaios à escala piloto.	42
Figura 5. 4. Máquina 100k usada nos ensaios à escala semi-industrial.	47
Figura 5. 5. Tipos de marcação realizadas na Amorim Cork.	49
Figura 6. 1. Resultados obtidos à escala piloto para as Lavações A e B e Revestimentos C e D, para os ensaios de Teor de Peróxidos, Teor de Pó e Migração de Cor.	56
Figura 6. 2. Resultados obtidos à escala piloto para as Lavações D e E para os ensaios de Teor de Peróxidos, Teor de Pó e Migração de Cor.	57
Figura 6. 3. Comparação do brilho e respetivos desvios padrões das Lavações A, B, F e E e dos revestimentos C e D resultantes da lavação com o R2 e das lavações atuais. ...	59
Figura 6. 4. Resultados da capilaridade dos ensaios das Lavações A e B e Revestimentos C e D.	60
Figura 6. 5. Resultados de capilaridade dos ensaios considerados das lavações E e F. .	61
Figura 6. 6. Resultados obtidos à escala semi-industrial para as Lavações A, B e D para os ensaios de Teor de Peróxidos, Teor de Pó e Migração de Cor.	62
Figura 6. 7. Valores de rugosidade obtidos na lateral da rolha proveniente da Lavação E.	64

Figura 6. 8. Saída do revestimento da rolha após agitação.....	65
Figura 6. 9. Primeiro reprocessamento (a); Segundo reprocessamento (b).....	65
Figura 6. 10. Comparação entre a cor da lavação referência e a cor obtida na lavação com o R2.	66
Figura 6. 11. Comparação do brilho e desvios padrões das Lavações A, B e E e Revestimento D, resultantes da lavação com o R2 e das lavações atuais.	67
Figura 6. 12. Resultados de capilaridade para as Lavações A, B e E e Revestimento D.	68
Figura 6. 13. Maceração da lavação com o R2 (à esquerda) e maceração da referência (à direita), relativa à Lavagem A.	69
Figura 6. 14. Marcação a tinta UV, antes e depois do tratamento.....	70
Figura 6. 15. Resultados dos embalamentos com SO ₂ das Lavações A e B, marcadas a indução e a laser. Resultados após embalamento, 1 semana depois e 2 semanas depois.	71
Figura 6. 16. Exemplo de evolução da marca, quando sujeita a embalamento com SO ₂	72
Figura 6. 17. Resultados do teor de pó (a) e migração de cor (b) do produto acabado, das Lavações A e B.....	73
Figura 6. 18. Resultados de capilaridade ao produto acabado, das Lavações A e B.....	73
Figura 6. 19. Resultados do ensaio de forças de extração para a Lavagem A, ao produto acabado, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado (FE – força de extração).	75
Figura 6. 20. Resultados do ensaio de forças de extração, para a Lavagem B, ao produto acabado, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado (FE – força de extração).	76
Figura 6. 21. Resultados do ensaio de absorção em garrafa, para a Lavagem A, ao produto acabado, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado.	77
Figura 6. 22. Resultados do ensaio de absorção em garrafa, para a Lavagem A, ao produto acabado, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado.	77
Figura 6. 23. Exemplo de fugas existentes durante os ensaios de absorção em garrafa na condição de 1 semana a 37°C.....	78
Figura 6. 24. Resultados de progressão capilar, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado, para a Lavagem A.	78
Figura 6. 25. Resultados de progressão capilar, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado, para a Lavagem B.	79
Figura 6. 26. Diferença entre os custos de químicos nas lavagens atuais e com o R2. .	80
Figura 6. 27. Quantidade de peróxido de hidrogénio, H ₂ O ₂ , utilizadas nas lavagens atuais e nas lavagens com o R2.....	81
Figura 6. 28. Consumo de água nas lavagens atuais e nas lavagens com R2.	82
Figura 6. 29. Consumo de energia nas lavagens atuais e nas lavagens com o R2.	Erro! Marcador não definido.

Figura A. 1. Resultados do Teor de Peróxidos, em todos os ensaios realizados para a Lavação A, à escala piloto.....	92
Figura A. 2. Resultados do Teor de Peróxidos obtido em todos os ensaios realizados, para a Lavação B, à escala piloto.	92
Figura A. 3. Resultados obtidos para o Teor de Peróxidos, em todos os ensaios realizados, para o Revestimento C, à escala piloto.....	93
Figura A. 4. Resultados obtidos para o Teor de Peróxidos, em todos os ensaios realizados, para o Revestimento D, à escala piloto.	93
Figura A. 5. Resultados de Capilaridade para todos os ensaios realizados para a Lavação A, à escala piloto.	94
Figura A. 5. Resultados de Capilaridade para todos os ensaios realizados para a Lavação A, à escala piloto.	94
Figura A. 6. Resultados de Capilaridade obtidos me todos os ensaios realizados para a Lavação B, à escala piloto.	95
Figura A. 7. Resultados de Capilaridade obtidos para todos os ensaios realizados para o Revestimento C, à escala piloto.....	96
Figura A. 8. Resultados de Capilaridade obtidos para todos os ensaios realizados para o Revestimento D, à escala piloto.	96
Figura A. 8. Resultados de Capilaridade obtidos para todos os ensaios realizados para o Revestimento D, à escala piloto.	97

Figura B. 1. Resultados do Teor de Peróxidos obtido em todos os ensaios realizados, para a Lavação B, à escala semi-industrial.....	100
Figura B. 2. Resultados do Teor de Peróxidos obtidos em todos os ensaios realizados, para o Revestimento D, à escala semi-industrial.....	101
Figura B. 3. Resultados de Capilaridade de todos os ensaios realizados, para a Lavação A, à escala semi-industrial.....	102
Figura B. 4. Resultados de Capilaridade de todos os ensaios realizados, para a Lavação B, à escala semi-industrial.....	103
Figura B. 5. Resultados de Capilaridade de todos os ensaios realizados, para o Revestimento D, à escala semi-industrial.....	104
Figura B. 6. Resultados de Capilaridade de todos os ensaios realizados, para a Lavação E, à escala semi-industrial.	105
Figura B. 7. Representação gráfica do perfil de temperaturas obtido nos ensaios da Lavação A.....	106
Figura B. 8. Representação gráfica do perfil de temperaturas obtido nos ensaios da Lavação B.....	106
Figura B. 9. Representação gráfica do perfil de temperaturas obtido nos ensaios do Revestimento D.	107
Figura B. 10. Representação gráfica do perfil de temperaturas obtido nos ensaios da Lavação E.	107

Figura C. 1. Número mínimo de respostas corretas para estabelecer uma diferença significativa a diferentes níveis de significância, para o teste triangular.	109
---	-----

Índice de Tabelas

Tabela 1. 1. Certificações das respetivas Unidades Industriais [1].	4
Tabela 3. 1. Grupos de rolhas existentes no universo Amorim [1].	19
Tabela 3. 2. Etapas da produção de rolhas naturais e aglomeradas e breve descrição [8], [9].	24
Tabela 3. 3. Desdobramento das classes industriais em classes comerciais.....	26
Tabela 4. 1. Vantagens e desvantagens do R2 relativamente ao hidróxido de sódio	32
Tabela 5. 1. Testes para o controlo de qualidade de rolhas naturais.	34
Tabela 5. 2. Parâmetros do sistema CIELab e respetivos valores e cores correspondentes.	37
Tabela 5. 3. Resumo dos programas e respetivas alterações até a cor ser aprovada.	43
Tabela 5. 4. Resumo dos programas dos ensaios realizados até se obter a cor pretendida.	44
Tabela 5. 5. Resumo dos programas dos ensaios realizados até se obter a cor pretendida.	45
Tabela 5. 6. Resumo dos programas dos ensaios realizados para o Revestimento D até se obter a cor pretendida.	46
Tabela 5. 7. Resumo dos programas realizados para a Lavação E à escala piloto.	46
Tabela 5. 8. Resumo do programa realizado para a Lavação F, à escala piloto.	47
Tabela 5. 9. Resumo dos programas dos ensaios realizados para a Lavação A até se obter a cor pretendida, à escala semi-industrial.	50
Tabela 5. 10. Resumo dos programas dos ensaios realizados para a Lavação B até se obter a cor pretendida, à escala semi-industrial.	51
Tabela 5. 11. Resumo dos ensaios realizados do Revestimento D, a nível semi-industrial.	52
Tabela 5. 12. Resumo dos programas realizados e respetivas alterações.....	53
Tabela 6. 1. Resultados de humidade dos ensaios cuja cor foi aprovada para as Lavações A e B, revestimentos C e D, para rolhas naturais e E e F, para rolhas Neutrocork.	58
Tabela 6. 2. Resultados da cor de cada ensaio validado de cada Lavação e Revestimento, assim como a sua referência.	58
Tabela 6. 3. Resultados de humidade das Lavações A, B e D, para rolhas naturais e E para rolhas Neutrocork, assim como o pH das lavações A e B.	64
Tabela 6. 4. Resultados da cor e do desvio padrão obtidos de cada ensaio validado de cada Lavação, assim como a sua referência.....	66
Tabela 6. 5. Resultados das análises sensoriais realizadas às Lavações A e B.	69
Tabela 6. 6. Resultados de humidade e pH do produto acabado, para as lavações A e B.	72
Tabela 6. 7. Custos associados à Lavação A e B e Revestimento C e D, atualmente e com o R2.	80
Tabela A. 1. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação A, à escala piloto.	89
Tabela A. 2. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação B, à escala piloto.	90

Tabela A. 3. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados do Revestimento D, à escala piloto.....	90
Tabela A. 4. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados do Revestimento D, à escala piloto.....	91
Tabela A. 5. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação E, à escala piloto.....	91
Tabela A. 6. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão do ensaio realizada da Lavação F, à escala piloto.	91
Tabela B. 1. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação A, à escala semi-industrial.....	99
Tabela B. 2. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação B, à escala semi-industrial.....	99
Tabela B. 3. Média dos Resultados obtidos da cor (brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados do Revestimento D, à escala semi-industrial...	100

Glossário

CIE – Commission Internationale d’Eclairage

CIPR – Código Internacional das Práticas Rolheiras

FSC® – Forest Stewardship Council

FSSC – Food Safety System Certification

HACCP – Hazard Analysis Critical Control Point

ISO – International Organization for Standardization

ML – milheiro (1000 rolhas)

NP – Norma portuguesa

NTK – Neutrocork

ROSA® – Rate of Optimal Steam Application

SGI – Sistema de Gestão Integrada

TCA – Tricloroanisol

UI – Unidade Industrial

1. Introdução

O presente relatório foi elaborado de acordo o trabalho desenvolvido na empresa Amorim Cork, S.A. com a finalidade de obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química no ramo de Energia e Biorrefinaria.

1.1. Enquadramento

Este relatório tem como objetivo descrever todas as atividades desenvolvidas ao longo do estágio curricular, com duração de 8 meses, na empresa Amorim Cork, S.A. O estágio tem como principais objetivos a otimização dos processos de lavagem de rolhas naturais e aglomeradas de cortiça e foi realizado na Unidade Industrial de Lamas.

1.2. História e apresentação da empresa

O Grupo Américo Amorim teve início numa pequena empresa familiar, dedicada à produção de rolhas de cortiça, fundada em 1870, em Vila Nova de Gaia. Atualmente, é a maior empresa mundial de produtos de cortiça e a mais internacional de Portugal, sendo a clara líder do setor em 2020 [1].

Mantendo a marca da família, o Grupo Amorim afirmou-se, recentemente, em dezenas de empresas, nos cinco continentes e nas mais diversas áreas económicas desde a cortiça à produção de vinho e ao enoturismo, passando pelos setores da energia, florestal, financeiro, imobiliário e de artigos de luxo, constituindo assim uma *holding* [1].

A empresa Amorim Cork, foi fundada em 1922, em Santa Maria de Lamas, concelho de Santa Maria da Feira, tendo sempre em vista o seu crescimento estrutural, produtivo e inovador. Integra o universo Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A., a maior empresa mundial de produtos de cortiça, que no primeiro trimestre de 2020 atingiu 204 milhões de euros em vendas em mais de 100 países, de todos os continentes [1].

Como se pode observar na Figura 1.1, a Corticeira Amorim encontra-se organizada em cinco Unidades de Negócios – Matérias-Primas (Amorim Natural Cork, S.A.), Rolhas (Amorim Cork, S.A.), Revestimentos (Amorim Revestimentos, S.A.), Aglomerados Compósitos (Amorim Cork Composites, S.A.) e Isolamentos (Amorim Isolamentos, S.A.) e, ainda uma unidade de Investigação e Desenvolvimento (I&D), com o objetivo de atender todas as necessidades do cliente, através de uma pesquisa contínua para melhorar os processos e, assim, os produtos [1].

Dentro da Unidade do Negócio de Rolhas existem 8 Unidades Industriais relativas à produção de rolhas com o intuito de satisfazer as necessidades do mercado. Podem-se observar as 8 unidades Industriais na Figura 1.1. assim como as respetivas atividades.

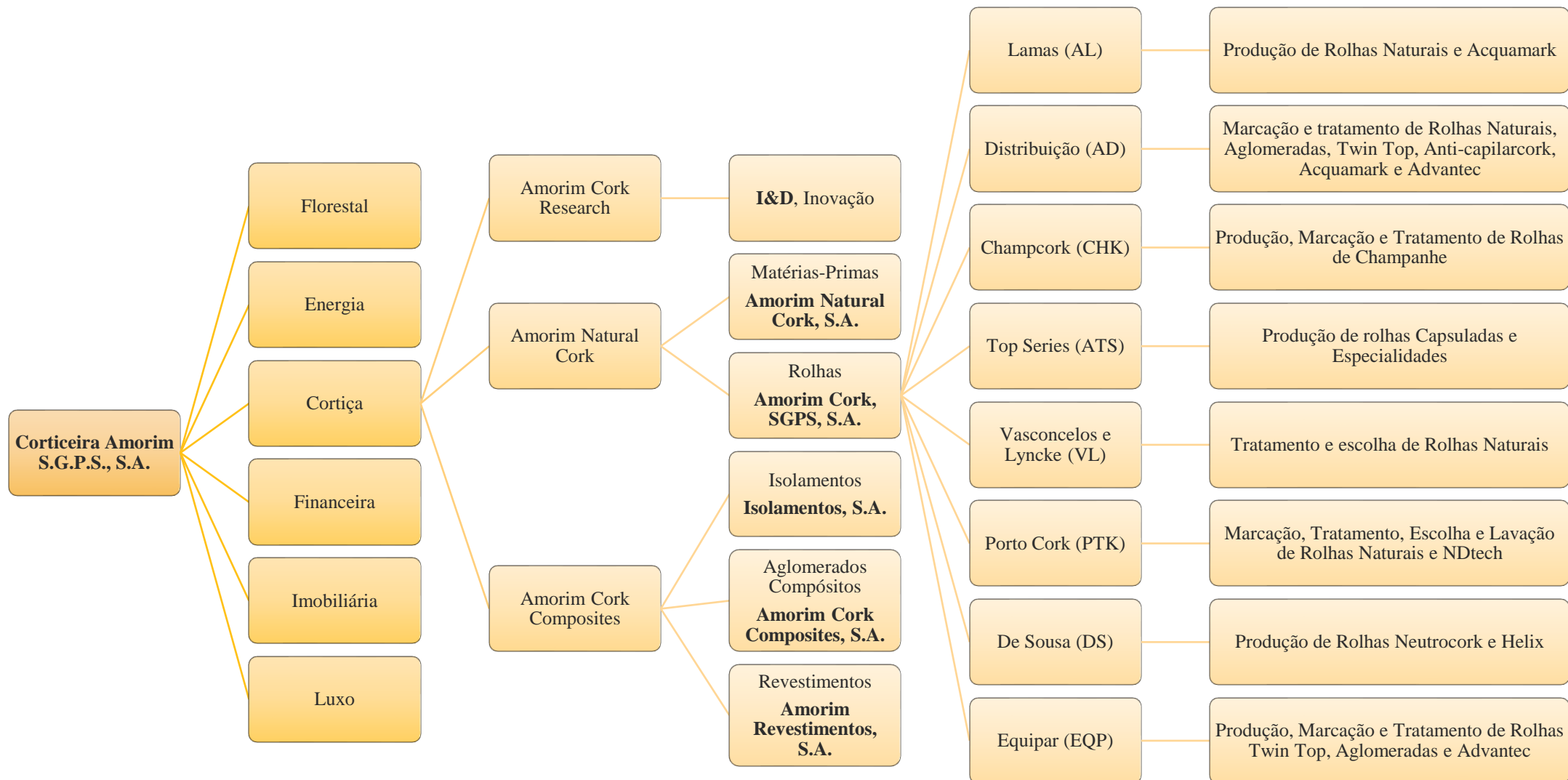


Figura 1. 1. Estrutura da corticeira Amorim S.G.P.S., S.A.

A Corticeira Amorim possui um Sistema de Gestão Integrado (SGI) que é abrangido por normas dos Sistemas de Gestão de Qualidade, Segurança Alimentar, Ambiente, Energia e Produtos Florestais. Possui, ainda, outras certificações, como por exemplo, *Systecode* que garante o cumprimento do Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR), *Hazard Analysis and Critical Control Point* (HACCP) que analisa os perigos e pontos críticos de controlo, de forma a garantir a qualidade e higiene durante o processamento de alimentos, *Food Safety System Certification 22000* (FSSC) e *Forest Stewardship Council* (FSC®) que é responsável por assegurar a produção e o consumo responsável de produtos florestais [2].

Cada Unidade Industrial (UI) é abrangida por uma série de certificações, como se pode ver na Tabela 1.1.

UI	Práticas Rolheiras			Qualidade	Ambiente	Energia	Segurança Alimentar			Produtos Florestais
	Systecode			ISO 9001	ISO 14001	ISO 50001	ISO 22000	FSSC 22000	HACCP	FSC®
	Base	Premium	Excelent							
Lamas	x			x		x			x	x
De Sousa	x			x		x	x		x	x
Champcork	x	x		x		x	x		x	x
Portocork	x	x		x			x		x	x
VL	x			x					x	
Top Series	x	x		x		x	x		x	x
EQUIPAR	x	x		x		x			x	x
Amorim Distribuição	x	x		x	x			x	x	

Tabela 1. 1. Certificações das respetivas Unidades Industriais [1].

1.3. Tema e objetivos do estágio

O estágio realizado debruçou-se sobre a lavagem de rolhas naturais e aglomeradas de cortiça e teve como objetivo a otimização desta etapa do processo. Os principais objetivos foram a validação de um novo sistema de reagentes para branquear a rolha, de forma a melhorar o aspeto visual e a marcação e reduzir a quantidade de peróxidos residuais. O foco é substituir reagentes, atualmente utilizados na lavagem, o hidróxido de sódio e o bissulfato de sódio, por produtos menos agressivos para a superfície da rolha e

mais seguros para o posto de trabalho. São também objetivos deste estágio reduzir a quantidade de químicos utilizados na lavação assim como de água e de energia, diminuindo, portanto, o custo desta etapa do processo. Para atingir estes objetivos foi testado um novo reagente e foi analisado o desempenho do mesmo nas diversas lavagens. O reagente escolhido para substituir os reagentes acima mencionados designa-se por R2, ao longo deste relatório.

Em primeiro lugar realizaram-se ensaios a nível laboratorial, por parte dos fornecedores do produto. Posteriormente, replicaram-se os mesmos à escala piloto, na Amorim Cork. Os ensaios à escala piloto consistiram na utilização de um tambor, com a capacidade máxima de 3 000 rolhas, onde se realizaram ensaios até a cor do produto ser validada. Após a validação, seguiram-se os ensaios à escala semi-industrial, cuja capacidade máxima do tambor de lavagem é 100 000 rolhas. Por fim, se o produto for validado será implementado nas linhas de produção, sendo realizadas todas as alterações necessárias à correta implementação do mesmo.

1.4. Organização do relatório

O presente relatório encontra-se dividido em sete capítulos.

O primeiro capítulo tem como objetivo dar a conhecer a empresa na qual o estágio foi realizado assim como fazer o enquadramento do trabalho concretizado, abordando o tema e os principais objetivos do estágio curricular.

No segundo capítulo, dá-se a conhecer a cortiça, qual a sua origem, onde pode ser encontrada, como é obtida e classificada. Ainda neste capítulo, é apresentada a estrutura celular da cortiça assim como as suas propriedades físicas e como é constituída quimicamente. Por fim, referem-se algumas aplicações da cortiça.

O terceiro capítulo aborda os tipos de rolhas produzidas na Amorim Cork, S.A. e o respetivo processo de produção. São, ainda, apresentados os testes aplicados às rolhas de modo a garantir a sua qualidade, seguido do impacto ambiental das rolhas.

O quarto capítulo é dedicado ao processo de lavagem das rolhas, realçando a etapa de branqueamento, que tem como base o agente de branqueamento, o peróxido de hidrogénio.

No quinto capítulo descreve-se a metodologia experimental utilizada ao longo deste estudo, nomeadamente, os testes realizados às rolhas e as condições usadas nos ensaios à escala piloto e semi-industrial.

No capítulo seis apresentam-se os resultados a respetiva discussão e análise.

Por último, no capítulo sete, são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado e sugestões para trabalho futuro.

2. Cortiça

Neste capítulo será abordada a história da cortiça, assim como a sua distribuição geográfica mundial. Conhecer-se-á, também, a forma e as etapas envolvidas na extração da cortiça do sobreiro. Será ainda abordada a estrutura celular da cortiça assim como os seus constituintes e as suas propriedades físicas e mecânicas. Por fim, serão apresentadas algumas aplicações da cortiça, hoje em dia.

2.1. História

A cortiça é um material que já é usado desde há milhares de anos. Foi encontrada pela primeira vez no Egito, onde a utilizavam como utensílio náutico, nas artes da pesca, em aplicações domésticas e, ainda nas solas das sandálias.

A civilização romana continuou a explorar os benefícios da cortiça no calçado, mas também nas suas casas como isolante térmico. Mais tarde, estas propriedades vêm a ser comprovadas pelos monges medievais, que utilizavam a cortiça para revestir as paredes das suas casas, protegendo-os do frio ou do calor, dependendo da estação do ano em que se encontravam [1].

Nos séculos XV e XVI, a cortiça foi aplicada nas caravelas que levaram os descobridores portugueses à descoberta de novos horizontes. Na II Guerra Mundial, a cortiça foi usada em equipamentos militares. Deste modo, a cortiça foi-se afirmando e foi cada vez mais valorizada devido às suas características.

Apesar das diversas utilizações da cortiça, é com o vinho que esta mantém a relação mais forte. Desde que se começou a produzir vinho e a consumi-lo que a cortiça surge como material perfeito para vedante dos recipientes que o contêm. Embora haja registos antigos de vinho vedado com cortiça em bom estado, a grande revolução na indústria vinícola só se deu no século XVII, com o monge Dom Pérignon. Este monge ficou célebre pelo seu champanhe e, decidiu procurar uma alternativa às rolhas na época usadas que eram de madeira envolta em cânhamo embebido em azeite. Eram rolhas pouco vedantes, que colocavam dúvidas quanto à preservação do vinho e sempre prontas a saltar. Assim, as rolhas de madeira foram substituídas por rolhas de cortiça que, desde essa altura têm evoluído ao longo de centenas de anos. Atualmente, a rolha de cortiça protege os melhores vinhos, dos centenários aos mais novos [1].

2.2. Distribuição geográfica

A cortiça é produzida pelo sobreiro (*Quercus suber* L.), constituindo o revestimento exterior do seu tronco e ramos. A cortiça é retirada do tronco periodicamente, normalmente de nove em nove anos, sob a forma de pranchas com espessura adequada ao processamento industrial, principalmente para a produção de rolhas.

O sobreiro encontra-se em abundância no Mediterrâneo Ocidental ocupando uma área total de 2,2 milhões de hectares. Da extensão total do montado de sobreiro, extraem-se anualmente cerca de 200 mil toneladas de cortiça. Portugal, que detém um terço da área global de sobreiros, é o maior produtor, sendo responsável por cerca de 50% da transformação mundial. Na Figura 2.1 observa-se a distribuição da produção anual de cortiça por país [1].

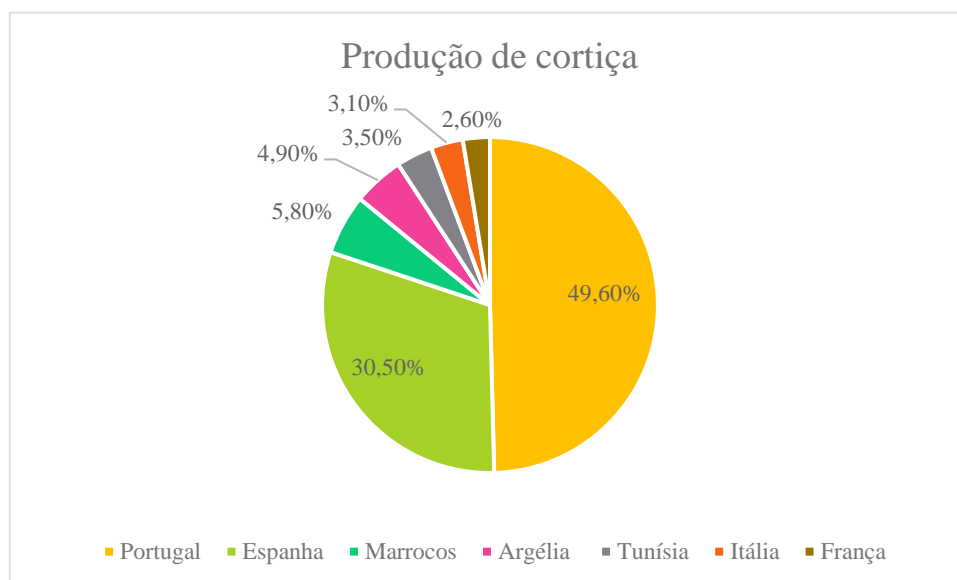


Figura 2. 1. Distribuição da produção anual de cortiça por país.

O setor da cortiça desempenha um papel muito importante nestes países, quer a nível económico, quer social e ambiental.

Em Portugal, o sobreiro é a árvore nacional e ocupa 23% da área florestal do país, onde se tem vindo a desenvolver importantes reflorestações a um ritmo de dez mil hectares por ano, ou seja, um crescimento anual na ordem dos 4% [3]. O sobreiro tem uma função importantíssima pelo que é uma espécie protegida. A legislação nacional e regional em Portugal protege os montados proibindo o abate não autorizado de sobreiros [3].

2.3. Descortiçamento

O ciclo de vida da cortiça, enquanto matéria-prima, inicia-se com a extração da cortiça do tronco do sobreiro através do corte e arrancamento, designado de descortiçamento.

Esta operação é realizada no final da Primavera ou Verão, que é quando a árvore se encontra fisiologicamente ativa na produção de cortiça, tornando mais fácil a separação da camada de cortiça do tronco. O descortiçamento só pode ser efetuado caso os sobreiros possuam, no mínimo, 70 cm de perímetro de tronco e a uma altura de 1,30 m do solo [3].

O corte de cortiça é feito manualmente com um machado, por golpes sucessivos ao longo de linhas verticais e horizontais em volta da árvore, o que permite retirar a cortiça em grandes pranchas de forma aproximadamente retangular [2].

Na figura 2.2. estão representadas as várias etapas do processo de descortiçamento [2].

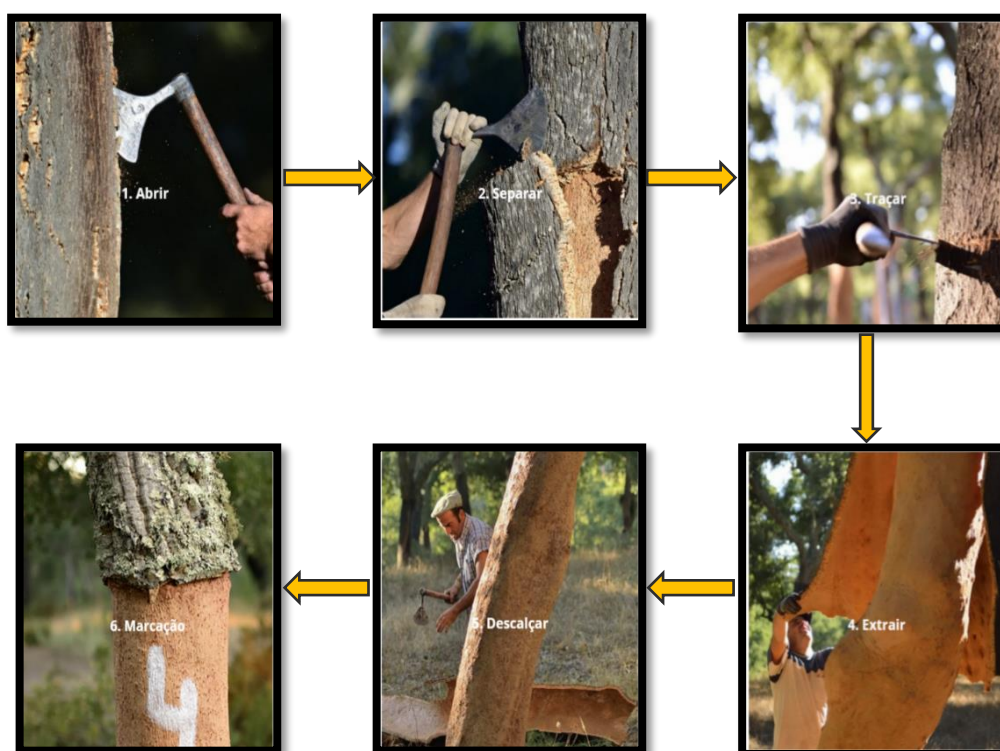


Figura 2. 2. Etapas do descortiçamento [2].

Após o descortiçamento estar concluído existe um período de repouso para a estabilização da cortiça. As pranchas obtidas nesta etapa são empilhadas e permanecem expostas ao ar ambiente por um período mínimo de seis meses, onde se dá a maturação da matéria-prima e a estabilização da cortiça [2].

São necessários 25 anos até que um tronco de sobreiro comece a produzir cortiça e a ser rentável e, vive em média 150 a 200 anos. Neste sentido, é importante que o descortiçamento seja feito por especialistas que têm grande habilidade manual e muita experiência, para não haver danificação da árvore.

Do descortiçamento, obtêm-se três variedades de cortiça como se pode observar na Figura 2.3 [3].

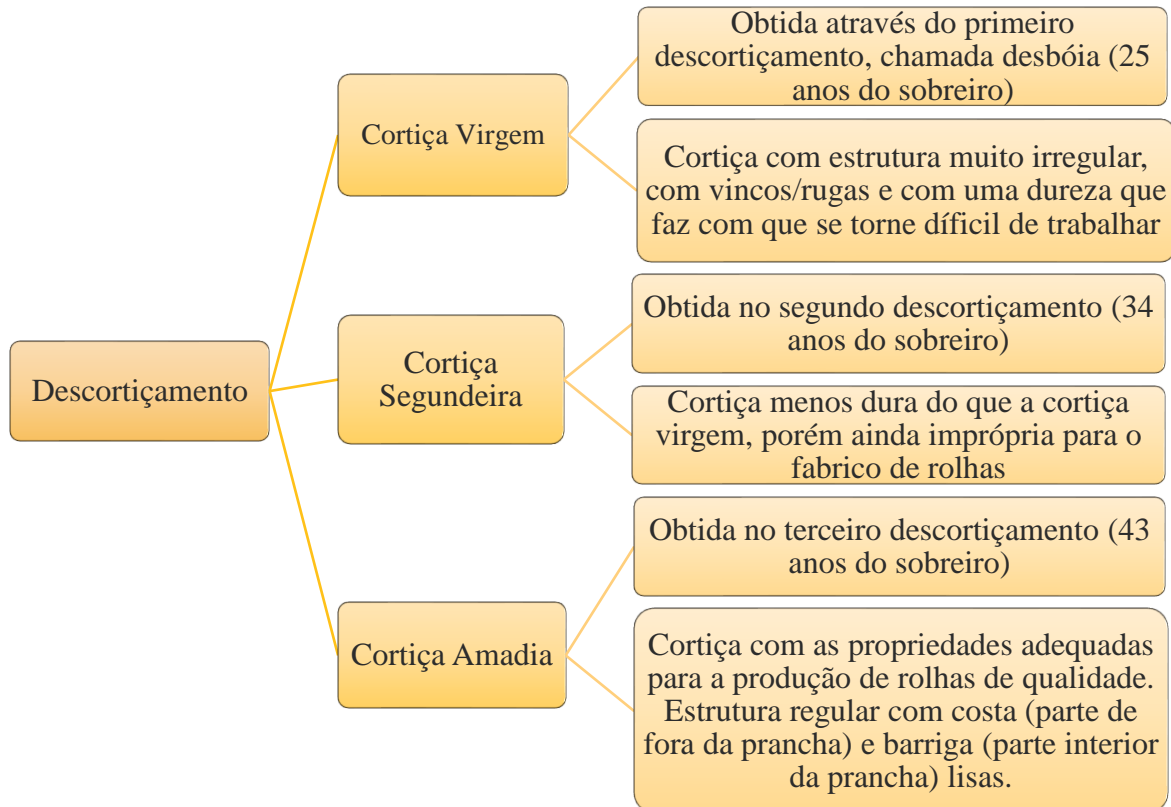


Figura 2. 3. Variedades de cortiça obtidas através do descortiçamento [3].

A cortiça amadia divide-se, ainda, em cortiça delgada ou cheia. A cortiça delgada é utilizada para a produção de discos de cortiça, enquanto a cheia é usada para a produção de rolhas.

Quando se obtém uma prancha podem-se observar duas zonas distintas, a parte exterior, que se designa de costa e a parte interna denominada barriga, como se pode observar na Figura 2.4.

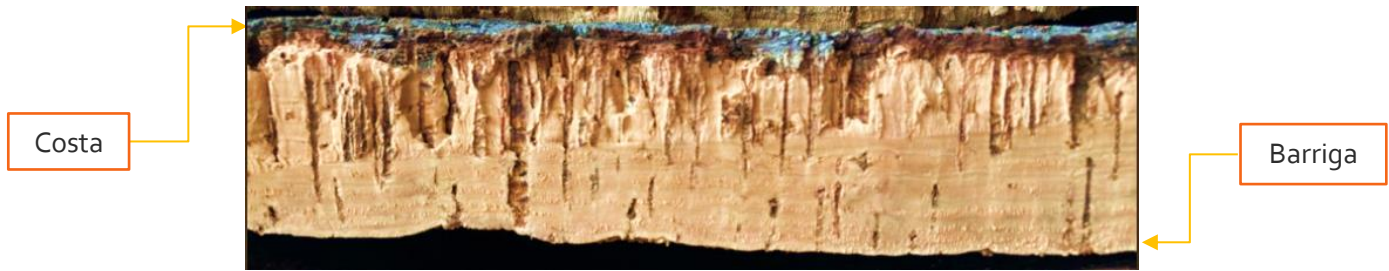


Figura 2. 4. Identificação da costa e da barriga de uma prancha de cortiça.

2.4. Estrutura celular

A cortiça inclui-se na classe dos materiais designados por materiais celulares, que são cada vez mais importantes em vários domínios da Engenharia.

A cortiça foi um dos primeiros materiais que Robert Hooke (1635-1703) observou ao microscópio ótico. Foi esta observação que permitiu identificar a unidade base da estrutura das plantas e dos tecidos biológicos – a célula [3]. Na Figura 2.5 observa-se desenhos de Robert Hooke da estrutura da cortiça [4].

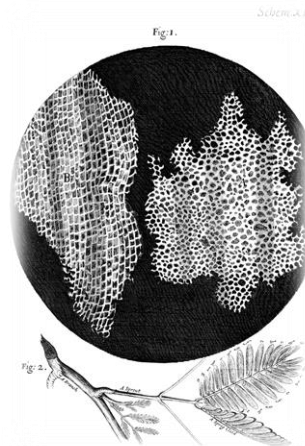


Figura 2. 5. Desenhos de cortes de cortiça ao microscópio ótico publicados por Robert Hooke em 1665 [4].

Hooke reparou na anisotropia da estrutura da cortiça, assim, desenhou as células em duas componentes. O desenho à direita da Figura 2.5 mostra uma estrutura mais ao menos isotrópica, isto é, com as paredes celulares orientadas em todas as direções, enquanto que o desenho à esquerda representa uma estrutura constituída por células alongadas, dispostas em filas próximas [3].

A cortiça é constituída por vários polímeros como a suberina, a lenhina e a celulose, que irão ser abordados, ainda no capítulo 2 [3].

Na Figura 2.6 pode-se observar a estrutura e constituição de uma célula de cortiça [5].

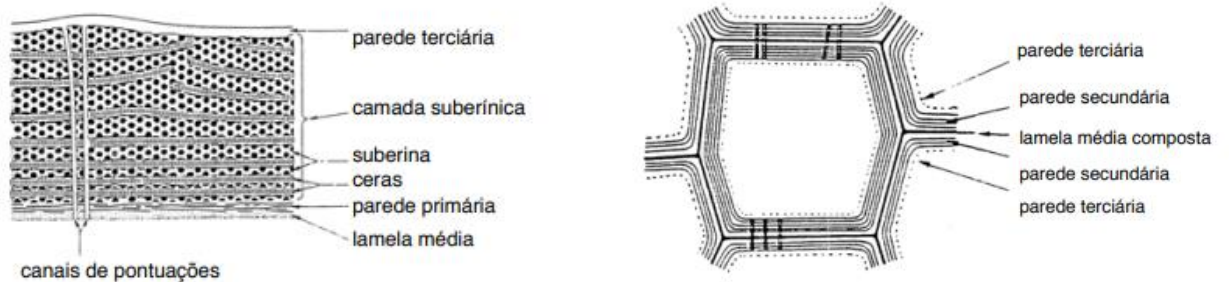


Figura 2. 6. Representação esquemática dos constituintes de uma célula de cortiça [5].

Antes de descrever a estrutura celular da cortiça é importante referir e definir as três principais direções e secções da cortiça. As direções segundo o raio e o eixo do tronco designam-se por radial e axial, respetivamente, enquanto a direção tangente à circunferência do tronco se denomina por tangencial. Relativamente às secções, a secção perpendicular à direção radial designa-se por tangencial (por ser tangente ao tronco da árvore), a secção transversal é a secção perpendicular à direção axial e a secção perpendicular à direção tangencial chama-se secção radial (por serem transversal ao tronco e segundo o raio do mesmo, respetivamente). Na Figura 2.7 pode observar-se a orientação das secções e direções principais em relação ao tronco da árvore [3].

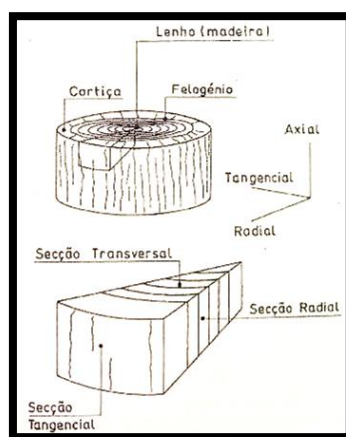


Figura 2. 7. Orientação das direções e secções principais da cortiça em relação ao tronco da árvore [3].

2.5. Propriedades físicas e mecânicas

A estrutura celular e a composição química da cortiça conferem-lhe propriedades mecânicas, físicas e químicas, entre elas, impermeabilidade à água e a outros líquidos, baixa densidade, elevada deformabilidade assim como baixa resistência à deformação e baixa condutividade térmica [3]. A cortiça é, ainda, um bom isolador acústico uma vez que possui uma fraca capacidade de transmissão sonora resultante da baixa densidade e elevada porosidade.

A baixa densidade da cortiça é conseguida pela elevada quantidade de ar presente nas células de menor dimensão, tornando-a num bom isolante térmico. A baixa condutividade térmica deve-se ao facto de a sua capacidade de transferência de calor ser reduzida. Quanto à impermeabilidade da cortiça, esta é adquirida pela presença de suberina na parede celular da cortiça. Esta propriedade permite à cortiça envelhecer sem se deteriorar [2].

A combinação de todas estas propriedades faz com que a cortiça tenha vindo a ser utilizada ao longo de séculos para inúmeros fins, tais como: rolhas naturais ou aglomeradas, discos, placas para revestimento de superfícies, painéis de afixação e decorativos, palmilhas, anilhas e juntas de vedação.

2.6. Composição química

A composição química da cortiça e a estrutura molecular dos seus componentes continuam a ser estudados e investigados. Quimicamente, a cortiça é constituída por diversos tipos de compostos, que podem ser divididos em grupos, e cujos valores típicos são os seguintes: suberina (45%), seguido da lenhina (27%), polissacarídeos (12%), taninos (6%), ceras (6%) e cinzas (4%) [6]. É de salientar, ainda, que estas percentagens podem variar de lote para lote.

A constituição química das paredes celulares da cortiça pode ser dividida em dois tipos de componentes: os estruturais (suberina, lenhina e polissacarídeos) e os não-estruturais, que se classificam em extratáveis e componentes inorgânicos. Os componentes estruturais conferem às células a sua forma e a maior parte das suas propriedades físicas e químicas. Os componentes não-estruturais extratáveis são compostos orgânicos com baixa massa molecular que podem ser removidos por solubilização sem alterar as propriedades mecânicas da cortiça [3].

2.6.1. Suberina

A suberina é o principal componente da parede celular da cortiça conferindo-lhe elasticidade e impermeabilidade a líquidos e a gases. Confere, ainda, às células as suas propriedades mecânicas. Dadas as suas funções estruturais é impossível removê-la sem destruir irreversivelmente a sua estrutura celular [3].

A suberina é um polímero misto de monómeros aromáticos e alifáticos, que formam uma estrutura complexa do tipo poliéster, constituído por cadeias longas de ácidos gordos [6].

Um modelo proposto para a estrutura da suberina encontra-se na Figura 2.8 [7].

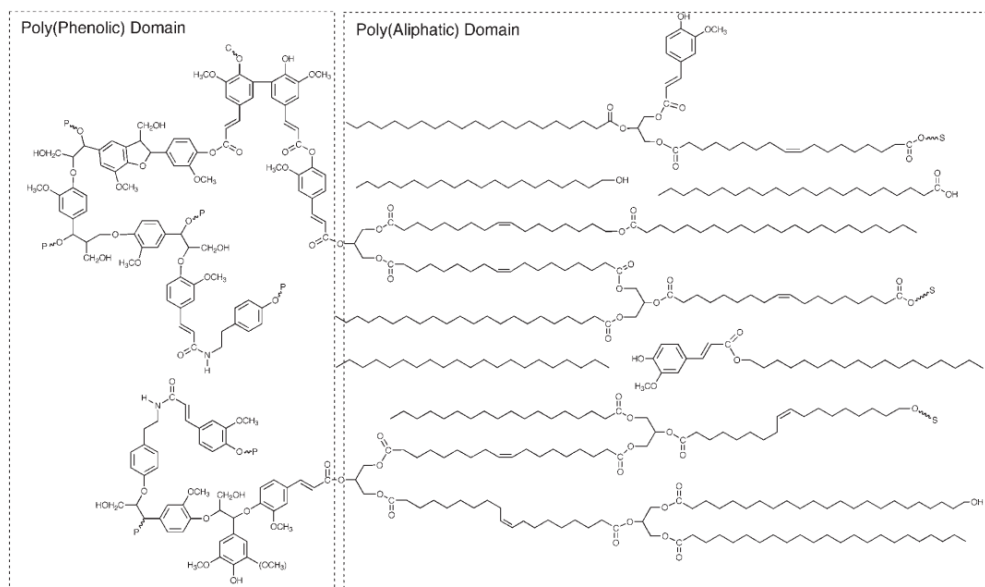


Figura 2. 8. Modelo estrutural da suberina [7].

2.6.2. Lenhina

A lenhina é um polímero aromático de elevado peso molecular, constituída por monómeros do tipo fenilpropano e possui funções de suporte para os outros componentes estruturais na parede celular, conferindo impermeabilidade e resistência a ataques físicos e químicos. Trata-se de um polímero com uma estrutura amorfa, irregular e reticulada, ao contrário dos polissacarídeos [6]. Na Figura 2.9 encontra-se a estrutura da lenhina [7].

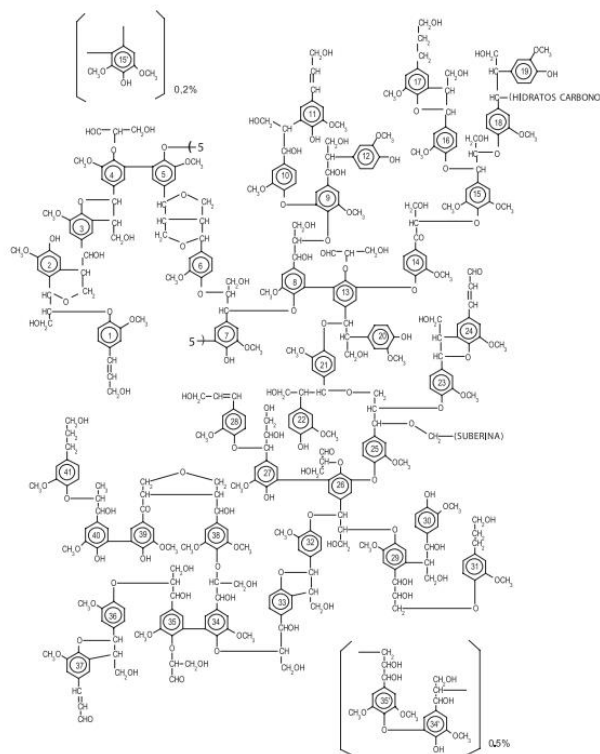


Figura 2. 9. Estrutura da lenhina [7].

A lenhina é um material polifenólico que resulta da polimerização dos seus precursores: o álcool coniferílico, o álcool sinapílico e o álcool p-cumarílico. Na Figura 2.10 observam-se as estruturas dos precursores da lenhina [7].

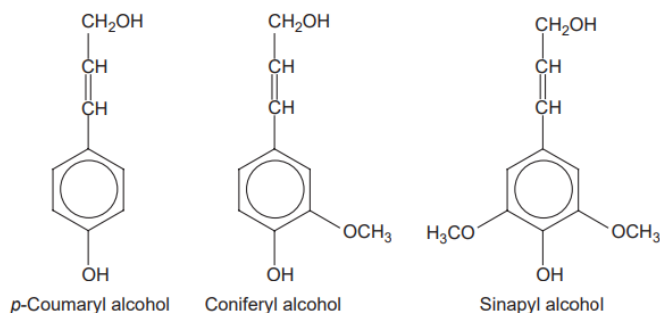


Figura 2. 10. Precursores da lenhina [7].

2.6.3. Polissacarídeos

Os polissacarídeos são constituídos por dois tipos de polímeros: a celulose e a hemicelulose, ambos de elevado peso molecular, que são responsáveis pela estrutura de suporte da parede celular da cortiça.

Celulose

A celulose é um composto que pertence ao grupo dos hidratos de carbono. É um homopolímero de cadeia longa e linear que é composto por unidades β -D-glucopiranoose ligadas entre si por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4), como se pode observar na Figura 2.11 [7].

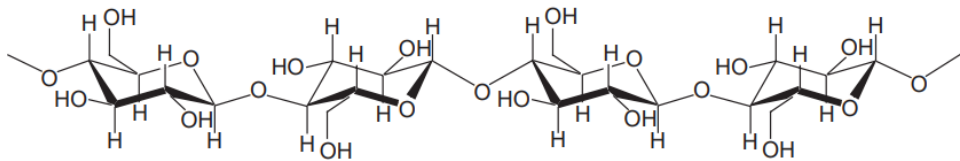


Figura 2. 11. Estrutura da celulose [7].

Hemicelulose

A hemicelulose é um heteropolímero de cadeias mais curtas quando comparadas com as da celulose, lineares e ramificadas, possuindo uma estrutura amorfa e menor peso molecular que a celulose.

A hemicelulose é constituída por cinco açúcares, três hexoses (glucose, manose e galactose) e duas pentoses (xilose e arabinose) que são facilmente hidrolisadas por ácidos [6].

Na Figura 2.12 encontram-se os principais constituintes da hemicelulose [7].

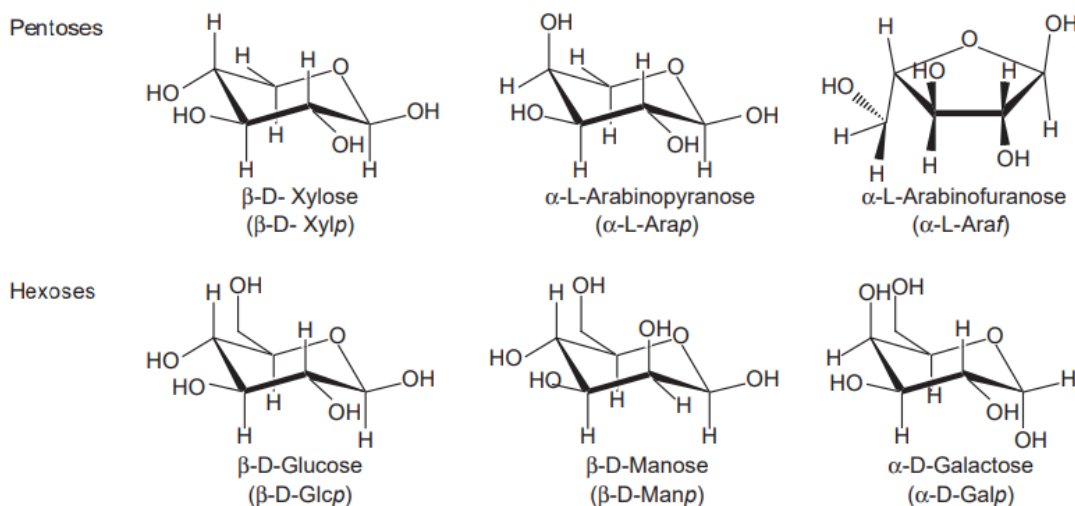


Figura 2. 12. Principais constituintes da hemicelulose [7].

2.6.4. Extratáveis

Este grupo inclui os compostos facilmente isoláveis da cortiça, que se encontram numa forma combinada nas paredes celulares, por simples extração com solventes. Neste grupo estão incluídos, maioritariamente, as ceras e os taninos.

Ceras

As ceras são facilmente extraídas da cortiça por extração com solventes orgânicos e posteriores operações de separação e purificação, o que demonstra que se encontram de uma forma não combinada na parede das células. Conjuntamente com a suberina, as ceras contribuem para uma certa impermeabilização das mesmas.

Neste grupo estão incluídos alcanos, alcanóis e triterpenóides. Os alcanos possuem cadeias de 16 a 34 átomos de carbono e os alcanóis são formados por cadeias carbonadas com 29 a 36 átomos [6].

Na Figura 2.13 observam-se as fórmulas de estrutura de algumas ceras da cortiça [7].

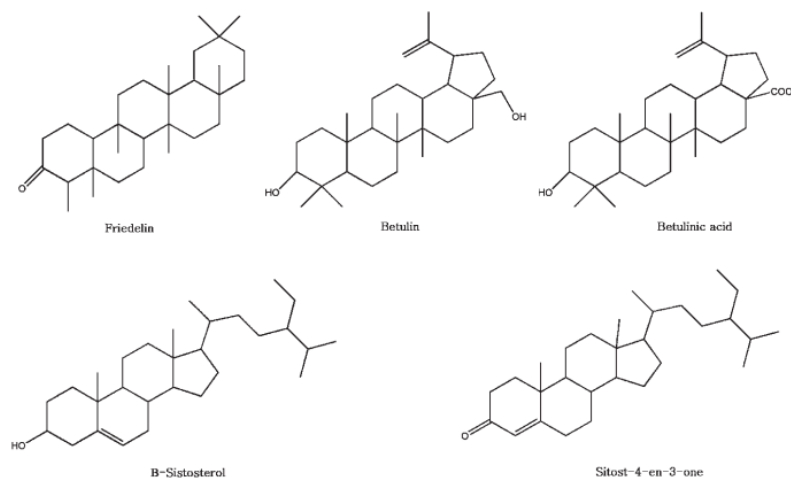


Figura 2. 13. Estrutura de algumas ceras da cortiça [7].

Taninos

Os taninos são os compostos existentes em maior percentagem neste grupo dos extratáveis e são obtidos da cortiça por extração com água ou solventes polares. São compostos fenólicos que aparecem numa forma polimerizada e são, normalmente, divididos em dois grupos: taninos hidrolisáveis e taninos condensados.

Os taninos hidrolisáveis são constituídos por ésteres do ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico e da glucose, já os condensados são formados por policondensação de monómeros do tipo flavonóide [6].

Na Figura 2.14 apresenta-se a estrutura dos taninos [7].

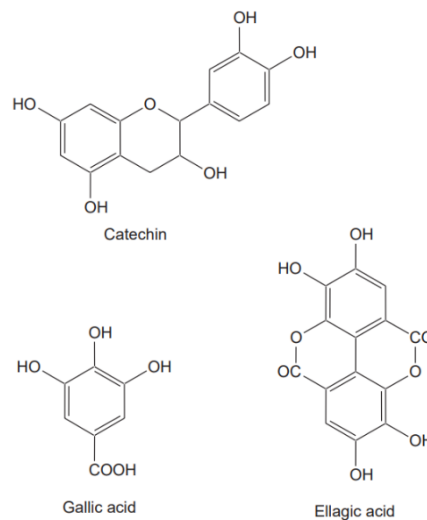


Figura 2. 14. Estrutura dos taninos da cortiça [7].

2.7. Aplicações da cortiça

A cortiça além de possuir propriedades únicas é uma matéria-prima 100% natural com propriedades físicas e mecânicas que lhe permitem ter um amplo leque de aplicações.

Rolhas e pisos de cortiça são os dois produtos mais representativos da indústria, mas atualmente as capacidades da cortiça são cada vez mais exploradas por *designers*, arquitetos e engenheiros dos mais diversos setores.

Um dos êxitos foi o Pavilhão de Portugal da Expo Xangai todo construído em cortiça, que teve um impacto arrebatador. O mesmo aconteceu em Barcelona, onde a cortiça reveste a Sagrada Família, em Milão, no Museu Leonardo da Vinci, entre muitos outros [1].

Combinada com a tecnologia mais inovadora, a cortiça aumenta a potencialidade dos produtos, conferindo conforto e prestígio [1].

3. A rolha





As rolhas de cortiça natural constituem o elemento-chave de todo o setor industrial corticeiro e a maior parte da produção refere-se a rolhas para vinho. Devido às suas propriedades físicas e químicas, as rolhas de cortiça são o único vedante que assegura, além da correta vedação, que o vinho continue a evoluir depois de engarrafado.



3.1. Tipos de rolhas

No universo Amorim são produzidos diversos tipos de rolhas dependendo da bebida a que se destina, entre elas, vinhos tranquilos, vinhos espumosos ou vinhos espirituosos. As rolhas podem ser divididas em dois grandes grupos: rolhas naturais e rolhas técnicas.

Na Tabela 3.1 [1] é possível entender em que consiste cada um dos grupos e quais as rolhas que neles se encaixam.

Tabela 3. 1. Grupos de rolhas existentes no universo Amorim [1].

Grupo	Tipo de Rolha	Caracterização	
Natural	Natural	Feitas a partir de uma só peça de cortiça, ideais para vinhos emblemáticos e de estágio prolongado	
		Rolhas às quais são acopladas no topo uma cápsula de madeira, porcelana, metal, vidro, entre outros materiais.	
	Colmatada	Revestidas com uma solução de base aquosa e pó de cortiça	
Técnica	Aglomerada ou Neutrocork (NTK)	Compostas por aglomerados de cortiça e produtos aglomerantes, ideais para vinhos de consumo rápido	

	Tipo de Rolha	Caracterização	
	Twin Top	Rolha aglomerada contendo um disco de cortiça natural em cada topo, ideais para vinhos tranquilos brancos, rosés e tintos	
	Champanhe	Rolha aglomerada com granulado de maiores dimensões, com um ou dois discos naturais no topo inferior	

Cada cliente tem as suas preferências no que toca ao calibre, à classe e à lavagem da rolha. É tendo em conta estas considerações que, juntamente com os comerciais da Amorim Cork, as encomendas por parte dos clientes são feitas.

O calibre da rolha é representado pelo comprimento e pelo diâmetro da rolha.

A classe representa a qualidade da rolha quanto às suas características visuais, ou seja, de acordo com a extensão da porosidade e de outras heterogeneidades da cortiça que estão salientes no topo e no corpo (superfície lateral) da rolha. Consideram-se as classes comerciais Flor, Extra, Superior, 1^a, 2^a, 3^a, 4^a e 5^a [2]. A classe Flor é a de melhor qualidade e a 5^a é a de pior qualidade, como se pode observar na Figura 3.1. A partir da classe terceira as rolhas seguem o destino da colmatagem.



Figura 3. 1. Classes comerciais das rolhas naturais, ordenadas por Flor, Extra, Superior, 1^a, 2^a e 3^a.

A última característica que distingue as rolhas naturais é a lavação. Esta etapa baseia-se num conjunto de operações destinadas a assegurar a limpeza, o despoeiramento e a desinfeção das rolhas. As lavações realizadas na Amorim Cork, S.A. são designadas A, B, C, D e E. Na Figura 3.2 encontram-se as diferentes lavações existentes.



Figura 3. 2. Lavações das rolhas ordenadas por A, B, C, D e E.

Além da lavação base, as rolhas podem voltar ao setor da lavação para serem revestidas. Os revestimentos são designados por 1, 2 e 3. Na Figura 3.3 apresentam-se as diferenças na rolha entre cada revestimento realizado.



Figura 3. 3. Revestimentos das rolhas ordenados de 1 a 3.

3.2. Processo de produção de rolhas naturais e aglomeradas

Neste subcapítulo pretende-se apresentar os processos de produção de rolhas naturais e aglomeradas de cortiça.

O processo de produção de rolhas inicia-se com o descortiçamento, já explicado anteriormente, seguindo-se a receção das pranchas, na Amorim Florestal. Segue-se a cozedura e, posteriormente, as pranchas são submetidas a um processo de traçamento, escolha e paletização. É neste momento que a cortiça é sujeita a uma primeira escolha onde se separam as pranchas em delgadas ou cheias, dependendo do número de linhas da prancha que define o seu calibre. Considera-se cortiça delgada quando a prancha tem entre 6 e 12 linhas e cortiça cheia quando a prancha tem mais de 12 linhas.

Depois de separadas as pranchas, estas são sujeitas a um processo de vaporização seguida de rabaneação, obtendo-se os traços prontos para a brocagem. Antes da brocagem, as pranchas delgadas sofrem laminação, dando origem a discos.

Da brocagem obtêm-se diferentes tipos de produtos: a raça e as aparas. A raça é proveniente das pranchas cheias e dá origem a rolhas naturais e as aparas são subprodutos da brocagem que dão origem a rolhas aglomeradas. A algumas destas rolhas são adicionados discos. A partir da brocagem cada produto é submetido a tratamentos distintos. Após obtidos os produtos finais, estes são marcados e sujeitos a um tratamento de superfície. Por fim, é realizado o embalamento e expedição [3].

Assim, a rolha passa por várias etapas e processos até ser produto final. Na Figura 3.4 encontram-se as diversas etapas de produção e o respetivo fluxo de produção de rolhas naturais e aglomeradas [8,9].

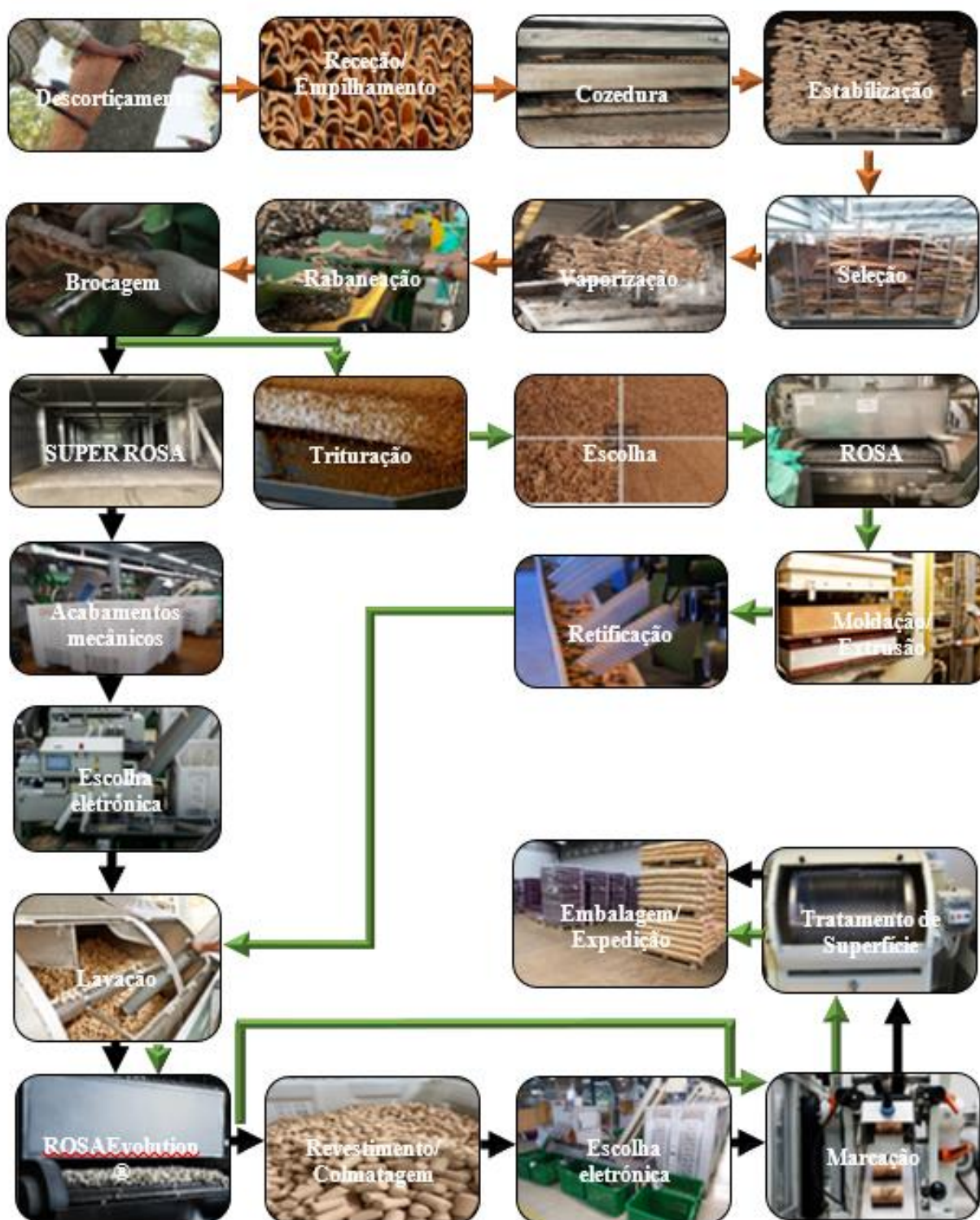


Figura 3. 4. Fluxo de produção de rolhas naturais e aglomeradas [2,8].

- Representa as etapas comuns aos dois processos.
- Representa as etapas relativas ao processo de produção de rolhas naturais.
- Representa as etapas relativas ao processo de produção de rolhas aglomeradas.

Na Tabela 3.2. encontram-se descritas as várias etapas envolvidas na produção de rolhas naturais [8,9].

Tabela 3. 2. Etapas da produção de rolhas naturais e aglomeradas e breve descrição.

Etapas	Breve descrição
Descortiçamento	A cortiça é retirada do sobreiro na forma de placas retangulares designadas de pranchas.
Receção/Empilhamento	As placas de cortiça são empilhadas num estaleiro, num período mínimo de 6 meses, ao ar livre. Nesta etapa ocorrerá a estabilização das propriedades físicas e mecânicas da cortiça.
Cozedura	As pranchas de cortiça são totalmente imersas em água limpa em ebulição, durante 1h. Esta etapa tem como objetivo limpar a cortiça, extrair as substâncias hidrossolúveis, aumentar a espessura, a elasticidade e amaciar a cortiça.
Estabilização	As placas são secas à temperatura ambiente e ficam a estabilizar entre 1 e 4 semanas, para atingir uma humidade entre 8 e 16%. Esta estabilização permite nivelar as pranchas e deixar a cortiça repousar o suficiente para que adquira uma consistência e uma humidade homogéneas que permitam o seu corte.
Seleção	A cortiça é escolhida de acordo com a sua espessura e qualidade (aspeto visual). Toda a cortiça com defeitos que impeçam a sua utilização para a fabricação de rolhas/discos é separada.
Vaporização	Esta etapa consiste na exposição das pranchas de cortiça à ação de vapor numa câmara fechada, durante, pelo menos, 30 minutos. Tem o objetivo de diminuir o Tricloroanisol (TCA) presente e limitar a humidade da cortiça, tornando a prancha mais maleável e macia.
Rabaneação	As pranchas são cortadas manual ou semiautomaticamente nas rabaneadeiras. Tem como objetivo preparar a cortiça para a operação de brocagem. Os traços obtidos devem ter um comprimento superior ao da rolha para a sua dimensão poder ser ajustada nas etapas seguintes.
Brocagem	É efetuada a perfuração da cortiça com uma broca de modo a obter uma rolha cilíndrica sem deformação, nos limites dimensionais prescritos. Esta etapa é realizada através de brocas manuais, automáticas ou inteligentes.
SUPER ROSA (Rate of Optimal Steam Application)	Esta etapa consiste na remoção do TCA e na diminuição da humidade. As rolhas naturais são introduzidas numa câmara a 90°C e 0% de humidade, durante 2h.

Acabamentos mecânicos	As rolhas são polidas no topo e no corpo, de modo a obter as dimensões pretendidas pelo cliente (formato final). São produzidas rolhas com diâmetros de 24, 25 e 26 mm e de comprimento 45, 49 e 54 mm.
Escolha eletrónica	As rolhas são submetidas à 1ª e 2ª escolha eletrónica onde são divididas em classes industriais (AA, A, B e C).
Lavação	Consiste na lavação e branqueamento das rolhas através da utilização de reagentes químicos e água. Abrange um conjunto de operações destinadas a assegurar a limpeza, o despoejamento e a desinfeção das rolhas.
ROSA	Tem como objetivo garantir uma humidade estável, de modo a assegurar um bom comportamento mecânico e uma boa estabilidade microbiana, reduzindo o teor de humidade das rolhas, por tratamento térmico. Tem como finalidade, ainda, extrair TCA que possa existir na superfície das rolhas.
Revestimento/Colmatagem	Consiste em revestir a superfície das rolhas lavadas com uma mistura constituída apenas por pó proveniente da retificação das rolhas. Tem como objetivos melhorar o aspeto das rolhas e obter uma melhor vedação das mesmas.
Marcação	Esta etapa consiste em imprimir na superfície das rolhas um texto e/ou logótipo com o objetivo de personalizar as rolhas e assegurar a rastreabilidade, do fornecedor ao cliente. A marcação pode ser feita a tinta, a fogo ou a laser.
Tratamento de Superfície	Consiste num tratamento de superfície das rolhas à base de silicone e parafina. A parafina confere uma boa estanquicidade da rolha na garrafa, enquanto o silicone permite lubrificar a superfície da rolha, facilitar a sua introdução no gargalo da garrafa assim como a sua extração e melhorar a vedação.
Embalagem/Expedição	As rolhas são contadas e embaladas com um gás inerte (azoto ou dióxido de carbono). São, ainda, asseguradas as condições adequadas para o seu transporte pois é necessário garantir que estas chegam ao cliente nas quantidades previstas e nas condições de preservação adequadas.
Etapas da produção de Rolhas Aglomeradas e breve descrição das mesmas	
Trituração	Nesta etapa dá-se o destroçamento da apara de broca em moinho de estrelas. Os pedaços resultantes são novamente moídos, o que produz grânulos de diferentes tamanhos.
Escolha	Os grânulos resultantes da trituração são calibrados por malhas e depois separados em mesas densimétricas.

Moldação/Extrusão	Depois da mistura do granulado com produtos químicos aglutinantes - aprovados para a indústria alimentar -, esta é aglomerada em moldes, onde se produzem corpos de cortiça. Por ser altamente inovador, o processo de moldação individual foi patenteado em 2013, pelo <i>European Patent Office</i> . Esta tecnologia permitiu obter rolhas de cortiça aglomerada com melhor performance mecânica.
Retificação	Retificação dimensional (diâmetro, comprimento e chanfro).

É importante referir que da classe AA fazem parte as rolhas da classe comercial com maior qualidade e na classe C estão incluídas as rolhas de menor qualidade, como se pode observar na Tabela 3.3.

Tabela 3. 3. Desdobramento das classes industriais em classes comerciais.

		Classe Comercial						
		Flor	Extra	Superior	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
Classe Industrial	AA	12,6 %	42,5 %	28,9%	6,3%	3,3%		0,7%
	A		0,8%	21%	24%	17,8%	14,9%	3%
	B				3,9%	11%	23,9%	38%
	C							

É importante referir que entre a 1^a e 2^a escolhas eletrónicas as rolhas passam por um teste SVE (Sistema de Vedação e Estanquicidade), onde são separadas em rolhas que vedam e não vedam. Na 2^a escolha eletrónica as classes industriais são desdobradas em classes comerciais (Flor, Extra, Superior, 1^a, 2^a, 3^a e 4^a).

Depois da lavagem, as rolhas são submetidas a uma 3^a escolha eletrónica onde o objetivo é melhorar a 2^a escolha eletrónica eliminando rolhas com defeitos não detetadas anteriormente [9].

A classe C segue um caminho diferente, passando da lavagem diretamente para a colmatagem.

3.3. Sustentabilidade

Cada vez mais, as empresas têm preocupações relacionadas com a poluição atmosférica, escassez de recursos e alterações climáticas e a Corticeira Amorim não é exceção. A sustentabilidade e a inovação são pilares característicos da cultura e da estratégia da Corticeira Amorim, com a finalidade de aliar a tecnologia à natureza, promovendo um balanço sustentável positivo entre ambos [1].

Em 2019, a Corticeira Amorim promoveu um estudo autónomo da sua pegada de carbono e, numa altura em que a neutralidade carbónica se apresenta como um dos desafios da sociedade para garantir a preservação do Planeta Terra, a empresa desenvolveu uma atividade com impacto positivo na regulação do clima, promovendo níveis de sequestro de CO₂ superiores àqueles que emite [1].

Note-se, que considerando o sequestro do ecossistema montado e viabilizando a extração cíclica da cortiça, obtêm-se resultados negativos para a pegada de carbono, nas rolhas de cortiça da Corticeira Amorim, como se pode observar na Figura 3.5 [1].

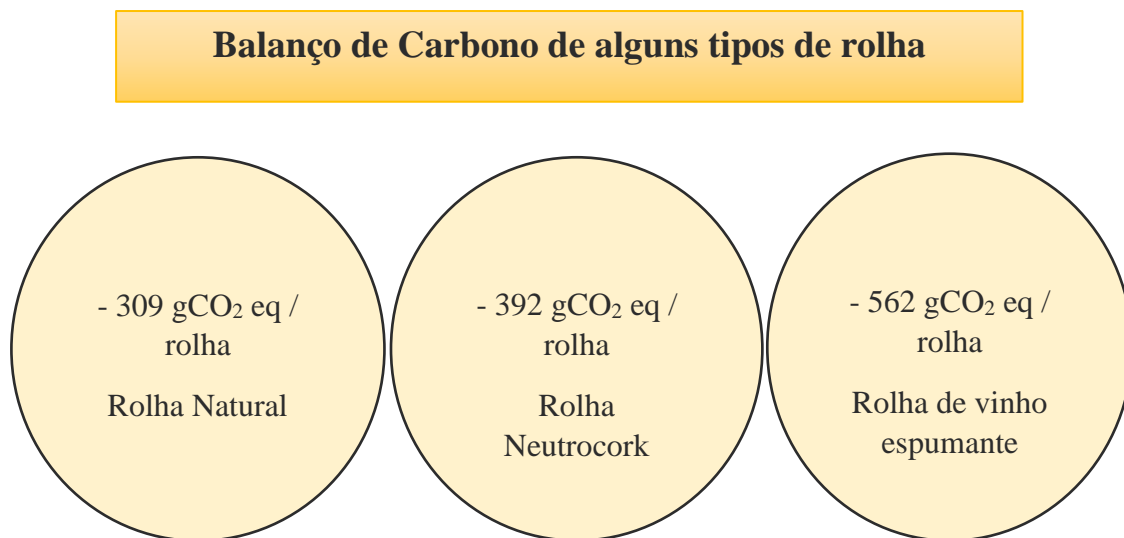


Figura 3. 5. Balanço de carbono de rolhas Naturais, Neutrocork e rolhas de vinho espumante. Dados relativos ao sequestro de carbono do montado [1].

Sabe-se, também, que o sobreiro desempenha um papel fundamental na captura de CO₂, através da cortiça e, segundo o Instituto Superior de Agronomia, ISA, por cada tonelada de cortiça extraída, o montado pode sequestrar até 73 toneladas de CO₂ [1].

No que toca à reciclagem, reutilizam-se os desperdícios da produção de rolhas e, assim, a cortiça reciclada pode ter uma segunda vida estendendo o seu ciclo de vida e os seus benefícios ambientais, reciclando-se, em 2019, 485 t de cortiça [1].

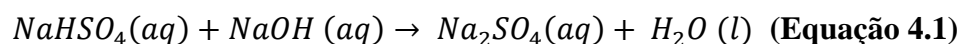
Para a produção de energia no Grupo utiliza-se o pó de cortiça como biomassa. A biomassa é considerada a principal fonte de energia representando 63%, seguida da eletricidade (32%). Os combustíveis fósseis consumidos (gasolina, gasóleo, gás propano e natural) representam os restantes 5% da energia consumida pelo Grupo. Em 2019, reduziu-se o consumo total de energia em 3% face ao ano anterior [1].

4. Processo de lavação de rolhas naturais

Segundo o CIPR, a lavação encontra-se descrita como uma prática obrigatória e define-se como um sistema de limpeza, desinfecção e branqueamento das rolhas de cortiça conferindo-lhes, assim, um melhor aspeto visual e ausência de microrganismos [9].

A lavação divide-se em quatro etapas: branqueamento/desinfecção, enxaguamento, neutralização e secagem. No branqueamento é adicionado um agente de branqueamento, neste caso o peróxido de hidrogénio, e uma solução de hidróxido de sódio, NaOH, com o intuito de manter o pH básico, aumentando o desempenho do agente de branqueamento. Ocorre, ainda, o aquecimento da mistura das rolhas com os reagentes, podendo haver injeção de vapor.

Segue-se o enxaguamento com o objetivo de remover os produtos químicos em excesso na rolha que podem estar no interior dos poros. Depois, é adicionada uma solução aquosa de bissulfato de sódio, NaHSO₄, que neutraliza o hidróxido de sódio, em excesso, de acordo com a Equação 4.1.



Por fim, ocorre a secagem das rolhas com recurso a ar quente que é injetado, o que faz com que as rolhas apresentem uma humidade relativa dentro das especificações pretendidas.

4.1. Processo de Branqueamento

O processo de branqueamento tem como principal objetivo aumentar a brancura da superfície da rolha assim como a sua desinfecção. Para tal, é necessário degradar os grupos cromóforos presentes na superfície das rolhas uma vez que são eles que conferem cor indesejada à cortiça. Os principais grupos cromóforos são grupos carbonilo, grupos etilénicos e compostos aromáticos. Estes grupos isolados não conferem cor à cortiça, porém quando conjugados (por ligações duplas, principalmente) conferem a cor à cortiça. Para branquear este efeito é necessário degradar estes grupos pela introdução de agentes redutores capazes de quebrar as ligações duplas formadas, diminuindo assim, o tamanho dos grupos cromóforos [10].

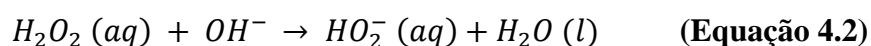
Dada a falta de informação científica relativa a este processo, admite-se que as reações que ocorrem são comparáveis às reações de branqueamento que ocorrem na pasta de papel, quando envolve os mesmos reagentes [11].

Os agentes de branqueamento usados têm evoluído nas últimas décadas e têm sempre presentes três princípios que estão relacionados entre si: usufruir do máximo da sua eficiência, diminuir os gastos assim como o impacto ambiental provocado pelos mesmos.

Antigamente, usava-se como agente de branqueamento o hipoclorito de cálcio, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, agente este que, após vários testes, se concluiu que não era totalmente removido da rolha. Isto levava à formação de compostos clorados (TCA) e conferia um odor desagradável, deixando o conhecido “gosto a rolha” nas bebidas em que entrava em contacto. Por estas razões, o uso deste reagente foi diminuindo cada vez mais e começou a utilizar-se peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , como agente de branqueamento. O peróxido de hidrogénio é um reagente mais económico e eficiente, gerando menos efluentes nocivos para o ambiente quando comparado como o hipoclorito de cálcio [11].

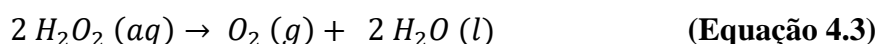
4.1.1. Peróxido de Hidrogénio

A reação do peróxido de hidrogénio com o ião hidróxido é dada pela Equação 4.2:



O peróxido de hidrogénio permite branquear a cortiça sem remover significativamente a lenhina. Em meio alcalino, o peróxido de hidrogénio está em equilíbrio com o anião hidroperóxido (HO_2^-), que é um nucleófilo forte. Acredita-se que o anião hidroperóxido é a espécie ativa que reage com os grupos cromóforos da lenhina, atacando as ligações duplas, aumentando, assim, a brancura da superfície da rolha [11].

O peróxido de hidrogénio é um ácido fraco que forma sais com muitos metais e que, na presença de pequenas quantidades de impurezas ou contaminantes, como por exemplo, o ferro, o crómio e o níquel, decompõe-se em oxigénio molecular e em água, com libertação de calor, segundo a Equação 4.3. O aparecimento do oxigénio molecular elimina as bactérias indesejáveis da cortiça visto que não sobrevivem à presença de oxigénio, tornando as rolhas desinfetadas [12].



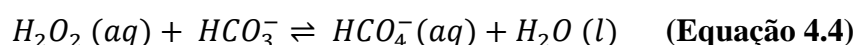
Assim, no branqueamento com peróxido de hidrogénio, o pH da reação deve estar entre 11,5 e 12 de modo a otimizar a utilização do peróxido, evitando a sua decomposição. Uma elevada quantidade de contaminantes pode levar à formação de sais metálicos indesejados à lavagem. A presença de metais de transição, de metais alcalino – terrosos e

de outros compostos orgânicos e inorgânicos presentes ou adicionados afeta a decomposição do peróxido de hidrogénio, podendo atuar como catalisadores da decomposição do mesmo ou como estabilizadores. Relativamente à temperatura, quanto mais elevada for, maior será a velocidade de decomposição do peróxido, afetando negativamente a sua disponibilidade. Quanto ao tempo de reação do peróxido de hidrogénio com a cortiça, este deve ser o mais longo possível para que o peróxido possa reagir eficazmente com os grupos cromóforos da lenhina. Porém, quanto maior o tempo de reação, menor a produtividade da etapa da lavagem. Assim, para não afetar negativamente a lavagem, pode-se diminuir o tempo de reação aumentando a temperatura da mesma.

4.1.2. Reagente R2

O reagente R2 é um reagente que foi desenvolvido, testado e melhorado a cada ensaio realizado, pela Empresa X. Este reagente pretende substituir o hidróxido de sódio (NaOH) e o bissulfato de sódio (NaHSO₄), reagentes estes que são utilizados no processo de lavagem da Corticeira Amorim. Este reagente tem como principal constituinte o bicarbonato de amónio (NH₄HCO₃) que deve ter a mesma função que o hidróxido de sódio na lavagem.

A informação sobre a reação de branqueamento entre o bicarbonato de amónio e o peróxido de hidrogénio é escassa, mas pensa-se que o peróxido de hidrogénio reage com o bicarbonato de amónio segundo a Equação 4.4 [13].



Neste caso, admite-se o anião peróximonocarbonato (HCO_4^-) como sendo a espécie ativa que reage com os grupos cromóforos da lenhina, atacando as suas ligações duplas aumentando a brancura da superfície da rolha. Nesta reação o pH do meio deve ser neutro ou fracamente alcalino em vez de um meio fortemente alcalino como o caso da reação com o hidróxido de sódio [13]. Deste modo, consegue-se eliminar o bissulfato de sódio na etapa da lavagem.

O reagente R2 apresenta várias vantagens relativamente ao hidróxido de sódio, no que toca ao produto, mas também algumas desvantagens, como se pode ver na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Vantagens e desvantagens do R2 relativamente ao hidróxido de sódio

Vantagens	Desvantagens
Melhor homogeneidade e aspeto visual	Manutenção/limpeza mais regular das máquinas
Redução da quantidade de peróxido residual	Necessidade de tanque de agitação
Reação entre o R2 e o H ₂ O ₂ , endotérmica logo, mais segura para o posto de trabalho	
Redução da quantidade de químicos	
Redução de tempo de lavação e custos	
Possível eliminação de um ou mais produtos na lavação	
Redução de uma etapa do processo produtivo – ROSA	

Este reagente foi testado nas lavagens de rolhas naturais e de rolhas aglomeradas, como se vai explicar no Capítulo 5.

Antes de se chegar à formulação do reagente R2, foram testados os reagentes R0 e R1, porém não se adaptaram bem às lavagens, não se conseguindo chegar à cor padrão, como se pretendia. No entanto, o R2 satisfaz este requisito em todas as lavagens, como se vai comprovar posteriormente.

5. Metodologia Experimental

Como já foi referido anteriormente, o principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e validação de um produto para branquear as rolhas e melhorar a marcação, assim como o aspeto visual das mesmas. Pretende-se, também, reduzir o teor de peróxidos residuais. Deste modo, conseguir-se-á substituir reagentes utilizados na lavagem atualmente (hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio) por reagentes menos agressivos para a superfície da rolha e mais seguros para o posto de trabalho. Este estudo teve também um foco na redução do consumo de energia, produtos químicos e água nas lavagens realizadas diariamente.

A Empresa Amorim Cork possui protocolos de validação de produtos químicos e, como tal, é necessário aplicar estes protocolos quando o objetivo é implementar um novo produto nos processos de lavagem.

Com vista à validação dos protocolos foram realizados ensaios a 3 níveis:

- Ensaio piloto, numa máquina de lavagem cuja capacidade máxima é 3000 rolhas;
- Ensaio semi-industrial, sendo a capacidade máxima da máquina de lavagem de 100 000 rolhas;
- Ensaio industrial, em linha de produção.

É importante referir que, antes de avançar para o ensaio à escala piloto, houve um trabalho imprescindível, a nível laboratorial, da Empresa X – fornecedora do reagente que foi testado. Esta realizou vários ensaios num tambor de lavagem de 300 rolhas até o aspeto visual se aproximar da lavagem de referência. Após o aspeto visual do ensaio ter sido “validado” pela equipa da Direção Técnica da Amorim Cork passou-se aos ensaios em fábrica.

Como vai ser explicado nos próximos subcapítulos e, seguindo o protocolo de validação de produtos químicos, os ensaios em fábrica iniciam-se pelos ensaios piloto. Depois de serem validados a este nível, passa-se aos ensaios semi-industriais, onde depois de aprovados se implementam todos os produtos necessários nas linhas de produção do setor de Lavagem.

5.1. Materiais e Métodos

A indústria da cortiça tem vindo a apostar na investigação e desenvolvimento em qualidade em todos os setores. Como tal, a Corticeira Amorim integra em cada uma das suas Unidades Industriais um laboratório responsável pelo controlo de qualidade, onde são efetuados inúmeros testes de acordo com procedimentos internos que se baseiam no Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR) e em normas ISO (*International Standards Organization*) assegurando, assim, uma garantia de qualidade.

Como referido anteriormente, a aplicação das rolhas de cortiça como vedante de garrafas de vinho, em virtude das suas características de elasticidade, compressibilidade e constituição celular, é capaz de assegurar a conservação de qualquer tipo de vinho. Assim, é necessária uma avaliação rigorosa a nível químico, físico e visual de modo a garantir o controlo de qualidade. Na Tabela 5.1 estão enumerados os testes realizados às rolhas para garantir a sua qualidade, assim como quais se aplicam a cada etapa do processo de validação de produto (escala piloto, escala semi-industrial, escala industrial).

Tabela 5. 1. Testes para o controlo de qualidade de rolhas naturais.

		Escala			
		Piloto	Semi-industrial		Industrial
			Produto	Produto Acabado	
Testes Sensoriais	Análise Sensorial		×		
Testes Visuais	Análise Visual	×	×		×
	Colorimetria	×	×		×
Testes Físicos	Humidade	×	×	×	×
	Capilaridade	×	×	×	×
	Absorção em garrafa			×	
	Progressão capilar em garrafa			×	
	Forças de Extração			×	
	Teor de Pó	×	×	×	×
	Massa, Peso Específico e Dimensões				×
Testes Químicos	Teor de Peróxidos	×	×		×
	Migração de Cor	×	×	×	×
	pH		×	×	×

Testes Sensoriais

Análise Sensorial

Este ensaio consiste na determinação de possíveis odores presentes nas rolhas. Realiza-se com base na norma ISO 22308:2005, que dita que é possível detetar vários compostos por esta via, consoante o seu cheiro. Podem ser identificados aromas do tipo químico, como por exemplo, cheiro a solvente ou a tinta, ou do tipo vegetal, entre eles erva fresca ou eucalipto. Pode ser, ainda, identificado o conhecido cheiro a terra, bolor ou mofo ou ainda quando o odor se assemelha a decomposição, como por exemplo ovo podre.

As amostras (uma delas referência e a outra o que se pretende avaliar) são colocadas em água, solução hidroalcoólica a 12% ou vinho e são convocados 5 provadores. Cada um deles tem de identificar qual a amostra diferente, qual a preferência e que diferenças olfativas encontra em cada um.

À semelhança da análise visual, esta é uma análise subjetiva visto que depende de quem a está a realizar.

Para análise de resultados segue-se a norma NF V 09-013, para perceber se existem diferenças significativas.

Testes Visuais

Análise Visual

É realizada uma análise visual a cada classe de rolha, com o intuito de verificar se a classe segue os padrões. Estes padrões são visuais e são comparados com os diversos lotes em termos da cor das lavações, sendo avaliadas segundo OK ou NOK, que significa Ok e Não Ok, respetivamente.

Para proceder à avaliação são retiradas amostras de 50 rolhas para comparação com o padrão referente a cada tipo de lavação. Esta análise visual é subjetiva visto que depende da capacidade da pessoa que a executa assim como da luminosidade do espaço onde é realizada.

Colorimetria

A colorimetria define-se como sendo a ciência e a tecnologia usada para a quantificação de cores percecionadas pelo ser humano. É baseada em modelos visuais definidos pela *Commission Internationale d'Eclairage* (CIE).

No presente trabalho a medição da cor foi realizada num espectrofotómetro da marca Konica Minolta modelo CM-700d, presente na Figura 5.1, com uma fonte de luz de Xénon (com filtro ultravioleta – UV).



Figura 5. 1. Espectrofotómetro Konica Minolta utilizado para medição de cor [9].

Com este equipamento mede-se a cor das rolhas através do modelo CIELab, assim como o seu brilho, recorrendo à norma interna de Brancura ISO e a normas internacionais tais como as ISO 2469, 2470 e 3688.

A Brancura ISO mede o fator de refletância a um dado comprimento de onda, na zona do visível (457 nm). O princípio baseia-se na razão entre a radiação refletida pela amostra e a radiação refletida por uma superfície padrão (corpo opaco). Para a medição são usadas amostras de 30 rolhas de cada lote, nas quais são feitas seis medições em cada rolha, três no topo e três no corpo da rolha. A brancura média (%) é calculada através da média aritmética dos resultados das medições de cada rolha, B_i , através da Equação 5.1.

$$\text{Brancura média (\%)} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n B_i, n = 30 \quad \text{(Equação 5.1)}$$

As medições são efetuadas em pontos onde existe o menor número possível de poros, manchas e irregularidades. Deste modo, existem erros nos resultados, visto medir-se apenas em zonas em bom estado e não na totalidade da rolha. Assim os resultados são desviados da realidade, além do desvio relacionado com a incerteza do equipamento.

CIELab

O CIELab é um sistema de cor criado pela CIE de modo a classificar qualquer cor presente no espectro visível. A nível mundial, é o sistema utilizado para a quantificação e descrição da cor.

O sistema é constituído por três coordenadas de medição, uma referente à luminosidade (L) e as restantes referentes a tonalidades (a e b). Extrapolando estas coordenadas é possível obter um espaço de cor do sistema CIELab, como se pode ver na Figura 5.2 [14].

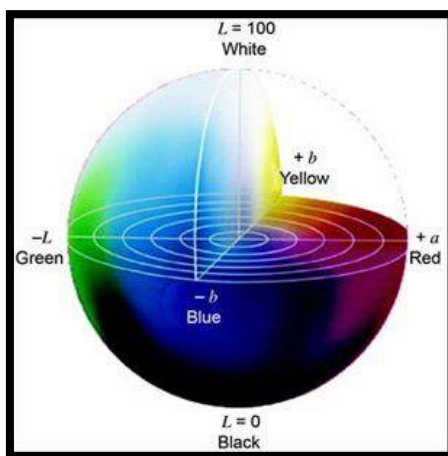


Figura 5. 2. Espaço de cor do sistema CIELab [10].

Uma vez usado este sistema é possível determinar a brancura e o grau de cor das rolhas, através da medição do L , a e b , com base na Tabela 5.2, podendo ser obtidas infinitas combinações de cores.

Tabela 5. 2. Parâmetros do sistema CIELab e respetivos valores e cores correspondentes.

Parâmetro	Valor	Cor
L	0	Preto
	100	Branco
a	- 60	Verde
	+ 60	Vermelho
b	- 60	Azul
	+ 60	Amarelo

Testes Físicos

Humidade

É importante manter um nível adequado de humidade na rolha, uma vez que as propriedades físicas e mecânicas da rolha podem ser afetadas negativamente caso possua um baixo teor de humidade ou pode haver um crescimento microbológico caso este seja elevado. Assim, o teor de humidade deve ser entre 4% e 8%, quando se trata de rolhas

naturais e entre 4% e 9%, quando se trata de rolhas aglomeradas. Esta humidade diz respeito ao momento de expedição das mesmas.

Este ensaio é realizado de acordo com a NP 2803-2 – Rolhas Cilíndricas. Ensaio físico-mecânicos. Determinação do teor de água. Utiliza-se um higrómetro (Aqua-Boy), que determina o teor relativo em água na massa de uma rolha por condutimetria. Para a realização dos ensaios de humidade são recolhidas 8 rolhas do lote em análise e medida a humidade.

Progressão Capilar/Capilaridade

A progressão capilar mede a capacidade de progressão do vinho na rolha e permite analisar a interação das rolhas com os produtos químicos utilizados na etapa da lavação.

Este ensaio consiste em colocar 8 rolhas de cada lote em contacto com o vinho ou solução hidroalcoólica a 12% num tabuleiro durante 24h. O contacto deve ser realizado através do topo das rolhas até uma altura de 3 mm. Depois das 24h, mede-se a capilaridade e, segundo as especificações, não deve ocorrer migração de vinho sobre a superfície da rolha. A capilaridade mede-se com um paquímetro sendo o pico mais alto a partir da linha de contacto com o líquido.

Absorção em garrafa

Este ensaio consiste em avaliar o comportamento da rolha no que diz respeito à sua absorção de vinho, durante um determinado período de tempo em determinadas condições. Para tal, são pesadas 12 rolhas individualmente e engarrafadas as garrafas com estas rolhas. Depois de terminado o ensaio (por exemplo, 1 semana a 37°C), desengarrafar as garrafas após atingirem a temperatura ambiente e as rolhas são pesadas de novo.

A absorção é dada pela Equação 5.2.

$$\text{Absorção (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{(Equação 5.2)}$$

Em que:

m_i – Massa inicial da rolha (g)

m_f – Massa final da rolha (g)

Forças de Extração

Os ensaios de forças de extração são realizados de acordo com a ISO 9727-5: Rolhas de Cortiça Cilíndricas – Ensaios Físicos – Parte 5: Determinação da força de extração e NP 2803-4: 96 – Rolhas cilíndricas de cortiça. Ensaios físicos. Parte 4: Determinação da força de extração. Têm como objetivo simular o engarrafamento da rolha assim como a extração da mesma por parte do cliente.

Estes ensaios permitem avaliar a força necessária para extrair a rolha da garrafa. As forças de extração podem ser medidas em três condições diferentes: à temperatura ambiente, a frio (4°C) ou a quente (37°C). Quanto ao engarrafamento, este pode ser realizado de duas formas distintas: à temperatura ambiente ou termolisado, isto é, quando as garrafas são engarrafadas com vinho a 60°C. O engarrafamento pode ainda ser realizado com vácuo ou sem vácuo.

Os valores obtidos devem estar entre 20 daN e 40 daN quando se trata de rolhas naturais e entre 15 daN e 40 daN no caso de rolhas aglomeradas.

Teor de Pó

Este ensaio consiste em determinar o pó cedido pelas rolhas, em contacto com água destilada e aplica-se a rolhas de cortiça sujeitas a tratamento de superfície. Entende-se por teor de pó a massa cedida pelas rolhas de cortiça. Este teste é realizado segundo a norma ISO 9727-7.

Para rolhas naturais, colmatadas e técnicas medem-se 200 mL de água destilada e juntam-se 8 rolhas. Segue-se a filtração por membrana, onde se pesa uma placa de Petri, previamente seca, juntamente com o filtro de membrana. Posteriormente, filtra-se a solução do matraz através do filtro de membrana, com auxílio de vácuo. Coloca-se a membrana na placa de Petri, e segue-se a secagem na estufa durante 2h. Por último, após a placa de Petri arrefecer no exsiccador pesa-se a mesma. O teor de pó é dado pela Equação 5.3.

$$\text{Teor de Pó} \left(\frac{mg}{rolha} \right) = \frac{(P_2 - P_1) \times 1000}{n} \quad \text{(Equação 5.3)}$$

Onde:

P_1 – Peso da placa de Petri +filtro (g);

$P_2 - P_1 + pó$ (g);

n – Número de rolhas utilizadas no ensaio.

O resultado é expresso em mg/rolha e o máximo admissível é 3 mg/rolha, tanto para rolhas naturais como aglomeradas.

Dimensões, Massa e Peso Específico

Este método tem como objetivo determinar as dimensões e a ovalidade das rolhas cilíndricas de cortiça. É realizado segundo a NP 1705 – Cortiça. Rolhas. Vocabulário, e segundo a NP 2803-1 – Rolhas de cortiça. Ensaio físicos. Parte 1: Determinação das dimensões, da ovalidade e da massa volúmica aparente.

Para a realização deste ensaio colocam-se 50 rolhas no MedCork, que é um sistema automático que mede o comprimento, o diâmetro, o peso e a humidade das rolhas.

Testes Químicos

Teor de Peróxidos

É necessário avaliar o teor de peróxidos nas rolhas uma vez que estas são lavadas com peróxido de hidrogénio (usado como agente de branqueamento). Caso o teor de peróxidos seja elevado, estes podem ter um impacto nos níveis de dióxido de enxofre no vinho prejudicando a sua qualidade. Assim sendo, é necessário controlar a quantidade residual de peróxidos nas rolhas.

Este ensaio é realizado com base na NP 4502:2010. Colocam-se 3 rolhas de uma amostra num matraz com 100 mL de água destilada com agitação durante 1h. Depois, mede-se o nível de peróxidos no aparelho RQflex e calcula-se o teor de peróxidos por rolha, de acordo com a Equação 5.4.

$$\text{Teor de péroxidos} \left(\frac{\text{mg}}{\text{rolha}} \right) = \frac{L \times 0,1}{n} \quad \text{(Equação 5.4)}$$

Em que:

L – Teor de peróxidos (mg/L);

n – Número de rolhas por matraz.

O teor de peróxidos, após a lavação, deve ser menor ou igual a 0,1 mg/rolha tanto para rolhas naturais como aglomeradas.

Migração de Cor

A migração de cor é determinada a 420 nm em rolhas de cortiça lavadas, segundo o CIPR – 6,05 e o Plano de Amostragem 2013.

Para a determinação da migração de cor, 5 rolhas são colocadas num matraz com água desmineralizada durante 1h. Depois, recorrendo a um espectrofotómetro UV-Visível, determina-se a migração de cor de cada amostra, utilizando uma célula de 10 mm de percurso ótico em relação à solução de referência.

pH

O pH é determinado após a extração da amostra com água destilada e a determinação é realizada por potenciometria, segundo uma norma interna da Empresa.

5.2. Ensaios à escala piloto

Iniciando pelos ensaios à escala piloto, estes realizaram-se com um volume de 2500 rolhas por lavação, de calibre 45×24, no caso das rolhas naturais. No caso das rolhas aglomeradas, como possuem maior densidade, utilizou-se um volume de 1500 rolhas de calibre 44×24, por lavação.

É de notar que houve uma melhoria na formulação do reagente ao longo dos ensaios obtendo-se assim 3 reagentes distintos, designados por R0, R1 e R2, ao longo deste relatório. O objetivo é que o mesmo reagente funcione para todas as lavações o que não sucedeu com o reagente R0 nem com o R1. Com o reagente R0 conseguiu-se atingir a cor pretendida na Lavagem A mas não na Lavagem B e com o R1 aconteceu o oposto, logo a necessidade de melhorar o reagente para o reagente R2. Este conseguiu proporcionar uma lavagem homogénea, atingindo-se a tonalidade de cor pretendida nas lavagens A, B, E e F e nos revestimentos C e D, no entanto, foi necessário adicionar um pigmento ao reagente R2 para se atingir a melhoria do aspeto visual da lavagem.

Assim, o reagente R2 foi o escolhido para ser testado em todas as lavagens, tanto para rolhas Naturais como aglomeradas (Neutrocork).

Na Figura 5.3, observa-se o tambor de lavagem onde se realizaram os ensaios à escala piloto – Máquina 3k.



Figura 5. 3. Máquina 3k usada nos ensaios à escala piloto.

O primeiro ensaio de cada lavação tem como objetivo ajustar os parâmetros da máquina como o tempo de oxidação, o tempo de enxaguamento e centrifugação, temperatura, entre outros. Até se obter a cor pretendida foram realizados vários ensaios para as Lavações A, B, E e F e para os Revestimentos C e D.

Quando o aspeto visual do ensaio de lavação se considerar validado, prossegue-se para os ensaios de controlo de qualidade inerentes a cada etapa do processo de validação.

5.2.1. Lavagem A – Rolhas Naturais

Neste subcapítulo pretende-se apresentar um resumo do processo de lavagem em questão assim como as alterações efetuadas até se obter a cor pretendida da Lavagem A.

Na Tabela 5.3, apresentam-se as variações efetuadas ao longo dos programas de forma a se obter uma lavagem homogénea, com um melhoramento a nível do aspeto visual da rolha.

Tabela 5. 3. Resumo dos programas e respetivas alterações até a cor ser aprovada.

Ensaio	Entrada de Reagente (L)			Entrada de Reagente (L)				Enxaguamento (L)
	H ₂ O	Reagente em teste	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	Anti-capilar	Reagente em teste	Pigmento	H ₂ O
#00	0.750	0.185	0.050	-	0.300	-	-	60*
#01	0.750	0.235	0.080	-	0.300	-	-	60*
#02	-	0.250	-	0.130	0.300	-	-	2.5
#03	-	0.250	-	0.110	0.300	-	-	2.5
#04	0.100	0.250	-	0.130	0.300	0.040	-	2.5
#05	0.100	0.300	-	0.130	0.300	0.040	-	2.5
#06	0.100	0.300	-	0.100	0.300	0.080	0.030	2.5
#06.1	0.100	0.300	-	0.100	0.300	0.080	0.030	2.5

*Enxaguamento realizado em escala de tempo, segundos e não em litros.

No ensaio #00 o reagente testado foi o R0, no ensaio #01, o reagente em teste foi o R1 e a partir do ensaio #02 o reagente utilizado foi o R2. A partir deste último ensaio realizaram-se dois enxaguamentos separados por um espalhamento.

5.2.2. Lavação B – Rolhas Naturais

À semelhança do que aconteceu na Lavação A, a Lavação B também foi iniciada com o reagente R0 nos ensaios #00 e #01. No ensaio #02 o reagente usado foi o R1 e no ensaio #03 foi usado o reagente R2, pelas razões explicadas anteriormente.

Relativamente à Lavação B, até se obter a cor pretendida realizaram-se 7 ensaios.

Na Tabela 5.4, pode-se observar as alterações efetuadas em cada ensaio para se atingir o objetivo – melhoramento da classe visual da rolha e homogeneidade da mesma.

Tabela 5. 4. Resumo dos programas dos ensaios realizados até se obter a cor pretendida.

Ensaio	Entrada de Reagente (L)			Entrada de Reagente (L)			Enxaguamento (L)	Entrada de Reagente (L)		Entrada de Reagente (L)
	Reagente em teste	Pigmento	H ₂ O ₂	Reagente em teste	Pigmento	H ₂ O ₂		Reagente em teste	H ₂ O ₂	Reagente em teste
#00	0.340	-	0.340	0.170	-	0.250	60	-	-	-
#01	0.340	-	0.340	0.170	-	0.250	60	-	-	-
#02	0.340	-	0.280	0.170	-	0.250	60	-	-	-
#03	0.170	-	0.420	0.170	-	0.420	2.500	0.300	0.300	0.300
#04	0.170	0.030	0.420	0.170	0.030	0.420	2.500	0.300	0.300	0.600
#05	0.170	0.010	0.420	0.170	0.010	0.420	2.500	0.300	0.300	0.600
#06	0.190	0.010	0.400	0.190	-	0.400	2.500	0.300	0.300	0.600
#07	0.190	0.010	0.400	0.190	0.010	0.400	2.500	-	-	0.300
#08	0.190	0.010	0.400	-	-	-	2.500	0.300	0.030	-
#09	0.170	0.020	0.400	-	-	-	2.500	0.300	0.030	-
#10	0.190	0.020	0.400	-	-	-	2.500	0.600	0.030	-

5.2.3. Revestimento C – Rolhas Naturais

Atualmente, a empresa tem uma metodologia, no que diz respeito à concretização dos revestimentos, que não abona a favor do aspeto visual das rolhas. O que sucede é que as rolhas são lavadas, depois passam pelo ROSA[®] e, por fim, são revestidas. Isto provoca um desgaste das rolhas que prejudica o aspeto visual das mesmas. Com a utilização do R2, a lavação e a aplicação do revestimento é realizada apenas numa única etapa, onde as rolhas são lavadas e revestidas de uma só vez, não necessitando de passar pelo ROSA. Este método apresenta vantagens em relação ao método atual entre elas, a redução do consumo de energia e tempo, rolhas menos boleadas e desgastadas e o processo de logística é mais simples.

No que diz respeito ao Revestimento C, todos os ensaios foram realizados com o reagente R2, visto que se tinha comprovado que nenhum dos reagentes anteriormente testados nas Lavações A e B estavam a resultar. Assim, na Tabela 5.5, observa-se um resumo dos programas realizados para obter uma lavação homogénea e com um aspeto visual dentro das especificações.

Tabela 5. 5. Resumo dos programas dos ensaios realizados até se obter a cor pretendida.

Ensaio	Quantidade (kg)		Quantidade (kg)		Enxaguamento (L)	Enxaguamento (L)	Quantidade (kg)	Quantidade (kg)		Entrada de Reagente				H ₂ O	Entrada de Reagente	
	R2	H ₂ O ₂	R2	H ₂ O ₂			Anti-capilar	R2	H ₂ O ₂	Creme	R2	H ₂ O	Anti-capilar		Creme	H ₂ O
#00	0,170	0,420	0,170	0,420	2,50	-	0,300	0,340	0,340	0,350	0,300	-	-	-	-	-
#01	0,170	0,420	0,170	0,420	2,50	-	0,300	0,300	0,360	0,350	0,300	-	-	-	-	-
#02	0,170	0,420	0,170	0,420	2,50	-	0,300	0,300	0,360	0,280	0,300	0,050	-	-	-	-
#03	0,170	0,420	0,170	0,420	2,50	-	0,300	0,300	0,360	-	0,300	0,300	-	-	0,350	-
#04	0,170	0,420	0,170	0,420	2,50	-	0,300	0,300	0,360	-	0,300	0,300	-	-	0,350	-
#05	0,170	0,420	0,170	0,420	2,50	-	0,300	0,300	0,360	-	0,300	0,300	-	-	0,350	-
#06	0,210	0,520	0,210	0,520	2,50	-	0,300	0,340	0,340		0,600		-	0,200	0,350	0,100
#07	0,210	0,520	0,210	0,520	2,50	-	-	-	-	0,350	-	-	0,300	-	-	-
#08	0,210	0,520	0,210	0,520	2,50	2,50	0,300	0,500	0,340	0,350	-	0,300	-	-	-	-

5.2.4. Revestimento D – Rolhas Naturais

Quanto ao Revestimento D, foram necessários 4 ensaios para se obter uma lavação homogénea e a cor desejada. É importante salientar que esta lavação foi realizada com um revestimento novo, pelo que não existe nenhuma cor “referência” com a qual comparar. Deste modo, realizaram-se ensaios até a equipa da Direção Técnica da Amorim aprovar a cor obtida.

Na Tabela 5.6, mostram-se as modificações ao longo dos ensaios até se obter a cor pretendida.

Tabela 5. 6. Resumo dos programas dos ensaios realizados para o Revestimento D até se obter a cor pretendida.

Ensaio	Entrada de Reagente (L)			Entrada de Reagente (L)			Enxaguamento (L)	Entrada de Reagente (L)	Entrada de Reagente (L)		Entrada de Reagente (L)		Entrada de Reagente (L)
	Creme	R2	H ₂ O ₂	Creme	R2	H ₂ O ₂		Anti-capilar	R2	H ₂ O ₂	R2	H ₂ O	Creme
#00	0.050	0.260	0.630	0.050	0.260	0.630	2.500	0.300	0.340	0.340	0.400	0.200	0.450
#01	0.050	0.260	0.630	0.050	0.260	0.630	2.500	0.300	0.340	0.340	0.400	0.200	0.450
#02	0.070	0.260	0.630	0.070	0.260	0.630	2.500	0.300	0.340	0.340	0.600	0.000	0.450
#03	0.070	0.260	0.630	0.070	0.260	0.630	2.500	0.300	0.340	0.340	0.600	0.200	0.450

5.2.5. Lavação E – Rolhas Neutrocork

A Lavação E diz respeito a umas das lavações realizadas em rolhas Neutrocork e, até se obter a cor pretendida realizaram-se 3 ensaios, como se pode comprovar na Tabela 5.7.

Tabela 5. 7. Resumo dos programas realizados para a Lavação E à escala piloto.

Ensaio	Entrada de Reagente (L)			Enxaguamento (s)	Rotação do Tambor	Extração	Tempo de Centrifugação (s)
	R2	H ₂ O ₂	Pigmento				
#00	0.019	0.008	0.008	60	3	50	60
#01	0.019	0.008	0.008	10	3	50	60
#02	0.019	0.008	0.008	10	2	0	30

5.2.6. Lavação F – Rolhas Neutrocork

Quanto à Lavação F, chegou-se à cor pretendida no primeiro ensaio realizado (ensaio #00).

Na Tabela 5.8 apresenta-se o resumo do programa.

Tabela 5. 8. Resumo do programa realizado para a Lavação F, à escala piloto.

Ensaio	Entrada de Reagente (L)		Entrada de Reagente(L)		Enxaguamento (s)
	R2	H ₂ O	R2	H ₂ O ₂	
#00	0,04	0,07	0,04	0,4	80

5.3. Ensaios à escala semi-industrial

O ensaio à escala semi-industrial foi realizado com um volume de, aproximadamente, 80000 rolhas por lavação.

Na Figura 5.4 observa-se o tambor de lavação onde se realizaram os ensaios à escala semi-industrial – Máquina 100k.



Figura 5. 4. Máquina 100k usada nos ensaios à escala semi-industrial.

À semelhança do que aconteceu nos ensaios piloto, o primeiro ensaio de cada lavação foi usado para ajustar parâmetros e conhecer melhor a máquina de lavação.

Uma simples transição da máquina 3k para a máquina 100k revelou-se um desafio constante devido às dificuldades encontradas ao longo dos ensaios para ter todas as variáveis ajustadas e em sintonia com o objetivo de se obter uma lavação homogénea e se melhorar o aspeto visual da rolha. Quando se conseguir atingir este objetivo e se realizar todos os ensaios de validação ao produto, e se estes estiverem de acordo com as

especificações, é necessário proceder a todos os tipos de marcação das rolhas, assim como fazer o tratamento de superfície adequado das mesmas, concluindo com o embalamento. Com isto, pretende-se verificar o desempenho da lavagem com o reagente R2 nestas três etapas do processo, pois são três etapas importantes que, por vezes, originam problemas e descontentamento por parte do cliente.

Na Amorim Cork existem cinco tipos de marcação: a chama direta, a indução, a laser, a tinta oxidativa e tinta UV. Na Figura 5.5 observam-se fotografias dos diferentes tipos de marcação realizadas na Amorim Cork.



Figura 5. 5. Tipos de marcação realizadas na Amorim Cork.

Quanto aos tratamentos de superfície estes consistem, de um modo geral, em adicionar à rolha um produto à base de silicone e/ou parafina para que a superfície da rolha deslize no gargalo aquando da sua inserção e extração. É importante referir que o tratamento de superfície varia de acordo com o tipo de rolha [15].

5.3.1. Lavação A – Rolhas Naturais

Relativamente aos ensaios realizados à escala semi-industrial para a Lavação A, foram realizados 7 ensaios.

Na Tabela 5.9 observa-se o resumo dos programas realizados assim como as alterações efetuadas.

Tabela 5.9. Resumo dos programas dos ensaios realizados para a Lavação A até se obter a cor pretendida, à escala semi-industrial.

Ensaio	1º Enxaguamento (kg)	2º Enxaguamento (kg)	Entrada de Reagente (kg)		Entrada de Reagente (kg)				1º Enxaguamento (kg)	2º Enxaguamento (kg)	3º Enxaguamento (kg)	4º Enxaguamento (kg)
			R2	H ₂ O	R2	H ₂ O ₂	Pigmento	Anti-capilar				
#00	-	-	9,60	3,20	2,56	3,20	1,056	9,60	38	38	-	-
#01	-	-	9,60	3,20	2,56	3,20	1,056	9,60	38	-	-	-
#02	-	-	9,60	3,20	2,56	3,20	1,056	9,60	120	38	120	120
#03	120	120	9,60	-	2,56	3,20	1,280	9,60	120	-	-	-
#04	60	60	9,60	-	2,56	3,20	1,280	9,60	60	60	60	-
#05	60	60	9,60	-	2,56	3,20	1,280	9,60	60	60	-	-
#05.1	60	60	9,60	-	2,56	3,20	1,280	9,60	60	60	-	-

5.3.2. Lavação B – Rolhas Naturais

No que diz respeito à Lavação B, foram necessários 6 ensaios à escala semi-industrial para se obter a cor desejada.

Na Tabela 5.10 pode-se observar o resumo dos programas realizados assim como as alterações efetuadas ao longo do mesmo.

Tabela 5. 10. Resumo dos programas dos ensaios realizados para a Lavagem B até se obter a cor pretendida, à escala semi-industrial.

Ensaio	1º Enxaguamento (kg)	2º Enxaguamento (kg)	Entrada de Reagente (kg)	Entrada de Reagente (kg)				1º Enxaguamento (kg)	2º Enxaguamento (kg)	3º Enxaguamento (kg)	Entrada de Reagente (kg)	
			R2	R2	H ₂ O ₂	Pigmento	R2				H ₂ O ₂	
#00	-	-		6	14,4	0,812		60	60	60	15,2	0,96
#01	60	60	-	6	14,4	0,812		-	-	-	11,2	4,8
#02	60	60	-	6	14,4	1		60	-	-	5,6	4,8
#03	60	60	-	6	10	1,496		60	60	-	5,6	4,8
#04	60	60	-	7	11	1,16		60	60	-	6,6	5,6
#05	60	60	10	6,5	8	1,74		60	60	-	6,6	5,6

5.3.3. Revestimento C – Rolhas Naturais

Não foi realizado qualquer ensaio em tempo útil à escala semi-industrial do Revestimento C.

5.3.4. Revestimento D – Rolhas Naturais

Relativamente à Revestimento D e aos ensaios realizados a nível semi-industrial, foram realizados 7 ensaios.

Na Tabela 5.11 apresentam-se os ensaios realizados para o Revestimento D.

Tabela 5. 11. Resumo dos ensaios realizados do Revestimento D, a nível semi-industrial.

Ensaio	1ª Entrada de Reagente (kg)			2ª Entrada de Reagente (kg)			3ª Entrada de Reagente (kg)			4ª Entrada de Reagente (kg)			Enxaguamento (L)	5ª Entrada de Reagente (kg)			Entrada de Reagente (kg)		Entrada de Reagente (kg)	
	R2	Creme	H ₂ O ₂	R2	Creme	H ₂ O ₂	R2	Creme	H ₂ O ₂	R2	Creme	H ₂ O ₂		Anti-capilar	Creme	H ₂ O	R2	H ₂ O ₂	Creme	H ₂ O
#00	5,04	1,36	13,2	3,28	0,88	8,80	5,04	1,36	13,2	3,28	0,88	8,80	38,0	8,00	-	-	12,0	12,0	8,00	12,0
#01	5,04	2,00	13,2	3,28	1,32	8,80	5,04	2,00	13,2	3,28	1,32	8,80	38,0	8,00	-	-	12,0	12,0	12,0	8,00
#02	5,04	-	13,2	3,28	3,32	8,80	5,04	-	13,2	3,28	3,32	8,80	38,0	8,00	-	-	12,0	12,0	14,4	5,60
#03	5,04	-	13,2	3,28	4,00	8,80	5,04	-	13,2	3,28	5,00	8,80	38,0	8,00	-	-	12,0	12,0	14,4	5,60
#04	4,96	-	10,0	4,96	-	10,0	4,96	-	10,0	-	-	-	38,0	8,00	-	-	-	-	14,4	5,60
#05	4,96	-	10,0	4,96	-	10,0	4,96	-	10,0	-	-	-	38,0	8,00	4,00	-	12,0	12,0	14,4	5,60
#06	4,88	-	8,00	4,88	-	8,00	4,88	-	8,00	12	-	8,00	38,0	8,00	8,80	-	-	-	-	-
#07	4	-	10	4	-	10	4	-	10	8,80	-	14,4	-	8	13,2	5	-	-	-	-

5.3.5. Lavação E – Rolhas Neutrocork

No que diz respeito aos ensaios realizados à escala semi-industrial, para a Lavação E, foram realizados 9 ensaios.

Na Tabela 5.12 pode-se observar o resumo dos programas assim como as alterações efetuadas ao longo dos mesmos.

Tabela 5. 12. Resumo dos programas realizados e respetivas alterações.

Ensaio	Entrada de Reagente (L)			Entrada de Reagente (L)		Espalhamento (min)	Enxaguamento (L)	Entrada de Reagente (L)	
	R2	H ₂ O ₂	Pigmento	H ₂ O	Pigmento			R ₂	H ₂ O ₂
#00	12	5	5	-	-	2	60	-	-
#01	12	5	5	-	-	5	60	-	-
#02	8	5	5	-	-	8	60	-	-
#03	5	5	5	-	-	8	60	-	-
#04	5	6	5	-	-	8	60	-	-
#05	4,8	5,8	4,8	-	-	10	60	-	-
#06	5,8	7	6	-	-	10	40	-	-
#07	3,5	5,5	3	-	-	10	20	-	-
#08	3	12	-	5,5	1,9	10	20	10	2

5.3.6. Lavação F – Rolhas Neutrocork

Não foi possível iniciar qualquer ensaio à escala semi-industrial da Lavação F, em tempo útil de estágio.

6. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos nos melhores ensaios realizados de cada lavação/revestimento. Os restantes resultados encontram-se nos Anexos A e B, referentes aos resultados à escala piloto e à escala semi-industrial, respetivamente.

Foram realizados ensaios ao produto (rolhas depois da lavação) e ao produto acabado (rolhas obtidas da lavação, marcadas e tratadas). De modo a uma melhor compreensão dos resultados estes vão ser apresentados em subcapítulos distintos.

6.1. Ensaio à escala piloto

Como já foi mencionado anteriormente o reagente R2 foi testado em rolhas Naturais e Aglomeradas (Neutrocork).

De acordo com o protocolo de validação de produtos, à escala piloto, os ensaios realizados para aprovação do reagente R2 nesta escala são exclusivamente ao produto (rolhas depois da lavação). Assim, as determinações realizadas foram o teor de pó, teor de peróxidos, humidade, capilaridade, migração de cor, cor e aspeto visual.

Na lavação A foi no ensaio #06.1 que se chegou à cor pretendida, conseguindo-se uma lavação homogénea e um melhor aspeto visual do produto, que é o principal objetivo desta lavação. Deste modo, o ensaio #06.1 foi o escolhido para se proceder à realização dos restantes ensaios de validação do produto.

Quanto à lavação B, o ensaio #10 foi o escolhido pois de todos foi o que mais se aproximou, em termos de aspeto visual e cor, à referência. Neste ponto, procedeu-se aos restantes ensaios de validação do produto.

Apesar de no revestimento C ainda não se ter obtido os resultados pretendidos a nível de aspeto visual, apresenta-se os resultados do último ensaio, #08. No entanto, neste ensaio, as rolhas ficaram com um tom acinzentado sendo ainda necessário proceder à realização de mais ensaios para se obter o aspeto visual pretendido

No que diz respeito ao revestimento D, o ensaio com o aspeto visual pretendido foi o ensaio #03, avançando-se para os restantes ensaios de validação do produto.

Passando às rolhas Neutrocork, foi o ensaio #02 da lavação E que mais se aproximou da cor pretendida, logo foi o ensaio selecionado para avançar para os demais ensaios de validação do produto.

Na lavação F, conseguiu-se atingir a cor pretendida no ensaio #00.

Prossegue-se, neste momento, para os restantes ensaios de validação do produto à escala piloto.

Os resultados obtidos relativamente ao Teor de Peróxidos, Teor de Pó e Migração de Cor, relativamente às rolhas naturais (Lavação A e B e Revestimentos C e D) apresentam-se na Figura 6.1. Estes resultados dizem respeito ao ensaio cuja cor foi aprovada, ou seja, correspondem aos ensaios #06.1 da Lavagem A, #10 da Lavagem B, #08 do Revestimento C e #03 do Revestimento D.

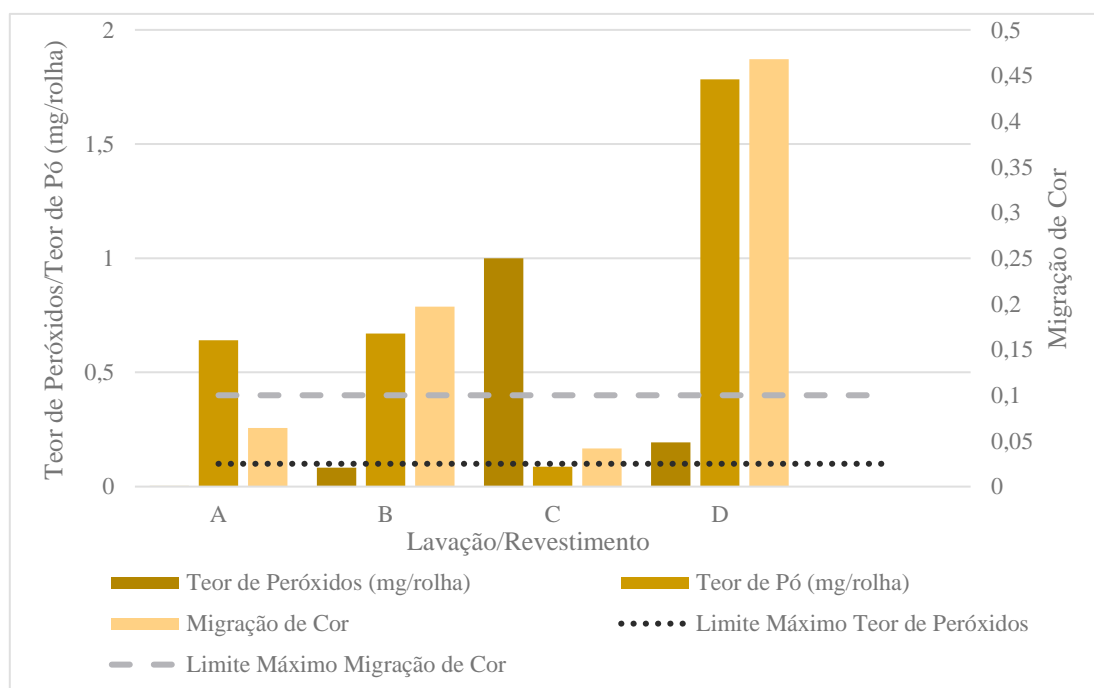


Figura 6. 1. Resultados obtidos à escala piloto para as Lavações A e B e Revestimentos C e D, para os ensaios de Teor de Peróxidos, Teor de Pó e Migração de Cor.

Pela observação da Figura 6.1, conclui-se que o teor de peróxidos das lavações A e B está dentro das especificações assim como o teor de pó de todas as lavações (máximo admissível 3 mg/rolha). Já o teor de peróxidos dos revestimentos C e D, encontra-se acima do valor limite admissível (0,1 mg/rolha) pelo que seria necessário realizar mais ensaios de modo a contrariar este elevado teor de peróxidos. No entanto, com a experiência adquirida, sabe-se que a extração e ventilação da máquina 100k é muito melhor do que a da máquina 3k e, também, as quantidades de reagentes não são lineares na transição de uma máquina para a outra. Por estes motivos, deve-se conseguir corrigir este parâmetro na próxima etapa de validação do produto, à escala semi-industrial, em simultâneo com

a alteração de outros parâmetros, como por exemplo, a redução da quantidade de peróxido de hidrogénio ou com o aumento da quantidade de R2.

É importante referir que todos os resultados obtidos nesta etapa são importantes para despistar algum problema grave na aplicação do produto.

Apesar de o Revestimento D estar acima das especificações no parâmetro migração de cor, avançou-se para os ensaios semi-industriais visto o aspeto visual estar OK. Ainda que algum parâmetro esteja fora da especificação, tal como o teor de peróxidos, conhecendo o funcionamento das máquinas sabe-se que fatores como quantidade de reagentes, tempo de secagem, exaustão, entre outros, influenciam a migração de cor pelo que irão ser ajustados na próxima etapa.

Quanto aos resultados obtidos nas lavagens das rolhas Neutrocork (Lavação E e F), estes podem-se observar na Figura 6.2.

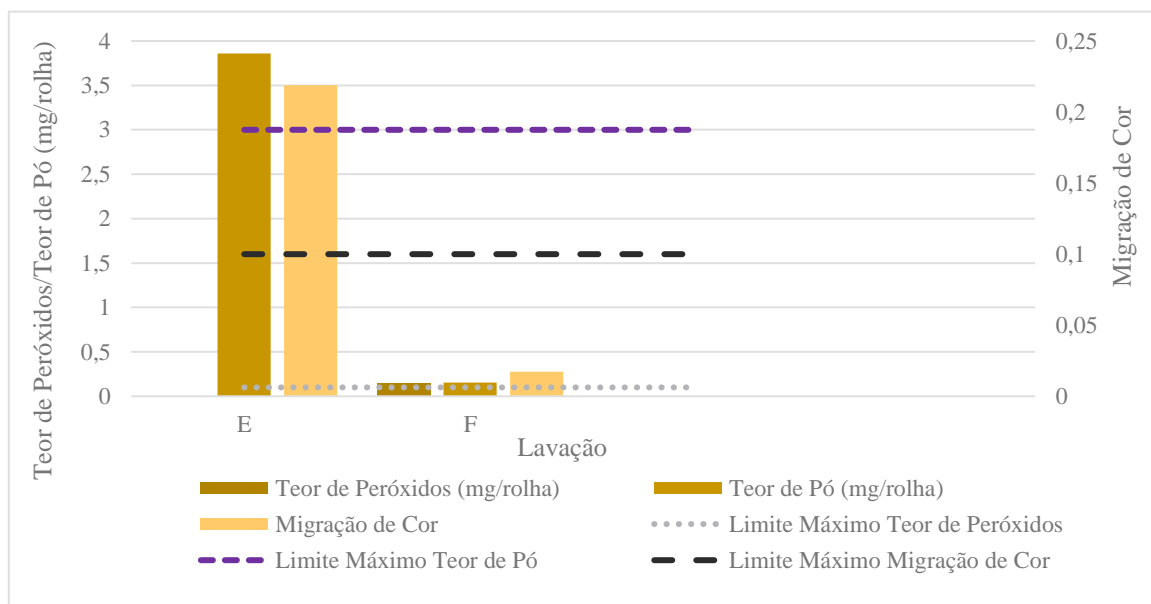


Figura 6. 2. Resultados obtidos à escala piloto para as Lavações D e E para os ensaios de Teor de Peróxidos, Teor de Pó e Migração de Cor.

Analisando a Figura 6.2, para a Lavação E, obteve-se um teor de peróxidos de 0 mg/rolha (inferior ao limite de quantificação), o teor de pó ultrapassou o valor limite assim como a migração de cor. Quanto à lavação F, o teor de peróxidos está acima da especificação enquanto a migração de cor e o teor de pó estão dentro das especificações.

No que diz respeito à humidade à saída da lavação de cada ensaio considerado, esta apresenta-se na Tabela 6.1.

Tabela 6. 1. Resultados de humidade dos ensaios cuja cor foi aprovada para as Lavações A e B, revestimentos C e D, para rolhas naturais e E e F, para rolhas Neutrocork.

Lavação/Revestimento	Humidade (%)
A	4,3
B	5,3
C	6,4
D	6,3
E	6
F	8

Pela análise da Tabela 6.1, as lavações A e B e revestimentos C e D necessitam de um ajuste de humidade para estarem dentro dos limites estipulados à saída da lavação que são entre 6,5% e 7,5%. É importante que esteja dentro deste intervalo pois ao longo do restante processo as rolhas perdem humidade. Desta maneira garante-se que elas no final do processo, ou seja, aquando da expedição, as rolhas tenham uma humidade aceitável, conforme o especificado.

Relativamente à lavação E, o valor de humidade está abaixo do limite mínimo cerca de 0,5%, enquanto a humidade da lavação F está 0,5% acima do limite máximo, não se mostrando um problema pois no decorrer do processo a percentagem de humidade na rolha vai diminuir.

Na Tabela 6.2 encontram-se os resultados da cor das lavações estudadas e da sua referência, tanto das rolhas naturais como aglomeradas. Os resultados da cor dos restantes ensaios realizados encontram-se no Anexo A.1.

Tabela 6. 2. Resultados da cor de cada ensaio validado de cada Lavação e Revestimento, assim como a sua referência.

Lavação	Ensaio R2				Referência			
	Cor				Cor			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
A	15,60	62	10,2	28,4	15,66	60,97	10,96	26,13
B	25,76	71,49	5,2	25,54	25,08	69,77	4,79	23,64
C	36,14	77,61	3,91	20,42	34,74	75,54	3,86	18,67
D	48,14	81,98	0,82	13,49	-	-	-	-
E	32,14	73,78	3,31	19,29	34,74	76,25	2,32	20,3
F	15,34	62,83	9,09	30,59	16,11	63,47	8,05	30,1

A variável principal utilizada para avaliar a cor é o brilho. De acordo com a Tabela 6.2, comparando o brilho das lavações referência com o obtido a partir das lavações com o R2, observa-se que estão todos muito próximos. Isto é, próximos o suficiente para se avançar para a escala semi-industrial, pois o importante nos ensaios à escala piloto é perceber se o que se está a testar, neste caso o reagente R2, tem potencial ou não para avançar para a próxima etapa (ensaios à escala semi-industrial). Neste ponto, conclui-se que não existem diferenças significativas, em termos de aspeto visual e cor, nas lavações com o R2.

Quanto à heterogeneidade da lavagem, esta é avaliada pelo desvio padrão do brilho. Sabe-se que quanto mais elevado o desvio padrão, mais heterogénea é a lavagem. Deste modo, o que se pretende é que o desvio padrão resultante da lavagem com o R2 diminua quando comparado com o obtido atualmente. Na Figura 6.3 pode-se comparar o brilho da lavagem referência com o brilho da lavagem com o R2. Pode-se, ainda, observar qual a lavagem mais heterogénea pelos desvios padrões das mesmas.

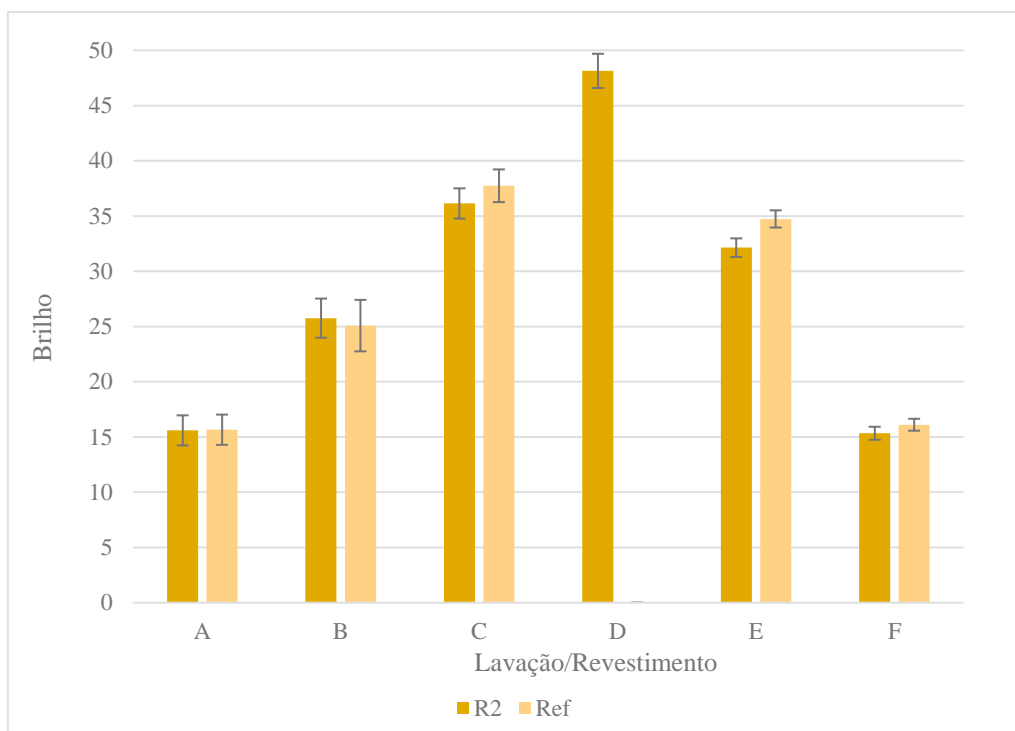
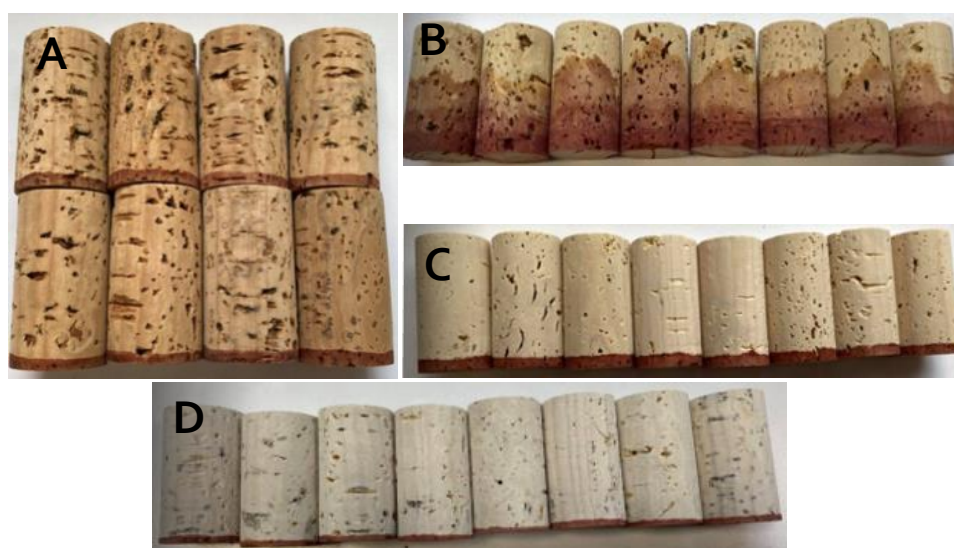


Figura 6. 3. Comparação do brilho e respetivos desvios padrões das Lavações A, B, F e E e dos revestimentos C e D resultantes da lavagem com o R2 e das lavações atuais.

Analisando a Figura 6.3 observa-se que nas Lavações A e B e no revestimento C os desvios padrões diminuíram em relação ao que é obtido nas lavações atuais. Ou seja, utilizando o reagente R2 nestas lavações conseguiu-se melhorar a homogeneidade da

mesma. Quanto aos resultados obtidos para as Lavações E e F não houve variação significativa em termos de desvio padrão entre a referência e a lavação com o R2.

Relativamente aos resultados obtidos em termos de capilaridade das rolhas naturais, estes visualizam-se na Figura 6.4.



Lavação A – sem capilaridade

Revestimento C e D – sem capilaridade

Lavação B – 24,8 mm capilaridade

Figura 6. 4. Resultados da capilaridade dos ensaios das Lavações A e B e Revestimentos C e D.

Pela análise da Figura 6.4 observa-se que a lavação A não apresentam qualquer capilaridade, assim como os revestimentos C e D, pois na lavação é utilizado um produto anti-capilar (mencionado nos resumos dos programas) cujos principais constituintes são resina e água. Este reagente é responsável por eliminar a capilaridade apresentada pelas rolhas. Por outro lado, a lavação B não inclui este anti-capilar justificando-se, assim, a capilaridade apresentada de 24,8 mm, nesta lavação.

Quanto às rolhas aglomeradas, os ensaios de capilaridade observam-se na Figura 6.5.

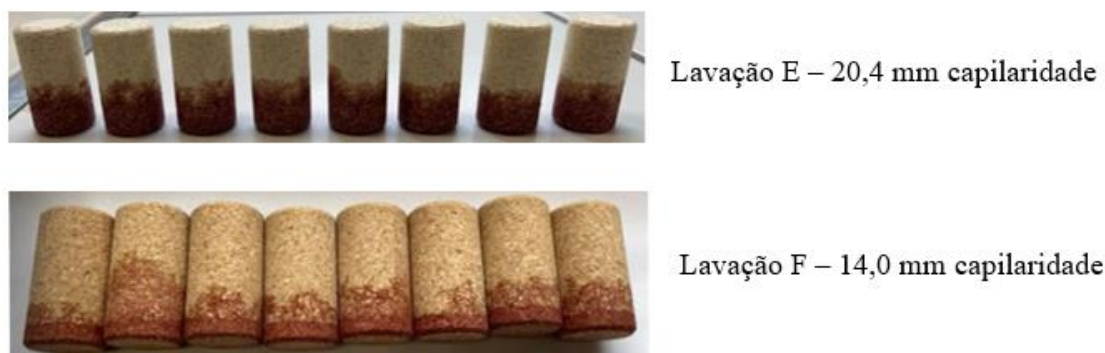


Figura 6. 5. Resultados de capilaridade dos ensaios considerados das lavações E e F.

Observa-se que tanto a Lavação E como a F apresentam capilaridade, no entanto as lavações atuais também apresentam.

Depois de os ensaios de todas as lavações estarem concluídos, discutidos e validados segue-se o mesmo procedimento para a escala semi-industrial, como se vai explicar de seguida.

6.2. Ensaios à escala semi-industrial

De acordo com o protocolo de validação de produtos, à escala semi-industrial, os ensaios realizados para aprovação do reagente R2 são ao produto (rolhas depois da lavação) e ao produto (rolhas marcadas e tratadas) . Neste último, as rolhas são marcadas e tratadas numa escala industrial, para simular a realidade.

Na Lavação A chegou-se à cor pretendida no ensaio #05.1. Posteriormente, procedeu-se à realização dos restantes ensaios para a validação do produto.

No ensaio #05 chegou-se à cor pretendida para a Lavação B. A seguir, realizaram-se os ensaios em falta para a validação do produto.

Quanto ao Revestimento D, no ensaio #07 chegou-se a uma cor que estava mais próxima do ensaio realizado na máquina 3k, porém, este não será o último ensaio realizado uma vez que nem todos os parâmetros estão dentro das especificações como se verá no subcapítulo 6.2.1.

Como se pode observar na Tabela 5.11 do subcapítulo 5.3, nos primeiros quatro ensaios estava-se a colocar o creme não só nas últimas entradas como também nas

primeiras, isto para branquear o máximo possível a rolha. No entanto, chegou-se à conclusão de que este método não estava a resultar pois, no fim, a rolha não estava a sair tão branca quanto se planeava. O método testado a seguir, foi o creme entrar nas últimas etapas, diluído em água, mas para isso foi necessário fazer uma alteração na constituição do creme. O creme usado até então tinha uma resina incorporada que era incompatível com a água. Assim, quando o creme passou a entrar diluído em água, o fornecedor teve de alterar a resina do creme.

No que diz respeito às rolhas Neutrocork, apenas se realizaram ensaios da Lavação E, à escala semi-industrial. No entanto são necessários mais ensaios para obter uma lavação homogénea e com a cor pretendida.

6.2.1. Resultados obtidos para o Produto

À semelhança dos ensaios à escala piloto, as determinações efetuadas à escala semi-industrial de modo a aprovar o produto são o teor de pó, teor de peróxidos, humidade, capilaridade, migração de cor, cor, aspeto visual, pH e análise sensorial.

É de notar que à escala semi-industrial, não foi realizado qualquer ensaio do Revestimento C. Assim, os resultados apresentados são referentes aos ensaios #05.1 da Lavação A, #05 da Lavação B e #07 do Revestimento D.

Os resultados obtidos para as rolhas naturais referentes à Lavação A e B e Revestimento D, apresentam-se na Figura 6.6.

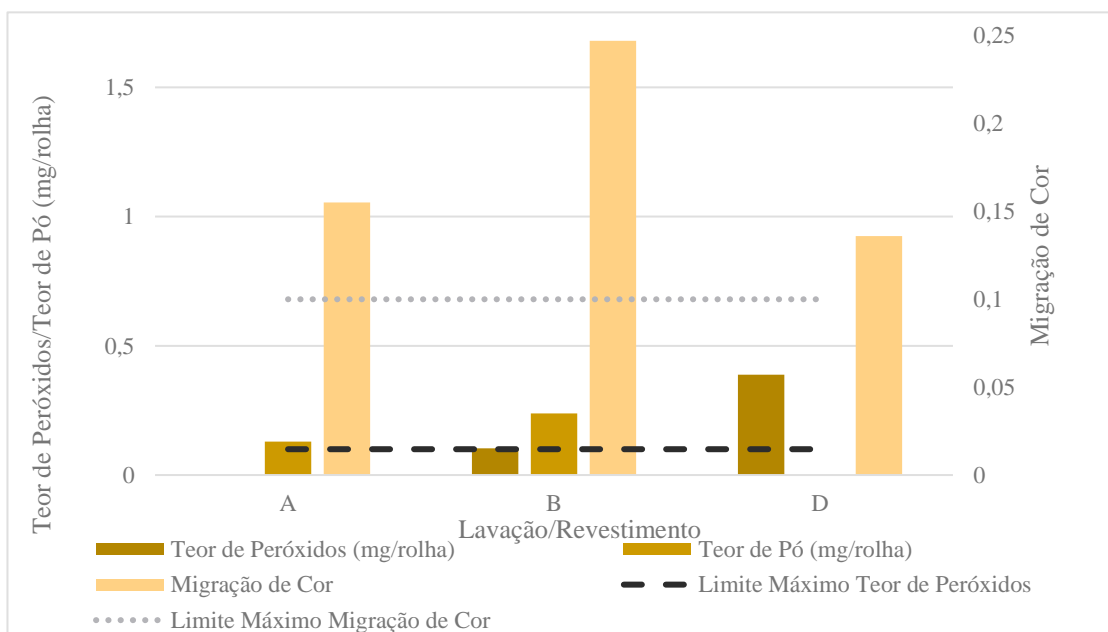


Figura 6. 6. Resultados obtidos à escala semi-industrial para as Lavações A, B e D para os ensaios de Teor de Peróxidos, Teor de Pó e Migração de Cor.

Analisando a Figura 6.6, o teor de peróxidos da Lavação A foi inferior ao limite de quantificação, que é o que se pretende, ao fim de 24h. O teor de pó está dentro das especificações (< 3 mg/rolha), ao contrário da migração de cor que está acima do limite. Quanto à Lavação B o teor de peróxidos está no limite do que é permitido, o teor de pó está dentro das especificações ao contrário da migração de cor. No que diz respeito ao Revestimento D, obteve-se o teor de peróxidos ainda alto ($> 0,1$ mg/rolha), assim como a migração de cor. Como ainda é necessário realizar mais ensaios para se ajustar o teor de peróxidos e migração de cor, não se realizou a determinação do teor de pó.

Atendendo a estes resultados, ainda há trabalho a fazer tendo em vista a obtenção de um teor de peróxidos residuais de 0 mg/rolha, ao fim de 24h, e diminuição da migração de cor, em todas as lavagens apresentadas.

Relativamente à Lavação E, rolhas aglomeradas, o último ensaio resultou num teor de peróxidos residuais de 0,3 mg/rolha, o que comparado com a referência é muito bom, visto que o teor de peróxidos residuais, após 24h a lavação, é de aproximadamente, 1 mg/rolha.

Outra vantagem proveniente da lavação com o R2, na Lavação E, é a rugosidade da rolha. A rugosidade pode ser definida como as ondulações, picos e vales apresentados pela rolha. Foram estimados, por uma entidade exterior à Amorim Cork, 3 parâmetros para avaliar a rugosidade. O Ra , que é a rugosidade média, o Rp , que é a altura máxima do pico e o Rv , que é a profundidade máximo do vale. Os valores de rugosidade obtidos para a lavação de referência e com o R2, apresentam-se na Figura 6.7.

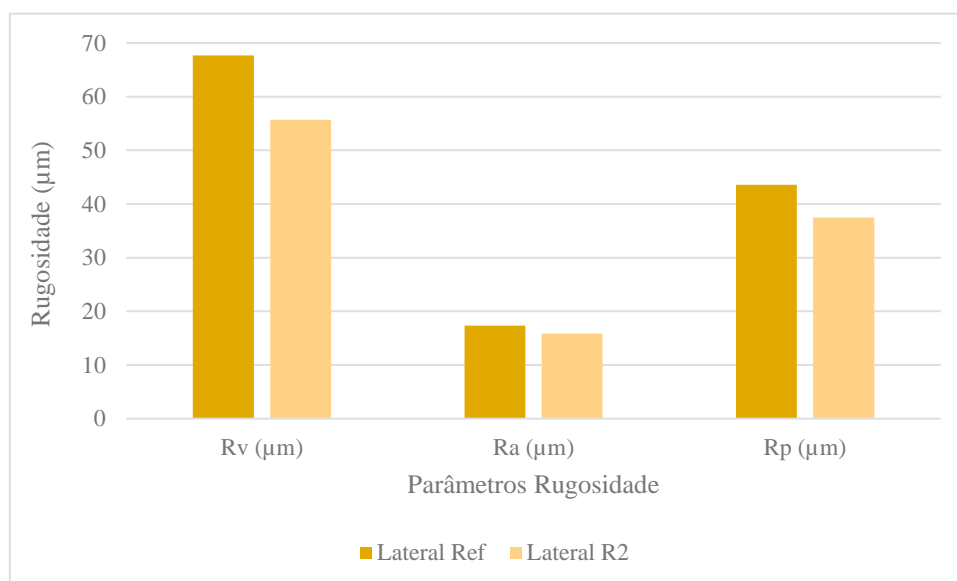


Figura 6. 7. Valores de rugosidade obtidos na lateral da rolha proveniente da Lavação E.

De acordo com a Figura 6.7, pode-se comprovar que a rolha proveniente da Lavação com o R2 é uma rolha menos rugosa, apresentando assim uma vantagem importante em relação à lavação atual.

Na Tabela 6.3, apresenta-se a humidade no fim de cada lavação, assim como o pH das Lavações A e B.

Tabela 6. 3. Resultados de humidade das Lavações A, B e D, para rolhas naturais e E para rolhas Neutrocork, assim como o pH das lavações A e B.

Lavação	Humidade (%)	pH
A	5	6,5
B	7	6,3
D	5	
E	3,35	

Além dos parâmetros acima mencionados que precisam de ser ajustados, a humidade das Lavações A e E também precisa, para se ter uma humidade à saída da lavação entre 6,5% e 7,5%, tal como acontece na Lavação B.

O valor de pH ideal é desconhecido. Apenas se sabe que deve ter um valor aproximadamente neutro como o que se obteve, pela análise da Tabela 6.3.

No que diz respeito à Revestimento D foram muitos os problemas encontrados ao longo dos ensaios, sendo um deles, o revestimento não aderir bem à superfície da rolha, resultando numa elevada migração de cor, como se pode ver na Figura 6.8.



Figura 6. 8. Saída do revestimento da rolha após agitação.

Por outro lado, também não se estava a conseguir chegar à tonalidade pretendida. É de esperar que, o próximo ensaio vá ao encontro de reduzir a migração de cor, o teor de peróxidos e confirmar que o creme está a aderir bem à superfície da rolha.

Outro dos problemas com o Revestimento D é o reprocessamento do mesmo. O reprocessamento aplica-se em casos de defeitos de rolhas. Assim, como este revestimento é novo, caso seja para implementar na empresa é preciso saber como lidar e como proceder em situações em que seja necessário realizar o reprocessamento do mesmo.

Para o reprocessamento já se tentou aplicar um revestimento diretamente, o que não resultou, pois, os poros não ficaram ocultos. Numa segunda tentativa de reprocessamento, fez-se inicialmente uma lavagem para tentar retirar a maior parte do creme utilizado e, após um período de estabilização de, aproximadamente 24h, aplicou-se o mesmo revestimento que na primeira tentativa. Os resultados do reprocessamento apresentam-se na Figura 6.9.



Figura 6. 9. Primeiro reprocessamento (a); Segundo reprocessamento (b).

Como se pode confirmar, visualiza-se muitas falhas de revestimento, principalmente nos poros.

Em termos de aspeto visual e cor, os resultados apresentam-se na Tabela 6.4, para as Lavações A, B e E e Revestimento D.

Tabela 6. 4. Resultados da cor e do desvio padrão obtidos de cada ensaio validado de cada Lavação, assim como a sua referência.

Lavação	Ensaio				Referência			
	Cor				Cor			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
A	15,45	62,67	9,9	29,98	15,66	60,97	10,96	26,13
B	26,67	73,67	4,8	28,02	25,08	69,77	4,79	23,64
D	52,25	85,24	0,41	14,9	-	-	-	-
E	29,13	73,02	3,35	22,66	34,74	76,25	2,32	20,3

Em termos de cor e aspeto visual, apenas a Lavação A está próxima da referência. Em termos de brilho, a Lavação B não está muito longe da referência, no entanto, se comparamos o valor do b, o resultado da lavação com o R2 está muito elevado o que sugere que as rolhas estão muito amarelas quando comparadas com a referência, como se pode ver na Figura 6.10. Assim, é necessário realizar mais ensaios de modo a corrigir este parâmetro.



Figura 6. 10. Comparação entre a cor da lavação referência e a cor obtida na lavação com o R2.

Quanto à heterogeneidade das lavações, esta pode ser avaliada pelo desvio padrão do brilho, como se pode ver na Figura 6.11.

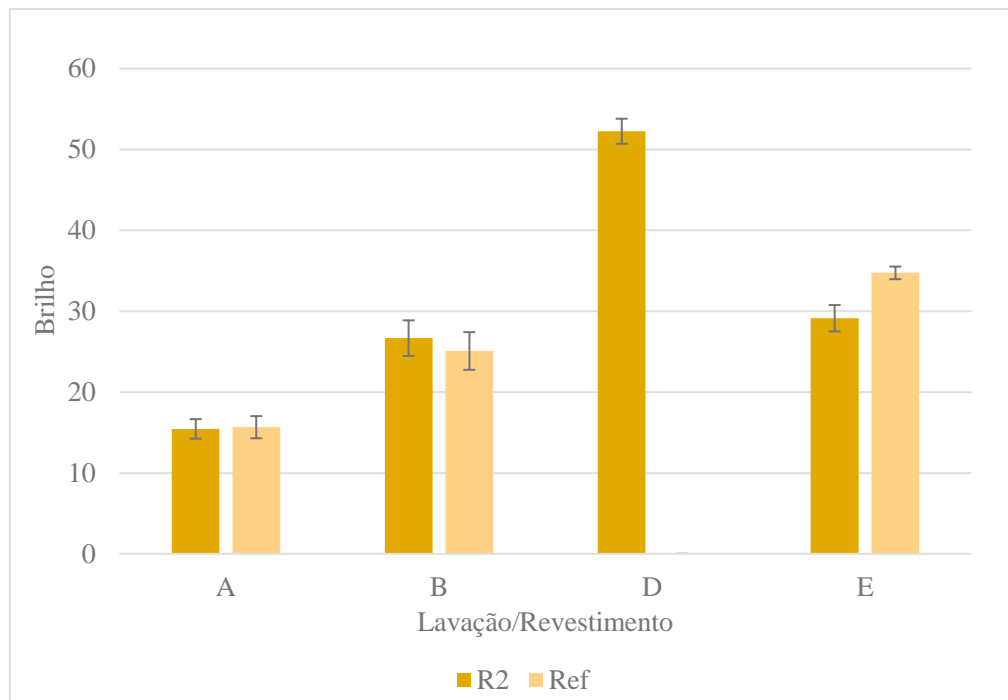


Figura 6. 11. Comparação do brilho e desvios padrões das Lavações A, B e E e Revestimento D, resultantes da lavação com o R2 e das lavações atuais.

Da Figura 6.11 conclui-se que houve melhoria na homogeneidade da Lavação A e B. O último ensaio da Lavação E apresentou mais heterogeneidade do que a referência, apresentando um desvio padrão maior.

Na Figura 6.12 observa-se a capilaridade obtida para os ensaios considerados das Lavações A, B e E e Revestimento D.

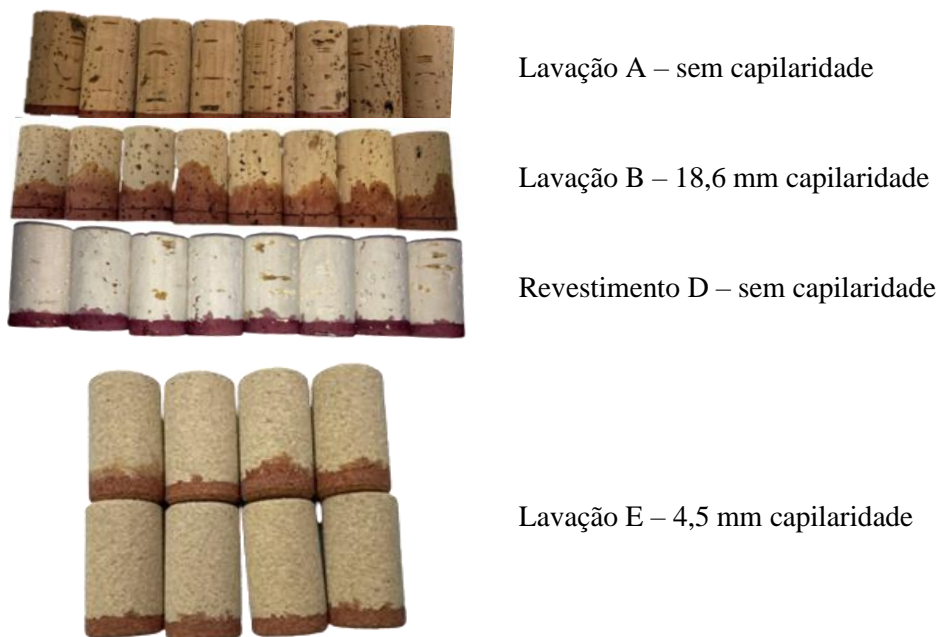


Figura 6. 12. Resultados de capilaridade para as Lavações A, B e E e Revestimento D.

Pode-se confirmar que a Lavação A e o Revestimento D não apresentam capilaridade, sendo as variações observadas no Revestimento D resultantes de perturbações na mesa onde o tabuleiro de capilaridade se situava.

À semelhança dos resultados obtidos à escala piloto, as Lavações B e E apresentam capilaridade.

Para finalizar os resultados ao produto, falta apresentar a prova sensorial realizada aos ensaios #05.1 da Lavação A e #05 da Lavação B. Apesar de estes ensaios não serem os finais, foram os que apresentaram melhores resultados face a todos os realizados.

A nível de aspeto visual a prova estaria inicialmente reprovada tanto para a Lavação A como B, pois a maceração de 24h da lavação com o R2 apresentou coloração relativamente à maceração da referência, como se pode ver na Figura 6.13.



Figura 6. 13. Maceração da lavação com o R2 (à esquerda) e maceração da referência (à direita), relativa à Lavação A.

Observando a Figura 6.13, é notória a coloração amarelada apresentada pelo macerado da lavação com o reagente R2. Pensa-se que esta coloração se deve à falta de enxaguamento durante a lavação. Se não houve enxaguamento suficiente para os compostos colorados serem retirados da superfície da rolha é normal a tonalidade apresentada. Apesar deste inconveniente que invalida, desde já, as provas sensoriais, estas foram realizadas na mesma para descartar qualquer odor desagradável.

Na Tabela 6.5 apresentam-se os resultados das provas sensoriais das Lavações A e B, relativos aos ensaios #05.1 e #05, respetivamente. No Anexo C, encontra-se a tabela que serviu como base à análise estatística no tratamento de dados relativos à análise sensorial.

Tabela 6. 5. Resultados das análises sensoriais realizadas às Lavações A e B.

Ensaio	Respostas totais	$\alpha \leq 0,05$	Respostas corretas	Preferência	Diferenças?
Lavação A	25	13	20	25 %	Sim
Lavação B	25	13	21	19 %	Sim

Segundo a Tabela 6.5, para um nível de significância de 0,05, o número mínimo de respostas corretas é 13. Posto isto, tanto na Lavação A como B, o número de respostas corretas é superior a 13, logo existem diferenças significativas entre a referência e a amostra. Quanto à preferência por parte dos provadores, para a Lavação A e B, preferem a amostra 25% e 19%, respetivamente. É necessário continuar os ensaios para que o

macerado da amostra fique incolor e para que não se encontrem diferenças significativas entre a referência e a amostra.

6.2.2. Resultados obtidos para o produto acabado das rolhas naturais

Seguindo o protocolo de validação de produtos, para aprovar o produto acabado os ensaios realizados são o teor de pó, humidade, capilaridade, migração de cor, pH, forças de extração, absorção em garrafa e progressão capilar em garrafa.

Relativamente aos ensaios ao produto acabado, primeiramente realizaram-se todas as marcações (tinta oxidativa, tinta UV, chama direta, indução e laser). É importante realizar todos os tipos de marcações para descartar qualquer problema futuro. Depois das marcações e, após um período de estabilização de 24h, as rolhas foram tratadas com o tratamento adequado para rolhas naturais.

Um dos problemas atuais da marcação a tinta UV é o desbotamento da marca, que se veio a verificar, depois do tratamento, na marcação da lavação com o reagente R2, como se pode confirmar na Figura 6.14. Porém, é importante referir que, atualmente existe um problema na tinta, não se evidenciando apenas na lavação com o R2.



Figura 6. 14. Marcação a tinta UV, antes e depois do tratamento.

Os restantes ensaios ao produto acabado apenas se realizaram com um tipo de marcação e a marcação escolhida foi a tinta UV.

As restantes marcações foram embaladas em SO₂ para ver se havia alguma alteração na marca ao longo do tempo. Na Figura 6.15 observam-se as fotografias dos embalamentos das Lavações A e B, marcadas a indução e a laser.

Lavação A - Marcação - Indução



Após embalagem

1 semana após embalagem

2 semanas após embalagem

Lavação A - Marcação - Laser



Após embalagem

1 semana após embalagem

2 semanas após embalagem

Lavação B - Marcação - Indução



Após embalagem

1 semana após embalagem

2 semanas após embalagem

Lavação B - Marcação - Laser



Após embalagem

1 semana após embalagem

2 semanas após embalagem

Figura 6. 15. Resultados dos embalamentos com SO₂ das Lavações A e B, marcadas a indução e a laser. Resultados após embalagem, 1 semana depois e 2 semanas depois.

Pela observação da Figura 6.15, observa-se que não houve evolução da marca ao longo do tempo, resultando num aspeto positivo do reagente R2. Caso houvesse evolução da marca, seria algo como o apresentado na Figura 6.16.



Figura 6. 16. Exemplo de evolução da marca, quando sujeita a embalagem com SO₂.

Apresenta-se de seguida os resultados dos restantes ensaios realizados ao produto acabado. Apenas se realizaram ensaios ao produto acabado das lavações A e B dos ensaios #05.1 e #05, respetivamente.

Em termos de humidade e pH, os resultados apresentam-se na Tabela 6.6.

Tabela 6. 6. Resultados de humidade e pH do produto acabado, para as lavações A e B.

Lavação	Humidade (%)	pH
A	5	6,5
B	5	6

A humidade manteve-se constante na Lavação A, quando se compara com os resultados ao produto, assim como o pH. Quanto à Lavação B, a humidade diminui, por isso é importante que à saída da lavação a humidade esteja entre 6,5% e 7,5% para que haja margem para diminuir durante o restante processo.

Relativamente ao teor de pó e migração de cor, os resultados podem-se observar na Figura 6.17 (a) e (b), respetivamente.

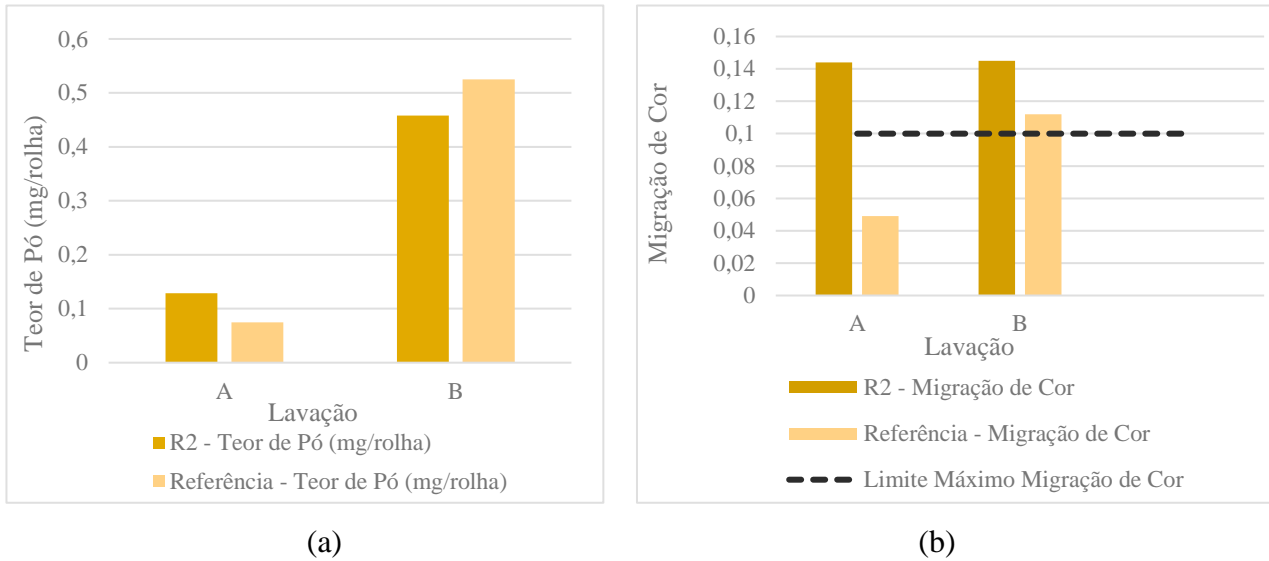


Figura 6. 17. Resultados do teor de pó (a) e migração de cor (b) do produto acabado, das Lavações A e B.

Analisando a Figura 6.17 (a), observa-se que o teor de pó está dentro dos limites especificados apesar de na Lavação A estar mais alto na lavação com o R2 do que na referência. Quanto à Lavação B para além de estar dentro das especificações, o teor de pó da referência do produto acabado é mais elevado do que na lavação com o R2, o que é uma melhoria.

Quanto à migração de cor, na Figura 6.16 (b), além de estar mais elevada na lavação com o R2, tanto para a Lavação A como B, está acima da linha de limite máximo, sendo um problema atualmente, como já foi dito anteriormente.

Relativamente à capilaridade apresentada pelo produto acabado, os resultados apresentam-se na Figura 6.18.



Figura 6. 18. Resultados de capilaridade, ao produto acabado, das Lavações A e B.

Pode-se observar que a Lavação A não apresenta capilaridade e a Lavação B apresenta pouca capilaridade, cerca de 1,8 mm.

Ao produto acabado realizaram-se ensaios de forças de extração em diversas condições. Segundo o protocolo de validação de produtos as condições a que têm de ser submetidas as rolhas para os ensaios de forças de extração são:

- 4°C durante 2h (Engarraamento em condições normais, sem vácuo);
- 4°C durante 1 semana (Engarraamento em condições normais, sem vácuo);
- 37°C durante 1 semana (Engarraamento em condições normais, sem vácuo);
- 1 semana à temperatura ambiente (Engarraamento em condições normais, sem vácuo);
- 1 semana à temperatura ambiente (Engarraamento termolisado, com vácuo).

Os resultados dos ensaios de forças de extração, para a Lavação A, apresentam-se na Figura 6.19.

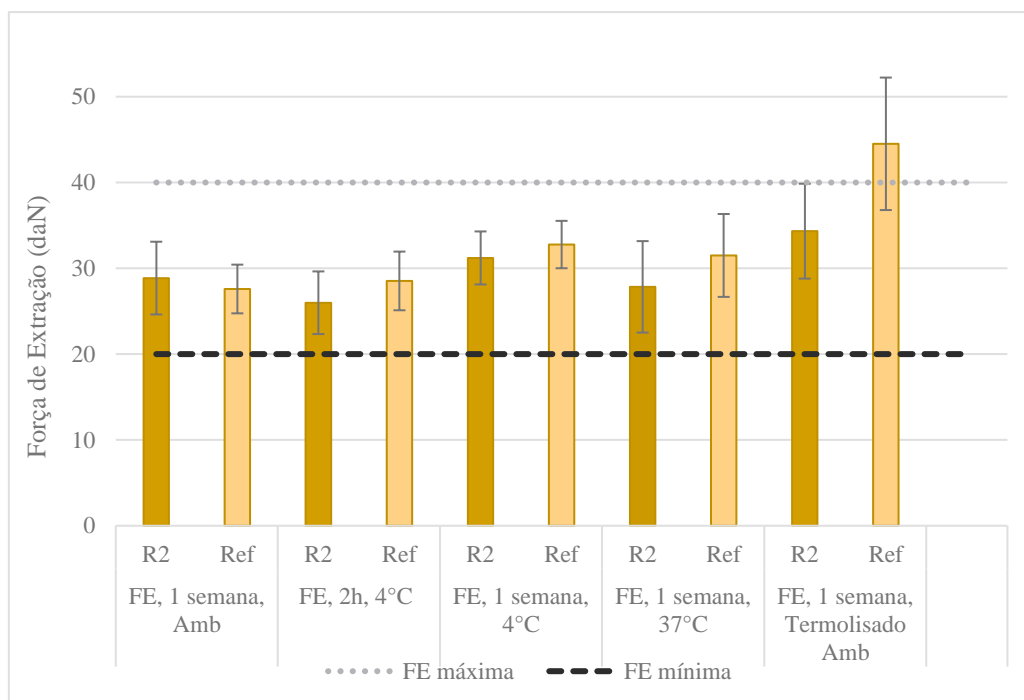


Figura 6. 19. Resultados do ensaio de forças de extração para a Lavação A, ao produto acabado, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarramento termolisado (FE – força de extração).

Ao analisar a Figura 6.19, constata-se que todas as forças de extração estão dentro dos limites, como se pretende. Daqui pode-se concluir que o tratamento efetuado em escala industrial foi bem aplicado e que o R2 reagiu bem ao tratamento uma vez que não se obteve forças de extração demasiado altas. As forças de extração mais altas que se obteve foi no ensaio de engarramento termolisado, à temperatura ambiente. No entanto, quando se compara com os resultados obtidos na referência há uma melhoria visto que a referência ultrapassa o limite máximo para o valor de força de extração.

Os resultados de forças de extração obtidos para a Lavação B encontram-se na Figura 6.20.

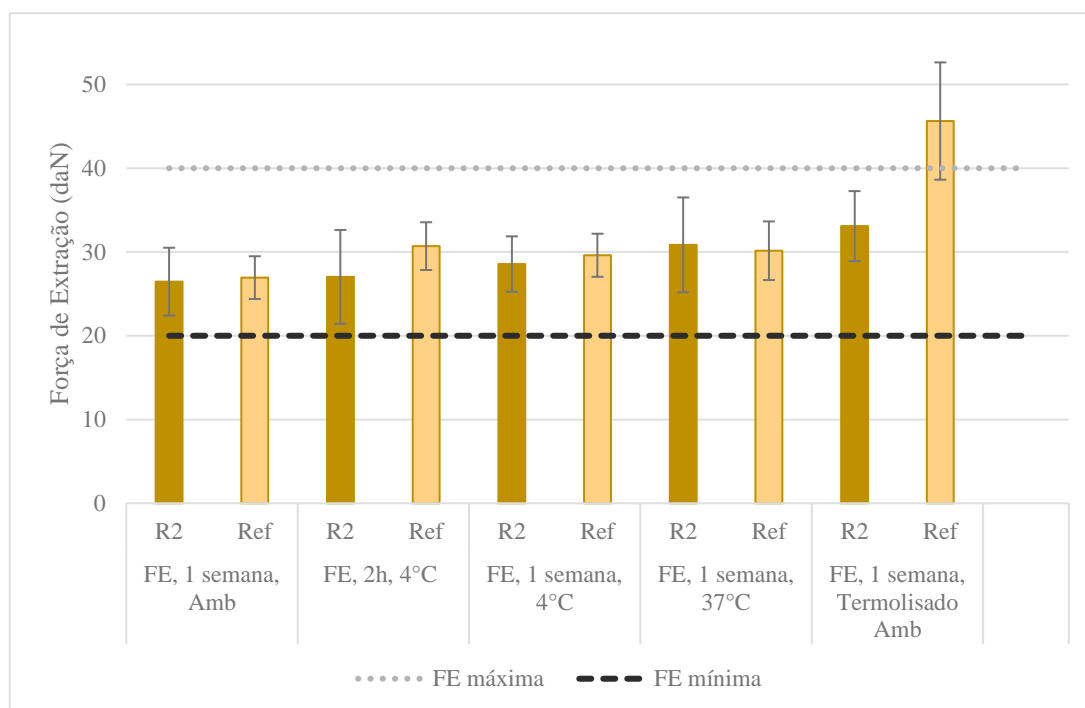


Figura 6. 20. Resultados do ensaio de forças de extração, para a Lavação B, ao produto acabado, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarramento termolisado (FE – força de extração).

À semelhança do que acontece na Lavação A, todas as forças de extração estão dentro dos limites exceto a referência nas condições de engarramento termolisado, à temperatura ambiente. Comparando esta força de extração com a obtida do engarramento com o R2, vê-se que esta é mais baixa ficando dentro das especificações. Comparando as restantes forças de extração entre a referência e o R2 não se nota diferenças significativas o que é bom, concluindo-se, assim, que o R2 pode ser um bom substituto do NaOH.

Em paralelo com o ensaio de forças de extração, mediram-se as absorções em garrafa e as progressões capilares, das Lavações A e B.

Para a Lavação A, os resultados das absorções em garrafa encontram-se na Figura

6.21.

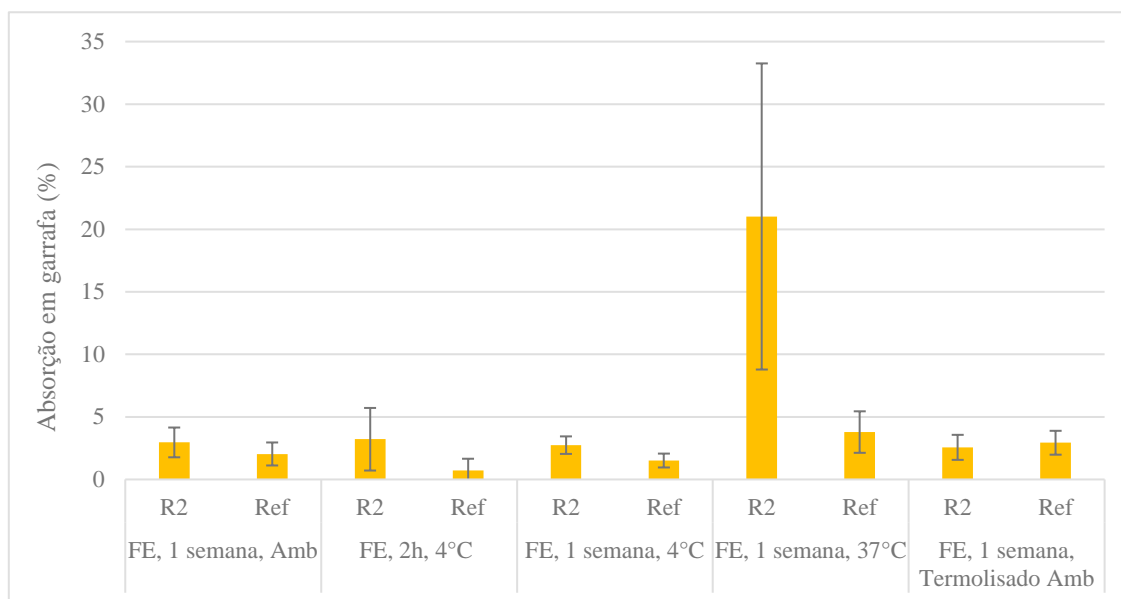


Figura 6. 21. Resultados do ensaio de absorção em garrafa, para a Lavação A, ao produto acabado, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado.

Para a Lavação B, os resultados das absorções em garrafa encontram-se na Figura

6.22.

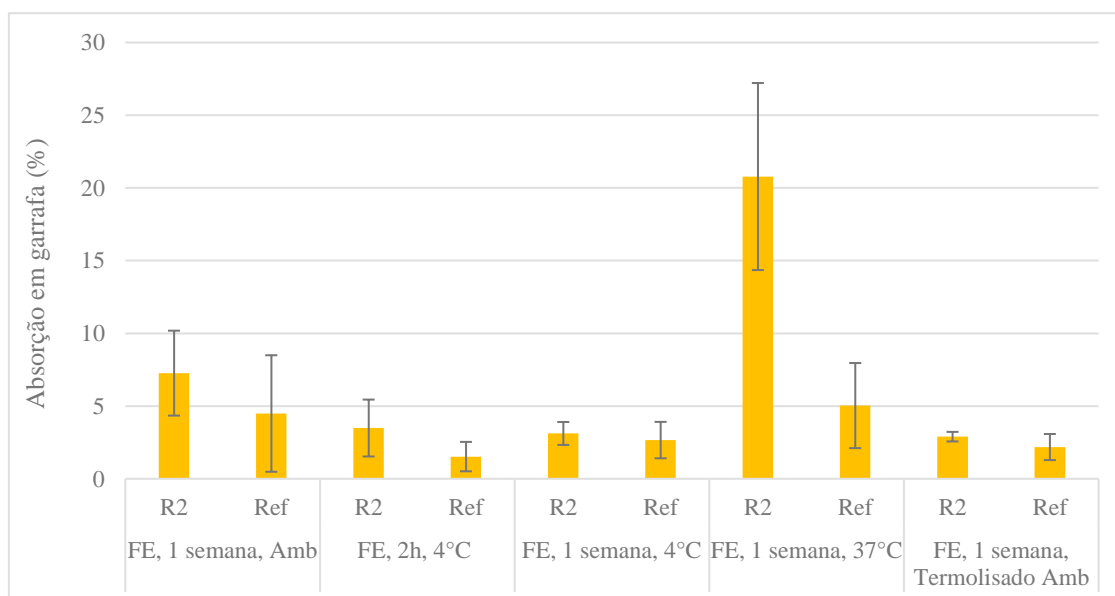


Figura 6. 22. Resultados do ensaio de absorção em garrafa, para a Lavação A, ao produto acabado, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado.

Analisando as Figuras 6.21 e 6.22, repara-se que, tanto para a Lavação A como B existe um padrão. Em todas as condições analisadas houve mais absorção quando se trata

do R2, exceto na condição do engarrafamento termolisado, na Lavação A. Outro aspeto comum é a elevada absorção na condição de absorção a 37°C, que pode ser justificada pelas fugas existentes na rolha no decorrer do ensaio, como se pode observar na Figura 6.23.



Figura 6. 23. Exemplo de fugas existentes durante os ensaios de absorção em garrafa na condição de 1 semana a 37°C.

A progressão capilar apresentada nas condições a que foram sujeitas as rolhas, apresenta-se na Figura 6.24, para a Lavação A e Figura 6.25, para a Lavação B.

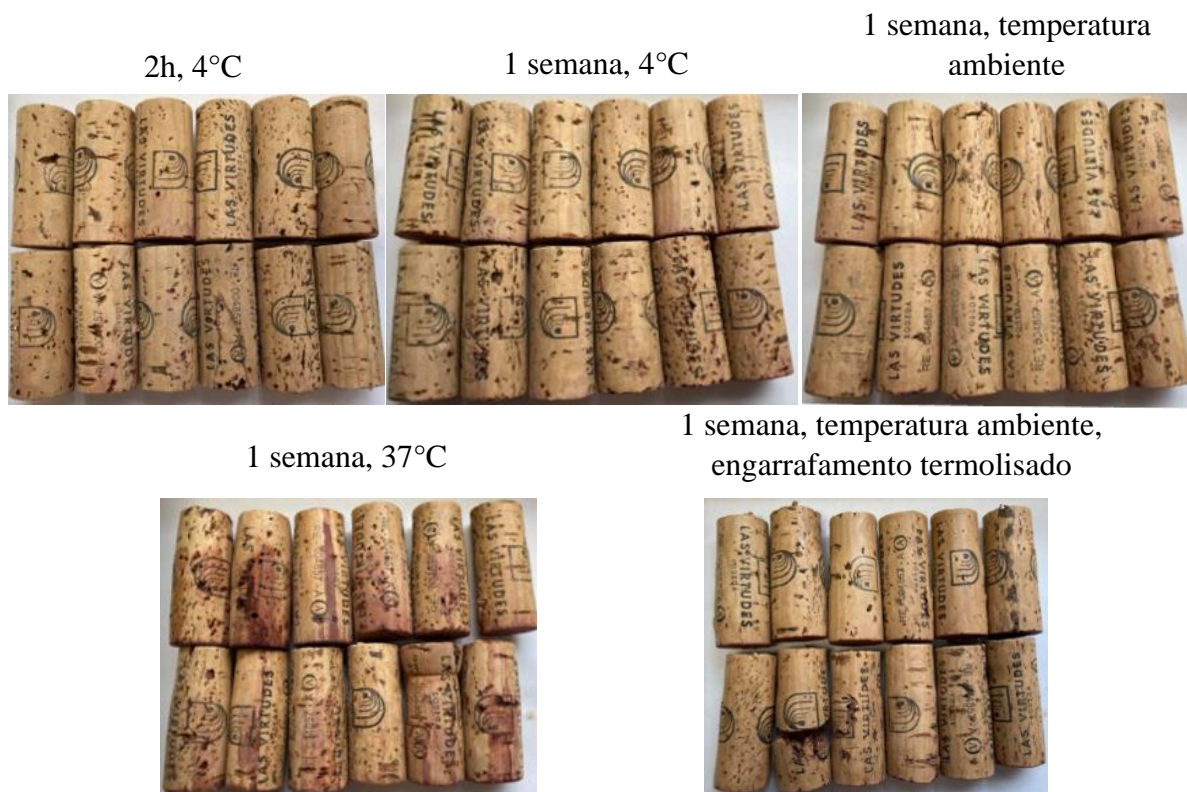


Figura 6. 24. Resultados de progressão capilar, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado, para a Lavação A.

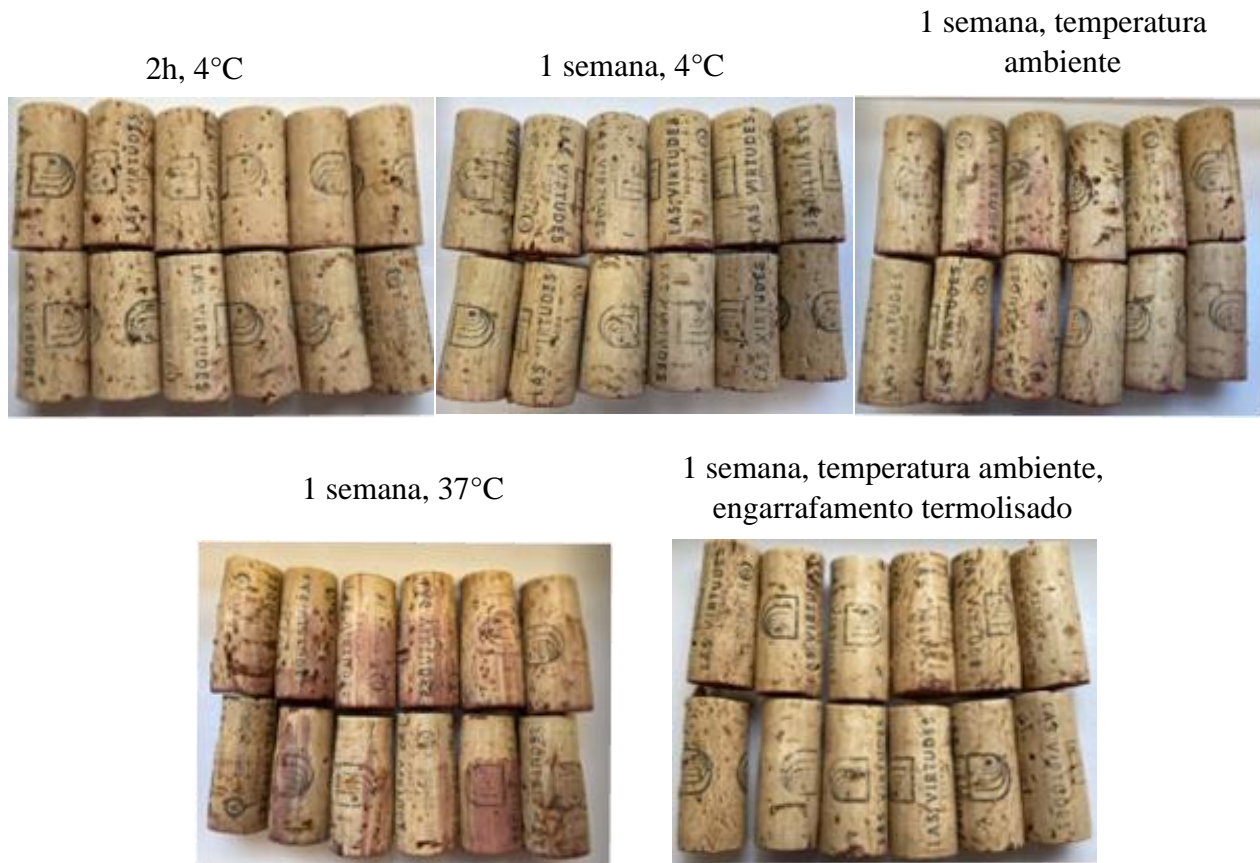


Figura 6. 25. Resultados de progressão capilar, nas condições de 1 semana à temperatura ambiente, 2h a 4°C, 1 semana a 4°C, 1 semana a 37°C e 1 semana à temperatura ambiente com engarrafamento termolisado, para a Lavação B.

Note-se que, tanto na Lavação A como B, onde houve mais progressão capilar foi na condição de 1 semana a 37°C, tal como foi a condição que registou mais absorção de vinho em garrafa.

6.2.3. Consumo de químicos, água e energia e custos associados

Neste subcapítulo, pretende-se comparar o consumo de químicos, água e energia gastos nas lavações atuais e nas lavações com o R2.

É importante referir que o Revestimento C é realizado diariamente na empresa, em três etapas separadas. Primeiramente ocorre a lavação, depois segue para o ROSA e, por fim, ocorre o Revestimento. O Revestimento D ocorre numa única etapa e pretende ser uma opção de rolha mais branca relativamente ao Revestimento C. Posto isto, apresenta-se de seguida uma comparação entre o Revestimento C e o Revestimento D, em termos de custos de químicos, químicos utilizados e consumo de água e energia.

Os reagentes utilizados em cada lavação/revestimento encontram-se na Tabela 6.7.

Tabela 6. 7. Reagentes utilizados nas lavagens A e B e revestimentos C e D, atualmente e com o R2.

	Lavação	H ₂ O ₂ (kg/ML)	NaOH (kg/ML)	NaHSO ₄ (kg/ML)	Anti- Capilar (kg/ML)	RX (kg/ML)	R2 (kg/ML)	Creme (kg/ML)	Pigmento (kg/ML)
Atual	A	✓	✓	✓	✓	---	---	---	---
	B	✓	✓	✓	---	---	---	---	---
	C	✓	✓	✓	✓	✓	---	✓	---
R2	A	✓	---	---	✓	---	✓	---	✓
	B	✓	---	---	---	---	✓	---	✓
	D	✓	---	---	✓	---	✓	✓	---

Fazendo o balanço global ao número de reagentes utilizados em cada lavagem/revestimento, conclui-se que, implementando o R2 no processo, se consegue excluir, definitivamente, 1 produto nesta etapa. Ou seja, pode-se eliminar o hidróxido de sódio (NaOH), o bissulfato de sódio (NaHSO₄) e o RX, implementando-se o R2 e o pigmento mencionado na Tabela 6.7.

A diferença entre os custos de químicos das Lavações A e B e dos Revestimento C e D, atuais e com o R2, encontram-se na Figura 6.26.

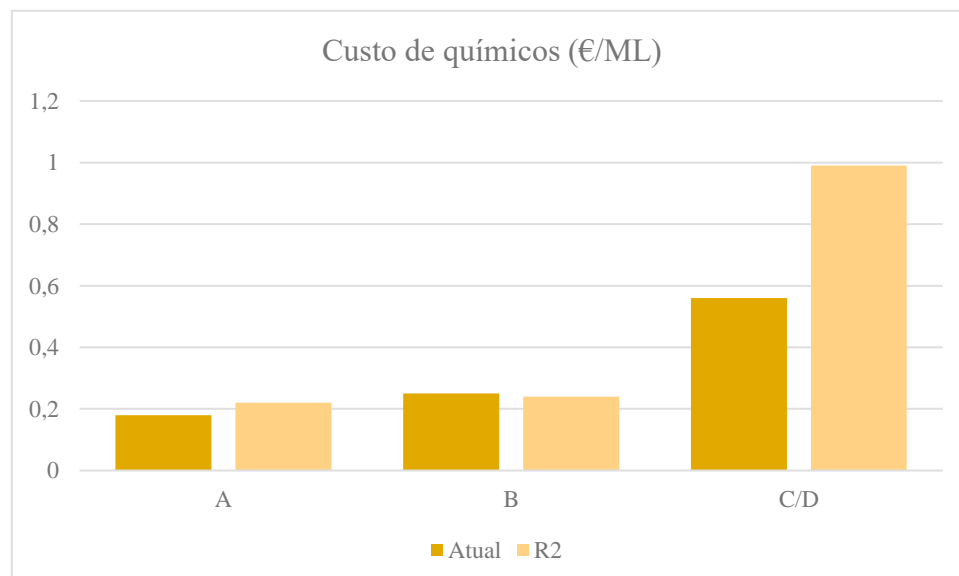


Figura 6. 26. Diferença entre os custos de químicos nas lavagens atuais e com o R2.

Em termos de custo de químicos por milheiro (1000 rolhas), atualmente a Lavação A, com o R2, fica mais cara 22%, no entanto, é utilizado um pigmento que é um reagente caro, que melhora o aspeto visual da rolha.

Relativamente à Lavação B, esta fica 4% mais barata com o R2. Por fim, comparando o Revestimento C com o D, o último fica mais caro cerca de 77%, no entanto, é uma nova cor, uma alternativa correspondente a uma rolha mais branca que pode ser uma vantagem no mercado.

Na Figura 6.27 pode-se observar a quantidade de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) utilizada em cada lavação.

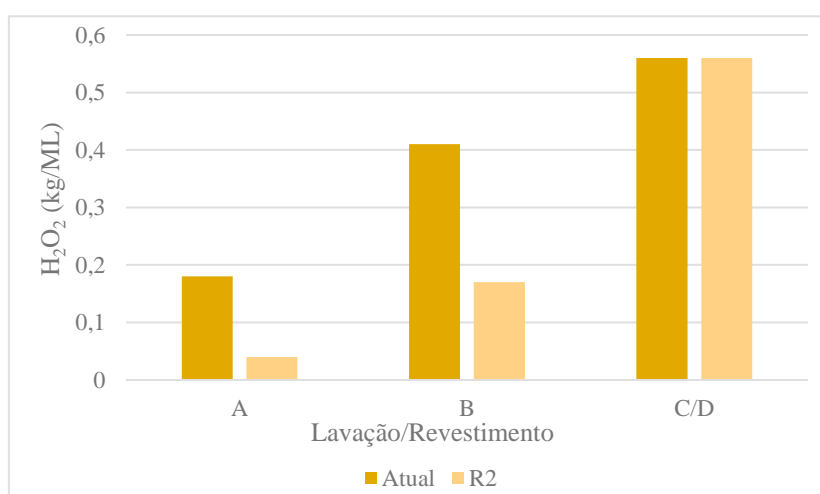


Figura 6. 27. Quantidade de peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , utilizadas nas lavações atuais e nas lavações com o R2.

Observando a Figura 6.27, a quantidade de peróxido de hidrogénio utilizada na lavação com o R2, é muito menor do que a utilizada atualmente. Na Lavação A, ocorreu uma redução de 78% na quantidade de H_2O_2 e na Lavação B houve uma redução de 59%. No Revestimento D não se conseguiu reduzir quando comparado com o Revestimento C.

Na Figura 6.28, pode-se observar os resultados obtidos quanto ao consumo de água, por lavação.

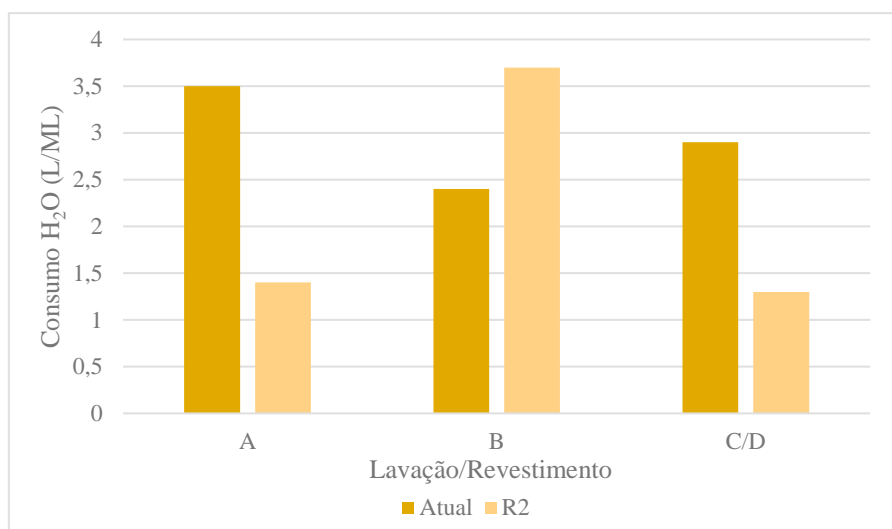


Figura 6. 28. Consumo de água nas lavações atuais e nas lavações com R2.

Analisando a Figura 6.28, conclui-se que o consumo de água diminui nas lavações com o R2, exceto na Lavação B. Na Lavação A, o consumo de água foi reduzido em 60%. A Lavação B com o R2, neste momento, está a consumir mais água do que a lavação atual (aumento de 54%). Isto acontece porque se admite que os problemas de migração de cor, já discutidos no subcapítulo 6.2, devem-se a falta de enxaguamento. Quando se compara a água consumida nos Revestimentos C e D, este último consome menos 55% de água.

Na Figura 6.29, compara-se o consumo de energia das lavações atuais com o das lavações com o R2.

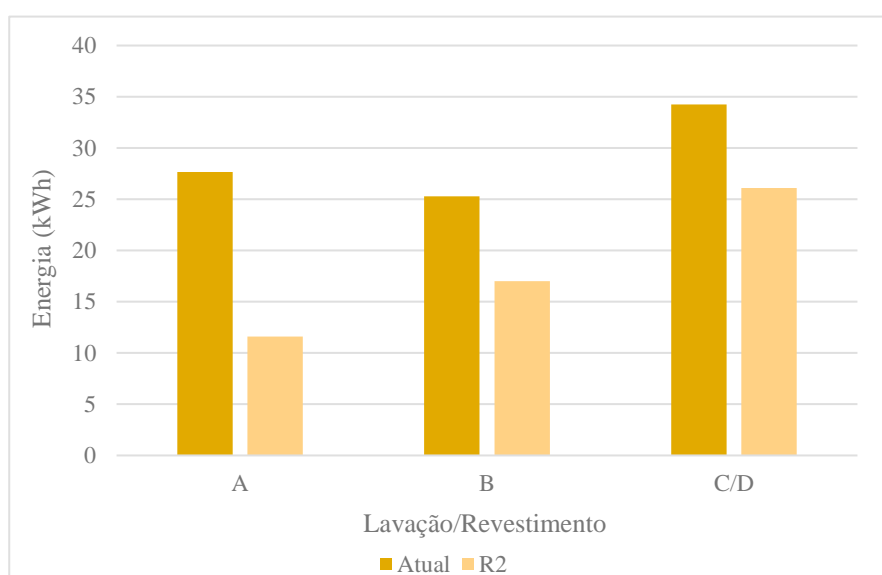


Figura 6. 29. Consumo de energia nas lavações atuais e nas lavações com o R2.

Analisando a Figura 6.29, observa-se que qualquer que seja a lavação/revestimento, consome-se mais energia atualmente. A utilização do R2 na lavação permitiu uma redução de 58% do consumo de energia. Quanto à Lavagem B, reduziu-se o consumo de energia em 33%, enquanto no Revestimento D, se consome menos 24% de energia do que no Revestimento C.

É de notar que, atualmente, o Revestimento C se realiza em três etapas distintas. Primeiramente, as rolhas são carregadas na máquina 100k onde ocorre a lavagem. Depois, são descarregadas e passam pelo ROSA[®] – sistema de uniformização de humidade e extração de TCA – e, após estabilização voltam ao setor da lavagem, onde as rolhas são novamente carregadas na máquina 100k, ocorrendo o revestimento das mesmas.

Na lavagem com o R2, este processo resume-se a uma única etapa, lavagem seguida de revestimento. Isto anula a passagem das rolhas pelo ROSA[®], o que se traduz numa vantagem importante nas lavagens com o R2, já que as rolhas não são tão “massacradas” pois apenas são carregadas e descarregadas uma única vez.

7. Conclusão

O objetivo do trabalho desenvolvido ao longo deste estágio curricular, foi otimizar os processos de lavação de rolhas naturais e aglomeradas de cortiça, pela validação de um novo sistema de reagentes, melhorando o aspeto visual das rolhas de cortiça. Em vista, teve sempre a redução do consumo de químicos, de água e de energia.

Para atingir o objetivo proposto, foi testado um novo reagente, R2, nas diversas lavações realizadas na empresa Amorim Cork. As lavações sujeitas a testes foram as lavações A e B e os revestimentos C e D, em rolhas naturais, e as lavações E e F em rolhas aglomeradas.

Atualmente, na lavação utilizam-se, no total, 6 reagentes. Com a implementação do reagente R2 nesta etapa, o total de reagentes a utilizar seria 5, o que se traduz numa redução de 1 reagente.

O reagente R2 em contacto com o peróxido de hidrogénio não reage, à temperatura ambiente e, por isso, não se manifesta um perigo para o posto de trabalho. Os ensaios realizados permitiram concluir que o sistema de branqueamento com o R2 é eficaz, atingindo-se tonalidades semelhantes às tonalidades produzidas atualmente.

Em relação à quantidade de peróxido de hidrogénio, a utilização do reagente R2 permitiu uma redução de 78% do consumo de peróxido de hidrogénio na lavação A e de 59% na lavação B. No caso dos revestimentos C e D não há diferenças entre a quantidade de peróxido de hidrogénio utilizada.

Relativamente ao consumo de água, na lavação A reduziu-se o consumo em 60%. Por outro lado, na Lavação B, aumentou-se o consumo de água em 54%. Relativamente, ao consumo de água no Revestimento D, gasta-se menos 55% quando comparado ao consumo no Revestimento C.

No que diz respeito ao consumo de energia, também há benefícios significativos quando a lavação é realizada com o reagente R2. Na Lavação A conseguiu-se reduzir o consumo de energia em 58%. Na Lavação B, reduziu-se cerca de 33%, enquanto no Revestimento D, consome-se menos 24% de energia do que no Revestimento C, pelo facto de que não necessita de passar pelo ROSA[®], ao contrário do que acontece no Revestimento C.

Para finalizar, apesar de não se ter validado as lavações/revestimentos com o reagente R2, em tempo útil de estágio, este apresenta várias vantagens para que possa ser aprovado quando se conseguir validar todas as lavações.

Futuramente, é necessário continuar a otimizar as lavações até se conseguir obter os resultados pretendidos, tanto a nível de aspeto visual como de migração de cor, que são as maiores dificuldades encontradas até agora. Após validação destes parâmetros os ensaios de forças de extração e análise sensorial devem ser repetidos.

Seria, ainda, importante comparar o sistema de branqueamento $H_2O_2/NaOH$ com o sistema $H_2O_2/R2$, em termos de rugosidade das rolhas naturais, tal como aconteceu no caso das rolhas aglomeradas.

Bibliografia

- [1] “Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” <https://www.amorim.com/pt/> (accessed Oct. 15, 2020).
- [2] “Realcork.” <https://www.apcor.pt/> (accessed Oct. 15, 2020).
- [3] M. A. Fortes, M. E. Rosa, and H. Pereira, *A cortiça*. IST Press, 2004.
- [4] J. Moore, *Science as a Way of Knowing - Genetics*. 1986, 26:583-747.
- [5] L. Gil, *A cortiça como material de construção - Manual Técnico*, APCOR. 2001 .
- [6] L. Gil, *A Química da Cortiça: ponto de situação*. Química, 1993, 50, 20-24.
- [7] H. Pereira, “III. The chemical composition of cork,” in *Cork: Biology, Production and Uses*, 1^a edição., Elsevier, 2007, pp. 5–55.
- [8] “Processo – Granoflex.” <http://www.granoflexcork.pt/processo-2/> (accessed Mar. 22, 2021).
- [9] “CIPR - Código Internacional das Práticas Rolheiras”, Versão 7.1, European Cork Confederation, 2020.
- [10] S. M. F. Mota, L. M. G. A. Ferreira, M. G. V. S. Carvalho, "Cinética de branqueamento e de degradação da celulose num estágio de peróxido de hidrogénio pressurizado aplicado a pastas kraft de eucalipto", Dep. Eng. Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, 57-63.
- [11] C. S. V. Pedra, “Otimização de Revestimentos em Rolhas Naturais,” FEUP, 2013 - Tese de Mestrado.
- [12] R. M. N. Faria, “Otimização do processo de lavação de rolhas naturais,” ISEP, 2018 - Tese de Mestrado.
- [13] D. E. Richardson, H. Yao, K. M. Frank, D. A. Bennnett, “Equilibria, Kinetics, and Mechanism in the Bicarbonate Activation of Hydrogen Peroxide: Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 1729-1739.
- [14] “ACTTR Inc. - CIELAB Color Space & Coordinates Conversion.” <https://www.acttr.com/en/en-report/en-report-technology/383-en-tech-color-space-conversion.html> (accessed Nov. 13, 2020).

[15] “Produtos - Tratamento de Superfície.”

<https://www.lusocopla.com/produtos/tratamento-de-superficie> (accessed May 11, 2021).

Anexos

Nos Anexos são apresentados todos os resultados obtidos em todos os ensaios de todas as lavações, que não são fundamentais para a discussão de resultados.

Anexo A – Resultados de todos os ensaios realizados à escala piloto

No anexo A vão ser apresentados todos os resultados obtidos até ao ensaio aprovado, entre eles, ensaios de cor, capilaridade e teor de peróxidos, que foram realizados para cada ensaio executado.

Anexo A.1. Resultados de Cor

Neste anexo estão expostos todos os resultados obtidos para a cor, nas Lavações A, B, E e F e Revestimentos C e D.

Na Tabela A.1, observam-se os resultados obtidos da cor e desvio padrão para todos os ensaios realizados da Lavação A.

Tabela A. 1. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação A, à escala piloto.

Ensaio	Cor				Desvio Padrão			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
#00	14,0	60,9	10,3	30,5	1,39	2,14	0,78	0,90
#01	16,4	63,2	9,0	29,0	1,57	1,99	0,63	0,95
#02	16,9	64,0	9,6	29,1	1,61	1,92	0,92	1,25
#03	15,6	62,1	9,4	28,6	1,48	1,97	0,98	1,42
#04	17,7	64,3	9,2	27,9	1,81	1,93	0,90	1,29
#05	17,5	64,2	8,7	28,1	1,55	1,80	1,00	1,08
#06	17,2	64,1	9,1	28,8	1,92	2,41	0,98	0,99
#06.1	15,6	62,0	10,2	28,4	1,36	1,92	0,74	0,96

Na Tabela A.2, pode-se observar os resultados obtidos para todos os ensaios realizados à Lavação B, no que diz respeito à cor de cada ensaio e desvio padrão.

Tabela A. 2. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação B, à escala piloto.

Ensaio	Cor				Desvio Padrão			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
#00	31.14	73.76	4.54	20.85	2.25	1.44	0.43	1.34
#01	30.29	74.09	4.07	22.85	2.35	1.78	0.43	1.69
#02	29.41	71.97	3.96	20.31	1.71	1.51	0.36	1.36
#03	35.21	77.00	2.26	21.08	2.02	1.29	0.56	1.33
#04	34.21	74.86	3.81	18.33	2.02	1.46	0.35	0.68
#05	35.07	76.27	3.24	19.75	1.86	1.35	0.46	0.82
#06	34.32	76.14	2.82	20.66	1.81	1.27	0.45	1.13
#07	33.82	76.19	3.54	21.47	2.72	1.82	0.64	1.28
#08	28.21	73.58	4.51	25.28	2.16	1.51	0.79	1.24
#09	29.66	74.26	4.36	24.13	1.46	1.13	0.48	0.92
#10	25.76	71.49	5.20	25.54	1.77	1.73	0.55	1.10

Na Tabela A.3, pode-se observar os resultados obtidos para todos os ensaios realizados ao Revestimento C, no que diz respeito à cor de cada ensaio e desvio padrão do mesmo.

Tabela A. 3. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados do Revestimento D, à escala piloto.

Ensaio	Cor				Desvio Padrão			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
#00	34.86	76.16	2.71	19.82	1.48	1.08	0.43	0.83
#01	35.00	76.22	2.96	19.65	1.39	1.05	0.41	0.82
#02	32.78	74.74	2.75	20.20	1.28	0.96	0.37	0.81
#03	34.26	75.74	4.51	19.62	1.40	1.07	0.57	0.84
#04	32.95	75.54	3.97	21.26	1.26	1.07	0.47	0.96
#05	32.52	75.14	4.20	21.09	1.27	1.02	0.47	1.08
#06	32.62	75.41	3.83	21.52	1.16	1.00	0.40	0.73
#07	36.82	77.76	3.30	19.91	1.11	0.82	0.34	0.69
#08	36.14	77.61	3.91	20.42	1.37	0.92	0.31	0.81

Na Tabela A.4, pode-se observar os resultados obtidos para todos os ensaios realizados ao Revestimento D, no que diz respeito à cor de cada ensaio e desvio padrão.

Tabela A. 4. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados do Revestimento D, à escala piloto.

Ensaio	Cor				Desvio Padrão			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
#00	44.38	79.95	0.93	14.24	2.74	1.52	0.33	1.28
#01	40.99	78.71	1.09	16.28	3.29	1.91	0.48	1.48
#02	49.82	82.44	0.70	12.42	1.63	0.74	0.35	0.78
#03	48.14	81,98	0.82	13.49	1.34	0.83	0.27	0.73

Na Tabela A.5, pode-se observar os resultados obtidos para todos os ensaios realizados à Lavação E, no que diz respeito à cor de cada ensaio.

Tabela A. 5. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação E, à escala piloto.

Ensaio	Cor				Desvio Padrão			
	Brilho	L	A	B	Brilho	L	A	B
#00	16.54	62.34	8.94	26.77	0.56	0.63	0.27	0.29
#01	27.29	71.39	4.75	22.53	0.78	0.64	0.26	0.42
#02	33.63	75.35	2.14	20.24	0.84	0.58	0.22	0.38

Na Tabela A.6, pode-se observar os resultados obtidos para todos os ensaios realizados à Lavação F, no que diz respeito à cor de cada ensaio.

Tabela A. 6. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão do ensaio realizada da Lavação F, à escala piloto.

Ensaio	Cor				Desvio Padrão			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
#00	15.34	62.83	9.09	30.59	0.59	0.68	0.38	0.46

Anexo A.2. Resultados do Teor de Peróxidos

Neste anexo estão expostos todos os resultados obtidos em todos os ensaios não mencionados na discussão dos resultados, para o teor de peróxidos, nas Lavações A, B, C e D. Os resultados da Lavação E não são apresentados pois não altura em que foram realizados o estágio curricular ainda não tinha iniciado. O resultado da Lavação F é apresentado na discussão de resultados uma vez que foi realizado um único ensaio. O mesmo se aplica nos resultados de capilaridade expostos no Anexo A.3.

Na Figura A.1 apresentam-se os valores de Teor de Peróxidos obtidos nos ensaios realizados para a Lavação A.

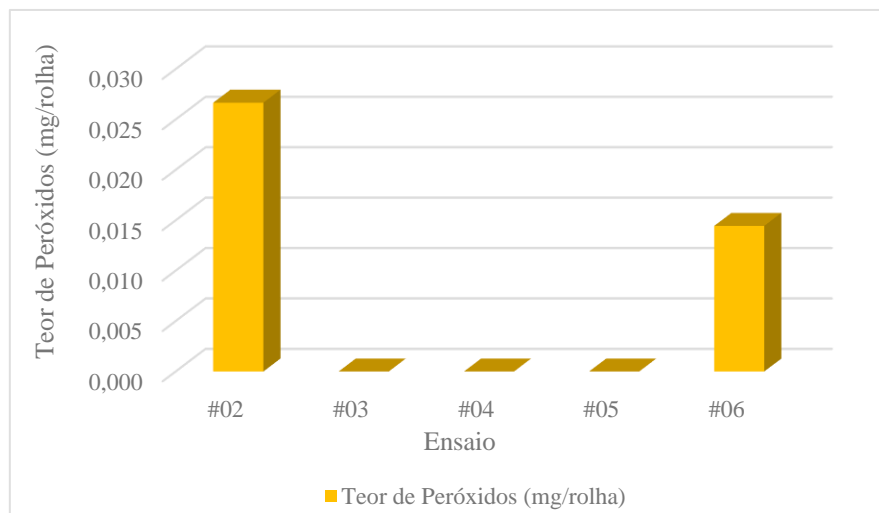


Figura A. 1. Resultados do Teor de Peróxidos, em todos os ensaios realizados para a Lavação A, à escala piloto.

Na Figura A.2 apresentam-se os valores de Teor de Peróxidos obtidos nos ensaios realizados para a Lavação B.

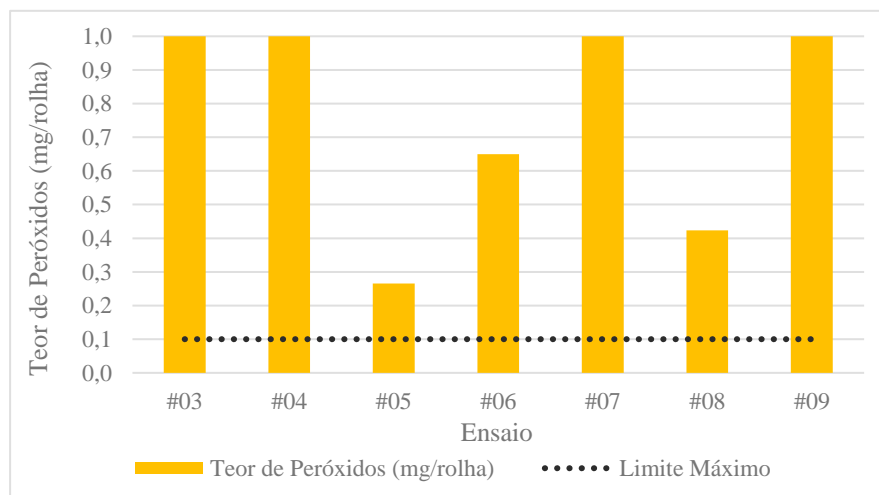


Figura A. 2. Resultados do Teor de Peróxidos obtido em todos os ensaios realizados, para a Lavação B, à escala piloto.

Na Figura A.3 apresentam-se os valores de Teor de Peróxidos obtidos nos ensaios realizados para o Revestimento C.

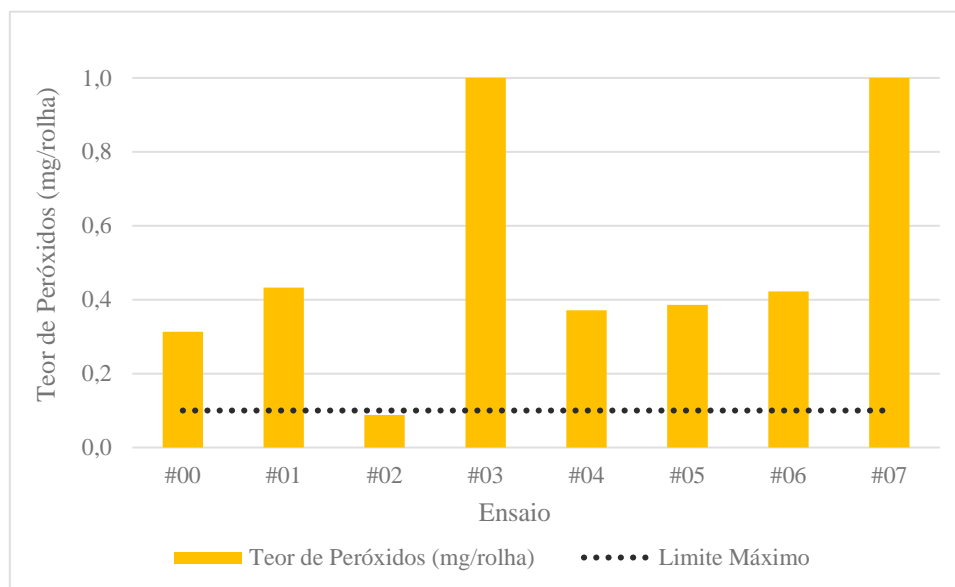


Figura A. 3. Resultados obtidos para o Teor de Peróxidos, em todos os ensaios realizados, para o Revestimento C, à escala piloto.

Na Figura A.4 apresentam-se os valores de Teor de Peróxidos obtidos nos ensaios realizados para o Revestimento D.

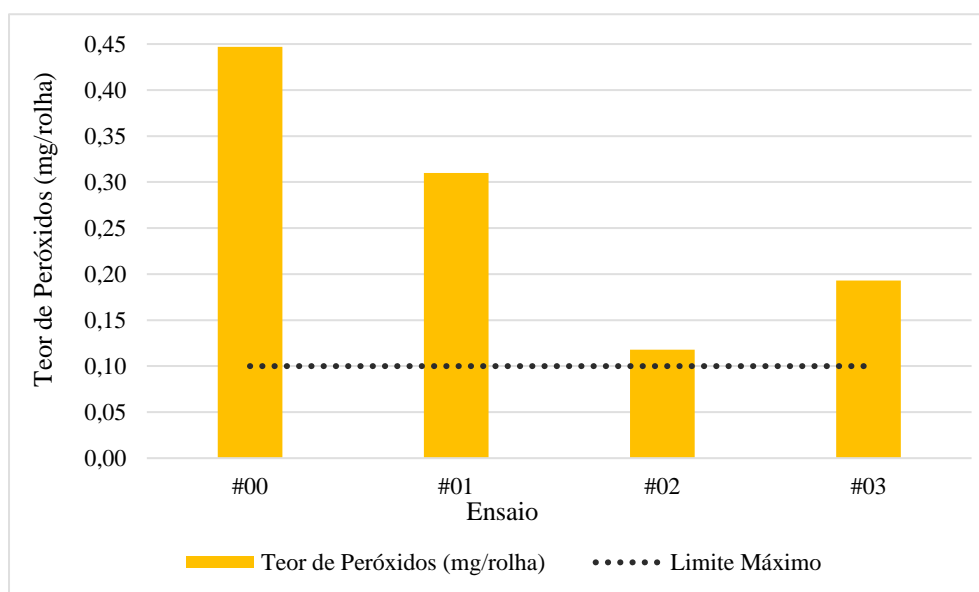


Figura A. 4. Resultados obtidos para o Teor de Peróxidos, em todos os ensaios realizados, para o Revestimento D, à escala piloto.

Anexo A.3. Resultados de Capilaridade

Neste anexo estão expostos todos os resultados obtidos para a capilaridade, nas Lavações A e B e Revestimentos C e D.

Na Figura A.5, observam-se os resultados obtidos para a capilaridade para todos os ensaios realizados da Lavação A.

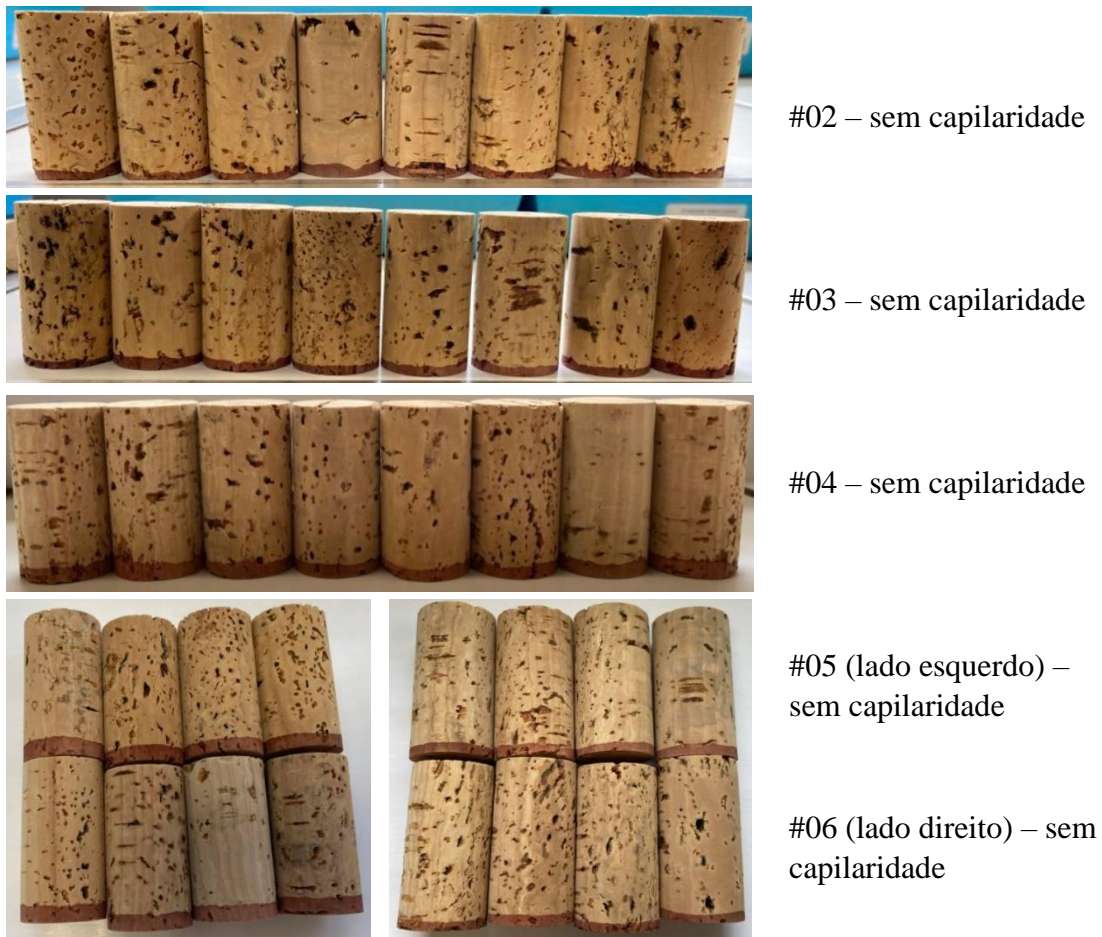


Figura A. 6. Resultados de Capilaridade para todos os ensaios realizados para a Lavação A, à escala piloto.

Na Figura A.6, observam-se os resultados obtidos para a capilaridade para todos os ensaios realizados da Lavação B.



#03 – 28,4 mm capilaridade



#04 – 20,2 mm capilaridade



#05 – 17,3 mm capilaridade



#06 – 17,7 mm capilaridade



#07 – 13,8 mm capilaridade



#08 – 18,9 mm capilaridade



#09 – 19,6 mm capilaridade

Figura A. 7. Resultados de Capilaridade obtidos me todos os ensaios realizados para a Lavagem B, à escala piloto.

Na Figura A.7, observam-se os resultados obtidos para a capilaridade para todos os ensaios realizados o Revestimento C.

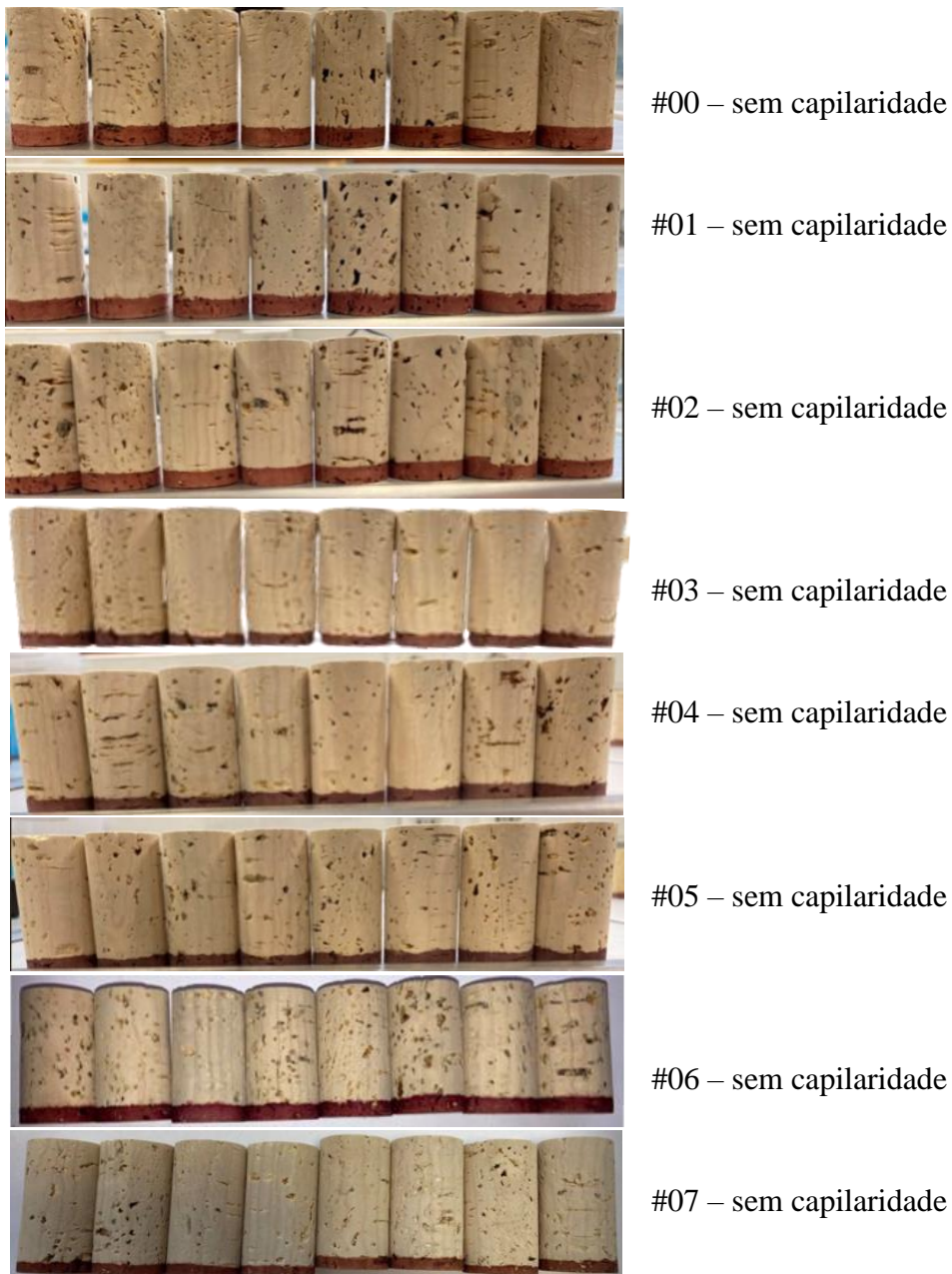


Figura A. 8. Resultados de Capilaridade obtidos para todos os ensaios realizados para o Revestimento C, à escala piloto.

Na Figura A.8, observam-se os resultados obtidos para a capilaridade para todos os ensaios realizados do Revestimento D.



#00 – sem capilaridade



#01 – sem capilaridade



#02 – sem capilaridade

Figura A. 10. Resultados de Capilaridade obtidos para todos os ensaios realizados para o Revestimento D, à escala piloto.

Anexo B – Resultados de todos os ensaios realizados à escala semi-industrial

No anexo B apresentam-se todos os resultados obtidos até ao ensaio aprovado, entre eles, ensaios de cor, capilaridade e teor de peróxidos, que foram realizados para cada ensaio executado.

Anexo B.1. Resultados de Cor

Neste anexo estão expostos todos os resultados obtidos para a cor, nas Lavações A, B e E e Revestimentos C e D.

Na Tabela B.1 encontram-se os valores obtidos em todos os ensaios no que diz respeito à cor e desvio padrão dos mesmos, para a Lavação A.

Tabela B. 1. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação A, à escala semi-industrial.

Ensaio	Cor				Desvio Padrão			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
#00	12.66	59.08	11.20	30.52	0.76	1.22	0.67	1.12
#01	13.89	61.80	10.28	32.30	0.98	1.74	0.65	1.28
#02	12.95	59.17	11.15	30.06	1.56	2.24	1.14	1.24
#03	14.46	61.71	10.24	30.67	1.58	2.47	0.94	1.21
#04	16.58	63.87	9.11	29.61	1.60	2.06	0.81	0.66
#05	15.59	63.37	9.94	30.92	1.34	1.98	0.79	0.82
#05.1	15.45	62.67	9.90	29.98	1.21	1.55	0.77	0.92

Na Tabela B.2 encontram-se os valores obtidos em todos os ensaios no que diz respeito à cor e desvio padrão dos mesmos, para a Lavação B.

Tabela B. 2. Média dos resultados obtidos da cor (Brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados da Lavação B, à escala semi-industrial.

Ensaio	Cor				Desvio Padrão			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
#00	17.28	67.25	8.39	34.14	1.66	2.14	0.93	1.23
#01	32.50	76.05	3.60	23.04	2.31	1.57	0.45	1.32
#02	33.83	78.11	3.02	25.02	2.39	1.57	0.69	0.99
#03	27.56	75.80	4.20	30.45	1.84	1.44	0.68	1.19
#04	27.34	75.07	3.80	29.62	2.32	1.85	0.69	1.28
#05	26.67	73.67	4.80	28.02	2.20	1.33	0.70	1.85

Na Tabela B.3 encontram-se os valores obtidos em todos os ensaios no que diz respeito à cor e desvio padrão dos mesmos, para o Revestimento D.

Tabela B. 3. Média dos Resultados obtidos da cor (brilho, L, a, b) e respetivo desvio padrão de todos os ensaios realizados do Revestimento D, à escala semi-industrial.

Ensaio	Cor				Desvio Padrão			
	Brilho	L	a	b	Brilho	L	a	b
#00	42.47	81.33	1.22	19.21	1.75	1.27	0.39	0.93
#01	43.89	82.04	1.24	18.73	1.82	1.00	0.39	0.84
#02	44.58	82.13	1.22	18.00	1.94	1.19	0.37	0.84
#03	44.94	82.61	1.24	18.45	1.72	0.96	0.44	0.84
#04	38.08	78.98	1.73	20.54	1.49	1.05	0.40	0.89
#05	42.38	80.40	1.13	17.55	1.97	1.20	0.45	0.91
#06	39.07	79.42	1.79	19.97	1.41	0.99	0.28	0.66
#07	52.25	85.24	0.41	14.90	1.55	0.76	0.27	0.93

Anexo B.2. Resultados do Teor de Peróxidos

Neste anexo estão expostos todos os resultados obtidos em todos os ensaios não mencionados na discussão dos resultados, para o teor de peróxidos, nas Lavações A, B e D. O mesmo se aplica nos resultados de capilaridade expostos no Anexo B.3.

A Lavação A apresentou em todos os ensaios um teor de peróxidos igual a 0 mg/rolha.

Na Figura B.1 apresentam-se os valores de Teor de Peróxidos obtidos nos ensaios realizados para a Lavação B.

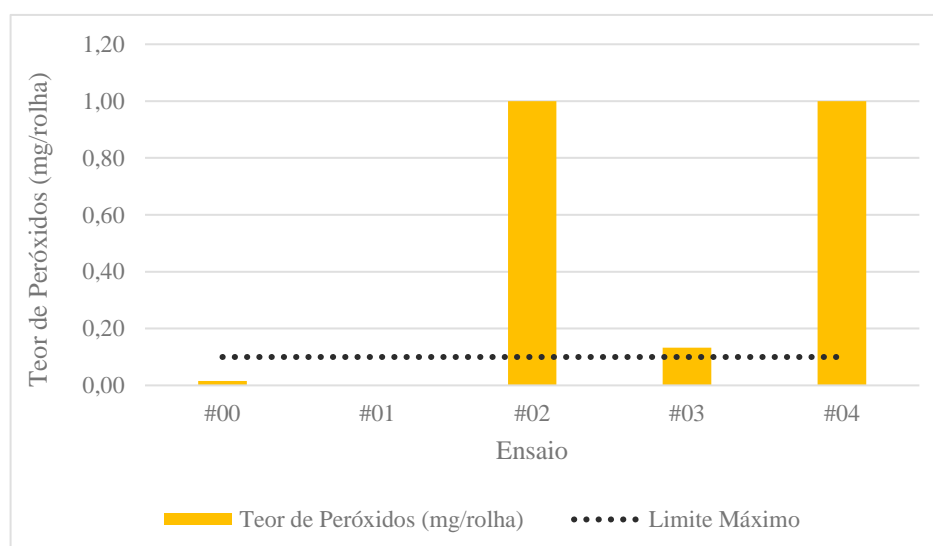


Figura B. 2. Resultados do Teor de Peróxidos obtido em todos os ensaios realizados, para a Lavação B, à escala semi-industrial.

Na Figura B.2 apresentam-se os valores de Teor de Peróxidos obtidos nos ensaios realizados para o Revestimento D.

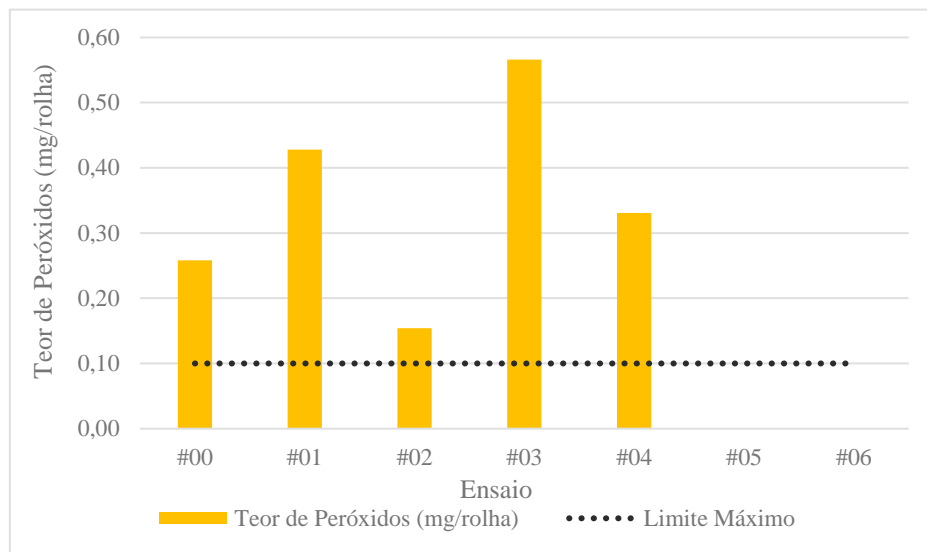


Figura B. 3. Resultados do Teor de Peróxidos obtidos em todos os ensaios realizados, para o Revestimento D, à escala semi-industrial.

Anexo B.3. Resultados de Capilaridade

Neste anexo estão expostos todos os resultados obtidos para a capilaridade, nas Lavações A, B e D.

Na Figura B.3, observam-se os resultados obtidos de todos os ensaios de capilaridade realizados para a Lavação A.



#00 – sem capilaridade



#01 – sem capilaridade



#02 – sem capilaridade



#03 – sem capilaridade



#04 – sem capilaridade

Figura B. 5. Resultados de Capilaridade de todos os ensaios realizados, para a Lavação A, à escala semi-industrial.

Na Figura B.4, observam-se os resultados obtidos de todos os ensaios de capilaridade realizados para a Lavação B.



#00 – 12,8 mm capilaridade



#01 – 17,2 mm capilaridade



#02 – 16,0 mm capilaridade



#03 – 26,1 mm capilaridade



#04 – 16,3 mm capilaridade

Figura B. 6. Resultados de Capilaridade de todos os ensaios realizados, para a Lavação B, à escala semi-industrial.

Na Figura B.5, observam-se os resultados obtidos de todos os ensaios de capilaridade realizados para o Revestimento D.



Figura B. 9. Resultados de Capilaridade de todos os ensaios realizados, para o Revestimento D, à escala semi-industrial.

Na Figura B.6, observam-se os resultados obtidos de todos os ensaios de capilaridade realizados para a Lavação E.



Figura B. 10. Resultados de Capilaridade de todos os ensaios realizados, para a Lavação E, à escala semi-industrial.

Anexo B.4. Perfil de Temperaturas

Neste anexo pretende-se demonstrar o perfil de temperaturas obtido ao longo dos ensaios realizados à escala semi-industrial.

Na Figura B.7 apresentam-se os resultados relativos ao perfil de temperaturas obtido durante os ensaios da Lavação A.

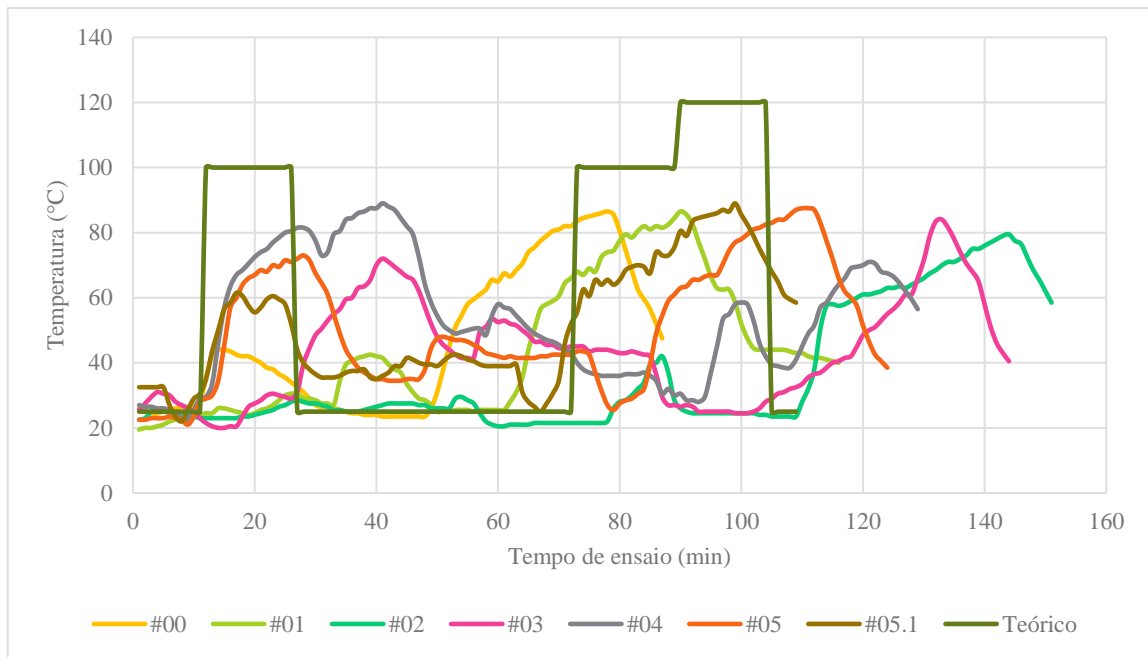


Figura B. 12. Representação gráfica do perfil de temperaturas obtido nos ensaios da Lavação A.

Na Figura B.8 apresentam-se os resultados relativos ao perfil de temperaturas obtido durante os ensaios da Lavação B.

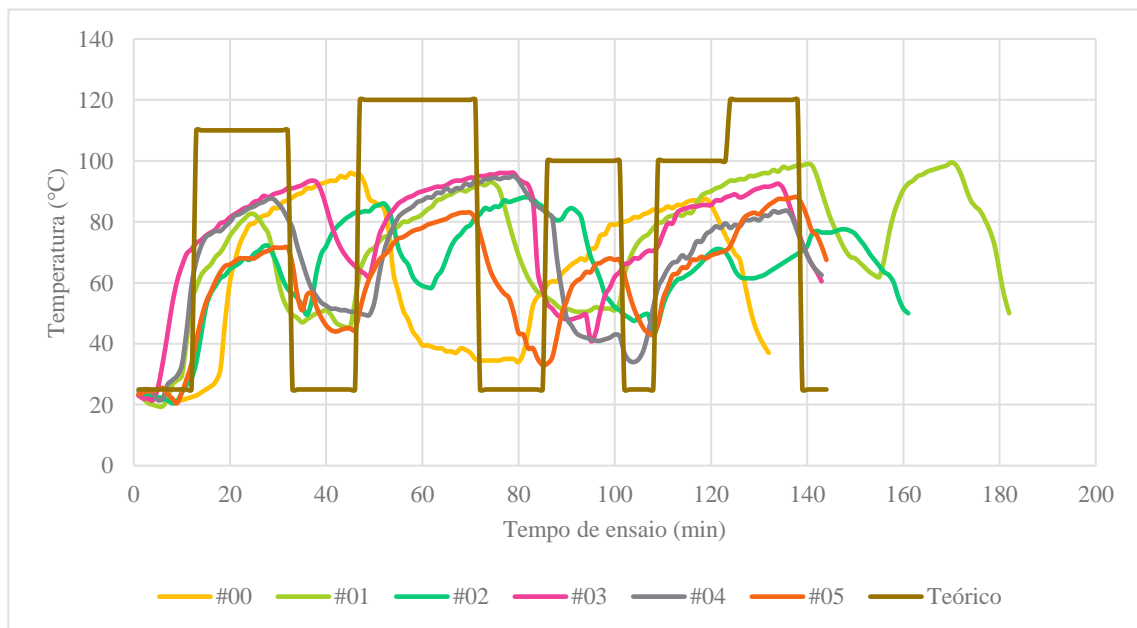


Figura B. 13. Representação gráfica do perfil de temperaturas obtido nos ensaios da Lavação B.

Na Figura B.9 apresentam-se os resultados relativos ao perfil de temperaturas obtido durante os ensaios do Revestimento D.

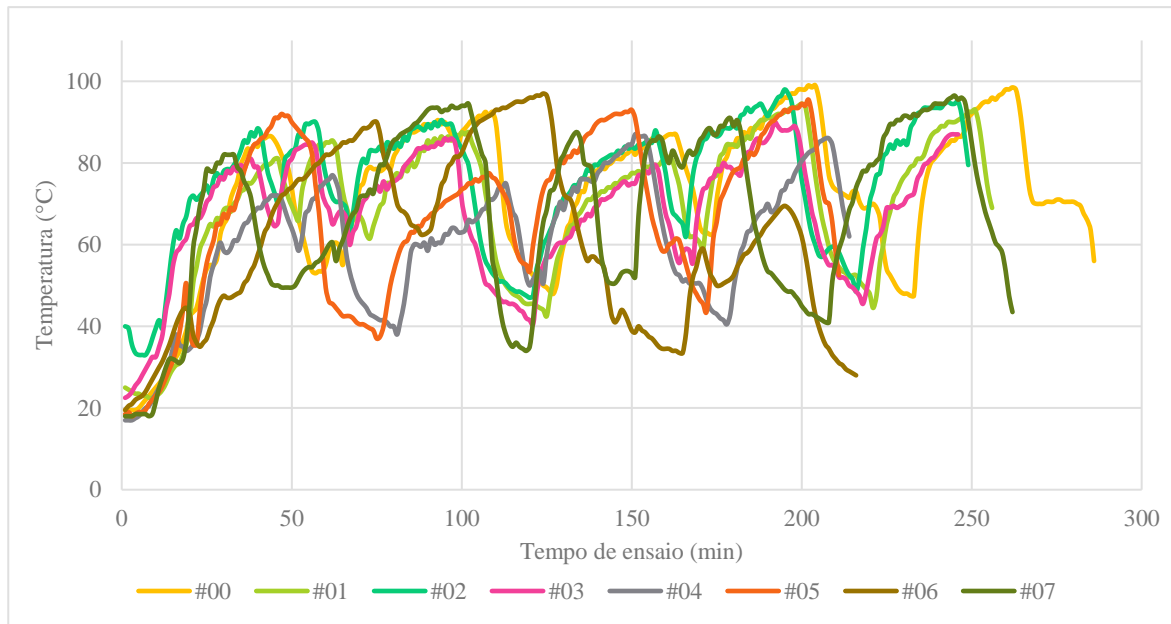


Figura B. 14. Representação gráfica do perfil de temperaturas obtido nos ensaios do Revestimento D.

Na Figura B.10 apresentam-se os resultados relativos ao perfil de temperaturas obtido durante os ensaios da Lavação E.

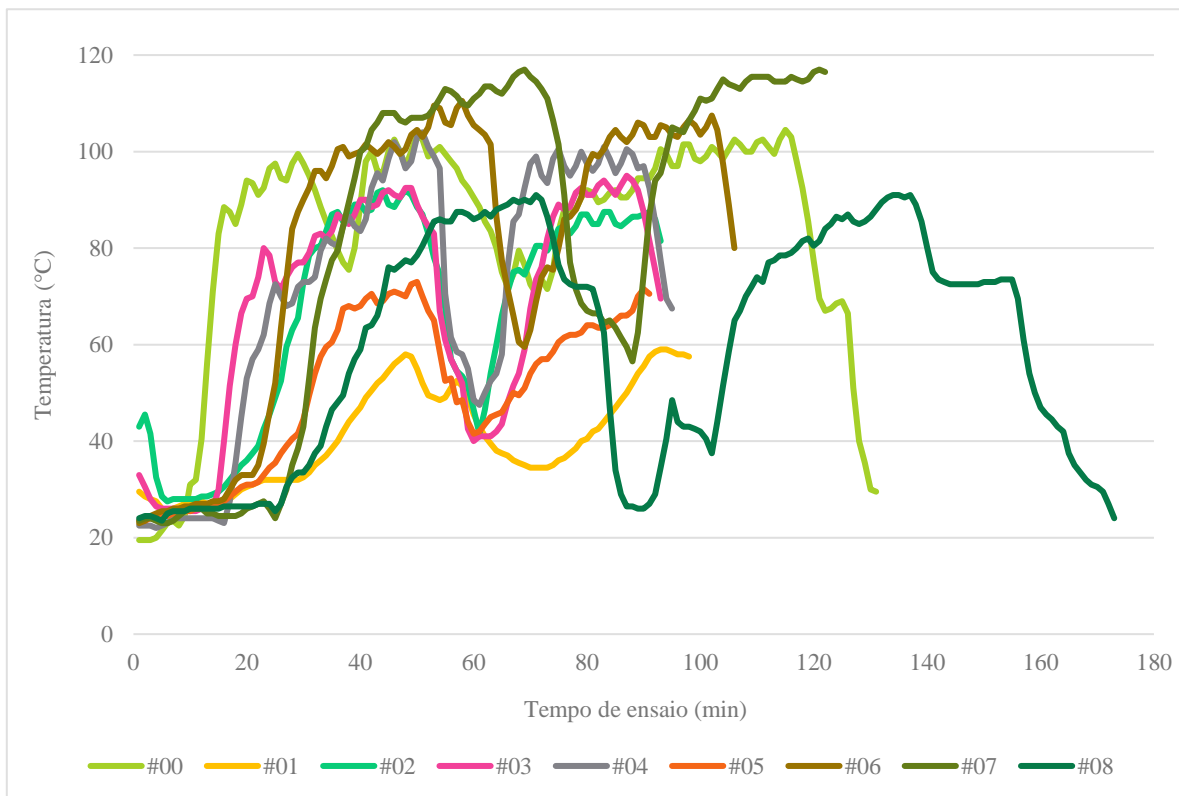


Figura B. 15. Representação gráfica do perfil de temperaturas obtido nos ensaios da Lavação E.

Anexo C – Tabela estatística para análise sensorial

Neste anexo apresenta-se a tabela C.1, que serviu como base à análise dos dados recolhidos na análise sensorial.

Nombre de réponses	Nombre minimal de réponses correctes pour une différenciation au niveau de signification de :			Nombre de réponses	Nombre minimal de réponses correctes pour une différenciation au niveau de signification de :			Nombre de réponses	Nombre minimal de réponses correctes pour une différenciation au niveau de signification de :		
	$\alpha \leq 0,5$	$\alpha \leq 0,01$	$\alpha \leq 0,001$		$\alpha \leq 0,5$	$\alpha \leq 0,01$	$\alpha \leq 0,001$		$\alpha \leq 0,5$	$\alpha \leq 0,01$	$\alpha \leq 0,001$
5	4	5	—	37	18	20	22	69	31	33	36
6	5	6	—	38	19	21	23	70	31	34	37
7	5	6	7	39	19	21	23	71	31	34	37
8	6	7	8	40	19	21	24	72	32	34	38
9	6	7	8	41	20	22	24	73	32	35	38
10	7	8	9	42	20	22	25	74	32	35	39
11	7	8	10	43	20	23	25	75	33	36	39
12	8	9	10	44	21	23	26	76	33	36	39
13	8	9	11	45	21	24	26	77	34	36	40
14	9	10	11	46	22	24	27	78	34	37	40
15	9	10	12	47	22	24	27	79	34	37	41
16	9	11	12	48	22	25	27	80	35	38	41
17	10	11	13	49	23	25	28	81	35	38	41
18	10	12	13	50	23	26	28	82	35	38	42
19	11	12	14	51	24	26	29	83	36	39	42
20	11	13	14	52	24	26	29	84	36	39	43
21	12	13	15	53	24	27	30	85	37	40	43
22	12	14	15	54	25	27	30	86	37	40	44
23	12	14	16	55	25	28	30	87	37	40	44
24	13	15	16	56	26	28	31	88	38	41	44
25	13	15	17	57	26	28	31	89	38	41	45
26	14	15	17	58	26	29	32	90	38	42	45
27	14	16	18	59	27	29	32	91	39	42	46
28	15	16	18	60	27	30	33	92	39	42	46
29	15	17	19	61	27	30	33	93	40	43	46
30	15	17	19	62	28	30	33	94	40	43	47
31	16	18	20	63	28	31	34	95	40	44	47
32	16	18	20	64	29	31	34	96	41	44	48
33	17	18	21	65	29	32	35	97	41	44	48
34	17	19	21	66	29	32	35	98	41	45	48
35	17	19	22	67	30	33	36	99	42	45	49
36	18	20	22	68	30	33	36	100	42	49	49

Figura C. 1. Número mínimo de respostas corretas para estabelecer uma diferença significativa a diferentes níveis de significância, para o teste triangular.