



## **Tratamentos de superfície em rolhas de cortiça**

**SANDRA LUZIA DA COSTA VIEIRA**

Julho de 2011

## **Agradecimentos**

Para a realização deste trabalho contribuíram várias pessoas e entidades às quais quero aqui deixar o meu agradecimento. Começo por agradecer ao Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) e à empresa Amorim & Irmãos, SA pela oportunidade concedida na realização desta tese de mestrado.

Agradeço também ao meu orientador da Amorim & Irmãos, SA, Eng.º Paulo Gil, que me acompanhou desde o primeiro dia na execução deste trabalho. Por toda a sua dedicação, disponibilidade, bom ambiente de trabalho e todos os ensinamentos transmitidos.

À minha orientadora do ISEP, Doutora Anabela Guedes, pelo seu interesse e disponibilidade, assim como disponibilização de documentação.

Ao director de qualidade da unidade industrial Amorim Distribuição, Doutor João Vasco, pela cedência de instalações, controlo dos ensaios realizados, ajuda na compreensão dos dados e bom ambiente criado.

Ao Sr. José Carlos, D<sup>a</sup>. Josefina, D<sup>a</sup>. Emília e Teresa, colaboradores do laboratório de controlo de qualidade da unidade industrial Amorim Distribuição, pelo apoio e ajuda durante a realização dos ensaios, assim como por toda a sua simpatia, compreensão e motivação extra ao longo dos dias.

A todos que inicialmente me ajudaram a conhecer todos os processos da empresa assim como os seus detalhes.

Ao Eng<sup>o</sup>. Venâncio Fernandes que dividiu o gabinete comigo, pelo apoio e simpatia.

Aos meus colegas de curso, Susana Baptista, Ana Vilela, Iola Ferreira e Mário Santos pelo seu apoio e carinho.

À minha mãe, Cândida Costa, por todo o apoio dado e por ser sempre a minha “aliada”.

Ao Carlos Silva, por todo o apoio, conselhos e carinho dados ao longo desta tese.



## Resumo

Este trabalho foi desenvolvido na empresa Amorim & Irmãos, SA e teve dois objectivos fundamentais. O primeiro centrou-se na análise do processo de tratamento de superfície das rolhas, procurando um produto alternativo ao actualmente implementado na empresa e a sua optimização. O segundo objectivo foi a elaboração de um novo método de determinação da absorção em garrafa, que permitisse a sua determinação sem o conhecimento da massa inicial da rolha.

Para a concretização do primeiro objectivo foram estudados doze produtos químicos em comparação com o actualmente utilizado, em que o objectivo foi obter-se forças de extracção entre 15 e 20 daN. Após realização do tratamento de superfície para cada produto foram realizados vários testes laboratoriais, nomeadamente: forças de extracção, vedação em tubo, absorção em garrafa, capilaridade, análise de risco à quantidade de produto adicionado e análise de risco ao tempo de distribuição do tratamento.

Após análise global dos resultados obtidos verificou-se que o produto T13, embora apresente forças de extracção no limite inferior ao desejado possui uma boa estabilização. Os produtos T5 e T6 são bons alternativos ao produto actualmente implementado (T8), embora seja necessário ter alguns cuidados no seu manuseamento. O produto T5 como foi considerado mau no teste da absorção em garrafa não poderá ser utilizado para mercados mais distantes (EUA, Austrália e África do Sul) devido ao risco de ocorrência de migração de vinho através da rolha de cortiça. O produto T6 como apresentou um comportamento irregular na análise de risco à quantidade de produto adicionado, e na análise de risco à distribuição de produto, deve-se ter muita atenção à quantidade inserida no tambor assim como o tempo de distribuição.

Para a concretização do segundo objectivo foi determinada a absorção em garrafa pelo método actual e comparou-se com o novo método. Apesar do desvio padrão ser de aproximadamente 0,85, pode-se afirmar que o novo método de determinação da absorção em garrafa é um método eficaz que pode ser aprovado pela empresa. Desta forma, foi possível solucionar esta questão e permitir ao laboratório de controlo de qualidade determinar a absorção em garrafa de garrafas de vinho provenientes de clientes.

Palavras-chave: Cortiça; Rolhas; Tratamentos de superfície; Absorção em garrafa.



## **Abstract**

This work has been developed on Amorim & Irmãos, SA and had two key objectives. The first objective was to analyze the process of surface treatment of the corks looking for an alternative product to the currently implemented in the company and its optimization. The second objective was to elaborate a new method of determining the absorption in the bottle to allow its determination without knowing the initial mass of the stopper.

To achieve the first objective were studied 12 chemicals products compared to currently used where the objective is to obtain extraction forces between 15 and 20 daN. After completion of surface treatment for each product were performed several laboratory tests, including: extraction forces, sealing the tube, bottle absorption, capillarity, risk analysis of the amount product and risk analysis to the distribution time of treatment.

After global analysis of the test showed that the product T13, although it has forces in the extraction of the desired lower limit has a good stabilization.

Products T5 and T6 are good alternatives to products currently implemented (T8), although it is necessary to take some care in handling. The product T5 was considered bad in the test of absorption in the bottle can not be used to more distant markets (eg USA, Australia and South Africa) due to the risk of wine migration through the cork. Because the product T6 had a erratic behavior in risk analysis of the added amount of product and in risk analysis of distribution of product, you must have a lot of attention to the amount inserted in the barrel and the time of distribution.

To achieve the second objective was determined by the absorption bottle current method and compared with the new method. Although graphically the standard error is approximately 0,85 it can be stated that the new method of determining the absorption bottle is an effective method and that can be approved by the company. This way, it was possible to solve this issue and allow the quality control laboratory to determine the absorption in the bottle occurred on the client.

Keywords: Cork; Stoppers; Surface treatments; Absorption in the bottle.



## Índice

1	Introdução.....	1
1.1	A empresa Amorim & Irmãos, SA .....	1
1.2	Caracterização do sector da indústria corticeira .....	6
1.3	A Cortiça.....	11
1.3.1	Estrutura física da cortiça .....	12
1.3.2	Composição química da cortiça.....	16
1.4	Preparação da cortiça.....	21
1.5	Produção de rolhas de cortiça .....	25
1.6	Controlo de qualidade das rolhas de cortiça .....	27
1.7	Objectivos do trabalho .....	28
2	Tratamentos de superfície em rolhas de cortiça.....	29
2.1	Tipos de tratamentos de superfície .....	31
2.2	Tratamentos de superfície utilizados na empresa.....	34
2.3	Tratamentos de superfície estudados pelo I&D da empresa.....	35
3	Optimização dos tratamentos de superfície em rolhas de cortiça.....	37
3.1	Identificação e caracterização dos ensaios e amostras .....	37
3.2	Descrição do processo de tratamento de superfície .....	38
3.3	Testes laboratoriais realizados após tratamento.....	40
3.4	Análise e discussão dos resultados obtidos.....	47
4	Estudo e validação de um novo método para determinação da absorção em garrafa .....	71
4.1	Identificação e caracterização dos ensaios e amostras .....	71
4.2	Descrição do método actual .....	72
4.3	Comparação do novo método com o actual.....	72
4.4	Análise e discussão dos resultados .....	73
5	Conclusões e Propostas de trabalho futuro.....	77
	Bibliografia.....	79

Anexo A – História da empresa Amorim & Irmãos, SA.....	A1
Anexo B – Tipos de rolhas de cortiça da empresa Amorim & Irmãos.....	A5
Anexo C - Conhecimento da composição química da cortiça.....	A7
Anexo D - Produção de rolhas de cortiça.....	A11
Anexo E – Métodos de análise – Ensaio a realizar.....	A23
Anexo E.1 - Análise da classe visual e defeitos.....	A23
Anexo E.2 - Análise ao toque.....	A28
Anexo E.3 - Análise sensorial.....	A28
Anexo E.4 - Dimensões: comprimento / diâmetro / ovalidade.....	A33
Anexo E.5 - Humidade.....	A37
Anexo E.6 - Massa e peso específico.....	A39
Anexo E.7 - Capilaridade.....	A40
Anexo E.8 - Absorção em garrafa.....	A42
Anexo E.9 - Vedação a líquidos.....	A44
Anexo E.10 - Forças de extracção.....	A47
Anexo E.11 - Recuperação diametral.....	A49
Anexo E.12 - Migrações.....	A51
Anexo E.13 - Teor de tratamento.....	A53
Anexo E.14 - Teor de pó.....	A55
Anexo E.15 - Teor de peróxidos.....	A57
Anexo F - Check list de produtos químicos.....	A61
Anexo G - Relação calibre/quantidade de rolhas.....	A63
Anexo H – Identificação e caracterização dos ensaios e amostras as análises de risco.....	A67
Anexo I – Boletim de análise.....	A69
Anexo J – Resultados obtidos na determinação das forças de extracção.....	A71
Anexo K – Resultados obtidos na determinação da absorção em garrafa.....	A79
Anexo L – Resultados obtidos no ensaio de análise de risco à quantidade de produto adicionada.....	A83
Anexo M – Resultados obtidos no ensaio de análise de risco à distribuição.....	A91
Anexo N – Novo método para determinação da absorção em garrafa das rolhas.....	A99
Anexo O – Resultados obtidos na determinação da absorção em garrafa pelo método actual e pelo novo método.....	A101

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Tipos de rolhas da empresa Amorim & Irmãos, SA (Amorim&Irmãos, 2006).....	4
Figura 1.2 – Valorização da cortiça.....	5
Figura 1.3 – Distribuição geográfica do sobreiro (Wicanders, 2005). ....	6
Figura 1.4 – Área de distribuição mundial do sobreiro em 2006 (Pereira et al, 2009)....	7
Figura 1.5 – Evolução das exportações Portuguesas de cortiça entre 2000 e 2007(Apcor, 2009). ....	8
Figura 1.6 – Estrutura das vendas de cortiça por produto em 2007 (Apcor, 2009).....	8
Figura 1.7 – Evolução das importações Portuguesas de cortiça entre 2000 e 2007 (Apcor, 2009). ....	9
Figura 1.8 – Sobreiro (Quercus Suber L.) e cortiça (Pagaimo, 2007).....	11
Figura 1.9 – Camadas da cortiça (Gil, 2009).....	12
Figura 1.10 – Tipos de cortiça (Wicanders, 2005).....	12
Figura 1.11 – Células da cortiça(Silva et al, 2006). ....	13
Figura 1.12 – Curva de compressão da cortiça (Riboulet & Alegoët, 1994). ....	15
Figura 1.13 – Efeito de elasticidade da cortiça(Riboulet & Alegoët, 1994). ....	16
Figura 1.14 – Camadas da parede celular da cortiça (Gil, 2009).....	17
Figura 1.15 – Constituição da ligação éster (Instituto Superior de Agronomia, 2010)..	18
Figura 1.16 – Estrutura química do álcool cumarílico (Wikipédia, 2010). ....	19
Figura 1.17 – Estrutura da celulose (Wikipédia, 2010). ....	19
Figura 1.18 - Estrutura química do tanino: A - hidrolisável; B - condensados (Monteiro et al, 2005).....	20
Figura 1.19 – Colheita da cortiça – fase de abertura (MailOnline News, 2010).....	22
Figura 1.20 – Estabilização da cortiça às condições atmosféricas (Nature in action, 2007).....	23
Figura 1.21 – Processo produtivo de rolhas de cortiça.....	25
Figura 2.1 – Destilação fracionada do petróleo (Guia metal, 2011).....	29
Figura 2.2 – Estrutura química do silicone (Silaex Química, 2010). ....	30
Figura 2.3 – Reacção de obtenção do óleo de silicone. ....	31
Figura 2.4 - Rolhas de cortiça natural (Amorim&Irmãos, 2007).....	32
Figura 2.5 - Rolhas técnicas - Twin Top® (Amorim&Irmãos, 2007).....	32
Figura 3.1 - Máquinas de tratamento 1 e 2. ....	38
Figura 3.2 – Arrolhadora Bertolaso®.....	41
Figura 3.3 – Extralab® da Egitron para medição das forças de extracção. ....	42

Figura 3.4 - Ensaio de vedação: A – Com progressão de vinho; B – Sem progressão de vinho. ....	43
Figura 3.5 – Forças de extracção obtidas para os produtos químicos de tratamento de superfície estudados. ....	48
Figura 3.6 – Capilaridade obtida para os diferentes tratamentos de superfície efectuados. ....	49
Figura 3.7 - Resultado após absorção em estufa com o produto T11. ....	52
Figura 3.8 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T1 adicionado. ....	53
Figura 3.9 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T2 adicionado. ....	53
Figura 3.10 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T3 adicionado. ....	54
Figura 3.11 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T4 adicionado. ....	54
Figura 3.12 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T5 adicionado. ....	55
Figura 3.13 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T6 adicionado. ....	55
Figura 3.14 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T7 adicionado. ....	56
Figura 3.15 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T8 adicionado. ....	56
Figura 3.16 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T9 adicionado. ....	57
Figura 3.17- Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T10 adicionado. ....	57
Figura 3.18 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T11 adicionado. ....	58
Figura 3.19 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T12 adicionado. ....	58
Figura 3.20 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T13 adicionado. ....	59
Figura 3.21- Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T1. ....	60

Figura 3.22 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T2.....	60
Figura 3.23 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T3.....	61
Figura 3.24 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T4.....	61
Figura 3.25 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T5.....	62
Figura 3.26 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T6.....	62
Figura 3.27 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T7.....	63
Figura 3.28 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T8.....	63
Figura 3.29 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T9.....	64
Figura 3.30 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T10.....	64
Figura 3.31 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T11.....	65
Figura 3.32 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T12.....	65
Figura 3.33 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T13.....	66
Figura 3.34 - Árvore de decisão.....	67
Figura 4.1 – Absorção obtida pelo método actual vs. Absorção obtida pelo novo método.....	74

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Resumo dos tratamentos de superfície utilizados para rolhas naturais. .	34
Tabela 2.2 – Resumo dos tratamentos de superfície para rolhas técnicas.....	35
Tabela 2.3 – Resumo dos tratamentos de superfície estudados no I&D. ....	36
Tabela 3.1 - Identificação e caracterização dos ensaios e amostras.....	38
Tabela 3.2 – Resultados obtidos na vedação em tubo com o produto utilizado. ....	50
Tabela 3.3 – Resultados de absorção em garrafa.....	51
Tabela 4.1 - Condições de realização do estudo do método da determinação da absorção conhecendo-se ou não a massa da rolha. ....	71

## Abreviaturas e Símbolos

AD – Amorim Distribuição

AI – Amorim & Irmãos, SA

AWRI – Australian Wine Research Institute

CdR – Certificação Cadeia de Responsabilidade

CEMUP - Centro de Materiais da Universidade do Porto

CIPR – Código Internacional de Práticas Rolheiras

CMPFR – Conferência Ministerial sobre a Protecção das Florestas da Europa

Convex II – Processo de cozedura

DL – Decreto de Lei

DS – Manuel Pereira de Sousa

FDA – Food and Drug Administration

FSC – Forest Stewardship Council

HACCP – Hazard Analysis Critical Control Point

I&D – Investigação e Desenvolvimento

IDI – Investigação, Desenvolvimento e Inovação

INE – Instituto Nacional de Estatística

INOS – Processo de lavagem

ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto

ML – milheiro = 1.000 rolhas

OF – Ordem de Fabrico

PIB – Produto Interno Bruto

PTK - PortoCork

Rosa<sup>®</sup> - Rase of Optimal Steam Application

T – Tratamento

TCA – 2, 4, 6 - Tricloroanisol

Ti - Produto químico de tratamento

TT – Twin-Top<sup>®</sup>

UI – Unidade industrial

VL - Vasconcelos & Linckle



## **1 Introdução**

Este trabalho realizou-se na empresa Amorim & Irmãos, SA situada em Santa Maria de Lamas.

Neste capítulo é feita a contextualização da Amorim & Irmãos, SA como empresa do sector da industria corticeira e a caracterização do sector corticeiro.

Como as características da matéria-prima são de extrema importância, também será feita uma descrição da sua estrutura física e da sua composição química.

Quer a preparação da cortiça, quer a produção das rolhas de cortiça são processos fundamentais e determinantes do tratamento de superfície a realizar, pelo que será também descrito sintetizadamente ambos os processos.

Este trabalho incidirá não só na produção propriamente dita das rolhas de cortiça, mas também no seu controlo de qualidade, pelo que será de extrema importância possuir um sólido conhecimento de todos os testes realizados.

### **1.1 A empresa Amorim & Irmãos, SA**

A empresa Amorim & Irmãos, SA surgiu em 1870 e desde então tem tido uma evolução com muitos marcos cronológicos, onde se pode verificar que esteve sempre em constante evolução e verticalização (anexo A).

Actualmente, possui um departamento de investigação e desenvolvimento que tem como objectivo a validação científica dos processos de produção. Este departamento já encontrou uma solução para a redução do principal problema proveniente das rolhas de cortiça, a existência de 2,4,6 - tricloroanisol (TCA), designado por Rase of Optimal Steam Application (*ROSA*<sup>®</sup>), sendo que se trata não de uma solução permanente mas de uma redução do seu teor.

Este processo já dura há cerca de 10 anos e teve como princípios:

- Desenvolvimento dos departamentos de investigação e desenvolvimento (I&D) e focalização no problema do TCA;

- Integração vertical que já vem sendo feita à mais anos numa tentativa de controlo directo de todas as fases do processo, assim como diminuição do risco de problemas e controlo de qualidade dos produtos;
- Desenvolvimento de novas tecnologias e melhoramento dos processos já existentes tais como o processo de cozedura Convex II<sup>®</sup>, o processo de lavagem INOS<sup>®</sup> e o Rosa<sup>®</sup>;
- Novos laboratórios de controlo de qualidade e centralização da análise ao TCA no I&D.

Tal como foram referidas, todas estas etapas solucionaram o problema do TCA, no entanto o objectivo da empresa não é obter teores baixos de TCA, como o que tem actualmente, mas sim obter níveis de TCA não detectáveis. Para tal, as etapas e investigações continuam com vista a atingir um patamar de excelência.

A Amorim & Irmãos, SA continua a apostar fortemente na diferenciação não só pela qualidade mas também pela fiabilidade, sendo certificada com o sistema Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP); com a norma ISO 9001:2000, com a norma ISO 14001:2004 e ISO 22000:2005. Rege-se pelo código internacional das práticas rolheiras (CIPR), pela legislação europeia e pela Food and Drug Administration (FDA), desta forma o controlo de qualidade existente na empresa é superior ao exigido pelo Código de Boas Práticas de Fabricação. Para tal é necessário para além de todo o *know-how* existente há décadas na empresa na realização de testes mecânicos, físicos, sensoriais e químicos (Grupo Amorim, 2007).

Os objectivos da empresa de à 9 anos atrás foram concretizados, tendo-se instaurado novos objectivos de aperfeiçoamento, nomeadamente:

- Reestruturação das operações. A Amorim & Irmãos, SA pretende consolidar a produção em grandes fábricas especializadas num determinado produto. Actualmente os processos usados diferem um pouco entre unidade industrial (UI). Pretende-se que todos os produtos provenham de uma única instalação utilizando um único processo o que dará maior homogeneidade de produtos para o cliente. Desta forma prevê-se aumentar a eficiência e reduzir os custos de operação;
- Controlo do processo do ponto de vista sensorial;

- Continuação do desenvolvimento de novos laboratórios, não só de controlo de qualidade, mas também de I&D e Investigação, Desenvolvimento e Inovação (IDI) na busca de novos equipamentos e melhorias no processo;
- Pesquisa do desempenho técnico da rolha de cortiça e a sua influência no desenvolvimento do vinho;
- Desenvolvimento de novos produtos com alto desempenho de acordo com as necessidades actuais do mercado (Amorim & Irmãos, 2006).

A Amorim & Irmãos, SA identifica o IDI como um dos principais agentes do negócio, uma vez que é através do IDI que é possível entender melhor as propriedades da cortiça, a sua interacção com o vinho, o sistema produtivo. Desta forma, tenta melhorar os processos e produtos existentes e desenvolver novos processos e produtos, sempre em busca de uma melhor performance.

A abordagem científica e rigorosa da Amorim & Irmãos, SA fornece aos clientes um elevado grau de qualidade e confiança no produto que compra (Amorim & Irmãos, 2006).

O controlo de qualidade não passa apenas por analisar o TCA. A Amorim & Irmãos, SA faz testes em que mede as propriedades físicas da cortiça, nomeadamente, dimensão, humidade, oxidantes residuais, tratamento de superfície, capacidade de vedação, forças de inserção e extracção e capacidade de armazenamento a longo prazo (Amorim & Irmãos, 2006).

Os testes são realizados em todas as fases essenciais da produção de rolhas de cortiça, ou seja, é realizada à matéria-prima, após cozedura e nas rolhas finais.

Quando um lote é rejeitado pela presença de TCA a empresa utiliza esse lote para outros produtos de cortiça nomeadamente para pisos e isolamentos.

Do ponto de vista de controlo do TCA foi necessário implementar medidas de prevenção desde a matéria-prima, nomeadamente:

- A matéria-prima é levada directamente para a fábrica em bruto depois da colheita;
- O armazenamento da matéria-prima é feito longe do contacto com a terra, que é uma fonte potencial de contaminação;

- A secção da casca da base da árvore não é utilizada para a produção de rolhas de cortiça, uma vez que esta zona é mais propensa a contaminação;
- Toda a cortiça antes de ser utilizada passa num sistema de ebulição, o sistema CONVEX<sup>®</sup> que limpa a cortiça evitando contaminações. No caso dos discos são submetidos ao sistema INOS<sup>®</sup>, que é um processo de lavagem hidrodinâmico;
- Implementou em grande escala a análise por cromatografia gasosa;
- O departamento de I&D continua a investigar formas de otimizar os processos.

Com o método tradicional de ebulição o risco de contaminação do TCA pelas águas de lavagem era elevado. Como a humidade da cortiça após ebulição era elevada, estavam criadas as condições favoráveis para a formação de TCA.

A Amorim & Irmãos, SA possui um portfólio de rolhas de acordo com cada segmento de mercado do vinho. Para além disso cada tipo de rolha possui diferentes calibres e é produzida de acordo com as exigências do cliente e de acordo com o processo de engarrafamento.

A empresa especializou-se não só em rolhas de cortiça para vinhos tranquilos, mas também em rolhas para bebidas gaseificadas ( por exemplo champanhe); licores (que têm um uso contínuo) e gamas mais luxuosas, como se pode verificar na figura 1.1. Desta forma, consegue satisfazer todo o segmento de mercado existente para as rolhas de cortiça (anexo B).



Figura 1.1 – Tipos de rolhas da empresa Amorim & Irmãos, SA (Amorim&Irmãos, 2006).

Na transformação da cortiça “Nada se perde, tudo é valorizado”, como se pode verificar na figura 1.2 (Bessa, 2010).

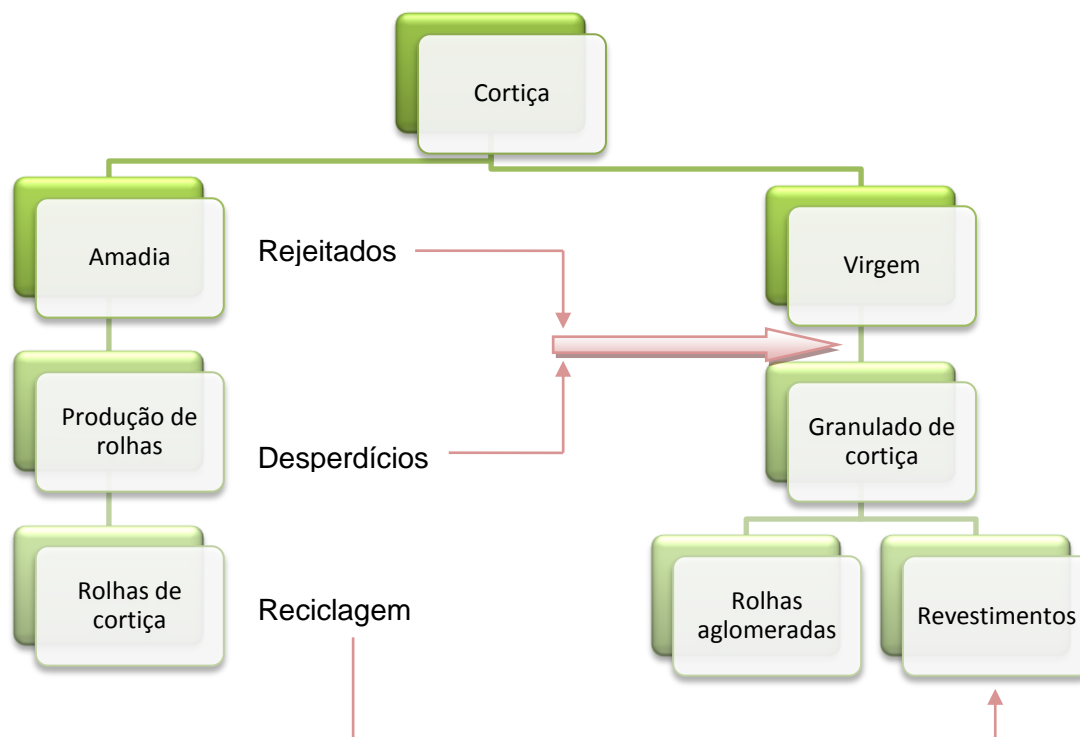


Figura 1.2 – Valorização da cortiça.

Da análise da figura 1.2 pode-se reter algumas curiosidades:

- A cortiça de qualidade superior (amadia), que corresponde a cerca 20/25% da cortiça recolhida, é utilizada para produção de rolhas de cortiça;
- A cortiça não utilizada para a produção de rolhas, que corresponde a cerca de 70/75% segue para a produção de granulados de cortiça. Estes granulados podem ser utilizados na produção de rolhas aglomeradas ou na produção de revestimentos (Isolamentos, 2009; Bessa, 2010).

Assim, foram reciclados em 2009 cerca de 662 toneladas de cortiça e mais de 20.000 milhões de rolhas de cortiça. Esta valorização da cortiça evita a deposição em aterros e prolonga a fixação do carbono.

Para além da reciclagem, deve-se ter em conta que a extração da cortiça ocorre sem que haja necessidade de abater a árvore.

Existe um suporte ao ecossistema com a existência de montados de sobre que preserva a biodiversidade, que retém o carbono e combate a desertificação.

Quanto aos processos de transformação a empresa Amorim & Irmãos, SA tem-se debruçado na redução de consumos e consequentemente na redução de emissões de dióxido de carbono, tendo alcançado em 3 anos uma redução de 22,4 %. Para além disso, a empresa satisfaz as suas necessidades energéticas maioritariamente recorrendo a biomassa (60%). Dado que a biomassa é neutra em emissões de dióxido de carbono, a empresa tem vindo a aumentar o seu uso, nomeadamente na Amorim Isolamentos em que o uso da biomassa satisfaz cerca de 90% das necessidades energéticas dessa empresa (Bessa, 2010).

## 1.2 Caracterização do sector da indústria corticeira

A distribuição geográfica do sobreiro coincide com a da vinha, isto é, “As the Earth is to the Vine, the cork is to the wine” – “A terra está para a vinha como a cortiça está para o vinho” (Amorim & Irmãos, 2007).

Na figura 1.3 encontra-se a distribuição geográfica do sobreiro e, tal como se pode verificar na figura 1.4, cerca de 32% da distribuição mundial do sobreiro encontra-se em Portugal (Amaro et al, Dezembro 2005; Pereira et al, 2009).



Figura 1.3 – Distribuição geográfica do sobreiro (Wicanders, 2005).

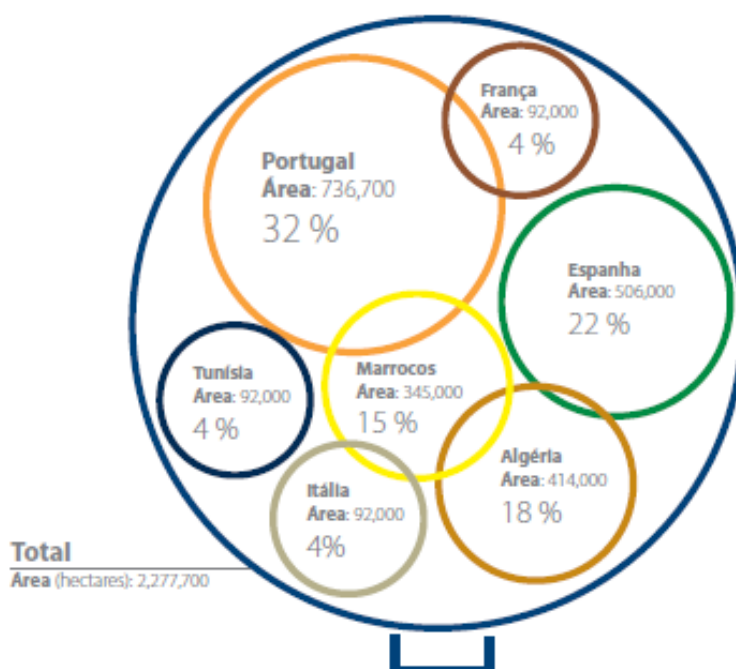


Figura 1.4 – Área de distribuição mundial do sobreiro em 2006 (Pereira et al, 2009).

De acordo com o Instituto Nacional de Estatística (INE), a indústria da cortiça distribuiu-se por 12 distritos em Portugal, no entanto 75% dessa indústria encontra-se no distrito de Aveiro, conselho de Santa Maria da Feira e 13% no distrito de Setúbal, restando apenas 12% de indústria pelos restantes 10 distritos. (Anuário Apcor, 2009)

De acordo com o Boletim Mensal de Actividade Económica em Janeiro de 2007, existiam aproximadamente 800 empresas a operar no sector da cortiça em Portugal, produzindo 40 milhões de rolhas por dia e empregando cerca de 12 mil trabalhadores (Apcor, 2009).

Também de acordo com o INE (figura 1.5) cerca de 90% da cortiça transformada em Portugal é exportada. O valor adquirido pela exportação tem um peso significativo na economia de Portugal representando cerca de 0,7% do Produto Interno Bruto (PIB) (Apcor, 2009).

Os principais clientes dos produtos de cortiça são clientes da indústria vinícola ( $\approx 69\%$  dos produtos de cortiça) e da construção civil ( $\approx 13\%$ ), como se pode confirmar na figura 1.6 (APCOR, 2009).

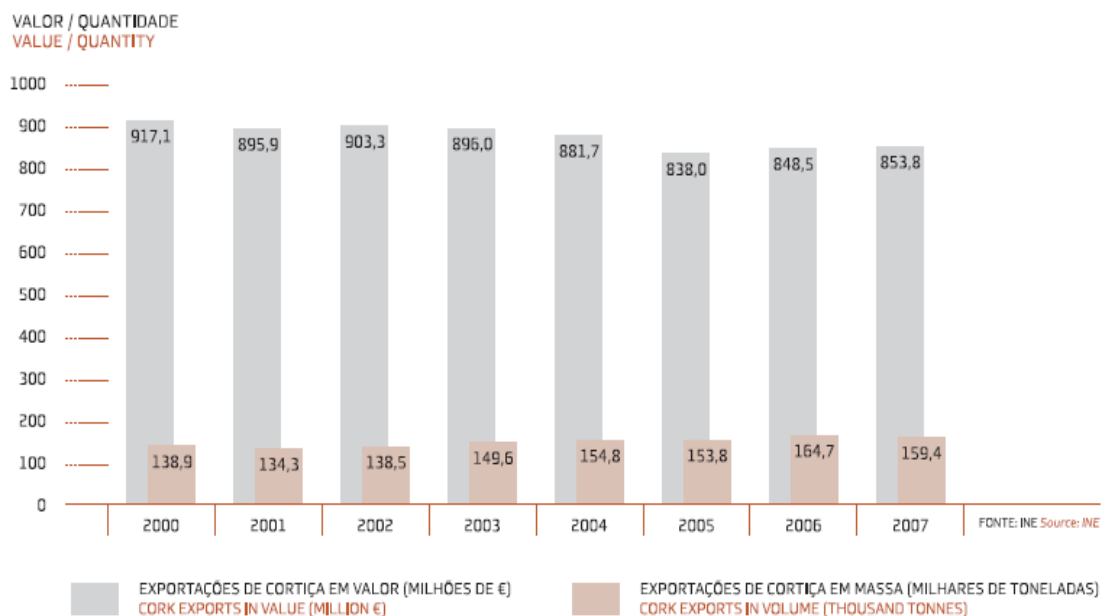


Figura 1.5 – Evolução das exportações Portuguesas de cortiça entre 2000 e 2007(Apcor, 2009).

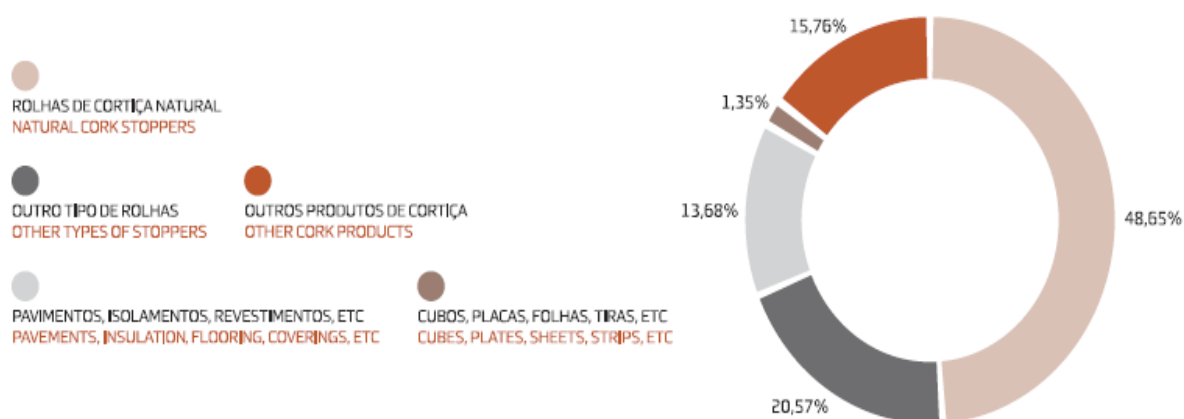
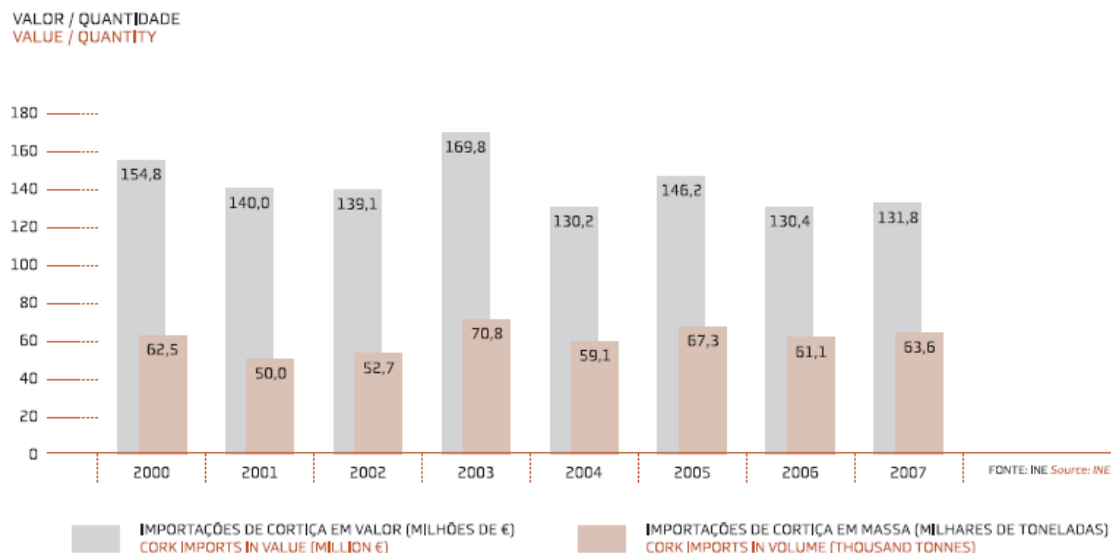


Figura 1.6 – Estrutura das vendas de cortiça por produto em 2007 (Apcor, 2009).

Para além de Portugal ser o maior exportador de produtos derivados da cortiça é também o maior importador de cortiça como matéria-prima (figura 1.7). Assim, Portugal utiliza a sua própria cortiça e a cortiça que importa para transformar e posteriormente exportar (Apcor, 2009).



**Figura 1.7 – Evolução das importações Portuguesas de cortiça entre 2000 e 2007 (Apcor, 2009).**

A legislação nacional mais importante em defesa da produção florestal da cortiça está em vigor desde 1927, tendo sido actualizada em 1988 – Decreto de Lei (DL) 172/88 de 16 de Maio.

Em 1936 foi criada a Junta Nacional da Cortiça e posteriormente em 1957 foi criada uma Comissão Técnica 16/Cortiça, sendo que no ano seguinte foi criada a ISO/TC-87 no âmbito da normalização internacional.

A construção de montados de sobreiro é de extrema importância para o meio ambiente dado que o sobreiro:

- Conserva os solos retirando nutrientes de níveis mais profundos e devolvendo-os, através da folhas, ao solo superior tornando-o mais produtivo;
- Regula o ciclo da água através do aumento da matéria orgânica dos solos, que contribuem para uma melhor retenção da água. Facilitam a infiltração da água no solo (cerca de 26,7% da precipitação total) e ainda diminuem as perdas por escoamento superficial o que diminui a erosão do solo;
- Fixa o dióxido de carbono através da produção de oxigénio por fotossíntese e pela sua capacidade em fixar o dióxido de carbono (4,8 milhões de toneladas por ano em Portugal, mundialmente mais de 14 milhões de toneladas por ano), diminuindo o aquecimento global;

- Conserva a biodiversidade nos montados, dado que nestes existe uma grande diversidade de habitats quer para a flora (alfazema, orégãos, rosmaninho, hortelã-pimenta, entre muitos outros), quer para a fauna [24 espécies de répteis e anfíbios, 160 espécies de aves (nomeadamente, cegonhas-negras, águias imperiais, falcões peregrinos, rouxinóis e pica-paus) e 37 espécies de mamíferos (nomeadamente lebres, doninhas, lobos, javalis, veados, lince ibérico (em extinção)] (Apcor, 2009). Desta forma poder-se-á afirmar que o montado não é apenas florestal ou agrícola ou até pecuária, mas sim uma interacção entre a floresta, a agricultura e a pecuária.

Em cada hectare são plantadas entre 80 a 120 sobreiros sendo que a restante área pode ser utilizada para pastagens (até 40% da área total) e para produção de cereais (até 5%). Isto é, paralelamente à produção de cortiça e de cereais, nos montados pode ainda existir a caça (perdizes e javalis), a pesca nos rios (Alentejo) e a pecuária (porcos, cabras e ovelhas).

É de extrema importância que nos montados ocorra a plantação de novos sobreiros, mas também que os já existentes sejam preservados. Actualmente os montados são compostos por 16% de árvores completamente adultas, 72% de árvores em crescimento e 11% de árvores estão em decrépito (APCOR, 2009).

Economicamente os montados de sobreiro possuem um enorme impacto social e económico, uma vez que devido ao elevado valor da cortiça os montados tornam-se sustentáveis do ponto de vista económico.

A conferência ministerial sobre a protecção das florestas na Europa (CMPFR) define o manejo florestal sustentável como “A administração e o uso das florestas e áreas florestais de uma forma e um ritmo que matenha a sua biodiversidade, produtividade, capacidade de regeneração, vitalidade e potencial para desempenhar, agora e no futuro, as ecológicas, económicas e sociais funções, a nível local, nacional e global, e que não cause danos aos outros ecossistemas”.

Com a crescente consciencialização ambiental os produtores de cortiça utilizam o *Código de Boas Práticas* Silviculturais e são membros de associações florestais. As indústrias da cortiça procuram produtores de cortiça que possuam a matéria-prima certificada. Com isto, surgiram padrões para a certificação da cortiça sendo o mais usual o *Subercode*. O *Subercode* foi fundado em 2006 por CELiège e é baseado no *Código Internacional de Práticas de Colheita* que promove o desenvolvimento sustentável da cortiça com aumento de produção de matérias-primas de melhor qualidade. Este

padrão foi implementado em 7 países: Portugal, Espanha, França, Itália, Marrocos, Argélia e Tunísia (APCOR, 2009).

Para além destas organizações a Amorim & Irmãos, SA possui a certificação de cadeia de responsabilidade (CdR) do Forest Stewardship Council (FSC). O FSC é uma organização não governamental, internacional e independente que actua para uma gestão florestal responsável e sustentável do ponto de vista económico, ambiental e social (FSCPortugal, 2006).

### 1.3 A Cortiça

A cortiça, isto é, a casca do sobreiro (*Quercus Suber L.*) é um material muito interessante e até agora impossível de obter tecnologicamente (figura 1.8). As suas propriedades físicas e químicas conferem-lhe características únicas o que permite a sua eficaz aplicação na produção de rolhas.



Figura 1.8 – Sobreiro (*Quercus Suber L.*) e cortiça (Pagaimo, 2007).

O sobreiro tem origem no mediterrâneo ocidental, tendo encontrado em Portugal as condições necessárias ao seu desenvolvimento e evolução, nomeadamente solos arenosos e giz-livre com baixo teor de azoto e fósforo, teor de potássio elevado e níveis de pH que varia de 4,8 a 7,0; precipitação entre 400 e 800 mm por ano; temperatura entre -5 e 40 °C e altitude entre 100 e 300 m.

Em Portugal, o sobreiro é a sua espécie com maior número de árvores desenvolvidas ocupando actualmente uma área de 730 mil hectares (Amorim&Irmãos, 2006; Wicanders, 2005).

### 1.3.1 Estrutura física da cortiça

Tal como se pode verificar na figura 1.9, a parte exterior do entre casco é empurrada pelas células formadas no interior dando origem à raspa. As fendas visíveis têm a sua origem na raspa devido ao crescimento (Gil, 2009; Riboulet & Alegoët, 1994).

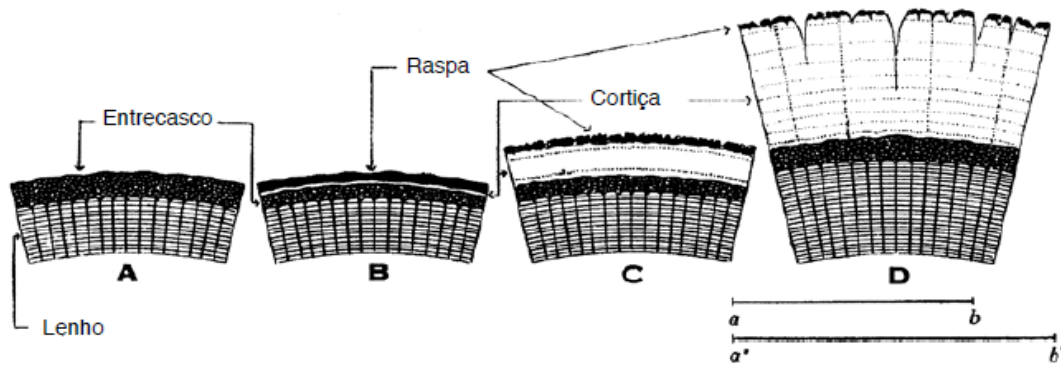


Figura 1.9 – Camadas da cortiça (Gil, 2009).

A cortiça virgem e a cortiça amadia têm estrutura física diferente, figura 1.10. Enquanto na cortiça virgem não existe raspa e existem sulcos muito profundos, na cortiça amadia existe raspa e os sulcos são reduzidos porque existe a formação de um anel quase contínuo. Esta diferença relaciona-se com o crescimento em diâmetro do tronco do sobreiro, assim, na cortiça virgem o diâmetro cresce muito e exige muito esforço das zonas exteriores do tronco e na cortiça amadia o crescimento em diâmetro do tronco é relativamente pequeno. Devido a estes factos a cortiça virgem não é utilizada na indústria, sendo utilizada a cortiça amadia (Gil, 2009; Wicanders, 2005).



Figura 1.10 – Tipos de cortiça (Wicanders, 2005).

As células que constituem a cortiça possuem um gás semelhante ao ar que devido à presença da suberina encontram-se impermeabilizadas. Este gás ocupa entre 85 e 90% de espaço da cortiça (Gil, 2009).

As membranas celulares variam de espessura consoante a altura do ano. Na Primavera apresentam uma espessura mais fina, cerca de 1  $\mu\text{m}$ , enquanto no Outono pode chegar aos 2,5 $\mu\text{m}$ .

Dado que as células da cortiça são semelhantes a pentágonos ou hexágonos, as células da cortiça encontram-se organizadas tipo «favo-de-mel». A figura 1.11 representa a parede celular das células de cortiça (esquerda) e representa um centímetro cúbico de sobreiro (direita). Estima-se que em cada centímetro cúbico de cortiça existem 15 a 40 milhões de células (Silva et al, 2006; Riboulet & Alegoët, 1994).



**Figura 1.11 – Células da cortiça(Silva et al, 2006).**

Tal como referido anteriormente, a cortiça apresenta propriedades físicas únicas que lhe permitem ter um forte impacto da indústria das rolhas.

Apesar de ser natural, reciclável e reutilizável apresenta outras propriedades que tornam a cortiça num material inigualável, tais como (Gil, 2009; Amaro et al, 2005; Riboulet & Alegoët, 1994):

- Produto biodegradável;
- A sua leveza, uma vez que apresenta uma densidade entre 0,13 e 0,25  $\text{Kg}/\text{dm}^3$ ;
- A sua impermeabilidade tanto a líquidos como a gases, tal como referido, devido à presença de suberina. Apesar desta designação a cortiça permite que os gases

passem de uma forma muito lenta sem que esta apodreça e mantendo as suas propriedades isolantes;

- A sua humidade compreendida entre 3 e 15% dependendo da humidade do ar. É ligeiramente hidrocópico sendo que depois de seco volta lentamente ao seu estado de equilíbrio de humidade;

- O seu elevado coeficiente de fricção e atrito que permite que a cortiça seja resistente ao uso;

- A sua elasticidade e resiliência que torna as membranas da cortiça flexíveis. Desta forma a cortiça é compressível e elástica podendo ser comprimida até metade da sua largura sem perder flexibilidade. O facto de ser comprimido numa direcção não aumenta em o seu tamanho outra direcção;

- A sua baixa condutividade de calor, som e vibração funcionando como isolador térmico e acústico;

- A sua condutividade térmica de  $0,045 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  e a sua difusividade térmica de  $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  permitem que a cortiça para além de ser incombustível seja um retardador de fogo;

- As suas propriedades hipoalergénicas uma vez que não absorve pó;

- A sua memória elástica que faz com que a cortiça quando comprimida tente voltar ao seu tamanho original. A sua recuperação é gradual e uniforme.

Relativamente à compressibilidade e elasticidade da cortiça, estas dependem da humidade e da temperatura. Estes factores estão relacionados com a forma das células, o seu número, a espessura da sua parede e a estrutura plurilamelar da parede celular, que permite um deslizamento de camadas alternadamente entre a suberina e a cerina e a natureza da celulose (Riboulet & Alegoët, 1994).

Como se pode verificar pela análise da figura 1.12 , a compressão da cortiça ocorre em duas fases distintas.

Na primeira fase a deformação é proporcional à força deformando a cortiça elasticamente. Esta deformação elástica diminui quando a cortiça possui 85% da sua dimensão original modificando a estrutura da parede.

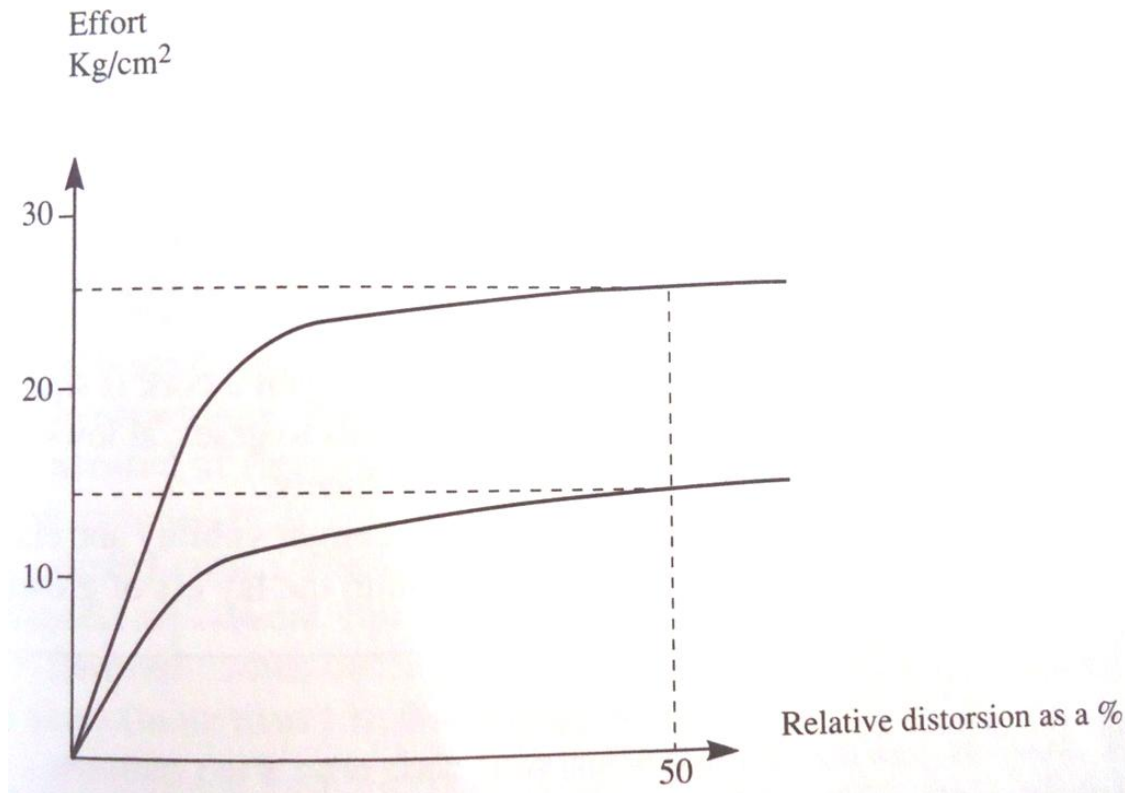


Figura 1.12 – Curva de compressão da cortiça (Riboulet & Alegoët, 1994).

Na segunda fase com o aumento da força aplicada diminui a deformação. Como a cortiça possui uma grande memória elástica as deformações não são permanentes. Esta demora cerca de 24h até voltar a 98% do seu estado inicial, como se pode verificar na figura 1.13. Esta fase já não corresponde à modificação da estrutura da parede mas sim à compressão dos gases existentes nas células (Riboulet & Alegoët, 1994).

Ao ocorrer uma compressão prolongada (como quando a rolha é comprimida no gargalo de uma garrafa) a permeabilidade das paredes aos gases diminui desaparecendo a elasticidade (Riboulet & Alegoët, 1994).

As características que tornam a cortiça num material único e irreproduzível estão relacionadas com a sua estrutura física e a sua composição química. Estes factores são afectados por condicionantes tais como a sua localização e a sua idade (Gil, 2000).

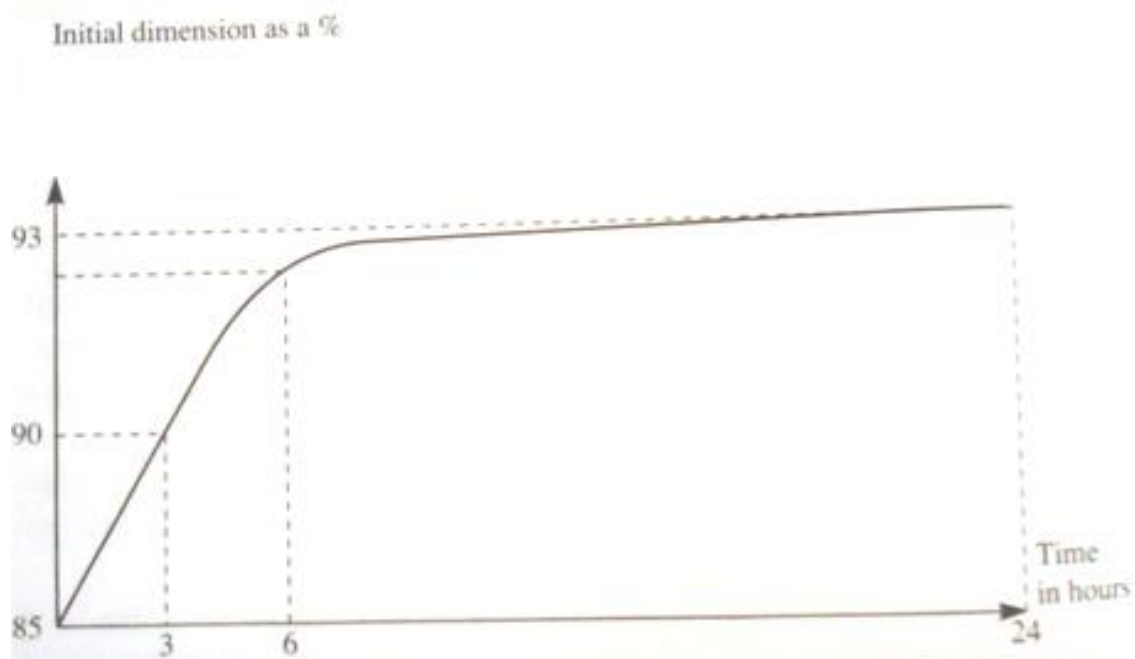


Figura 1.13 – Efeito de elasticidade da cortiça(Riboulet & Alegoët, 1994).

### 1.3.2 Composição química da cortiça

A composição química da cortiça tem vindo a ser estudada desde 1787, no entanto ainda hoje se fazem estudos à composição química da cortiça nomeadamente o estudo dos monómeros alifáticos da suberina da cortiça. Este estudo consiste em estudar as reacções de polimerização intermoleculares que ocorrem entre estes monómeros ou com a existência de outros compostos químicos (Gil, 2000).

Actualmente é conhecida a proporção relativa dos componentes mas para se chegar a esse conhecimento foi necessário um processo de muito estudo e evolução (anexo C) (Gil, 2000; Gil, 1999; Gil, 1995).

A complexidade da cortiça e dificuldade em extrair ou isolar os seus constituintes sem modificar a sua estrutura tornou mais complexa a descoberta da sua fórmula química.

Outros factores que afectam a descoberta da fórmula química da cortiça são a sua origem geográfica, o solo, o clima, as condições de crescimento e a idade da árvore (Gil, 1993).

A composição que Guillemonat propôs em 1960 não é muito diferente da que actualmente é utilizada, sendo que os dados mais actuais que se possui da composição química da cortiça são (Gil, 2000; Rosa, 1994):

- 39 – 41% de suberina;
- 23 – 25 % de lenhina;
- 20% de polissacarídeos;
- 14% de extractáveis;
- 1% de cinzas.

A cortiça é constituída por componentes estruturas de forma polimérica complexa e de componentes não estruturais. As paredes celulares possuem lenhina, celulose com suberina, polifenóis e ceras extractáveis que lhe conferem uma base estrutural. Desta forma, tal como se pode verificar na figura 1.14, a parede celular apresenta cinco camadas (Gil, 2009; Riboulet & Alegoët, 1994):

- Duas camadas exteriores de natureza celulósica que forram as cavidades celulares;
- Uma camada média lenhificada que reveste a cavidade celular conferindo-lhe rigidez e estrutura;
- Duas camadas interiores suberificadas (suberina e ceras) o que confere permeabilidade devido aos canais lenticulares, ou seja, aos poros formados.

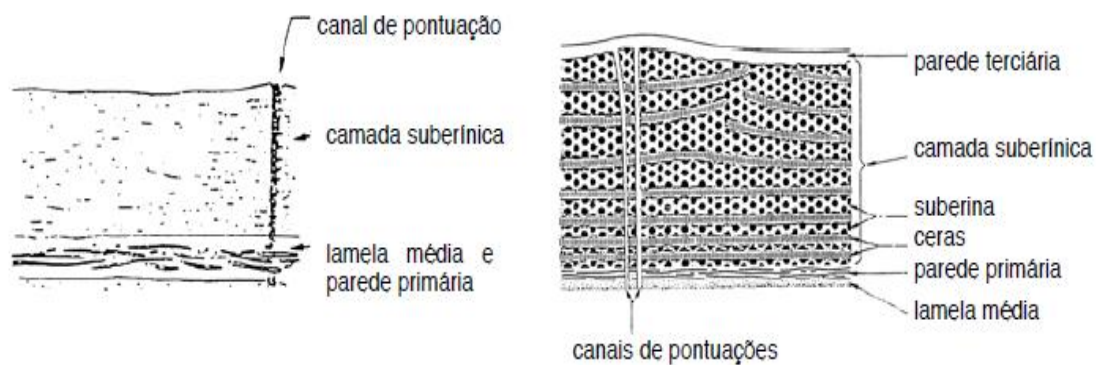


Figura 1.14 – Camadas da parede celular da cortiça (Gil, 2009).

## Suberina

A suberina é produzida pelas células do súber e é o principal constituinte das paredes celulares da cortiça. É este elemento que torna a cortiça impermeável, uma vez que é praticamente insolúvel na água, no álcool, em éteres, entre outros.

Apesar da composição apresentada por Guillemonat, a sua percentagem, na cortiça, varia porque normalmente é insolúvel nos solventes usuais e requer modificações na sua estrutura para a sua determinação.

Este composto é bastante complexo, tratando-se de um polímero muito extenso formado, muito provavelmente, por poli-condensação (ocorre pela diversidade de ácidos e álcoois, figura 1.15), daí que não seja possível a sua remoção por simples adição de solventes. Desta forma, a sua extracção é feita por despolimerização dividindo a suberina em monómeros com reacções que quebram as ligações éster. Como resultado deste processo obtém-se uma mistura complexa de ácidos (Gil, 2009; APCOR, 2004; Instituto Superior de Agronomia, 2010; Riboulet & Alegoët, 1994).

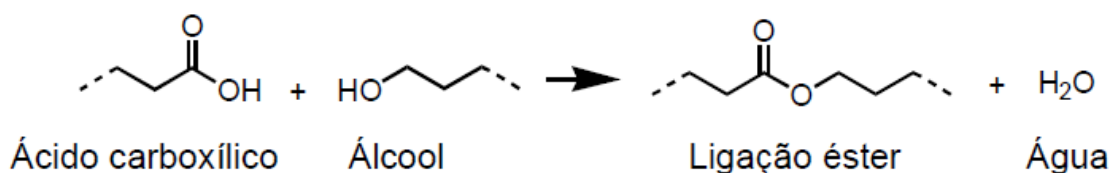


Figura 1.15 – Constituição da ligação éster (Instituto Superior de Agronomia, 2010).

## Lenhina

A lenhina é o composto que confere rigidez, suporte e alguma permeabilidade à cortiça. Esta corresponde a todo o composto que não é suberina nem celulose, sendo que a sua localização celular não se encontra bem definida. Tal como a suberina não é solúvel em solventes usuais pelo que a sua composição também poderá variar.

A sua obtenção é resultado da união entre unidades monoméricas existindo muitas conexões entre estas unidades. Desta forma, a lenhina é uma macro molécula amorfa que se encontra associada à celulose.

Existem diferentes tipos de lenhina consoante a proporção dos três álcoois que a constituem na sua polimerização: o álcool p-hidroxilinâmico, (figura 1.16), álcool coniferílico e álcool sinapílico (Gil, 2009; Wikipédia, 2010; Riboulet & Alegoët, 1994).

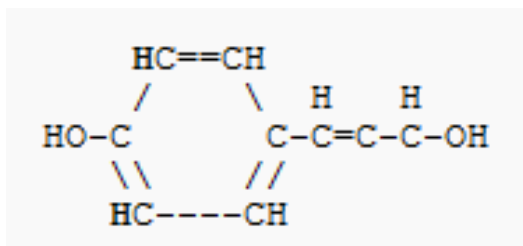


Figura 1.16 – Estrutura química do álcool p-hidroxilinâmico (Wikipédia, 2010).

### Celulose e polissacarídeos

Os polissacarídeos são responsáveis pela definição da textura da cortiça. A celulose é um homopolímero natural, estereoregular formado por unidades de anidro-β-D-glucopiranosose, apresentando ligações glucosídicas do tipo β (1→4), figura 1.17. Este monómero repete-se pelo menos 200 vezes, mas normalmente varia entre 300 e 700 (Gil, 2009; Wikipédia, 2010; Riboulet & Alegoët, 1994).

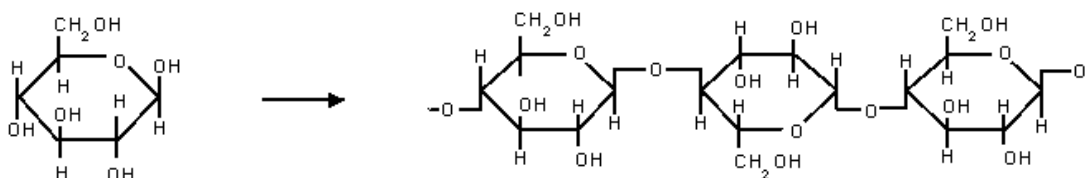


Figura 1.17 – Estrutura da celulose (Wikipédia, 2010).

### Taninos

Os taninos são compostos polifenólicos com origem vegetal. Como são compostos fenólicos são facilmente oxidáveis e muito reactivos quimicamente formando pontes de hidrogénio.

Classificam-se como hidrolisáveis quando são constituídos por misturas de fénois simples e condensados quando são formados a partir de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol (figura 1.18). Os taninos condensados possuem um papel importante na utilização das rolhas de cortiças em vinhos, uma vez que têm a capacidade de interagir com

proteínas salivares formando complexos estáveis que causam uma diminuição do palato (secura e constrição) – adstringência e que para além de serem responsáveis pela coloração da cortiça, também podem actuar a nível da coloração dos vinhos (Gil, 2009; Monteiro et al, 2005; Fernandes, 2007; Riboulet & Alegoët, 1994).

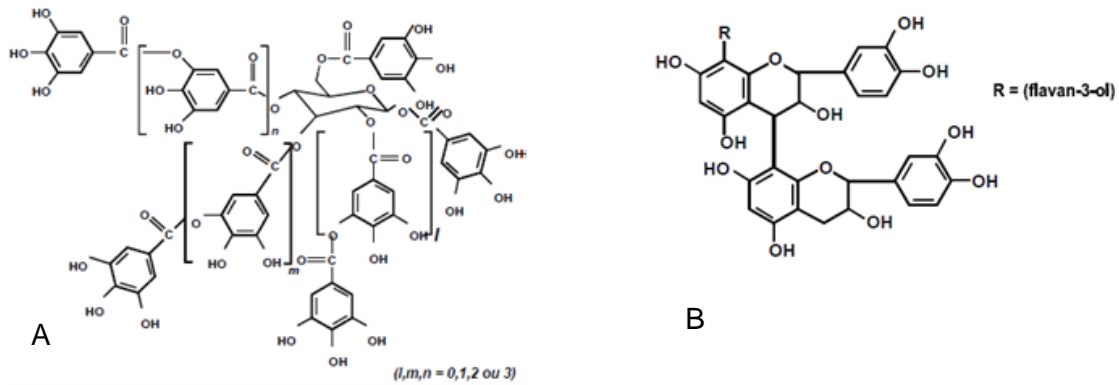


Figura 1.18 - Estrutura química do tanino: A - hidrolisável; B - condensados (Monteiro et al, 2005).

### Ceróides

Os ceróides são compostos hidrofóbicos responsáveis pela impermeabilidade da cortiça.

Apesar da composição proposta por Guillemonat a sua composição varia entre 5 e 20% dependendo do solvente utilizado. Como principais constituintes tem cerina ( $C_{30}H_{50}O_2$ ) e freidline ( $C_{30}H_{50}O$ ) (Gil, 2009; Riboulet & Alegoët, 1994).

### Outros componentes

A composição de minerais presentes na cortiça varia entre 2,1 a 2,6% enquanto a água corresponde a uma composição que varia entre 3 e 15%.

Relativamente à glicerina torna-se difícil quantificar a sua composição, uma vez que esta é impossível de extrair pela utilização directa de solventes (Gil, 2009; Riboulet & Alegoët, 1994).

## 1.4 Preparação da cortiça

A colheita da cortiça é regida por normas europeias para que não ocorram problemas de desflorestação e de desaproveitamento de matéria-prima. Daí que, actualmente se plante montados de sobro e se mantenha os montados limpos evitando o aparecimento de fungos e pragas.

Para que um sobreiro esteja capaz de fornecer a sua primeira cortiça (cortiça virgem) tem de se esperar que o sobreiro cresça até 1,3 m de altura desde o solo e tenha 70 cm de perímetro, o que corresponde normalmente a 25 anos.

Essa primeira colheita de cortiça virgem não serve para ser utilizada no fabrico de rolhas sendo, portanto utilizada em granulados ou aglomerados. A segunda colheita, designada como secundeira, também não é utilizada no fabrico de rolhas apesar de já possuir uma estrutura mais regular. Apenas na terceira colheita a cortiça começa a ser utilizada no fabrico de rolhas.

Após a terceira colheita, estas passam a ser realizadas em novénios, ou seja, a cada 9 anos pode-se fazer nova colheita no mesmo sobreiro. Em Portugal nas regiões montanhosas deve-se esperar de 12 a 15 anos para que se possa reduzir o valor de cortiça rejeitada com fissuras.

As colheitas de cortiça são realizadas entre Junho e Agosto, uma vez que este é o período do ano em que a regeneração da camada subero-filodérmica se encontra mais activa. Este período de 3 meses poderá ser maior ou menor dependendo das condições climáticas, da exposição solar e da humidade do solo.

Quando as colheitas de cortiça são bem realizadas poder-se-à efectuar o descortiçamento em média até o sobreiro ter entre 150 e 200 anos, isto é, durante toda a vida de um sobreiro são feitos cerca de 16 tiradas de cortiça (APCOR, 2004; Amaro et al, 2005).

Ao efectuar a remoção da cortiça (descortiçamento) é necessário ter muito cuidado e muita precisão de modo a que não se danifique a camada de regeneração. No caso de esta camada ser danificada fica comprometida a longevidade dos sobreiros e a própria produção de cortiça. Desta forma o processo de desmascaramento ocorre em 4 fases:

- Primeira fase – abertura: consiste em cortar na vertical a fenda mais profunda até que a ranhura da cortiça apresente um nível acima do necessário para o descasque.

Ao mesmo tempo é torcido o machado para se separar a prancha do entrecasco. Os operários mais experientes conseguem através do som produzido pelo machado sobre a prancha saber se a extracção está ou não a correr bem, figura 1.19;

- Segunda fase – separação: consiste em cortar na horizontal até que se possa remover a camada exterior – a casca;
- Terceira fase – divisão: consiste na introdução de um machado entre a casca e o tronco para ajudar a separação;
- Quarta fase – extracção e remoção: consiste na redução da prancha para que ocorra separação no pé do sobreiro.

A «mãe», ou seja, a parte da árvore que foi descortiçada, fica inicialmente com um tom rosa que com o tempo se altera para vermelho ocre, posteriormente para castanho avermelhado e no ano seguinte forma uma camada tipo crosta de cor acizentada (APCOR, 2004; Riboulet & Alegoët, 1994).



**Figura 1.19 – Colheita da cortiça – fase de abertura (MailOnline News, 2010).**

Depois de extraída a cortiça necessita de estabilizar permanecendo num armazém exterior com exposição às condições atmosféricas (sol, vento e chuva) durante 1 a 2 anos, figura 1.20, onde vai sofrendo oxidação e libertando taninos e sais minerais (Riboulet & Alegoët, 1994).



**Figura 1.20 – Estabilização da cortiça às condições atmosféricas (Nature in action, 2007).**

Antes da transformação da cortiça é necessário que esta seja enfardada e cozida durante cerca de 1 hora para aquisição de forma e dureza necessárias ao manuseamento correcto das placas de cortiça. Deve-se ter a água de cozedura sempre limpa e em estado de ebulição para evitar contaminações orgânicas.

Após lavagem, as pranchas de cortiça são qualificadas e calibradas para que, após um repouso de 24h, sejam introduzidas no processo de transformação (Amaro et al, 2005).

A transformação da cortiça para produção de rolhas compreende as seguintes fases (Amaro et al, 2005):

- Rabaneação: corte das pranchas de cortiça em tira com uma largura ligeiramente superior ao comprimento das rolhas a fabricar;
- Brocagem: perfuração nas tiras de cortiça com tubos de diâmetro com tamanho um pouco superior ao diâmetro das rolhas a fabricar;
- Pré-secagem: para estabilidade dimensional das rolhas antes da rectificação das suas dimensões;
- Rectificação: retira o excesso de comprimento e largura à rolha de forma a que esta passe a possuir as suas dimensões finais especificadas;
- Lavagem e secagem: processo de limpeza que serve para eliminar compostos polifenólicos indesejáveis;
- Escolha: divisão da rolha por classes;

- Marcação: consoante especificações do cliente;
- Tratamento: para lubrificação das rolhas com objectivo de permitir melhor desempenho de desenrolhamento.
- Expedição: envio para o cliente em sacos sob vácuo e com introdução de dióxido de enxofre. Os sacos são acondicionados em caixas de cartão.

### **Granulação**

A granulação é de extrema importância, uma vez que permite o aproveitamento industrial dos resíduos de cortiça do fabrico de rolhas e de cortiça de qualidade insuficiente para ser integrada neste processo.

A trituração permite obter a matéria-prima necessária para a aglomeração de cortiça e fabrico quer de rolhas aglomeradas, quer de outros produtos aglomerados (nomeadamente materiais isolantes) e ainda de colmatação de rolhas de qualidade inferior (Amaro et al, 2005).

### **Aglomeração**

A aglomeração pode ser dividida em duas categorias consoante o aglomerado:

- Aglomerado puro ou negro: obtido a partir de aglomerado de cortiça expandida e da exsudação das resinas naturais da cortiça por acção da temperatura que é transmitida por um fluido térmico, normalmente vapor com temperatura superior a 300°C;
- Aglomerado composto ou branco: obtido a partir de cortiça aglutinada com borracha, plástico, asfalto, cimento, gesso, caseínas, resinas naturais e sintéticas, colas e químicos aprovados pela FDA e em conformidade com a legislação em vigor.

## 1.5 Produção de rolhas de cortiça

A produção de rolhas de cortiça inicia-se com uma lavagem da cortiça para que sejam retiradas poeiras e sujidades e para matar todos os microrganismos que estejam vivos.

Na figura 1.21 encontra-se o processo produtivo de rolhas de cortiça. Após repouso, é necessário verificar se a cortiça se encontra em condições de ser incorporada no processo produtivo de rolhas de cortiça naturais.

No caso da cortiça não ser incorporada neste processo, será triturada para ser incorporada no processo produtivo de rolhas aglomeradas, técnicas e colmatadas.

Após a realização dos acabamentos mecânicos é necessário efectuar a escolha das rolhas para dar seguimento ao processo.

No anexo D encontram-se a descrição das etapas do processo produtivo de rolhas de cortiça e pormenores considerados relevantes.

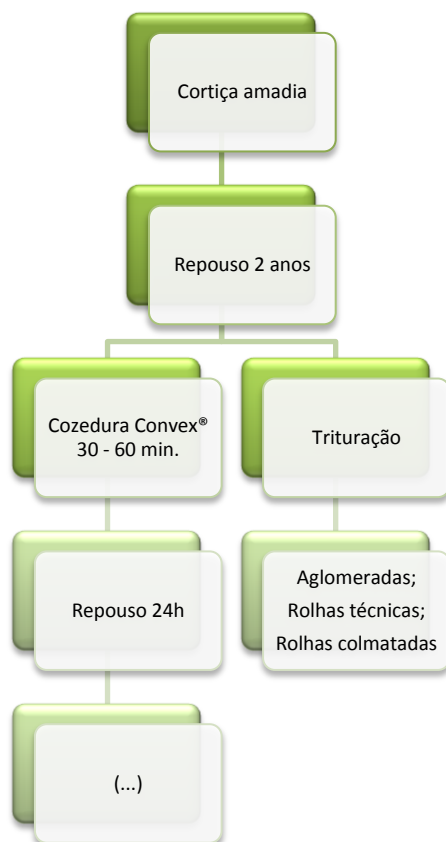
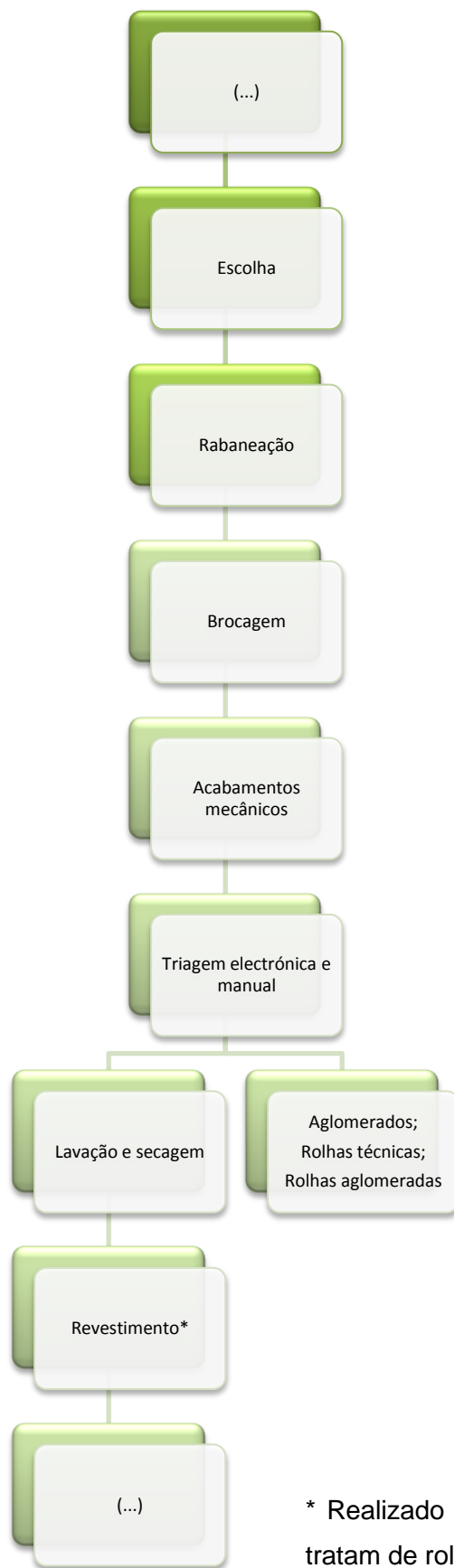


Figura 1.21 – Processo produtivo de rolhas de cortiça.



\* Realizado apenas quando se tratam de rolhas revestidas.

Figura 1.21 – Processo produtivo de rolhas de cortiça (continuação).



Figura 1.21 - Processo produtivo de rolhas de cortiça (continuação).

### 1.6 Controlo de qualidade das rolhas de cortiça

A cortiça tem um óptimo desempenho devido às suas propriedades físicas, como já foi referido anteriormente. A todas as vantagens inerentes às propriedades físicas aliam-se a sustentabilidade e respeito pelo meio ambiente, assim como a contribuição que a cortiça oferece para o desenvolvimento do vinho após engarrafamento.

Com a crescente exigência do mercado foram desenvolvidas as rolhas técnicas tipo Twin Top<sup>®</sup>, Neutrocork<sup>®</sup> e rolhas para espumantes, que vieram contribuir para especificação e segmentação do mercado.

O desempenho das rolhas de cortiça nunca foi descurado, e continua a ser estudado a melhor forma de produção de rolhas de cortiça, para que se obtenha um desempenho ainda superior ao actual. Este foi o caso do problema do TCA em que as empresas tanto trabalham para o resolver. Tal como já foi referido, actualmente na Amorim & Irmãos, SA o problema do TCA está controlado, no entanto continuam estudos para diminuir o TCA até níveis não detectáveis.

Em termos de preços as rolhas de cortiça continuam a ser muito competitivas relativamente às alternativas de vedação. Existem preços superiores para gamas de qualidade superiores mas existem também produtos, como é o caso do Neutrocork<sup>®</sup>, que permite obter uma elevada eficiência com um custo de quase metade do que os vedantes sintéticos, por exemplo.

Embora os produtores de vinho não possam controlar a vida do mesmo, isto é, quando é que o mesmo será consumido, ao utilizarem rolhas de cortiça não têm de se

preocupar com a duração que o vinho terá. Este facto deve-se ao bom desempenho das rolhas de cortiça, mesmo no caso das Twin Top<sup>®</sup>, que são projectadas para serem implementadas em vinhos para serem consumidos a curto/médio prazo. Foi realizado um estudo que comprovou que as rolhas Twin Top<sup>®</sup> ao fim de 5 anos ainda apresentam uma vedação eficaz e um bom desempenho (Amorim&Irmãos, 25 Julho 2006).

Os testes a realizar no estudo de novos produtos dividem-se em visuais (análise da classe visual e defeitos, toque, análise sensorial), físico mecânicos (dimensões (comprimentos, diâmetro, ovalidade), humidade, massa, peso específico, capilaridade, absorção em garrafa, vedação em tubo, forças de extracção, recuperação diametral) e químicos (migrações, absorções, teor de tratamento, teor de pó, teor de peróxidos):

A descrição destes testes encontram-se no anexo E.

### **1.7 Objectivos do trabalho**

Este trabalho realizou-se na empresa Amorim & Irmãos, SA situada em Santa Maria de Lamas e teve como objectivos a optimização do processo de tratamentos de superfície das rolhas de cortiça e a elaboração de um novo método de determinação da absorção em garrafa.

O tratamento de superfícies das rolhas de cortiça é um processo de extrema importância tanto para o vinicultor, como para o consumidor.

Este processo consiste em adicionar às rolhas um produto, normalmente à base de parafina e/ou silicone, para que a superfície da rolha deslize no gargalo aquando a sua inserção na garrafa e aquando a sua extracção.

A análise dos tratamentos de superfície teve por finalidade, verificar a existência de novos produtos para o tratamento de superfícies, mais vantajosos para o cliente, comparando-os com aos tratamentos de superfície já implementados.

O desenvolvimento de um novo método de absorção em garrafa, irá permitir através da elaboração de um procedimento de análise, determinar a absorção de vinho ocorrida nas rolhas de cortiça, provindas de clientes.

## 2 Tratamentos de superfície em rolhas de cortiça

No sentido de responder ao primeiro objectivo deste trabalho foi necessário fazer o levantamento de todos os tipos de tratamentos de superfície e dos seus objectivos. Como ponto de partida para a optimização dos tratamentos de superfície, neste capítulo, foi efectuado o levantamento dos tratamentos actualmente implementados na empresa e os já estudados pelo I&D, assim como as suas conclusões.

O tratamento de superfícies das rolhas de cortiça é um processo de extrema importância tanto para o vinicultor como para o cliente final que compra o vinho.

Este processo consiste em adicionar às rolhas um produto, normalmente à base de parafina e/ou silicone, para que a superfície da rolha deslize no gargalo aquando a sua inserção na garrafa e aquando da sua extracção.

### Parafina

A parafina foi descoberta por Carl Reichenbach como um dos produtos derivados do petróleo, como se pode ver na figura 2.1 (resíduos = parafina + outros). Desta forma, a parafina é constituída por hidrocarbonetos saturados sob a fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ . Possuem uma cadeia carbónica alifática, saturada e homogénea, isto é, apresentam uma cadeia aberta com ligações simples entre os átomos de carbono. Quando o número de carbonos é superior a 18 pode-se designar como alcano com alto peso molecular.

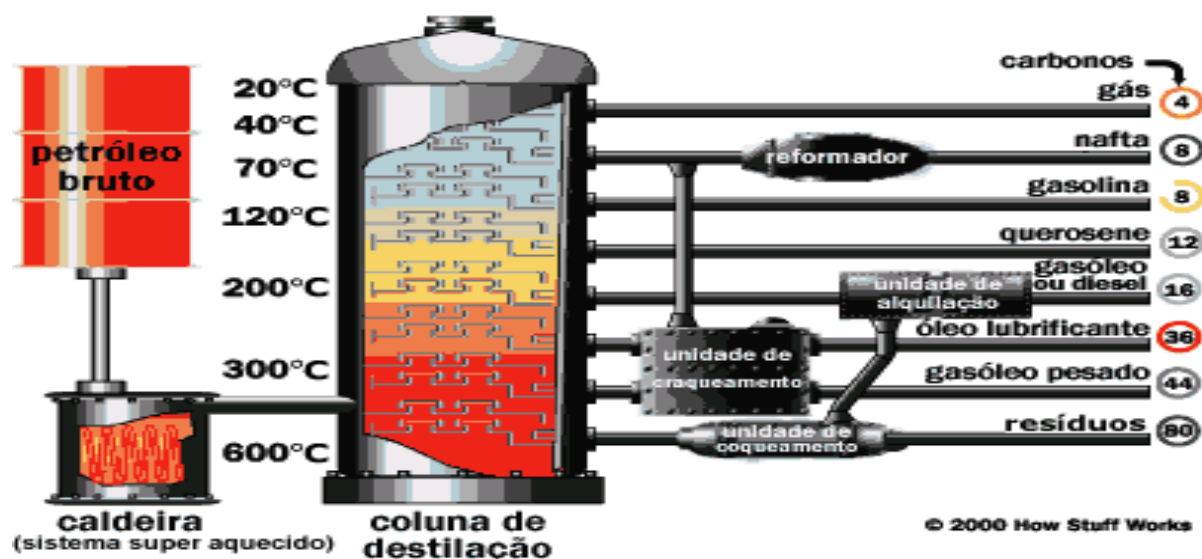


Figura 2.1 – Destilação fracionada do petróleo (Guia metal, 2011).

Como os alcanos são todos apolares são insolúveis em solventes fortemente polarizados, nomeadamente a água. São solúveis em solventes apolares ou pouco polarizados.

Para além de ser pura, de cor branca, sem cheiro e sem gosto, apresenta propriedades termoplásticas, de repelência à água e pode ser utilizada como combustível devido ao seu ponto de inflamação.

A parafina apresenta um ponto de fusão entre 58 e 62 °C, daí que quando é aplicada nos tratamentos de superfície é aplicada na forma sólida com aquecimento no interior do tambor (Wikipédia, a enciclopédia livre, 2010; Química Orgânica, 2010).

### Silicone

Os silicones são compostos semi-orgânicos quimicamente inertes, inodoros, insípidos, incolores, impermeabilizantes e lubrificantes. Resistem à decomposição pelo calor suportando temperaturas entre -65°C e 400°C. São também bastante resistentes à decomposição pelo calor, água (hidrofóbico) ou agentes oxidantes, embora possua alta permeabilidade para gases. Como é inerte não contamina a água, o solo e o mar.

São designados por semi-orgânicos devido à presença do átomo de silício geralmente combinado com um átomo de oxigénio (siloxanas) no meio da cadeia principal com radicais metil ligados aos átomos de silício, conforme demonstrado na figura 2.2 (Infoescola, 2006; Wikipédia, a enciclopédia livre, 2010; Borracha actual, 2011; Silaex Química, 2010).

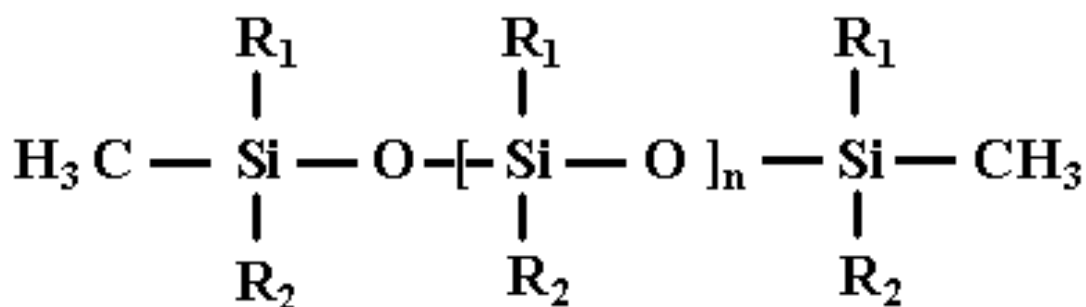


Figura 2.2 – Estrutura química do silicone (Silaex Química, 2010).

Na figura 2.2, n varia de 0 a 40.000 nos óleos e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> normalmente são radicais orgânicos: metilo, fenilo, vinilo, fluoropropilo, hidroxilo, halogénio.

Os silicones podem-se encontrar na forma de (Silaex Química, 2010):

- óleo: mistura de polímeros lineares constituídos por unidades de fórmula (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO estabilizadas por unidades terminais de fórmula (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO. Normalmente é designado por polidimetilsiloxano, dimetilsilicone, dimetil-polissiloxano ou o mais comum óleo de silicone. O polidimetilsiloxano é obtido a partir de dimetildiclorossilano e água, conforme se pode ver na figura 2.3.

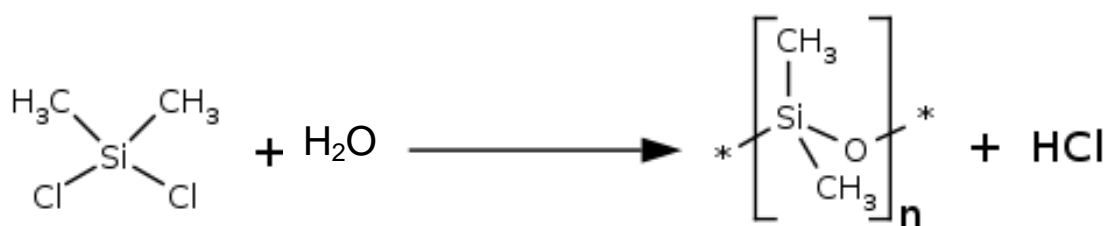


Figura 2.3 – Reacção de obtenção do óleo de silicone.

- emulsão: as emulsões de silicone são constituídas por óleos e fluídos de silicone. Desta forma torna-se mais solúvel em meio aquoso.

## 2.1 Tipos de tratamentos de superfície

O tratamento de superfície tem em conta vários aspectos para a sua implementação, nomeadamente, o tipo de rolhas, o tempo de estágio do vinho e o destino (região) na qual as rolhas serão utilizadas.

As rolhas naturais, apesar de possuírem uma estrutura exterior mais uniforme, apresentam pouca homogeneidade entre si, figura 2.4. Neste caso o tratamento a implementar deverá consistir numa emulsão de parafina que terá como função impermeabilizar a rolha de forma a que esta não absorva todo o silicone adicionado. A emulsão de parafina serve então como base ao óleo de silicone. Relativamente ao óleo de silicone, este é adicionado para que se obtenha uma espécie de “filme” em volta da rolha. Desta forma obtêm-se forças de extracção mais homogéneas.



**Figura 2.4 - Rolhas de cortiça natural (Amorim&Irmãos, 2007).**

Contrariamente às rolhas naturais, as rolhas técnicas apresentam uma estrutura exterior menos uniforme, no entanto apresentam grande homogeneidade entre si (figura 2.5). Desta forma, o tratamento a implementar será um elastómero de silicone que tem como função criar uma espécie de “filme” em volta da rolha. Neste caso, o uso de apenas um silicone de parafina é suficiente, uma vez que este adere com maior facilidade a uma superfície que não é uniforme.

No caso das rolhas naturais ou técnicas revestidas o tratamento a realizar é o mesmo que nas rolhas naturais ou técnicas, respectivamente com uma diminuição das quantidades dos produtos a adicionar, uma vez que estas rolhas necessitam de uma lubrificação menor. Esta menor lubrificação exigida consiste na lubrificação que o próprio revestimento fornece à rolha.



**Figura 2.5 - Rolhas técnicas - Twin Top® (Amorim&Irmãos, 2007).**

Pode-se dizer que o tempo de estágio do vinho é o tempo em que o vinho permanecerá engarrafado, e como tal o tempo em que a rolha terá que desempenhar as suas funções no gargalo. A rolha quando inserida no gargalo para além de se encontrar comprimida está sujeita à pressão exercida pelo vinho no sentido de saída da mesma. A pressão é maior, quanto maior a gaseificação do vinho. Assim, para rolhas que são utilizadas em vinhos de rotação, isto é, em vinhos com consumo rápido (consumo efectuado até 1 ano) a rolha terá que suportar todos os condicionantes a que está sujeita durante um período de tempo

inferior a rolhas utilizadas em vinhos de estágio (consumo efectuado após tempo superior a 1 ano). Desta forma, para rolhas a ser usadas em vinhos de rotação é necessário efectuar o tratamento standard. No entanto para rolhas a ser usadas em vinhos de estágio para além do tratamento standard, é necessário efectuar um pré-tratamento com parafina sólida que funcionará como uma espécie de escudo que impedirá a capilaridade e a absorção do vinho através da rolha.

Relativamente ao mercado de destino das rolhas, este também influenciará o tratamento a implementar nas rolhas. Assim, para rolhas cujo destino é, por exemplo, do outro lado do Atlântico, é necessário ter em conta as diferenças de temperatura que a rolha terá de suportar. Neste caso, terão de ser analisadas as condições de transporte (temperatura e tempo de exposição) para se adequar o tratamento. Por exemplo, o uso de parafina sólida nestes casos tem de ser analisado, uma vez que a parafina apresenta um ponto de fusão baixo. Se o contentor de transporte estiver sujeito a temperaturas mais elevadas que o seu ponto de fusão a parafina funde-se e volta a solidificar quando a temperatura baixar ou quando se colocar a garrafa no frigorífico. Este fenómeno ao ocorrer aumentará significativamente as forças de extracção da rolha, uma vez que a parafina em vez de se encontrar entre a rolha e o silicone encontra-se na extremidade, isto é entre o silicone e o gargalo da garrafa produzindo um fenómeno que se poderá designar por “colagem” da rolha ao gargalo o que aumenta significativamente as forças de extracção.

Outro aspecto a ter em conta é o aumento de temperatura que tem como consequência o aumento de pressão no interior da garrafa. Terá então, que se adequar o tratamento de superfície de forma a que, a rolha suporte a pressão que irá ser submetida no interior da garrafa.

Como foi referido, o tratamento de superfície permite que na extracção da rolha se obtenham forças de extracção admissíveis para o ser humano, isto é, forças que o ser humano seja capaz de realizar aquando a extracção da rolha, geralmente  $30 \pm 10$  daN. É de referir também, que o tratamento de superfície fornece outras propriedades muito importantes à rolha, nomeadamente ausência ou diminuição da capilaridade e absorção do vinho através da rolha.

## 2.2 Tratamentos de superfície utilizados na empresa

Para este estudo e após recolha de todos os dados referentes ao tratamento de superfícies foi efectuado um levantamento de todos os processos em que ocorre-se adição de produtos químicos, nomeadamente: extrusão, moldação, lavação, colmatagem, revestimento, marcação e tratamento de superfície. Esta recolha de dados teve como objectivo, através de uma melhor compreensão de todos os processos a montante do tratamento de superfície, a elaboração das fichas técnicas de todos os processos por tipo de rolha e unidade industrial.

Na tabela 2.1 encontram-se os tratamentos de superfície efectuados às rolhas naturais nas unidades industriais, e os produtos químicos para incorporação nas rolhas de cortiça da Amorim & Irmãos, assim como a sua quantidade por tambor e se preenchem os requisitos da check list (encontra-se no anexo F). Pode também observar-se a caracterização física efectuada após o tratamento e os métodos analíticos utilizados para tal.

Na tabela 2.2, encontram-se os tratamentos de superfície efectuados às rolhas técnicas e os produtos químicos utilizados assim como a sua quantidade por tambor e se preenchem os requisitos da check list. Pode também observar-se a caracterização física efectuada às rolhas após o tratamento e os métodos analíticos utilizados.

**Tabela 2.1 – Resumo dos tratamentos de superfície utilizados para rolhas naturais.**

Gama		Natural										
Produto		Clean 2000		Clean 3000	Clean 0	Nova 101	Acquamark	Clean C	Colmatado			
		Estágio > 2 anos	Rotação						Branco	Rosado	Cristal	Dark
Tratamento		<i>Dados confidenciais</i>										
Produtos Químicos	Designação											
	Check list											
	Quantidade [ml/tambor]											
	Alternativo											
	Designação											
	Check list											
	Quantidade [ml/tambor]											
Caracterização física	Físico-mecânicos	Comprimento [mm]							l ± 0,1			
		Diâmetro [mm]							d ± 0,5			
		Ovalidade [mm]							< 0,7			
		Humidade [%]							4 - 8			
	Físico-químicos	Força de extração [daN]							20 - 40			
		Teor de peróxidos [mg/rolha]							< 0,1			
		Teor de pó [mg/rolha]							< 3			
Classe visual		Referência ≥ - 5%										
Controlo do processo	Métodos analíticos		Humidade: Procedimento analítico nº ME.DQL.04									
			Dimensões: Procedimento analítico nº ME.DQL.18									
			Força média de extração: Procedimento analítico nº ME.DQL.50									
			Pó: Procedimento analítico nº ME.DQL.04									
Observações												

Tabela 2.2 – Resumo dos tratamentos de superfície para rolhas técnicas.

Gama			Técnicas			
Produto			Twin Top	Neutrocork	Aglomerado	Advantech
Tratamento			<i>Dados confidenciais</i>			
Produtos Químicos	Designação					
	Check list					
	Quantidade [ml/tambor]					
	Alternativo					
	Designação					
	Check list					
Quantidade [ml/tambor]						
Caracterização física	Físico-mecânicos	Comprimento [mm]	l ± 0,1		l ± 0,5	
		Diâmetro [mm]	d ± 0,4		d ± 0,3	
		Ovalidade [mm]	< 0,3		< 0,3	
		Humidade [%]	4 -9		4 - 9	
		Força de extração [daN]	20 - 40		25 ± 10	
	Físico-químicos	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )	250 - 330	240 - 320	250 - 330	290 ± 40
		Teor de peróxidos [mg/rolha]	< 0,1			
		Teor de pó [mg/rolha]	< 3			
Classe visual		Referência ≥ - 5%				
Controlo do processo	Métodos analíticos		Humidade: Procedimento analítico nº ME.DQL.04			
			Dimensões: Procedimento analítico nº ME.DQL.18			
			Força média de extracção: Procedimento analítico nº			
			Pó: Procedimento analítico nº ME.DQL.04			
Observações			-			

Nos tratamentos de superfície, os produtos são inseridos no tambor, em alguns casos automaticamente, pelo que a sua quantidade é em função do volume de rolhas dentro do tambor, ou seja, independentemente do calibre das rolhas é necessário que o volume ocupado por estas seja constante dado que a quantidade de tratamento adicionada também é constante. Desta forma, o que varia em cada tambor de tratamento é o número de rolhas por tambor (anexo G).

### 2.3 Tratamentos de superfície estudados pelo I&D da empresa

Outro dos pontos de partida considerados para o trabalho foi verificar os tratamentos de superfície já estudados no I&D e as suas principais conclusões.

Na tabela 2.3 encontram-se os tratamentos de superfície estudados no I&D assim como as suas conclusões.

Como se pode verificar na tabela 2.3, todos os estudos são sempre realizados em comparação com o produto actualmente implementado. Esta comparação permite não só

concluir se o novo produto em estudo obedece às características pretendidas, mas também permite a comparação com o produto utilizado actualmente nas mesmas condições de operação.

Tabela 2.3 – Resumo dos tratamentos de superfície estudados no I&D.

Produto	Ensaio			
	Data	UI	Objectivo	Conclusões
A	23-Out-06	PTK	Verificar se o produto ensaiado funciona como lubrificante em rolhas aglomeradas em comparação com o produto B	Valores de absorção em garrafa ao longo do tempo são sempre mais altos no caso das rolhas tratadas com produto A
				Migração do líquido na rolha é muito superior no caso das rolhas tratadas com produto A
				Tendências manifestadas desde o início do teste → finalização do mesmo antes do período previsto de 1 ano por sugestão do fornecedor após análise dos resultados
				Ensaio a 6 meses confirmam tendências iniciais
C	Jan-07	PTK	Verificar se o produto ensaiado funciona em rolhas aglomeradas	Valores de força de extracção e capilaridade altos, fora das especificações
				Má estanquicidade no caso das rolhas naturais
				Exame visual mostra que a superfície das rolhas após tratamento não se apresenta lisa, mas sim com pequenas “escamas” de tratamento que se soltam à mão e na altura do engarrafamento / extracção das rolhas (esfarelam)
D	Mai-07	AD e AI	Alternativa ao produto I	Parece ser uma excelente alternativa ao produto B no tratamento de rolhas Twin-Top dado que é possível maior librição por doseamento adicional de produto
E	11-Set-08	AD, CHK e ID		Rolhas tratadas com produto E apresentam maior migração no ensaio de capilaridade do que as rolhas tratadas com Suncork®
				Rolhas tratadas com produto E apresentam menor vedação para pressões superiores a 1 bar do que as rolhas tratadas com Suncork®
				Rolhas tratadas com produto E apresentam menor absorção em estufa que as rolhas tratadas com Suncork®
				Rolhas tratadas com Suncork® são preferidas em detrimento às rolhas tratadas com produto E nos ensaios sensoriais
F	08-Set-08	CHK		Os valores de absorção obtidos com o produto F são melhores do que os obtidos com o tratamento Suncork® quer no ensaio em estufa quer após um mês em garrafa
				Ao fim de um mês em garrafa os valores da força de extracção foram muito altos e algumas rolhas partiram durante a extracção → o ensaio não vai continuar até aos 6 meses como previsto, pois o produto não é eficaz como lubrificante.
G	07-Set-09	AD, CHK e ID		Existem diferenças significativas de absorção, capilaridade e vedação em tubo nas rolhas com o produto G
				A análise sensorial às rolhas naturais apresenta diferenças estatisticamente significativas
				A análise sensorial às rolhas neutrocork foi semelhante em ambos os tratamentos
				As forças de compressão e inserção foram muito altas nas rolhas com o produto G → causa provável: tratamento insuficiente
				Nas rolhas neutrocork a absorção em garrafa e as migrações são semelhantes para ambos os tratamentos
Nas rolhas naturais a absorção em garrafa e as migrações são maiores para as rolhas tratadas com Suncork®				

### **3 Optimização dos tratamentos de superfície em rolhas de cortiça**

Para a optimização dos tratamentos de superfície em rolhas de cortiça, foi necessário conhecer todos os tratamentos de superfície implementados na empresa e os estudados pelo I&D.

O trabalho iniciou-se com a escolha de novos produtos para testar e a planificação dos ensaios a realizar. Desta forma, foi efectuada uma identificação e caracterização dos ensaios e amostras a utilizar para este estudo. Neste capítulo é apresentada uma descrição do processo de tratamento de superfícies, assim como dos testes laboratoriais efectuados após o tratamento de superfície.

No final deste capítulo é feita uma análise e discussão de resultados, que visam a escolha de um possível substituto do produto actualmente utilizado.

Para além do produto actualmente utilizado na UI Amorim Distribuição (AD), foram testados 13 produtos com a designação Ti. Os produtos escolhidos tiveram que respeitar os requisitos já referidos para poderem ser incorporados nos tratamentos de superfície.

O produto T8 é o produto de referência, uma vez que este é o produto actualmente utilizado.

#### **3.1 Identificação e caracterização dos ensaios e amostras**

Na tabela 3.1 encontram-se identificados e caracterizados os ensaios realizados no estudo do tratamento de superfícies, nomeadamente a tarefa a que corresponde o ensaio, a data de realização do mesmo, a quantidade de produto adicionado e o tempo de adição.

Em cada ensaio foram utilizadas 200 rolhas aglomeradas 44x23 providas da UI Equipar.

A quantidade de produto adicionado e o tempo de distribuição do mesmo são os já implementados na empresa, ou os indicados nas fichas técnicas dos produtos químicos.

**Tabela 3.1 - Identificação e caracterização dos ensaios e amostras.**

Tarefa	Data tratamento	Produto químico	Amostragem Lote	Quantidade produto químico [g/200 rolhas]	Tempo [min.]	Condições					
						Laboratório			Humidade [%]		
						Temperatura [°C]			Instantânea	Mínimo	Máximo
T1	22 Nov.	T1	2110742001	6,0	10	18,6	16,2	19,1	64	61	70
T2	22 Nov./29 Nov./2 Dez.	T2	2110742001 Boletim 4641E	12,0	20	16,7	13,6	16,9	59	55	64
T3	22 Nov.	T3	2110742001	7,0	25	18,6	16,2	19,1	64	61	70
T4	22 Nov.	T4		1,5	30	18,6	16,2	19,1	64	61	70
T5	25 Nov.	T5		2,1	30	18,6	16,8	19,3	59	53	61
T6	29 Nov. / 2 Dez.	T6	2110742001 Boletim 4641E	4,0	20	16,7	13,6	16,9	59	55	64
T7	29 Nov.	T7	2110742001	6,0	10	15,4	13,4	17,6	56	47	57
T8	29 Nov.	T8		2,4	15	15,4	13,4	17,6	56	47	57
T9	2 Dez.	T9	Boletim 4641E	6,2	20	16,7	13,6	16,9	59	55	64
T10	2 Dez.	T10		4,6	25	16,7	13,6	16,9	59	55	64
T11	3 Fev.	T11		4,9	25	16,3	13,7	16,4	61	56	61
T12	3 Fev.	T12		6,2	25	16,3	13,7	16,4	61	56	61
T13	15 Fev.	T13	Boletim A0044	3,8	20	16,4	14,9	16,4	68	66	72

### 3.2 Descrição do processo de tratamento de superfície

Os tratamentos de superfície a realizar e comparar foram realizados em ensaio laboratorial, utilizando-se para tal as duas máquinas de tratamento disponíveis no laboratório de controlo de qualidade da AD. Na figura 3.1 encontram-se as máquinas de tratamento 1 e 2.

As máquinas apesar de serem muito semelhantes nas suas características, diferem na velocidade de rotação. As velocidades de rotação das máquinas 1 e 2 são respectivamente de 40 e 28 rotações/min.



**Figura 3.1 - Máquinas de tratamento 1 e 2.**

Os tratamentos de superfície realizados em ambas as máquinas, foram feitos de acordo com a seguinte instrução:

1º - Introduziu-se no tambor as rolhas a tratar;

2º - Efectuou-se o despoeiramento;

3º - Adicionou-se o produto de tratamento recorrendo-se ao auxílio de uma seringa para distribuir o produto;

4º - Fechou-se o tambor e iniciou-se a rotação;

5º - Após o tempo previamente determinado desligou-se a rotação e abre-se o tambor retirando as rolhas para um saco de plástico onde repousam.

Para o estudo dos vários tratamentos de superfície foram realizados os seguintes passos:

1º - Tratamento a 200 rolhas em tambor laboratorial com:

- Quantidade e tempo já utilizados em alguma das UI da AI: no caso do produto já se encontrar implementado em alguma das UI;
- Quantidade e tempo médios de tratamento recomendados pelo fornecedor: no caso de ainda não se ter implementado o produto;
- Quantidade semelhante a um produto com a mesma caracterização já implementado: no caso de o produto ainda não se encontrar implementado em nenhuma UI nem o fornecedor indicar as quantidades médias;

2º - Estabilização de 24h do tratamento efectuado;

3º - Medição das forças de extracção ao fim de 24h (se as forças de extracção ao fim de 24h estiverem fora da gama 15 – 25 daN repetir novamente o tratamento com quantidade superior/inferior consoante as forças obtidas), 1 semana, 1, 2 e 3 meses após realização do tratamento.

### **3.3 Testes laboratoriais realizados após tratamento**

Para o estudo de novos tratamentos de superfície foram realizados os seguintes testes laboratoriais:

- Análise da classe visual e defeitos;
- Dimensões: comprimento, diâmetro, ovalidade;
- Humidade;
- Massa e peso específico;
- Forças de extracção;
- Vedação em tubo;
- Absorção em garrafa;
- Capilaridade;
- Análise de risco à quantidade de produto adicionado;
- Análise de risco ao tempo de distribuição do tratamento.

As informações referentes à análise da classe visual e defeitos, às dimensões (comprimento, diâmetro e ovalidade), à humidade, à massa e peso específico constam no boletim de análise (anexo I) das rolhas aglomeradas utilizadas.

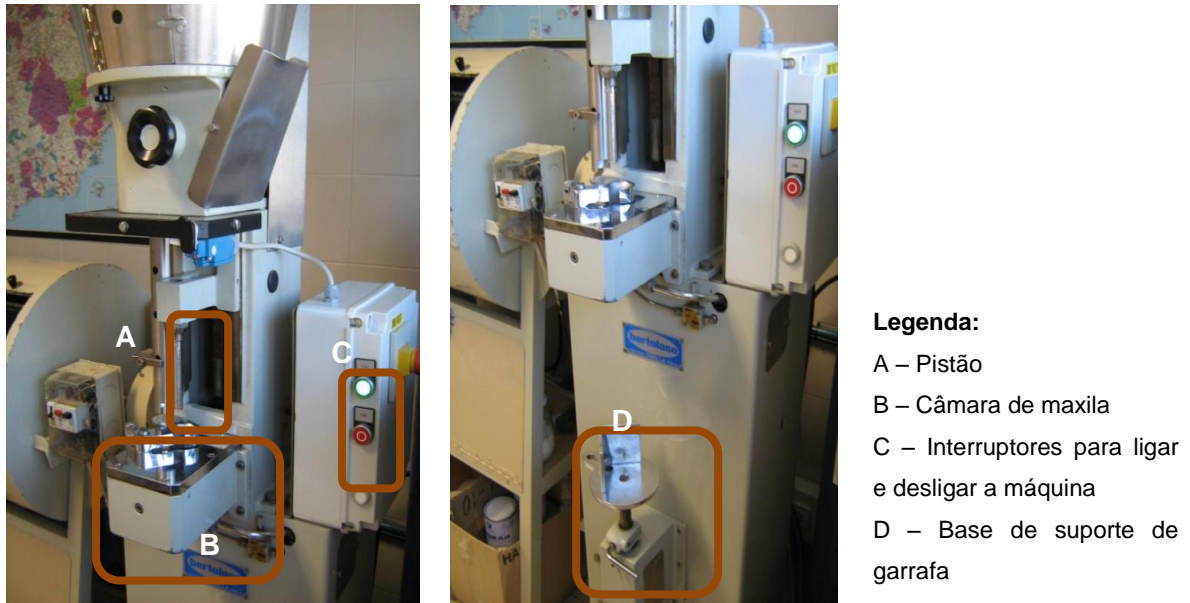
#### **Forças de extracção**

A determinação das forças de extracção têm como objectivo o dimensionamento da força necessária para retirar a rolha da garrafa.

Para a determinação das forças de extracção seguiu-se o método já existente na empresa: ME.DQL.50. Este método tem em conta a NP 2803 – 4:96 e a ISO 9727 – 5.

Esta determinação é feita após 24h de estabilização do tratamento realizado. Para tal, são utilizados dois equipamentos: arrolhadora e máquina de medição das forças de extracção semi-automática.

A arrolhadora utilizada é uma arrolhadora semi-automática da Bertolaso<sup>®</sup> como se pode ver na figura 3.2.



**Figura 3.2 – Arrolhadora Bertolaso<sup>®</sup>.**

A inserção das rolhas nas garrafas de tipo CETIE ocorre da seguinte forma:

- 1º - Introduz-se na câmara de maxila a rolha tratada;
- 2º - Coloca-se a garrafa sobre a base já ajustada às dimensões da garrafa;
- 3º - Com o pé aciona-se o pistão que ao descer introduz a rolha na garrafa por pressão das maxilas.

Para determinação das forças de extracção é necessário aguardar uma hora para estabilização das rolhas na garrafa.

A máquina de medição de forças de extracção utilizada é a máquina Extralab<sup>®</sup> da Egitron<sup>®</sup>, como se pode ver na figura 3.3.

A medição das forças de extracção das tratadas é feita da seguinte forma:

- 1º - Coloca-se o cone de inserção fechado (que garante uma correcta inserção do saca-rolhas: garante que o eixo do saca-rolhas fica totalmente perpendicular em

relação ao topo da rolha da garrafa) no cimo do gargalo da garrafa e insere-se o saca-rolhas;

2º - Abre-se o cone de inserção e retira-se;

3º - Coloca-se a garrafa na base de suporte e inicia-se o ensaio.

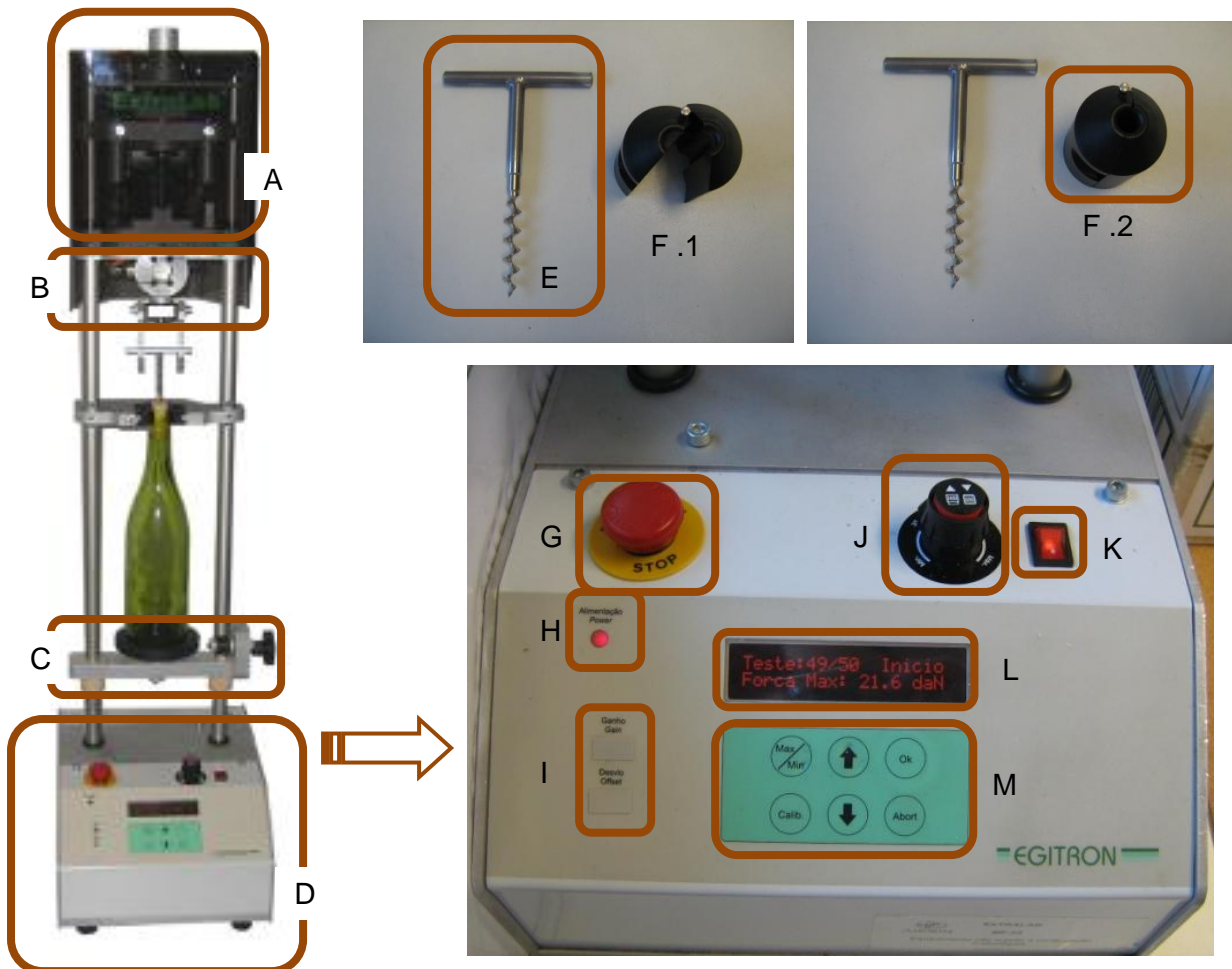


Figura 3.3 – Extralab<sup>®</sup> da Egitron para medição das forças de extracção.

**Legenda:**

- A – Motor + célula de carga
- B – Cabeça de extracção
- C – Base de suporte de garrafa
- D – Caixa de comando
- E – Saca – rolhas
- F.1 – Cone de inserção aberto
- F.2 – Cone de inserção fechado

- G – Botoneira de emergência
- H – Luz indicadora de alimentação
- I – Ajustadores de calibração
- J – Variador de velocidade
- K – Interruptor geral
- L – Visor
- M – Teclas de navegação

### Vedação em tubo

A determinação da vedação em tubo tem como objectivo a verificação do comportamento das rolhas, simulando a vedação em tubos com a aplicação de diferentes pressões internas.

Para a verificação da vedação em tubo seguiu-se o método já existente na empresa: ME.DQL.47. Este método tem em conta a NP 2803 – 5:96 e a ISO 9727 – 6.

Para tal determinação, é utilizado um carrocel para ensaio de vedação, conforme demonstrado na figura 3.4.

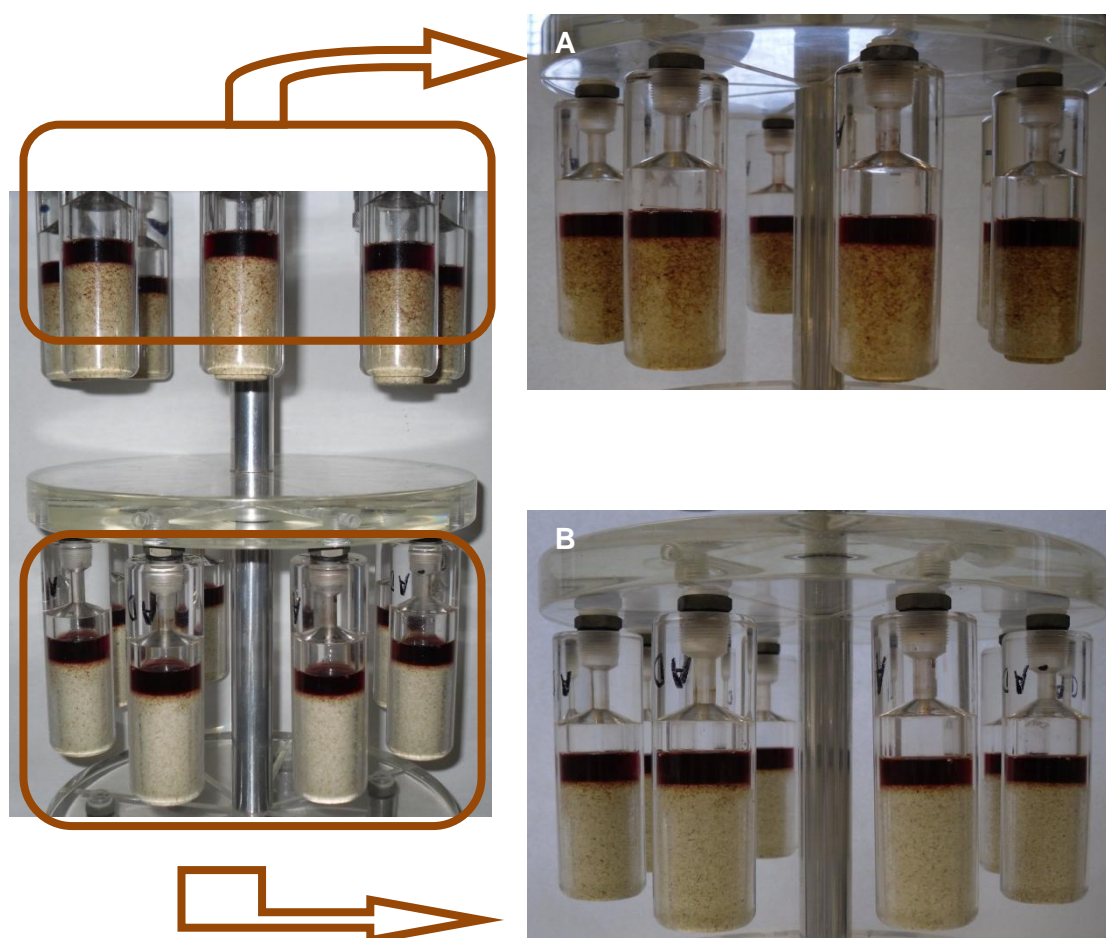


Figura 3.4 - Ensaio de vedação: A – Com progressão de vinho; B – Sem progressão de vinho.

A determinação da vedação em tubo ocorre da seguinte forma:

1º - Introduz-se as rolhas em tubos cónicos de 18,5x20 mm (tubos adequados às condições reais que obedecem à norma: garrafas do tipo CETIE);

2º - Em cada tubo introduz-se cerca de 2 mL de solução hidroalcoólica 10% corada (neste caso foi introduzido vinho tinto com teor alcoólico de 12%) e fixa-se os tubos no suporte (carrocel para ensaio de vedação);

3º - Após estabilização de uma hora regista-se a existência ou não de progressão de vinho e fugas para 0 bar;

4º - Aumenta-se a pressão para 0,5 bar e após dez minutos regista-se a existência ou não de progressão de vinho e fugas;

5º - Continua-se a aumentar a cada 10 minutos a pressão em 0,5 bar até se atingir 2 bar.

### **Absorção em garrafa**

A determinação da absorção em garrafa tem como objectivo avaliar o comportamento das rolhas em condições mais aproximadas das reais.

Para a verificação da absorção em garrafa seguiu-se o método que embora ainda não esteja implementado, procedeu-se à sua implementação. Existia na empresa um método muito semelhante designado por Comportamento à vedação em garrafa. Este método na empresa é designado por ME.DQL.49.

O método consiste em pesar as rolhas e engarrafar com vinho. Esperar uma hora após engarrafamento para que as rolhas estabilizem e colocá-las deitadas numa estufa a 35 °C durante uma semana. Ao final dessa semana retirar as garrafas e deixar arrefecer. Medir as forças de extracção e pesar as rolhas. A diferença de massa da rolha no final relativamente à massa inicial corresponde à absorção que ocorreu de vinho pela rolha.

### **Capilaridade**

A determinação da capilaridade tem como objectivo a verificação da eficácia do tratamento de superfície no que diz respeito à capilaridade.

Para a verificação da capilaridade seguiu-se o método já existente na empresa: ME.DQL.28.

A determinação da capilaridade é feita da seguinte forma:

1º - Verte-se num tabuleiro vinho tinto 12% até se atingir uma altura de aproximadamente 3 mm;

2º - Coloca-se cuidadosamente as rolhas no tabuleiro apoiadas sobre um dos topos;

3º - Aguarda-se 24h e observa-se se ocorreu subida do líquido através da rolha e mede-se o pico mais alto dessa subida a partir da linha de contacto com o vinho.

### **Análise de risco da quantidade de produto adicionado**

A análise de risco da quantidade de produto adicionado, permite verificar o comportamento do produto, em termos de forças de extracção, na possibilidade de existir algum erro na quantidade de produto adicionado, isto é, no caso de o operador (se a adição for manual) ou a máquina (se a adição for automática) cometer algum erro na adição do produto e este ser adicionado em défice ou em excesso. Assim, nesta análise, a gama de trabalho deixa de ser entre 15 e 20 daN. O objectivo passa a ser verificar se o comportamento do produto após alteração da quantidade é estável ou não. Dado o objectivo desta análise de risco deixa de interessar verificar o comportamento do produto ao longo de 6 meses, pelo que se faz esta análise após o tratamento 24h e 1 semana.

A análise de risco da quantidade de produto adicionado é efectuada após se conhecerem as forças de extracção do referido tratamento em 1 semana.

A análise de risco é efectuada para as seguintes quantidades:

- Limite inferior: no caso do fornecedor indicar uma gama de valores de trabalho, senão aplicar menos 25% da quantidade adicionada no estudo do tratamento;
- Limite superior: no caso do fornecedor indicar uma gama de valores de trabalho, senão aplicar mais 25% da quantidade adicionada no estudo do tratamento;
- Limite muito inferior: menos 25% do limite inferior;
- Limite muito superior: mais 25% do limite superior.

A caracterização das análises de risco efectuadas encontram-se no anexo H.

Nesta caracterização é possível dividir, consoante os resultados obtidos, os produtos em 3 grupos de acordo com o seu comportamento:

- Comportamento em U: neste comportamento as forças de extracção são mais elevadas quer para baixas quantidades, quer para altas quantidades de produto adicionado. Existe um ponto intermédio, o recomendado pelo fornecedor, em que as forças de extracção são mais baixas. Este comportamento apesar de ser um comportamento espectável não é um comportamento desejável, uma vez que na existência de algum erro de doseamento a resposta do produto final (forças de extracção) altera-se significativamente. Como referido, este comportamento é espectável e facilmente explicado: para quantidades baixas de produto adicionado as forças são mais elevadas porque não existe produto suficiente para lubrificar toda a superfície da rolha; para quantidades elevadas de produto adicionado as forças também são mais elevadas devido a interacções superficiais entre o produto adicionado e as paredes do tambor que causam um rompimento das ligações existentes ocorrendo uma espécie de floculação do produto (que é o caso do produto T8). Outra hipótese poderá ser a formação de uma camada mais espessa de tratamento na rolha que aumentará a aderência desta ao gargalo ou a fará rodar sendo necessário aplicar uma força maior na sua extracção.

- Comportamento irregular: neste comportamento não existe uma relação entre a quantidade de produto adicionado e as forças de extracção obtidas, pelo que se considera que os produtos que apresentem este tipo de comportamento não são propriamente desejáveis.

- Comportamento regular: neste comportamento as forças de extracção são estáveis independentemente da quantidade adicionado com excepção da adição de uma quantidade muito baixa de produto em que as forças de extracção são ligeiramente superiores.

### **Análise de risco do tempo de distribuição do tratamento**

Da mesma forma que para a análise de risco da quantidade de produto adicionado, a análise de risco do tempo de distribuição é efectuada após se conhecerem as forças de extracção do referido tratamento em 1 semana.

Esta análise permite verificar o comportamento do produto, em termos de forças de extracção, na possibilidade de por algum engano o tempo de distribuição do produto seja inferior ou superior ao implementado. Assim, nesta análise, a gama de trabalho deixa de ser entre 15 e 20 daN. O objectivo passa a ser verificar se o comportamento do produto após alteração do tempo de distribuição é estável ou não.

Dado o objectivo desta análise de risco deixa de interessar verificar o comportamento do produto ao longo de 6 meses, pelo que se faz esta análise após o tratamento 24h e 1 semana.

A análise de risco é efectuada para as seguintes quantidades:

- Limite inferior: no caso do fornecedor indicar uma gama de valores de trabalho, serão aplicar menos 25% do tempo utilizado no estudo do tratamento;
- Limite superior: no caso do fornecedor indicar uma gama de valores de trabalho, serão aplicar mais 25% do tempo utilizado no estudo do tratamento;
- Limite muito inferior: no caso do fornecedor indicar uma gama de valores de trabalho aplicar menos 25% do limite inferior, serão aplicar menos 50% do tempo utilizado no estudo do tratamento;
- Limite muito superior: no caso do fornecedor indicar uma gama de valores de trabalho aplicar mais 25% do limite superior, serão aplicar mais 50% do tempo utilizado no estudo do tratamento.

A caracterização das análises de risco efectuadas encontram-se no anexo H.

Da mesma forma que para a análise de risco da quantidade de produto adicionado, os produtos dividem-se em 3 grupos de acordo com o seu comportamento.

### **3.4 Análise e discussão dos resultados obtidos**

Para analisar os resultados obtidos, foi necessário ter em conta todos os testes realizados. No final elaborou-se uma árvore de decisão para a escolha do(s) tratamento(s) de superfície adequado(s).

#### **Forças de extracção**

Na figura 3.5 encontram-se esquematizadas as forças de extracção obtidas para todos os produtos químicos de tratamento de superfície estudados, com a quantidade média e o tempo de tratamento recomendados pelos fornecedores.

O objectivo pretendido foi obter forças de extracção entre 15-20 daN, comparando com o produto T8 (anexo J) e verificar a sua variabilidade no tempo.

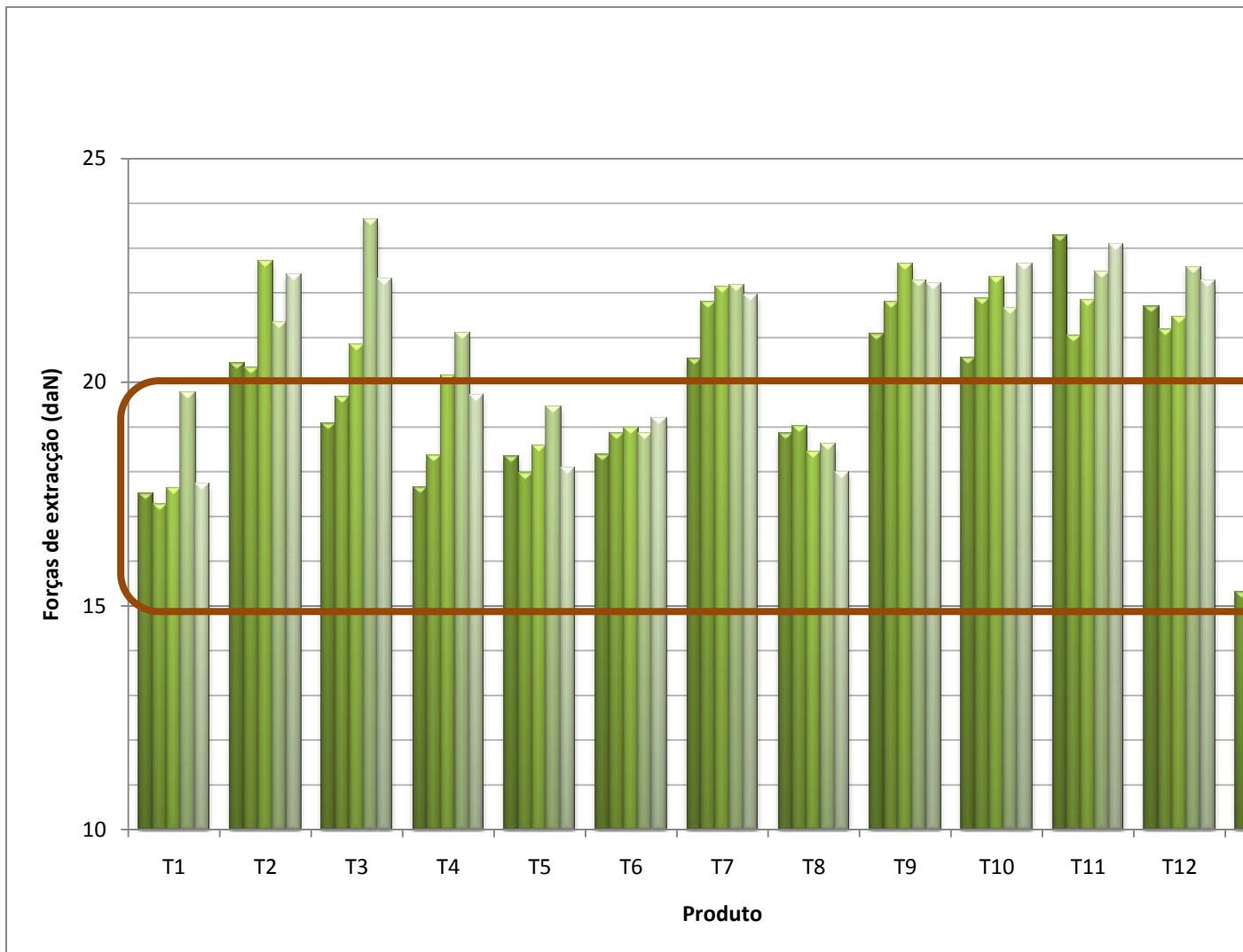


Figura 3.5 – Forças de extracção obtidas para os produtos químicos de tratamento de superfície estudados.

## Capilaridade

Na figura 3.6 encontram-se os resultados obtidos para a capilaridade.



Figura 3.6 – Capilaridade obtida para os diferentes tratamentos de superfície efectuados.

Relativamente à capilaridade, como se ver na figura 3.6 não houve progressão para nenhum produto, pelo que considera-se que todos os produtos cumprem este parâmetro.

### Vedação em tubo

Na tabela 3.2 encontra-se a comparação dos resultados obtidos na vedação em tubo, de acordo com o produto de tratamento de superfície utilizado.

Tabela 3.2 – Resultados obtidos na vedação em tubo com o produto utilizado.

Produto	Pressão (bar)			
	0,5	1	1,5	2
T1	100% das amostras sem progressão			100% das amostras sem progressão
T2				
T3				
T4				50% amostras: sem progressão
				37,5% das amostras: progressão de 25%
				12,5% das amostras: progressão de 50%
T5				87,5% amostras: sem progressão
T6				12,5% das amostras: progressão de 25%
T7				100% das amostras sem progressão
T8				37,5% amostras: sem progressão
				50% das amostras: progressão de 25%
				12,5% das amostras: progressão de 50%
T9				100% das amostras sem progressão
T10				
T11				
T12				
T13	65,2% amostras: sem progressão			
	25% amostras: progressão 20%			
	12,5% amostras: progressão 40%			

Analisando a tabela 3.2, para pressões até 1,5 bar não existe qualquer progressão do vinho através do comprimento da rolha, pelo que nesta gama a vedação em tubo não representa um factor de diferenciação entre produtos.

Para pressões de 2 bar existem 9 produtos diferenciados positivamente pela ausência de progressão do vinho através do comprimento da rolha (produtos T1, T2, T3, T6, T7, T9, T10, T11 e T12). Dos 4 produtos em que ocorreu progressão do vinho através do comprimento da rolha, o produto T5 foi o que menos progressão apresentou (apenas 1 amostra com progressão de 25% do comprimento da rolha). Relativamente aos

produtos T13, T4 e T8 estes apresentam respectivamente 65,2%, 50% e 37,5% das amostras sem qualquer progressão de vinho ao longo do comprimento.

Assim, de acordo com este parâmetro de controlo os produtos T1, T2, T3, T6, T7, T9, T10, T11 e T12 não possuem qualquer tipo de diferenciação. Os produtos T8 e T4 serão os menos eficazes neste parâmetro seguindo-se os produtos T13 e T5.

### **Absorção em garrafa**

Na tabela 3.3 encontra-se a comparação dos resultados obtidos na absorção em garrafa, de acordo com o produto de tratamento de superfície utilizado (anexo K).

**Tabela 3.3 – Resultados de absorção em garrafa.**

<b>Produto</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>T1</b>	4,22%	0,61%
<b>T2</b>	2,01%	0,32%
<b>T3</b>	2,80%	1,50%
<b>T4</b>	3,90%	0,78%
<b>T5</b>	5,92%	1,97%
<b>T6</b>	3,08%	0,97%
<b>T7</b>	4,77%	2,12%
<b>T8</b>	2,58%	0,60%
<b>T9</b>	2,11%	0,22%
<b>T10</b>	2,29%	0,26%
<b>T11</b>	6,19%	1,94%
<b>T12</b>	2,89%	0,57%
<b>T13</b>	2,68%	4,11%

De acordo com a tabela 3.3 pode-se verificar que a gama de absorções obtida está compreendida entre 2 e 6,2%.

Relativamente aos desvios padrão estes encontram-se entre 0 e 1% em 61,9% dos produtos estando os restantes, com excepção do produto T13, compreendidos entre 1 e 2%. O produto T13 é o que apresenta um maior desvio na ordem dos 4%.

O produto T2 é que o apresenta uma menor absorção em garrafa e o produto T11 é o que apresenta uma maior absorção em garrafa. Aquando a extracção das rolhas com

o produto T11, verificou-se que houve muita migração do vinho através da rolha, conforme se pode verificar na figura 3.7.



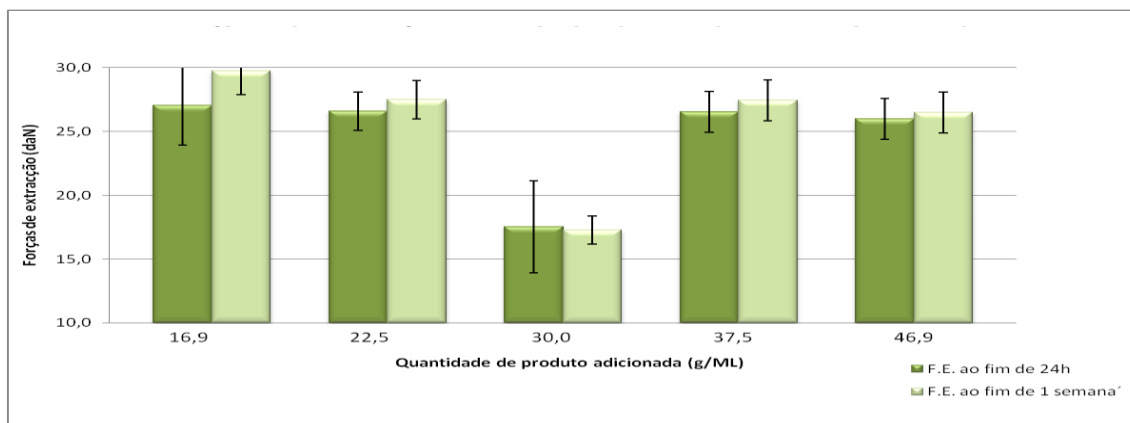
**Figura 3.7 - Resultado após absorção em estufa com o produto T11.**

De acordo com estes resultados poder-se-á organizar os produtos de menor para maior absorção em garrafa da seguinte forma: T2 < T9 < T10 < T8 < T13 < T3 < T12 < T6 < T4 < T1 < T7 < T5 < T11.

### **Análise de risco à quantidade de produto adicionado**

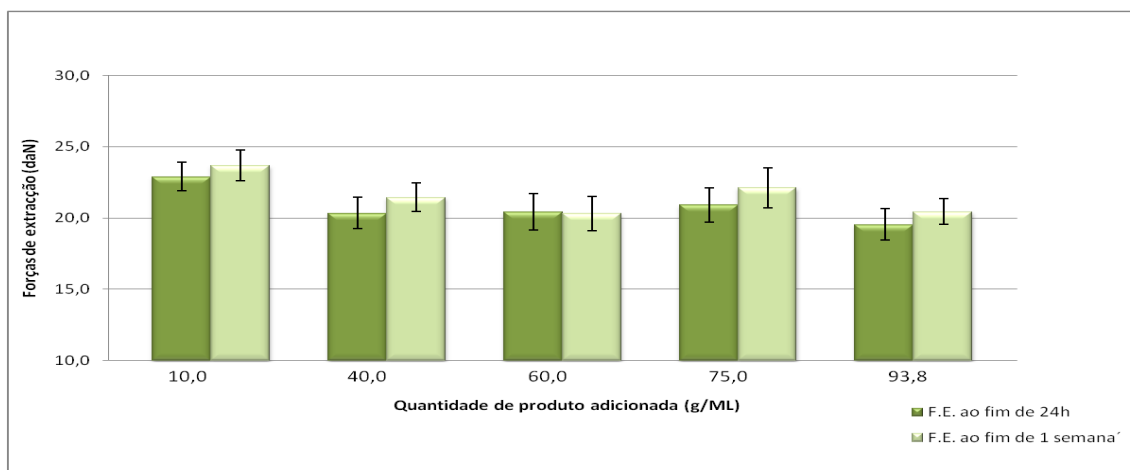
Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos correspondentes à análise de risco à quantidade de produto adicionado. Os valores podem ser consultados no anexo L.

Na figura 3.8 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T1 adicionado. Verifica-se que o produto T1 apresenta um comportamento em U relativamente à variação da quantidade de produto adicionado, isto é, as forças de extracção são altas quando a quantidade de produto adicionado é baixa e continuam a baixar até determinado ponto. Neste caso as forças baixam até 30,0 g/ML adicionados de produto T1 e depois voltam a subir com a adição de produto. Desta forma verifica-se que existe um ponto óptimo de adição para se obter forças de extracção entre 15 e 20 daN.



**Figura 3.8 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T1 adicionado.**

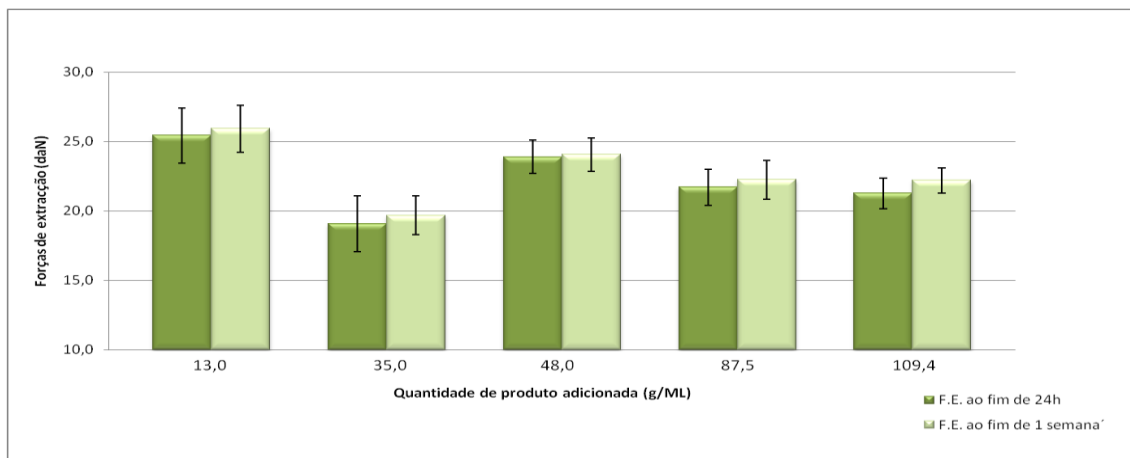
Na figura 3.9 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T2 adicionado. Verifica-se que o produto T2 apresenta um comportamento bastante regular relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Para uma quantidade muito baixa de produto (10,0 g/ML) as forças de extracção são mais elevadas, no entanto para valores iguais ou superiores a 40,0 g/ML as forças de extracção são sempre semelhantes e na ordem dos 20 daN.



**Figura 3.9 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T2 adicionado.**

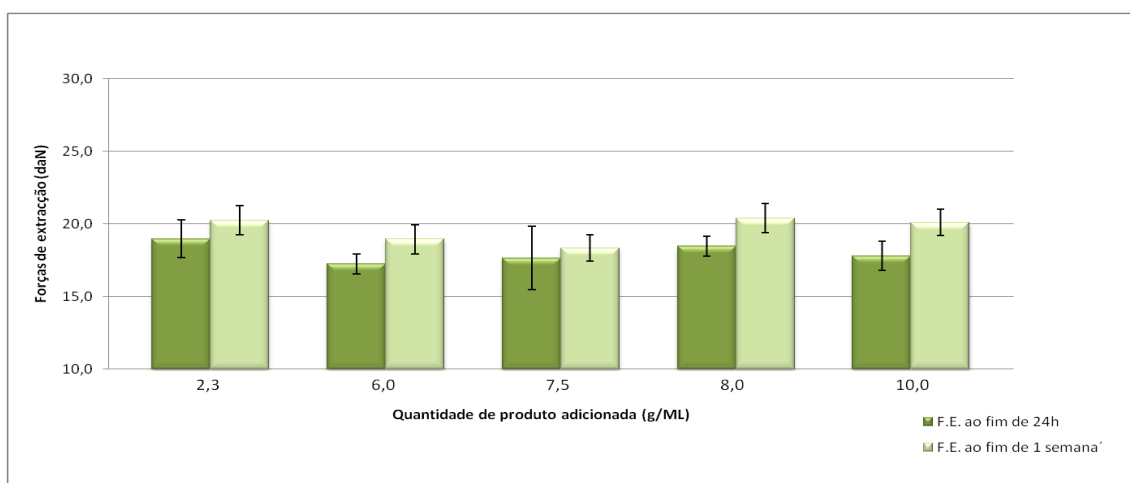
Na figura 3.10 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T3 adicionado. Verifica-se que o produto T3 apresenta um comportamento irregular relativamente à variação da quantidade de

produto adicionado. Verifica-se que apenas para 35,0 g/ML as forças de extracção se encontram entre 15 e 20 daN.



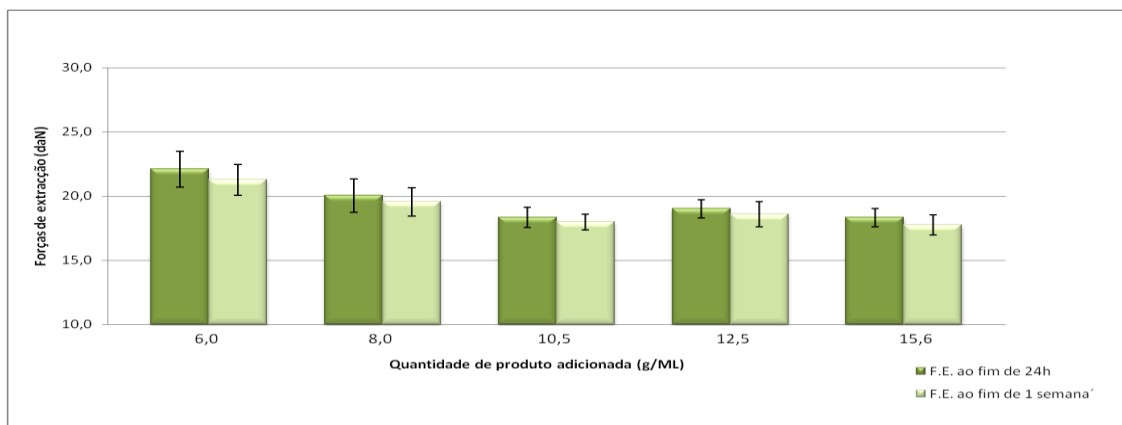
**Figura 3.10 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T3 adicionado.**

Na figura 3.11 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T4 adicionado. Verifica-se que o produto T4 apresenta um comportamento bastante regular relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Estatisticamente pode-se verificar que independentemente da quantidade de produto adicionado as forças de extracção são consideradas iguais. Estas forças variam entre 15 e 20 daN.



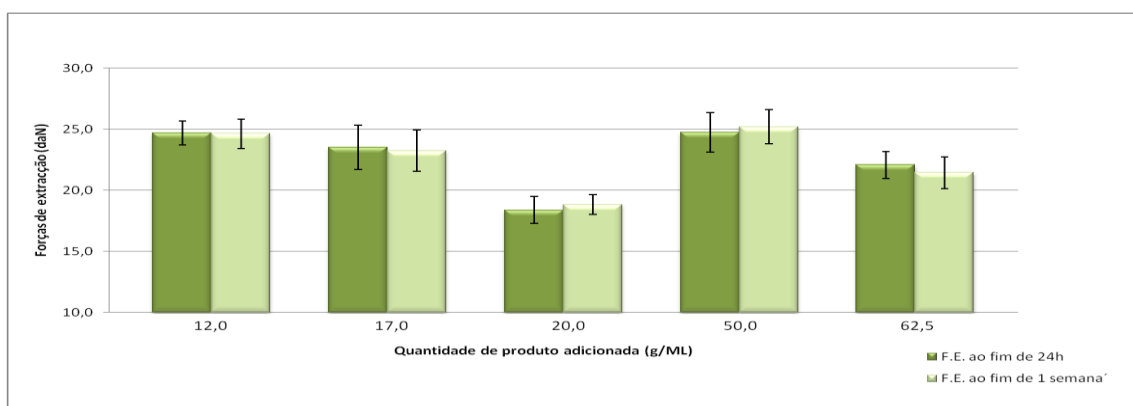
**Figura 3.11 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T4 adicionado.**

Na figura 3.12 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T5 adicionado. Verifica-se que o produto T5 apresenta um comportamento esperado relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Para uma quantidade baixa de produto adicionado as forças de extracção são mais elevadas. Com o aumento da quantidade de produto adicionado as forças de extracção baixam até 10,5 g/ML mantendo-se constantes com o aumento da quantidade adicionado.



**Figura 3.12 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T5 adicionado.**

Na figura 3.13 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T6 adicionado. Verifica-se que o produto T6 apresenta um comportamento irregular relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Verifica-se que apenas para 20,0 g/ML as forças de extracção se encontram entre 15 e 20 daN.



**Figura 3.13 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T6 adicionado.**

Na figura 3.14 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T7 adicionado. Verifica-se que o produto T7 apresenta um comportamento em U relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Neste caso as forças baixam até 30,0 g/ML adicionadas de produto T7 e depois voltam a subir com a adição de produto. Desta forma verifica-se que existe um ponto óptimo de adição para se obter forças de extracção entre 15 e 20 daN.

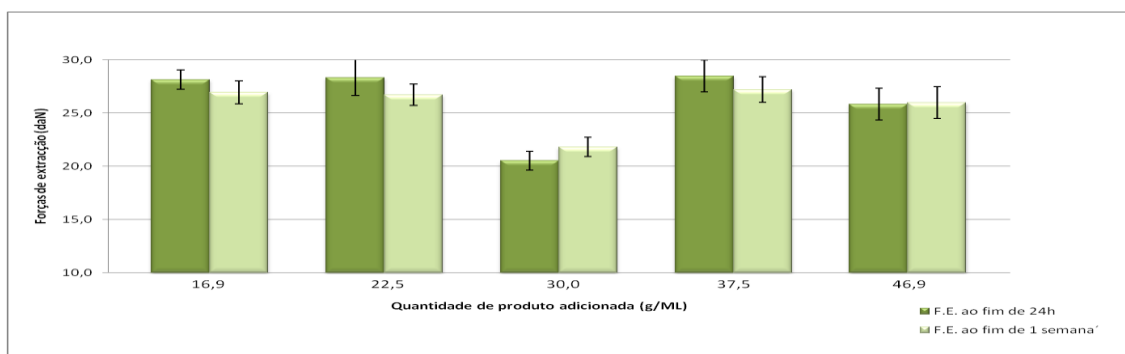


Figura 3.14 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T7 adicionado.

Na figura 3.15 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T8 adicionado. Verifica-se que o produto T8 apresenta um comportamento em U relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Neste caso as forças baixam até 12,0 g/ML adicionadas de produto T8 e depois voltam a subir com a adição de produto. Apesar de este comportamento ser pouco acentuado através da análise estatística efectuada o mesmo é comprovado.

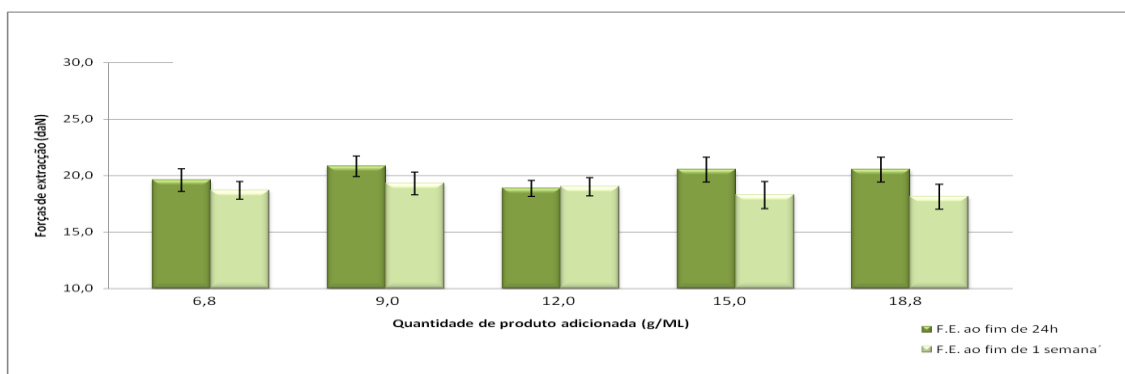


Figura 3.15 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T8 adicionado.

Na figura 3.16 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T9 adicionado. Verifica-se que o produto T9 apresenta um comportamento bastante regular relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Pela análise estatística efectuada pode-se verificar que as forças de extracção são consideradas iguais independentemente da quantidade de produto T9 adicionado.

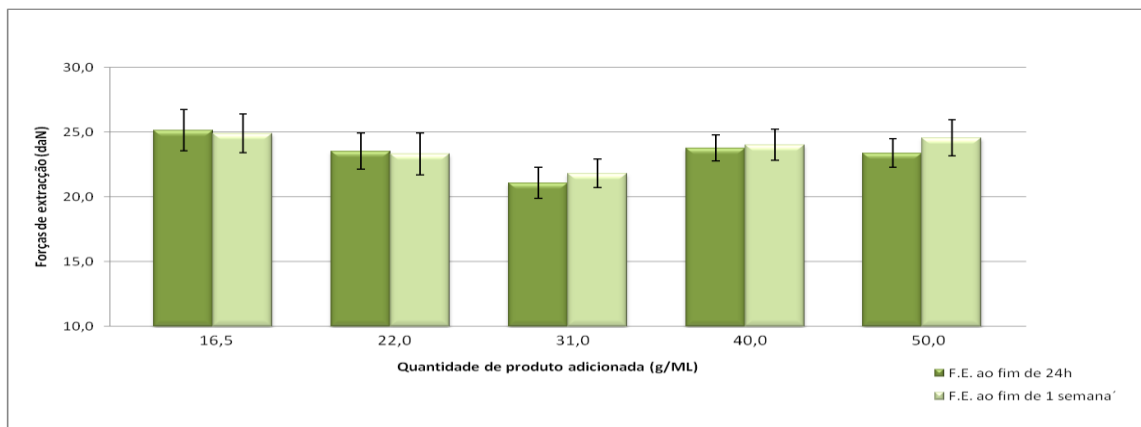


Figura 3.16 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T9 adicionado.

Na figura 3.17 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T10 adicionado. Verifica-se que o produto T10 apresenta um comportamento irregular relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Independentemente desta irregularidade as forças de extracção encontram-se entre 15 e 20 daN com excepção de 23,0 g/ML.

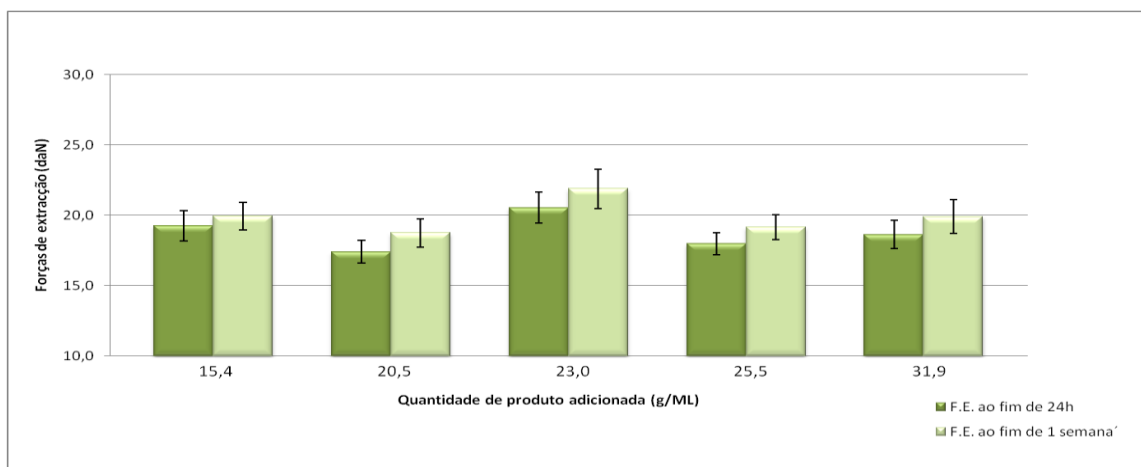


Figura 3.17- Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T10 adicionado.

Na figura 3.18 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T11 adicionado. Verifica-se que o produto T11 apresenta um comportamento irregular relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Independentemente desta irregularidade as forças de extracção encontram-se entre 15 e 20 daN com excepção de 24,5 g/ML.

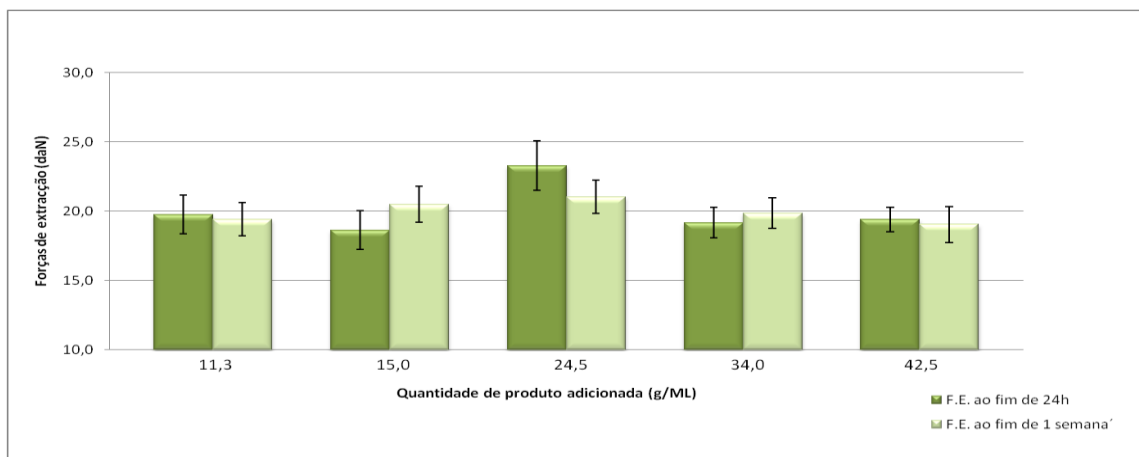


Figura 3.18 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T11 adicionado.

Na figura 3.19 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T12 adicionado. Verifica-se que o produto T12 apresenta um comportamento irregular relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Apesar desta irregularidade existem três quantidades de produto (16,5; 40,0 e 50,0 g/ML) que correspondem a forças de extracção entre 15 e 20 daN.

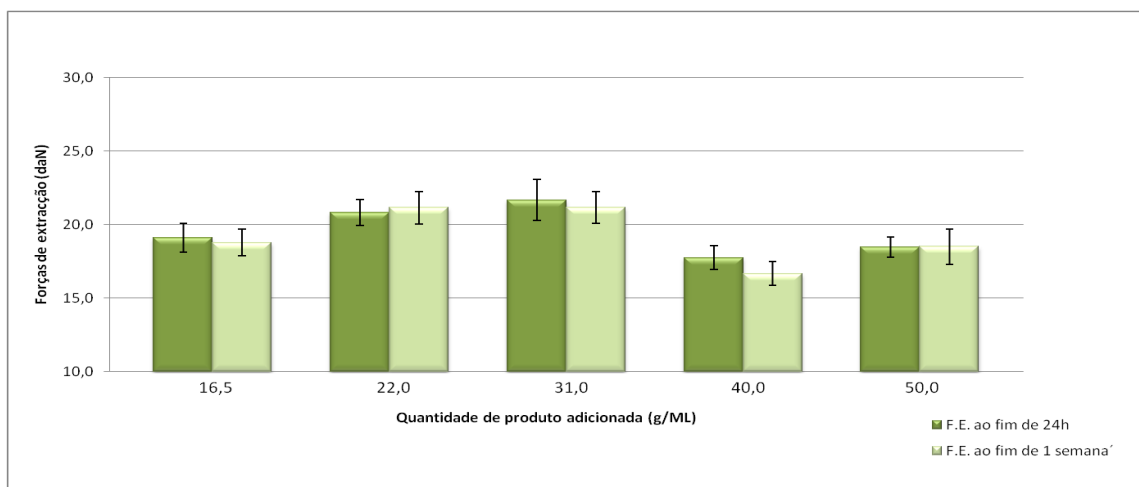
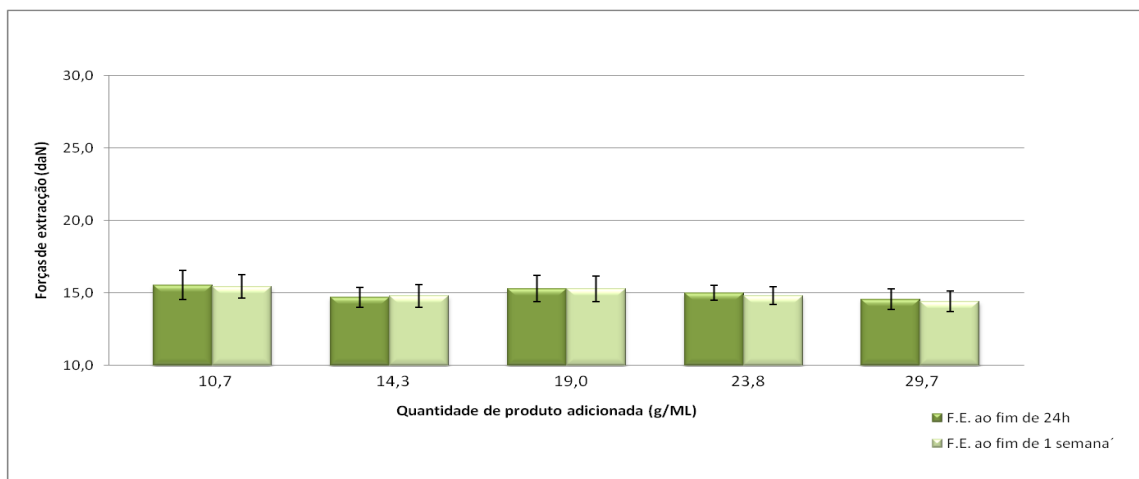


Figura 3.19 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T12 adicionado.

Na figura 3.20 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à quantidade de produto T13 adicionado. Verifica-se que o produto T13 apresenta um comportamento bastante regular relativamente à variação da quantidade de produto adicionado. Independentemente da quantidade de produto adicionado as forças de extracção são sempre muito baixas não ultrapassando muito os 15 daN.

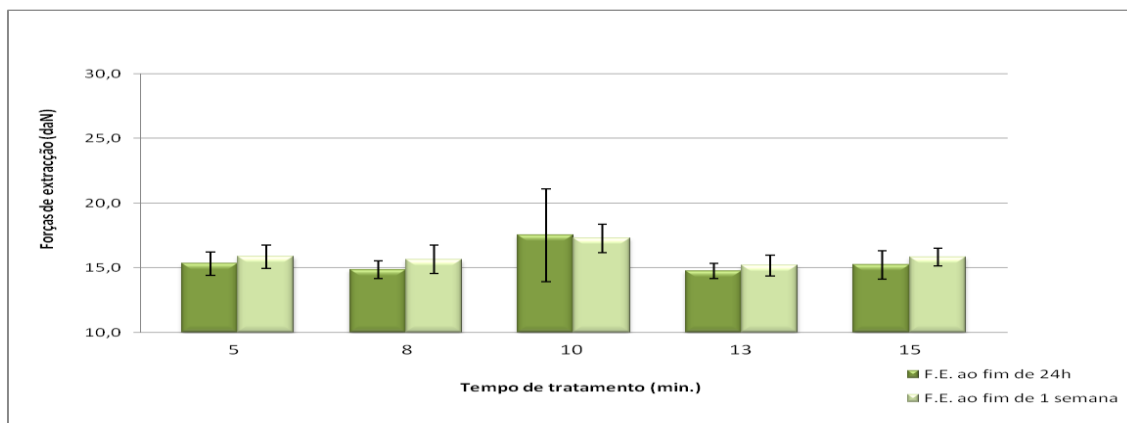


**Figura 3.20 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco à quantidade de produto T13 adicionado.**

### **Análise de risco à distribuição de produto**

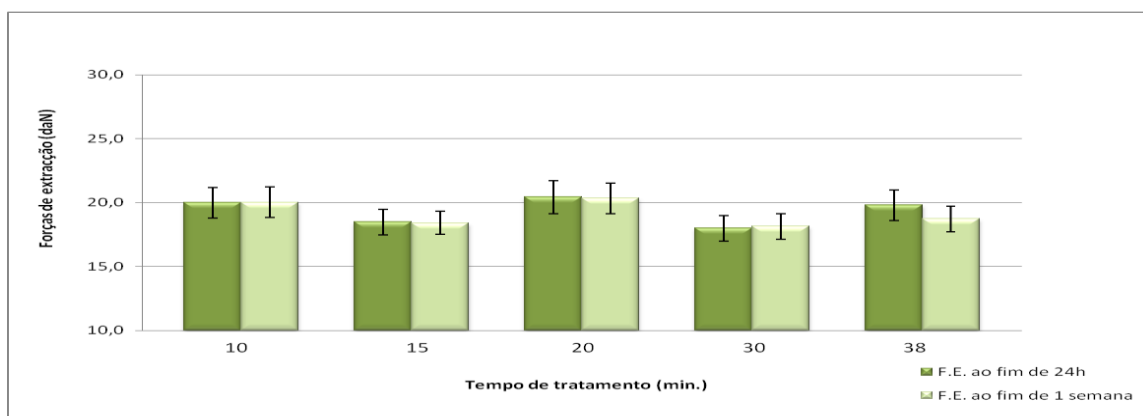
Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos correspondentes à análise de risco à distribuição de produto. Os valores podem ser consultados no anexo M.

Na figura 3.21 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T1. Verifica-se que o produto T1 apresenta um comportamento muito regular relativamente à distribuição de produto. As forças de extracção encontram-se sempre muito próximas de 15 daN. Estatisticamente confirma-se que as forças de extracção obtidas para 10 minutos de distribuição podem ser consideradas semelhantes às outras.



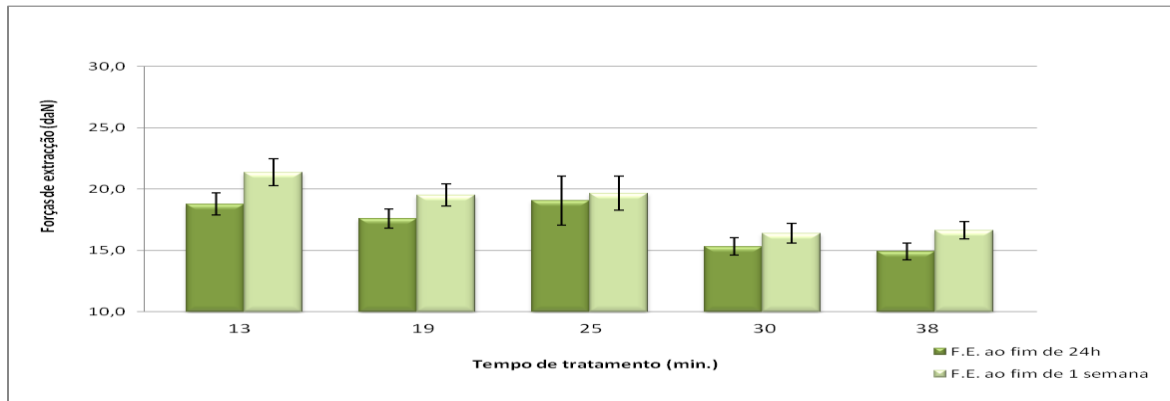
**Figura 3.21- Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T1.**

Na figura 3.22 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T2. Verifica-se que o produto T2 apresenta um comportamento muito regular relativamente à distribuição de produto. As forças de extracção encontram-se entre 15 e 20 daN.



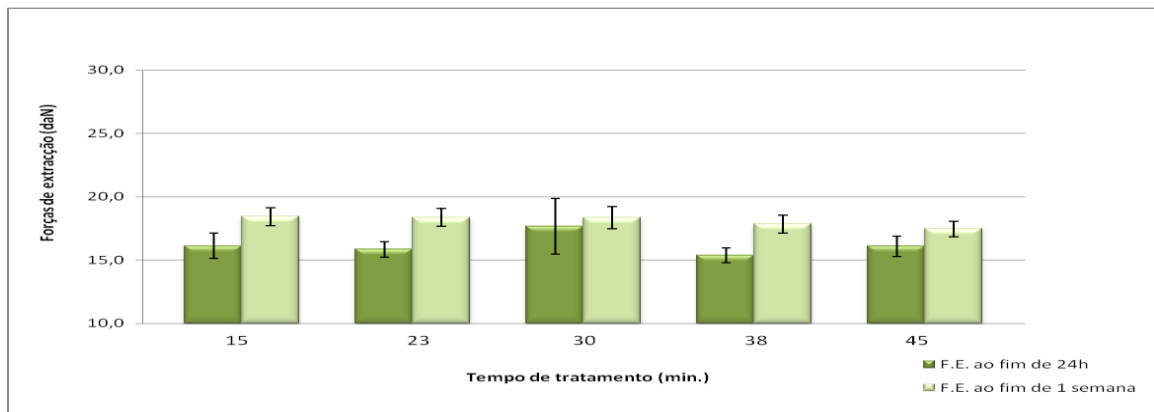
**Figura 3.22 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T2.**

Na figura 3.23 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T3. Verifica-se que o produto T3 apresenta um comportamento esperado relativamente à distribuição de produto. As forças de extracção baixam até 30 minutos de distribuição mantendo-se estável para tempos de distribuição mais elevados. Pode-se verificar que apenas aos 30 minutos é obtida uma boa distribuição do produto T3.



**Figura 3.23 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T3.**

Na figura 3.24 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T4. Verifica-se que o produto T4 apresenta um comportamento muito regular relativamente à distribuição de produto. As forças de extracção encontram-se entre 15 e 20 daN.



**Figura 3.24 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T4.**

Na figura 3.25 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T5. Verifica-se que o produto T5 apresenta um comportamento regular relativamente à distribuição de produto com excepção dos 30 minutos de distribuição em que estatisticamente se considera que as forças de extracção são relativamente superiores. Para todos os tempos de distribuição as forças de extracção encontram-se entre 15 e 20 daN.

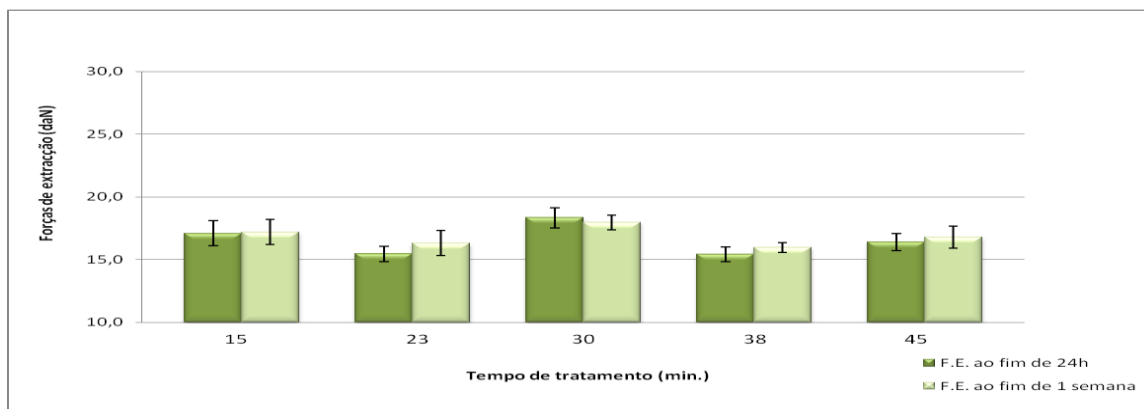


Figura 3.25 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T5.

Na figura 3.26 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T6. Verifica-se que o produto T6 apresenta um comportamento irregular relativamente à distribuição de produto. As forças de extracção variam entre 15 e 25 daN. Pela análise pode-se verificar que a melhor distribuição do produto T6 ocorre entre 20 e 25 minutos.

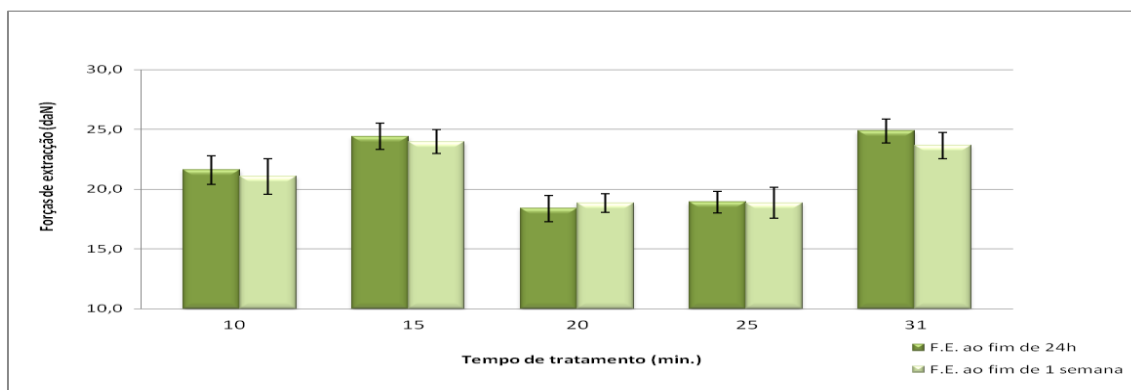
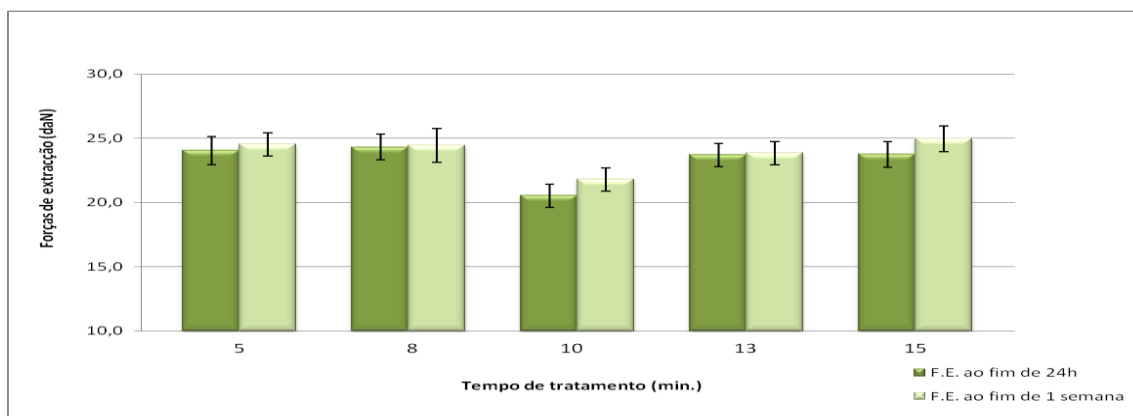


Figura 3.26 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T6.

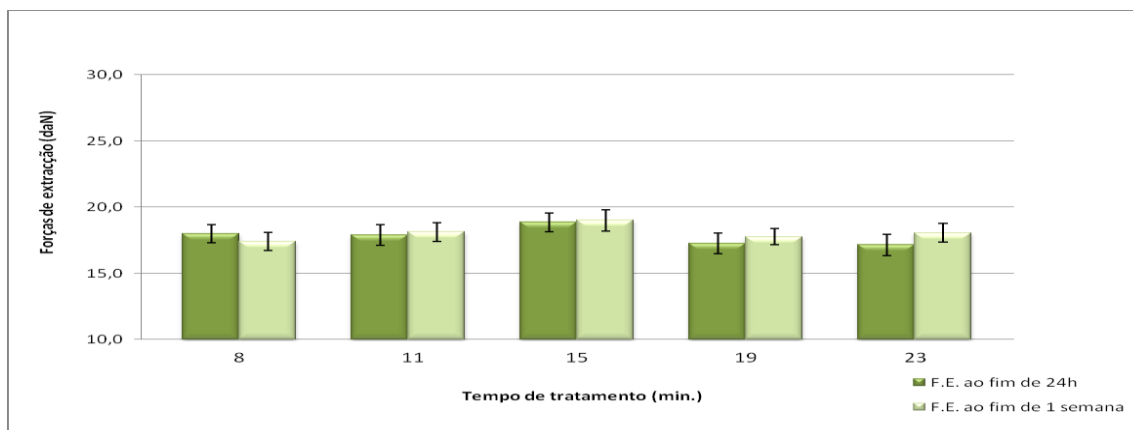
Na figura 3.27 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T7. Verifica-se que o produto T7 apresenta um comportamento em U relativamente à distribuição de produto, isto é, as forças de extracção são altas quando a distribuição de produto é baixa e continuam a baixar até determinado ponto. Neste caso as forças baixam até 10 minutos de distribuição e

depois voltam a subir com o tempo de distribuição. Desta forma verifica-se que existe um ponto óptimo de adição para se obter forças de extracção mais baixas.



**Figura 3.27 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T7.**

Na figura 3.28 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T8. Verifica-se que o produto T8 apresenta um comportamento muito regular relativamente à distribuição de produto. As forças de extracção encontram-se entre 15 e 20 daN.



**Figura 3.28 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T8.**

Na figura 3.29 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T9. Verifica-se que o produto T9 apresenta um comportamento esperado relativamente à distribuição de produto. As forças de extracção baixam até 30 minutos de distribuição mantendo-se estável para

tempos de distribuição mais elevados. Pode-se verificar que apenas aos 30 minutos é obtida uma boa distribuição do produto T9.

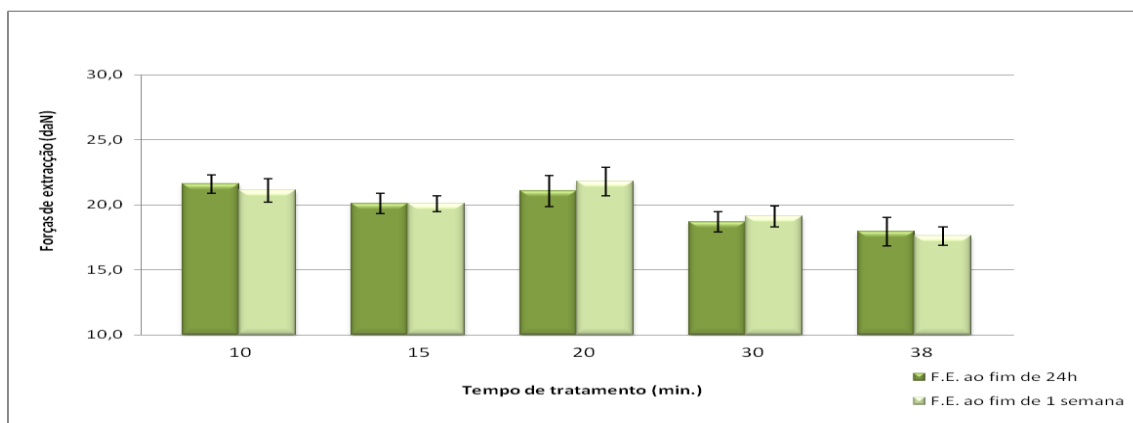


Figura 3.29 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T9.

Na figura 3.30 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T10. Verifica-se que o produto T10 apresenta um comportamento irregular relativamente à distribuição de produto. As forças de extracção variam entre 15 e 25 daN. Pela análise pode-se verificar que a partir de 38 minutos é que ocorre uma boa distribuição do produto T10.

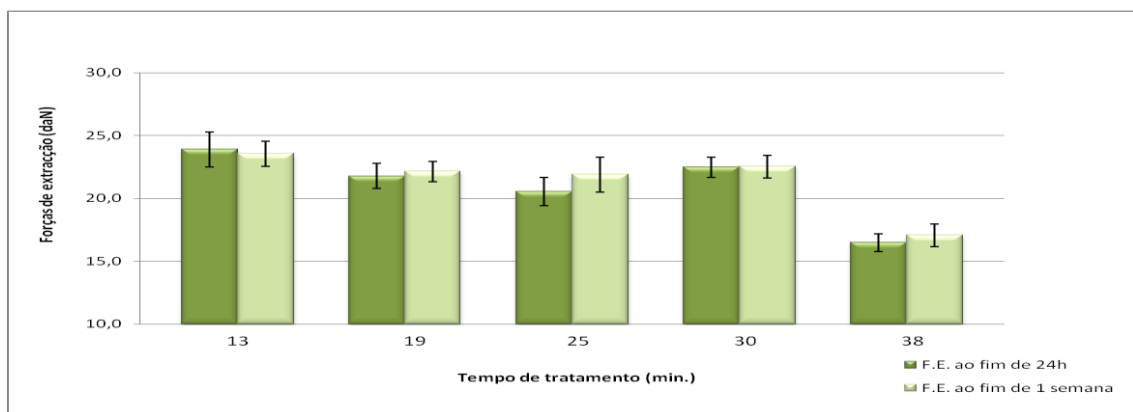
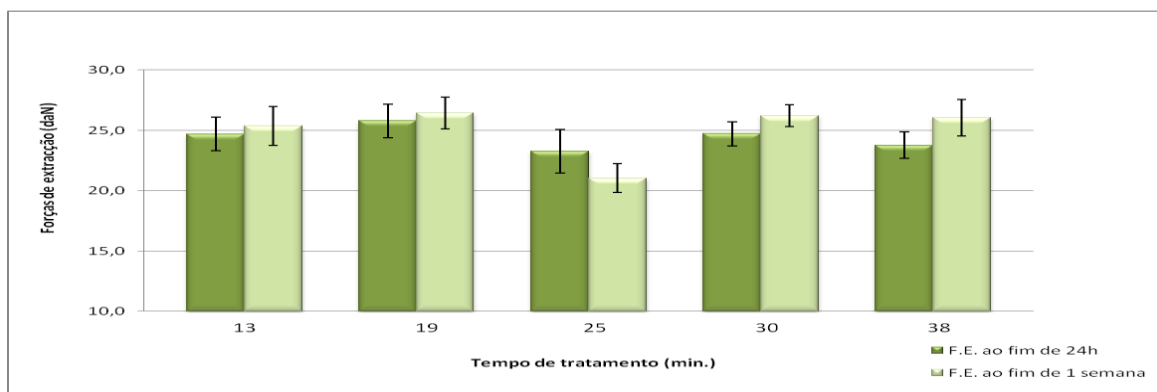


Figura 3.30 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T10.

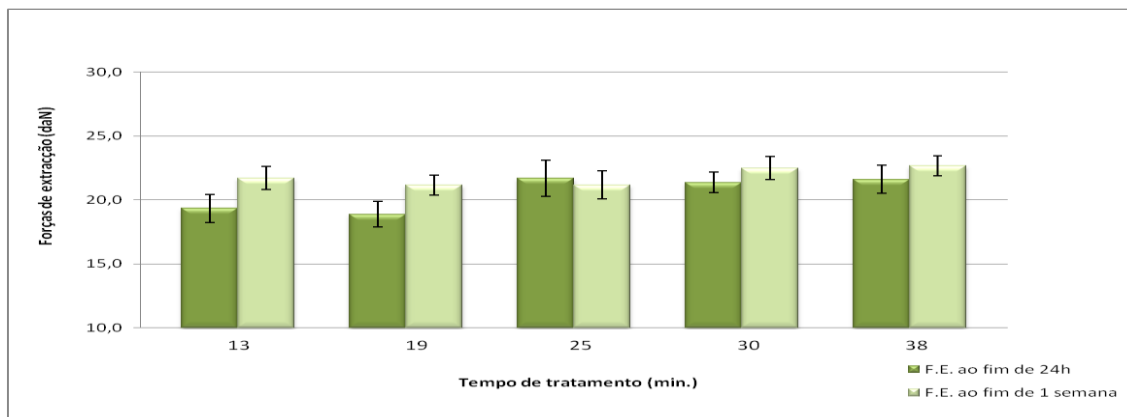
Na figura 3.31 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T11. Verifica-se que o produto T11 apresenta um comportamento em U relativamente à distribuição de produto. Neste caso as forças

baixam até 25 minutos de distribuição e depois voltam a subir com o tempo de distribuição. Desta forma verifica-se que existe um ponto óptimo de adição para se obter forças de extracção mais baixas.



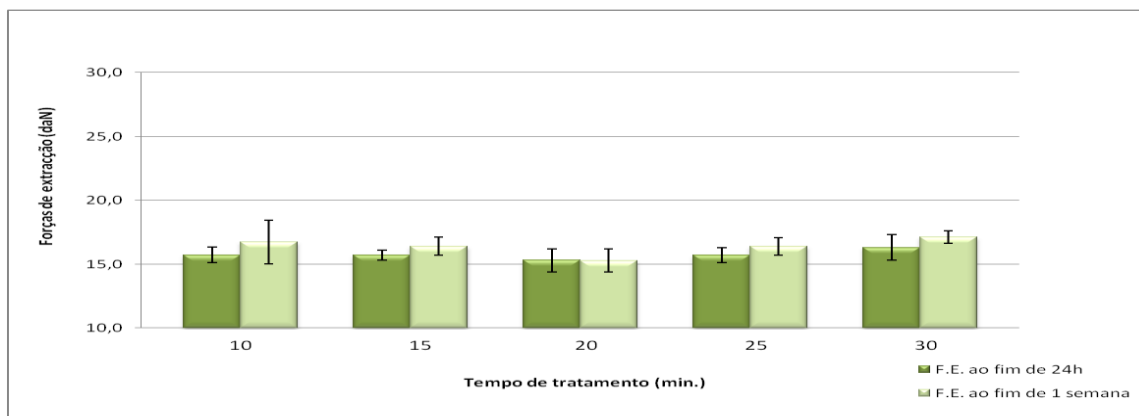
**Figura 3.31 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T11.**

Na figura 3.32 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T12. Verifica-se que o produto T12 apresenta um comportamento muito regular relativamente à distribuição de produto.



**Figura 3.32 - Resultados obtidos de forças de extracção na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T12.**

Na figura 3.33 encontram-se os resultados de forças de extracção obtidos na análise de risco à distribuição do produto T13. Verifica-se que o produto T13 apresenta um comportamento muito regular relativamente à distribuição de produto. As forças de extracção encontram-se sempre muito próximas de 15 daN.



**Figura 3.33 - Resultados obtidos de forças de extração na análise de risco ao tempo de tratamento do produto T13.**

### Árvore de decisão

A realização da árvore de decisão permitiu fazer a melhor escolha do produto alternativo ao utilizado actualmente (T8), conforme se pode verificar na figura 3.34.

Todos os testes laboratoriais foram realizados a todos os produtos. Mesmo que um produto tenha sido considerado mau em determinado teste, o teste seguinte foi na mesma realizado. A construção da árvore de decisão teve em conta este aspecto, e os produtos químicos que tenham sido maus, em algum dos testes, foram assinalados com cor diferente para melhor análise final.

Para melhor interpretação dos dados em cada teste, assinalado a cor diferente, foi colocado o critério para aceitação do produto como bom produto naquele teste, desta forma, foi possível analisar e decidir com toda a clareza.

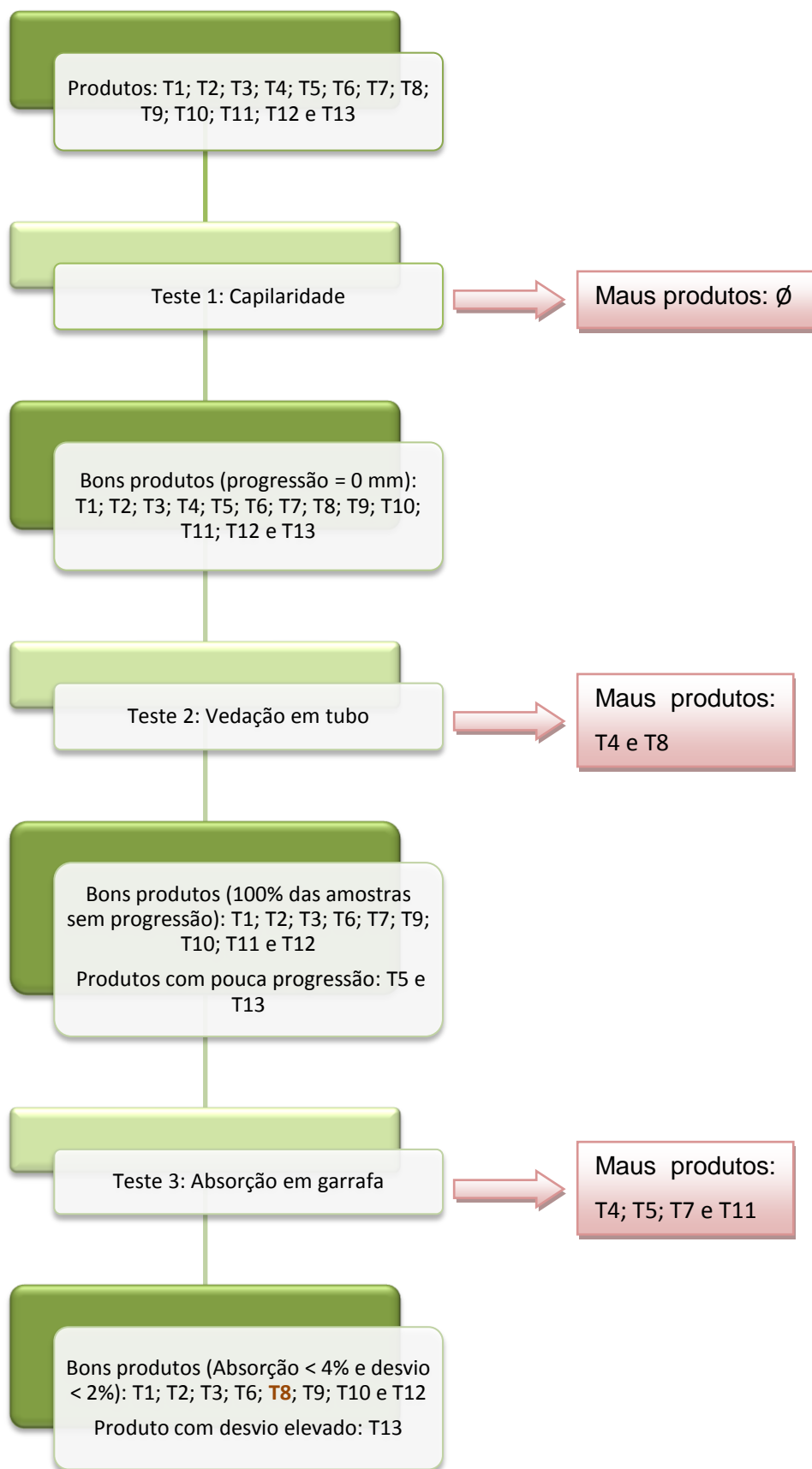


Figura 3.34 - Árvore de decisão.

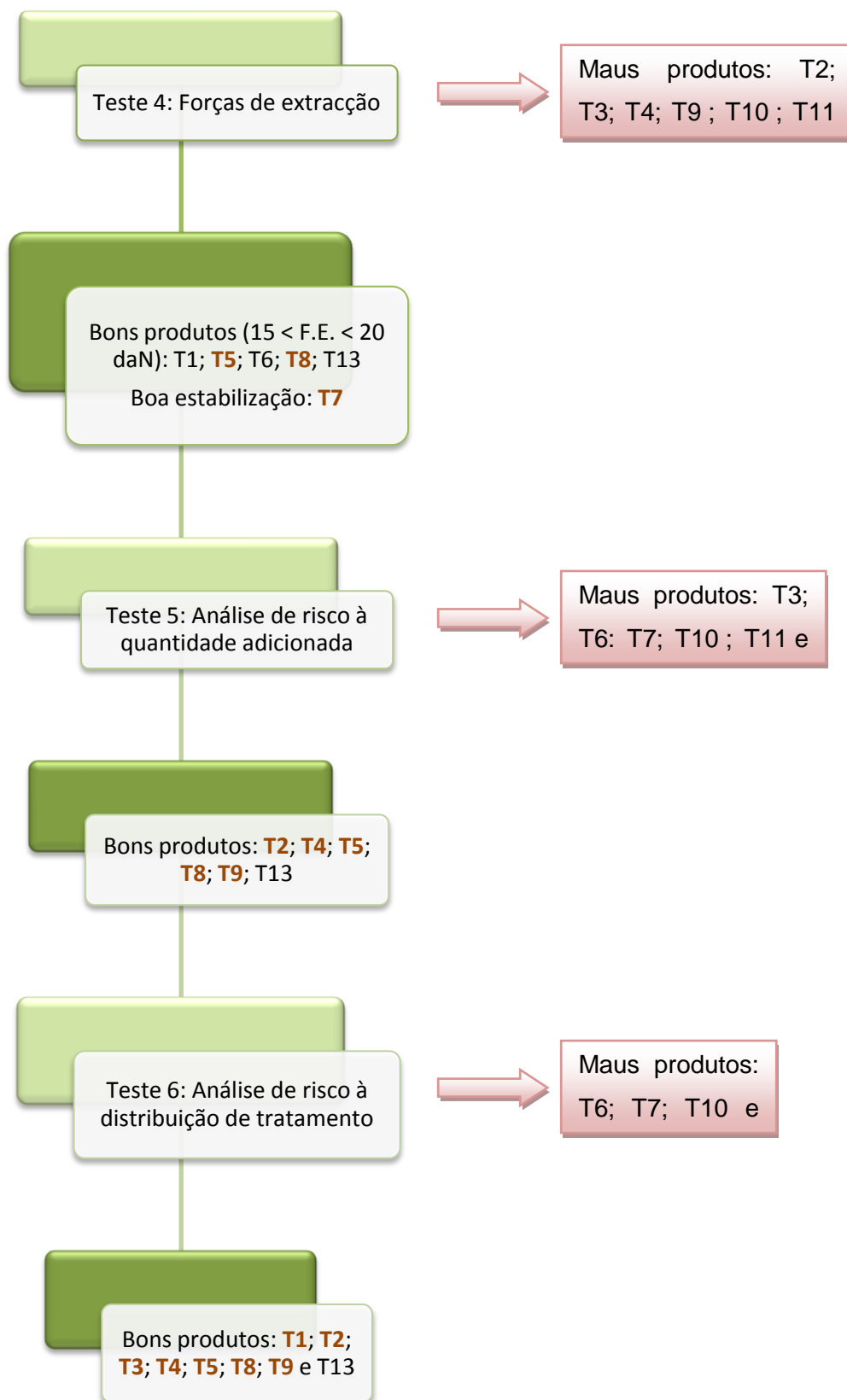


Figura 3.34 - Árvore de decisão (continuação).

Como se pode verificar pela análise da na figura 3.34, o único produto químico que teve boa aprovação em todos os testes foi o produto T13.

Na análise inicial das forças de extracção os produtos T5 e T6, também podem ser considerados bons alternativos ao produto actualmente utilizado (T8). Após esta análise global de todos os testes, pode-se considerar essa conclusão válida, desde que se tenham certos cuidados no manuseamento dos produtos, nomeadamente:

- Produto T5: deve-se ter em conta que o único teste em que foi considerado mau tratamento foi o teste da absorção em garrafa. Com este dado, deve-se ter em atenção os mercados em que é necessário fazer uma grande viagem até ao destino podendo atingir temperaturas elevadas. Para mercados mais distantes (ex. EUA, Austrália e África do Sul) este produto não será indicado devido ao risco de ocorrência de migração de vinho através da rolha.

- Produto T6: de acordo com a análise de risco à quantidade de produto adicionado e à análise de risco à distribuição de produto, deve-se ter muita atenção à quantidade inserida no tambor assim como o tempo de distribuição. Ao alterar a quantidade ou o tempo de distribuição, este tratamento apresenta uma resposta final (força de extracção) diferente.



## 4 Estudo e validação de um novo método para determinação da absorção em garrafa

O estudo e validação do novo método para determinação da absorção em garrafa foi efectuado em simultâneo com a determinação da absorção em garrafa determinada no capítulo 3.4.

Neste capítulo, são apresentados os ensaios e o tipo de amostras utilizadas para este estudo, assim como uma descrição dos métodos utilizados.

No final do capítulo é feita uma análise e discussão dos resultados, que têm como objectivo decidir se o novo método pode ser implementado e validado pela empresa, comparativamente com o método actual de determinação da absorção em garrafa.

### 4.1 Identificação e caracterização dos ensaios e amostras

Na tabela 4.1 encontram-se as condições de realização do estudo do método da determinação da absorção em garrafa conhecendo-se ou não a massa da rolha.

**Tabela 4.1 - Condições de realização do estudo do método da determinação da absorção conhecendo-se ou não a massa da rolha.**

Tarefa	Data realização		Produto químico	Lote	Laboratório					
	Início	Fim			Temperatura inicial [°C]			Humidade inicial [%]		
					Instantânea	Mínimo	Máximo	Instantânea	Mínimo	Máximo
T.1.5	10 Jan.	17 Jan.	T1	2110742001	17,4	14,9	18,6	77	67	77
T.2.5	3 Jan.	10 Jan.	T2	Boletim 4641E	17,2	12,0	18,2	79	46	80
T.3.5	17 Jan.	24 Jan.	T3	2110742001	17,3	15,4	19,3	77	63	77
T.4.5	17 Jan.	24 Jan.	T4		17,3	15,4	19,3	77	63	77
T.5.5	3 Jan.	10 Jan.	T5		17,2	12,0	18,2	79	46	80
T.6.5	3 Jan.	10 Jan.	T6	Boletim 4641E	17,2	12,0	18,2	79	46	80
T.7.5	10 Jan.	17 Jan.	T7	2110742001	17,4	14,9	18,6	77	67	77
T.8.5	10 Jan.	17 Jan.	T8		17,4	14,9	18,6	77	67	77
T.9.5	3 Jan.	10 Jan.	T9		17,2	12,0	18,2	79	46	80
T.10.5	10 Jan.	17 Jan.	T10	Boletim 4641E	17,4	14,9	18,6	77	67	77
T.11.5	10 Fev.	17 Fev.	T11		18,9	14,6	18,9	60	60	72
T.12.5	10 Fev.	17 Fev.	T12		18,9	14,6	18,9	60	60	72
T.13.5	17 Fev.	24 Fev.	T13	Boletim AA0044	17,5	15,2	17,6	64	58	65
Industrial	10 Fev.	17 Fev.	T8	2116371/1	18,9	14,6	18,9	60	60	72
Industrial	10 Fev.	17 Fev.			18,9	14,6	18,9	60	60	72
Industrial	10 Fev.	17 Fev.			18,9	14,6	18,9	60	60	72

Na realização destes ensaios foram utilizadas 6 rolhas aglomeradas 44x23 providas da UI Equipar já com o referido tratamento efectuado. A estufa encontrava-se a  $37,5 \pm 2,5$  °C e as garrafas permaneceram na estufa durante 7 dias.

#### **4.2 Descrição do método actual**

O método existente na empresa para determinação da absorção em garrafa das rolhas é o seguinte:

1º - Pesa-se a rolha e em seguida engarrafa-se a garrafa com vinho tranquilo (teor alcoólico aproximado de 12% vol.);

2º - Espera-se uma hora após engarrafamento para que as rolhas estabilizem

3º - Coloca-se as garrafas deitadas numa estufa a  $37,5$  °C  $\pm$   $2,5$  °C durante uma semana.

4º - Ao final dessa semana retira-se as garrafas e deixar arrefecer.

5º - Retira-se as rolhas e pesa-se. A diferença de massa da rolha no final relativamente à massa inicial corresponde à absorção que ocorreu de vinho pela rolha.

O método existente não permite a determinação da absorção das rolhas quando a massa inicial da rolha é desconhecida. Tornou-se fundamental colmatar esta falha para ser possível determinar a absorção ocorrida em garrafas providas de clientes. Desta forma, fez-se o estudo para verificar a possibilidade de determinar a absorção das rolhas em garrafa desconhecendo-se a massa inicial da rolha.

#### **4.3 Comparação do novo método com o actual**

O novo método é semelhante ao primeiro, a diferença está no facto de a rolha não ser pesada antes do engarrafamento. No final, a rolha foi colocada na estufa a  $105$  °C até peso constante, foi posteriormente colocada no excicador, até atingir a temperatura ambiente. Por fim pesou-se a rolha. A descrição pormenorizada deste método encontra-se no anexo N.

Se pelo método anterior, a diferença entre a massa final da rolha e a massa inicial, corresponde à absorção que ocorreu de vinho pela rolha, pelo novo método é necessário ter em consideração a humidade existente na rolha.

Desta forma, no novo método, é necessário determinar a diferença entre a massa da rolha após ter sido colocada na estufa e a massa da rolha após extracção da garrafa. A esta diferença é ainda necessário retirar a humidade inicial presente na rolha. Esta humidade, caso não fosse contabilizada, estaria a aumentar a absorção ocorrida efectivamente.

Para comprovar este estudo para além de contabilizar a humidade média do lote a que a rolha pertence, contabilizou-se em separado a humidade de cada rolha para verificar a veracidade de tal aproximação.

Uma vez que existe a necessidade de comparação de ambos os métodos e que a amostra é destruída em cada ensaio, a mesma amostra (rolha) foi utilizada em ambos os métodos, sendo feitas todas as medições necessárias.

#### **4.4 Análise e discussão dos resultados**

Na figura 4.1 encontram-se os resultados obtidos para a absorção em garrafa pelo método convencional e pelo novo método. Os valores encontram-se no anexo O.

A comparação entre os métodos foi feita graficamente, na tentativa de verificar se existia linearidade entre a absorção em garrafa obtida pelo método actual e pelo novo método.

As absorções em garrafa obtidas encontram-se entre 1,5 e 10%, pelo que esta verificação apenas é válida para esta gama de valores. Para valores superiores nada se poderá afirmar relativamente à validade desta aproximação de métodos devido à inexistência de dados. Embora não se possa confirmar o método, para valores de absorção em garrafa superiores a 10%, o método pode ser validado, porque normalmente não existem absorções em garrafa superiores a este valor. A existência de um mau produto químico de tratamento de superfície é verificada numa situação de má estanquidade e vedação da rolha, ou seja, para valores de absorção em garrafa superiores a 10%.

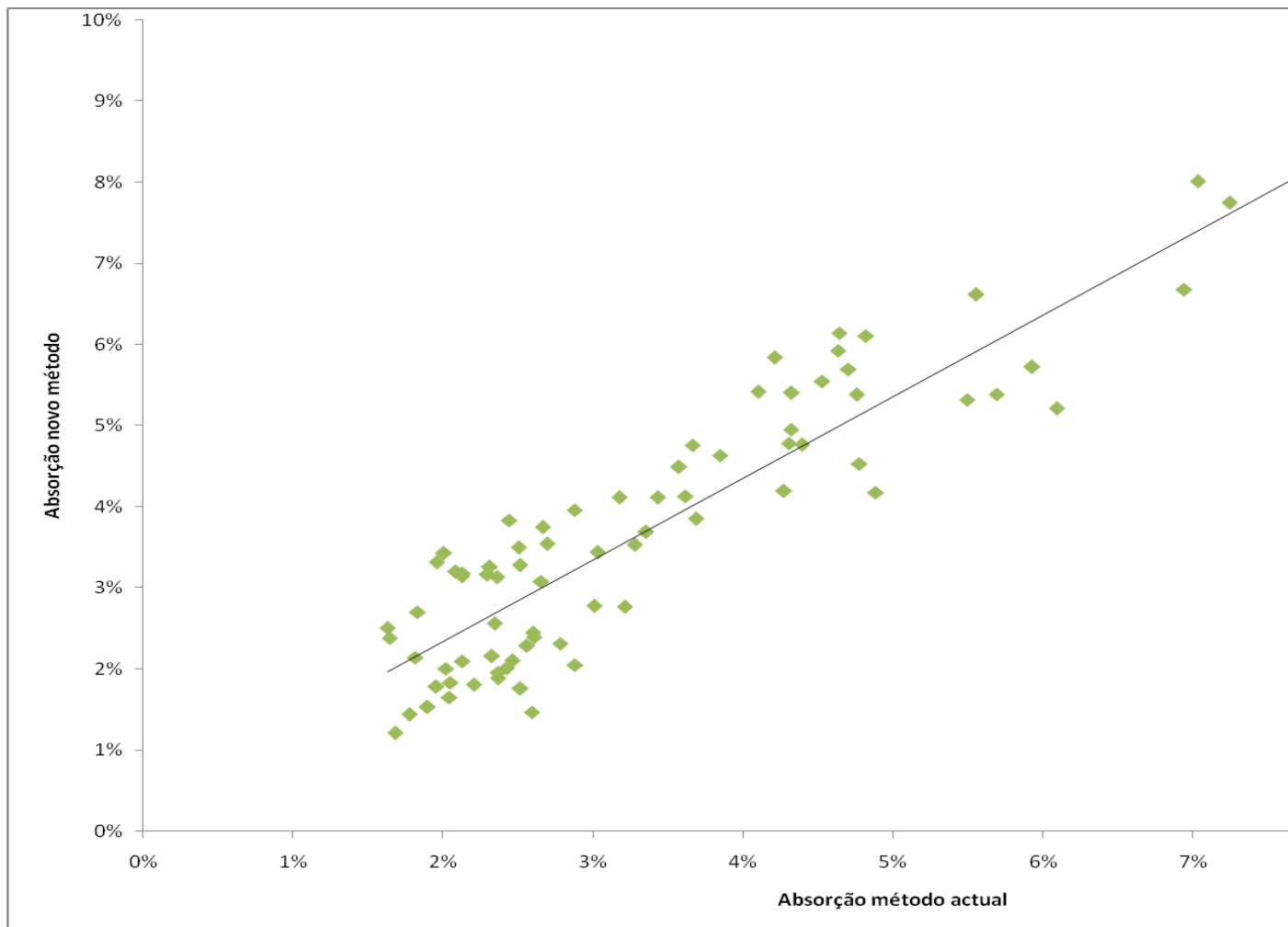


Figura 4.1 – Absorção obtida pelo método actual vs. Absorção obtida pelo novo método.

Analisando a figura 4.1, pode-se verificar que com um desvio padrão de aproximadamente 0,85, existe uma boa confiança na utilização do novo método de determinação da absorção em garrafa.

Desta forma, foi encontrado uma solução viável do ponto de vista real e em contexto industrial, que permita obter a percentagem de vinho absorvida em garrafa no cliente. Assim, aquando o surgimento de qualquer tipo de reclamação, ou mesmo para investigação, pode-se determinar a absorção ocorrida em garrafa sem se ter conhecimento da massa inicial da rolha.



## 5 Conclusões e Propostas de trabalho futuro

Os objectivos deste trabalho foram a optimização dos tratamentos de superfície em rolhas de cortiça e a elaboração de um novo método de determinação da absorção em garrafa.

Relativamente à optimização dos tratamentos de superfície em rolhas de cortiça, concluiu-se que o produto T13 apresenta uma boa estabilização embora apresente forças de extracção no limite inferior. Após análise global dos testes efectuados podem-se considerar T5 e T6, bons produtos alternativos ao produto actualmente implementado (T8), se existirem alguns cuidados no seu manuseamento, nomeadamente:

- Produto T5: o único teste em que foi considerado mau tratamento foi o teste da absorção em garrafa. Com este dado deve-se ter em atenção os mercados em que é necessário fazer uma grande viagem até ao destino podendo atingir temperaturas elevadas. Para mercados mais distantes (ex. EUA, Austrália e África do Sul) este produto não será indicado, devido ao risco de ocorrência de migração de vinho através da rolha.

- Produto T6: de acordo com a análise de risco à quantidade de produto adicionado e à análise de risco à distribuição de produto, deve-se ter muita atenção à quantidade inserida no tambor assim como o tempo de distribuição. Ao alterar a quantidade ou o tempo de distribuição, este tratamento apresenta uma resposta final (força de extracção) diferente.

Relativamente ao novo método de determinação da absorção em garrafa conclui-se que, embora apresentando um desvio padrão de aproximadamente 0,85, é um método eficaz que pode ser aprovado pela empresa. Desta forma, foi possível encontrar uma solução que permita ao laboratório de controlo de qualidade determinar a absorção em garrafa de vinho provenientes de clientes.

Como propostas para trabalho futuro sugerem-se:

- Alargamento dos produtos de tratamento de superfície estudados a todo o tipo de rolhas;
- Realização dos restantes testes para aprovação do produto, nomeadamente: análise sensorial, migrações, teor de pó e teor de peróxidos;

- Realização de ensaios à escala semi-industrial nos produtos que se verifique viabilidade para implementação;
- Estudar o efeito da temperatura no tambor nos produtos de tratamento estudados;
- Estudar o efeito da velocidade de rotação dos tambores nos tratamentos de superfície efectuados;
- Estudar o efeito da humidade das rolhas nos produtos de tratamento estudados;
- Estudar a superfície da rolha para melhor compreensão do espalhamento do produto, por exemplo através da análise de superfícies por electroscopia de electrões (XPS/AES) no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) cujo objectivo seria efectuar a caracterização química da superfície da rolha e interfaces;
- Estudar as propriedades de produtos de tratamentos de superfície naturais de forma a encontrar um produto natural que seja de fácil aplicabilidade e idealmente, que apenas alterando a quantidade adicionado, este produto possa ser incorporado em todo o tipo de rolhas para melhoramento logístico.

## Bibliografia

Amaro, A. M., Gomes, E. d., Gaspar, C. M., & Matos, C. S. (Dezembro 2005). A utilização e valorização da propriedade industrial no sector da cortiça. *Instituto Nacional de Propriedade Industrial, Vol. III - Colecção de Propriedade Industrial*, (pp. 13 - 29).

Amorim&Irmãos (2007).

Amorim&Irmãos. (25 Julho 2006). *The case for Cork - Briefing notes for Amorim personnel*. Amorim & Irmãos, S.A.

Anuário Apcor. (2009).

APCOR. (2004). Cortiça: os factos. Cork information Bureau., (pp. 2 - 3).

APCOR. (2009). The environmental importance of cork.

Battestin, V., Matsuda, L. K., & Macedo, G. A. (2004). Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. (Araquara, Ed.) *Alim. Nutr., Araquara, V.15, n.1* , pp. 63 - 72.

Bessa, P. (19 Maio 2010). A cortiça como material de baixo impacte. *Congresso LiderA: Corticeira Amorim*, (p. 5).

Biotechnologia, E. S. Sistemas de fecho em cortiça. *Sistemas de fecho em cortiça*, (p. 17).

Bleibaum, R. N., Lattey, K. A., & Francis, I. L. (2005). *Conjoint research for consumer perceptions of wine closure options and their impact on purchase interest in the United Stats and Australia*. Tragon Corporation & UC Davis, Extension and AWRI.

Capone, D., Sefton, M., Pretorius, I., & Hoij, P. (Agosto 2004). *Flavor scalping by wine bottle closures. Practical Winery and Vineyard*.

Fernandes, A. L. (Novembro 2007). *Impacto da rolha de cortiça na composição polifenólica de vinhos tintos engarrafados*. Tese de mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Departamento de Química.

Francis, L., Field, J., Gishen, M., Coulter, A., Valente, A., Lattey, K., et al. (Agosto 2003). *The AWRI Clousure trial: sensory evaluation data 36 months after bottling Australian & New Zealand Grapegrower and Winemaker*.

Gil, L. (2009). A cortiça como material de construção - Manual técnico.

Gil, L. (1993). *A química da cortiça: ponto de situação*, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química.

Gil, L. (2000). *História da Cortiça*. Santa Maria de Lamas, Portugal: APCOR - Associação Portuguesa de Cortiça.

Gil, L. (1999). *Historical Background of Studies in Cork Chemistry*.

Gil, L. (1995). *O Conhecimento Químico da Cortiça: nota histórica*. CRCORL Magazine, 1.

Godden. (2004). *Results obtained from the testing of reference closures included in the AWRI's: commercial closure trial*. AWRI Technical Review.

Isolamentos, A. (13 Fevereiro 2009). *Natureza e tecnologia a solução ideal*. Amorim Isolamentos, (p. 10).

Lopes. (2003). *Case of Cork*.

Mediterrânica, U. U. *Conhece a qualidade da sua cortiça? . Conhece a qualidade da sua cortiça? .*

Monteiro, J. M., Albuquerque, U. P., Araújo, E. d., & Amorim, E. L. (13 de Abril de 2005). *Taninos: uma abordagem da química à ecologia*. 28, No. 5, pp. 892 - 896.

Pavimentos de cortiça Wicanders. (21 Abril 2005). *Amorim Revestimentos*, (pp. 16 - 18).

Pereira, J. S., Bogalho, M. N., & Caldeira, M. C. (2009). *Do sobreiro à cortiça: Um sistema sustentável*. *Do sobreiro à cortiça: Um sistema sustentável*, (pp. 9 - 42).

Pereira, J. S., Bugalho, M. N., & Caldeira, M. d. (2009). *Do sobreiro à cortiça: um sistema sustentável*. *Instituto Superior de Agronomia*, (pp. 9 - 42).

Riboulet, J.-M., & Alegoët, C. (1994). *Practical Aspects of Wine Corkage* (Vol. Collection Aenir OEnologie). (J. M., & S. R. Anderson, Trads.) 71570 Chaintré, França: Bourgogne-Publications s.a.r.l.

Rosa, M. E. (1994). *The effect of long term treatment at 100 °C - 150 °C on structure, chemical composition and compression behaviour of cork*. *Holzforschung* , pp. 226 - 232.

Silva, J. N., Mayor, J. P., Price, J., Correia, N., Ferreira, V., & Pinto, L. V. (2006). *Cork industry book*.

Walsh, N. (4 Setembro 2002). *Case of Cork: Head of Cork Supply Australia, wich distributes Nomacorc*. in Australia, SA.

### **Cibergrafia**

*Amorim Turismo*. (2007). Obtido em 22 de Setembro de 2010, de Amorim Turismo: [http://www.amorimturismo.pt/amorim\\_quemsomos.php](http://www.amorimturismo.pt/amorim_quemsomos.php)

*Borracha actual*. (2011). Obtido em 23 de Junho de 2011, de <http://www.borrachaactual.com.br>

*FSCP Portugal*. (2006). Obtido em 15 de Abril de 2011, de <http://www.fscportugal.org/>

*Grupo Amorim*. (2007). Obtido em 24 de Setembro de 2010, de Grupo Amorim: <http://www.amorim.com>

*Guia metal*. (2011). Obtido em 23 de Junho de 2011, de <http://www.guiametal.com.br/?noticia=1413/refinarias-de-petroleo--entenda-como-funcionam>

*Infoescola*. (2006). Obtido em 23 de Junho de 2011, de <http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/silicone/>

*Instituto Superior de Agronomia*. (2010). Obtido em 27 de Setembro de 2010, de Instituto Superior de Agronomia: <http://www.isa.utl.pt/home/>

*MailOnline News*. (2010). Obtido em 29 de Setembro de 2010, de MailOnline News: <http://www.dailymail.co.uk/news/article-1090462/Save-amazing-forest---uncork-bottle-wine.html>

*Ministério da agricultura, do desenvolvimento rural e das pescas, autoridade florestal nacional*. (2009). Obtido em 29 de Setembro de 2010, de <http://www.afn.min-agricultura.pt/portal/outros/bases-dados-listas>

*Nature in action*. (2007). Obtido em 29 de Setembro de 2010, de Nature in action: <http://www.natureinaction.com/flora/sobreiro.html>

*Naturlink*. (2008). Obtido em 29 de Setembro de 2010, de <http://naturlink.sapo.pt/article.aspx?menuid=3&cid=16825&bl=1>

Pagaimo, S. (5 de Agosto de 2007). *Geologia/Biologia*. Obtido em 22 de Setembro de 2010, de <http://geologiabiologia.blogspot.com/>

*Química Orgânica*. (2010). Obtido em 23 de Junho de 2011, de <http://www.oquebragelho.com.br/pesquisafacil/quimica/organica/hidrocarbonetos.htm>

*Silaex Química*. (2010). Obtido em 23 de Junho de 2011, de <http://www.silaex.com.br/silicone.htm>

*vLex*. (2011). Obtido em 29 de Setembro de 2010, de <http://jurisprudencia.vlex.pt/vid/22560602>

*Wikipédia, a enciclopédia livre*. (2010). Obtido em 27 de Setembro de 2010, de Wikipédia, a enciclopédia livre: <http://pt.wikipedia.org>