



Desenvolvimento e otimização de processos de redução do TCA

HELENA PATRÍCIA DA COSTA FERNANDES REI MARQUES

Fevereiro de 2023

Ao Duarte

*"Just try new things.
Don't be afraid.
Step out of your comfort zones and soar, all right?"
Michelle Obama*

Agradecimentos

À M.A.SILVA Cortiças e a todos os seus membros que depositaram um voto de confiança em mim e me propuseram o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Eng^o José Pedro que me apresentou este desafio e o acompanhou sempre de forma dedicada esta jornada, promovendo a discussão de ideias, o que foi decerto uma mais-valia para o meu desenvolvimento profissional.

À Doutora Valentina Domingues que sempre se demonstrou disponível e preocupada com o progresso positivo do trabalho.

A todos os colaboradores da M.A.SILVA Cortiças que ajudaram a criar condições para que este trabalho fosse executado, em especial ao João Ribas.

Aos nossos parceiros externos que sempre se demonstraram disponíveis para a troca de ideias.

Ao meu filho pela vontade que me dá de lhe mostrar que somos capazes de tudo.

Ao meu companheiro por aturar as minhas tolices e apoiar incondicionalmente o meu desenvolvimento enquanto pessoa e engenheira.

Por fim, mas de todo não menos importante, aos meus queridos avós que eu tanto amo.

Sumário

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um processo com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) até 99 % não quantificável (NQ), sem impacto na humidade intrínseca das rolhas e garantindo as propriedades físico-mecânicas das mesmas.

O processo tem como princípios base a utilização de uma solução com afinidade ao composto de interesse para a extração complementada com secagem por infravermelho (IV) e uma corrente de ar quente.

O trabalho apresentado decorreu em 2 fases. Inicialmente foram realizados ensaios preliminares junto de um parceiro externo; numa 2ª fase procedeu-se à instalação de um protótipo semi-industrial e foram testadas diferentes condições de operação de forma a otimizar o processo em causa.

Os ensaios preliminares, nos quais foram testados dois fluxos produtivos, demonstraram a capacidade da tecnologia em estudo. O aumento da humidade relativa à entrada resultou num aumento da % NQ de TCA, tal como esperado. Nos fluxos produtivos avaliados as especificações internas foram cumpridas não se verificando impacto nas propriedades físico-mecânicas.

No protótipo semi-industrial o processo demonstrou-se eficaz na remoção do TCA, contudo a % NQ obtida por controlo sensorial, 97,53 %, foi inferior ao objetivo proposto para este trabalho. Por controlo sensorial verificou-se o aumento da % NQ, sem afetar a humidade intrínseca das rolhas tal como as propriedades físico-mecânicas, o que demonstra que o processo pode ser otimizado de forma a atingir os objetivos propostos. Por controlo *sniffing* o resultado obtido da % NQ após "Infrared Cleaning System" (ICS), 98,07 %, foi inferior à % NQ antes de ICS, 98,70 %.

Nos ensaios com o protótipo semi-industrial recolheram-se dados de variáveis do processo, como a temperatura das correntes de ar à saída, temperatura da zona superior do tambor e a temperatura de cada radiador de forma a entender como atingir os objetivos pretendidos.

Não se verificou a redução de compostos fenólicos, ao contrário do que a literatura sugere. Neste âmbito, o aumento de água ajudou, não tendo sido suficiente. Supõe-se que o uso de mais água e/ou o uso de reagentes químicos que atuem na sua degradação de compostos fenólicos poderão ajudar.

Palavras-chave: Cortiça, TCA, Infravermelho, Humidade relativa, Compostos fenólicos

Abstract

The aim of this work is the developing a process to reduce 2,4,6-trichloroanisole (TCA) until 99 % of non-quantifiable, without impact of the intrinsic moisture of the stoppers and guarantee the physical-mechanical proprieties.

The process has at the principles the use of a solution with great affinity the interesting compounds to extract with infrared drying with hot air.

There were two stages of develop. Firstly, there were the preliminary assays with our external partner. Then, we install the semi-industrial prototype and were tested different operation conditions to improve the process.

Preliminary tests, in which two production flows were tested, demonstrated the capacity of the technology under study. The increase of the moisture at the beginning results

an increase of % NQ, as expected. There was no impact on the physical-mechanical properties, and regardless of the production flow studied, the internal specifications were met.

The semi-industrial prototype the process effect removing TCA, however the % NQ obtained by sensory control, 97,53 %, was lesser than the aim for this work. By sensory control the % NQ increased without affecting the intrinsic moisture of the stoppers as the physical-mechanical perform, it forms a process which can be optimized to achieve the goals. By *sniffing* control the result obtained from the % NQ after "Infrared Cleaning System" (ICS), 98.07 %, was lower than the % NQ before ICS, 98.70 %.

The semi-industrial prototype tests were quite useful for collecting process variables such as the temperature of the output streams, temperature of each upper drum zone and the temperature of each radiator zone to understand how to achieve the objectives intended.

The reduction of phenolic compounds is not happened, contrary to what the literature suggests. In this context, the increase of water helped to decrease those compounds, but not enough. The use of more water and/or the use of a chemical that degrades phenolic compounds it could help.

Palavras-chave: Cork, TCA, Infrared, Moisture, Phenolic Compounds

Índice

<i>Agradecimentos</i>	<i>iii</i>
<i>Sumário</i>	<i>v</i>
<i>Abstract</i>	<i>vii</i>
<i>Índice de figuras</i>	<i>xiii</i>
<i>Índice de tabelas</i>	<i>xvii</i>
<i>Nomenclatura</i>	<i>xxi</i>
<i>Glossário</i>	<i>xxiii</i>
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Grupo MASILVA	1
1.3 Cortiça	2
1.3.1 Processo tradicional de fabricação de rolhas naturais	4
1.4 Organização da tese	6
2 Conceitos Teóricos	7
2.1 Compostos presentes na cortiça responsáveis desvios organoléticos	7
2.1.1 2,4,6-tricloroanisol.....	7
2.1.2 Outros compostos	11
2.1.3 Cloroanisóis	12
2.2 Compostos Fenólicos	13
2.3 Infravermelho (IV)	14
2.3.1 Aplicabilidade do IV.....	14
3 Estado da arte	19
3.1 Processos de redução/eliminação do TCA	19
3.2 Processos preventivos no combate do TCA	21
3.3 Processo atual MASILVA – SARA Advanced	22

4	<i>Desenvolvimento Técnico</i>	23
	4.1 Impacto do SARA <i>Advanced</i> e os acabamentos mecânicos na redução do TCA	23
	4.2 Extração com solvente	25
	4.3 Secagem com radiação IV	25
5	<i>Descrição Técnica</i>	27
	5.1 Ensaio Preliminares	27
	5.2 Instalação de Protótipo Semi-Industrial	29
	5.2.1 Operação	31
	5.2.2 Ensaio Protótipo Semi-industrial	31
	5.3 Metodologia	34
	5.3.1 Controlo da distribuição do TCA	34
	5.3.2 Aspeto visual	35
	5.3.3 Compostos fenólicos.....	35
	5.3.4 Propriedades físico-mecânicas.....	36
	5.3.5 Análise estatística	37
6	<i>Resultados e Discussão</i>	39
	6.1 Avaliação do comportamento das estufas	39
	6.2 Ensaio Preliminares	40
	6.2.1 Controlo da distribuição do TCA	40
	6.2.2 Aspeto Visual.....	48
	6.2.3 Compostos Fenólicos.....	48
	6.2.4 Propriedades Físico-Mecânicas	50
	6.3 Protótipo Semi-industrial	55
	6.3.1 Condições de operação	55
	6.3.2 Controlo da distribuição do TCA	64
	6.3.3 Compostos Fenólicos.....	76
	6.3.4 Propriedades Físico-Mecânicas	81
	6.4 Análise Estatística	82
	6.4.1 Controlo da distribuição do TCA	82

6.4.2	Compostos Fenólicos.....	83
6.4.3	Propriedades Físico-Mecânicas	84
7	<i>Conclusões</i>	87
8	<i>Perspetivas de trabalhos futuros</i>	89
	<i>Bibliografia</i>	91
A.	<i>Anexo – Descrição Técnica</i>	95
	A1. Ensaio Protótipo Semi-industrial	95
	A3. Método de análise SPME-GC-MS	109
B.	<i>Anexo – Resultados e Discussão</i>	111
	B1. Ensaios Preliminares	111
	B1.1. Aspeto Visual	111
	B2. Protótipo Semi-industrial	116
	B2.1 Controlo da distribuição do TCA	116

Índice de figuras

Figura 1.1 – Grupo MASILVA no mundo representado a vermelho.....	2
Figura 1.2 – Composição Química da Cortiça ^[8]	3
Figura 1.3 – Imagens de microscopia eletrónica do tecido celular da cortiça ^[9]	4
Figura 1.4 – Esquema produtivo de rolhas naturais de cortiça.....	6
Figura 2.1 – Roda dos aromas presentes na cortiça e qual a sua origem.....	7
Figura 2.2 – Fórmula química do composto 2,4,6-tricloroanisol ^[12]	8
Figura 2.3 – A absorção, reflexão e transmissão da radiação incidente num material semitransparente ^[23]	14
Figura 2.4 – Representação do aquecimento de alimentos por IV ^[24]	15
Figura 2.5 – Absortividade de diferentes materiais para diferentes temperaturas da fonte de irradiação ^[23]	18
Figura 4.1 – Esquema representativo das operações do fluxo α	24
Figura 4.2 – Esquema representativo das operações do fluxo β	24
Figura 5.1 – Fases do trabalho desenvolvido	27
Figura 5.2 – Esquema representativo das operações do fluxo α e os respetivos pontos de amostragem.....	28
Figura 5.3 – Esquema representativo das operações do fluxo γ e os respetivos pontos de amostragem.....	28
Figura 5.4 – Esquema representativo das operações do fluxo δ e os respetivos pontos de amostragem.....	28
Figura 5.5 – Protótipo Semi-industrial	30
Figura 5.6 – Diferentes tipos de perfuração de chapa (a recomendada à direita e a utilizada à esquerda) ^[36, 37]	30
Figura 5.7 – Objetivos delineados para os ensaios no protótipo semi-industrial	32
Figura 5.8 – Equipamento de controlo Sniffing	35
Figura 5.9 – Equipamento de análise de absorvância HI 96785-ABS	36
Figura 5.10 – Equipamento MedCork.....	36
Figura 5.11 – Equipamento de análise de Recuperação Diametral MLER 2000.....	37
Figura 6.1 – Condições de operação da Estufa 1.....	40
Figura 6.2 – Condições de operação da Estufa 2.....	40
Figura 6.3 – Resultados obtidos no controlo sensorial relativos aos ensaios realizados segundo a fluxo γ	41

Figura 6.4 – Resultados obtidos no controlo sniffing relativos aos ensaios realizados segundo a fluxo γ	43
Figura 6.5 – Resultados obtidos no controlo sensorial para comparação entre o fluxo α e a fluxo γ (n=200)	45
Figura 6.6 – Resultados obtidos no controlo sensorial (n=200) e controlo sniffing (n=1000) no ensaio da fluxo δ	46
Figura 6.7 – Absorvância obtida a 420 nm ao longo do ensaio 3 (Fluxo γ , n=10)	49
Figura 6.8 – Absorvância obtida a 420 nm ao longo do ensaio 4 (Fluxo δ , n=10)	49
Figura 6.9 – Absorvância obtida a 280 nm, 320 nm e 420 nm no Ponto Inicial e Após Acabamentos Mecânicos para o ensaio 2, fluxo γ (n=20).....	50
Figura 6.10 – Humidade Relativa em diferentes momentos para diferentes ensaios (Fluxo γ , n=100).....	51
Figura 6.11 – Humidade Relativa ao longo do ensaio 4 (Fluxo δ , n=200)	52
Figura 6.12 – Comprimento (mm) após acabamentos mecânicos (n=100).....	53
Figura 6.13 – Diâmetro (mm) após acabamentos mecânicos (n=100).....	54
Figura 6.14 – Resultados de Recuperação Diametral para os diferentes ensaios (n=25).....	54
Figura 6.15 – Evolução da temperatura ao longo do tempo nas correntes de ar 1 e 2 no programa B	55
Figura 6.16 – Evolução da temperatura ao longo do tempo das correntes de ar 1 e 2 e nos radiadores 1 e 2 no programa B2.....	56
Figura 6.17 – Evolução da temperatura ao longo do tempo da corrente de ar à saída (média) e na zona superior do tambor, programa I8.....	59
Figura 6.18 – Evolução da temperatura ao longo do tempo da corrente de ar à saída (média) e na zona superior do tambor, programa J9	60
Figura 6.19 – Evolução da temperatura ao longo do tempo da corrente de ar à saída (média) nos primeiros 40 minutos de processo no programa J9 e J10	60
Figura 6.20 – Comparação da temperatura média da corrente de ar à saída no programa J10 e K10.....	61
Figura 6.21 – Temperatura da corrente de ar à saída e na zona superior do tambor durante o programa P11.....	63
Figura 6.22 – Resultados da % NQ do TCA por controlo sensorial nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial	69
Figura 6.23 – Distribuição das rolhas detetadas com TCA pelos respetivos intervalos de concentração por controlo sensorial antes do ICS.....	70

Figura 6.24 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA pelos respetivos intervalos de concentração por controlo sensorial após ICS.....	70
Figura 6.25 - Resultados da % NQ do TCA por controlo sniffing nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial.....	73
Figura 6.26 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA pelos respetivos intervalos de concentração por controlo sniffing antes do ICS.....	74
Figura 6.27 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA pelos respetivos intervalos de concentração por controlo sniffing após ICS	74
Figura 6.28 – Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do programa L8-3.....	76
Figura 6.29 – Absorvância obtida a 420 nm do programa L8-3 (Fluxo γ , n=20)	77
Figura 6.30 – Absorvância obtida a 420 nm nos diferentes ensaios segundo o programa P11 (n=20).....	78
Figura 6.31 – Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-1	79
Figura 6.32 – Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-2.....	79
Figura 6.33 – Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-3	79
Figura 6.34 – Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-4.....	80
Figura 6.35 - Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-5.....	80
Figura 6.36 - Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-6.....	80
Figura 6.37 - Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-7.....	81
Figura 6.38 – Humidade relativa e respetivos desvios padrão nos diversos programas estudados (n=100/ensaio).....	82
Figura 6.39 - Análise estatística da % NQ obtida por controlo sensorial – Teste Wilcoxon	82
Figura 6.40 - Análise estatística da % NQ obtida por controlo sniffing – Teste Wilcoxon	83

Figura 6.41 - Análise estatística da composição fenólica a 420 nm – Teste Mann Withney (P11-1 a P11-4 e P11-7)	84
Figura 6.42 - Análise estatística da composição fenólica a 420 nm – Teste Mann Withney (P11-5 e P11-6).....	84
Figura 6.43 – Análise estatística da humidade relativa – Teste Wilcoxon.....	85
Figura A.1 – Reta de calibração para análise por SPME-GC-MS do TCA.....	109
Figura A.2 - Cromatograma obtido após análise por SPME-GC-MS	110
Figura B.1 – Fluxo γ , Ensaio 1, Após SARA Advanced.....	111
Figura B.2 – Fluxo γ , Ensaio 1, Após ICS	111
Figura B.3 – Fluxo γ , Ensaio 1, Após Acabamentos Mecânicos	111
Figura B.4 – Fluxo γ , Ensaio 2, Após SARA Advanced.....	112
Figura B.5 – Fluxo γ , Ensaio 2, Após ICS	112
Figura B.6 – Fluxo γ , Ensaio 2, Após Acabamentos Mecânicos	112
Figura B.7 – Fluxo γ , Ensaio 3, Após SARA Advanced.....	113
Figura B.8 – Fluxo γ , Ensaio 3, Após ICS	113
Figura B.9 – Fluxo γ , Ensaio 3, Após Acabamentos Mecânicos	113
Figura B.10 – Fluxo α , Ensaio 3, Após Acabamentos Mecânicos	114
Figura B.11 – Fluxo δ , Ensaio 4, Após ICS1	114
Figura B.12 – Fluxo δ , Ensaio 4, Após SARA Advanced.....	114
Figura B.13 – Fluxo δ , Ensaio 4, Após Acabamentos Mecânicos	115
Figura B.14 – Fluxo δ , Ensaio 4, Após ICS2	115

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades do TCA ^[12-14]	8
Tabela 5.1 – Características da cortiça utilizada nos diferentes ensaios preliminares ...	29
Tabela 5.2 – Funções disponíveis na consola I	31
Tabela 5.3 – Características da cortiça utilizada nos diferentes programas com fluxo γ	33
Tabela 6.1 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas no controlo sensorial nos ensaios realizados segundo o fluxo γ	42
Tabela 6.2 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas no controlo sniffing nos ensaios realizados segundo o fluxo γ	44
Tabela 6.3 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas no controlo sensorial (C. Sens, n=200) e no controlo sniffing (C. Sniff, n≈1000) no ensaio do fluxo δ , ensaio 4.....	47
Tabela 6.4 – Dados relativos à taxa de aquecimento da corrente de ar à saída e temperatura máxima atingida nos diferentes programas	64
Tabela 6.5 – Resultados do controlo sensorial nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial e a respetiva distribuição das rolhas pelos diferentes intervalos de concentração do TCA, dados de variação de percentagem após relativamente ao antes de ICS (n=100)	67
Tabela 6.6 – Resultados do controlo sensorial nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial e a respetiva distribuição das rolhas pelos diferentes intervalos de concentração do TCA, dados de variação de percentagem após relativamente ao antes de ICS (n=100) (continuação)	68
Tabela 6.7 – Resultados do controlo sniffing nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial e a respetiva distribuição das rolhas pelos diferentes intervalos de concentração do TCA, dados de variação de percentagem após relativamente ao antes de ICS (n≈1000).....	71
Tabela 6.8 - Resultados do controlo sniffing nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial e a respetiva distribuição das rolhas pelos diferentes intervalos de concentração do TCA (n≈1000) (continuação).....	72
Tabela A.1 – Passos programa A1.....	95
Tabela A.2 – Passos do Programa B	95
Tabela A.3 – Passos do programa B2.....	96
Tabela A.4 – Passos do programa E6 (Aumento da água à entrada em 10 vezes e introdução de ciclos de enxaguamento e centrifugação).....	96

Tabela A.5 – Passos do programa F7 (Entrada da corrente de ar quente desde o 1º tempo de espera e diminuição tempo de secagem em 33 % – compara com E6)	97
Tabela A.6 – Passos do programa G6 (Entrada da corrente de ar quente desde o 1º tempo de espera – compara com E6).....	98
Tabela A.7 – Passos do programa H6 (aumento do tempo de enxaguamento em 150 % - compara com G6)	99
Tabela A.8 – Passos do programa I6 (Alteração de água para uma solução etanólica – compara com H6)	100
Tabela A.9 – Passos do programa I8 (aumento do tempo de IV - compara com I6) ...	101
Tabela A.10 – Passos do programa J9.....	102
Tabela A.11 – Passos do programa J10 (aumento do tempo de IV - compara com J9)	103
Tabela A.12 – Passos do programa K10 (dobro de solução etanólica - compara com J10)	104
Tabela A.13 – Passos do programa L8 (aumento da temperatura da solução – compara com I8).....	105
Tabela A.14 – Passos do programa M6.....	106
Tabela A.15 – Passos do programa N9 (aumento do tempo de secagem em 50 % - compara com M6).....	107
Tabela A.16 – Passos do programa P11 (aumento da quantidade de água em 100 % e aumento do tempo de IV -compara com N9)	108
Tabela B.1 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sensorial nos diferentes programas (de A1 a F7, n=100).....	116
Tabela B.2 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sensorial nos diferentes programas (de G6-1 a J10-1, n=100).....	117
Tabela B.3 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sensorial nos diferentes programas (de J10-2 a P11-1, n=100).....	118
Tabela B.4 - Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sensorial nos diferentes programas (de P11-2 a P11-7, n=100).....	119
Tabela B.5 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sniffing nos diferentes programas (de A1 a H6, n≈1000).....	120
Tabela B.6 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sniffing nos diferentes programas (de I6-1 a J10-2, n=100)	121
Tabela B.7 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sniffing nos diferentes programas (de K10 a P11-2, n≈1000).....	122

Tabela B.8 - Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sniffing nos
diferentes programas (de P11-3 a P11-7, $n \approx 1000$) 123

Nomenclatura

CIPR – Código Internacional das Práticas Rolheiras

CO₂ – Dióxido de Carbono

CQC – The Cork Quality Council

CTCOR – Centro Tecnológico da Cortiça

FIR – Infravermelho distante

GC – Cromatografia Gasosa

% Hr – Humidade Relativa

ICS – Infrared Cleaning System

IV – Infravermelho

LD – Limite de deteção

MDMP – 2-metoxi-3,5-dimetilpirazina

MIR – Infravermelho médio

MS – Espectrometria de massa

NIR – Infravermelho próximo

NQ – Não Quantificável

OIV – Organização Internacional da Vinha e do Vinho

SPME – Microextração em fase sólida

TCA – 2,4,6-tricloroanisol

TCP – 2,4,6-triclorofenol

TeCA – 2,3,4,6-tetracloroanisol

UV – ultravioleta

Glossário

Calibre da cortiça – Tem por base a altura da prancha de cortiça

Calibre da rolha – Dimensões da rolha (em mm)

Classe de cortiça – Classe visual definida pela porosidade da prancha de cortiça

Classe da rolha – Classe visual definida pela porosidade da rolha

Cortiça crua – Cortiça que não foi submetida a qualquer processo de transformação após a sua extração

Prancha – Cortiça crua ou preparada que possa ser transformada em rolha

Raça – Antes da segregação das rolhas por classe

1 Introdução

1.1 Enquadramento

Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de um processo com vista à redução do composto químico 2,4,6-tricloroanisol (doravante descrito como TCA) em rolhas de cortiça natural.

Com o aumento da exigência dos mercados, o setor corticeiro tem enfrentado alguns desafios quanto à presença do TCA no seu produto de excelência que são as rolhas naturais. Na indústria do vinho estimam-se perdas na ordem dos 10 milhões de dólares mundialmente devido ao impacto sensorial negativo deste composto, pois entre 1 % a 7 % das garrafas de vinho são afetadas por este defeito ^[1-3]. Desta forma, o objetivo de todo o setor é a erradicação do TCA, o qual contamina o vinho com prejuízo das suas características organoléticas ^[4].

No entanto, a literatura também descreve outros compostos que contribuem para desvios sensoriais, sendo que os mesmos por vezes podem potenciar a perceção de defeitos organoléticos nos vinhos ^[1]. Estes serão expostos no decorrer da presente dissertação.

Como alternativa às rolhas naturais existem as rolhas técnicas, feitas de granulado de cortiça em que a presença do TCA é quase nula. As tecnologias de redução/eliminação do TCA em granulado são mais efetivas na medida em que a área de superfície por volume de tratamento, nas condições operacionais, é bastante superior. Por outro lado, as rolhas de cortiça natural quando expostas a condições de tratamentos mais exigentes apresentam um maior impacto no que diz respeito às propriedades físicas.

Desta forma, o subsetor responsável pela produção de rolhas naturais tem todos os seus processos pensados de forma a minimizar a presença do TCA no seu produto final, sem prejuízo das características físicas, químicas e mecânicas das mesmas.

1.2 Grupo MASILVA

A comemorar 50 anos no ramo da cortiça em 2022, a empresa foi fundada em 1972 pelo seu atual presidente executivo, Manuel Alves da Silva. A sua atividade inicial era dedicada exclusivamente à distribuição, sendo que em 1975 começou a exportar para França. Na década de 90 a empresa investiu num laboratório para que pudessem responder às diferentes especificações dos seus clientes, que já operava em diversos mercados. Mais tarde, em 1999 surge a MASILVA 2 dedicada à produção de rolhas técnicas de cortiça. Em 2000 dá-se a expansão internacional com a abertura de uma

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol Instituto Superior de Engenharia do Porto

unidade de acabamentos nos Estados Unidos, a MASILVA Corks USA. Dois anos depois, é constituída a MASILVA France e é feita também uma aposta no mercado alemão. Com a expansão ao nível internacional houve a necessidade de verticalizar o processo e para tal foi criada a MASILVA 3, em Alter do Chão, que se dedica à preparação da cortiça. Ao longo dos anos a expansão internacional continuou, tal que atualmente a MASILVA abrange mercados em quatro continentes, tal como se pode observar na Figura 1.1. Em 2016 lança a tecnologia One by one®, um processo automatizado com base em espectrometria em fase gasosa que analisa rolhas de forma individual para detetar a presença do TCA, permitindo dessa forma entregar ao cliente rolhas com uma garantia individual. Em 2019, inova uma vez mais e inicia o desenvolvimento de uma tecnologia de ponta, a Neotech®, um processo que recorre ao vapor e a condições de pressão controladas, que elimina o TCA e outros compostos voláteis dos granulados de cortiça sem interferir nas suas características naturais. Este projeto culmina em fevereiro de 2020 com o lançamento oficial da mesma [5].

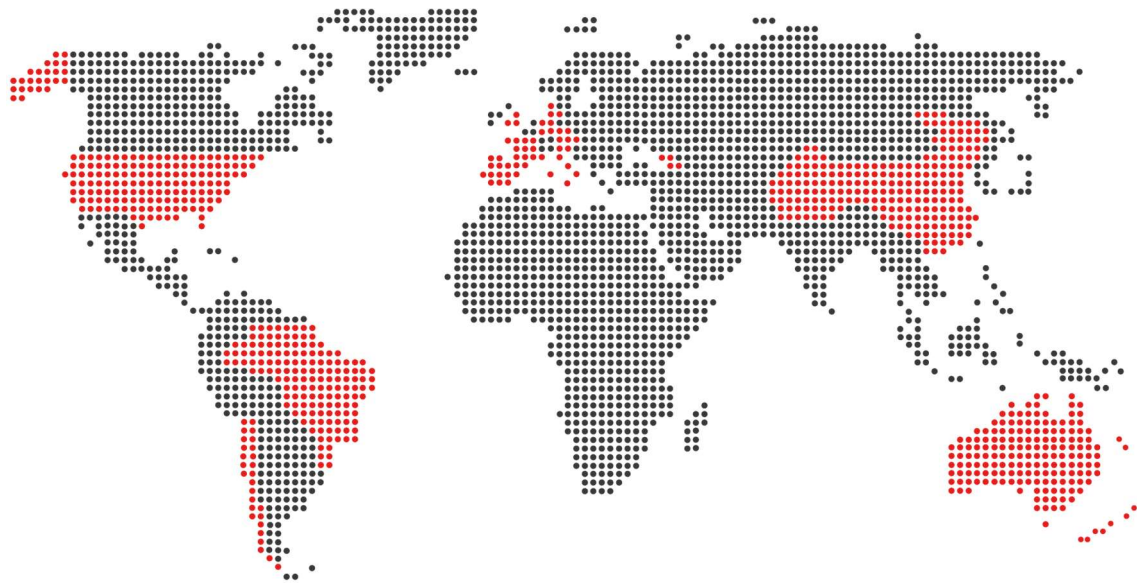


Figura 1.1 – Grupo MASILVA no mundo representado a vermelho

1.3 Cortiça

O Sobreiro (*Quercus suber* L.) é das espécies mais abundantes em Portugal, sendo que representa 22 % da floresta nacional. Tendo em consideração que esta matéria-prima se encontra disponível predominantemente na bacia do mediterrâneo, 34 % do montado de sobro mundial é português. Portugal é o maior produtor de cortiça ao nível mundial, com uma produção anual de 100.000 toneladas, o que representa 46 % da produção mundial de cortiça. Assim, Portugal assume-se como o principal exportador de

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto
cortiça, representando 62 % das exportações de cortiça em todo o mundo. Os principais mercados em que Portugal atua são França e EUA, se analisarmos em termos valorização, já ao nível de volume de vendas, Espanha e Alemanha são os principais países [6].

A cortiça, casca extraída do sobreiro, é uma matéria-prima 100 % natural. A sua extração não tem impacto no desenvolvimento da espécie e toda a cortiça extraída pode ser utilizada, o que resulta em 0 % de desperdício. A composição química média da cortiça, Figura 1.2, explica o porquê de ser uma matéria-prima tão versátil e única. Esta vai depender da sua origem geográfica, condições edafoclimáticas, dimensão da árvore, condições de crescimento, da idade do sobreiro, condições vegetativas e do tipo de exploração florestal [7, 8].

As células da cortiça, Figura 1.3, apresentam-se numa estrutura alveolar em que cada célula tem a forma de um prisma hexagonal com altura de 20 a 25 μm e espessura 1,5 μm , e encontram-se preenchidas por uma mistura gasosa rica em azoto. O seu principal componente é a suberina, que em média representa 45 % da composição química da cortiça. A suberina está presente nas paredes celulares, alternando com camadas de substâncias ceróides. É um composto de estrutura complexa, descrito como um polímero misto formado por monómeros aromáticos, poliéster e ácidos gordos de cadeia longa (18 a 30 átomos), e os grupos carboxílicos encontram-se esterificados por compostos fenólicos [8]. Esta confere à cortiça impermeabilidade a gases e líquidos e a sua leveza.

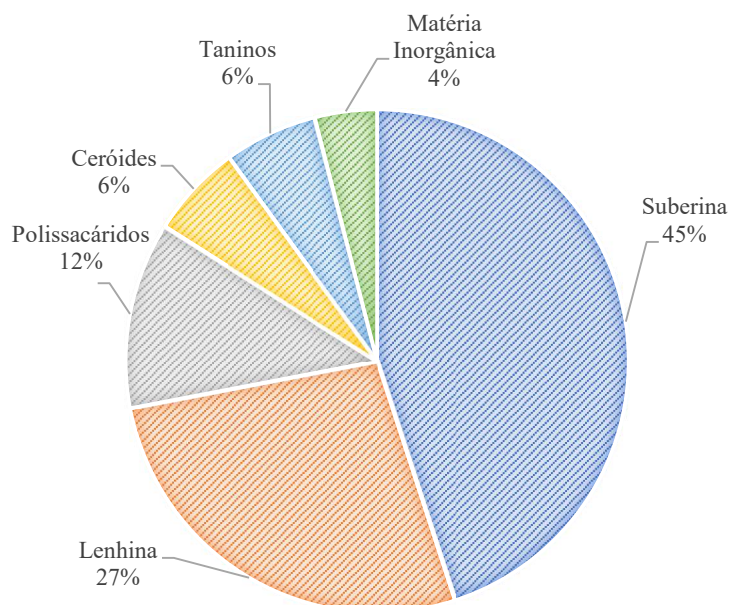


Figura 1.2 – Composição Química da Cortiça [8]

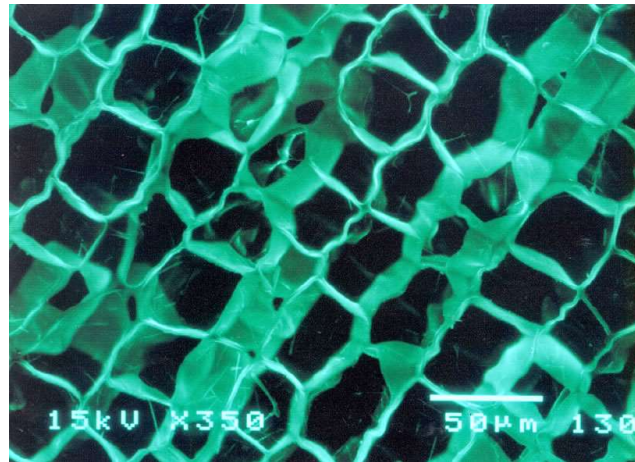


Figura 1.3 – Imagens de microscopia eletrónica do tecido celular da cortiça [9].

1.3.1 Processo tradicional de fabricação de rolhas naturais

O processo de produção de rolhas de cortiça começa pelo descortiçamento, isto é a extração da casca do sobreiro, processo esse que é executado por pessoas experientes para que o sobreiro não seja danificado e não comprometa os descortiçamentos seguintes. O primeiro descortiçamento, desbóia, acontece após 25 anos da árvore ser plantada, em que se extrai a “cortiça virgem”. Após 9 anos volta-se a tirar cortiça do sobreiro, mas apenas no terceiro descortiçamento, em que o sobreiro já tem 43 anos, é possível retirar cortiça própria para a produção de rolhas de qualidade, cortiça amadia, uma vez que só neste momento as características físicas são adequadas à produção de rolhas de cortiça funcionais [10, 11]. O Decreto-Lei nº 169/2001 de 25 de maio ainda limita a desbóia também pelo perímetro do sobreiro, sendo que apenas é permitida para sobreiros com perímetro de tronco superior a 70 cm medido a 1,30 m do solo. O mesmo refere ainda que a altura do descortiçamento tem como referência o perímetro a 1,30 m do solo, e o seu limite é de duas vezes o perímetro no 1º descortiçamento, duas vezes e meia no 2º descortiçamento e três vezes no 3º descortiçamento.

As pranchas de cortiça seguem para a cozedura tradicional, que tem como objetivos limpar a cortiça, extrair substâncias hidrossolúveis, tais como os polissacáridos, ceróides e taninos, reduzir a sua densidade através do aumento da sua espessura e por fim tornar a cortiça mais macia e elástica para que possa ser processada.

Após este processo, estas estão a estabilizar por um período de duas a três semanas para que atinjam a consistência necessária para a sua transformação. No final deste período dedicado à estabilização a cortiça deve ter um teor de humidade de 14 %. De salientar que atualmente, com novos sistemas de cozedura, o Código Internacional de

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto
Práticas Rolheiras (CIPR) remete o período de estabilização para uma semana ou até menos, em função de uma validação prévia ao abrigo deste código.

Segue-se a seleção e rabaneação das pranchas na qual as mesmas são avaliadas e separadas por classe de qualidade com base na espessura, porosidade e aspeto. Nesta fase, dá-se a preparação das pranchas em tiras, rabaneação, com largura ligeiramente superior ao comprimento da rolha que será fabricada.

Na brocagem, mediante o diâmetro pretendido para a rolha a ser produzida deverá ser escolhida uma broca ligeiramente superior, tal como descrito para a rabaneação. Este processo pode ser manual, semiautomático ou automático.

Para que a rolha tenha as dimensões pretendidas e regularizar a superfície da rolha seguem-se os acabamentos mecânicos, nomeadamente a retificação e a topejagem.

Finalizada a produção da rolha que está nesta fase em produto semiacabado, inicia-se a fase da personalização. Nesta fase dá-se a preparação da rolha para as especificações que o cliente pretende na sua encomenda nomeadamente não só ao nível físico-químico e sensorial, como ao nível visual (classe de qualidade, lavação e *branding*).

A lavação das rolhas pode ser feita com Peróxido de Hidrogénio ou Ácido Paracético. Esta operação tem como objetivo a limpeza e/ou a desinfeção das rolhas assim como a homogeneização da tonalidade das rolhas. A dose de reagente utilizada irá depender da coloração final pretendida. Após esta operação é necessário estabilizar o teor de humidade para que o desempenho da rolha enquanto vedante seja otimizado e, por outro lado haja uma redução da contaminação microbiológica.

É na operação vulgarmente conhecida por escolha que é feita a separação das rolhas em diferentes classes de qualidade visual. Com o avanço da tecnologia, atualmente esta operação é inicialmente realizada por equipamentos que verificam a superfície da rolha que classifica automaticamente as rolhas em função da parametrização do equipamento. Para finalizar esta operação e para garantir a especificação de cada cliente é feita uma validação visual por profissionais especializados.

No *branding* a rolha é marcada mediante a preferência do cliente ela é feita a fogo, tinta ou laser no corpo.

Na operação de tratamento de superfície são utilizadas parafinas e/ou silicone para que seja facilitada a introdução da rolha na garrafa, tal como a sua extração à posteriori. A parafina ainda evita fenómenos de capilaridade na rolha, algo que é valorizado por alguns clientes.

A última operação é a embalagem, as rolhas são colocadas em sacos de plástico com Anidrido Sulfuroso, utilizado para inibir o desenvolvimento microbiológico [10].

O processo tradicional de transformação da cortiça em rolhas naturais acima descrito encontra-se na Figura 1.4.

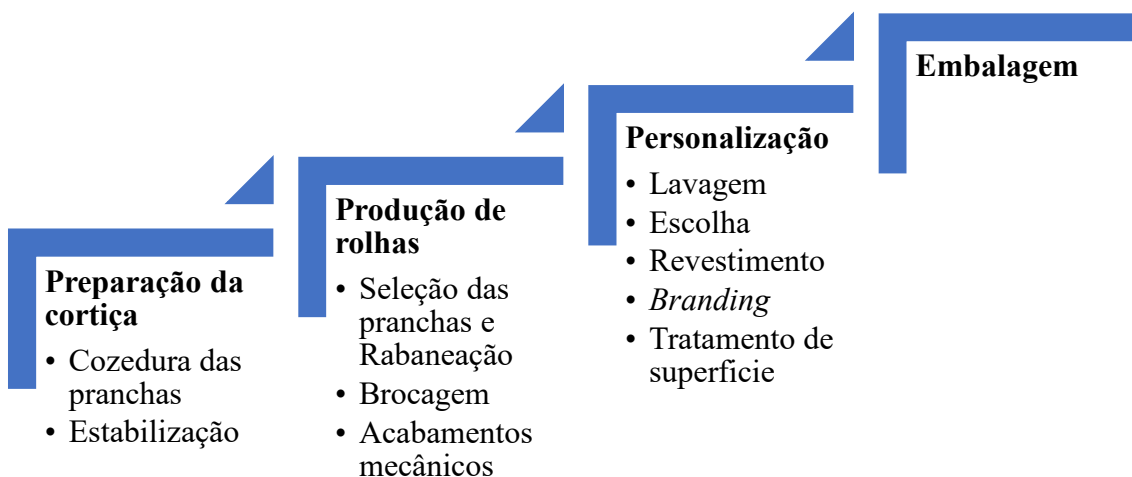


Figura 1.4 – Esquema produtivo de rolhas naturais de cortiça

1.4 Organização da tese

A presente tese inicia-se pela apresentação da empresa M.A.SILVA, onde foi desenvolvido o trabalho, e o enquadramento da indústria da cortiça, tal como uma breve explicação da mesma.

De seguida, são apresentados os conceitos teóricos revistos, tais como os compostos responsáveis por desvios organoléticos, dos quais o TCA se destaca. Após a introdução teórica destes compostos e posteriormente são apresentadas aplicações da tecnologia que se pretende estudar para a extração dos compostos responsáveis pelo “gosto a rolha”, que incorpora radiação infravermelha, de forma a entender o impacto que poderá ter quando aplicado à cortiça e por fim será apresentado o estado de arte dos processos de extração dos mesmos

À posteriori, irá ser apresentado o desenvolvimento técnico e a descrição técnica dos ensaios executados e por fim uma exposição dos resultados obtidos quanto à eficácia do processo em estudo e serão identificadas oportunidades de melhoria.

2 Conceitos Teóricos

2.1 Compostos presentes na cortiça responsáveis desvios organoléticos

A descrição dos diferentes aromas presentes na cortiça está descrita na Figura 2.1.

No início do século XXI, a literatura descrevia essencialmente seis compostos capazes de afetar o aroma e sabor do vinho de forma desagradável: TCA; 2-metoxi-3,5-dimetilpirazina (MDMP); Geosmina; 2-metilisoborneol; 1-octen-3-ona; 1-octen-3-ol; e Guaiacol. Estudos mais recentes contemplam 2,4,6-tribromoanisol como um composto com um impacto significativo [3].



Figura 2.1 – Roda dos aromas presentes na cortiça e qual a sua origem

2.1.1 2,4,6-tricloroanisol

O TCA, Figura 2.2, é um composto químico que resulta da atividade de fungos filamentosos na presença de clorofenóis. O precursor do TCA é o 2,4,6-triclorofenol (TCP), e as suas propriedades físico-químicas e perceção sensorial encontram-se descritas na Tabela 2.1.

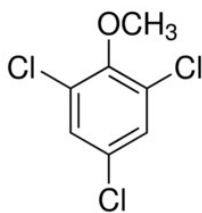


Figura 2.2 – Fórmula química do composto 2,4,6-tricloroanisol [12]

Tabela 2.1 – Propriedades do TCA [12-14]

TCA		
Ponto de fusão	57,5 °C	
Ponto de ebulição	246 °C	
Solubilidade em água	≥ 1 g/L (22 °C)	
	<i>Água</i>	30 a 300 pg/L
Perceção sensorial	<i>Vinho Branco</i>	1,5 ng/L
	<i>Vinho Tinto</i>	4 ng/L

Os dois principais motivos para a presença de TCP são a utilização de biocidas no montado de sobro que tenham na sua formulação Policlorofenóis e a desalogenação de Pentaclorofenol e 2,3,4,6-tetraclorofenol por fungos filamentosos [14]. Estudos apontam que 11 dos 14 fungos presentes de forma natural na cortiça, na presença de TCP, produzem TCA [15, 16].

O TCA foi o primeiro composto a ser associado ao descritor sensorial de mofo, e nos dias de hoje é considerado o principal contribuinte para este fenómeno [13]. A sua perceção sensorial em água é de 30 a 300 pg/L [16]. Em vinho, a sua perceção sensorial é de 1,5 a 3 ng/L [13]. A sua perceção também irá depender do tipo de vinhos, tal como se observa na Tabela 2.1.

Contudo, estudos apontam que, se o provador não estiver familiarizado com o descritor sensorial do TCA, pode não detetar na ordem dos mg/L [2, 13]. Já um estudo conduzido em 2018, em que vinhos previamente contaminados com alguns compostos responsáveis por “gosto a rolha” foram avaliados por um painel de especialistas e por um painel de pessoas com baixa experiência, demonstrou que a sensibilidade para a deteção de uma contaminação do TCA na ordem dos 4 ng/L é independente da experiência do provador [14].

Literatura recente descreve que além do aroma e sabor desagradável, este composto disfarça notas de fruta que sejam próprias do vinho e esta capacidade de mascarar os aromas próprios dos vinhos ocorre para concentrações inferiores ao limite de perceção [3, 14].

Apesar de 80 % das rejeições por desvios sensoriais serem associadas à presença do TCA, a relação direta entre a intensidade do aroma e a sua concentração não se verifica para concentrações inferiores a 10 ng/L. Um estudo feito a 2400 vinhos brancos, demonstrou que cerca de 35 % dos vinhos que foram considerados com “gosto a rolha” não apresentavam TCA (LD – 0,1 ng/L) o que demonstra que apesar de o TCA ser o principal responsável pelo “gosto a rolha” não é o único composto responsável por este fenómeno [13].

A sua presença, tal como de outros cloroanisóis, é mais pronunciada em cortiças antigas do que em cortiças novas, e esta distribuição pode ser justificada por práticas que eram recorrentes no montado de sobro no que diz respeito à utilização de pesticidas. Estas práticas apesar de já terem sido erradicadas continuam a ter impacto nos dias de hoje [3].

A quantificação do TCA é feita usualmente na indústria segundo a norma ISO 20752, a qual tem como propósito a normalização da quantificação do TCA extraível. Este método tem como base a criação de um equilíbrio ao fim de um determinado tempo de contacto entre a matriz sólida, rolha de cortiça, e uma solução hidroalcoólica se verifica um equilíbrio semelhante ao que se verifica nos vinhos engarrafados. Sendo que se trata do TCA extraído para solução, a quantificação do mesmo expressa-se em ng/L. Para efeitos de investigação por vezes é necessário quantificar o TCA total e tal consegue-se pela trituração da amostra em causa e é expressa em ng/g_{amostra}. A quantificação do TCA total também é utilizada em rolhas técnicas, e por exemplo, no mercado Espanhol começa-se a observar uma tendência para a utilização deste método para rolhas naturais. O The Cork Quality Council (CQC), descreve que não há correlação possível entre métodos ($r^2=0,5369$) e que no máximo há uma extração de 2 % do TCA total quando a quantificação é feita segundo o TCA extraível [17]. Devido à afinidade química entre o etanol e o TCA, ambos compostos polares, este potencia a sua migração e por isso o teor de etanol presente na solução de extração é um fator decisivo. Para efeitos de quantificação a norma ISO 20752 define que a solução de extração deve ser uma solução de etanol (95 % de pureza) a 12 % (v/v). No entanto, é necessário ter em consideração que a % (v/v) de etanol no vinho pode variar entre 8,5 % vol (OIV) até cerca de 22 % vol (vinhos licorosos) e nas bebidas espirituosas com teores acima de 37,5 % vol. (OIV) que

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol Instituto Superior de Engenharia do Porto podem atingir os 95 % mediante a legislação do país em causa. Com base nestes valores e tendo em conta a aderência do TCA à cortiça, podemos afirmar que o vinho não tem uma grande capacidade para extrair TCA e outros compostos voláteis, e por isso mesmo a concentração do TCA que origina o “gosto a rolha” no vinho é bastante inferior, quando comparada com a concentração do TCA presente na rolha [3, 18]. Comparando a extração do TCA em soluções de etanol entre 10 % e a 18 %, em que 10 % é o padrão, verifica-se um aumento da extração com o aumento da % (v/v) de etanol na solução de extração, sendo que para 18 % (v/v) observa-se um aumento de 81 % na concentração obtida para a mesma amostra a 10 % (v/v) [19].

2.1.1.1 Migração do TCA através da rolha

A contaminação do vinho pelo TCA dá-se por contacto direto, seja por o vinho estar em contacto com a rolha, ou pelo *headspace* criado entre a rolha e o vinho que serve de veículo de transmissão. Apenas conhecendo o mecanismo de migração do TCA através da rolha é possível entender se a localização do TCA na rolha é um fator determinante na contaminação do vinho, e assim saber se os processos de redução/eliminação do TCA devem ser focados apenas na superfície da rolha ou na sua totalidade [3].

A migração do TCA pela rolha foi pela primeira vez demonstrada em 1994, numa experiência em que se verificou a contaminação tanto de rolhas engarrafadas como do respetivo vinho durante o armazenamento. Nesta experiência observou-se um gradiente de concentração do TCA em rolhas engarrafadas e armazenadas numa atmosfera contaminada, em que a maior concentração se verificou no exterior e menor concentração no interior, onde a rolha está em contacto com o vinho. Em 2002 foi demonstrada a capacidade do TCA migrar pela rolha ao expor rolhas secas num ambiente contaminado por TCA, inicialmente a absorção deu-se essencialmente na superfície da rolha e após 24 horas o TCA tinha migrado para o interior da rolha. Tal abre a hipótese de as rolhas secas serem capazes de absorver TCA que tenha sido previamente adsorvido pelo meio em que se encontram, ou seja se existir uma rolha contaminada com TCA no conjunto de rolhas que se submete ao processo extrativo, as restantes poderão absorver o composto, efeito esse conhecido como contaminação cruzada. A adsorção do TCA presente no vinho pela rolha encontra-se descrito na literatura que relata que 80 % da concentração de TCA existente no vinho pode ser adsorvido pela rolha, o que significa que em contexto de maceração o TCA de uma rolha pode contaminar as restantes [3, 13]. O CQC reporta uma correlação satisfatória entre a concentração média do TCA extraível em rolhas individuais

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto
e quando as mesmas são analisadas como um só conjunto de 100 rolhas ($r^2=0,9106$) e por
isso tal fenómeno não tem impacto quando o objetivo é quantificação ^[17].

Apesar do mecanismo não estar ainda definido teoricamente, diversos estudos
apresentam as lenticelas como possíveis vias de transmissão. Esta teoria é posta em causa
quando em 2002 alguns autores contaminaram rolhas de cortiça aglomerada e naturais na
sua extremidade externa com TCA deuterado (d_5 -TCA), e armazenaram as garrafas
durante 3 anos, sendo que no final desse período, não verificaram migração do d_5 -TCA
para o vinho, contudo, tanto em rolhas técnicas como naturais existia um gradiente de
concentração do exterior para o interior. Tal constatação demonstra que a existência das
lenticelas não é o fator decisivo na eventual migração do TCA nativo ou artificial, caso
contrário haveria uma diferença entre o comportamento do TCA em rolhas naturais e
rolhas técnicas ^[13].

Apesar da literatura ser praticamente unânime em considerar que não existe
migração do TCA do interior das rolhas para os vinhos, esta situação não será de todo
negligenciável principalmente em condições de mau uso das mesmas nas linhas de
engarrafamento. Em condições de sobrepressão no interior das garrafas e/ou de danos
mecânicos provocados pela operação de engarrafamento nas rolhas, e em condições de
armazenamento impróprio dos vinhos, as rolhas ficam de certa forma com a sua
funcionalidade mecânica comprometida. Nestas circunstâncias não são conhecidos ainda
os mecanismos de transmissão do TCA para os vinhos.

2.1.2 Outros compostos

O MDMP foi identificado em 2004 por conferir cheiro a mofo e foi considerado
o segundo composto com maior impacto no aroma do vinho, sendo que a sua perceção
sensorial é possível em concentrações semelhantes à do TCA, 2 ng/L. O impacto da
conjugação destes dois compostos, MDMP e TCA, no aroma dos vinhos é desconhecido.
No entanto está descrito ^[14] que o MDMP pode inibir o impacto do TCA quando presente
em concentrações muito superiores à do TCA, por exemplo 42 ng/L do MDMP e 2 ng/L
do TCA. Contudo é certo que os mesmos podem ocorrer juntos e a literatura abre a
hipótese para a presença de MDMP sempre que é detetado TCA e vice-versa, justificando
que a sua presença pode só não ser detetável nas concentrações a que ocorre.

Os limites de perceção sensorial do 1-octen-3-ona, Geosmina, 2-metil-
isoborneol e são 20, 25 e 30 ng/L, respetivamente, em vinho branco seco. Apesar de serem
concentrações dez vezes superiores aos limites de perceção sensorial conhecidos para
TCA, são valores consideravelmente baixos. Estes compostos contribuem para o “gosto

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol Instituto Superior de Engenharia do Porto a rolha”, no entanto a literatura descreve a presença de 1-octen-3-ona em vinhos que não tenham sido identificados como estando contaminados. Tal foi evidenciado em 1995 quando foi monitorizada a resposta de 2 painéis sensoriais a um vinho de controlo e um vinho no qual tinha sido borrifado este composto, inicialmente com uma concentração de 60 ng/L e numa segunda fase 200 ng/L. Um dos grupos não demonstrou preferência por qualquer uma das amostras, enquanto o outro preferiu o vinho de controlo quando comparado ao que tinha sido borrifado com uma solução de 1-octen-3-ona com uma concentração de 200 ng/L.

O Geosmina é entre todos os compostos descritos aquele que tem menor probabilidade de causar um problema de “gosto a rolha” devido à sua instabilidade nos vinhos.

O Guaiacol é perceptível a 20 µg/L em vinho branco e 23 µg/L em vinho tinto, e a sua presença nos vinhos geralmente é inferior ao limite da sua perceção sensorial. O seu descritor sensorial é fumo, queimado e tostado. Este é um metabolito produzido por *Streptomyces* sp. presente em cortiça defeituosa que apresenta uma descoloração amarela. Este tipo de defeito é visível e identificável a olho nu pelo que pode ser removido durante o processo de transformação. Desta forma, o Guaiacol pode ser responsável pelo “gosto a rolha”, mas a taxa de incidência é praticamente nula de forma natural. A sua presença aumenta de forma exponencial, tanto nas uvas como na cortiça, pela absorção de fenóis voláteis que estão presentes no fumo dos incêndios florestais os quais têm sido mais frequentes nas últimas duas décadas [13, 14, 20]. A sua deteção no vinho é mais exata do que a do TCA pois a sua volatilização dá-se a temperaturas próximas da temperatura ambiente o que facilita a sua extração e consequentemente na sua deteção, contudo os seus níveis de deteção sensorial são superiores quando comparados ao TCA [14].

A literatura reporta que os compostos responsáveis pelo “gosto de rolha” são detetados juntos em 57 % dos vinhos considerados contaminados e 73 % das respetivas rolhas. A contribuição de cada composto para o “gosto a rolha” não é ainda possível de determinar [13].

2.1.3 Cloroanisóis

É comum que simultaneamente com TCA sejam detetados tanto em vinho como em rolha outros cloroanisóis, tais como, 2,4-dicloroanisol, 2,6-dicloroanisol, 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA) e Pentacloroanisol. Todos os compostos enunciados são responsáveis por desvios sensoriais, no entanto o limite de deteção do TCA pelo ser

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol Instituto Superior de Engenharia do Porto humano é o mais baixo entre todos, seguindo-se o TeCA. Para os restantes, os limites de deteção são consideravelmente superiores.

Alguns autores têm-se focado no estudo da relação do “gosto a rolha” com a presença de cloroanisóis. Numa seleção de vinhos contaminados, nos quais foi detetado o “gosto a rolha”, todos com concentrações do TCA detetável sensorialmente, em 77 % das amostras foi possível quantificar instrumentalmente a presença de cloroanisóis, o que reforça que estes coocorrem com TCA ^[13]. Assim, os desvios sensoriais nem sempre resultam apenas da presença do TCA.

2.2 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos, os quais são extraíveis, têm como base estrutural um anel aromático que pode ter um grupo hidroxilo, fenóis, ou mesmo vários, polifenóis. Apresentam elevada diversidade de compostos, desde moléculas simples até moléculas de alto grau de polimerização. A presença deste tipo de compostos não se restringe apenas à cortiça, de forma geral estes compostos encontram-se em vários tipos de vegetais e frutos, com maior interesse o exemplo das uvas e por consequência os vinhos, e na forma livre ou ligados a açúcares, proteínas ou ligados entre si ^[21].

Os compostos fenólicos podem alterar as características intrínsecas dos vinhos, tal como aroma, sabor, cor e mesmo a sua composição. Por exemplo, a presença de ácidos fenólicos ou aldeídos pode resultar em estruturas complexas associadas a vinhos que sofreram envelhecimento, e que ao longo do mesmo alteram a sua perceção organolética. É conhecido na literatura que as rolhas de cortiça podem ter impacto na formação de novos compostos fenólicos, derivados da interação do etanol com os compostos presentes naturalmente nos vinhos. Estes alteram o perfil químico dos vinhos sem que, contudo, se conheça ainda o possível impacto ao nível organolético destes compostos fenólicos ^[22].

Em paralelo não é de negligenciar o impacto que a libertação dos compostos fenólicos presentes nas cortiças para os vinhos tem na cor dos mesmos. Alguns clientes, aquando da validação de lotes de rolhas, maceraram as mesmas em soluções aquosas para verificar a cedência daqueles compostos, que está diretamente relacionada com tonalidade das soluções. O CIPR define que a absorvância a 420 nm deve ser inferior a 0,1 para rolhas lavadas. Desta forma, a extração dos compostos fenólicos também é relevante uma vez que é um dos critérios de validação de lotes por parte dos clientes.

2.3 Infravermelho (IV)

A radiação infravermelha pertence ao espectro eletromagnético no intervalo de comprimento de onda 0,78-1000 μm e esta divide-se em 3 regiões. De 0,78-1,4 μm encontra-se o infravermelho próximo (NIR), de seguida o infravermelho médio no intervalo de onda 1,4-3 μm (MIR), e por fim, o infravermelho distante 3-1000 μm (FIR). A radiação térmica no espectro eletromagnético ocorre de 0,1-100 μm , que inclui a radiação na parte UV, toda a região do visível e toda a região do NIR, MIR e parte do FIR. Todos os corpos emitem energia pois encontram-se a uma temperatura superior ao zero absoluto, zero Kelvin, o que significa que absorvem, refletem e transmitem energia (Figura 2.3) e tal depende da absorvância, refletância e transmitância do corpo.

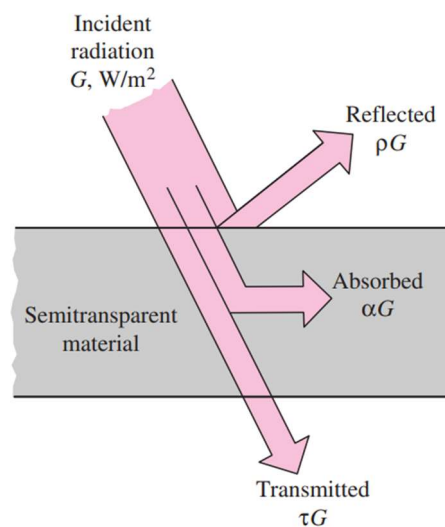


Figura 2.3 – A absorção, reflexão e transmissão da radiação incidente num material semitransparente [23]

A energia térmica absorvida pelos corpos pode alterar os átomos ao nível eletrónico, rotacional e estados vibracionais. A vibração molecular provocada pela absorção da radiação IV é então convertida em energia térmica e por condução é transferida pelo resto do corpo [24].

2.3.1 Aplicabilidade do IV

No final do século XX com o avanço no desenvolvimento dos radiadores, a utilização de uma fonte de radiação de IV em processos de secagem tornou-se uma hipótese viável. Assim, este método de secagem começou a ser alvo de um estudo intensivo, principalmente na indústria alimentar, mas a sua aplicação ao nível industrial ainda se encontra pouco difundida.

A energia absorvida à superfície cria vibração nas moléculas de água e assim aumenta a temperatura interna das mesmas e consequentemente aumenta a temperatura

do interior do corpo. O calor gerado internamente nas moléculas aumenta a pressão do vapor de água dentro dos alimentos e tal potencia a desumidificação do alimento como demonstra a Figura 2.4. A importância da água na secagem por IV é realçada pelo facto do comprimento de onda que origina uma absorção mínima de irradiação por materiais húmidos/molhados se verificar para o comprimento de onda em que é a transmitância da água é máxima. Assim, o aumento da potência de IV aumenta a taxa de secagem e com o aumento da temperatura de secagem, aumenta a pressão de vapor de água abrindo os poros do alimento o que também terá impacto na taxa de secagem. Tal foi constatado para batata, lichias, sementes de feijão, milho, carne de porco, etc. Com uma corrente de ar quente sobre a superfície do corpo ocorre a evaporação da água e reduz a temperatura da superfície e tal potencia a transferência de massa [24]. Para minimizar a energia necessária o corpo deve apresentar uma baixa refletividade, e dependendo do processo de secagem uma absorvidade elevada ou média. Contudo, caso se trate de um material húmido e espesso, como produtos alimentares, de forma a evitar o sobreaquecimento e possíveis danos é preferível aumentar a transmitância diminuindo assim a absorvidade [25].

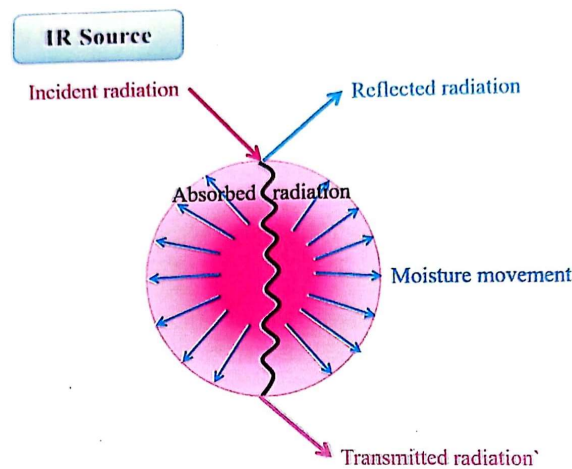


Figura 2.4 – Representação do aquecimento de alimentos por IV [24]

A grande vantagem da utilização de uma fonte de radiação ao invés de uma corrente quente passa pela garantia de que não ocorrem perdas de energia para o ar envolvente entre a fonte de calor e o corpo que pretendemos aquecer, o que se traduz numa poupança de energia. A 2ª grande vantagem prende-se com o facto de o coeficiente de transferência de calor por IV ser superior quando comparado com o coeficiente de transferência de calor por convecção do ar, e se os dois métodos de aquecimento forem combinados é possível diminuir o tempo de secagem e aumentar o coeficiente global de

transferência de calor, como foi demonstrado por exemplo para lichias onde se verificou que combinando as duas técnicas se reduziu quase para metade o tempo de secagem enquanto o coeficiente global de transferência de calor aumentou em 5 vezes face à secagem convencional. Conclui-se também que a utilização do IV conjugado com uma corrente de ar quente aumentou o coeficiente de transferência de massa quando comparado com o obtido sem a conjugação dos dois métodos de aquecimento [26]. Constatou-se em diversos alimentos que esta combinação aumenta a eficiência do processo como a sua eficácia. Outra das vantagens que se reflete no controlo do processo é a possibilidade de controlar a temperatura da superfície do corpo que se pretende secar. Independentemente do comprimento de onda de trabalho, a sua utilização vai afetar outros compostos presentes nos alimentos. Não obstante, devido à sua eficácia e eficiência existe um vasto estudo neste sentido [24].

A absorção de radiação IV por sólidos de baixa espessura é um dado adquirido sendo que é a base de um método analítico altamente difundido. A absorção de radiação IV por sólidos de maior espessura foi demonstrada no início da década de 90, contudo a profundidade da sua ação depende da humidade inicial do material que se pretende secar. Com o aumento da espessura do material a secar há um aumento do consumo específico de energia (kJ/kg de água). No entanto, para aumento da eficiência da operação de secagem em corpos com uma espessura substancial é mais apropriada a utilização de NIR. A literatura relata a ação do NIR em profundidade em alguns produtos alimentares (p.e. maçã, sementes) com uma espessura compreendida no intervalo 0,4-7,8 mm. A única diferença entre a utilização de FIR ou NIR é a profundidade atingida e a refletância que aumentam em NIR. No entanto o aquecimento é semelhante entre NIR e FIR. Contudo, o poder de penetração pelo IV é limitado e por isso é combinado com outros métodos de secagem [24].

Se combinarmos o método de secagem convencional, convecção de ar quente, com secagem por IV, a eficiência do processo aumenta. O IV acelera a migração da humidade pelo corpo até à superfície, e o ar quente em constante movimento garante que a humidade à superfície seja baixa para potenciar o gradiente de humidade no corpo e assim manter a sua extração, impedindo assim o equilíbrio entre a humidade da superfície e o ambiente envolvente. Na convecção forçada, em que se provoca o movimento do fluido utilizado para transferência de calor ou massa, é consensual que o aumento da velocidade tem impacto positivo no coeficiente de transferência de calor, assim a velocidade do ar quente é um fator decisivo na eficácia deste tipo de processos e por isso

é um parâmetro que permite otimizar o processo, contudo se a velocidade do fluido ultrapassar um determinado limite de velocidade (depende de vários fatores) pode haver uma diminuição da temperatura de superfície do material que se pretende tratar o que irá resultar num gradiente de temperatura negativo e a pressão de vapor da água diminuiu sendo mais reduzindo a remoção de água na superfície [24].

Na secagem dos alimentos, dependendo da temperatura, estes apresentam uma degradação de substâncias bioativas como é o caso dos compostos fenólicos presentes no mesmo, o que pode ter um impacto positivo ou negativo na qualidade do produto [24, 26]. A humidade apresenta-se aqui como um fator significativo para a degradação, em que existe uma relação direta entre a eficiência na degradação de compostos fenólicos com a humidade. Estudos em pimentos vermelhos demonstraram que a degradação é acelerada com o tempo de secagem quando é utilizada NIR em vez de ar quente. Desta forma, a degradação é acelerada inicialmente, fase na qual a amostra tem maior teor de humidade, mas com o decréscimo da mesma a degradação dos compostos fenólicos é reduzida. Salienta-se, contudo, que ao nível da composição fenólica total o processo de IV reduz mais do que o processo convencional de ar quente, no entanto a humidade final do produto foi também inferior [27].

Pretende-se com este princípio do IV verificar a sua aplicabilidade em rolhas de cortiça nomeadamente em processos de redução do TCA e, como acima mencionado, na degradação de compostos fenólicos.

Na Figura 2.5 observa-se a absorvidade de diferentes materiais, inclusive da cortiça (3), para diferentes temperaturas da fonte de irradiação. A absorvidade é praticamente independente da temperatura de superfície do corpo, contudo depende da temperatura da fonte em que é originada a irradiação. Podemos constatar que a maior absorvidade (0,8) é a uma temperatura de 300 K. Com o aumento da temperatura esta vai diminuindo e é inferior a 0,5 quando de ultrapassa os 1500 K. O seu mínimo verifica-se entre os 2000 K e 3000 K. Assim, para que a eficácia do processo seja máxima deve haver um compromisso entre a temperatura mínima necessária para a volatilização dos compostos de interesse, TCA e compostos fenólicos, e a temperatura máxima na fonte de irradiação que conduz à máxima absorvidade. Idealmente esta não deve ser superior a 600 K de forma que a absorvidade seja sempre superior a 0,7.

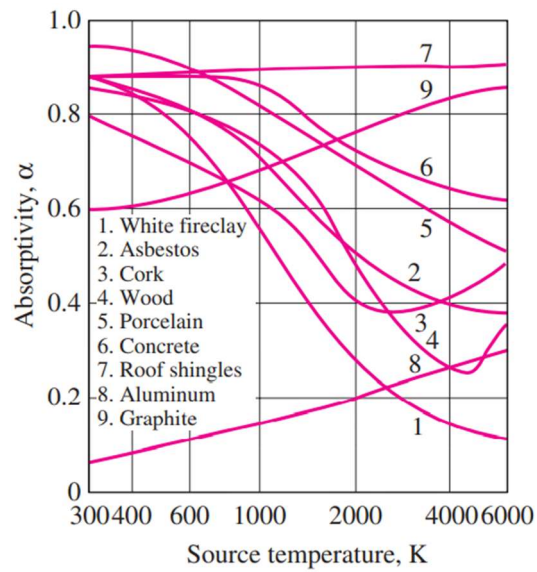


Figura 2.5 – Absorptividade de diferentes materiais para diferentes temperaturas da fonte de irradiação ^[23]

3 Estado da arte

3.1 Processos de redução/eliminação do TCA

Atualmente, toda a indústria dedicada à produção de rolhas de cortiça para vinhos, especialmente rolhas naturais, tem alguns dos seus processos dedicados à garantia de rolhas sem TCA.

Os sistemas de cozedura são atualmente projetados para que a água circule constantemente e assim a concentração de clorofenóis e cloroanisóis na água de cozedura durante toda a operação seja praticamente nula. Também existem operações dedicadas à análise não destrutiva e individual de rolhas para deteção do TCA para que as que são expedidas para os clientes tenham uma garantia individual associada. Estas operações têm, contudo, uma capacidade residual face à quantidade de rolhas naturais existentes. Assim, o grande foco é desenvolver sistemas que garantam a extração do TCA que abranjam toda a produção de rolhas existentes de forma a reduzir/eliminar a presença do mesmo. É previsível que não ocorra apenas a extração do TCA, mas de todos os compostos voláteis presentes uma vez que apresentam pontos de volatilização inferiores ao TCA [23]. Maioritariamente, estes processos envolvem temperaturas de operação relativamente elevadas que permitem a extração parcial ou total do TCA.

Destilação sob vapor controlado

Utilizado em granulado de cortiça, este processo é altamente eficaz na extração do TCA e consiste em submeter o granulado a uma corrente de vapor de água [4, 28].

Volatilização por arrastamento em temperatura e humidade controladas

Com uma temperatura de operação superior a 60 °C, este processo garante uma humidade relativa superior a 60 % em que o ambiente é humidificado por vapor de água. A humidade elevada garante que não ocorra deformação das rolhas sem comprometer a eficácia da extração de TCA [4, 28].

Volatilização por arrastamento em fase gasosa de polaridade ajustada, sob temperatura e humidades controladas

Neste tipo de processo é utilizada uma mistura de etanol e vapor de água conjugado com a injeção de ar comprimido e desta forma as rolhas são submetidas a uma mistura de ar húmido a 60 °C. Este processo difere do anteriormente apresentado quanto

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol Instituto Superior de Engenharia do Porto à afinidade do TCA com o fluido de extração. A utilização de etanol como solvente é uma forma do fluido de extração ser mais semelhante ao vinho [4, 28].

Extração supercrítica com CO₂

O estado supercrítico caracteriza-se pelas propriedades únicas que proporciona às substâncias, neste estado as propriedades são intermédias entre gás e líquido. Os fluidos supercríticos são utilizados quando se pretende uma capacidade de difusão superior à dos líquidos, pois resulta num aumento de eficiência no mecanismo de transferência de massa. Apresentam também como característica baixa viscosidade e ausência de tensão superficial o que permite a penetração dos fluidos na matriz sólida. É utilizado o CO₂ em diversos processos supercríticos pois as condições de operação são fáceis de replicar tal como a abundância do composto em causa, o que torna o CO₂ um consumível apreciável quanto ao seu custo.

Este processo é aplicado a granulados de cortiça e apresenta alta eficácia, com garantia da redução do TCA para concentrações abaixo do limite de deteção, 0,5 ng/L. Apresenta como desvantagem a descarga dos extratos obtidos, da fase líquida, pois pode ser difícil tendo em conta a baixa densidade aparente da cortiça. A pressão e temperatura controladas, este processo garante que as propriedades físico-mecânicas da cortiça se mantêm inalteradas. No entanto esta tecnologia não é aplicada para rolhas naturais uma vez que as mesmas ficam deformadas fisicamente após o tratamento [29].

Tecnologias eletroquímicas

Este tipo de tecnologia pode ser utilizado para manipular a composição química da água por eletrólise, conduzindo à redução ou oxidação de contaminantes. A sua aplicação para a remoção do TCA em água já foi estudada várias vezes, sendo que a sua possível aplicação em discos foi recentemente testada. Foi demonstrado que esta tecnologia pode ser aplicada em discos [29], obtendo uma redução do TCA presente. No estudo em causa foram utilizados discos de cortiça com concentrações do TCA compreendidas entre 2,0 e 5,0 ng/L e após os mesmos serem submetidos a este tipo de tecnologia, a presença do TCA ocorreu para concentrações inferiores a 1,5 ng/L em 85 % dos discos [30].

3.2 Processos preventivos no combate do TCA

Ionização

Verifica-se uma redução dos contaminantes microbiológicos com a técnica da ionização prevenindo assim a formação do TCA. Esta técnica é muito utilizada na esterilização de diferentes materiais.

A aplicação de radiação gama é uma das vias para a ionização e consequentemente a esterilização sendo que mesmo utilizando baixas intensidades é garantida a eliminação de todos os contaminantes microbiológicos. A literatura demonstra que a intensidade de radiação normalmente utilizada apenas para esterilização é insuficiente para a degradação do TCA em rolhas, mas aumentando em seis vezes a intensidade a aplicar tem um impacto direto na degradação do TCA [4, 31].

Symbios

Processo desenvolvido pelo Centro Tecnológico da Cortiça (CTCOR) que impede a formação de cloroanisóis, com destaque do TCA. Este processo, utilizado numa fase ainda precoce do processo da transformação da cortiça em rolhas, promove o desenvolvimento de microrganismos naturais da cortiça que não produzem metabolitos indesejados em detrimento de microrganismos que potencialmente formam metabolitos indesejados e assim inibe a biossíntese de cloroanisóis. Apresenta como vantagem adicional uma maior extração de matérias hidrossolúveis da cortiça como terras e polifenóis [4].

Micro-ondas

Através de ondas eletromagnéticas, é provocada a vibração das ligações intramoleculares e assim gera-se internamente calor. O aumento da temperatura no interior da cortiça promove a evaporação, principalmente da água na matriz e assim covoletizar metabolitos pela ação de vapor. As micro-ondas também podem ser utilizadas para preparação de amostra para quantificação do TCA libertável pois encurta o tempo necessário para preparação da mesma [3, 4].

Ação enzimática

Sendo o TCP o principal precursor do TCA por metoxilação fúngica do seu grupo hidroxilo OH, existem enzimas capazes de polimerizar os compostos fenólicos como clorofenóis e desta formam ficam indisponíveis para a metoxilação [4].

3.3 Processo atual MASILVA – SARA *Advanced*

Atualmente a MASILVA a seguir à brocagem tem um processo que utiliza vapor e temperatura controlados para a extração do TCA que se enquadra no tipo de extração “Volatilização por arrastamento em temperatura e humidade controladas”.

As rolhas naturais são submetidas ao processo em estruturas em rede que facilitam o transporte com uma capacidade de 50 mil rolhas. Inicialmente é definida a temperatura de 65 °C no interior da estufa e para o efeito é utilizada uma corrente de ar quente. O propósito desta 1ª fase é a preparação das rolhas para a extração. Esta fase inicial tem uma duração de 2 horas. Ao fim deste período é ativada a injeção de vapor e extração, e aumenta-se a temperatura para 75 °C. A 2ª fase do processo tem uma duração de 24 horas, e é nesta fase que se dá a extração dos compostos voláteis presentes na cortiça. Por fim, a temperatura é definida a 60 °C, a injeção de vapor e de ar quente é interrompida e fica apenas o sistema de extração ligado para que seja atingida uma maior uniformidade quanto à humidade das rolhas. O processo garante uma redução da incidência do TCA de forma significativa, sem alteração das propriedades físico-mecânicas da cortiça.

4 Desenvolvimento Técnico

Tendo em conta a competitividade imposta pelo mercado, a MASILVA tem como objetivo melhorar a eficácia e eficiência do seu processo de remoção do TCA.

A utilização de radiação IV combinada com uma corrente de ar quente durante o processo de secagem de alguns alimentos além de ser mais eficiente ao nível energético quando comparado com o método de secagem convencional, isto é a utilização apenas de uma corrente de ar quente, tem a capacidade de extrair compostos fenólicos de forma mais expedita, os quais pertencem à fase extraível da cortiça, sendo que a humidade do material que se pretende secar ao longo do processo é um fator determinante na extração destes compostos. Também foi evidenciado anteriormente no subcapítulo 2.1.1, que devido à afinidade entre o etanol e o TCA, este tem um maior poder extrativo do TCA do que a água.

Assim, em colaboração com um parceiro externo e independente foi estudada uma solução em que a extração tivesse por base a afinidade entre o etanol e o TCA e a secagem com o IV para garantir a eficácia em profundidade. Antes que a M.A.SILVA investisse num protótipo à escala semi-industrial, foram feitos ensaios ao nível laboratorial junto do nosso parceiro para que fosse possível verificar a viabilidade da aplicação destes conceitos teóricos à realidade da M.A.SILVA. Esta solução passou por promover o contacto, num tambor rotativo, entre uma solução de etanol e as rolhas, seguida de uma secagem no mesmo equipamento recorrendo a radiação IV em ambiente desodorizado.

4.1 Impacto do SARA *Advanced* e os acabamentos mecânicos na redução do TCA

O SARA *Advanced* opera a uma temperatura superior a 60 °C em ambiente humidificado por vapor de água. Este garante uma diminuição da presença do TCA e tem um forte impacto para concentrações superiores a 1 ng/L em que há uma diminuição em 40 % (n=10.050) do TCA presente. Em paralelo, na mesma amostragem, ao nível sensorial a presença de desvios organoléticos diminui em 38 % após as rolhas serem submetidas aquele processo.

De forma a avaliar o impacto dos acabamentos mecânicos a M.A.SILVA avaliou a presença do TCA em dois fluxos produtivos possíveis, o fluxo α e o fluxo β , Figura 4.1 e Figura 4.2 respetivamente ^[32].



Figura 4.1 – Esquema representativo das operações do fluxo α .



Figura 4.2 – Esquema representativo das operações do fluxo β .

O fluxo α é o utilizado para rolhas que são fabricadas internamente, em que, após a brocagem as rolhas são submetidas ao processo *SARA Advanced* e posteriormente seguem para os acabamentos mecânicos. O fluxo β é utilizado para rolhas que são compradas a outras entidades, sendo que as mesmas já são adquiridas prontas a entrar diretamente para a Personalização, contudo a M.A.SILVA submete-as ainda ao processo *SARA Advanced* para se minimizar a potencial presença do TCA.

Verificou-se no fluxo β uma diminuição das rejeições sensoriais em 13 % comparativamente ao fluxo α . Em relação à incidência do TCA constatou-se uma redução em 16 % para concentrações superiores a 0,5 ng/L e 27 % para concentrações superiores a 1 ng/L, o que demonstrou que o fluxo β é o mais apropriado. Quando se trata de uma cortiça que inicialmente já apresenta uma baixa incidência de TCA operação os acabamentos mecânicos podem não ter um impacto negativo, mesmo no fluxo α . No entanto, em cortiças em que a sua incidência é superior a 2 % para concentrações superiores a 0,5 ng/L verificou-se em média um aumento em 37 % da incidência do TCA após os acabamentos mecânicos, segundo o fluxo α . Considerando que após a operação de acabamento mecânico, que reduz aproximadamente 10 % do volume inicial da rolha, se observa normalmente um aumento da incidência do TCA, tal sugere que o *SARA Advanced* não tem impacto no TCA que se encontra no interior da rolha.

A escolha da M.A.SILVA pelo fluxo α reside na humidade relativa necessária para que as rolhas sejam submetidas aos acabamentos mecânicos, 6 ± 2 %. Pelo fluxo β seria obrigatório submeter a um processo de secagem antes dos acabamentos mecânicos e só depois submeter o lote ao *SARA Advanced*. Tendo em conta a parte operacional e os

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol Instituto Superior de Engenharia do Porto gastos energéticos adjacentes (aumento em 38 % do consumo energético), o fluxo α é a opção mais viável.

4.2 Extração com solvente

A utilização de etanol aumenta a afinidade da corrente de extração com os compostos que se pretende extrair e é o mais usual entre os compostos polares. Este apresenta como vantagem o seu baixo custo quando comparado com outros solventes, baixo risco de segurança e ambiental e sobretudo é o solvente, sem prejuízo das propriedades organoléticas das rolhas de cortiça, que se assemelha mais com as condições de extração durante o estágio em garrafa. Salienta-se que um vinho tem como teor mínimo 8,5 % (v/v), e assim sendo, idealmente a solução de etanol deve apresentar um teor de etanol superior ao que a rolha à posteriori será submetida.

4.3 Secagem com radiação IV

Tendo em conta o ponto de ebulição do etanol de 78,2 °C ^[33], a temperatura de operação ideal ao longo da secagem deverá ser próxima do mesmo de forma a garantir a sua evaporação, contudo não deverá ultrapassar aquela temperatura para que a perda de humidade da rolha não seja significativa e desta forma não haja alteração ao nível físico-mecânico. Desta forma fica garantido a evaporação de todo o etanol sem prejuízo da humidade da rolha.

Para que a secagem seja eficaz na remoção do TCA a humidade inicial deve ser alta. Tal é explicado pelo aumento da condutividade térmica da cortiça de forma linear com o aumento da quantidade de água, como reporta a literatura ^[34], o que leva à acumulação de energia térmica no centro da rolha e conseqüentemente um gradiente térmico, que é mantido pela passagem de ar constante. Criado um gradiente de temperatura, o gradiente de massa é potenciado, sendo que se pode afirmar que o primeiro é a força motriz para o segundo ^[35]. Apenas com a utilização de IV será possível garantir maior temperatura no interior da rolha, pois sendo a cortiça um isolante térmico, com o aquecimento ao nível molecular é possível esse objetivo.

A exposição à irradiação deve ser o mais uniforme possível entre rolhas. Optando por tambor rotativo para a secagem, a velocidade do mesmo deve ser reduzida de forma a garantir que cada rolha dá uma volta completa sobre si em cada passagem pelos irradiadores, e assim potenciar a extração, garantindo assim que todo o produto que se pretende secar é exposto às mesmas condições, como se a secagem fosse feita em tapete.

5 Descrição Técnica

Neste capítulo serão apresentados os ensaios que foram executados ao longo deste trabalho. Na Figura 5.1 observa-se as diferentes fases do trabalho.

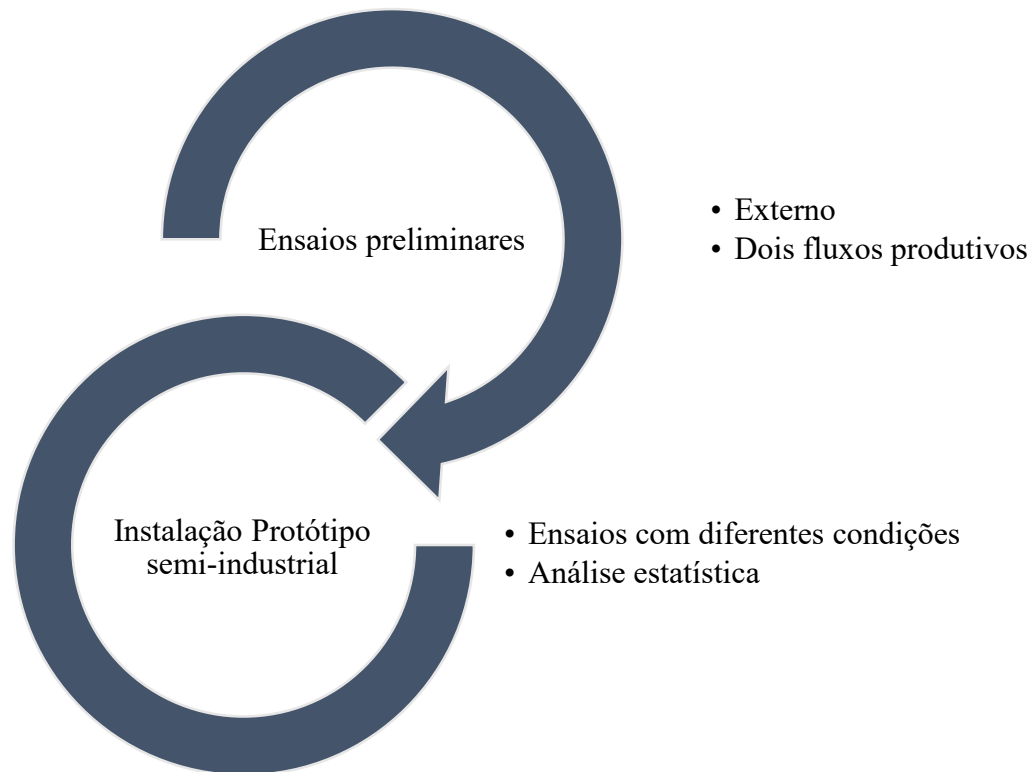


Figura 5.1 – Fases do trabalho desenvolvido

5.1 Ensaios Preliminares

Numa primeira fase de validação do conceito delinear-se 4 ensaios, com o mesmo fluxo de processo, tendo para base de comparação as mesmas rolhas a serem submetidas ao Fluxo α , Figura 5.2. Contudo, após se verificarem os resultados e recorrendo à literatura ^[24-26] constatou-se que a humidade é um fator chave na transferência de massa e, portanto, adicionou-se como objetivo o aumento da humidade das rolhas aquando da submissão ao ICS (processo em estudo). Assim, foram analisados dois fluxos de processo em que foram realizados 3 ensaios segundo o fluxo γ (ensaio 1, 2 e 3), Figura 5.3, e um ensaio segundo o fluxo δ (ensaio 4), Figura 5.4. As características de cada ensaio encontram-se descritas na Tabela 5.1. Foi feita uma amostragem de aproximadamente 1500 rolhas entre operações que à posteriori foi dividida pelos ensaios descritos no subcapítulo 5.3. Adicionalmente, foram retiradas rolhas do lote em estudo

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto
 após o SARA *Advanced* e seguiram para os acabamentos mecânicos para que se pudesse retirar a amostra (aproximadamente 1500 rolhas) e assim comparar com o processo atual segundo o fluxo α , ou seja, SARA *Advanced* seguido dos acabamentos mecânicos.

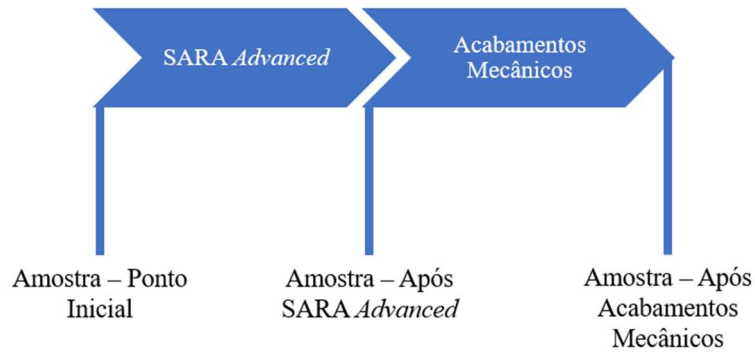


Figura 5.2 – Esquema representativo das operações do fluxo α e os respetivos pontos de amostragem

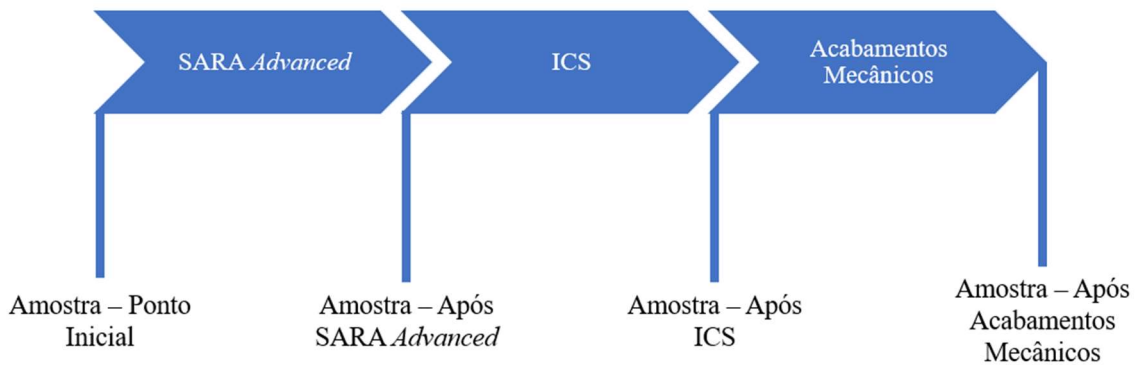


Figura 5.3 – Esquema representativo das operações do fluxo γ e os respetivos pontos de amostragem

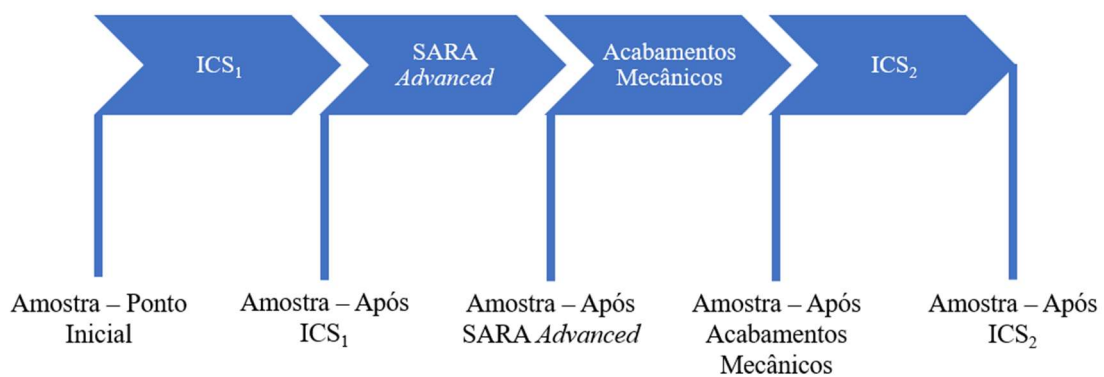


Figura 5.4 – Esquema representativo das operações do fluxo δ e os respetivos pontos de amostragem

Tabela 5.1 – Características da cortiça utilizada nos diferentes ensaios preliminares

Fluxo	Ensaio	Cortiça	Calibre	Classe Cortiça	Classe Rolha	Estabilização SARA <i>Advanced</i> - ICS
γ	1	203212BE	12/18	4/5	Raça Boa	24 horas
	2	213025BP				3 dias
	3	213239AE				---
δ	4	213038EP				

Os lotes de cortiça utilizados para cada ensaio variaram, e por isso mesmo fez-se sempre amostragem antes de dar início a qualquer um dos ensaios para que se pudesse saber o ponto de partida relativamente à distribuição do TCA tal como as rejeições sensoriais. No ensaio 3 aumentou-se em 72 horas o tempo de estabilização entre o SARA *Advanced* e o ICS tendo como propósito o aumento da humidade, uma vez que se verificou que as rolhas à saída do 1º processo apresentam humidades muito baixas. O fluxo δ surgiu como outra solução para o aumento da humidade à entrada, pois antes de SARA *Advanced* a humidade relativa da cortiça por norma é superior a 8 %. Também por se saber que os acabamentos mecânicos acarretam uma incerteza na distribuição do TCA do lote, ao inverter estes processos foi garantido que não era exposta uma nova superfície após o tratamento de remoção do TCA.

5.2 Instalação de Protótipo Semi-Industrial

Foi desenvolvido um protótipo semi-industrial, com a capacidade máxima de aproximadamente 40 mil rolhas, com o intuito de otimizar o processo de redução do TCA de forma a atingir uma distribuição individual de 99 % < NQ. Esse protótipo trata-se de um equipamento com um tambor rotativo, com uma rede interna onde as rolhas permanecem aquando do processo, dois radiadores de 3 lâmpadas IV, 1 gerador de ar quente, 1 extrator de ar, e 2 consolas para programação dos ciclos de tratamento, como podemos observar na Figura 5.5.



Figura 5.5 – Protótipo Semi-industrial

As condições para a seleção do tambor a utilizar foram: operacionalidade, sistema de extração do ar, corrente de água a [50; 60 °C] e a existência do tambor interno em rede que seja rotativo e com uma estrutura externa. Para aumentar a eficiência do processo a rede deve ter baixa área superficial para que a radiação possa atravessar sem que seja refletida pela mesma. As hipóteses relativamente ao tipo de rede do tambor interno estão demonstradas na Figura 5.6. A rede do tambor escolhida apresenta maior área superficial do que seria ideal, ou seja, a mesma poderá tornar-se um desafio por refletir a irradiação, contudo o impacto na rolha provocado pela rotação será menor, o que levará a que a % defeitos inerentes ao processo seja menor quando comparada ao tipo de perfuração ideal.

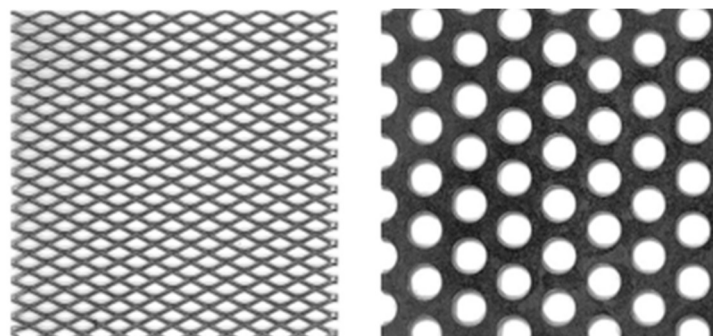


Figura 5.6 – Diferentes tipos de perfuração de chapa (a recomendada à direita e a utilizada à esquerda) [36, 37]

5.2.1 Operação

O equipamento instalado está equipado com duas consolas independentes. A consola I é responsável pelo controlo da rotação do tambor (11 rpm ou 78 rpm), entrada de soluções/reagentes e pela corrente de ar, tendo associada uma sonda de temperatura na zona superior do tambor. Na consola II é possível controlar o funcionamento dos radiadores instalados tal como monitorizar a temperatura em duas saídas de ar e em cada radiador. Desta forma foi necessário programar as duas consolas para trabalharem em sintonia.

As funções disponíveis na consola I encontram-se descritas na Tabela 5.2. É possível associar a cada função a entrada de ar quente e se pretendemos a rotação do tambor. O gerador de ar quente associado ao equipamento tem um limite de temperatura de chama de 125 °C e há um sistema de limitação da temperatura no interior do tambor (ajustável), controlado pela sonda associada à consola I.

Tabela 5.2 – Funções disponíveis na consola I

Função	Unidade de medida	Descrição
Centrifugação	Minuto	Velocidade de rotação – 78 rpm
Enxaguamento	Minuto	Entrada de água por tubo perfurado instalado na zona superior do tambor
Tempo de espera	Minuto	Função utilizada quando é necessário fazer um tempo de espera entre duas funções
Injeção	Minuto	Injeção da solução no tambor de mistura de reagentes (caudal água – 39,5 L/min; caudal solução de etanol 19,2 % (v/v) – 34,1 L/min)
Secagem	Minuto	Velocidade de rotação – 11 rpm
Reagente i	Litro	Injeção para o tambor de mistura da quantidade pretendida do depósito i

Na consola II é possível definir para diferentes períodos (até 6) a potência de radiação total instalada, tal como a temperatura máxima que se pretende que se atinja nos radiadores.

5.2.2 Ensaio Protótipo Semi-industrial

O plano definido nesta fase de trabalhos encontra-se apresentado na Figura 5.7. Inicialmente foi necessário delinear um programa em cada consola e monitorizar a temperatura atingida nas correntes de saída do ar e no interior do tambor, tal como a temperatura atingida dentro de cada radiador (leitura a cada 5 minutos). Estes dados foram

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

importantes no sentido de ajustar ao longo dos ensaios os programas a utilizar para aumentar a temperatura no interior do tambor durante a secagem e otimizar a extração do TCA. A humidade relativa inicial e final também foram alvo de monitorização para que se pudesse verificar se era alcançada a penetração pela solução extrativa na rolha. Tanto a temperatura das correntes de saída como a humidade relativa foram variáveis que providenciaram uma perceção imediata da eficácia do processo.

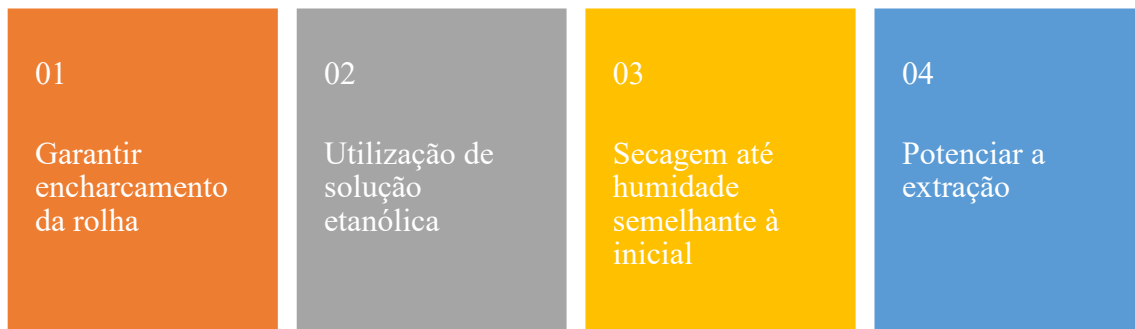


Figura 5.7 – Objetivos delineados para os ensaios no protótipo semi-industrial

Numa 1ª fase, os ensaios decorreram no sentido de determinar a quantidade de solução que potenciava a humidade das rolhas. Assim, quando se desse início à fase de secagem, a humidade da rolha seria elevada o suficiente para que o aquecimento pelo IV fosse mais eficaz. Ao atingir este objetivo o foco passou a ser o tempo de secagem.

As características dos diferentes dos lotes utilizados nos diferentes programas encontram-se descritas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Características da cortiça utilizada nos diferentes programas com fluxo γ

	Program a	Cortiça			Classe Rolha
		Lote	Calibre	Classe	
Fluxo γ	A1	213008DP-213013AP	12/18	4/5	Raça média
	B2	213008DP-213013AP	12/18	4/5	Raça
	E6	213207AE-213950-213902	12/18	4/6	4°
	F7	213220BE-213201BE- 213950-213902	12/18	4/5	4°
	G6	213030DP	12/18	4/5	Raça média
	H6	213030DP	12/18	4/5	Raça média
	I6-1	213030DP	12/18	4/5	Raça média
	I6-2	213040CP-213009AP	12/18	4/5	Raça média
	I8	213040CP-213009AP	12/18	1/5	Raça média
	J9-1	213040CP	12/18	1/5	Raça média
	J9-2	213030DP-213040CP	12/18	1/5	Raça média
	J10-1	213030DP-213040CP	12/18	1/5	Raça média
	J10-2	213040CP	12/18	1/5	Raça média
	K10	213030DP	12/18	4/5	Raça média
	L8-1	213245AE-213030DP	12/18	4/5	Raça média
	L8-2	Mistura de vários lotes em 45x25 (mm)	---	---	Raça
	L8-3	213015DP	12/18	4/5	Raça boa
	M6	213245AE	12/18	4/5	Raça média
	N9	213010CP-213015DP	12/18	4/5	Raça média
	P11-1	213906	12/18	4/5	Raça boa
	P11-2	213906	12/18	4/5	Raça boa
	P11-3	213212CE	12/18	4/5	Raça boa
	P11-4	213212CE	12/18	4/5	Raça boa
	P11-5	Mistura de vários lotes em 45x25 (mm)	---	---	Raça
	P11-6	Mistura de vários lotes em 45x25 (mm)	---	---	Raça
	P11-7	213202DE	12/18	4/5	Raça média

5.3 Metodologia

5.3.1 Controlo da distribuição do TCA

Este controlo teve como intuito avaliar individualmente as rolhas, sendo que o objetivo principal deste trabalho foi de aumentar a quantidade de rolhas com uma concentração inferior a 0,5 ng/L, i.e., a percentagem não quantificável.

- Controlo Sensorial: análise sensorial individual de rolhas em 10 mL de água (24 h) – 3 provadores; confirmação dos positivos por SPME-GC-MS (norma ISO 20752 e ISO 2718) – Limite de Detecção 0,20 ng/L, Limite de Quantificação Inferior 0,50 ng/L, Limite de Quantificação Superior 20,00 ng/L (as informações relativas ao método de análise encontram-se descritas no Anexo A3).
- Controlo *Sniffing*: análise sensorial individual de aproximadamente 1000 rolhas após as mesmas serem submetidas durante 1 minuto a 240 °C levando a que as rolhas atinjam a temperatura de volatilização do TCA, Figura 5.8 (método menos sensível) – 6 provadores.
 - Os controlos positivos de *Sniffing* seguem para Controlo Sensorial em água durante 24 h e os resultados positivos são confirmados em SPME-GC-MS.



Figura 5.8 – Equipamento de controlo Sniffing

5.3.2 Aspeto visual

- Registo de cor: fotografia do lado mais poroso de 100 rolhas.

5.3.3 Compostos fenólicos

Estas análises tiveram como propósito verificar se existiu alguma variação dos compostos fenólicos nos diferentes ensaios.

- Análise da absorvância a diferentes comprimentos de onda (280 nm, 320 nm e 420 nm) no equipamento UV-106A
 - *Preparação da amostra* ^[38]: 5 rolhas a macerar em 250 mL água, 1 h de agitação a [100-120] rpm.
 - Analisaram-se 20 amostras para os 2 diferentes momentos em estudo: Ponto Inicial e Após Acabamentos do Ensaio 2.

Inicialmente a análise de compostos fenólicos foi feita a metodologia descrita, mas como eram necessários muito recursos/deslocações, a preparação da amostra fez-se segundo um método que simulasse de forma mais aproximada o estágio em garrafa e fez-se uma verificação prévia apenas a 420 nm.

- Análise da absorvância a 420 nm (análise indireta) no equipamento HI 96785-ABS, Figura 5.9
 - *Preparação da amostra:* maceração de uma rolha durante 72 h em água, sem agitação



Figura 5.9 – Equipamento de análise de absorvância HI 96785-ABS

5.3.4 Propriedades físico-mecânicas

- Humidade: controlo no MedCork de 100 rolhas, Figura 5.10
 - Especificação MASILVA: $6 \pm 2 \%$



Figura 5.10 – Equipamento MedCork

- Dimensional (apenas após os acabamentos mecânicos): controlo no MedCork de 100 rolhas
 - Especificação MASILVA: $\pm 0,5 \text{ mm}$

- Ensaio de recuperação (apenas após os acabamentos mecânicos): controlo da variação de diâmetro após compressão da rolha e 3 minutos de recuperação MLER 2000, Figura 5.11, de 25 rolhas segundo a ISO 9727-4
 - Condições de ensaio: Velocidade de compressão – 100 cm/min; Velocidade de inserção – 1 cm/min; Diâmetro da garrafa – 16 mm
- Especificação MASILVA: > 96 %



Figura 5.11 – Equipamento de análise de Recuperação Diametral MLER 2000

5.3.5 Análise estatística

Os valores obtidos no controlo da distribuição do TCA, compostos fenólicos e humidade relativa foram sujeitos a testes estatísticos para comparação das amostras com auxílio da extensão XLSTAT no *Microsoft Office Excel*. Os dados serão submetidos um teste *Shapiro-Wilk* para aferir a normalidade das amostras. Serão utilizados testes não paramétricos de comparação das médias de *Wilcoxon*, no caso de amostras serem pareadas ou serão feitos testes de *Mann-Whitney* para as amostras independentes. O nível de significância estatística a aplicar será de 5% ($p = 0,05$).

6 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão descritos todos os resultados obtidos e os mesmos serão alvo de discussão.

6.1 Avaliação do comportamento das estufas

A M.A.SILVA tem 2 estufas, a Estufa 1 com uma capacidade de 400 mil rolhas por ciclo e a Estufa 2 de 600 mil rolhas por ciclo e as condições operacionais das mesmas estão representadas na Figura 6.1 e Figura 6.2 (valores médios a cada hora – dados de 6 meses de operação). Na Estufa 1 constatou-se que o aquecimento é mais rápido, $14,0\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, sendo que ao fim de 4 horas atinge uma temperatura constante, em média $73,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nas primeiras duas horas verificou-se uma perda de humidade mais acentuada, de $5,7\text{ } \%/h$, sendo que ao fim de 3 h observou-se uma perda menos acentuada, apenas de $0,4\text{ } \%/h$, até às 26 h de processo. O facto da humidade relativa no interior da estufa não aumentar entre as 2 h e 3 h do processo, momento em que se dá início à injeção de vapor e é ligada a extração, sugere que o equilíbrio é atingido rapidamente. A Estufa 2, tem uma capacidade superior à Estufa 1 e por isso apresenta um comportamento diferente desta. Na Estufa 2 observou-se que o aumento de temperatura no interior da estufa não é de forma linear como na Estufa 1 e observou-se uma tendência polinomial nas primeiras 7 h de processo ($r^2 = 0,99$). Quanto à humidade relativa no interior da Estufa 2, nas primeiras 3 h vemos uma diminuição, seguida de um aumento, atingindo o pico entre as 3 h e as 5 h. Nesta estufa, verificou-se, portanto, que o início da fase de injeção do vapor tem impacto nas condições no interior da estufa e tal poderá estar na origem do comportamento polinomial da temperatura no interior da mesma e aumento da humidade relativa.

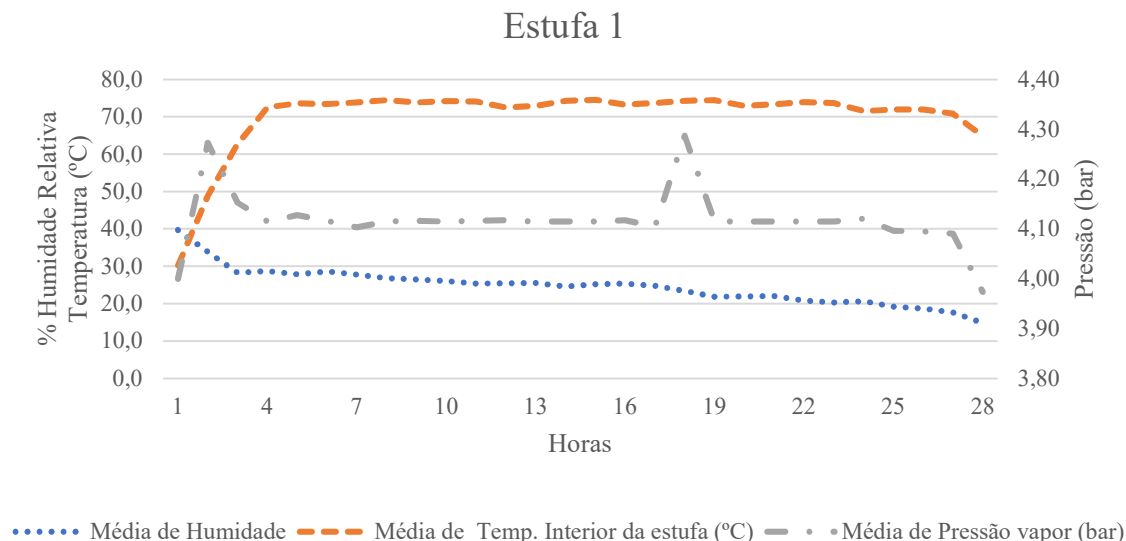


Figura 6.1 – Condições de operação da Estufa 1

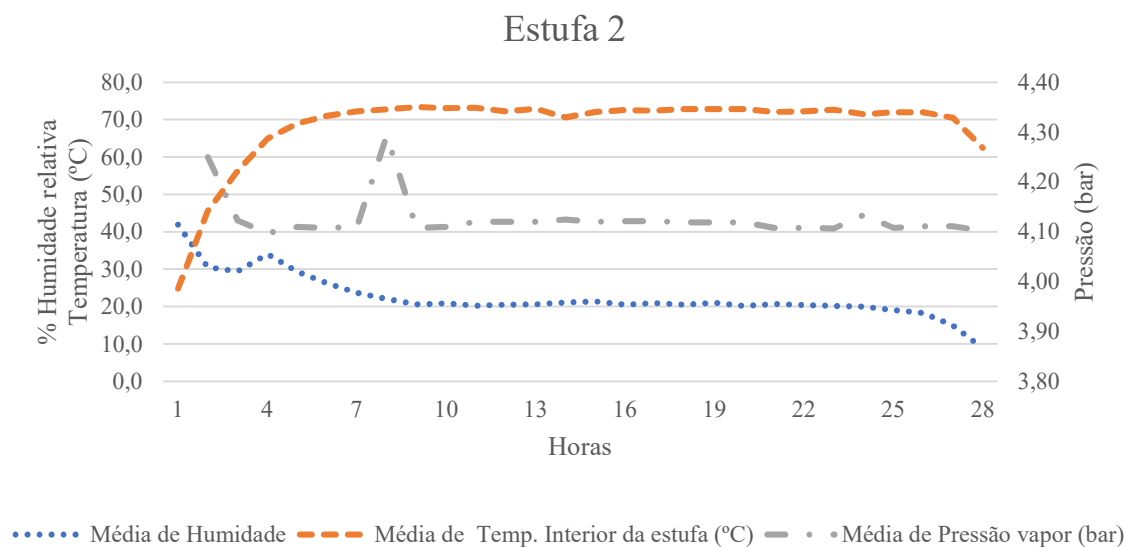


Figura 6.2 – Condições de operação da Estufa 2

6.2 Ensaios Preliminares

Este subcapítulo é dedicado à exposição dos resultados relativos aos ensaios preliminares e à discussão dos mesmos. Estes ensaios foram esclarecedores para a tomada de decisão relativa à instalação de um protótipo semi-industrial.

6.2.1 Controlo da distribuição do TCA

Os resultados obtidos no controlo sensorial ao longo dos ensaios realizados segundo fluxo γ encontram-se descritos na Figura 6.3 e Tabela 6.1. A % NQ no ponto inicial varia de ensaio para ensaio como era expectável, pois depende do lote da cortiça que foi utilizado para o respetivo ensaio.

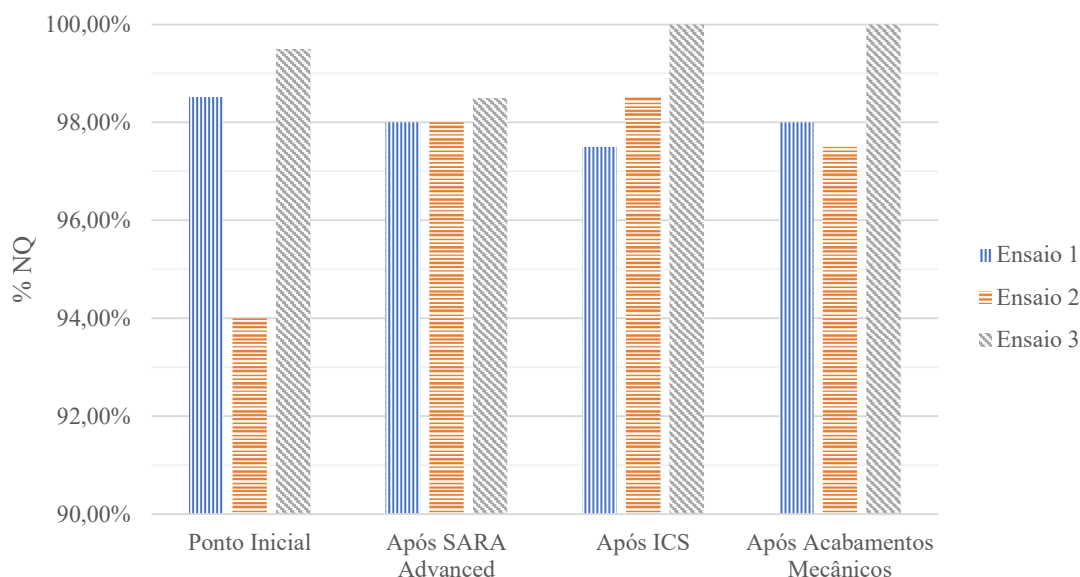


Figura 6.3 – Resultados obtidos no controlo sensorial relativos aos ensaios realizados segundo a fluxo γ

No ensaio 1, fluxo γ , verificou-se uma diminuição da % NQ ao longo do processo, e atingiu o seu mínimo após ICS, 97,5 %, sendo que se verificou um aumento após acabamentos mecânicos. Apesar de se ter verificado uma diminuição da % NQ após ICS, as rolhas com TCA apresentaram todas uma concentração superior a 2,0 ng/L, as quais são detetáveis facilmente, o que facilita o processo de seleção de rolhas sem TCA. Nos restantes pontos de análise, verificou-se a presença de rolhas com TCA com concentrações compreendidas entre 1,0 e 2,0 ng/L. No ensaio 1 verificou-se uma variação da % NQ entre o ponto inicial e após acabamentos mecânicos de -0,5 %.

No ensaio 2, fluxo γ (repetição do ensaio 1, diferindo apenas a cortiça), constatou-se um aumento da % NQ ao longo do processo, sendo que o seu máximo foi atingido após ICS, 98,5 %. Após ICS, todas as rolhas com TCA apresentavam uma concentração entre 2,00 e 20,00 ng/L, enquanto após SARA *Advanced* verificou-se 1,00 % de rolhas com TCA com concentrações compreendidas entre 0,50 e 2,00 ng/L, concentrações muito próximas ou mesmo inferiores do limiar de perceção sensorial. Após acabamentos mecânicos, ao contrário do que se tinha verificado no ensaio 1, a % NQ diminuiu 1,00 %, ficando assim em causa a efetividade da extração em profundidade. No ensaio 2 verificou-se um aumento da % NQ entre o ponto inicial e após acabamentos mecânicos de 3,7 %.

Tabela 6.1 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas no controlo sensorial nos ensaios realizados segundo o fluxo γ

	<i>n</i> =200	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,5 – 1,0 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,0 – 2,0 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,0 – 20,0 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,0 ng/L
Ensaio 1	Ponto Inicial	98,50 %	0,00 %	0,50 %	0,50 %	0,50 %
	Após SARA Advanced	98,00 %	0,50 %	0,00 %	1,50 %	0,00 %
	24h e a pós ICS	97,50 %	0,0 %	0,0 %	2,00 %	0,50 %
	Após Acabamentos Mecânicos	98,00 %	0,00 %	0,50 %	1,00 %	0,00 %
Ensaio 2	Ponto Inicial	94,00 %	2,50 %	1,00 %	2,50 %	0,00 %
	Após SARA Advanced	98,00 %	0,50 %	0,50 %	1,00 %	0,00 %
	24h e após ICS	98,50 %	0,00 %	0,00 %	1,50 %	0,00 %
	Após Acabamentos Mecânicos	97,50 %	0,50 %	0,00 %	2,00 %	0,00 %
Ensaio 3	Ponto Inicial	99,50 %	0,00 %	0,00 %	0,50 %	0,00 %
	Após SARA Advanced	98,50 %	1,00 %	0,00 %	0,50 %	0,00 %
	3 dias e após ICS	100,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %
	Após Acabamentos Mecânicos	100,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %

No ensaio 3, fluxo γ (3 dias de estabilização entre SARA *Advanced* e ICS, ao contrário das 24 horas do ensaio 1 e 2), verificou-se uma diminuição de 1% na % NQ após SARA *Advanced*. Após ICS obteve-se 100,00 % NQ e os acabamentos mecânicos não tiveram impacto na % NQ. No ensaio 3 verificou-se uma variação da % NQ entre o ponto inicial e após acabamentos mecânicos de +0,50 %.

Na Figura 6.4 e na Tabela 6.2 encontram-se os resultados obtidos no controlo *sniffing* relativamente aos ensaios segundo a fluxo γ .

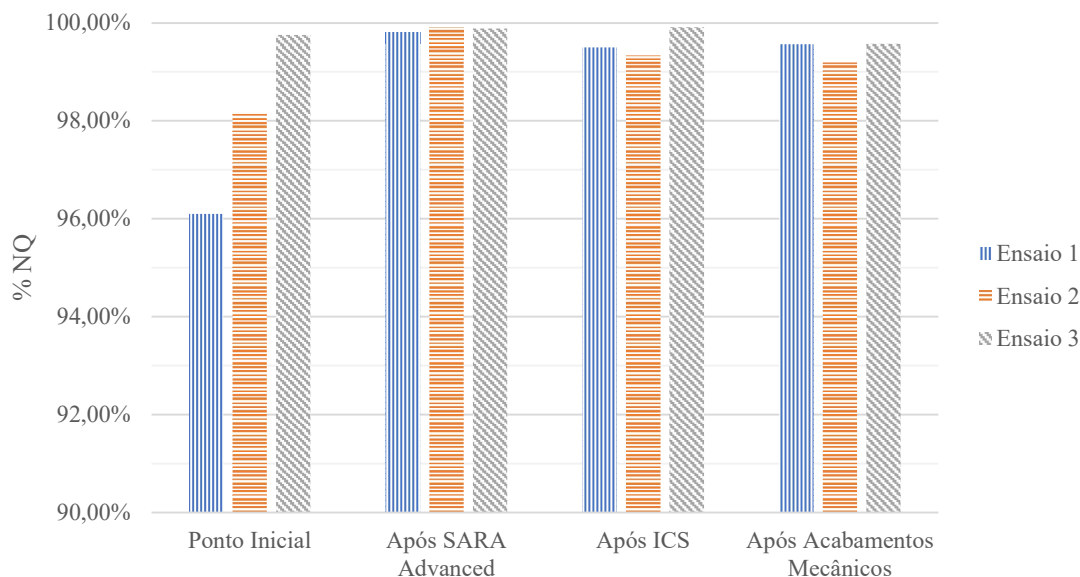


Figura 6.4 – Resultados obtidos no controlo *sniffing* relativos aos ensaios realizados segundo a fluxo γ

No ensaio 1, fluxo γ , após SARA *Advanced* verificou-se a maior % NQ, 99,8 %. Houve uma ligeira diminuição após ICS, de 0,3 %, contudo as rolhas com TCA apresentavam uma concentração sempre superior a 2,0 ng/L, o que não se tinha observado após SARA *Advanced*. No ensaio 1 verificou-se uma variação da % NQ entre o ponto inicial e após acabamentos mecânicos de +3,6 %.

No ensaio 2, fluxo γ (repetição do ensaio 1, diferindo apenas a cortiça), após SARA *Advanced* verificou-se a maior % NQ, 99,90 %. A % NQ após ICS diminuiu em 0,60 %, o dobro do que se tinha verificado no ensaio 1. Apenas no ponto inicial e após acabamentos mecânicos se observou a presença de rolhas com concentrações inferiores a 2,0 ng/L. No ensaio 2 verificou-se uma variação da % NQ entre o ponto inicial e após acabamentos mecânicos de +1,1 %.

No ensaio 3, fluxo γ (3 dias de estabilização entre SARA *Advanced* e ICS, ao contrário das 24 horas do ensaio 1 e 2), constatou-se a maior % NQ após ICS, 99,91 %. Apenas após ICS se observou a ausência de rolhas com TCA inferior a 2,0 ng/L. Houve um aumento gradual da % NQ de operação em operação, tendo havido uma diminuição após acabamentos mecânicos. Neste ensaio a variação da % NQ entre o ponto inicial e após acabamentos mecânicos foi de -0,18 %.

Tabela 6.2 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas no controlo sniffing nos ensaios realizados segundo o fluxo γ

	<i>n=1000</i>	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,5 – 1,0 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,0 – 2,0 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,0 – 20,0 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,0 ng/L
Ensaio 1	Ponto Inicial	96,10 %	0,80%	1,40%	1,40%	0,30%
	Após SARA Advanced	99,80 %	0,10%	0,00%	0,10%	0,00%
	24h e a pós ICS	99,50 %	0,00%	0,00%	0,40%	0,10%
	Após Acabamentos Mecânicos	99,56 %	0,00%	0,06%	0,25%	0,13%
Ensaio 2	Ponto Inicial	98,16 %	0,00%	0,11%	1,61%	0,11%
	Após SARA Advanced	99,90 %	0,00%	0,00%	0,00%	0,10%
	24h e após ICS	99,33 %	0,00%	0,00%	0,67%	0,00%
	Após Acabamentos Mecânicos	99,19 %	0,00%	0,10%	0,41%	0,30%
Ensaio 3	Ponto Inicial	99,75 %	0,12%	0,12%	0,00%	0,00%
	Após SARA Advanced	99,88 %	0,12%	0,00%	0,00%	0,00%
	3 dias e após ICS	99,91 %	0,00%	0,00%	0,09%	0,00%
	Após Acabamentos Mecânicos	99,57 %	0,07%	0,07%	0,22%	0,07%

Na Figura 6.5 observou-se que a % NQ obtida no fluxo γ se assemelha à detetada no fluxo α . No ensaio 1 a % NQ aumenta em 1,0 % quando utilizado o fluxo γ ao invés do Fluxo α e no ensaio 3 obteve-se a mesma % NQ independentemente de o lote ser tratado segundo o fluxo α ou o fluxo γ . No ensaio 2 verificou-se uma diminuição de 1,5 % na % NQ, no entanto em nenhuma das fases os resultados obtidos por controlo sensorial, inclusive no ponto inicial, apresentam como % NQ 99,0 %, e por isso, o resultado obtido no ensaio 2 pelo fluxo α deveria ser confirmado pelo aumento da amostragem.

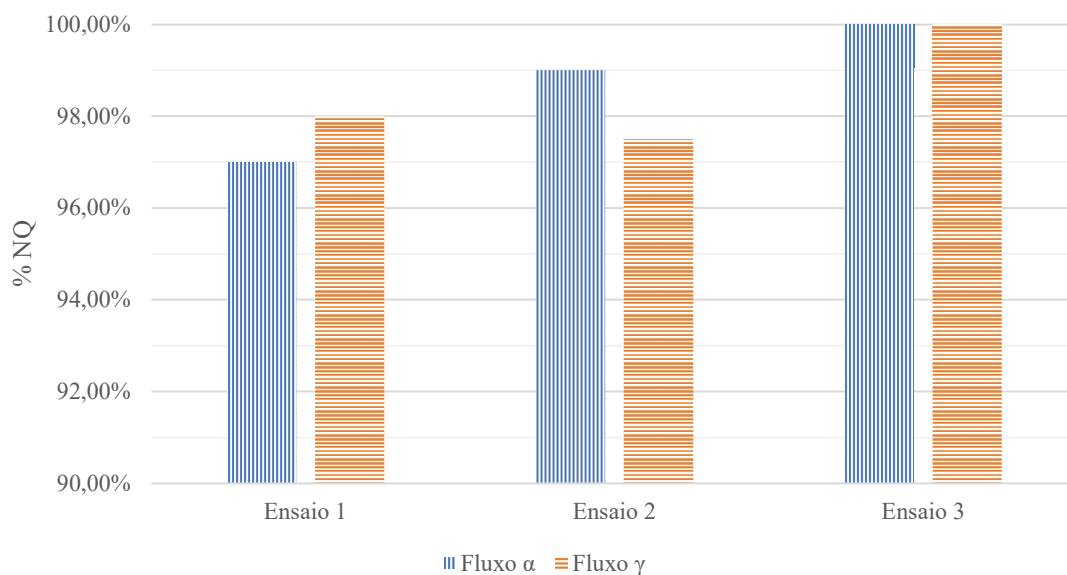


Figura 6.5 – Resultados obtidos no controlo sensorial para comparação entre o fluxo α e a fluxo γ (n=200)

Os resultados obtidos no ensaio 4, segundo a fluxo δ , encontram-se apresentados na Figura 6.6 e na Tabela 6.3. No controlo sensorial verificou-se um aumento em 1,6 % da % NQ no fim do fluxo e por controlo *sniffing* um aumento de 0,5 %. No controlo sensorial após o ICS₁ constatou-se um aumento de 2,60 % da % NQ, no entanto, verificou-se uma incidência de 0,50 % de rolhas com uma concentração compreendida entre 0,50 ng/L e 1,00 ng/L, enquanto nos ensaios segundo o fluxo γ a incidência após ICS foi sempre de 0,00 % para esta gama de concentrações. Por controlo *sniffing*, após ICS₁ observou-se um aumento da % NQ de 0,3 % e após SARA *Advanced* novamente um aumento de 0,3 %. Por controlo *sniffing* após ICS₁ a incidência de rolhas com concentração de TCA entre 0,50 ng/L e 2,00 ng/L foi de 0,0 %. Tal poderá sugerir que o aumento da humidade relativa à entrada dos processos potenciou a remoção do TCA, no entanto estes resultados devem ser confirmados por mais ensaios.

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

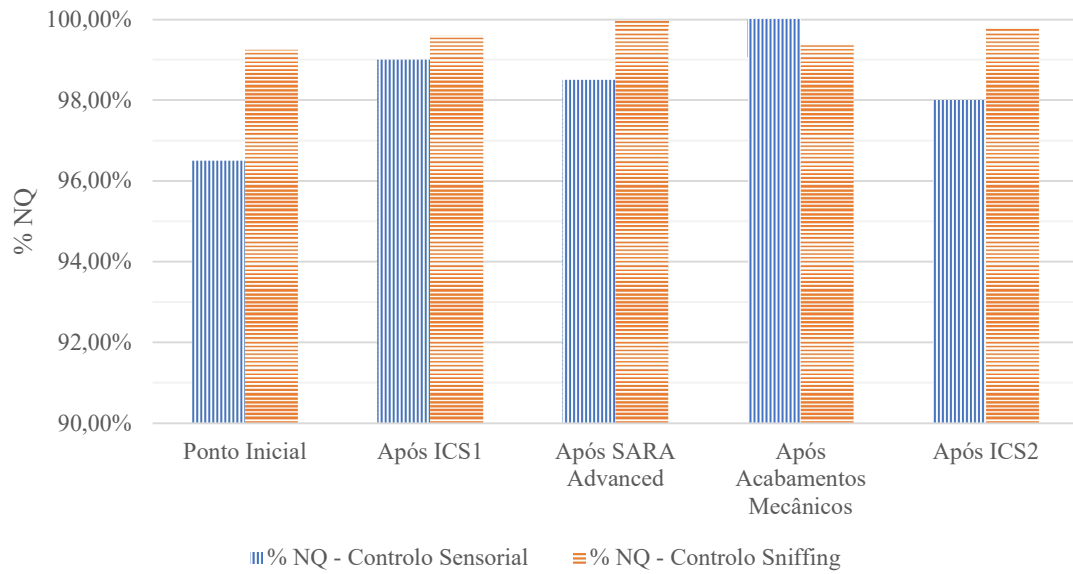


Figura 6.6 – Resultados obtidos no controlo sensorial (n=200) e controlo sniffing (n=1000) no ensaio da fluxo δ

Tabela 6.3 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas no controlo sensorial (C. Sens, n=200) e no controlo sniffing (C. Sniff, n≈1000) no ensaio do fluxo δ , ensaio 4

C. Sens (n=200) C. Sniff. (n≈1000)	% NQ		% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L		% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L		% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L		% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L	
	C. Sens	C. Sniff.	C. Sens	C. Sniff.	C. Sens	C. Sniff.	C. Sens	C. Sniff.	C. Sens	C. Sniff.
Ponto Inicial	96,50 %	99,30 %	0,00 %	0,00 %	2,00 %	0,00 %	1,00 %	0,60 %	0,50 %	0,10 %
Após ICS₁	99,00 %	99,60 %	0,50 %	0,00 %	0,00 %	0,10 %	0,00 %	0,20 %	0,50 %	0,20 %
Após SARA Advanced	98,50 %	99,90 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	1,00 %	0,10 %	0,50 %	0,00 %
Acabamentos Mecânicos	100,00 %	99,40 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,10 %	0,00 %	0,50 %
Após ICS₂	98,00 %	99,80 %	0,00 %	0,00 %	1,50 %	0,00 %	0,50 %	0,10 %	0,00 %	0,10 %

Tanto os provadores do controlo sensorial, como os do controlo *sniffing* para ambos os fluxos descreveram um aroma a tostado e bastante homogéneo após o SARA *Advanced*, e após ICS um cheiro bastante neutro e homogéneo. A homogeneidade sensorial das rolhas é importante no sentido em que estas terão todas o mesmo impacto aquando da avaliação por controlo sensorial por parte dos engarrafadores.

6.2.2 Aspeto Visual

O registo fotográfico do aspeto visual das rolhas dos ensaios preliminares encontra-se no anexo B1.1. Observa-se que a coloração se torna mais clara e homogénea após ICS.

6.2.3 Compostos Fenólicos

Na Figura 6.7 e Figura 6.8 estão representados os resultados de absorvância obtidos a 420 nm ao longo do ensaio 3 (Fluxo γ) e do ensaio 4 (Fluxo δ), respetivamente. No ensaio 3, não se verificou uma diferença significativa de processo para processo, à exceção da amostra analisada após acabamentos mecânicos, na qual se verificou um aumento do valor médio de absorvância em 45,5 %. Tanto após SARA *Advanced* como após ICS, os dados sugerem uma diminuição da absorvância tal como da dispersão entre amostras do mesmo momento no processo, mas dada a baixa amostragem estes dados carecem de confirmação com a execução de mais ensaios. No ensaio com fluxo δ observou-se uma diminuição do valor médio da absorvância em 38,4 % após ICS₁ tal como do desvio padrão sugerindo assim que o processo tem impacto nos compostos oxidantes presentes. Tal é posto em causa ao analisar os resultados obtidos após ICS₂, em que verificou um aumento da absorvância média tal como da dispersão de resultados. Tanto no ensaio 3 como ensaio 4, após se iniciar os processos de redução do TCA presente até aos acabamentos mecânicos, as amostras encontram-se dentro da especificação do CIPR, absorvância $< 0,1$.

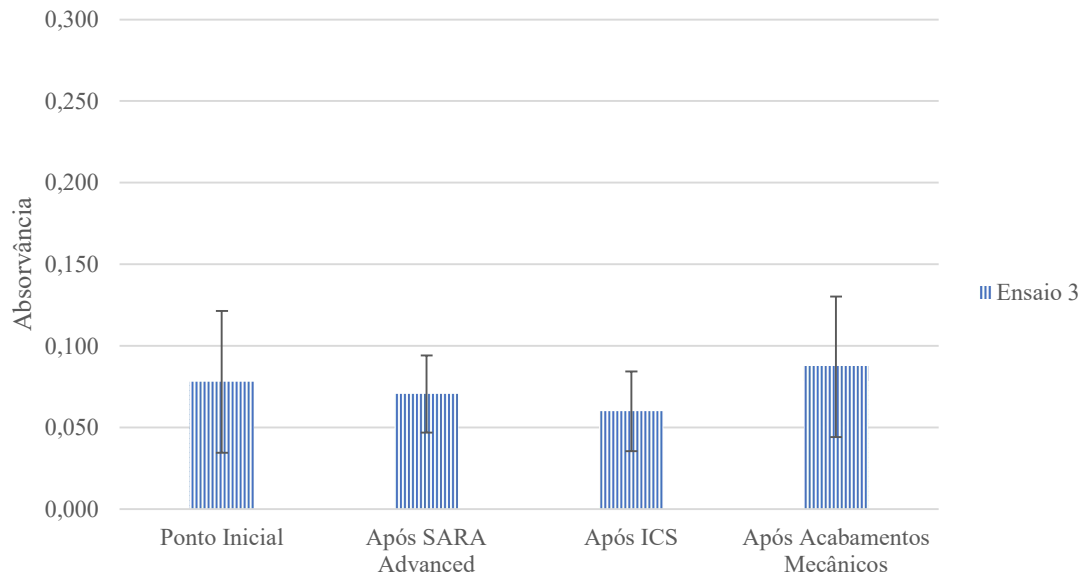


Figura 6.7 – Absorvância obtida a 420 nm ao longo do ensaio 3 (Fluxo γ , $n=10$)

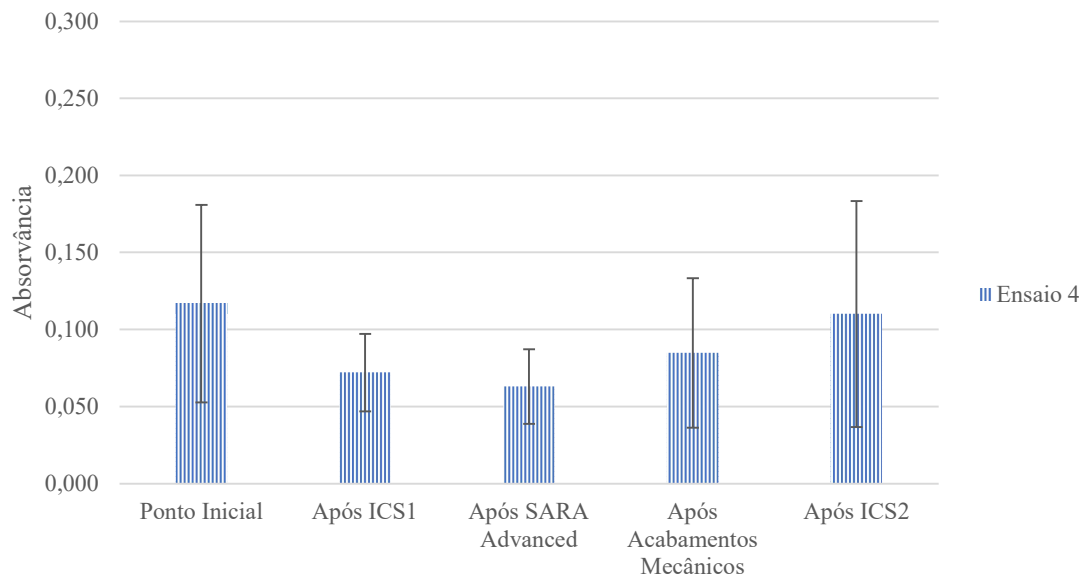


Figura 6.8 – Absorvância obtida a 420 nm ao longo do ensaio 4 (Fluxo δ , $n=10$)

Na Figura 6.9 estão representados os resultados obtidos no ensaio de medição da absorvância a diferentes comprimentos de onda, 280 nm, 320 nm e 420 nm, para a amostra retirada no ensaio 2 antes de iniciar o fluxo γ e no final do mesmo. No geral, verificou-se que os processos a que as rolhas foram submetidas não tiveram impacto significativo nos compostos fenólicos presentes, apesar de se observar menor dispersão entre resultados após acabamentos mecânicos.

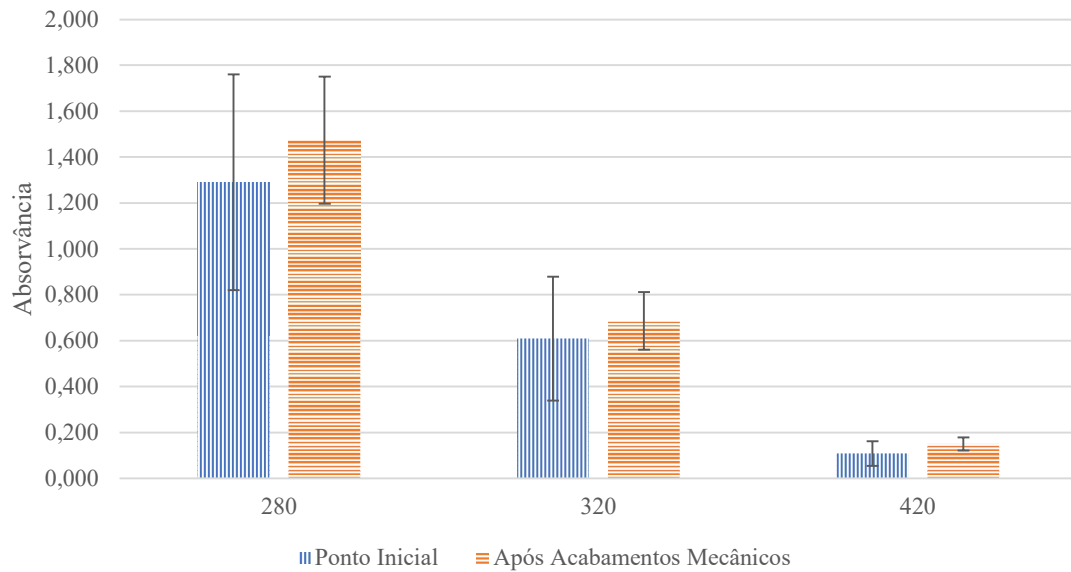


Figura 6.9 – Absorvância obtida a 280 nm, 320 nm e 420 nm no Ponto Inicial e Após Acabamentos Mecânicos para o ensaio 2, fluxo γ ($n=20$)

6.2.4 Propriedades Físico-Mecânicas

6.2.4.1 Humidade

Na Figura 6.10 está representada a humidade relativa em cada momento para cada ensaio do fluxo γ . Após SARA *Advanced* apenas no ensaio 1 verificou-se uma % Humidade Relativa (%Hr) diferente de zero ao contrário dos outros dois ensaios, no entanto esta medição foi realizada 4 dias após o final do processo. Após ICS constatou-se em média uma % Hr de 5,0, ou seja, há um aumento da % Hr com o processo de ICS. Após acabamentos mecânicos observou-se uma diminuição, no entanto houve uma grande variação dos resultados de ensaio para ensaio.

Estes dados sugerem que após SARA *Advanced* a % Hr aumenta com o aumento do tempo, contudo carece de confirmação com o decorrer de mais ensaios. Os resultados também sugerem que o aumento da % Hr após ICS se deve a humidade superficial, o que pode explicar a diminuição da % Hr após acabamentos mecânicos.

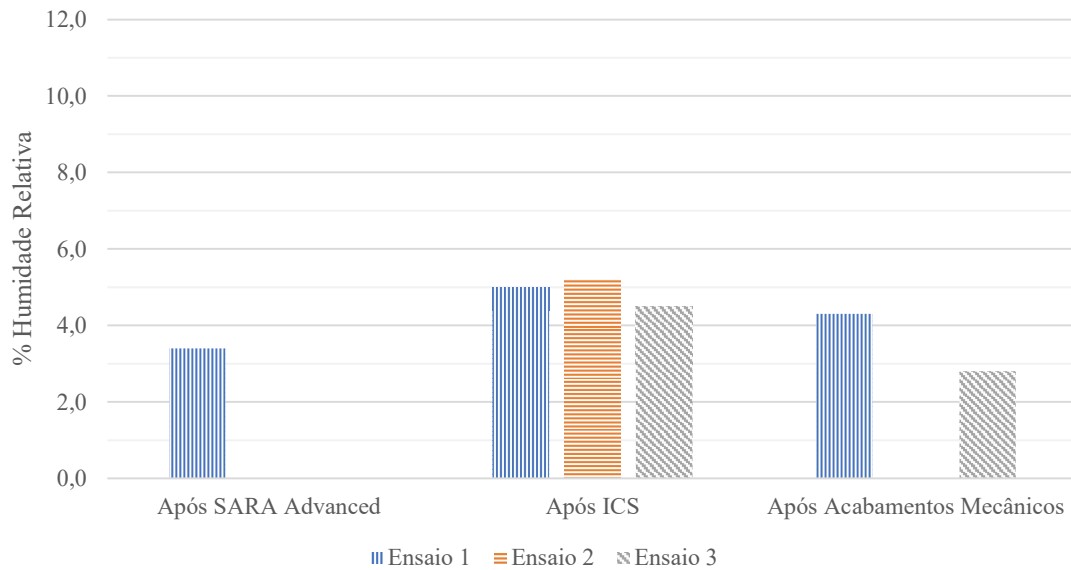


Figura 6.10 – Humidade Relativa em diferentes momentos para diferentes ensaios (Fluxo γ , $n=100$)

Na Figura 6.11 está representada a % Hr ao longo do ensaio 4, com o fluxo δ . Como se verificou nos ensaios segundo o fluxo γ , após ICS houve um aumento da %Hr, tanto na 1^a passagem como na 2^a passagem. Após SARA *Advanced* observou-se novamente uma % Hr de zero e após acabamentos mecânicos. Estes resultados preconizam que o aumento da % Hr com o tempo verificada nos ensaios segundo o fluxo γ poderá estar relacionada com a absorção de humidade do ambiente envolvente.

O impacto da % Hr na % NQ após ICS é visível no ensaio 4 pois o maior aumento verificou-se quando a humidade antes do ICS era superior (Ponto Inicial \rightarrow ICS₁).

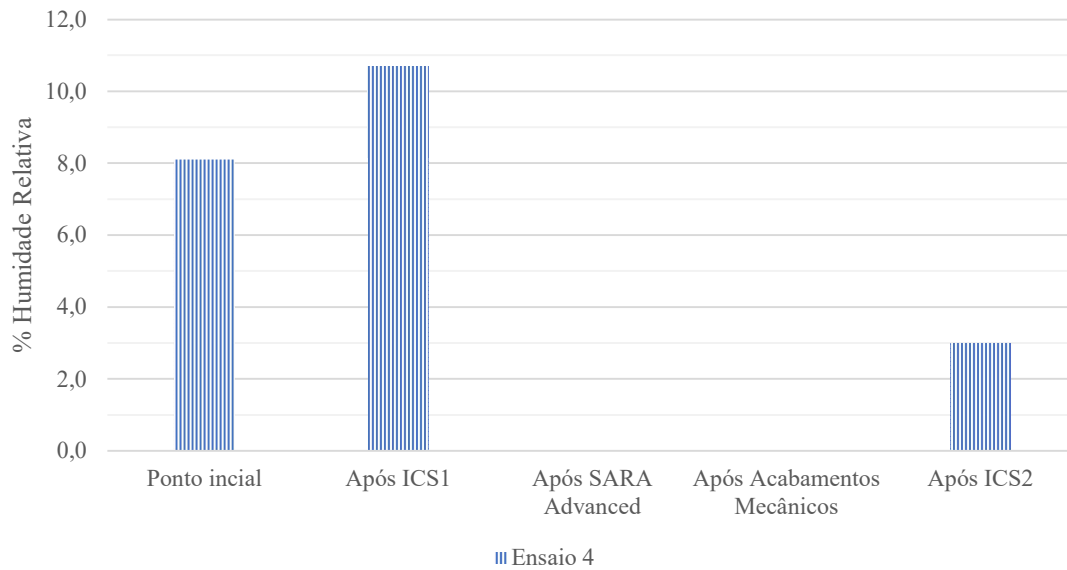


Figura 6.11 – Humidade Relativa ao longo do ensaio 4 (Fluxo δ , $n=200$)

6.2.4.2 Análise Dimensional

Na Figura 6.12 está representado o comprimento médio, em mm, das rolhas após acabamentos mecânicos para todos os ensaios, e para comparação com os ensaios do fluxo γ , os resultados de comprimento médio caso as rolhas seguissem o fluxo α . No geral verificou-se que em todos os ensaios as especificações foram cumpridas, isto é $45,00 \pm 0,50$ mm, há exceção do ensaio 2 (Cortiça 213025BP, calibre 12/18, classe da cortiça 4^o/5^o, classe da rolha raça boa, 24 horas de estabilização entre SARA *Advanced* e ICS) que apresentou como comprimento médio $45,44 \pm 0,0,8$ mm, o que representa um desvio de 0,04 % do máximo da especificação interna enquanto o comprimento de rolhas do ensaio 2 segundo o fluxo α foi de $45,33 \pm 0,04$ mm, o que representa um aumento de 0,26 % do comprimento médio, contudo, é de frisar que por comparação com os restantes ensaios, e consequentemente lotes, o comprimento médio foi superior tanto pelo fluxo α como pelo fluxo γ . Observou-se de forma geral um aumento do desvio padrão nos ensaios referentes ao fluxo γ quando comparado com os resultados do fluxo α . Quanto ao valor médio não se constatou nenhum comportamento que seja consequência do fluxo γ , isto é, não se verificou um impacto direto da escolha do fluxo no aumento/diminuição deste valor. No ensaio 4 verificou-se o aumento do desvio padrão após ICS₂, tal poderá ser consequência do processo.

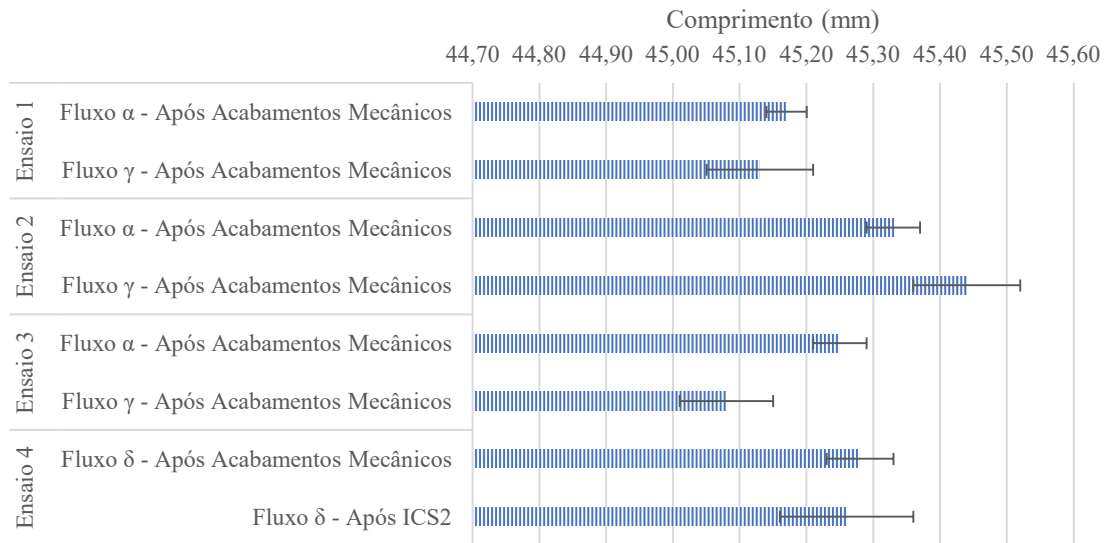


Figura 6.12 – Comprimento (mm) após acabamentos mecânicos (n=100)

Na Figura 6.13 está representado o diâmetro médio, em mm, das rolhas após acabamentos mecânicos para todos os ensaios, e para comparação com os ensaios do fluxo γ , os resultados de comprimento médio caso as rolhas seguissem o fluxo α . Em todos os ensaios o diâmetro obtido encontra-se dentro do intervalo de especificação interno, $24,00 \pm 0,50$ mm. Observou-se um aumento do desvio padrão que tenham sido submetidas ao ICS, à exceção do ensaio 1, tal como se tinha se verificado nos resultados obtidos para o comprimento. No ensaio 1 e ensaio 4 constatou-se o mesmo diâmetro médio. No ensaio 3 houve um aumento do diâmetro médio e apenas no ensaio 2 houve uma diminuição do diâmetro após ICS.

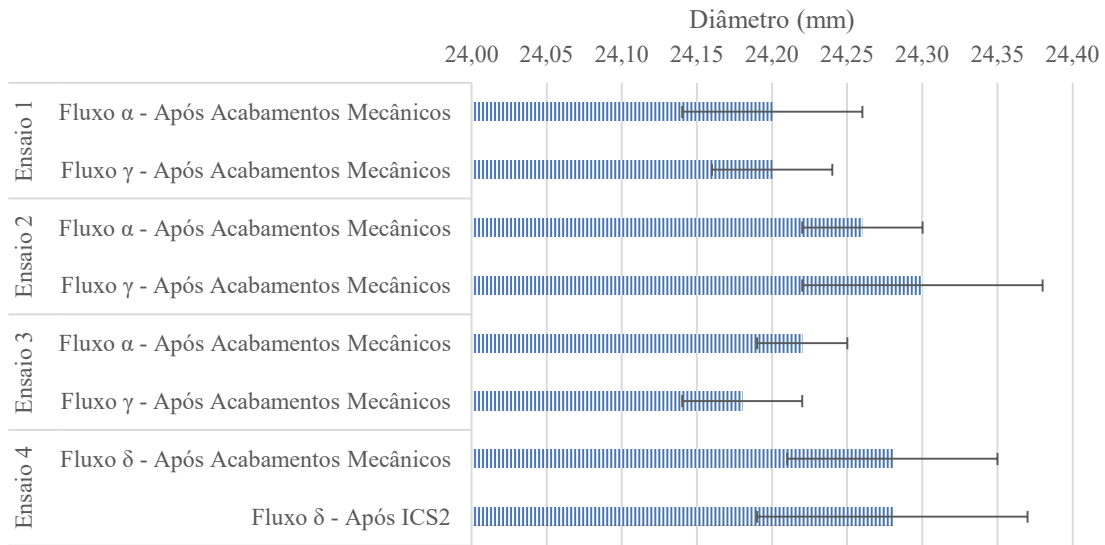


Figura 6.13 – Diâmetro (mm) após acabamentos mecânicos (n=100)

6.2.4.3 Recuperação Diametral

Na Figura 6.14 está representada a % Recuperação Diametral obtida em cada ensaio após acabamentos mecânicos. O valor médio observado em todos os ensaios foi superior ao mínimo especificado pela M.A.SILVA, 96 %.

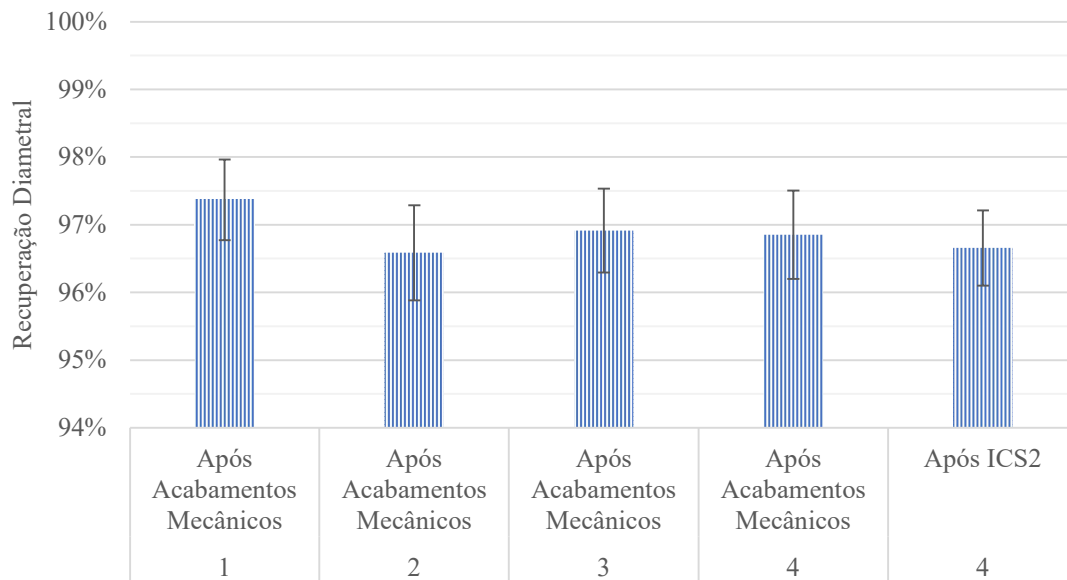


Figura 6.14 – Resultados de Recuperação Diametral para os diferentes ensaios (n=25)

6.3 Protótipo Semi-industrial

Como o mercado alvo da M.A.SILVA de rolhas naturais inclui vinhos tranquilos e vinhos licorosos definiu-se para efeitos de ensaios a utilização de uma solução extrativa de etanol de 20 % (v/v).

Os programas utilizados encontram-se descritos no Anexo A1. As doses e tempos aplicados não serão apresentados por motivos de confidencialidade.

6.3.1 Condições de operação

Com o objetivo de avaliar o impacto do IV na temperatura do ar e indiretamente nas condições e extração de TCA criaram-se dois programas, B (Tabela A.2) e B2 (Tabela A.3).

Na Figura 6.15 podemos observar a temperatura do ar nas duas saídas ao longo do programa B. Neste programa a opção de calor esteve 40 minutos acionada e tal resultou num aumento médio de 0,6 °C/min ($r^2=0,91$). A temperatura máxima atingida foi de 48 °C na corrente de ar 2 aos 35 min. Apesar de ser mais significativo na corrente 2, verificou-se uma diminuição do aumento da temperatura durante a centrifugação tal como esperado devido ao aumento da velocidade de rotação do tambor.

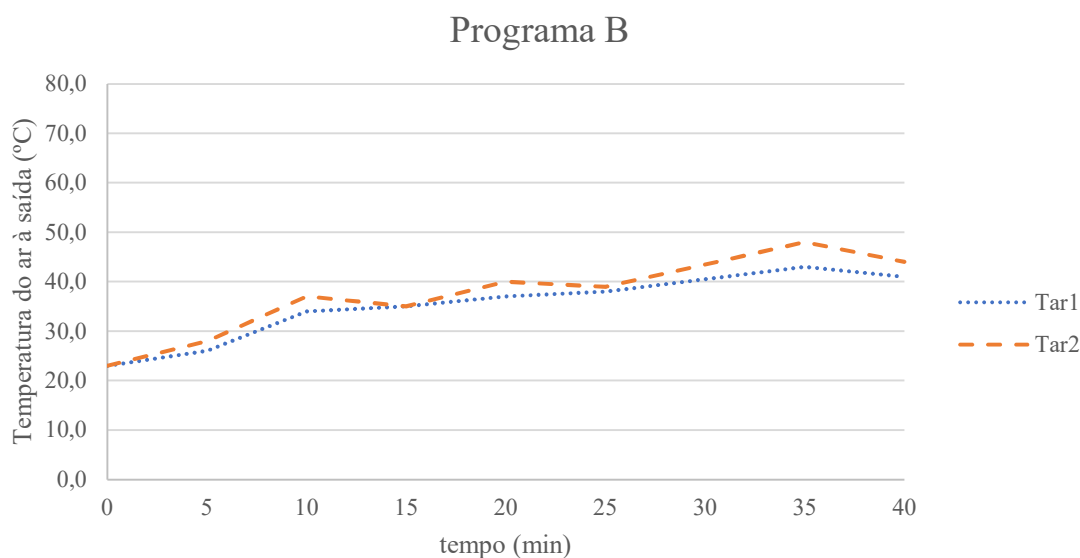


Figura 6.15 – Evolução da temperatura ao longo do tempo nas correntes de ar 1 e 2 no programa B

Na Figura 6.16 podemos observar a temperatura do ar à saída e a temperatura nas armaduras dos radiadores ao longo do programa B2 (Tabela A.3). Durante o tempo que os irradiadores estiveram a funcionar o aumento da temperatura dentro do tambor foi de 0,5 °C/min ($r^2=0,93$). Comparando o mesmo intervalo de tempo para o programa B e o

programa B2, constatou-se que a taxa de aquecimento aumentou para o programa B2. Durante este programa a consola II estava programada para que a potência de irradiação diminuísse ao longo do tempo, tal como descrito na Tabela A.3, o que se refletiu na temperatura do radiador ao longo do tempo.

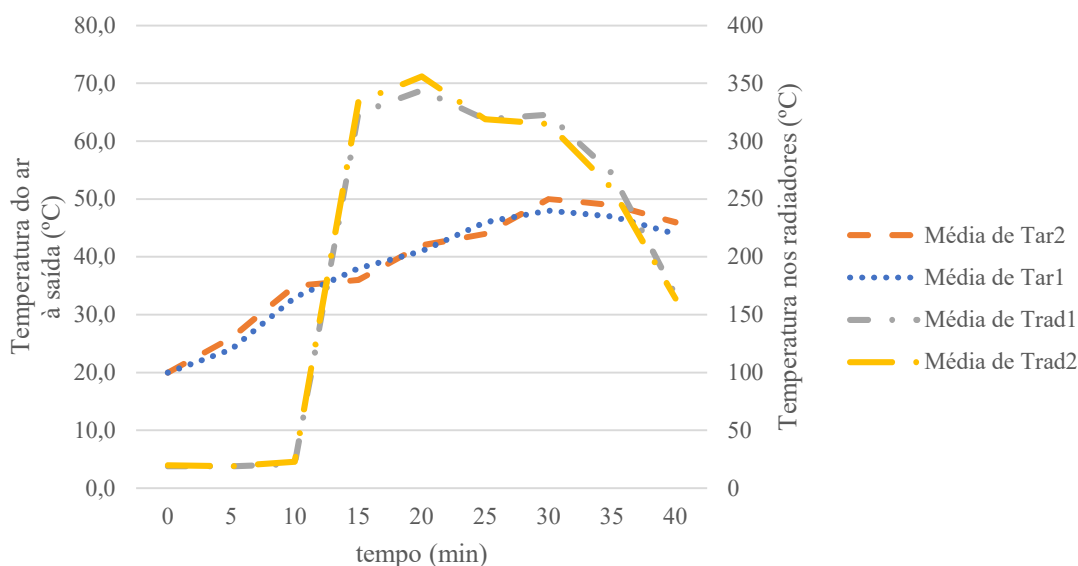


Figura 6.16 – Evolução da temperatura ao longo do tempo das correntes de ar 1 e 2 e nos radiadores 1 e 2 no programa B2

O programa B2 teve um impacto na humidade relativa das rolhas insignificante, desta forma o passo seguinte foi aumentar a quantidade de água à entrada em 10x e complementar com ciclos de enxaguamento e centrifugação antes de se iniciar a secagem através da corrente de ar quente e irradiação. Também se estabeleceu que a temperatura máxima na armadura deveria ser de 350 °C devido à possível presença de pó de cortiça no interior dos radiadores e assim evitar o risco de combustão. Assim, criou-se o programa E6 que se encontra descrito na Tabela A.4 no Anexo A1. O aumento da quantidade de água inicial em 10x, originou um aumento em 97 % da humidade relativa em relação ao valor inicial, contudo a humidade no interior da rolha manteve-se inferior quando comparada ao exterior da mesma. Como a medida de humidade foi feita apenas no fim do processo, não foi possível determinar se foi criado um gradiente de massa ou se a água não penetrou em profundidade. Também se verificou que o aumento da entrada de água diminuiu a taxa de aquecimento para 0,37 °C/min ($r^2=0,94$) face aos 0,77 °C/min do programa B2. Tal pode ser explicado pela temperatura no exterior do tambor ser inferior à temperatura interna do mesmo podendo ocorrer condensação nas paredes do

equipamento. Assim, com a diminuição da taxa de aquecimento o tempo necessário para atingir uma temperatura próxima do ponto de ebulição do etanol, 78,2 °C, terá de ser superior.

Definida a quantidade de água necessária para encharcar a rolha determinou-se que a entrada de ar quente deveria ser desde o início para que no princípio da fase dedicada à secagem a temperatura no interior do tambor já estivesse mais próxima da temperatura pretendida. Assim, no programa F7 (Tabela A.5 – Anexo A1), como alterações face ao E6, diminuiu-se o tempo dedicado à secagem em 33 %, introduzindo a corrente de ar quente desde o 1º tempo de espera. Verificou-se uma taxa de aquecimento de 0,38 °C/min ($r^2=0,97$), semelhante à taxa de aquecimento anteriormente verificada no programa E6. No momento de início da secagem a temperatura média do ar foi de 36 °C, isto é, houve um aumento em 16 °C desde o início do processo até à fase da secagem. Caso contrário a fase de secagem teria sido iniciada à temperatura ambiente, 20 °C, temperatura das correntes de ar no início do processo. Este programa resultou num aumento da humidade relativa das rolhas em 64 %, sendo que se verificou que em algumas rolhas a humidade no interior era superior à humidade no exterior. Esta constatação revela uma melhoria face ao programa E6 na medida em que se constatou um gradiente de humidade do interior (superior) relativamente à superfície da rolha que é o que se pretende para potenciar a extração do TCA. Como oportunidades de melhoria constatou-se que houve pouca saída de água (não quantificável) durante as fases de centrifugação, pelo que se decidiu retirar a rotação até à 1ª centrifugação para potenciar a absorção de água pelo aumento da superfície de contacto.

O programa G6 (Tabela A.6 – Anexo A1) além de se ter retirado a rotação na fase inicial, houve um aumento do tempo dedicado à secagem (igual ao tempo utilizado no E6). No momento do início da secagem a temperatura do ar foi de 50 °C, o que representa um aumento de 25 °C quando comparado com a temperatura inicial do processo. Este aumento foi potenciado pela ausência de rotação no início do processo, em que se atingiu um pico de temperatura de 58 °C. Com o início dos ciclos de centrifugação e enxaguamento houve uma queda de temperatura nas correntes de ar à saída. A partir do momento em que voltou a haver um aumento de temperatura até ao fim do processo a taxa de aquecimento foi de 0,46 °C/min ($r^2=0,94$). A ausência de rotação no início do processo, tal como o aumento do tempo total de secagem cumpriram o objetivo de aumentar a temperatura final, contudo a humidade relativa das rolhas no final foi de zero. Tal poderá ser explicado pela temperatura atingida dentro do tambor ser superior aos

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

ensaios anteriores (+ 45 % em comparação com E6), tal como o tempo de secagem. Experimentalmente, verificou-se maior saída de água durante o tempo de espera, comparando com outros ensaios. Assim, constatou-se que a rotação na fase de tempo de espera é importante para que as diferentes rolhas sejam humidificadas de forma gradual, potenciando a absorção de água pelas mesmas.

No ensaio seguinte (programa H6 – Tabela A.7, Anexo A1) aumentou-se em 150 % a quantidade de água nos ciclos de enxaguamento, diminuiu-se a fase do 1º tempo de espera em 67 % e iniciou-se a rotação desde o princípio. Tal resultou num aumento de humidade em 32 %, sendo que se constatou maior humidade no interior da rolha que no exterior. Verificou-se o encharcamento da rolha, pois a humidade no interior foi sempre superior à humidade no exterior da rolha. A taxa de aquecimento foi inferior quando comparada ao ensaio anterior, 0,40 °C/min ($r^2=0,98$), o que se refletiu na temperatura máxima atingida de 63 °C.

Estabelecido o programa base com água, os ensaios à posteriori foram feitos já com solução etanólica a 19,2 % (v/v). No programa I6 (Tabela A.8 – anexo A1) a utilização da solução etanólica resultou num aumento de humidade em 51 %, superior ao ensaio com água, apesar da taxa de aquecimento e a temperatura máxima atingida nas correntes de ar se terem mantido. Podemos presumir que o aumento da humidade relativa da rolha está relacionado com o ponto de ebulição do etanol ser inferior ao da água sendo evaporado 1º o etanol. A temperatura atingida pelas correntes de ar à saída foi inferior à temperatura de ebulição do etanol, assim o primeiro componente que evaporou foi o etanol, o que permitiu que a perda de água que ocorresse fosse residual.

O ensaio seguinte (programa I8 – Tabela A.9, Anexo A1) teve como objetivo aumentar a temperatura dentro do tambor sem alterar o tempo de ensaio. Para tal, decidiu-se ligar os radiadores desde início. A taxa de aquecimento manteve-se, contudo com o aumento de tempo dos radiadores ligados observou-se uma aproximação da temperatura média da corrente de ar à saída da temperatura monitorizada na zona superior do tambor, tal como se pode constatar na Figura 6.17. A temperatura média máxima das correntes de ar foi de 69 °C e conseqüentemente o aumento de humidade foi apenas de 5 %.

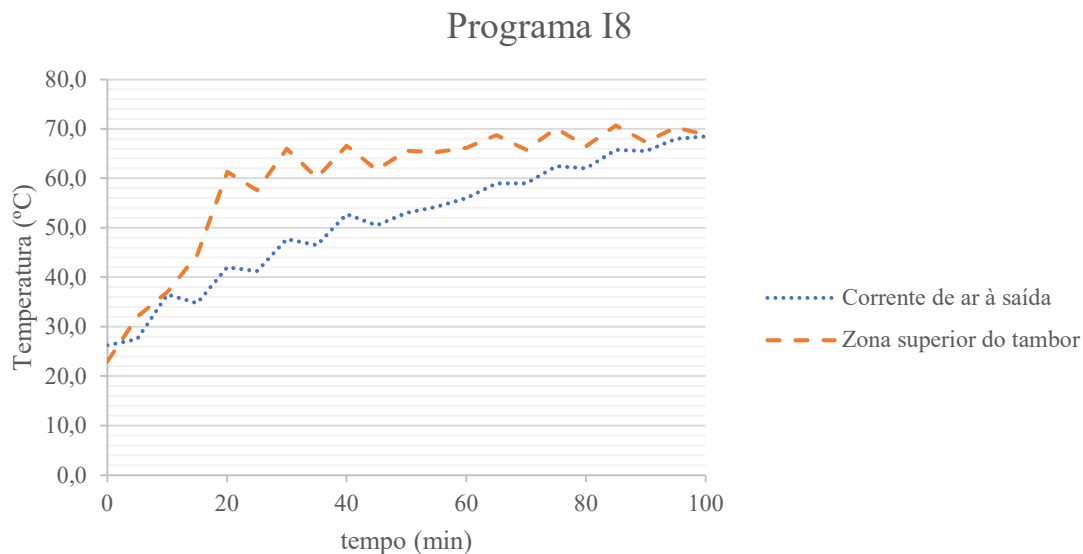


Figura 6.17 – Evolução da temperatura ao longo do tempo da corrente de ar à saída (média) e na zona superior do tambor, programa I8

Com o propósito de verificar se após os 100 minutos de aquecimento se atingia um equilíbrio térmico, em que todo o tambor e as suas correntes se encontram à mesma temperatura, aumentou-se o tempo de aquecimento total em 30 %, tendo havido, contudo, uma diminuição em 10 % do tempo de exposição à irradiação (programa J9 – Tabela A.10, Anexo A1). A evolução da temperatura das correntes de ar e da zona superior do tambor está representada na Figura 6.18. Após 100 minutos de aquecimento a temperatura média das correntes de ar à saída é superior à temperatura na zona superior do tambor. A temperatura máxima atingida nas correntes de ar quente foi de 75 °C e resultou numa diminuição da humidade relativa em 6 %.

Programa J9

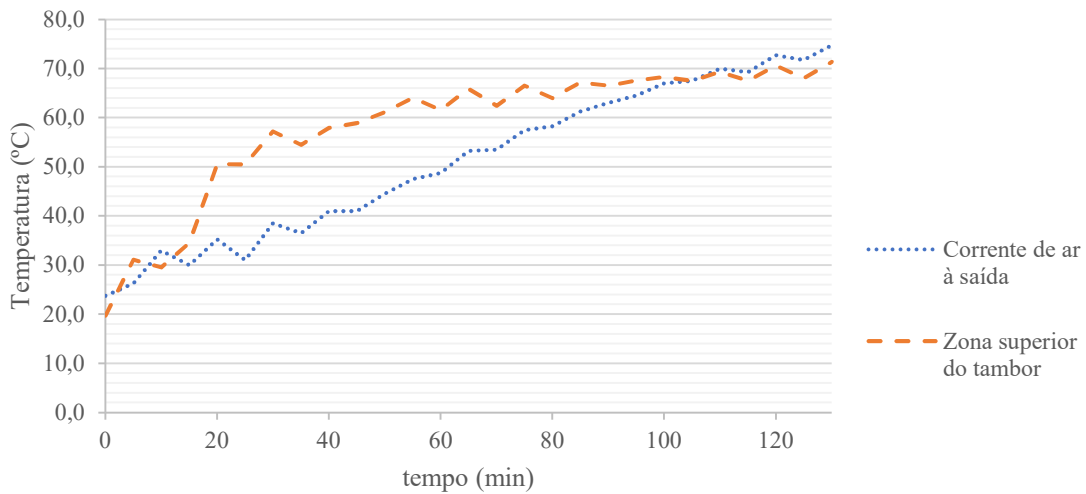


Figura 6.18 – Evolução da temperatura ao longo do tempo da corrente de ar à saída (média) e na zona superior do tambor, programa J9

Para que houvesse esta uniformização da humidade das rolhas entre si, aproximou-se o tempo de irradiação e de corrente de ar quente (programa J10 – Tabela A.11, Anexo A1). Tal resultou num aumento da taxa de aquecimento nos primeiros 40 minutos, como se pode constatar na Figura 6.19, apesar de no geral verificar-se uma taxa de aquecimento semelhante. A temperatura média da corrente de ar à saída ultrapassou a temperatura controlada na zona superior do tambor aos 95 minutos, menos 10 minutos em comparação com o programa J9.

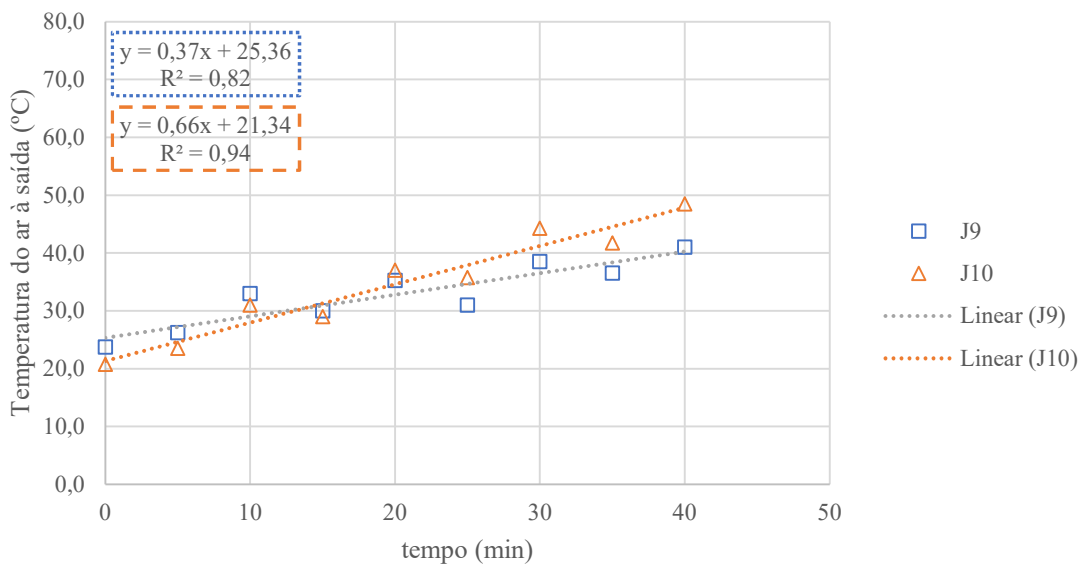


Figura 6.19 – Evolução da temperatura ao longo do tempo da corrente de ar à saída (média) nos primeiros 40 minutos de processo no programa J9 e J10

No programa seguinte (programa K10 – Tabela A.12, Anexo A1) tentou-se potenciar a extração com o aumento para o dobro da dose da solução utilizada. Tal como se pode observar na Figura 6.20, não se verificaram diferenças de temperatura no programa J10 e K10, apesar de ter havido um aumento de solução. O aumento de solução não teve impacto significativo na taxa de aquecimento pois durante a realização do ensaio verificou-se a saída de uma grande quantidade da mesma (não quantificável), ou seja, esta não foi absorvida pelas rolhas e por isso a humidade relativa dentro do tambor durante o processo foi semelhante à do programa J10, logo o fenómeno de condensação no interior do tambor não aumentou. A diferença deve-se ao ponto inicial, e esta diferença manteve-se ao longo do tempo.

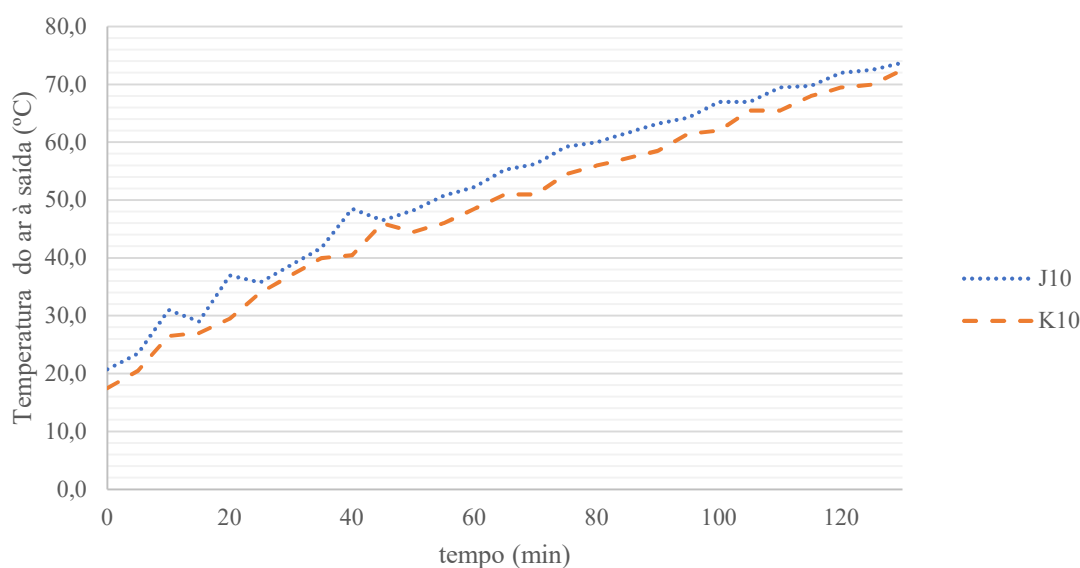


Figura 6.20 – Comparação da temperatura média da corrente de ar à saída no programa J10 e K10

No ensaio seguinte, programa L8 (Tabela A.13, Anexo A1), utilizou-se como base o programa I8 e aumentou-se a temperatura da água utilizada para a solução etanólica da temperatura ambiente para uma temperatura aproximadamente de 60 °C. Como consequência verificou-se aumento da humidade de após ICS em 24 %, sem haver impacto na temperatura média máxima atingida pelas correntes de ar à saída, nem da taxa de aquecimento.

De forma a aumentar o contacto das rolhas com a solução, para maior uniformidade entre as mesmas, e assim potenciar o encharcamento de todas as rolhas, tal como a quantificação da água à entrada, procedeu-se à alteração do programa em que a solução etanólica inicial passa a entrar em duas fases diferentes com um tempo de espera

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

entre os diferentes momentos de injeção, tal como se substituiu o enxaguamento pela entrada de água quente como reagente (o que possibilita a quantificação de água), programa M6 (Tabela A.14, Anexo A1). Observou-se uma queda da taxa de aquecimento média de 0,40 °C/min para 0,29 °C/min, e conseqüentemente uma diminuição da temperatura máxima atingida nas correntes de ar à saída, pois o tempo de secagem manteve-se. A entrada da solução inicial de forma fracionada potenciou o encharcamento das rolhas, tal como esperado, o que resultou num aumento de humidade relativa após ICS em 90 %.

Com a diminuição da taxa de aquecimento e o aumento significativo da humidade o próximo passo foi aumentar o tempo de secagem em aproximadamente 50 % (Programa N9 - Tabela A.15, Anexo A1). A taxa de aquecimento manteve-se semelhante, mas com um aumento da temperatura máxima nas correntes de saída, provocado pelo aumento do tempo de secagem.

No programa P11 (Tabela A.16 – Anexo A2), a entrada de água que se dá após a entrada de solução, aumentou em comparação com o N9 em 50 %, e tal conduziu a um aumento em 70 % do tempo de exposição ao IV e 9 % o tempo ar quente, devido ao tempo que leva a injetar a água. O aumento de água levou a uma redução da taxa de aquecimento em 19 %, tomando o valor de 0,21 °C/min ($r^2=0,95$), contudo a temperatura máxima atingida pelas correntes de ar à saída aumentou 6,7 % quando comparada com o Programa N9, devido ao aumento do tempo de secagem. A temperatura da corrente de ar à saída não igualou/ultrapassou a temperatura da zona superior do tambor, tal como se pode observar na Figura 6.21, o que sugere que o tempo de secagem pode ser aumentado. Na zona superior do tambor verificou-se uma diminuição acentuada durante os períodos de centrifugação, experimentalmente era notório a diminuição de temperatura a ser registada pela sonada em causa no início da centrifugação.

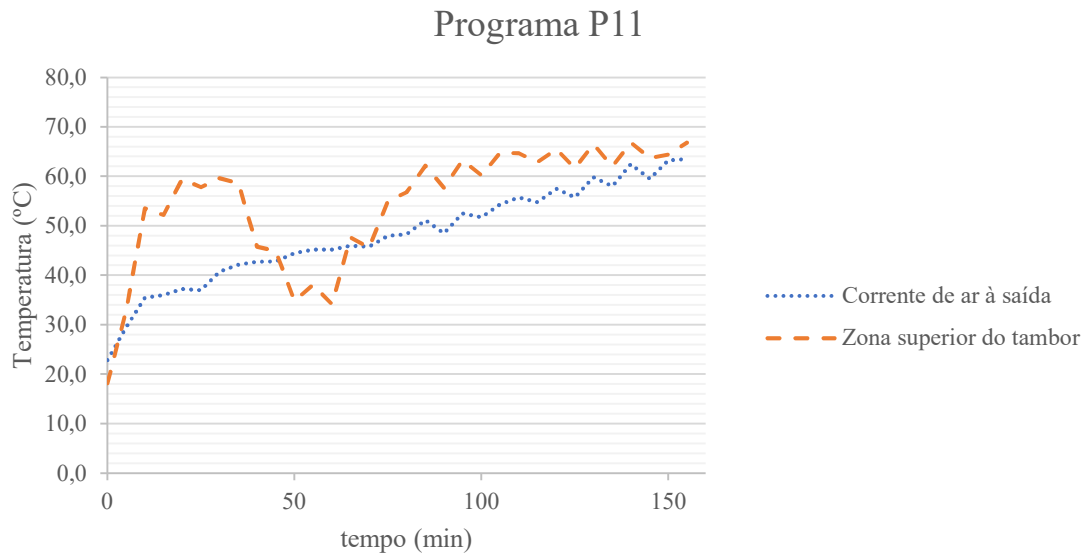


Figura 6.21 – Temperatura da corrente de ar à saída e na zona superior do tambor durante o programa P11

Na Tabela 6.4 estão resumidos os dados obtidos relativamente às correntes de ar à saída nos diferentes programas que foram discutidos ao longo deste subcapítulo. Os dados encontram-se ordenados pela temperatura máxima. Verificou-se um aumento significativo da temperatura máxima da corrente de ar à saída, 15 %, quando se aumentou o tempo de corrente de ar em 72 %, e um aumento da temperatura da corrente à saída semelhante à posteriori com o aumento do tempo de exposição à irradiação em 67 %.

Tabela 6.4 – Dados relativos à taxa de aquecimento da corrente de ar à saída e temperatura máxima atingida nos diferentes programas

Programa	Taxa de aquecimento		Temperatura máxima (°C)	Tempo (min)	
	°C/min	r ²		Corrente de ar quente	IV
B	0,60	0,91	46	40	0
B2	0,77	0,92	48	35	20
F7	0,38	0,97	52	81	40
M6	0,29	0,98	54	100	60
A1	0,89	0,99	55	50	40
E6	0,37	0,94	55	60	60
N9	0,26	0,97	60	142	90
H6	0,40	0,98	63	103	60
I6	0,39	0,99	63	104	60
P11	0,21	0,90	64	155	155
L8	0,40	0,96	71	104	100
I8	0,40	0,95	72	104	100
K10	0,39	0,98	73	138	130
J10	0,39	0,96	74	134	130
J9	0,40	0,98	75	134	90
G6	0,46	0,94	80	104	60

6.3.2 Controlo da distribuição do TCA

Nas Tabela 6.5 e Tabela 6.6 podemos observar a análise dos resultados obtidos por controlo sensorial nos diferentes programas. Estas tabelas foram construídas com base nos dados apresentados na Tabela B.1, Tabela B.2 e Tabela B.3 que se encontram no Anexo B2. A variação foi calculada segundo a expressão descrita no Anexo B2.1.

Na Figura 6.22 estão representados graficamente os resultados da % NQ antes e após ICS, por controlo sensorial. Para a obtenção destes dados utilizou-se uma amostragem de 100 rolhas por momento de análise.

O programa que resultou no maior aumento da % NQ foi o L8 na 2ª repetição deste programa (rolhas com TCA a aguardar por acabamentos mecânicos) em que antes de ICS a % NQ era de 93,00 % e após ICS obteve-se uma % NQ 99,00 %, cumprindo

assim o propósito deste trabalho, o que representou um aumento de 6,45 %. Na 1ª repetição deste programa, L8-1 (Cortiça 213245AE-213030DP, calibre 12/18, classe 4/5, classe da rolha raça média) após ICS apenas se verificou a incidência do TCA com concentrações superiores a 2,00 ng/L, sendo que inicialmente a concentração do TCA verificada nas rolhas selecionadas sensorialmente era compreendida entre 0,50 e 20,00 ng/L, com um aumento da % NQ de 2,13 % após ICS face a antes ICS. No L8-2 inicialmente a concentração do TCA nas rolhas em que se verificou TCA era superior a 1,00 ng/L, sendo que se verificou rolhas com concentração superior a 20,00 ng/L, limite superior de quantificação, e após ICS apenas houve incidência de rolhas com concentração entre 1,00 e 2,00 ng/L. No L8-3 (Cortiça 213015DP, calibre 12/18, classe 4/5, classe da rolha raça boa) observou-se um aumento da % NQ em 1,52 %. Antes de ICS apenas se verificou rolhas com TCA com concentração superior a 2,00 ng/L, inclusive superior ao limite superior de quantificação e após ICS apenas rolhas com TCA em que a concentração era compreendida entre 2,00 e 20,00 ng/L, tendo havido, contudo, uma diminuição da incidência de rolhas com TCA nesta gama de concentrações.

Na Figura 6.23 e Figura 6.24 estão graficamente representadas a distribuição das rolhas detetadas com TCA, por controlo sensorial, pelos diferentes intervalos de concentração antes e após ICS, respetivamente. Verificou-se uma diminuição da concentração média do TCA das rolhas identificadas em cada fase, tal como da mediana, em que a incidência de rolhas com TCA com concentração superior a 20,00 ng/L diminuiu em 56 % após ICS. Apenas para concentrações compreendidas entre 0,50 e 1,00 ng/L se observou um aumento da incidência de 0,29 % para 0,35 %, ou seja, de 20 %.

No programa J10-2 e P11-3 a % NQ manteve-se após ICS (comparando com os dados antes de ICS), contudo, as rolhas detetadas com TCA apresentaram concentrações superiores às rolhas verificadas inicialmente. Estes programas evidenciam o aumento da concentração do TCA detetado após ICS, o que sugere que com o ICS atinge-se o interior das rolhas, sendo a extração feita do interior da mesma para o seu exterior, e expondo assim uma realidade de TCA que não era evidente antes do processo.

O aumento residual de rolhas com concentrações compreendidas entre 0,50 e 1,00 ng/L, tal como a predominância de rolhas com concentrações elevadas após ICS demonstra que se dá a interrupção da extração com o término do processo, sendo que ainda existia um gradiente de massa do TCA.

Nas Tabela 6.7 e Tabela 6.8 podemos observar a análise dos resultados obtidos por controlo *sniffing* nos diferentes programas. Estas tabelas foram construídas com base nos dados apresentados na Tabela B.5, Tabela B.6 e Tabela B.7 que se encontram no Anexo B2.

Na Figura 6.25 estão representados graficamente os resultados da % NQ antes e após ICS, por controlo *sniffing*. Para a obtenção destes dados utilizou-se uma amostragem de 1000 rolhas por momento de análise.

Apenas no programa J10 se verificou um aumento de aproximadamente 1 % da % NQ por controlo *sniffing*. É adequado lembrar que este controlo é menos sensível que o controlo sensorial, contudo bastante eficaz na deteção da presença do TCA na superfície da rolha.

Na Figura 6.26 e Figura 6.27 estão graficamente representadas a distribuição das rolhas detetadas com TCA, por controlo *sniffing*, pelos diferentes intervalos de concentração antes e após ICS, respetivamente. É notável, graficamente, o aumento da incidência de rolhas em que a concentração do TCA pertence ao intervalo de 0,50 a 1,00 ng/L, o que se traduziu num aumento em 72 % da incidência para esta gama de concentração. Também é observável a persistência de rolhas com concentração superior a 20,00 ng/L. Contudo, estes resultados sugerem, como por controlo sensorial, que a extração foi interrompida não permitindo a extração do TCA na totalidade.

De forma generalizada, os provadores do controlo sensorial (3 provadores) reportaram uma melhoria na neutralidade do odor das rolhas ao longo dos programas, à exceção do M6 que devido à sua elevada humidade relativa no final após ICS ($10,30 \pm 1,22$ %) apresentava um cheiro a mofo. No controlo de *sniffing* os provadores (6 provadores) reportaram uma melhoria significativa na neutralidade do odor, pois antes de ICS estas apresentavam um cheiro homogéneo, mas tostado.

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela 6.5 – Resultados do controlo sensorial nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial e a respetiva distribuição das rolhas pelos diferentes intervalos de concentração do TCA, dados de variação de percentagem após relativamente ao antes de ICS (n=100)

Programa	Δ (% NQ)	Δ (% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L)
A1	1,01	0,00	0,00	-100,00	0,00
B2	0,00	0,00	100,00	-100,00	0,00
E6	-3,03	100,00	0,00	100,00	0,00
F7	1,04	100,00	-100,00	-33,33	0,00
G6	3,16	0,00	-100,00	100,00	-100,00
H6	5,38	0,00	0,00	-60,00	-100,00
I6-1*	0,00	0,00	-100,00	100,00	0,00
I6-2*	3,16	-100,00	-100,00	0,00	-100,00
I8*	-1,25	100,00	0,00	0,00	-100,00
J9-1*	1,03	0,00	0,00	-100,00	0,00
J9-2*	0,00	-100,00	-50,00	200,00	0,00
J10-1*	2,06	0,00	0,00	-66,67	0,00
J10-2*	0,00	0,00	-100,00	-33,33	100,00
K10*	4,26	0,00	0,00	-75,00	-100,00
L8-1**	2,13	-100,00	-100,00	-25,00	100,00
L8-2**	6,45	0,00	0,00	-100,00	-100,00

*utilização de solução etanólica; ** utilização de solução etanólica com T ≈ 60 °C

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela 6.6 – Resultados do controlo sensorial nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial e a respetiva distribuição das rolhas pelos diferentes intervalos de concentração do TCA, dados de variação de percentagem após relativamente ao antes de ICS (n=100) (continuação)

Programa	Δ (% NQ)	Δ (% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L)
L8-3**	1,52	0,00	0,00	-50,00	-100,00
M6***	1,08	0,00	-50,00	-20,00	100,00
N9***	0,00	0,00	100,00	-50,00	0,00
P11-1***	2,00	0,00	0,00	-80,00	0,00
P11-2***	-1,00	-100,00	0,00	100,00	0,00
P11-3***	0,00	0,00	-100,00	100,00	100,00
P11-4***	0,00	0,00	100,00	-100,00	0,00
P11-5***	-3,20	100,00	100,00	250,00	-100,00
P11-6***	-1,10	-50,00	66,67	50,00	-100,00
P11-7***	1,50	0,00	-100,00	0,00	100,00

** utilização de solução etanólica com $T \approx 60$ °C; *** todas as correntes são quantificáveis em massa

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

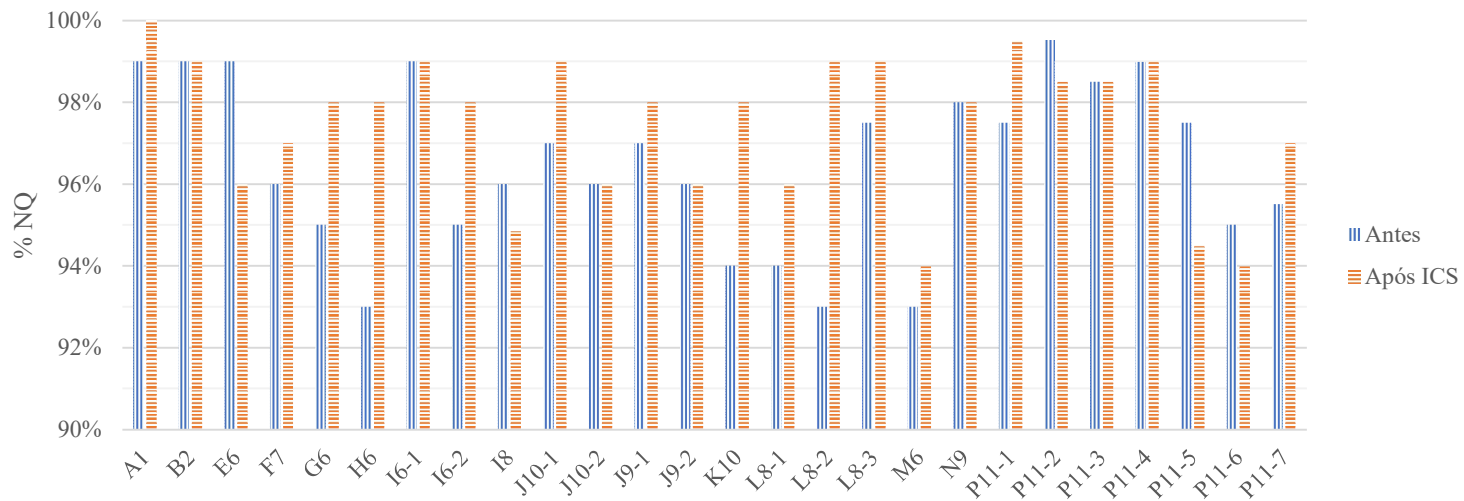


Figura 6.22 – Resultados da % NQ do TCA por controlo sensorial nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

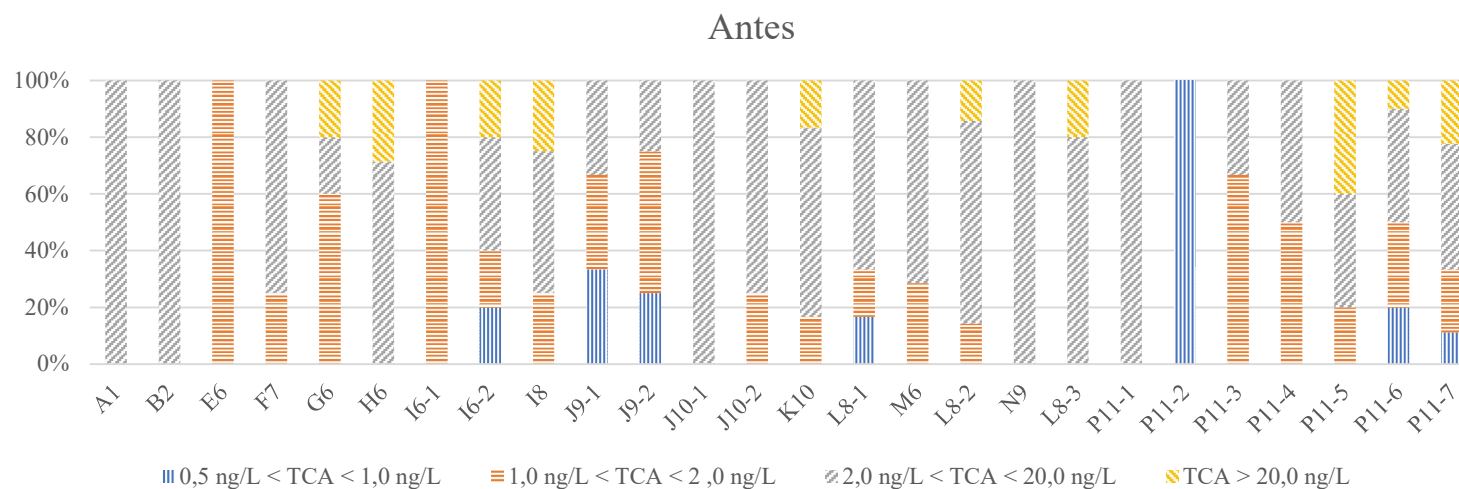


Figura 6.23 – Distribuição das rolhas detetadas com TCA pelos respetivos intervalos de concentração por controlo sensorial antes do ICS

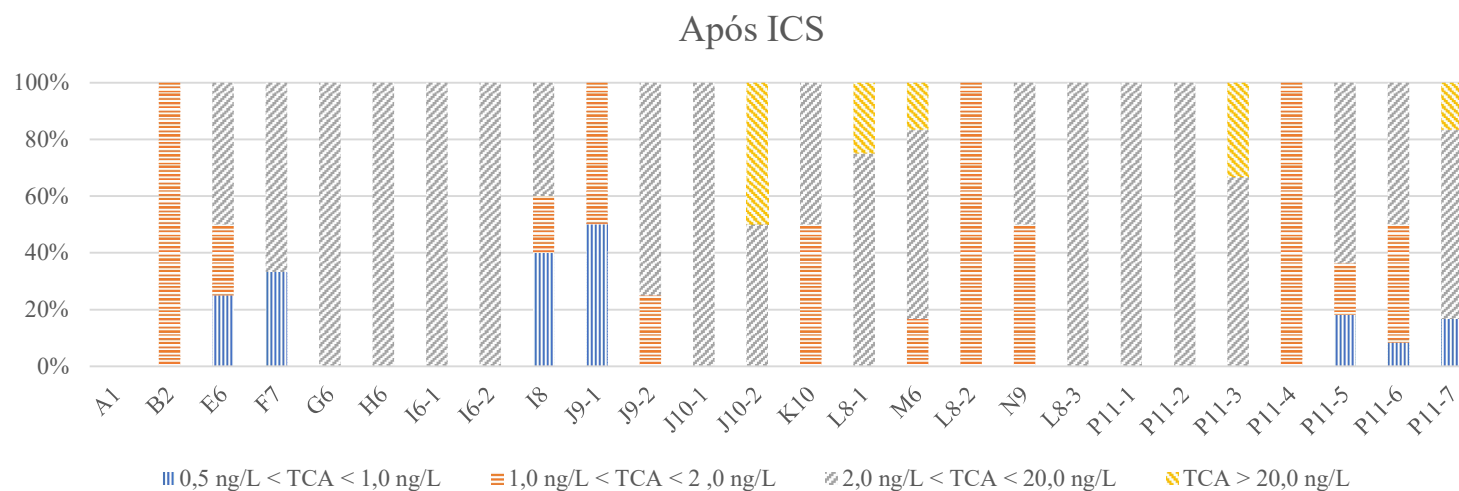


Figura 6.24 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA pelos respetivos intervalos de concentração por controlo sensorial após ICS

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela 6.7 – Resultados do controlo sniffing nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial e a respetiva distribuição das rolhas pelos diferentes intervalos de concentração do TCA, dados de variação de percentagem após relativamente ao antes de ICS (n=1000)

Programa	Δ (% NQ)	Δ (% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L)
A1	-0,50	100,00	400,00	0,00	0,00
B2	-0,20	0,00	0,00	50,00	100,00
E6	-1,41	100,00	200,00	80,00	-66,67
F7	-0,71	100,00	150,00	40,00	0,00
G6	-1,43	100,00	100,00	100,00	0,00
H6	1,34	100,00	-80,00	-53,85	100,00
I6-1*	-0,70	0,00	100,00	400,00	100,00
I6-2*	-0,51	100,00	400,00	320,00	150,00
I8*	-0,99	0,00	100,00	53,33	640,00
J9-1*	1,25	-70,00	-80,00	-70,83	195,00
J9-2*	-2,43	100,00	100,00	-33,33	600,00
J10-1*	0,81	100,00	100,00	61,12	16,67
J10-2*	0,92	0,00	-20,00	-50,00	-33,33
K10*	-1,20	-100,00	500,00	500,00	100,00
L8-1**	-0,10	-100,00	300,00	9,09	-60,00
L8-2**	-2,56	0,00	42,86	100,00	700,00

*utilização de solução etanólica; ** utilização de solução etanólica com T ≈ 60 °C

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela 6.8 - Resultados do controlo sniffing nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial e a respetiva distribuição das rolhas pelos diferentes intervalos de concentração do TCA (n=1000) (continuação)

Programa	Δ (% NQ)	Δ (% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L)	Δ (% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L)
L8-3**	-0,20	100,00	0,00	400,00	-66,67
M6***	-1,74	60,00	20,00	88,89	200,00
N9***	-1,01	100,00	200,00	266,67	-75,00
P11-1***	-1,28	-50,00	700,00	900,00	0,00
P11-2***	-0,38	0,00	0,00	80,00	0,00
P11-3***	-0,90	100,00	100,00	100,00	0,00
P11-4***	-0,99	100,00	100,00	33,33	0,00
P11-5***	-1,17	50,00	83,33	42,86	0,00
P11-6***	1,89	-50,00	50,00	39,39	-62,50
P11-7***	-0,69	-100,00	100,00	50,00	100,00

** utilização de solução etanólica com T ≈ 60 °C; *** todas as correntes são quantificáveis em massa

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

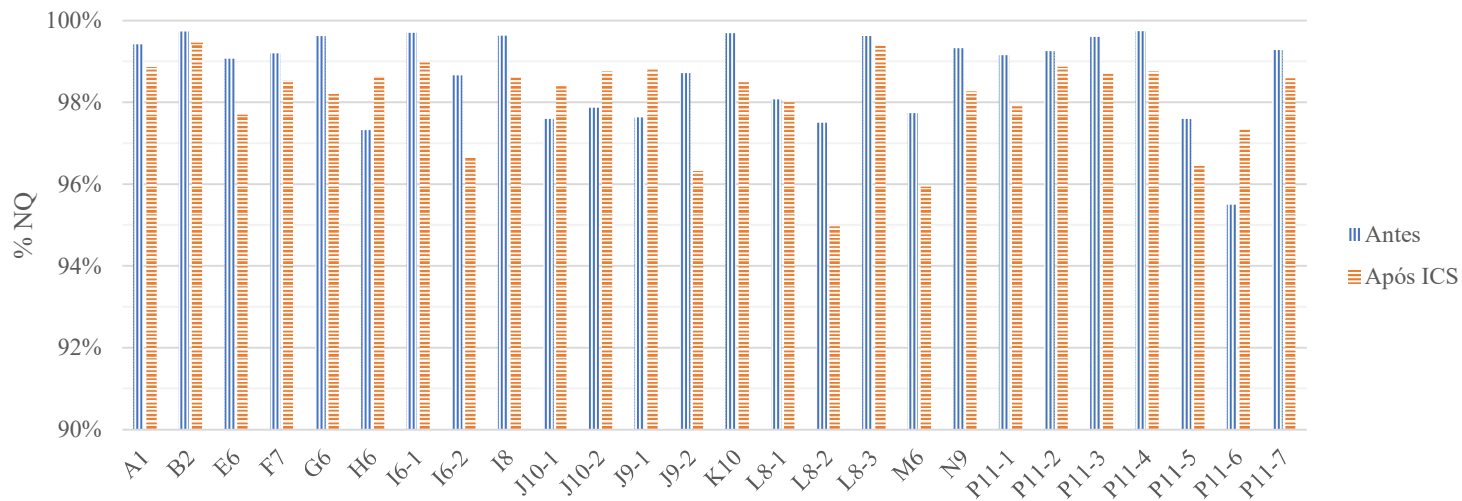


Figura 6.25 - Resultados da % NQ do TCA por controlo sniffing nos diferentes programas utilizados no protótipo semi-industrial

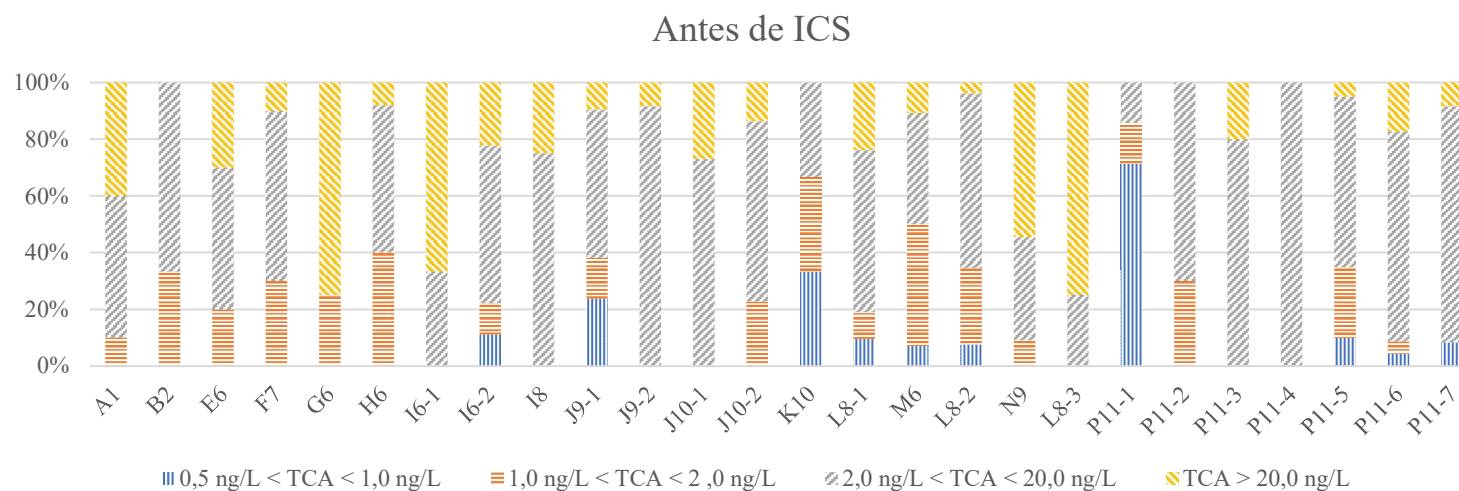


Figura 6.26 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA pelos respetivos intervalos de concentração por controlo sniffing antes do ICS

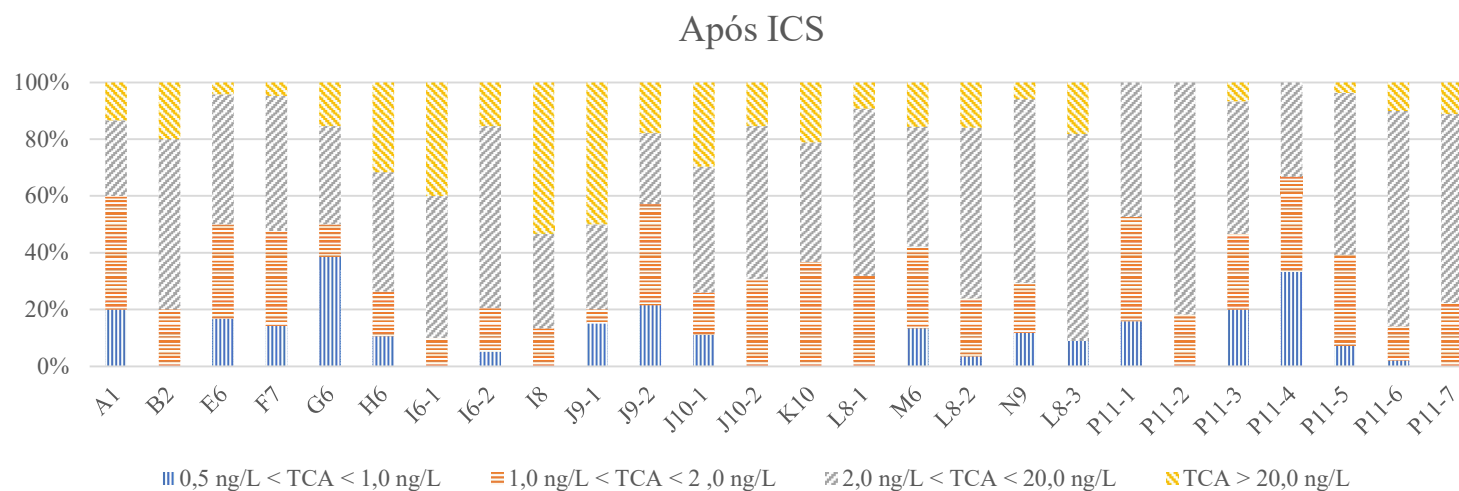


Figura 6.27 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA pelos respetivos intervalos de concentração por controlo sniffing após ICS

6.3.3 Compostos Fenólicos

Tendo por base os resultados obtidos no controlo da distribuição do TCA decidiu-se avançar com a quantificação de compostos fenólicos (medida a 420 nm – medida indireta) na 3ª repetição do programa L8, L8-3.

Na Figura 6.28 podemos observar a catalogação das soluções de maceração para análise da absorvância obtidas no programa L8-3 antes e após ICS. Na Figura 6.29 encontram-se representados os resultados da leitura da absorvância a 420 nm. Verificou-se um aumento do valor médio da absorvância após ICS em 49,6 %, o que significa um aumento de compostos fenólicos, ao contrário do que era expectável. Nos ensaios preliminares a análise de compostos no ensaio 3 (Fluxo γ), que é comparável com o ensaio em causa, observou-se uma diminuição do valor médio de absorvância de 15,1% após ICS (Figura 6.7). Os resultados relativos ao programa L8-3 poderão estar relacionados com a quantidade insuficiente de água no enxaguamento. A literatura ^[39] descreve uma diminuição no teor de compostos fenólicos com a diminuição da humidade relativa, sendo um fator chave para a degradação dos compostos fenólicos.

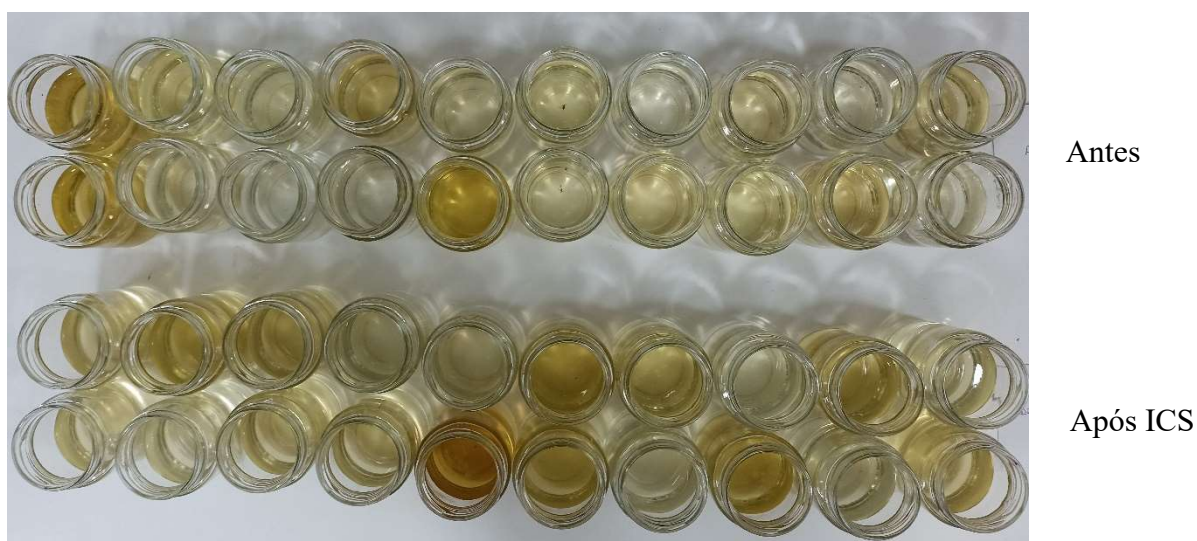


Figura 6.28 – Solução de maceração individual de rolhas de antes ($n=20$) e após ICS ($n=20$) durante 72 horas para análise de absorvância do programa L8-3

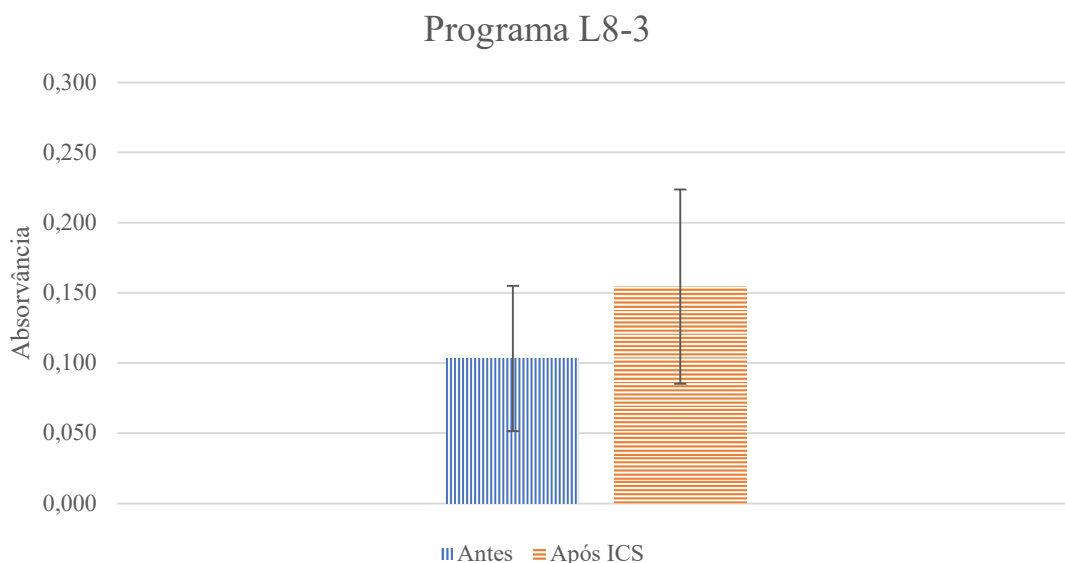


Figura 6.29 – Absorvância obtida a 420 nm do programa L8-3 (Fluxo γ , $n=20$)

Os resultados de absorvância a 420 nm obtidos nas diferentes repetições do P11 encontram-se na Figura 6.30. Apenas no P11-1 se verificou uma diminuição dos compostos fenólicos, -31,8 %. Houve um aumento dos compostos fenólicos em 40,5 % no P11-2 e de 24,5 % no P11-6. No P11-3, P11-4 e P11-7 verifica-se uma variação do valor médio dos compostos fenólicos inferior a 10 %. No geral, verificou-se uma diminuição do desvio padrão em 28 %, tal como a catalogação sugere, à exceção do P11-5 no qual a dispersão era superior antes de ICS.

Na Figura 6.31, ensaio P11-1, observou-se uma diminuição geral da coloração amarelada das soluções, em que após ICS apenas 1 solução em 20 apresentava uma coloração amarela muito intensa, enquanto antes constatou-se maior variabilidade e mais soluções com coloração amarela e uma muito intensa. Após ICS, 75 % das rolhas analisadas cumpriam o critério CIPR, enquanto antes apenas 35 % cumpriam o critério.

Na Figura 6.32, ensaio P11-2, existe uma grande variabilidade antes do ICS e verificou-se um aumento da coloração amarela após ICS, ao contrário do programa P11-1. Antes de ICS, 50 % cumpriu o critério CIPR e após ICS houve uma diminuição para 0 %.

Na Figura 6.33, ensaio P11-3, a diferença visual entre o antes e após ICS é reduzida. No entanto observou-se soluções praticamente incolores antes ICS, cumprindo os critérios do CIPR, 20 %, e após ICS verificou-se uma diminuição para 5 %.

Na Figura 6.34, ensaio P11-4, a diferença entre o antes e após ICS é insignificante visualmente, mas verificou-se uma diminuição após ICS de 25 % para 5 % do cumprimento do critério CIPR.

Na Figura 6.35, ensaio P11-5, a diferença entre o antes e após ICS é visualmente impercetível.

Na Figura 6.36, ensaio P11-6, as soluções são praticamente incolores. Tal vai de encontro a 85 % das soluções de rolhas antes ICS cumprirem o critério CIPR, tendo havido uma diminuição para 60 % após ICS.

Na Figura 6.37, ensaio P11-7, observou-se um aumento da coloração amarela após ICS, sendo que após ICS nenhuma das soluções apresentava uma absorvância inferior a 0,1 (critério CIPR).

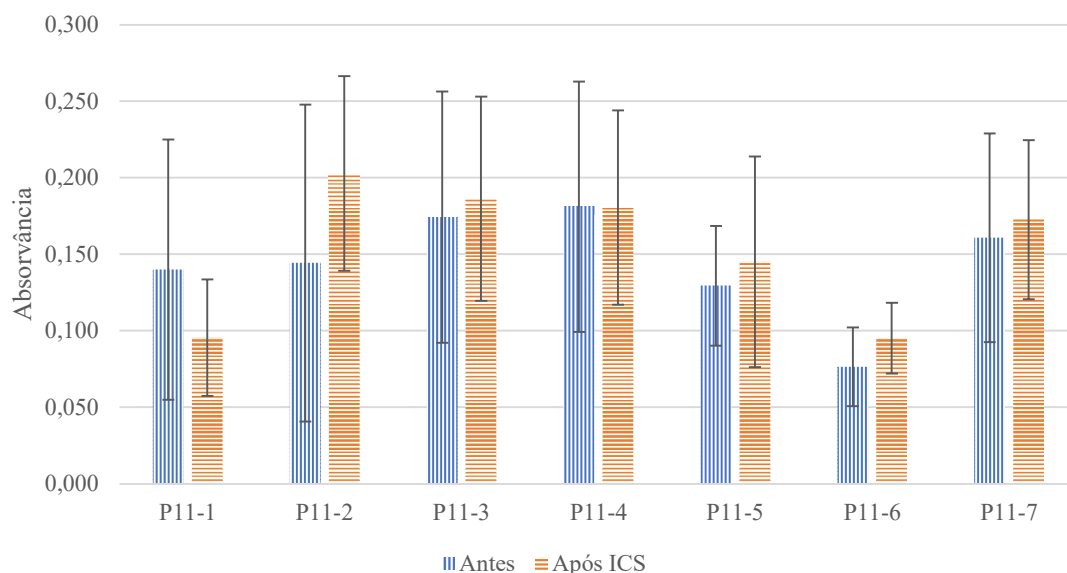


Figura 6.30 – Absorvância obtida a 420 nm nos diferentes ensaios segundo o programa P11 (n=20)



Figura 6.31 – Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-1



Figura 6.32 – Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-2



Figura 6.33 – Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-3



Figura 6.34 – Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-4

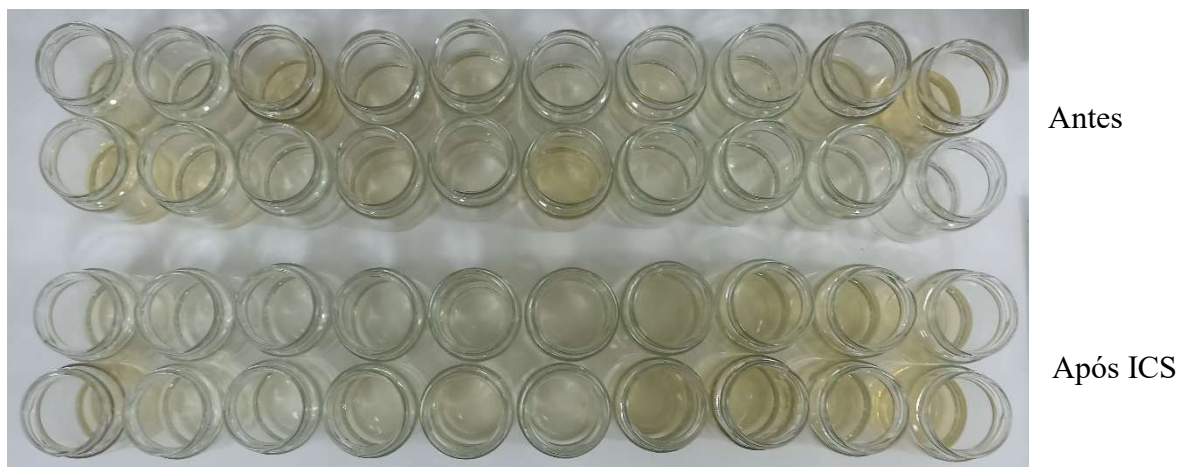


Figura 6.35 - Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-5



Figura 6.36 - Solução de maceração individual de rolhas de antes (n=20) e após ICS (n=20) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-6

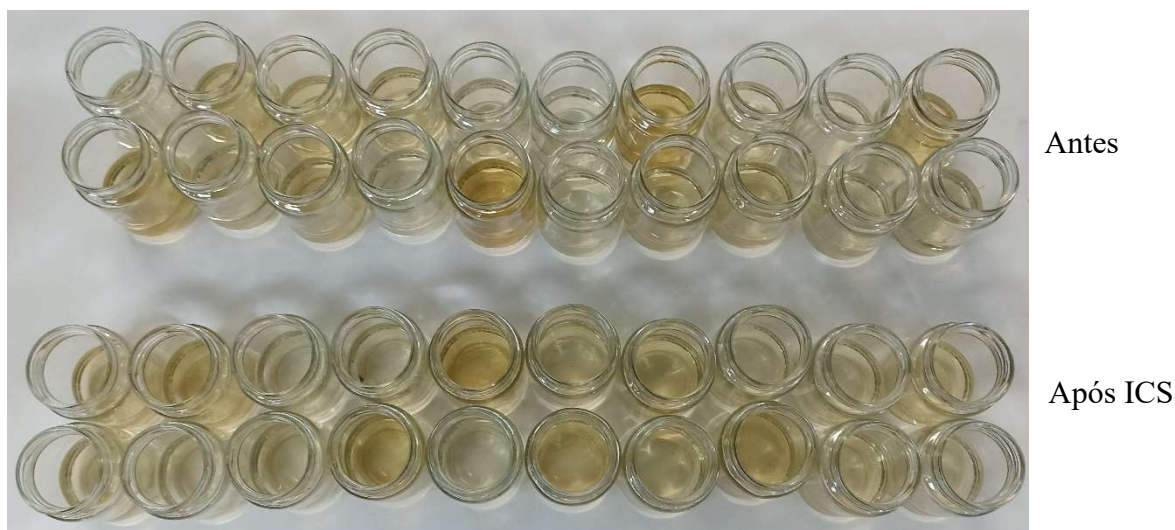


Figura 6.37 - Solução de maceração individual de rolhas de antes ($n=20$) e após ICS ($n=20$) durante 72 horas para análise de absorvância do ensaio P11-7

6.3.4 Propriedades Físico-Mecânicas

6.3.4.1 Humidade relativa

Na Figura 6.38 estão apresentados os dados de humidade relativa antes e após o processo ICS nos diferentes programas.

Apenas nos programas I8, J10, J9, K10 e P11-6 verificou-se uma variação inferior a 10 % da humidade relativa das rolhas, isto é, apenas nestes programas ocorreu a evaporação da solução extrativa. Nos programas com alterações significativas no que à solução extrativa diz respeito, verificou-se um aumento da humidade relativa após ICS o que foi diminuindo com alterações na secagem. Estas alterações já foram descritas no subcapítulo 6.3.1.

No geral, verificou-se um maior desvio padrão da humidade relativa nas rolhas após ICS, com a exceção do programa I8 (aumento em 66,7 % do tempo de IV – compara com I6) e do K10 (dobro da solução – compara com J10), o que confirma que a ação da solução etanólica e a ação da secagem não está a ser uniforme.

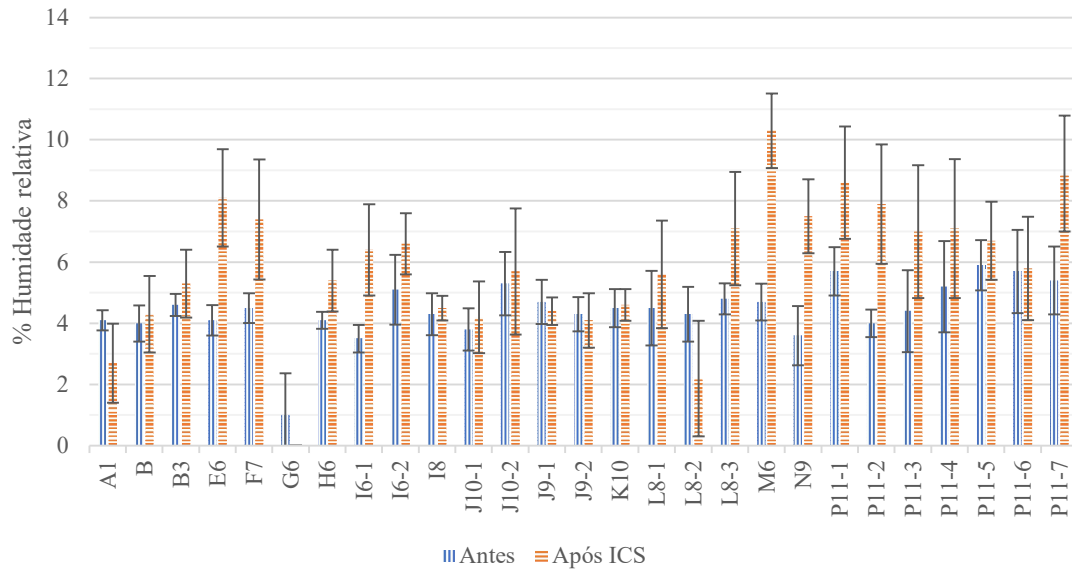


Figura 6.38 – Humidade relativa e respetivos desvios padrão nos diversos programas estudados (n=100/ensaio)

6.4 Análise Estatística

6.4.1 Controlo da distribuição do TCA

Na Figura 6.39 está representado o valor médio da % NQ e respetivos desvios padrão antes e após ICS dos diversos programas utilizados obtido por controlo sensorial. Podemos afirmar com um grau de confiança de 95 % que após ICS a % NQ aumenta aproximadamente 1,0 %.

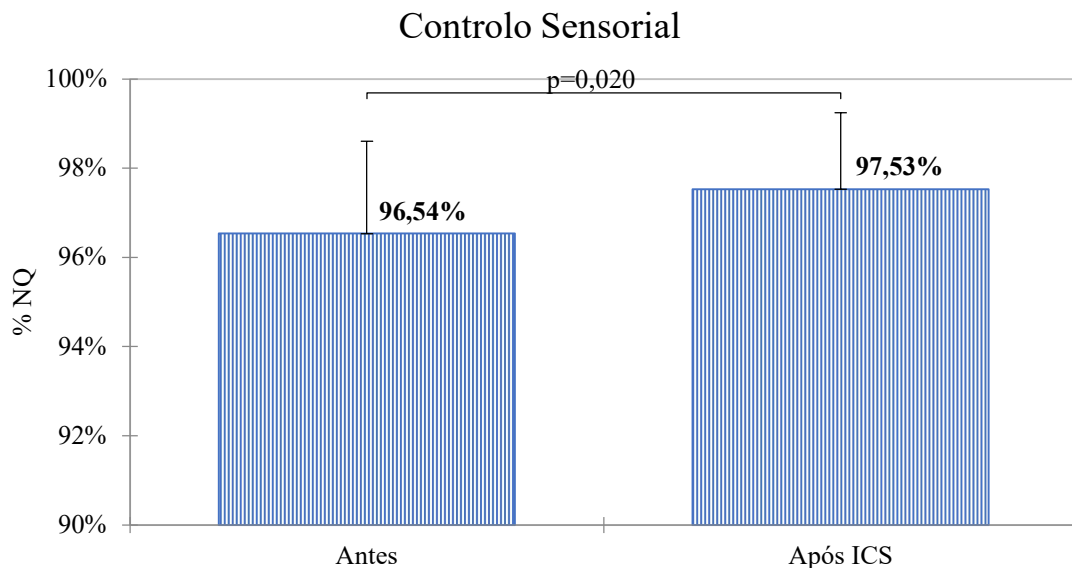


Figura 6.39 - Análise estatística da % NQ obtida por controlo sensorial – Teste Wilcoxon

Na Figura 6.40 está representado o valor médio da % NQ e respetivos desvios padrão antes e após ICS dos diversos programas utilizados obtido por controlo *sniffing*. Verifica-se uma diminuição da % NQ com um grau de confiança de 95 %, ao contrário do que se verificou por controlo sensorial. É de realçar, como anteriormente já referido, que o controlo *sniffing* é menos sensível que o controlo sensorial. Tanto antes como após ICS, por controlo *sniffing* verificou-se maior % NQ do que por controlo sensorial, o que vai de encontro com a sensibilidade de cada método. Além da sensibilidade do método é de frisar que todos os 6 provadores reportaram antes de ICS um cheiro tostado que torna mais complicado, por comparação, a deteção do TCA.

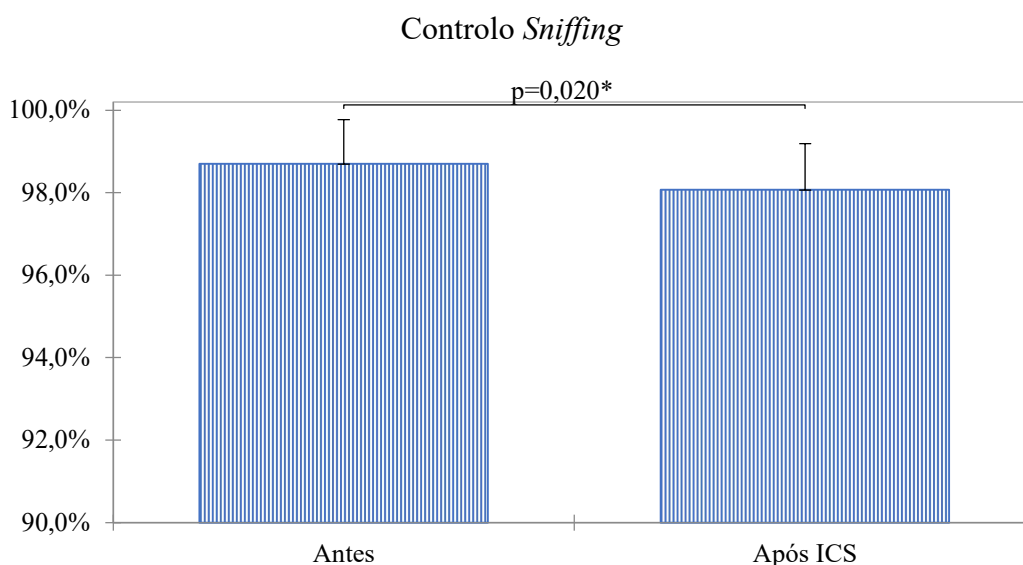


Figura 6.40 - Análise estatística da % NQ obtida por controlo *sniffing* – Teste Wilcoxon

6.4.2 Compostos Fenólicos

Na Figura 6.41 e na Figura 6.42 está representado o valor médio obtido tal como o seu desvio padrão antes e após ICS nos diferentes testes. Não se verificou diferenças significativas entre a absorvância a 420 nm antes e após ICS nos diferentes ensaios. Nos ensaios P11-5 e P11-6 verificou-se um ligeiro aumento, 14 %, mas sem significado estatístico.

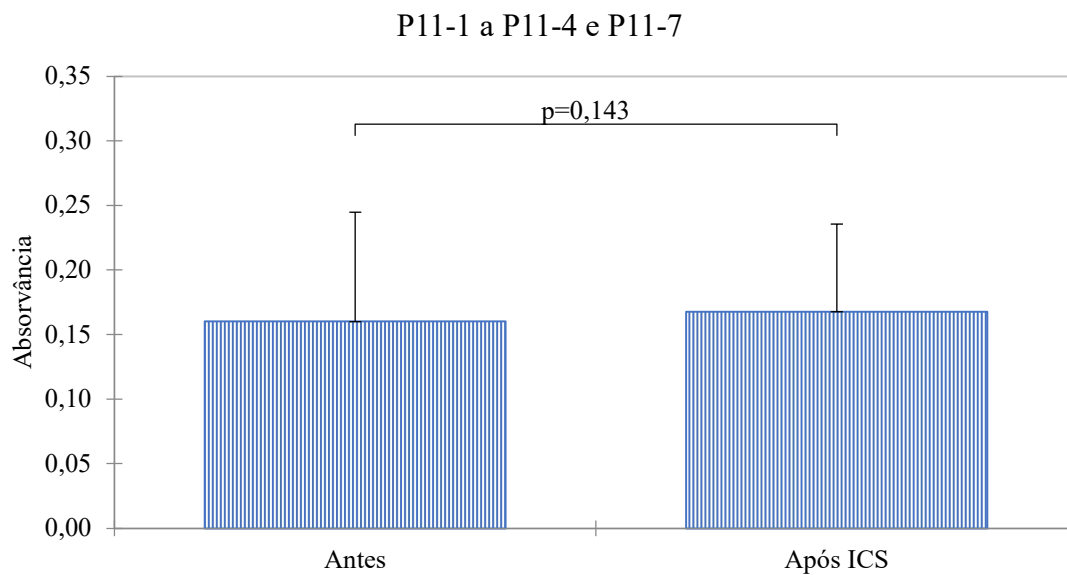


Figura 6.41 - Análise estatística da composição fenólica a 420 nm – Teste Mann Withney (P11-1 a P11-4 e P11-7)

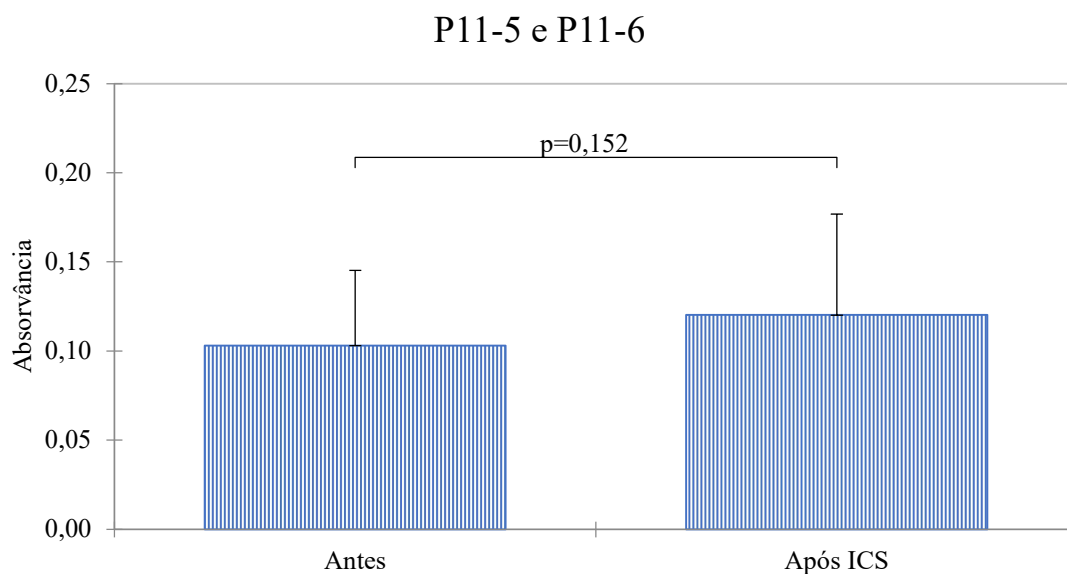


Figura 6.42 - Análise estatística da composição fenólica a 420 nm – Teste Mann Withney (P11-5 e P11-6)

6.4.3 Propriedades Físico-Mecânicas

6.4.3.1 Humidade Relativa

Na Figura 6.43 encontra-se representada a humidade relativa média antes e após ICS obtida. Observou-se um aumento significativo da humidade relativa após ICS, diferenciando assim a humidade antes e após ICS. Idealmente, a humidade antes e após ICS não deverá apresentar diferenças, garantindo assim que toda a solução extrativa que é absorvida pela rolha é durante a fase de secagem evaporada.

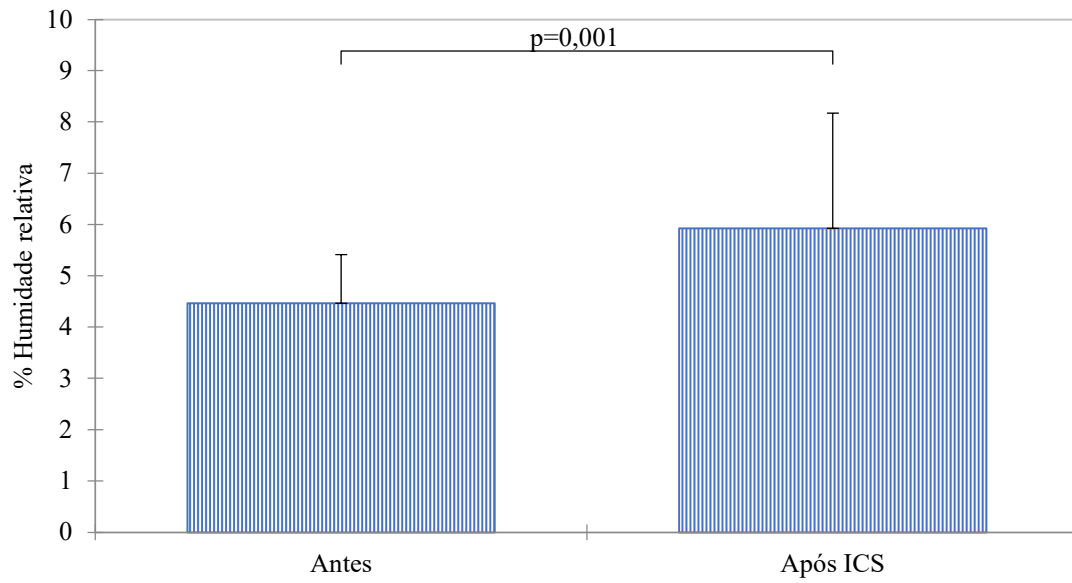


Figura 6.43 – Análise estatística da humidade relativa – Teste Wilcoxon

7 Conclusões

Os ensaios preliminares, nos quais foram testados dois fluxos produtivos, fluxo γ e o fluxo δ , os quais demonstraram a capacidade da tecnologia em estudo. O aumento da humidade relativa à entrada resultou num aumento da % NQ, tal como esperado.

No protótipo semi-industrial o processo demonstrou ser eficaz na remoção do TCA, contudo a % NQ obtida por controlo sensorial, 97,53 %, foi inferior ao objetivo proposto para este trabalho. Por controlo sensorial verificou-se no geral o aumento da % NQ, sem afetar a humidade intrínseca das rolhas tal como as propriedades físico-mecânicas, o que demonstra que o processo pode ser otimizado de forma a atingir os objetivos propostos. Por controlo *sniffing* o resultado obtido da % NQ após ICS, 98,07 %, foi inferior à % NQ antes de ICS, 98,70 %.

A distribuição da concentração das rolhas com TCA após ICS sugere que o processo de extração ainda está a decorrer aquando do término de processo.

Os ensaios no protótipo semi-industrial foram bastante úteis para recolha de variáveis do processo, como a temperatura das correntes de ar à saída, temperatura da zona superior do tambor e a temperatura de cada radiador de forma a entender como atingir os objetivos pretendidos.

A redução de compostos fenólicos não se verificou, ao contrário do que a literatura sugere. Neste âmbito, o aumento de água ajudou, não tendo sido suficiente, o que poderá ser otimizado com reagentes químicos que atuem na sua degradação.

8 Perspetivas de trabalhos futuros

Tendo por base os resultados obtidos e o conhecimento empírico adquirido durante o processo para trabalhos futuros deve-se equacionar que o processo seja feito em dois equipamentos distintos. Numa primeira fase num equipamento que esteja equipado com depósito para etanol e com água quente sem que a mesma tenha de ser disponibilizada pelo operador. O encharcamento deve ser otimizado de forma a gastar o mínimo de solução extrativa, i.e. tambor fechado, rotação baixa, medidas que promovam o contacto entre a solução extrativa e o substrato, a rolha de cortiça natural. Numa segunda fase deverá ocorrer a secagem, em que o equipamento deverá garantir a menor troca de energia com o exterior, funcionar em contínuo ou com intervalos baixos de forma a minimizar a energia necessária para atingir as temperaturas pretendidas dentro do equipamento, devido ao calor residual permanente e assim otimizar o tempo do processo. Em paralelo, deve também garantir que todas as rolhas são submetidas às mesmas condições, ou pela redução da rotação do mesmo ou por uma solução como tapete em que as rolhas rodam sobre si e são expostas durante o mesmo tempo à irradiação.

Com a separação do processo em duas etapas o tempo de secagem deve ser adaptado à taxa de aquecimento que se verifique nessas condições, que teoricamente será superior. Com esse dado deve-se garantir que o tempo de secagem é suficiente para que a rolha atinja os 70 °C para proporcionar a volatilização do TCA.

A humidade final demonstra espaço para melhoria, pois a mesma é superior à inicial e por isso é possível alongar a secagem de forma a potenciar a extração do TCA sem prejuízo da humidade intrínseca da rolha.

Devem ainda ser revistas possíveis melhorias no sentido de extrair o TCA da rolha, sendo que no trabalho desenvolvido ficou evidenciado que o mesmo é transportado do interior para a superfície da rolha, contudo a volatilização do TCA da matriz da cortiça é identificado como uma oportunidade de melhoria.

Bibliografia

- [1] Peña-Neira, A, Fernández de Simón, B, García-Vallejo, M.C. , Cadahía, E, Suarez, J.A (2000). *Presence of cork-taint responsible compounds in wines and their cork stoppers*, Eur Food Res Technol, 257-261
- [2] Prescott, J, Norris, L, Kunst, M, Kim, S (2004), *Estimating a "consumer rejection threshold" for cork taint in white wine*, Food Quality and Preference 16 (2005) 345-349
- [3] Tarasov, A, Rauhut, D, Jung, R (2017), *"Cork taint" responsible compounds. Determination of haloanisoles and halophenols in cork matrix: A review*, Talanta 175 (2017) 82-92
- [4] <https://www.apcor.pt/combate-ao-tea-tricloroanisole/> (acedido em 12 de janeiro de 2022)
- [5] <https://www.masilva.pt/masilva/> (acedido em 02 de fevereiro de 2022)
- [6] <https://www.apcor.pt/media-center/estatisticas/> (acedido em 04 de fevereiro de 2022)
- [7] Fonseca Ferreira, N (2018), *Erradicação de 2,4,6-Tricloroanisol em granulados de cortiça*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro.
- [8] C.C. Gil, L. M.,(1993), *A química e a cortiça: ponto da situação*
- [9] <https://www.apcor.pt/portfolio-posts/celulas-de-cortiça-4/> (acedido em 31 de janeiro de 2022)
- [10] <https://www.apcor.pt/cortiça/processo-de-transformacao> (acedido em 31 de janeiro de 2022)
- [11] <https://www.greencork.org/a-floresta-a-cortiça-e-a-rolha/o-descorticamento-e-a-cortiça/> (acedido em 10 de fevereiro 2022)
- [12] <http://www.chemnet.com/cas/pt/87-40-1/2,4,6-trichloroanisole.html> (acedido em 15 de fevereiro 2022)
- [13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (acedido em 16 de fevereiro de 2022)
- [14] Sefton, M, Simpson, R (2005), *Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine – a review*, Australian Journal of Grape and Wine Research 11 (2005), 226-240
- [15] McKay, M, Bauer, Florian, Panzeri, V, Buica, A (2018), *Testing the Sensitivity of Potential Panelists for Wine Taint Compounds Using a Simplified Sensory Strategy*, Foods, 2018, 7, 176

- [16] Prak, S, Gunata, Z, Guiraud, JP, Schorr-Galindo, S (2006), *Fungal strains isolated from cork stoppers and the formation of 2,4,6-trichloroanisole involved in the cork taint of wine*, Food Microbiology 24 (2007) 271-280
- [17] Capone, D, Leeuwen, K, Pardon, K, Daniel, M, Elsey, G, Coulter, A, Sefton, M (2009), *Identification and analysis of 2-chloro-6-methylphenol, 2,6-dichlorophenol and indole: causes of taints and off-flavours in wine*, Australian Journal of Grape and Wine Research 2009, 8, 196-199
- [18] Hérve, E, Price, S, Burns, G, Weber, P (2000), *Chemical Analysis of TCA a Quality Control Tool For Natural Corks*
- [19] <https://www.oiv.int/public/medias/5986/d-finitions-des-produits.pdf> (acedido a 18 de fevereiro de 2022)
- [20] Hervé, E., S. Price, and G. Bruns, *Study on ethanol content of wines for cork soaks*. Cork Quality Council Research Project.
- [21] Parker, M, Baldock, G, Hayasaka, Y, Mayr, C, Williamson, P, Francis, I, Krstic, M, Herderich, M, Johnson, D (2013), *Seeing Through Smoke*, Wine & Viticulture Journal 2013
- [22] Ferreira, M (2015), *Extração e valorização de compostos fenólicos na indústria corticeira*, Tese de Mestrado em Química Industrial, Universidade da Beira Interior
- [23] Azevedo, J, Fernandes, A, Oliveira, J, Brás, N, Reis, S, Lopes, P, Roseira, I, Cabral, M, Mateus, N, Freitas, V (2017), *Reactivity of Cork Extracts with (+)-Catechin and Malvidin-3-O-glucoside in Wine Model Solutions: Identification of a New Family of Ellagitannin-Derived Compounds (Corklins)*, Journal Agricultural and Food Chemistry 2017
- [24] Delfiya, D, Prashob, K, Murali, S, Alfya, P, Samuel, M, Pandiselvam, R (2021), *Drying kinetics of food materials in infrared radiation drying: A review*, Journal of Food Process Engineering 2021
- [25] Jaturonglumlert, S, Kiatsiriroat (2010), *Heat and mass transfer in combined convective and far-infrared drying of fruit leather*, Journal of Food Engineering, 100 (2010) 254-260
- [26] Zhou, L, Cao, Z, Bi, J, Yi, J, Chen, Q, Wu, X, Zhou, M (2015) *Degradation kinetics of total phenolic compounds, capsaicinoids and antioxidant activity in red pepper during hot air and infrared drying process*, International Journal of Food Science and Technology 2016, 51, 842-853

- [27] Magalhães e Silva, M (2015), *Análise da Eficiência de um Processo Industrial*, Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- [28] Pereira Afonso, C.J., *Extração supercrítica de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e de compostos bioativos presentes na cortiça natural e sua retenção em polímeros molecularmente impressos*. 2018, Escola Superior de Tecnologia e Gestão.
- [29] Guedes, P, Mateus, E, Fernandes, J, Ribeiro, A (2018), *Electro-technologies for the removal of 2,4,6-trichloroanisole from naturally contaminated cork discs: Reactor design and proof of concept*, Chemical Engineering Journal 361 (2019) 80-88
- [30] Pereira, C, Gil, L, Carriço, L (2006), *Reduction of the 2,4,6-trichloroanisole content in cork stoppers using gamma radiation*, Radiation Physics and Chemistry 76 (2007) 729-732
- [31] MASILVA (2021), *Garantir distribuição TCA 99%ND* – documento interno
- [32] Çengel, Y., Boles, M. (2013) *Termodinâmica – 7ª edição*, p.912
- [33] Srinivasan, K., Wijesundera N. (2000), *Heat and moisture transport in wet slabs under temperature gradients*, Building and Environment 36 (2001) 53-57
- [34] Rahman, M.A., Saghir, M.Z. (2014), *Thermodiffusion or Soret effect: Historical review*, International Journal of Heat and Mass Transfer 73 (2014) 693-705
- [35] MASILVA (2016), *Instrução de trabalho – Método de ensaio – Absorvância a 420 nm* – documento interno
- [36] https://www.leroymerlin.pt/Produtos/Ferragens/Perfis-chapas-e-grelhas/Chapas/WPR_REF_72016 *acedido a 29 de março de 2022*
- [37] https://www.leroymerlin.pt/Produtos/Ferragens/Perfis-chapas-e-grelhas/Chapas/WPR_REF_71673 *acedido a 29 de março de 2022*

A. Anexo – Descrição Técnica

A1. Ensaio Protótipo Semi-industrial

Tabela A.1 – Passos programa A1

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	100	x
Secagem	✓	11	75	x
Centrifugação	✓	78	50	x
Secagem	✓	11	25	x
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Tabela A.2 – Passos do Programa B

Consola I		
<i>Função</i>	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>
Água	✓	11
Injeção	✓	11
Tempo de espera	✓	11
Centrifugação	✓	78
Secagem	✓	11
Centrifugação	✓	78
Secagem	✓	11
Tempo de espera	x	11

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.3 – Passos do programa B2

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Água	✓	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	100	x
Secagem	✓	11	75	x
Centrifugação	✓	78	50	x
Secagem	✓	11	25	x
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Tabela A.4 – Passos do programa E6 (Aumento da água à entrada em 10 vezes e introdução de ciclos de enxaguamento e centrifugação)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Água	x	11	x	x
Injeção	x	11	x	x
Tempo de espera	x	11	x	x
Centrifugação	x	78	x	x
Enxaguamento	x	11	x	x
Centrifugação	x	78	x	x
Enxaguamento	x	11	x	x
Centrifugação	x	78	x	x
Enxaguamento	x	11	x	x
Centrifugação	x	78	x	x
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.5 – Passos do programa F7 (Entrada da corrente de ar quente desde o 1º tempo de espera e diminuição tempo de secagem em 33 % – compara com E6)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Água	x	11	x	x
Injeção	x	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.6 – Passos do programa G6 (Entrada da corrente de ar quente desde o 1º tempo de espera – compara com E6)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Água	x	x	x	x
Injeção	✓	x	x	x
Tempo de espera	✓	x	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.7 – Passos do programa H6 (aumento do tempo de enxaguamento em 150 % - compara com G6)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Água	x	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.8 – Passos do programa I6 (Alteração de água para uma solução etanólica – compara com H6)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Solução etanólica 19,2 % (v/v)	x	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.9 – Passos do programa I8 (aumento do tempo de IV - compara com I6)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Solução etanólica 19,2 % (v/v)	x	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.10 – Passos do programa J9

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Solução etanólica 19,2 % (v/v)	x	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Enxaguamento	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.11 – Passos do programa J10 (aumento do tempo de IV - compara com J9)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Solução etanólica 19,2 % (v/v)	x	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.12 – Passos do programa K10 (dobro de solução etanólica - compara com J10)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Solução etanólica 19,2 % (v/v)	x	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.13 – Passos do programa L8 (aumento da temperatura da solução – compara com I8)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Solução etanólica 19,2 % (v/v) (T≈60 °C)	x	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Enxaguamento	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.14 – Passos do programa M6

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Solução etanólica 19,2 % (v/v) (T≈60 °C)	x	11	x	x
Injeção 50 % da solução etanólica	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Injeção 50 % da solução etanólica	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Água (T≈60 °C)	✓	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Água (T≈60 °C)	✓	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Água (T≈60 °C)	✓	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.15 – Passos do programa N9 (aumento do tempo de secagem em 50 % - compara com M6)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Solução etanólica 19,2 % (v/v) (T≈60 °C)	x	11	x	x
Injeção 50 % da solução etanólica	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Injeção 50 % da solução etanólica	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Água (T≈60 °C)	✓	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Água (T≈60 °C)	✓	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Água (T≈60 °C)	✓	11	x	x
Injeção	✓	11	x	x
Centrifugação	✓	78	x	x
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela A.16 – Passos do programa P11 (aumento da quantidade de água em 100 % e aumento do tempo de IV - compara com N9)

<i>Função</i>	Consola I		Consola II	
	<i>Corrente de ar quente</i>	<i>Rotação (rpm)</i>	<i>IV (% Potência Total Instalada)</i>	<i>Temperatura máxima</i>
Solução etanólica 19,2 % (v/v) (T≈60 °C)	x	11	x	x
Injeção 50 % da solução etanólica	✓	11	x	x
Tempo de espera	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Injeção 50 % da solução etanólica	✓	11	100	350
Tempo de espera	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Água (T≈60 °C)	✓	11	100	350
Injeção	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Água (T≈60 °C)	✓	11	100	350
Injeção	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Água (T≈60 °C)	✓	11	100	350
Injeção	✓	11	100	350
Centrifugação	✓	78	100	350
Secagem	✓	11	100	350
Tempo de espera	x	11	x	x

✓ - Accionado; x – Não accionado

A3. Método de análise SPME-GC-MS

A quantificação do TCA foi realizada através do método de análise de microextração em fase sólida (SPME) conjugada com cromatografia gasosa (GC) com deteção por espetrometria de massa (MS).

Na técnica de extração SPME ocorre a retenção do TCA numa fase estacionária, fibra de sílica fundida. Após pré-incubação durante 1 min, a fibra é exposta à fase gasosa do tubo de cromatografia (*vial*) que contém a amostra (*headspace*) durante 8 min a 85 °C. A desorção da amostra ocorre após a injeção em *splitless* a 250°C e de seguida a separação cromatográfica conforme a rampa de temperatura.

A quantificação é feita com base na relação entre a área do pico do TCA e do padrão interno (concentração conhecida).

A reta de calibração utilizada para a quantificação do TCA ao longo dos ensaios encontra-se representada na Figura A.1. Na Figura A.2 podemos observar um exemplo do cromatograma obtido.

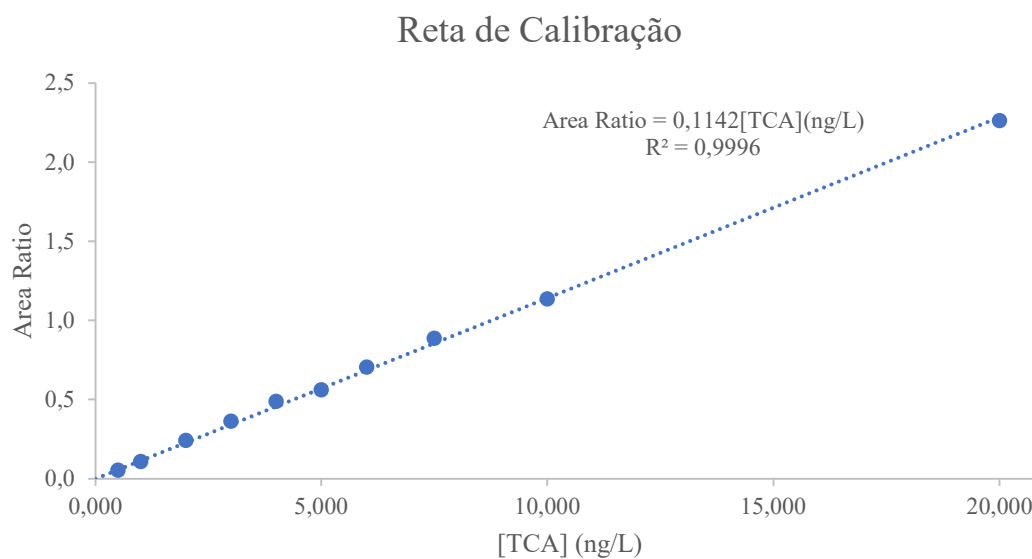


Figura A.1 – Reta de calibração para análise por SPME-GC-MS do TCA

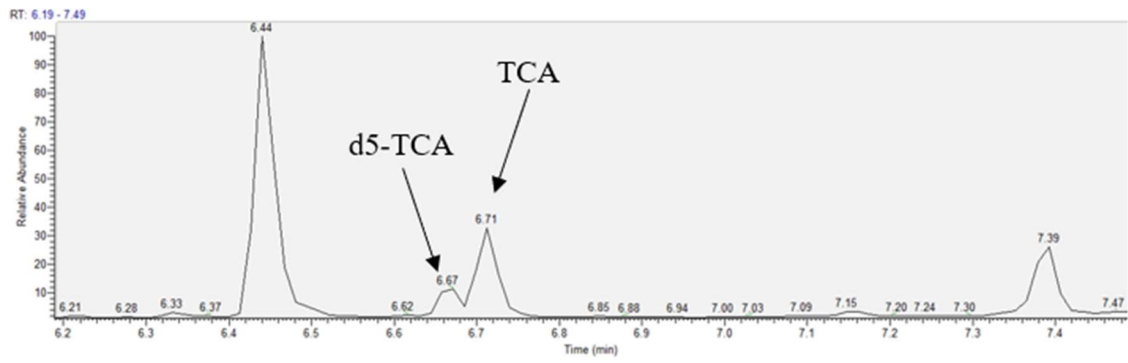


Figura A.2 - Cromatograma obtido após análise por SPME-GC-MS

B. Anexo – Resultados e Discussão

B1. Ensaio Preliminares

B1.1. Aspeto Visual

Ensaio 1



Figura B.1 – Fluxo γ , Ensaio 1, Após SARA Advanced

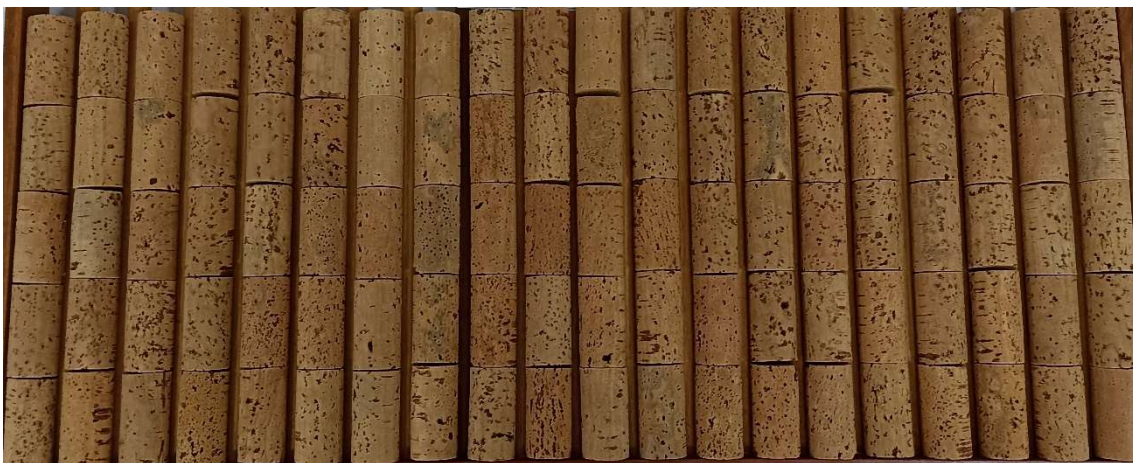


Figura B.2 – Fluxo γ , Ensaio 1, Após ICS



Figura B.3 – Fluxo γ , Ensaio 1, Após Acabamentos Mecânicos

Ensaio 2



Figura B.4 – Fluxo γ , Ensaio 2, Após SARA Advanced



Figura B.5 – Fluxo γ , Ensaio 2, Após ICS



Figura B.6 – Fluxo γ , Ensaio 2, Após Acabamentos Mecânicos

Ensaio 3



Figura B.7 – Fluxo γ , Ensaio 3, Após SARA Advanced



Figura B.8 – Fluxo γ , Ensaio 3, Após ICS



Figura B.9 – Fluxo γ , Ensaio 3, Após Acabamentos Mecânicos



Figura B.10 – Fluxo α , Ensaio 3, Após Acabamentos Mecânicos

Ensaio 4



Figura B.11 – Fluxo δ , Ensaio 4, Após ICSI



Figura B.12 – Fluxo δ , Ensaio 4, Após SARA Advanced



Figura B.13 – Fluxo δ , Ensaio 4, Após Acabamentos Mecânicos



Figura B.14 – Fluxo δ , Ensaio 4, Após ICS2

B2. Protótipo Semi-industrial

B2.1 Controlo da distribuição do TCA

Para o cálculo da variação da quantidade de rolhas com TCA para a construção da Tabela 6.5, Tabela 6.6, Tabela 6.7 e Tabela 6.8, recorreu-se à seguinte expressão:

$$\% \Delta (\% \text{ NQ}) = \frac{\% \text{ NQ}_{\text{Após ICS}} - \% \text{ NQ}_{\text{Antes}}}{\% \text{ NQ}_{\text{Antes}}}$$

Esta expressão foi utilizada para o cálculo de variação de rolhas com TCA nos diferentes intervalos de concentração estudados.

B2.1.1 Controlo sensorial

Tabela B.1 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sensorial nos diferentes programas (de A1 a F7, n=100)

Programa	Amostra	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L
A1	Antes	99,00	0,00	0,00	1,00	0,00
	Após ICS	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B2	Antes	99,00	0,00	0,00	1,00	0,00
	Após ICS	99,00	0,00	1,00	0,00	0,00
B	Antes	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Após ICS	99,00	0,00	1,00	0,00	0,00
E6	Antes	99,00	0,00	1,00	0,00	0,00
	Após ICS	96,00	1,00	1,00	2,00	0,00
F7	Antes	96,00	0,00	1,00	3,00	0,00
	Após ICS	97,00	1,00	0,00	2,00	0,00

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela B.2 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sensorial nos diferentes programas (de G6-1 a J10-1, n=100)

Programa	Amostra	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L
G6	Antes	95,00	0,00	3,00	1,00	1,00
	Após ICS	98,00	0,00	0,00	2,00	0,00
H6	Antes	93,00	0,00	0,00	5,00	2,00
	Após ICS	98,00	0,00	0,00	2,00	0,00
I6-1	Antes	99,0	0,00	1,00	0,00	0,00
	Após ICS	99,0	0,00	0,00	1,00	0,00
I6-2	Antes	95,00	1,00	1,00	2,00	1,00
	Após ICS	98,00	0,00	0,00	2,00	0,00
I8	Antes	96,00	0,00	1,00	2,00	1,00
	Após ICS	94,50	2,00	1,00	2,00	0,00
J9-1	Antes	97,00	1,00	1,00	1,00	0,00
	Após ICS	98,00	1,00	1,00	0,00	0,00
J9-2	Antes	96,00	1,00	2,00	1,00	0,00
	Após ICS	96,00	0,00	1,00	3,00	0,00
J10-1	Antes	97,00	0,00	0,00	3,00	0,00
	Após ICS	99,00	0,00	0,00	1,00	0,00

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela B.3 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sensorial nos diferentes programas (de J10-2 a P11-1, n=100)

Programa	Amostra	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L
J10-2	Antes	96,00	0,00	1,00	3,00	0,00
	Após ICS	96,00	0,00	0,00	2,00	2,00
K10	Antes	94,00	0,00	1,00	4,00	1,00
	Após ICS	98,00	0,00	1,00	1,00	0,00
L8-1	Antes	94,00	1,00	1,00	4,00	0,00
	Após ICS	96,00	0,00	0,00	3,00	1,00
L8-2	Antes	93,00	0,00	1,00	5,00	1,00
	Após ICS	99,00	0,00	1,00	0,00	0,00
L8-3	Antes	97,50	0,00	0,00	2,00	0,50
	Após ICS	99,00	0,00	0,00	1,00	0,00
M6	Antes	93,00	0,00	2,00	5,00	0,00
	Após ICS	94,00	0,00	1,00	4,00	1,00
N9	Antes	98,00	0,00	0,00	2,00	0,00
	Após ICS	98,00	0,00	1,00	1,00	0,00
P11-1	Antes	97,50	0,00	0,00	2,50	0,00
	Após ICS	99,50	0,00	0,00	0,50	0,00

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
 Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela B.4 - Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sensorial nos diferentes programas (de P11-2 a P11-7, n=100)

Programa	Amostra	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L
P11-2	Antes	99,50	0,50	0,00	0,00	0,00
	Após ICS	98,50	0,00	0,00	1,50	0,00
P11-3	Antes	98,50	0,00	1,00	0,50	0,00
	Após ICS	98,50	0,00	0,00	1,00	0,50
P11-4	Antes	99,00	0,00	0,50	0,50	0,00
	Após ICS	99,00	0,00	1,00	0,00	0,00
P11-5	Antes	97,50	0,00	1,00	2,00	2,00
	Após ICS	94,50	2,00	2,00	7,00	0,00
P11-6	Antes	95,00	2,00	3,00	4,00	1,00
	Após ICS	94,00	1,00	5,00	6,00	0,00
P11-7	Antes	95,50	1,00	2,00	4,00	2,00
	Após ICS	97,00	1,00	0,00	4,00	1,00

B2.2.2. Controlo Sniffing

Tabela B.5 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sniffing nos diferentes programas (de A1 a H6, n≈1000)

Programa	Amostra	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L
A1	Antes	99,40	0,00	0,10	0,30	0,20
	Após ICS	98,90	0,20	0,50	0,30	0,20
B2	Antes	99,70	0,00	0,10	0,20	0,00
	Após ICS	99,50	0,00	0,10	0,30	0,10
B	Antes	99,10	0,00	0,20	0,50	0,30
	Após ICS	97,70	0,30	0,60	0,90	0,10
E6	Antes	99,20	0,00	0,20	0,50	0,10
	Após ICS	98,50	0,20	0,50	0,70	0,10
F7	Antes	99,60	0,00	0,10	0,00	0,30
	Após ICS	98,20	0,70	0,20	0,60	0,30
G6	Antes	97,30	0,00	1,00	1,30	0,20
	Após ICS	98,60	0,10	0,20	0,60	0,40
H6	Antes	99,40	0,00	0,10	0,30	0,20
	Após ICS	98,90	0,20	0,50	0,30	0,20

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela B.6 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sniffing nos diferentes programas (de I6-1 a J10-2, n=100)

Programa	Amostra	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L
I6-1	Antes	99,70	0,00	0,00	0,10	0,20
	Após ICS	99,00	0,00	0,10	0,50	0,40
I6-2	Antes	98,70	0,10	0,10	0,50	0,20
	Após ICS	96,70	0,20	0,50	2,10	0,50
I8	Antes	99,60	0,00	0,00	0,30	0,10
	Após ICS	98,610	0,000	0,190	0,460	0,740
J9-1	Antes	97,60	0,60	0,30	1,20	0,20
	Após ICS	98,820	0,180	0,060	0,350	0,590
J9-2	Antes	98,70	0,00	0,00	1,20	0,10
	Após ICS	96,30	0,80	1,30	0,90	0,70
J10-1	Antes	97,60	0,00	0,00	1,80	0,60
	Após ICS	98,40	0,20	0,20	0,70	0,50
J10-2	Antes	97,90	0,00	0,50	1,40	0,30
	Após ICS	98,80	0,00	0,40	0,70	0,20

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela B.7 – Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sniffing nos diferentes programas (de K10 a P11-2, n≈1000)

Programa	Amostra	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L
K10	Antes	99,70	0,10	0,10	0,10	0,00
	Após ICS	98,50	0,00	0,60	0,60	0,30
L8-1	Antes	98,10	0,20	0,20	1,10	0,50
	Após ICS	98,00	0,00	0,60	1,20	0,20
L8-2	Antes	97,50	0,20	0,70	1,50	0,10
	Após ICS	95,00	0,20	1,00	3,00	0,80
L8-3	Antes	99,60	0,00	0,00	0,10	0,30
	Após ICS	99,40	0,10	0,00	0,50	0,10
M6	Antes	97,70	0,20	1,00	0,90	0,20
	Após ICS	96,00	0,50	1,20	1,70	0,60
N9	Antes	99,30	0,00	0,10	0,30	0,40
	Após ICS	98,30	0,20	0,30	1,10	0,10
P11-1	Antes	99,20	0,60	0,10	0,10	0,00
	Após ICS	97,90	0,30	0,80	1,00	0,00
P11-2	Antes	99,20	0,00	0,20	0,50	0,00
	Após ICS	98,90	0,00	0,20	0,90	0,00

Desenvolvimento/otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Tabela B.8 - Distribuição das rolhas com TCA detetadas por controlo sniffing nos diferentes programas (de P11-3 a P11-7, n≈1000)

Programa	Amostra	% NQ	% rolhas com [TCA] 0,50 – 1,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 1,00 – 2,00 ng/L	% rolhas com [TCA] 2,00 – 20,00 ng/L	% rolhas com [TCA] > 20,00 ng/L
P11-3	Antes	99,60	0,00	0,00	0,30	0,10
	Após ICS	98,70	0,30	0,30	0,60	0,10
P11-4	Antes	99,70	0,00	0,00	0,30	0,00
	Após ICS	98,80	0,40	0,40	0,40	0,00
P11-5	Antes	97,60	0,20	0,60	1,40	0,10
	Após ICS	96,50	0,30	1,10	2,00	0,10
P11-6	Antes	95,50	0,20	0,20	3,30	0,80
	Após ICS	97,30	0,10	0,30	2,00	0,30
P11-7	Antes	99,30	0,10	0,00	0,60	0,10
	Após ICS	98,60	0,00	0,30	0,90	0,20

