



Otimização de processos de lavação de rolhas naturais de cortiça

JOÃO CLÁUDIO CASTRO PEREIRA

julho de 2020

Otimização de processos de lavação de rolhas naturais de cortiça

João Cláudio Castro Pereira, 1130510

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química no ramo de Energia e Biorrefinaria

Orientação: Dr. Luís Cabrita/Eng. Telma Teixeira, Amorim Cork, S.A.
Dr. Manuela Correia, ISEP

Empresa: Amorim Cork, S.A.

Julho 2020

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a grande oportunidade que a Amorim Cork me ofereceu, a possibilidade de estagiar numa das mais conceituadas empresas a nível nacional, da qual levo uma grande experiência a nível profissional e pessoal.

Um especial agradecimento a todo o Departamento de Engenharia do Produto, nomeadamente ao Dr. Luís Cabrita, Dr. João Vasco, Isabel Roseira e Cristina Cardoso, pela boa disposição diária, pelo convívio e pelo conhecimento dispensado ao longo deste trabalho.

Aos colaboradores do setor da lavação da Amorim Cork, pelo acolhimento, pelo conhecimento transmitido e pela ajuda constante que foram uma mais-valia.

À Engenheira Telma Teixeira, que me acompanhou desde o início deste trajeto académico, finalizando agora como orientadora neste projeto, pelo conhecimento dispensado, por todo o acompanhamento na empresa, pelo tempo dispensado e por toda a paciência que teve para comigo, um eterno obrigado.

À Dr.^a Manuela Correia, orientadora do Instituto Superior de Engenharia do Porto, pelo acompanhamento, pela grande disponibilidade, pela ajuda interminável e pela sua dedicação a este trabalho, também um eterno obrigado.

Aos meus companheiros que entraram comigo nesta experiência, em especial ao Ricardo, Vasco e Erikson, por todo o companheirismo, por todos os desabafos e pela amizade demonstrada nestes meses.

Ao Diogo Almeida, eterno companheiro, por toda a ajuda, disponibilidade e pela aleatoriedade que o define, não só nesta etapa, mas durante todo o percurso académico.

E por fim, mas não menos importante, à minha família e namorada, pelo apoio incondicional desde o início, pela sua confiança em mim e pelo incentivo.

Resumo

O presente trabalho desenvolvido na empresa Amorim Cork teve como objetivo a otimização de processos de lavagem de rolhas naturais de cortiça, reduzindo o consumo de reagentes e uniformizando o processo de lavagem. A otimização incidiu sobre a lavagem “Branca”, lavagem esta que utiliza maiores quantidades de reagentes, sendo assim mais dispendiosa. Foi necessário adquirir experiência em vários tipos de lavagens de modo a estudar as variáveis envolvidas e a sua importância na cor final, assim como o manuseamento das máquinas afetas à lavagem, tendo sido feitos ensaios piloto.

Após os ensaios piloto foram determinadas as variáveis que seriam determinantes para a otimização da lavagem, sendo elas o volume de peróxido utilizado, a rotação do tambor, o tempo de oxidação e a temperatura. Elaborou-se um plano de ensaios para uma máquina industrial, usando a análise fatorial 2^k . Após cada ensaio, uma amostra de 30 rolhas foi analisada a nível visual, através de um colorímetro. A cor obtida em todos os ensaios revelou-se mais escura que a cor ideal e apresentava heterogeneidade dentro do mesmo lote. Efetuou-se o tratamento de dados através da análise fatorial para se estudar a influência das variáveis na cor concluindo-se que o tempo de oxidação era a variável que mais contribuía positivamente para a cor final e que a interação entre o volume de peróxido e a rotação do tambor contribuía negativamente. O objetivo da redução de químicos na lavagem não foi atingido na totalidade, no entanto foi recolhida informação importante para estudos futuros.

Posteriormente, foi feita uma análise à influência do bissulfato de sódio na lavagem através de um ensaio em triplicado com e sem bissulfato de sódio, sendo este substituído por água na mesma proporção. Em cada ensaio foram retiradas amostras dos efluentes do processo de lavagem ao longo do tempo, tendo sido analisado o pH de cada amostra assim como o pH das rolhas, antes e após a passagem no ROSA (*Rate of Optimal Steam Application*). Conclui-se que o pH dos ensaios sem bissulfato de sódio apresenta-se ligeiramente superior ao ensaio com bissulfato de sódio, no entanto a cor das rolhas foi mais próxima do ideal. De relevar que, novamente, a cor apresentava heterogeneidade dentro do mesmo lote.

Palavras-chave: Cortiça, Rolhas Naturais, Lavagem, Branqueamento, Análise Fatorial

Abstract

This thesis was developed in the company Amorim Cork and the main objective was the optimization of washing procedures in natural cork stoppers, reducing the consumption of reagents and making the whole process uniform. The optimization focused on the “White” washing, which uses larger amounts of reagents, thus being more expensive. It was necessary to acquire experience in several types of washing in order to study the variables involved and their importance in the final color, as well as the handling of the washing machines, having been carried out pilot tests.

After the pilot trials the key variables were determined to the optimization of the wash. The variables were volume of peroxide, rotation of the drum, oxidation time and temperature. A trial plan was elaborated for an industrial machine using a 2^k factor analysis. After each trial, a sample of 30 corks was analyzed visually through a colorimeter. The obtained color in every trial revealed to be darker than the ideal but it was heterogeneous in the same batch. The data was treated by a factor analysis so that the influence of the different variables on the color was determined. In the end we concluded that the time of oxidation was the variable that most positively contributed towards the final color and that the interaction between the volume of peroxide and the drum rotation contributed in a negative way. The objective of the chemical reduction in the washing procedure was not totally accomplished but important information was collected for future studies.

Afterwards an analysis on the influence of the sodium bisulfate in the washing cycle was made through a triplicate assay with and without sodium bisulfate this being substituted by water on the same proportion. In each trial effluent samples of the washing process were collected, and the pH was analyzed for each sample as well as the cork’s pH before and after the ROSA step (*Rate of Optimal Steam Application*). It was concluded that the pH on the trials without sodium bisulfate was a bit higher than the ones with the reagent, however the color was closer to the ideal. Once again, the color was different within the same batch.

Keywords: Cork, Natural Cork, Washing, Factor Analysis.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Empresa	1
1.3	Tema e objetivos do estágio.....	3
1.4	Organização do relatório.....	4
2	Cortiça	5
2.1	História.....	5
2.2	Origem e distribuição geográfica.....	5
2.3	Descortiçamento	6
2.4	Estrutura celular	8
2.5	Propriedades físicas e mecânicas	10
2.6	Composição Química.....	12
2.6.1	Suberina.....	13
2.6.2	Lenhina.....	13
2.6.3	Polissacarídeos	15
2.7	Aplicações da cortiça	16
3	A rolha	18
3.1	Tipos de rolhas produzidas na Corticeira Amorim.....	18
3.2	Processo produtivo das rolhas naturais	20
3.3	Controlo do Processo	23
3.4	Controlo de Qualidade	24
3.4.1	Testes visuais.....	25
3.4.2	Teste físicos.....	28
3.4.3	Testes químicos	31
3.5	Sustentabilidade	32
4.	Processo de Lavação de Rolhas Naturais	34
4.1	Branqueamento	34
5.	Metodologia experimental.....	39
5.1.	Ensaios à Escala Industrial	39
5.1.1.	Descrição do Equipamento.....	39
5.1.2	Condições dos Ensaios Industriais	41
5.2.	Estudo da influência do bissulfato de sódio.....	44
5.2.1.	Descrição do Equipamento.....	44

5.2.2. Condições dos ensaios da influência do bissulfato de sódio.....	45
6 Resultados e Discussão.....	47
6.1 Ensaios à escala industrial	47
6.2 Estudo da influência do bissulfato de sódio.....	50
7. Conclusões.....	59
Bibliografia.....	61
Anexos.....	65
Anexo A – Resultados obtidos nos ensaios industriais de otimização da lavação	65
Anexo B – Análise Fatorial 2^k	76
Anexo C – Resultados obtidos no estudo da influência do bissulfato de sódio.....	81

Índice de Figuras

Figura 2.1 Localização do montado e produção anual de cada país [9].	6
Figura 2.2 Etapas do descortiçamento [11].	7
Figura 2.3 Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A – Entrecasco após o descortiçamento; B – Após 30 dias; C – No fim do Outono; D – Após 9 anos [14].	8
Figura 2.4 Estrutura celular da cortiça obtida por Robert Hooke [15].	8
Figura 2.5 Orientação das direções e secções principais da cortiça em relação ao tronco da árvore [10].	9
Figura 2.6 Micrografias eletrónicas de varrimento das secções da cortiça. (a) Tangencial (b) Radial (c) Transversal [16].	10
Figura 2.7 Diagrama de Ashby [17].	122
Figura 2.8 Estrutura da lenhina.	144
Figura 2.9 Precursores da Lenhina [22].	14
Figura 2.10 Estrutura da celulose.	155
Figura 2.11 Principais constituintes da hemicelulose [23].	166
Figura 2.12 Principais vendas por unidade de negócio no ano de 2019 [3].	177
Figura 3.1 Esquema geral do fluxo de materiais nas principais linhas de processamento industrial da cortiça [26].	20
Figura 3.2 Fluxo de Produção de rolhas naturais.	211
Figura 3.3 Espectrofotómetro Konica Minolta usado na medição da cor.	25
Figura 3.4 Espaço de cor do sistema CIELab [29].	277
Figura 3.5 Modelo CIELab bidimensional.	288
Figura 3.6 Higrómetro Aquaboy.	299
Figura 3.7 Equipamento RQflex usado na quantificação de peróxidos.	311
Figura 3.8 Roda de aromas.	322
Figura 3.9 Pegada de Carbono dos diferentes tipos de vedantes [36].	333
Figura 4.1 Ataque nucleofílico do anião hidroperóxido a um grupo cromóforo da lenhina [38].	366
Figura 4.2 Reação do anião hidroperóxido com os grupos quinona [38].	377
Figura 5.1 Máquina industrial 100K de lavação da Unidade Industrial.	40
Figura 5.2 Representação geométrica dos ensaios industriais.	43
Figura 5.3 Máquina industrial 20K de lavação da Unidade Industrial.	44
Figura 6.1 Cores obtidas nos ensaios industriais.	47
Figura 6.2 Variação da temperatura ao longo dos ensaios industriais.	49
Figura 6.3 Variação do pH ao longo da lavação no ensaio 1.	50
Figura 6.4 Variação do pH ao longo da lavação no ensaio 2.	51
Figura 6.5 Variação do pH ao longo da lavação no ensaio 3.	51
Figura 6.6 Variação do pH nos ensaios com bissulfato de sódio.	52
Figura 6.7 Variação do pH nos ensaios sem bissulfato de sódio.	52
Figura 6.8 pH das rolhas antes do ROSA e respetivos desvios-padrão.	53
Figura 6.9 pH das rolhas após o ROSA e respetivos desvios-padrão.	54
Figura 6.10 Humidade das rolhas após o ROSA nos 3 ensaios e respetivos desvios-padrão.	55
Figura 6.11 Brilho obtido nos 3 ensaios com e sem bissulfato.	566

Figura 6.12 Cores obtidas ao longo da lavação nos três ensaios com bissulfato.	577
Figura 6.13 Cores obtidas ao longo da lavação nos três ensaios sem bissulfato.	577

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Unidades Industriais e respectivas áreas de trabalho [6].	2
Tabela 1.2 Unidades Industriais e respectivas certificações.	3
Tabela 2.1 Propriedades físicas e mecânicas da cortiça [10][13].	11
Tabela 3.1 Tipos de rolhas produzidas na Corticeira Amorim e respectivas propriedades [25].	188
Tabela 3.2 Parâmetros do sistema CIELab e respectivos valores e cores correspondentes.	277
Tabela 5.1 Lavação "Branca" standard industrial e respectivas condições de operação.	41
Tabela 5.2 Variáveis e respectivos níveis.	42
Tabela 5.3 Matriz de ensaios industriais.	43
Tabela 5.4 Lavação "branca" standard industrial da máquina 20K e respectivas condições de operação.	46
Tabela 6.1 Valores de L, a e b médios obtidos para os ensaios industriais.	48
Tabela 6.2 Valores de L, a e b obtidos para o ensaio com bissulfato.	588
Tabela 6.3 Valores de L, a e b obtidos para o ensaio sem bissulfato.	588
Tabela A.1 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1.	655
Tabela A.2 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2.	666
Tabela A.3 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3.	677
Tabela A.4 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 4.	68
Tabela A.5 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 5.	69
Tabela A.6 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 6.	700
Tabela A.7 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 7.	711
Tabela A.8 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 8.	722
Tabela A.9 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 9.	733
Tabela A.10 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 10.	744
Tabela A.11 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 11.	755
Tabela B.1 Representação matricial dos ensaios realizados com os respectivos níveis altos (+1) e baixos (-1) de cada variável e respectivas interações.	766
Tabela B.2 Resultado da análise fatorial no estudo do brilho.	79
Tabela B.3 Resultado da análise fatorial no estudo do <i>L</i> .	79
Tabela B.4 Resultado da análise fatorial no estudo do <i>a</i> .	800
Tabela B.5 Resultado da análise fatorial no estudo do <i>b</i> .	800
Tabela C.1 Valores de pH obtidos nos 3 ensaios do estudo da influência do bissulfato de sódio.	811
Tabela C.2 Valores de humidade obtidos nos 3 ensaios do estudo da influência do bissulfato de sódio.	822
Tabela C.3 Valores de pH das rolhas, sem lavação, antes e após passagem no ROSA, do ensaio 1.	822
Tabela C.4 Valores de pH das rolhas, sem lavação, antes e após passagem no ROSA, do ensaio 2.	833
Tabela C.5 Valores de pH das rolhas, sem lavação, antes e após passagem no ROSA, do ensaio 3.	833
Tabela C.6 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas sem lavação.	844

Tabela C.7 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas com bissulfato de sódio antes do ROSA.....	855
Tabela C.8 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas com bissulfato de sódio após o ROSA.	866
Tabela C.9 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas sem bissulfato de sódio antes do ROSA.....	877
Tabela C.10 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas sem bissulfato de sódio após o ROSA.....	88
Tabela C.11 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas sem lavagem. .	89
Tabela C.12 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas com bissulfato de sódio antes do ROSA.....	900
Tabela C.13 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas com bissulfato de sódio após o ROSA.....	911
Tabela C.14 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas sem bissulfato de sódio antes do ROSA.....	922
Tabela C.15 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas sem bissulfato de sódio após o ROSA.....	933
Tabela C.16 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas sem lavagem.	944
Tabela C.17 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas com bissulfato de sódio antes do ROSA.....	955
Tabela C.18 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas com bissulfato de sódio após o ROSA.....	966
Tabela C.19 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas sem bissulfato de sódio antes do ROSA.....	977
Tabela C.20 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas sem bissulfato de sódio após o ROSA.....	98

Lista de Abreviaturas e siglas

CIE - Commission Internationale d'Eclairage

CIPR - Código Internacional das Práticas Rolheiras

ISO – International Standards Organization

ROSA – *Rate of Optimal Steam Application*

TCA - Tricloroanisol



1 Introdução

1.1 Enquadramento

O presente relatório descreve as atividades desenvolvidas num estágio de sete meses realizado em ambiente empresarial na Amorim & Irmãos – Unidade Industrial de Lamas, no Departamento de Engenharia do Produto para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química no ramo de Energia e Biorrefinaria. O estágio decorreu de forma presencial entre 16 de setembro de 2019 e 12 de março de 2020, data a partir da qual passou a ser realizado à distância devido à situação de pandemia por COVID-19. Este estágio teve como objetivo a otimização do processo de lavação de rolhas naturais de cortiça.

Inicialmente, foi feita a integração no Departamento de Engenharia do Produto e no setor da lavação, aprofundando-se o conhecimento acerca do fluxo de fabrico das rolhas de cortiça e do fluxo do setor de lavação.

Além do objetivo principal, foram adquiridas novas competências através do acompanhamento e concretização de outros projetos.

1.2 Empresa

O Grupo Américo Amorim é uma das maiores, mais empreendedoras e dinâmicas multinacionais de origem portuguesa. O Grupo foi fundado em 1870 por António Alves Amorim e teve a sua primeira unidade industrial de rolhas no cais de Gaia [1]. Passados 150 anos continua líder destacado do setor a nível mundial.

Ao longo dos anos, o Grupo foi investindo em várias áreas para além da cortiça, como a energia, florestal, financeira, imobiliária e artigos de luxo, constituindo assim uma *holding*.

A Amorim & Irmãos, S.A., empresa sediada em Santa Maria de Lamas, concelho de Santa Maria da Feira, foi formalmente fundada em 1922 [2], sendo notório o seu crescimento a nível estrutural, produtivo e inovador. Integra o universo Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A., a maior empresa transformadora de produtos de cortiça do mundo e uma das mais internacionais de todas as empresas portuguesas, que gerou um volume de negócios superior a 780 milhões de euros em 2019 em mais de 100 países de todos os continentes [3]. Guiada por uma visão de crescimento sustentado, a corticeira Amorim tem apostado na diversificação da sua atuação, através do investimento em setores e áreas geográficas com elevado potencial de rentabilidade.

Nos anos 60, iniciou um processo de verticalização do negócio da cortiça e de internacionalização das atividades [4].

A Corticeira Amorim encontra-se organizada em cinco Unidades de Negócios: Matérias-Primas (Amorim Natural Cork, S.A.), Rolhas (Amorim & Irmãos, S.G.P.S.), Revestimentos (Amorim Revestimentos, S.A.), Aglomerados Compósitos (Amorim Cork Composites, S.A.) e Isolamentos (Amorim Isolamentos, S.A.), e adicionalmente, uma unidade de Investigação e Desenvolvimento, de maneira a satisfazer a necessidade dos clientes, através de uma busca contínua por melhoramento nos processos e nos produtos [5].

Dentro da Unidade de Negócios das Rolhas, existem 8 Unidades Industriais afetas à produção de rolhas, de forma a satisfazer as necessidades do mercado. Na tabela 1.1 estão representadas as diferentes Unidades Industriais e respetivas áreas.

Tabela 1.1 Unidades Industriais e respetivas áreas de trabalho [6].

Unidade Industrial (UI)	Atividades
Amorim & Irmãos – Lamas (AI)	Produção de Rolhas Naturais e Colmatadas (vinhos tranquilos)
De Sousa (DS)	Produção de Rolhas Aglomeradas (vinhos tranquilos)
Amorim Distribuição (AD)	Marcação e Tratamento de Rolhas Naturais, Colmatadas, Técnicas
Champcork (CHK)	Produção de Rolhas Aglomeradas (vinhos espumosos)
Equipar (EQP)	Produção, Marcação e Tratamento de Rolhas Técnicas (vinhos tranquilos e espumosos)
Amorim Top Series	Produção de Rolhas Capsuladas e Especialidades (vinhos espirituosos)
Vasconcelos e Lyncke (VL)	Escolha de Rolhas Naturais e Colmatadas
PortoCork (PTK)	Escolha de Rolhas Naturais e Colmatadas, Rolhas NDTech, Marcação e Tratamento

Todas as empresas da Unidade de Negócios de rolhas possuem certificações, nomeadamente de Qualidade, Segurança Alimentar, Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR), Conselho de Gestão Florestal (FSC) e de Ambiente [7]. Na tabela 1.2 encontram-se representadas as Unidades Industriais e as suas respetivas certificações.

Tabela 1.2 Unidades Industriais e respetivas certificações.

Qualidade ISO 9001	Segurança Alimentar ISO 22000	FSC 22000	FSC
<ul style="list-style-type: none"> ▪ UI Lamas ▪ UI Amorim Distribuição ▪ UI Champcork ▪ UI De Sousa ▪ UI Equipar ▪ UI PTK ▪ UI Top Series ▪ UI VL 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ UI Champcork ▪ UI PTK ▪ UI Top Series ▪ UI De Sousa ▪ UI Equipar 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ UI Amorim Distribuição 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ UI Lamas ▪ UI Amorim Distribuição ▪ UI Champcork ▪ UI De Sousa ▪ UI Equipar ▪ UI PTK ▪ UI Top Series
Práticas Rolheiras SYSTECODE/SYST ECODE Premium	Práticas Rolheiras SYSTECODE EXCELLENCE	Ambiente ISO 14001	Energia ISO 50001
<ul style="list-style-type: none"> ▪ UI Lamas ▪ UI Amorim Distribuição ▪ UI Champcork ▪ UI De Sousa ▪ UI Equipar ▪ UI PTK ▪ UI Top Series ▪ UI VL 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ UI Amorim Distribuição ▪ UI Champcork ▪ UI Equipar ▪ UI PTK ▪ UI Top Series 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ UI Amorim Distribuição 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ UI Lamas ▪ UI De Sousa ▪ UI Amorim Champcork ▪ UI Equipar ▪ UI Amorim Top Series

1.3 Tema e objetivos do estágio

Este estágio teve como objetivo a otimização do processo de lavagem de rolhas naturais de cortiça, através da otimização e uniformização dos processos de lavagem industrial, da racionalização das quantidades de reagentes utilizados e da determinação das condições ótimas de operação.

Na prática, o trabalho envolveu a realização de dois estudos. No primeiro, fez-se uma tentativa de otimização da lavagem “Branca”, lavagem esta que utiliza maiores quantidades de reagentes. Posteriormente, foi feita uma análise à influência do bissulfato de sódio na lavagem, nomeadamente, no pH dos efluentes do processo e nas características das rolhas.

1.4 Organização do relatório

Este relatório encontra-se organizado em sete capítulos. No capítulo 1, faz-se uma breve descrição da empresa onde o estágio foi realizado, apresenta-se o tema e os objetivos do estágio e descreve-se a organização do relatório.

No capítulo 2, faz-se um breve resumo histórico da utilização da cortiça e sua origem, explica-se o processo de obtenção da cortiça, classifica-se a cortiça quanto à sua estrutura, composição e propriedades físicas e mecânicas, e apresenta-se as várias aplicações da cortiça atualmente.

No capítulo 3, apresentam-se os vários tipos de rolhas produzidas na empresa e o processo produtivo das rolhas, fazendo-se um breve resumo de cada etapa da produção, abordam-se os métodos de controlo de qualidade das rolhas e o controlo do processo, finalizando com o impacto ambiental das rolhas produzidas.

No capítulo 4, elabora-se um estudo aprofundado sobre o processo de lavação, realçando-se a etapa de branqueamento, etapa principal para os objetivos propostos.

No capítulo 5, descreve-se o processo e os ensaios de ambos os estudos realizados, assim como o funcionamento das máquinas industriais utilizadas.

No capítulo 6, apresentam-se os resultados de ambos os trabalhos, seguidos de uma análise crítica dos mesmos.

Finalmente, no capítulo 7, apresentam-se as conclusões de ambos os projetos assim como perspectivas/propostas de trabalhos futuros que possam complementar o trabalho já realizado.

2 Cortiça

2.1 História

Já desde a Antiguidade que as propriedades da cortiça são conhecidas. A cortiça foi encontrada pela primeira vez no Egito, onde era utilizada como utensílio náutico, em aplicações domésticas e em calçado. Os Romanos e os Gregos continuaram a sua utilização no calçado, mas também começaram a utilizar a cortiça nas suas casas devido às suas propriedades isoladoras. Os monges medievais, mais tarde, acabariam por comprovar as suas propriedades térmicas ao usarem a cortiça como material isolante nos conventos e nas suas habitações. Na era dos Descobrimentos, a cortiça também foi utilizada em caravelas portuguesas, no fabrico de partes expostas às intempéries. Mais tarde, na II Guerra Mundial, a cortiça foi utilizada em correias de transmissão e pneus.

Apesar do vasto leque de aplicações da cortiça, esta tem sido fortemente relacionada com o vinho. Isto porque no século XVII ocorreu a grande revolução na indústria vinícola, através do monge francês Dom Pierre Pérignon. Este monge ficou célebre pelo seu champanhe, e decidiu substituir as rolhas da época, feitas de madeira envolta em cânhamo embebido em azeite, por rolhas de cortiça. Esta alteração permitiu o crescimento de ambas as indústrias, cortiça e vinho, e estas têm vindo a evoluir juntas até aos dias de hoje [8].

2.2 Origem e distribuição geográfica

A cortiça é obtida através do descortiçamento do sobreiro (*Quercus suber* L.). Esta árvore encontra-se com abundância no Mediterrâneo, mais propriamente em Portugal, Espanha, Marrocos, Tunísia, Argélia e algumas partes de França e Itália, num ecossistema denominado de montado. O que torna o sobreiro uma espécie singular é a sua importância no funcionamento do montado mediterrânico e na produção de cortiça. Em Portugal, o *Quercus suber* L. predomina no seu ecossistema, ocupando cerca de 23% da área total florestal [9]. Devido às variadas características da cortiça, esta demonstra um grande interesse económico para Portugal, uma vez que a cortiça é uma matéria-prima de origem natural, renovável e autossustentável. Na figura 2.1 é possível observar a distribuição do montado, assim como a produção anual de cada país.

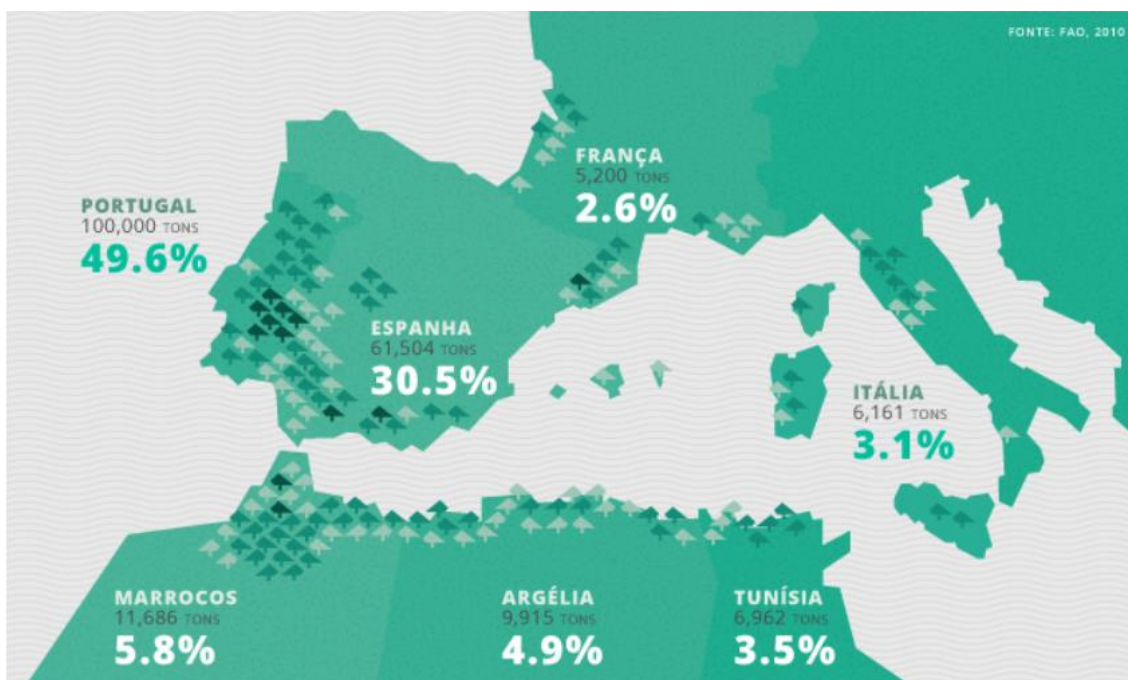


Figura 2.1 Localização do montado e produção anual de cada país [9].

2.3 Descortiçamento

O descortiçamento consiste na extração da cortiça do tronco do sobreiro através do corte e arrancamento. Uma vez que o sobreiro se encontra ativo na produção de cortiça no final da Primavera ou no Verão, são nessas épocas que se deve efetuar o descortiçamento, de forma a ser mais fácil a separação da camada de cortiça do tronco. O corte no sobreiro é manual com o auxílio de um machado, através de golpes sucessivos na horizontal e vertical, a uma altura de 1,30 m da terra húmida, pois pode conter fungos e tricloroanisol (TCA). A altura do corte também pode ser medida através do tamanho da pessoa que faz o corte, sendo esta altura ao nível dos ombros. Desta forma é possível obter grandes pranchas retangulares de cortiça [10]. Na figura 2.2 podemos ver as diferentes etapas do descortiçamento.



Figura 2.2 Etapas do descortiçamento [11].

Através do descortiçamento, podem-se obter três variedades de cortiça, sendo elas cortiça virgem, cortiça secundeira e cortiça amadia. A cortiça virgem é obtida no primeiro descortiçamento (desbóia) de um sobreiro jovem (25 anos de idade). Uma vez que este tipo de cortiça tem extrema dureza e possui rugas/vincos profundos, que tornam a superfície irregular, as mesmas impossibilitam a sua utilização. Segundo o Artigo 11º do Decreto-Lei n.º 169/2001, de 25 de maio, em Portugal, apenas podem ser descortiçados, pela primeira vez, os sobreiros jovens que possuam, no mínimo, 70 cm de perímetro de tronco a uma altura de 1,30 m do solo [12]. A cortiça secundeira, tal como nos indica o nome, é a segunda cortiça a ser extraída nove anos após o primeiro descortiçamento. No entanto, esta cortiça padece dos mesmos problemas que a primeira cortiça, tornando novamente impossível a sua utilização para rolha. Por último, a cortiça amadia é extraída em períodos de 9 anos, sendo esta a única com as propriedades físicas desejáveis para a produção da rolha [13]. A cortiça amadia pode ser dividida em dois tipos, delgada, usada para produção de discos de cortiça, e a cheia, usada para produção de rolhas. Após este processo inicial, o sobreiro de 9 em 9 anos, durante 150 anos, produz cortiça de excelente qualidade. Através da figura 2.3 é possível observar a evolução do casco ao longo dos descortiçamentos.

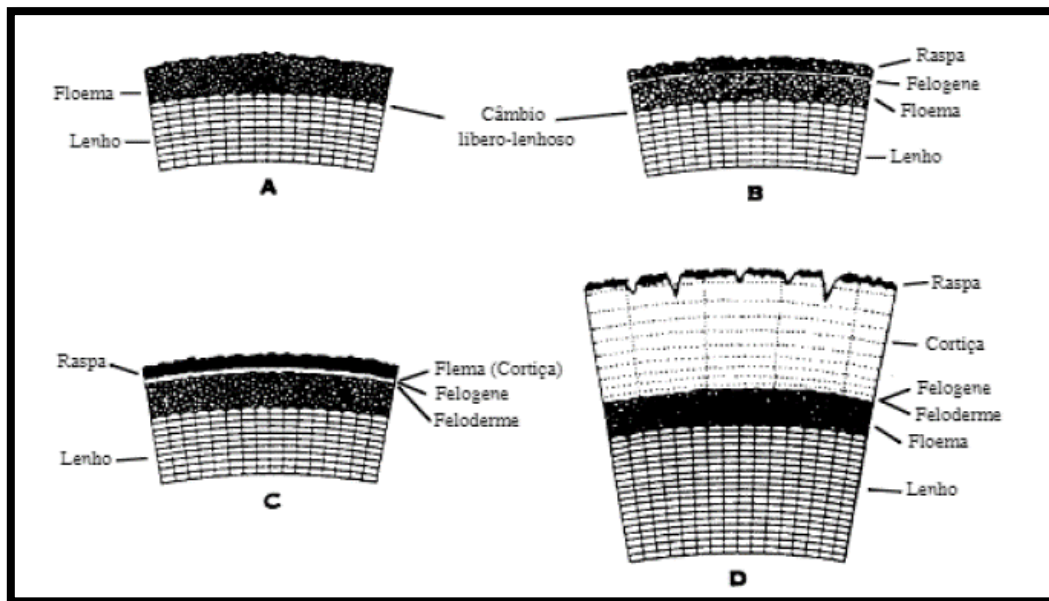


Figura 2.3 Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A – Entrecasco após o descortçamento; B – Após 30 dias; C – No fim do Outono; D – Após 9 anos [14].

2.4 Estrutura celular

Sendo a cortiça um material natural, devido à sua estrutura celular, esta tem uma elevada importância em vários domínios da Engenharia. A cortiça foi dos primeiros materiais a ser observado microscopicamente, pelo cientista Robert Hooke (1635-1703). A observação microscópica da cortiça permitiu a identificação da unidade base da estrutura das plantas (célula), permitindo também a identificação da parede celular vegetal, podendo-se observar uma das primeiras imagens obtidas na figura 2.4.

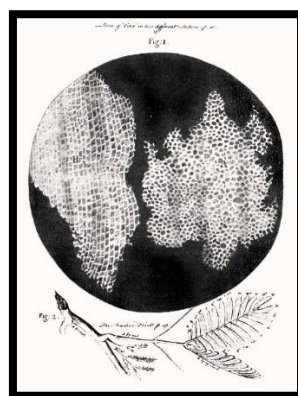


Figura 2.4 Estrutura celular da cortiça obtida por Robert Hooke [15].

A cortiça, tal como dito anteriormente, é constituída por células dispostas de modo compacto e de forma regular, havendo o aparecimento de espaços vazios intercelulares após o seu crescimento. Existem três direções e três secções principais para a análise da cortiça. As direções são radial, ao longo do raio da árvore, axial, segundo o eixo do tronco, e tangencial, referente à tangente à circunferência do tronco. A secção perpendicular à direcção radial é denominada por secção tangencial, a secção perpendicular à direcção tangencial é denominada por secção radial e a secção perpendicular à direcção axial é denominada por transversal. As secções e direções podem ser observadas na figura 2.5 e a nível microscópico na figura 2.6.

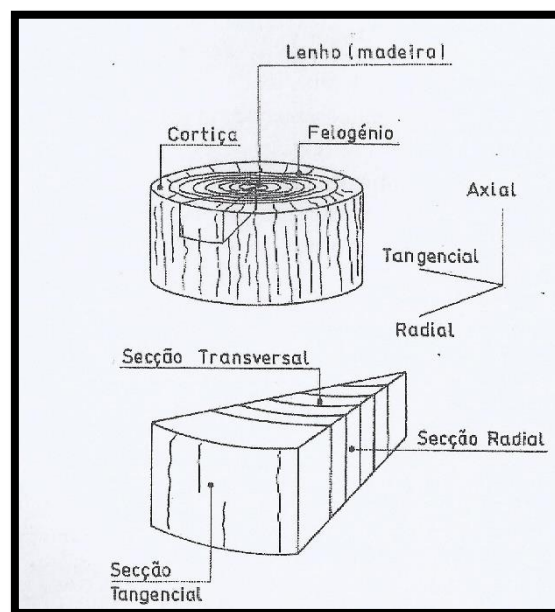


Figura 2.5 Orientação das direções e secções principais da cortiça em relação ao tronco da árvore [10].

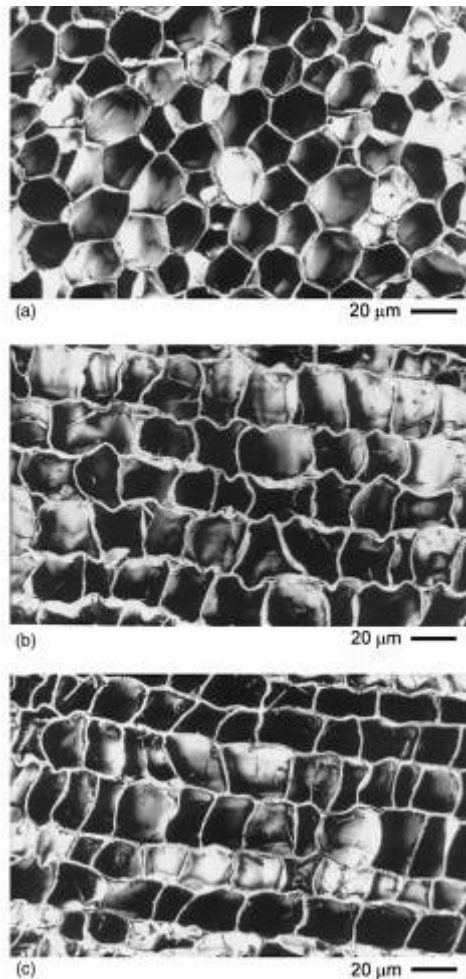


Figura 2.6 Micrografias eletrônicas de varrimento das secções da cortiça. (a) Tangencial (b) Radial (c) Transversal [16].

2.5 Propriedades físicas e mecânicas

Devido à composição química da cortiça, é possível salientar algumas propriedades físicas e mecânicas adquiridas pelo material. A baixa densidade da cortiça, conferida pela elevada quantidade de ar presente nas células de menor dimensão, torna-a num material com um bom isolamento térmico, como também uma baixa condutibilidade sonora, sendo por isso um bom isolante acústico.

A existência de suberina confere impermeabilidade à cortiça, tanto a gases como a líquidos. Desta forma a cortiça demonstra-se um bom vedante resistente ao apodrecimento. Para esta propriedade também contribui a existência dos taninos e a inexistência de substâncias que se dissolvem na presença de água, por exemplo albuminoides. Esta combinação faz com que a cortiça se mantenha estável na presença de humidade [10].

A estrutura celular da cortiça também contribui para uma alta resistência ao desgaste e um elevado coeficiente de atrito. Observando o valor do módulo de Young (tabela 2.1) e o diagrama de Ashby (figura 2.7), é possível concluir que a cortiça tem pouca rigidez o que leva a uma maior flexibilidade da mesma, isto porque o módulo de Young relaciona a tensão com a deformação e um valor baixo do módulo de Young contribui para uma baixa rigidez. Uma vez que a densidade da cortiça também é baixa, coloca a cortiça no grupo das espumas e dos materiais naturais (diagrama de Ashby).

Para além destas propriedades também se destacam a boa resistência ao fogo, grande capacidade de absorção e dissipação de energia e boa compressibilidade. Na tabela 2.1 encontram-se alguns valores associados às propriedades físicas e mecânicas da cortiça.

Tabela 2.1 Propriedades físicas e mecânicas da cortiça [10][13].

Propriedades	Valor
Densidade (g/cm ³)	0,12-0,30
Módulo de Young (MPa)	29
Coeficiente de Poisson	0,064-0,26
Condutividade Térmica (W.(mK) ⁻¹)	0,040-0,045
Coeficiente de Difusão de água (20°C) (m ² .s ⁻¹)	5x10 ⁻¹²
Coeficiente de Fricção	0,5
Tensão de rotura à flexão (MPa)	0,14-0,2
Calor específico (20°C) (kJ/kg.°C)	1,7-1,8

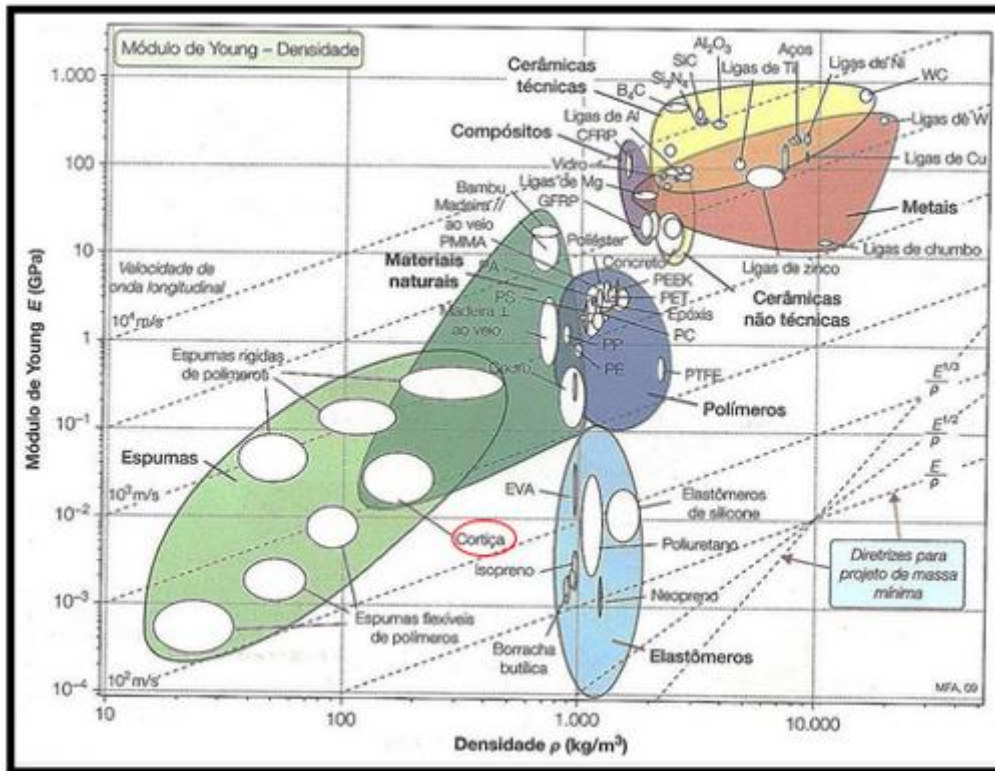


Figura 2.7 Diagrama de Ashby [17].

2.6 Composição Química

A composição química da cortiça não é sempre constante, podendo variar devido às condições climáticas, geografia do montado, condições do solo, entre outras, que influenciam a idade e a dimensão da árvore. A composição química engloba vários tipos de compostos, entre eles a suberina, lenhina, polissacarídeos, ceroides, taninos e cinzas, podendo estes ser divididos em dois grupos, os estruturais (suberina, lenhina e polissacarídeos) e os não estruturais, que se podem classificar em extratáveis e componentes inorgânicos. O composto predominante é a suberina, representando cerca de 45% da composição química da cortiça, seguido da lenhina com 27% e dos polissacarídeos com 12%. Os estruturais encontram-se em maior percentagem que os não estruturais, uma vez que os estruturais são responsáveis pela maior parte das propriedades físicas e químicas da cortiça, já os extratáveis são compostos orgânicos com baixa massa molecular que podem ser removidos através de solubilização, não alterando as propriedades mecânicas da cortiça [18].

2.6.1 Suberina

A suberina é um poliéster vegetal composto por cadeias longas de ácidos gordos, hidroxiácidos e ácidos fenólicos, ligados por ligações éster. Nas plantas, a suberina tem a função de atuar como uma barreira ao transporte de água e solutos, impedindo assim a planta de secar. É o composto mais predominante na cortiça conferindo-lhe elasticidade e impermeabilidade a líquidos e gases. A presença de ácidos gordos e de acilglicerídeos garantem à suberina uma natureza não citotóxica. Outra propriedade é a capacidade da suberina em inibir o crescimento de bactérias [19].

A suberina está dividida em dois domínios, alifático e aromático. O domínio alifático é constituído por segmentos de poliésteres ramificados, compostos por cadeias de ω -hidroxiácidos gordos ou de cadeia longa e ácidos α,ω -dicarboxílicos. O domínio aromático é dividido em duas partes, sendo a primeira composta por unidades de ácido ferúlico esterificadas com glicerol ou ω -hidroxiácidos gordos, estando esta parte agregada ao domínio alifático. A segunda parte encontra-se separada do domínio alifático, e é constituída por unidades de ácido ferúlico [20].

2.6.2 Lenhina

A lenhina (figura 2.8) é constituída por unidades de fenilpropano, que mantêm orientadas as microfibrilas dos polissacarídeos, oferecendo resistência mecânica aos tecidos da cortiça. Os monómeros fenilpropanólicos encontram-se ligados entre si por dois tipos de ligações: ligações éter C-O-C e ligações carbono-carbono, sendo estas últimas menos abundantes.

A lenhina é um material polifenólico resultante da polimerização dos seus precursores primários: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, representados na figura 2.9. A lenhina tem como função conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques físicos e químicos à cortiça [21].

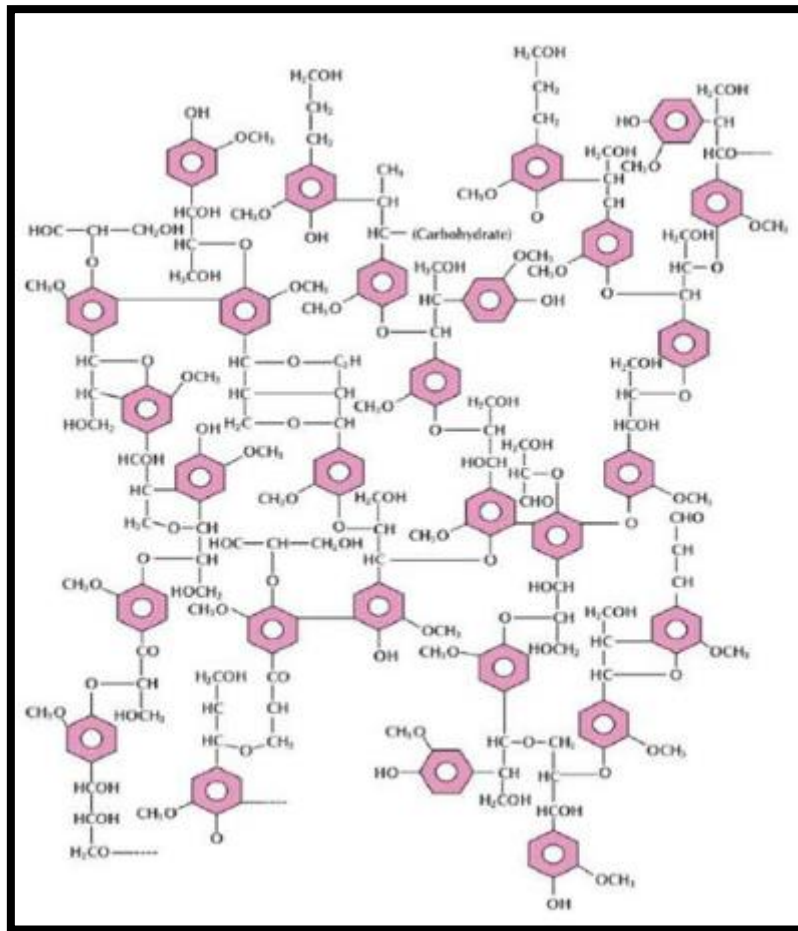


Figura 2.8 Estrutura da lenhina.

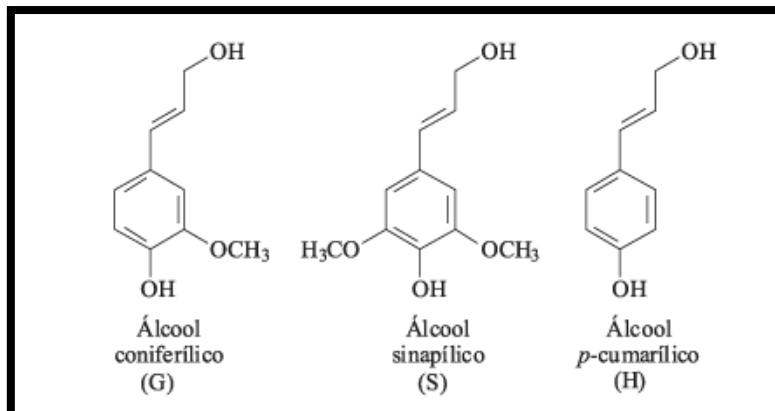


Figura 2.9 Precursores da Lenhina [22].

2.6.3 Polissacarídeos

Celulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante na biomassa vegetal, encontrando-se nas paredes celulares das plantas. Representa cerca de 9% da constituição da cortiça. É um homopolímero de cadeia longa, linear e é composto por unidades de β -D-glucopiranosose ligadas entre si por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4) representado na figura 2.10.

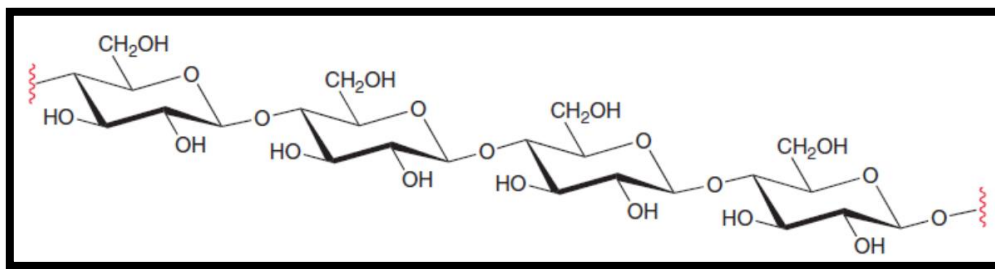


Figura 2.10 Estrutura da celulose.

Hemicelulose

As hemiceluloses são heteropolímeros polissacarídeos com cadeias mais pequenas do que as da celulose e com uma estrutura linear ramificada, possuindo uma estrutura amorfa e menor peso molecular que a celulose. Os principais constituintes das hemiceluloses são cinco açúcares neutros, três hexoses (glucose, manose e galactose) e duas pentoses (xilose e arabinose), podendo, ocasionalmente, algumas delas incluir ácidos urónicos, α -L-ramnose e α -L-fucose em muita pequena quantidade. Estas estruturas estão representadas na figura 2.11.

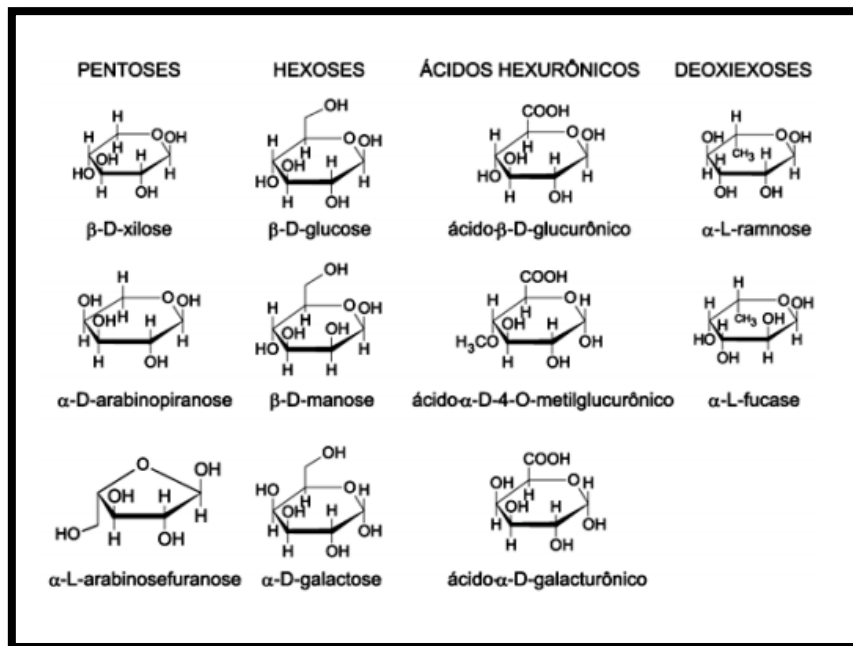


Figura 2.11 Principais constituintes da hemicelulose [23].

2.7 Aplicações da cortiça

Devido às suas propriedades físicas e mecânicas, a cortiça apresenta um vasto leque de aplicações, tais como na moda, construção, aeroespacial, entre outras. São produzidos cerca de 85% de desperdícios na produção da rolha. O objetivo inicial do Grupo Amorim foi reaproveitar esses desperdícios, transformando-os em grânulos e em aglomerados, a partir dos quais foi possível produzir um conjunto de novas aplicações em/com cortiça.

Como alguns exemplos, no setor da construção, são produzidos subpavimentos de cortiça para aplicação direta sob o pavimento final, isto devido à sua contribuição para a redução do ruído e alta durabilidade. Na área aeroespacial, dadas as características únicas dos compósitos de cortiça e a excelente relação de peso/performance, os materiais de isolamento desempenham um importante papel no êxito do lançamento e funcionamento de veículos espaciais [24].

Atualmente o principal setor de destino dos produtos de cortiça é a indústria vinícola com a produção de rolhas. Na figura 2.12 podemos observar as principais vendas por unidade de negócio no ano de 2019 [3].

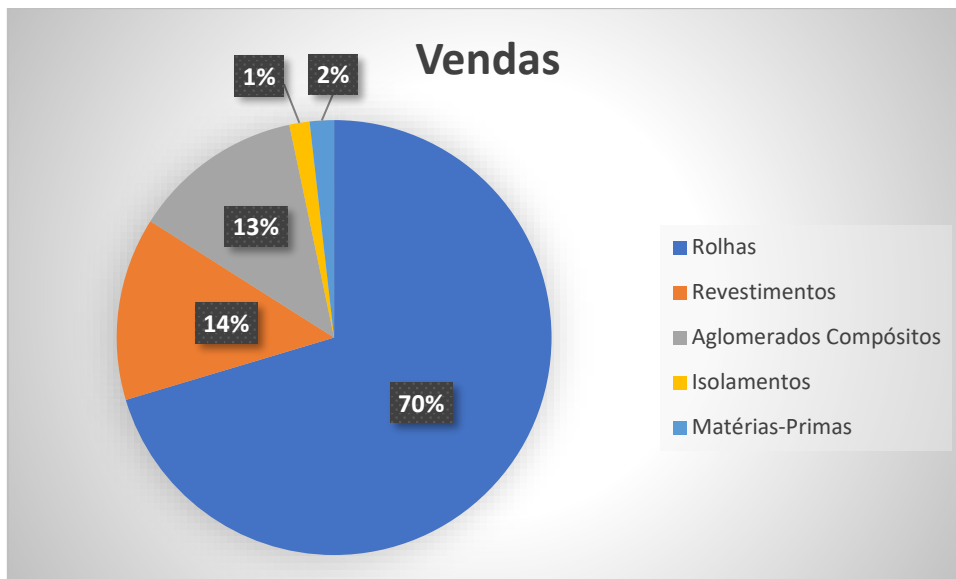


Figura 2.12 Principais vendas por unidade de negócio no ano de 2019 [3].

3 A rolha

3.1 Tipos de rolhas produzidas na Corticeira Amorim

Na Corticeira Amorim são produzidos vários tipos de rolhas consoante a bebida a que se destina, vinhos tranquilos, vinhos espumosos ou bebidas espirituosas. Deste modo acrescenta-se valor à cortiça, satisfazendo também as necessidades dos clientes, mantendo sempre um nível alto de qualidade do produto e do serviço prestado. Na tabela 3.1 estão representados vários tipos de rolhas produzidas, assim como as suas propriedades.

Tabela 3.1 Tipos de rolhas produzidas na Corticeira Amorim e respetivas propriedades [25].

Tipos de rolha	Características
 Rolha Natural	Feitas a partir de uma única peça de cortiça. Garantem a vedação ideal e têm um papel decisivo na evolução completa dos vinhos. É o vedante ideal para vinhos premium, que necessitem de estágio prolongado na garrafa. Em termos de sustentabilidade, esta rolha é capaz de reter 309 g de CO ₂ .
 ACQUAMARK	Uma rolha natural revestida com uma solução de base aquosa, melhorando a capacidade de vedação e preservação do vinho. O seu revestimento é produzido através de um processo estrutural de alta-tecnologia, baseado numa solução aquosa que fixa os extratos de cortiça à superfície da rolha, acentuando o potencial de vedação do produto.
 Helix	Resulta da combinação entre uma rolha de cortiça com um design ergonómico e uma garrafa de vidro com uma rosca no interior do gargalo, não necessitando de saca-rolhas. Esta nova solução preserva o sabor e oferece os benefícios ambientais do vidro e da cortiça.
 Top Series	Uma coleção de exclusivas rolhas de cortiça capsuladas para bebidas espirituosas, combinando um design pormenorizado com o desempenho técnico e ambiental da cortiça. Desta forma é possível trazer luxo e singularidade ao mundo das bebidas espirituosas
 Rolha Aglomerada	As rolhas aglomeradas são compostas de aglomerado de cortiça. Esta rolha oferece um alto desempenho a preços competitivos, e é recomendada para vinhos de consumo rápido, ou seja, a consumir nos seis meses seguintes ao seu engarrafamento.



SPARK

Composta por um corpo de granulado de cortiça e dois discos de cortiça natural no topo que está em contacto com o vinho, esta rolha apresenta um comportamento mecânico excelente e facilidade no engarrafamento dos melhores vinhos espumosos. Em termos de sustentabilidade, esta rolha é capaz de reter 562 g de CO₂.



Twin Top

Baseia-se na tecnologia usada nas rolhas de champanhe. É composta por um corpo de aglomerado e um disco de cortiça natural em cada um dos topos. Destina-se a vinhos frutados e a vinhos que não necessitem de longos estágios em garrafa.



Neutrocork

Apresenta uma grande estabilidade estrutural, que resulta da composição de microgrânulos de cortiça de tamanho uniforme, compactados em moldes individuais. Destaca-se como um vedante natural extremamente competitivo, em termos de desempenho e preço e também pelo seu aspeto atrativo e fácil extração. Em termos de sustentabilidade, esta rolha é capaz de reter 392 g de CO₂. Destina-se a vinhos de consumo rápido.



Advantec e Advantec Colours

Esta inovadora rolha técnica revestida integra todas as medidas preventivas e corretivas de combate ao TCA, incluindo o reconhecido sistema ROSA®. Com a incorporação de cor, é capaz de captar a atenção de consumidores mais jovens. Desta forma é possível combinar a cor com o desempenho técnico e sensorial da rolha.



Custom Made

Feito de cortiça 100% natural, as rolhas cónicas são as mais comuns, apesar de existirem outros modelos. Produto desenvolvido à medida. Tem aplicações desde a indústria química, design, artigos de desporto e para casa.



NDTech

NDtech é uma tecnologia de análise individualizada de controlo de qualidade para rolhas de cortiça natural. Com esta tecnologia é possível oferecer a primeira rolha natural do mundo com performance de TCA não detetável (teor de TCA libertável igual ou inferior ao limite de quantificação de 0,5 ng/L, de acordo com a norma ISO 20752).



NDTech Sparkling

NDTech Sparkling consiste na utilização da tecnologia NDtech, com alguns ajustes, em rolhas para vinhos espumosos, tornando-se assim a primeira rolha para vinhos espumosos com performance de TCA não detetável.

3.2 Processo produtivo das rolhas naturais

Na figura 3.1 encontra-se representado o processo de aproveitamento da cortiça utilizado na Amorim & Irmãos.

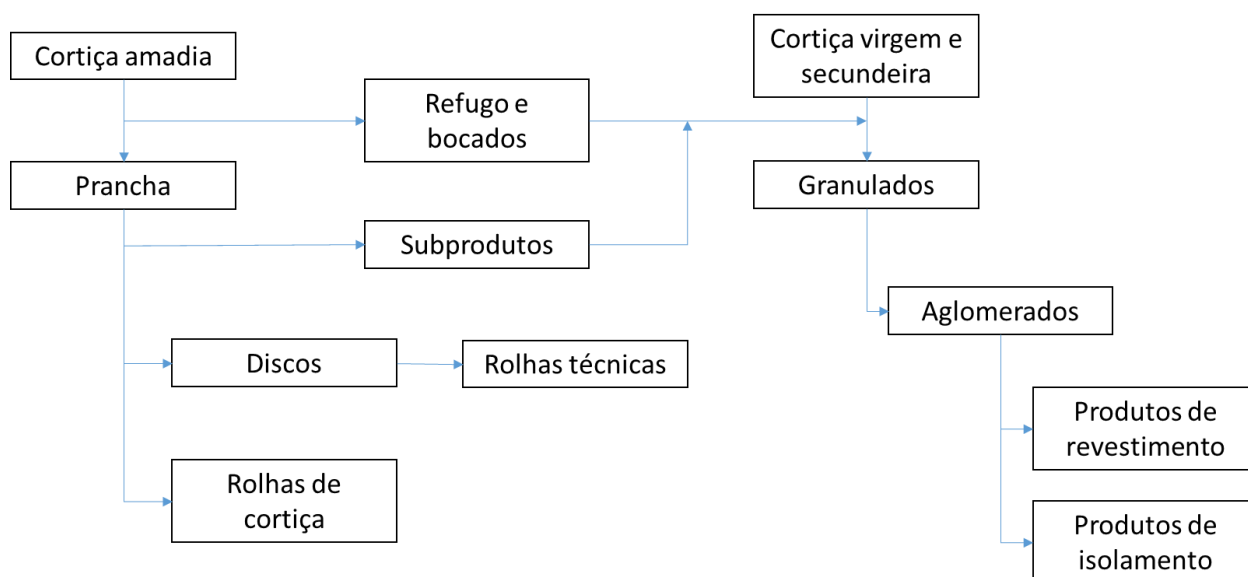


Figura 3.1 Esquema geral do fluxo de materiais nas principais linhas de processamento industrial da cortiça [26].

A rolha de cortiça passa por vários processos de transformação, desde o sobreiro até à sua forma final. Na figura 3.2 encontram-se representadas as diferentes etapas de produção e respetivo fluxo de produção de rolhas naturais. A verde são etapas da responsabilidade da Amorim Florestal, S.A., a vermelho relativas à Amorim & Irmãos, S.A. e a amarelo à Amorim Distribuição, S.A.

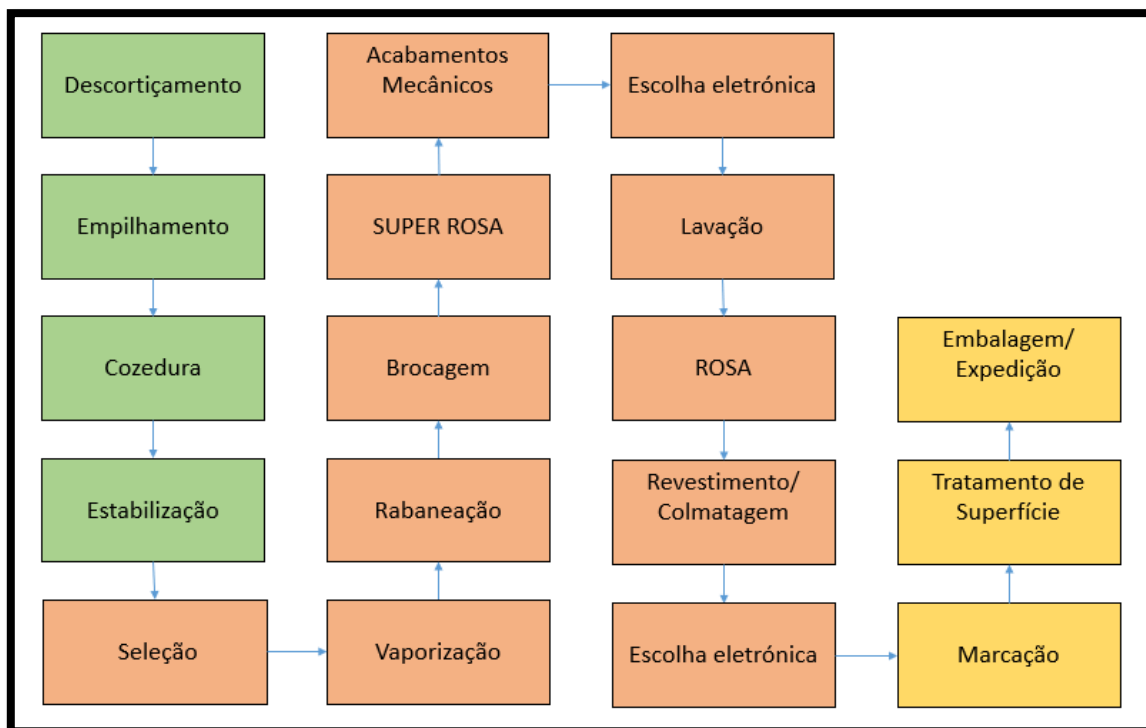


Figura 3.2 Fluxo de Produção de rolhas naturais.

De seguida descrevem-se as diversas etapas do processo produtivo das rolhas naturais.

Descortiçamento – A cortiça é removida do sobreiro na forma de placas retangulares denominadas de pranchas. Estas sofrem um período de estabilização e são separadas conforme a sua aplicação e qualidade (rolhas, aglomerados e discos). Após esta separação, as pranchas são empilhadas e expostas ao ar livre num período mínimo de seis meses [27].

Empilhamento – Tal como referido na etapa de descortiçamento, as placas de cortiça são expostas num estaleiro num período mínimo de 6 meses ao ar livre. Esta exposição permite a estabilização das propriedades físicas e mecânicas da cortiça [27].

Cozedura – Nesta etapa ocorre a imersão total das pranchas em água limpa, a uma temperatura de cerca de 96 °C, durante uma hora. Esta cozedura permite diminuir a atividade biológica da cortiça, promovendo também a desinfeção e a extração de substâncias hidrossolúveis da cortiça. Deste modo obtém-se também uma prancha de cortiça mais espessa, mais macia e mais elástica [27].

Estabilização – No final da cozedura as placas são secas às condições atmosféricas e ficam a estabilizar num período mínimo de uma a quatro semanas no máximo. Isto permite aplanar as placas e confere uma dureza e humidade (entre 6 e 8%) ideais para o seu corte [27].

Seleção – Classificação do calibre e classe das pranchas [27].

Vaporização – Consiste na vaporização da prancha através da injeção de vapor seco e húmido, durante 30 minutos, uma vez que as pranchas podem secar após a sua exposição prolongada ao ar. Tem o objetivo de diminuir o TCA presente e limitar a humidade da cortiça (entre 9 e 13%), tornando a prancha mais maleável [27].

Rabaneação – As pranchas de cortiça são cortadas manualmente ou semi-automaticamente nas rabaneadeiras. O corte é feito longitudinalmente, obtendo-se traços com comprimento ligeiramente superior ao da rolha, uma vez que haverá ajuste de dimensões nas etapas seguintes [27].

Brocagem – Efetuam-se perfurações perpendicularmente ao crescimento da cortiça, de maneira a que os poros fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha. As rolhas obtidas possuem diâmetro ligeiramente superior ao pretendido. Esta etapa é realizada através de brocas manuais, automáticas ou inteligentes [27].

Super ROSA – Consiste na remoção de TCA e na diminuição de humidade através de um tratamento sensorial. As rolhas naturais são introduzidas numa câmara a 90 °C e 0% de humidade, durante duas horas [27].

Acabamentos Mecânicos – Polimento das rolhas, no corpo e no topo, de maneira a obter-se as dimensões desejadas pelo cliente. São produzidas rolhas com diâmetros de 24, 25 e 26 mm e de comprimento 45, 49 e 54 mm [27].

Escolha Eletrónica e/ou Manual – Nesta etapa há a separação das rolhas por classes, através de aparelhos de leitura ótica automatizados, ou manualmente, através de pessoal qualificado na escolha visual de rolhas. Existem três escolhas eletrónicas. Na 1ª escolha eletrónica, como referido anteriormente, as rolhas são separadas e classificadas por classes. Na 2ª escolha eletrónica verifica-se e selecionam-se as rolhas que vedam, através do SVE (Sistema de Vedação e Estanquicidade). Na linha de produção existe um equipamento com um leitor 3D, com seis câmaras, que separa e classifica as rolhas por classes. Na 3ª escolha, ou escolha final, são analisadas amostras de 100 rolhas. Analisa-se as especificações das classes e as exigências específicas do cliente. Nesta etapa, também são separadas rolhas com defeitos que não foram detetadas anteriormente [27].

Lavação – A lavagem consiste na lavagem e branqueamento das rolhas de cortiça, através da utilização de reagentes químicos e água. Com a utilização de peróxido de hidrogénio (H₂O₂), certifica-se a limpeza, remoção de poeira e desinfeção das rolhas [27].

ROSA – Consiste na secagem das rolhas naturais. Tem o objetivo de garantir uma humidade estável, de modo a assegurar o bom comportamento mecânico e estabilidade microbiológica [27].

Revestimento – Consiste no revestimento da superfície da rolha com uma camada pigmentada. Apenas é aplicado o revestimento em rolhas previamente lavadas. Tem como objetivo uniformizar a cor da rolha e melhorar a sua vedação [27].

Marcação – A marcação consiste na impressão na superfície da rolha de um texto e/ou logótipo pretendido pelo cliente. A marcação pode ser feita a tinta, gás, indução elétrica ou a laser [27].

Tratamento de Superfície – Consiste num tratamento de superfície das rolhas à base de silicone e parafina. O silicone permite lubrificar a superfície da rolha, deslizando mais facilmente no gargalo da garrafa, tanto no engarrafamento tal como na extração. A parafina confere uma boa estanquicidade da rolha na garrafa [27].

Embalagem/Expedição – Após a sua produção e tratamento, as rolhas são contadas e embaladas em sacos de polietileno selados sob vácuo com SO₂ e agrupadas em paletes, podendo estas ser expedidas para o cliente ou armazenadas em stock [27].

3.3 Controlo do Processo

Em cada etapa é feito um controlo antes e após a entrada de matéria-prima. Este controlo é feito conforme o plano de monitorização do processo da UI Lamas, contendo as várias etapas e as respetivas ações e Planos de Inspeção e Ensaio (PIE).

Na vaporização, verifica-se se o programa de vaporização está de acordo com os parâmetros de humidade de entrada e de TCA. Após a verificação, confirma-se se o ciclo de vaporização é o mais indicado tendo em conta a humidade de entrada dos vários tipos de cortiça. Este controlo é feito de dois em dois dias a cada palete de cortiça recebida.

Na rabaneação, verifica-se se a humidade e a largura das pranchas de cortiça se encontram dentro dos limites de controlo. Para tal são registadas diariamente as medições da largura dos traços e humidade.

Na brocagem, verifica-se a existência de defeitos de fabrico nas rolhas e controla-se o comprimento das mesmas. São analisadas cerca de 10 rolhas por cada broca para defeitos visuais e 5 rolhas por cada broca para dimensões.

Nos acabamentos mecânicos, verifica-se se a humidade e as dimensões das rolhas se encontram dentro dos limites de controlo estabelecidos, a qualidade da rolha e se a superfície se encontra arranhada.

Nos Super ROSA verificam-se a temperatura, humidade relativa e alarmes de cada equipamento. Este controlo é efetuado em todos os lotes.

Na escolha eletrónica, verifica-se a qualidade visual da rolha e defeitos à saída das máquinas.

Na lavação, verifica-se a humidade e diferenças de cor nas rolhas, assim como deformações. Também se verifica a existência de alguma anomalia/irregularidade no processo ou máquinas. A análise de humidade final dos lotes deverá ser realizada à saída dos ROSA no caso de Lavações, ou à saída das máquinas após os Revestimentos.

No final de cada controlo, cada ação é classificada com C ou NC, respetivamente, Conforme ou Não Conforme.

3.4 Controlo de Qualidade

De maneira a garantir a qualidade de todos os seus produtos, a Corticeira Amorim incorpora em cada uma das suas Unidades Industriais um laboratório responsável pelo controlo de qualidade. São efetuados vários testes de acordo com o procedimento interno da empresa, procedimento esse que se baseia no CIPR e nas normas ISO referidas anteriormente, assegurando assim uma garantia de qualidade. Os testes realizados podem ser classificados como visuais, físicos ou químicos.

3.4.1 Testes visuais

Análise Visual

Na Corticeira Amorim é feita uma análise visual a cada classe de rolha, de forma a verificar se a classe segue os padrões, garantindo assim a classe da rolha. São utilizados padrões visuais de forma a comparar os vários lotes em termos da cor das lavações, sendo avaliados pelos analistas, através de um critério de OK ou NOK, respetivamente, *Ok* e *Not OK*.

Para realizar esta verificação são retiradas amostras de 50 rolhas para comparação com o padrão referente a cada tipo de lavação. Esta análise visual apresenta-se como subjetiva, uma vez que depende de alguns fatores externos, tais como a capacidade da pessoa que a executa assim como a luminosidade do espaço onde é executada.

Colorimetria

A colorimetria é a ciência e a tecnologia usada para quantificação de cores percebidas pelo ser humano. É baseada em modelos visuais definidos pela *Commission Internationale d'Eclairage* (CIE) em 1931. Até ao dia de hoje, apesar das suas limitações, o sistema CIE permanece como o único sistema métrico internacional para a medição de cor [28].

Para o presente trabalho, foi feita a medição usando um espectrofotómetro da marca Konica Minolta modelo CM-700d (figura 3.3), com uma fonte de luz de Xénon (com filtro de UV). Com este equipamento foi possível medir a cor das rolhas através do modelo CIELAB, assim como o seu brilho, recorrendo à norma interna de Brancura ISO e a normas internacionais, tais como as ISO 2469, 2470 e 3688.



Figura 3.3 Espectrofotómetro Konica Minolta usado na medição da cor.

A Brancura ISO mede o fator de refletância a um comprimento de onda específico, na zona do visível (457 nm). O princípio baseia-se na razão entre a radiação refletida pela amostra e a radiação refletida por uma superfície padrão de um modo perfeito (corpo opaco).

Para a medição são usadas amostras de 30 rolhas de cada lote, nas quais são feitas seis medições em cada rolha, três nos topos e três no corpo da rolha. Através de uma média aritmética é possível obter os resultados das medições de cada rolha, usando a equação 3.1.

$$\text{Brancura média (\%)} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n B_i, n = 30 \quad (3.1)$$

As medições são efetuadas em pontos onde existe o menor número possível de poros, manchas e irregularidades. Este modo de medição introduz um erro nos resultados, resultante de se medir apenas em zonas em bom estado e não na totalidade da rolha, sendo os resultados desviados da realidade, além do desvio relacionado com a incerteza do equipamento.

CIELab

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

O sistema é composto por três parâmetros de medição, um referente à luminosidade (L) e dois referentes a tonalidades (a e b). Transpondo estes três parâmetros para três eixos de coordenadas, é possível obter um espaço de cor do sistema CIELab, representado na figura 3.4.

Usando este sistema é possível determinar a brancura e o grau de cor das rolhas, através da medição dos três parâmetros, com base na tabela 3.2, podendo ser obtidas infinitas combinações de cores.

Tabela 3.2 Parâmetros do sistema CIELab e respectivos valores e cores correspondentes.

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

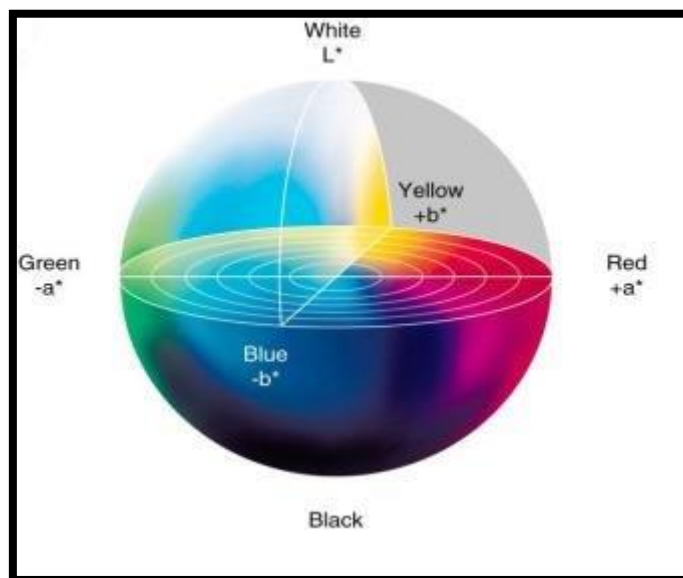


Figura 3.4 Espaço de cor do sistema CIELab [29].

O modelo CIELab também pode ser representado num eixo de coordenadas cartesianas bidimensional, como se mostra na figura 3.5. Neste caso a luminosidade é representada à parte por um eixo vertical.

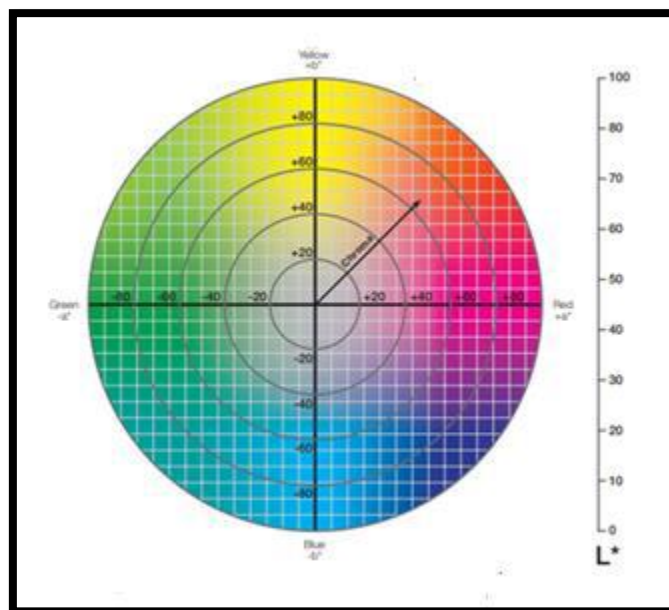


Figura 3.5 Modelo CIELab bidimensional.

3.4.2 Teste físicos

Capilaridade

A capilaridade ou progressão capilar consiste num ensaio físico, a 6 rolhas de cada lote, que mede a capacidade de progressão do vinho na rolha, permitindo também analisar a interação das rolhas com os produtos químicos usados na lavação.

Retiram-se 6 rolhas do lote em estudo e colocam-se em contacto com vinho tinto ou solução hidroalcoólica a 12%, corada. O contacto deve ser feito através do topo das rolhas até uma altura de 3 mm, durante um período de 24 h. Após as 24 h, mede-se a capilaridade, medindo-se o pico mais alto alcançado pelo vinho, com o auxílio de um paquímetro. Os valores obtidos são expressos em milímetros, sendo que, segundo as especificações, não deverá ocorrer migração do vinho sobre a superfície da rolha [30].

Vedação

A vedação consiste na avaliação da existência de fugas e na progressão ou não do vinho na rolha. Para tal, são colocadas 8 rolhas aleatórias de um lote em tubos cónicos ou cilíndricos,

fixam-se os tubos e deixa-se a estabilizar durante 1 h. Após 1 h, colocam-se 2 mL de vinho ou solução hidroalcoólica a 12%, observa-se a existência de fugas e a progressão de vinho na rolha a uma pressão de 0 bar. Após o registo dos resultados, sobe-se a pressão em 0,5 bar a cada 10 minutos e registam-se os resultados, até a pressão atingir 1,5/2 bar. Calcula-se a progressão do vinho através da equação 3.2.

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

Em que:

p – progressão do vinho na superfície da rolha (mm)

c – comprimento da rolha (mm)

Humidade

O teor de humidade é um fator de grande importância relativamente à qualidade final das rolhas, afetando negativamente as suas propriedades físicas e mecânicas em casos de baixa humidade e provocando o aumento da população microbiana em caso de excesso de humidade, sendo o intervalo de humidade desejado entre 4% e 9%.

O método de medição é baseado na condutimetria, tendo por referência a ISO 9727-3, sendo utilizado um higrómetro (marca Aqua-Boy ®) presente na figura 3.6, equipamento analógico composto por um registador e um elétrodo com duas agulhas. São recolhidas 10 rolhas do lote em análise e introduz-se o elétrodo no corpo da rolha. O resultado obtido é uma média aritmética das leituras [31].

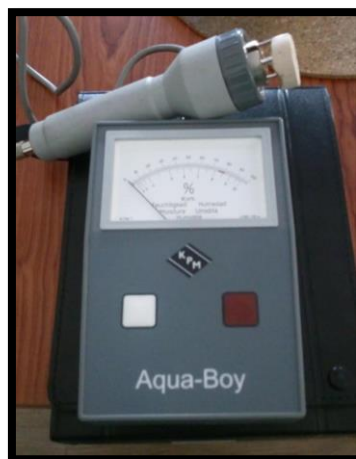


Figura 3.6 Higrómetro Aquaboy.

Forças de Extração

Os ensaios de força de extração são feitos de modo a simular o engarrafamento da rolha assim como a extração da rolha por parte do cliente. Os ensaios de extração permitem avaliar a facilidade com que a rolha é removida da garrafa e os ensaios de inserção permitem avaliar a uniformidade do engarrafamento da rolha. Os ensaios de extração seguem a norma ISO 9727-5: Rolhas de Cortiça Cilíndricas – Ensaios Físicos – Parte 5: Determinação da força de extração. Os ensaios de extração são efetuados após 24 h do engarrafamento com vinho à temperatura ambiente, podendo ser medidas as forças de extração a frio (4 °C) e a quente (60 °C). Os valores das forças de extração devem estar compreendidos entre 15-40 daN.

Absorção

Este método permite avaliar o comportamento da rolha em relação à sua absorção de vinho. São pesadas 12 rolhas e após o registo da sua massa são engarrafadas e ficam a estabilizar durante 1 h. De seguida, as garrafas são colocadas numa estufa a 37 °C, deitadas, durante uma semana. No final da semana são retiradas as garrafas da estufa até atingirem a temperatura ambiente. Recorrendo ao equipamento utilizado para as forças de extração, retiram-se as rolhas e pesam-se novamente. A diferença da massa da rolha corresponde à absorção de vinho, em percentagem, consoante a equação 3.3. De acordo com as especificações, a absorção de vinho deverá ser inferior a 15% [32].

$$Absorção(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (3.3)$$

Em que:

m_f – massa final (g)

m_i – massa inicial (g)

3.4.3 Testes químicos

Teor de Peróxidos

Uma vez que é usado peróxido de hidrogénio nas lavagens, como agente de branqueamento, a presença residual deste composto na rolha afeta a quantidade de dióxido de enxofre no vinho, alterando a sua estabilização. Deste modo, é essencial controlar a quantidade residual deste produto nas rolhas. O método utilizado para a quantificação de peróxidos é o método de colorimetria, baseado na norma portuguesa NP 4502:2010. Colocam-se três rolhas de uma amostra dentro de um matraz, adicionando de seguida 100 mL de água destilada. Agitam-se os matrizes durante 1 h. Terminado esse período, coloca-se uma tira reativa Reflectoquant na solução e determina-se o teor residual de peróxido com o auxílio do equipamento RQflex, representado na figura 3.7 [33].



Figura 3.7 Equipamento RQflex usado na quantificação de peróxidos.

Os valores obtidos de teor de peróxido (L), através da aplicação do equipamento, são convertidos em miligramas de peróxido por rolha, através da equação 3.4.

$$\text{Teor de peróxidos} \left(\frac{mg}{rolha} \right) = \frac{L}{30} \quad (3.4)$$

O CIPR impõe que o teor residual de peróxidos, após lavagem, deverá ser inferior a 0,1 mg/rolha.

Análise Sensorial

Este método permite a deteção de compostos através de aromas presentes na rolha. Para tal, colocam-se as rolhas em água, solução hidroalcoólica a 12% ou vinho. Seguindo a norma ISO 22308, é possível detetar vários compostos por esta via, consoante o seu odor, tais como 2,4,6 – Tricloroanisol (TCA), 2,3,5,6 – Tetracloroanisol, 1-Octen-3-ol, Cumarina, entre outros. Uma grande variedade de grupos também pode ser detetada, como podemos observar na roda de aromas, figura 3.8.

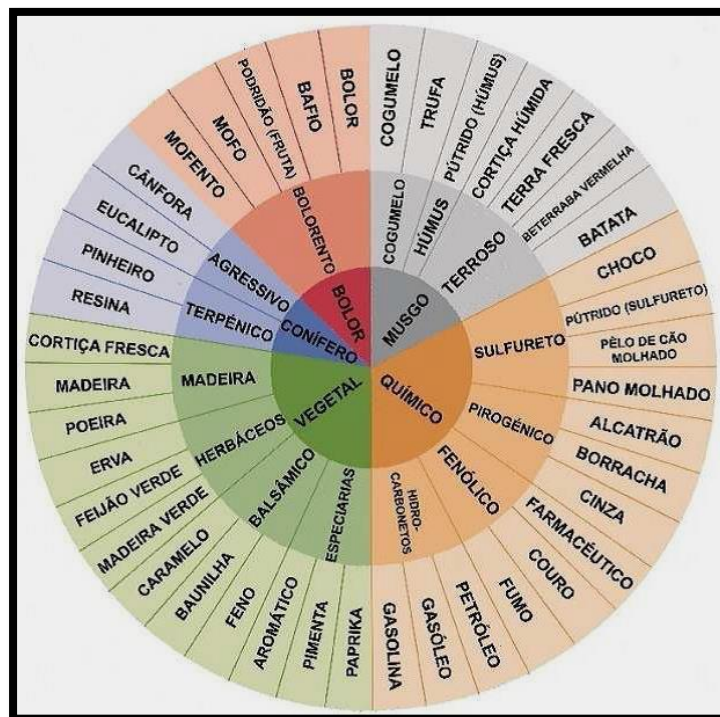


Figura 3.8 Roda de aromas.

Tal como na análise visual, a análise sensorial varia de operador para operador, devido aos diferentes limites de perceção do aroma de cada operador.

3.5 Sustentabilidade

Atualmente, grandes são as preocupações globais com as alterações climáticas, escassez de recursos, poluição atmosférica, entre outros problemas. A Corticeira Amorim destaca-se pelo seu papel ativo ao nível da sustentabilidade, através de vários projetos de investigação, desenvolvimento e inovação que levam a soluções sustentáveis. Em 2018, destaca-se a rolha

Neutrocork, rolha com excelente qualidade e com impacto positivo para o ambiente, apresentando pegada de carbono negativa, aproximadamente -392 g CO_2 por cada rolha produzida. Comparativamente com outros vedantes, a cortiça é o que apresenta menor pegada de carbono (figura 3.9). Também o *Wise* (tipo de pavimento), destaca-se por ser um produto livre de PVC e também com pegada de carbono negativa, incorporando na sua constituição cortiça e materiais reciclados.

A nível de reciclagem, reutilizam-se os desperdícios da produção para a produção de novos produtos, dando uma segunda vida à cortiça reciclada e estendendo o ciclo de vida da cortiça [31]. Também o pó de cortiça é utilizado para a produção de energia. Cerca de 60% das necessidades energéticas são asseguradas pelo pó de cortiça (biomassa), tendo emissão de CO_2 nula e um elevado Poder Calorífico Inferior (PCI) [34][35].

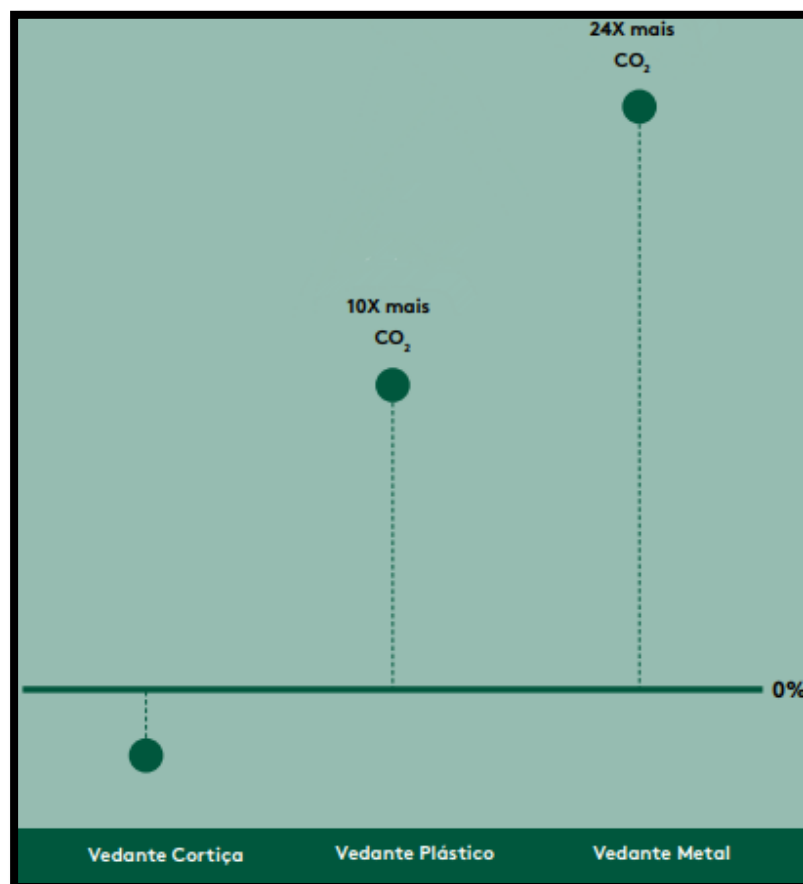


Figura 3.9 Pegada de Carbono dos diferentes tipos de vedantes [36].

4. Processo de Lavação de Rolhas Naturais

Segundo o Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR), a lavação define-se como um “*Conjunto de operações destinadas a assegurar a limpeza, o despoejamento e a desinfecção de rolhas*”, sendo uma prática obrigatória [27]. Atualmente tem-se vindo a utilizar etapas complementares à limpeza e desinfecção das rolhas, utilizando na lavação um agente igualador da mesma natureza do revestimento usado, dando maior estabilidade à cor e às propriedades das rolhas.

A lavação consiste em 4 etapas: branqueamento/desinfecção, enxaguamento, neutralização e secagem. No branqueamento é adicionado um agente de branqueamento, neste caso o peróxido de hidrogénio, e uma solução de hidróxido de sódio, NaOH, de maneira a manter um pH básico, aumentando o desempenho do agente de branqueamento. Ocorre também o aquecimento da mistura das rolhas com os reagentes, podendo haver injeção de vapor.

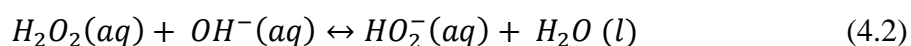
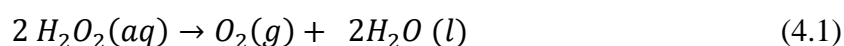
De seguida é efetuado um enxaguamento com o objetivo de remover os produtos químicos em excesso na rolha, podendo estes estar alojados dentro dos poros. Após o enxaguamento, é adicionada uma solução aquosa de bissulfato de sódio, NaHSO₄, para neutralizar o hidróxido de sódio em excesso. Finalmente, ocorre a secagem das rolhas com recurso a ar quente que é injetado, o que faz com que as rolhas apresentem uma humidade relativa dentro das especificações pretendidas (6 a 10%) [22].

4.1 Branqueamento

Antigamente era utilizado hipoclorito de cálcio, Ca(ClO)₂, como agente branqueador na lavação. Após vários testes, concluiu-se que o hipoclorito não era totalmente removido da rolha, havendo a formação de compostos clorados e conferindo um odor desagradável e deixando um mau sabor nas bebidas em que entrava em contacto (formação de TCA). Devido a esses aspetos negativos, o uso do hipoclorito foi diminuindo gradualmente até começar a ser utilizado o peróxido de hidrogénio, H₂O₂. O peróxido mostrou-se bastante vantajoso, uma vez que resolvia os problemas provocados pelo hipoclorito e mantinha os resultados. Além disso, é um produto economicamente acessível e amigo do ambiente, uma vez que produz efluentes menos nocivos que o hipoclorito.

Os principais objetivos do branqueamento são proporcionar uma cor branca à rolha e a sua desinfecção. Para tal é necessário degradar e remover parcialmente a lenhina de compostos cromóforos responsáveis pela cor da rolha.

O peróxido de hidrogénio é um ácido fraco que forma sais com diversos metais. Este, na presença de pequenas quantidades de impurezas ou contaminantes, como o ferro, o cobre, o manganês, o níquel, o crómio, entre outros, decompõe-se em oxigénio molecular e água. Com o aparecimento do oxigénio molecular, a reação acaba por eliminar bactérias indesejáveis da cortiça, uma vez que não sobrevivem à presença de oxigénio, tornando as rolhas desinfetadas. A reação de decomposição do peróxido de hidrogénio é representada pela equação 4.1 e a reação do peróxido de hidrogénio com o hidróxido, HO^- , é representada pela equação 4.2.



O peróxido pode decompor-se com a alteração de certos fatores, sendo eles o pH, temperatura e a presença de contaminantes. Um aumento de pH pode levar a uma maior decomposição do peróxido, assim como uma elevada presença de contaminantes poderá levar à formação de sais metálicos indesejados à lavagem. Outro aspeto muito importante na decomposição do peróxido de hidrogénio, é a presença de metais de transição, de metais alcalino – terrosos e de outros compostos orgânicos e inorgânicos presentes ou adicionados, os quais, dependendo do seu efeito, atuam como catalisadores da decomposição do peróxido de hidrogénio ou como estabilizadores. Os metais de transição são, geralmente, indesejados devido à sua tendência para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogénio. Quanto à temperatura, quanto maior for a temperatura maior será a velocidade de decomposição do peróxido. Como tal, é preciso haver um controlo destes fatores de maneira a garantir-se um melhor branqueamento [37].

Na equação 4.2, podemos observar a formação do anião hidroperóxido, HO_2^- . Este anião é um nucleófilo forte e reage com os grupos cromóforos da lenhina, atacando as ligações duplas. Desta forma, são removidos os cromóforos, o que leva a um aumento da brancura da rolha.

Após observação das duas reações principais, a reação de decomposição do peróxido e a reação do peróxido de hidrogénio com o hidróxido de sódio, há que garantir que a segunda reação é favorecida ao contrário da primeira reação que deve ser evitada, uma vez que a decomposição do peróxido de hidrogénio é acompanhada pela formação dos radicais HO[•] e O₂^{•-} e pela redução da quantidade quer de peróxido de hidrogénio disponível para o branqueamento, quer do anião hidroperóxido, principal responsável pela remoção dos grupos cromóforos.. Apesar disso, de maneira a manter uma lenhina residual na rolha e evitarmos a sua degradação, será necessário controlar a segunda reação [38].

Na figura 4.1 encontra-se representado um esquema de um ataque nucleofílico do anião hidroperóxido a um grupo cromóforo da lenhina, durante o branqueamento com peróxido de hidrogénio.

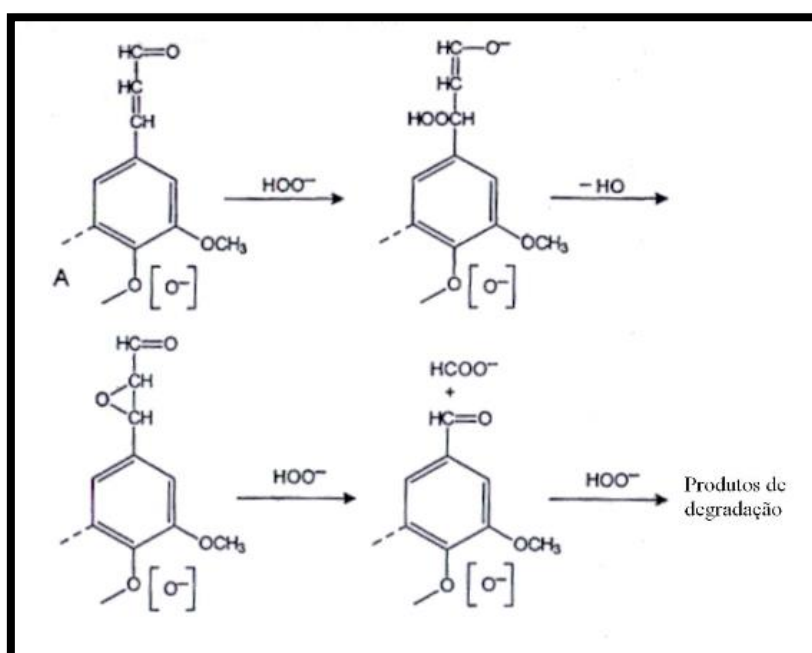


Figura 4.1 Ataque nucleofílico do anião hidroperóxido a um grupo cromóforo da lenhina [38].

Outra reação que ocorre no branqueamento com peróxido de hidrogénio é a reação do anião hidroperóxido com os grupos quinona, representada na figura 4.2. Observando o mecanismo, ocorre, primeiramente, uma eliminação de um grupo hidroxilo, havendo a produção de espécies intermediárias (oxiranos instáveis), e no fim fragmentos de ácidos carboxílicos. A presença destes grupos na lenhina residual facilita a solubilização da mesma, devido às suas propriedades hidrofílicas.

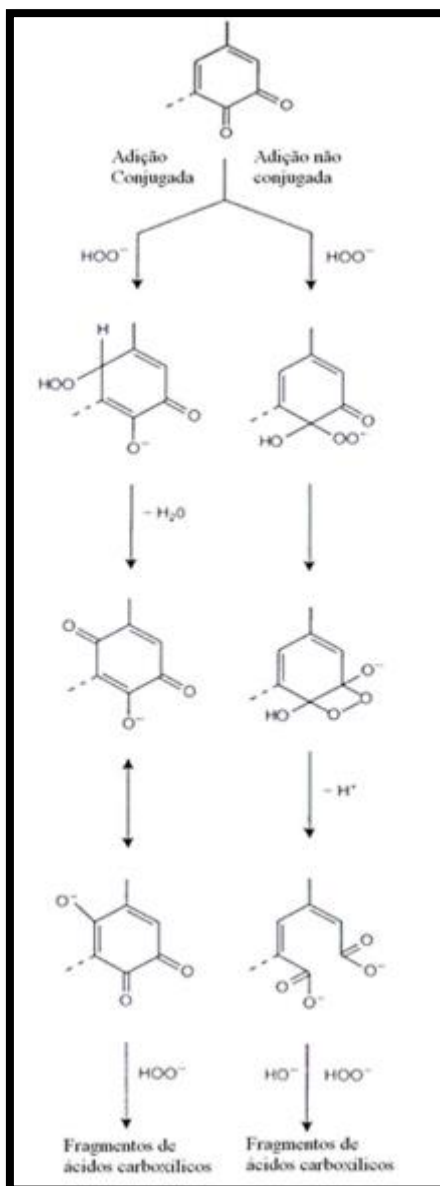
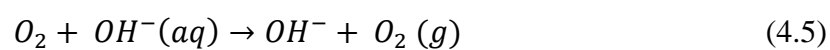
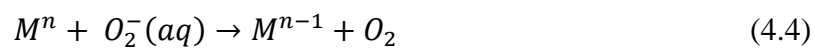
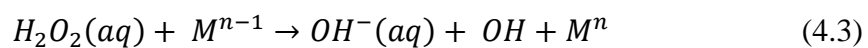


Figura 4.2 Reação do anião hidroperóxido com os grupos quinona [38].

Tal como dito anteriormente, a eficácia do peróxido de hidrogénio depende de diversos fatores. O branqueamento por peróxido de hidrogénio apresenta maior eficiência a um pH alcalino (11 a 12). Uma vez que o peróxido apresenta pH de 3, a adição de hidróxido de sódio assegura essa alcalinidade. Para um pH inferior a 11 não ocorre a ativação do peróxido e para um pH superior a 13 ocorre a degradação do peróxido de hidrogénio. Quanto à temperatura de reação, esta deve estar a cerca de 80 °C, uma vez que acima de 100 °C o peróxido torna-se instável e decompõe-se e se a temperatura for inferior a 70 °C a velocidade de reação é extremamente baixa.

Em relação aos contaminantes, a sua presença funciona como catalisador da decomposição do peróxido de hidrogénio, afetando assim a sua funcionalidade. Nas equações 4.3 a 4.5, encontram-se representadas as reações que ocorrem entre o peróxido de hidrogénio e os metais, segundo a reação de Haber-Weiss [39].



5. Metodologia experimental

Como referido anteriormente, o objetivo deste trabalho foi o de otimizar o processo de lavação de rolhas naturais, através da redução do consumo de reagentes e água e uniformização do processo de lavação, melhorando assim o produto final e o processo de lavação, sendo a lavação em estudo a lavação “Branca”.

Para alcançar os objetivos propostos, foi essencial a compreensão do processo de lavação, assim como as diferentes lavagens efetuadas, devido às diferentes condições de operação inerentes a cada lavagem. Inicialmente, acompanhou-se as diversas lavagens na unidade industrial, avaliando as diferenças entre elas e efetuando alguns ensaios na máquina piloto para adaptação. Deste modo foi possível avaliar o efeito dos vários parâmetros nas lavagens, concluindo-se que havia parâmetros que condicionavam o resultado: as quantidades de produtos químicos utilizadas, a distribuição e adição dos produtos químicos sobre as rolhas, a temperatura ao longo da lavagem, tempo de oxidação e insuflação e extração de ar.

Para estudar estes parâmetros e determinar a melhor forma de os otimizar, foi definida a realização de ensaios à escala industrial, envolvendo assim o processo de lavagem final, sendo utilizadas máquinas de maior capacidade. Após a realização dos ensaios, foi analisado o produto final através de ensaios físicos, químicos e visuais.

Mais tarde surgiu a oportunidade de analisar o efeito do bissulfato de sódio (NaHSO_4) na lavagem “Branca”, uma vez que a sua função é a de neutralizar o hidróxido de sódio em excesso, não tendo influência direta na cor da rolha. Foram analisados os efluentes produzidos pela lavagem nas máquinas de capacidade intermédia e realizados ensaios físicos, químicos e visuais ao produto resultante.

5.1. Ensaio à Escala Industrial

5.1.1. Descrição do Equipamento

A realização dos ensaios à escala industrial foi efetuada com recurso à máquina de lavar representada na figura 5.1. Esta máquina tem capacidade máxima de 100 000 rolhas, tendo um mínimo de 60 000 rolhas para lavagem, usando como referência o calibre standard da empresa

de 45x24 mm. A carga das rolhas é automática recorrendo a um tapete e a um silo que alimenta a máquina. A descarga é feita através de uma moega, também automática.



Figura 5.1 Máquina industrial 100K de lavação da Unidade Industrial.

A sua fonte de calor é sob a forma de vapor, podendo também funcionar através de uma resistência elétrica. O sistema de injeção é composto por 2 conjuntos de injetores de pulverização localizados ao longo do tambor. Os reagentes são pulverizados com o auxílio de um coletor ligado à rede de abastecimento de reagentes. A máquina possui um sensor de posição que permite a deteção da passagem de rolhas pelo injetor, reduzindo o desperdício de reagentes. São usadas duas balanças para pesar os reagentes e para injetar os reagentes através do sistema de injeção. Os resíduos são descarregados pela zona inferior da blindagem. O processo de secagem é feito através de coletores em ambos os lados do veio central do tambor, sendo a extração feita por um sistema de exaustão. O controlo da máquina é feito por uma consola tátil, podendo ser operada em modo Manual, Semiautomático e Automático. Nestes ensaios a máquina operou em modo Automático.

Para operar a máquina é necessário estabelecer os vários passos e variáveis de cada lavação. As variáveis a definir são: temperatura (°C), rotação do tambor (rpm), tempo de cada etapa (s), ventilação e exaustão (%). Consoante a humidade ambiente e a humidade da rolha, a máquina ajusta o tempo de secagem final.

5.1.2 Condições dos Ensaio Industriais

Na tabela 5.1 encontram-se representadas, de uma maneira generalizada, as condições da lavagem “Branca” utilizada na lavagem industrial.

Tabela 5.1 Lavagem "Branca" standard industrial e respectivas condições de operação.

Etapa	Reagente	Quantidade (kg)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Entrada de reagentes	H ₂ O ₂ (35%)	24,4	6	Ambiente
	NaOH (9%)	26,5		
	H ₂ O ₂ (35%)	24,4		
	H ₂ O	2,0		
Oxidação	---	---	30	90
Neutralização	NaHSO ₄	40,7	26	Ambiente
Enxaguamento	---	---	---	Ambiente
Entrada de reagente	Aditivo	11,8	---	Ambiente
Centrifugação	---	---	52	Ambiente
Secagem	---	---		120
Estabilização	---	---	---	Ambiente

Após os ensaios preliminares, concluiu-se que a oxidação é um fator fundamental na obtenção da cor desejada, uma vez que é nessa etapa que se realizam as reações principais. Sendo assim, foram escolhidas como variáveis a otimizar o volume total de peróxido de hidrogénio e o tempo de oxidação. A outra variável escolhida foi a rotação, uma vez que influencia a presença de peróxido de hidrogénio nos poros da rolha. Durante todos os ensaios foi colocada uma sonda de temperatura no tambor da máquina, de maneira a ser estudada a variação da temperatura ao longo da lavagem, isto porque a temperatura afeta diretamente o peróxido de hidrogénio.

Para se estudar a influência das variáveis nos resultados recorreu-se à análise fatorial 2^k. Esta análise consiste em *k* fatores testados em dois níveis cada, nível alto (+1) e nível baixo (-1), resultando em 2^k combinações possíveis de teste. Este modelo vai então permitir

determinar a influência das variáveis x , y e z isoladamente e em conjunto sobre uma grandeza r , designada por resposta, sendo possível obter a equação 5.1, em que a , b , c , d , e , f , g e h são os coeficientes de regressão.

$$r = a + bX + cY + dZ + eXY + fXZ + gYZ + hXYZ \quad (5.1)$$

É então possível estimar três efeitos principais, três efeitos de interação secundários e um efeito de interação terciário.

Transpondo este modelo para o ensaio industrial, as três variáveis são volume de peróxido (V), rotação do tambor (R) e tempo de oxidação (t), o que irá resultar em oito ensaios mais os ensaios ao centro. Na tabela 5.2 encontram-se representadas as variáveis e os respectivos níveis.

Tabela 5.2 Variáveis e respectivos níveis.

Variável	Nível Baixo	Nível Alto
Volume de Peróxido (kg)	35,0	48,8
Rotação (rpm)	4,00	7,00
Tempo de oxidação (min)	15	30

Os valores do volume de peróxido e do tempo de oxidação do nível alto correspondem aos valores atualmente utilizados na lavagem “Branca”, enquanto que os valores do nível baixo se basearam nos valores da lavagem anterior à “Branca”. A rotação apresenta um valor máximo de 7 rpm dado que uma rotação superior pode alterar a forma da rolha, uma vez que surge o aparecimento de arestas boleadas, o que não é desejável. Já uma rotação abaixo do nível baixo pode levar a uma acumulação de reagente nos poros, tornando-os “jardados”.

É necessário definir as combinações dos níveis assim como a sequência da realização de ensaios. Na tabela 5.3 encontra-se representada a matriz dos oito ensaios realizados mais o ensaio ao centro em triplicado.

Tabela 5.3 Matriz de ensaios industriais.

Ensaio	V (kg)	R (rpm)	t (min)
1	48,8	7	30
2	35	7	30
3	48,8	4	30
4	35	4	30
5	48,8	7	15
6	35	7	15
7	48,8	4	15
8	35	4	15
9	41,9	5,5	22,5
10	41,9	5,5	22,5
11	41,9	5,5	22,5

A representação geométrica das variáveis, níveis e interações dos ensaios industriais está representada na figura 5.2.

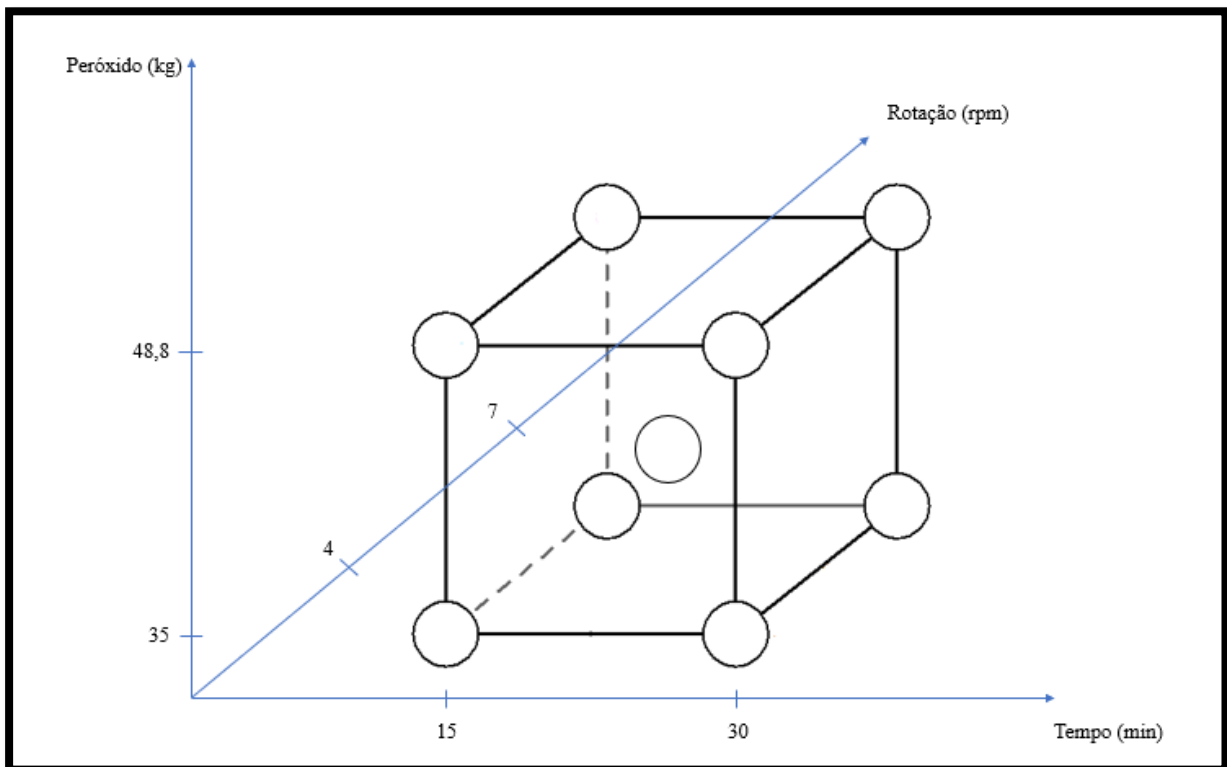


Figura 5.2 Representação geométrica dos ensaios industriais.

5.2. Estudo da influência do bissulfato de sódio

5.2.1. Descrição do Equipamento

A realização dos ensaios à escala industrial foi efetuada com recurso à máquina de lavar representada na figura 5.3. Esta máquina tem capacidade máxima de 20 000 rolhas, tendo um mínimo de 18 000 rolhas para lavação, usando como referência o calibre standard da empresa de 45x24 mm.



Figura 5.3 Máquina industrial 20K de lavação da Unidade Industrial.

A carga das rolhas é automática recorrendo a um silo situado na parte superior do tambor. A descarga é, também, automática através da rotação lenta do tambor e da gravidade.

A sua fonte de calor é sob a forma de vapor, podendo ser utilizado também o aquecimento elétrico. O sistema de injeção é composto por quatro bicos ao longo do tambor, equidistantes entre si. Os reagentes são pulverizados com o auxílio de um coletor ligado à rede de abastecimento de reagentes. Os resíduos são descarregados pela zona inferior do tambor, com o auxílio de uma válvula eletropneumática. O processo de secagem consiste na introdução de ar quente, introduzido pelo veio central, no centro do tambor. O controlo da máquina é feito por uma consola tátil, podendo a máquina ser operada em modo Manual ou Automático. Nestes ensaios a máquina operou em modo Automático.

Uma vez que esta máquina é antiga, apenas se pode variar a temperatura (°C) e o tempo de cada etapa (s). Consoante a humidade ambiente, a humidade da rolha e a lavagem, a máquina ajusta o tempo de secagem final.

5.2.2. Condições dos ensaios da influência do bissulfato de sódio

Na tabela 5.4 encontram-se representadas, de uma maneira generalizada, as condições da lavagem “branca” utilizada na lavagem industrial para a máquina apresentada na figura 5.3.

De modo a avaliar a influência do bissulfato de sódio na lavagem, foram efetuados três ensaios, em que cada ensaio consistia numa lavagem com bissulfato de sódio e sem bissulfato de sódio utilizando um lote de rolhas diferente em cada ensaio. Nos ensaios sem bissulfato de sódio foi substituído o mesmo por água, usando-se a mesma quantidade (6 litros). Ao longo da lavagem foram retiradas várias amostras do efluente para posterior análise do pH. Para cada ensaio foi medida a cor, humidade e pH da rolha, antes da lavagem, antes do ROSA e depois do ROSA, para se avaliar a evolução da rolha em todas as etapas.

O pH das rolhas foi medido seguindo a metodologia atual da Amorim & Irmãos para determinação do pH. O método consiste em selecionar 5 rolhas da amostra em questão, introduzi-las num matraz de 500 mL, colocar 200 mL de água destilada e agitar o matraz durante 30 min. Após os 30 min transfere-se o extrato para um gobelé e mede-se o pH [40]. No entanto, foi feita uma segunda agitação para remover possíveis reagentes que tenham ficado retidos nos poros. Nos resultados que serão apresentados no Capítulo 6, os valores de pH obtidos no primeiro caso serão apresentados como “Agitação 1” e após a segunda agitação como “Agitação 2”.

Tabela 5.4 Lavação "branca" standard industrial da máquina 20K e respetivas condições de operação.

Etapa	Reagente	Quantidade (l)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Entrada de reagentes	H ₂ O ₂ (35%)	5	6	Ambiente
	NaOH (9%)	6		
	H ₂ O ₂ (35%)	5		
	H ₂ O	1		
Oxidação	---	---	33	80
Entrada de reagente	H ₂ O	100	---	Ambiente
Centrifugação	---	---	2	Ambiente
Neutralização	NaHSO ₄	6	---	Ambiente
Enxaguamento	H ₂ O	270	---	Ambiente
Centrifugação	---	---	5	Ambiente
Entrada de reagente	Aditivo	3	---	Ambiente
Limpeza	H ₂ O	3	---	Ambiente
Aquecimento	---	---	45	130

6 Resultados e Discussão

6.1 Ensaio à escala industrial

Após cada um dos ensaios realizados de acordo com as condições descritas na tabela 5.3, foi retirada uma amostra de 30 rolhas, as quais foram analisadas quanto à sua cor, estando os resultados de todos os ensaios no Anexo A. Com o auxílio de um conversor Lab, foi possível observar a cor resultante, estando a mesma representada na figura 6.1. Os valores de L , a , b e brilho médios para cada ensaio são apresentados na tabela 6.1.

	Cor obtida	Cor ideal		Cor obtida	Cor ideal
1º Ensaio			7º Ensaio		
2º Ensaio			8º Ensaio		
3º Ensaio			9º Ensaio		
4º Ensaio			10º Ensaio		
5º Ensaio			11º Ensaio		
6º Ensaio					

Figura 6.1 Cores obtidas nos ensaios industriais.

Observando a figura 6.1, podemos concluir que todos os ensaios apresentam uma tonalidade mais escura que o ideal. Para além disso, é de notar heterogeneidade entre os ensaios, o que se revela algo preocupante, uma vez que um dos objetivos da lavagem é a obtenção de resultados uniformes, a nível da cor. O valor de L ideal é de 74,94, o a ideal tem um valor de 4,28, o b ideal tem um valor de 22,95 e o brilho tem um valor ideal de 31,26. Observando os valores da tabela 6.1, verifica-se que os valores obtidos de L , a e b encontram-se afastados dos valores ideais. Em termos dos valores de L apenas o ensaio 3 se encontra mais próximo do valor ideal. Em termos dos valores de a , o ensaio 1 é o que se encontra mais próximo do valor ideal.

Em termos dos valores de b e do brilho todos os ensaios se encontram bastante afastados. Apesar de haver ensaios com alguns valores próximos dos ideais, não é possível concluir que haja um ensaio próximo da cor ideal.

Tabela 6.1 Valores de L, a e b médios obtidos para os ensaios industriais.

	L	a	b	Brilho
Ensaio 1	71,55	4,54	27,04	25,06
Ensaio 2	72,04	5,15	27,69	25,12
Ensaio 3	73,49	4,57	27,34	26,92
Ensaio 4	70,79	5,65	27,05	24,21
Ensaio 5	69,78	6,04	28,69	22,30
Ensaio 6	70,45	6,34	28,08	23,24
Ensaio 7	70,59	5,85	27,80	23,55
Ensaio 8	68,90	6,88	28,62	21,43
Ensaio 9	72,11	4,92	26,93	25,66
Ensaio 10	71,67	5,21	26,67	25,31
Ensaio 11	71,43	5,43	27,50	25,60
Ideal	74,94	4,28	22,95	31,26

Uma vez que a temperatura é um fator importante devido à possível decomposição do peróxido de hidrogénio, foi colocada uma sonda de temperatura dentro do tambor em cada ensaio, de modo a estudar a variação da temperatura. Na figura 6.2 é possível observar a variação da temperatura ao longo da lavagem de todos os ensaios efetuados.

Observando a figura 6.2 conclui-se que a temperatura demonstra o mesmo comportamento ao longo dos ensaios, exceto nos ensaios 6 e 7 em que a temperatura não apresenta a mesma tendência que nos outros ensaios. Os resultados, de uma maneira geral, são satisfatórios uma vez que a temperatura nunca ultrapassa os 100 °C, temperatura máxima a partir da qual ocorre a decomposição do peróxido de hidrogénio.

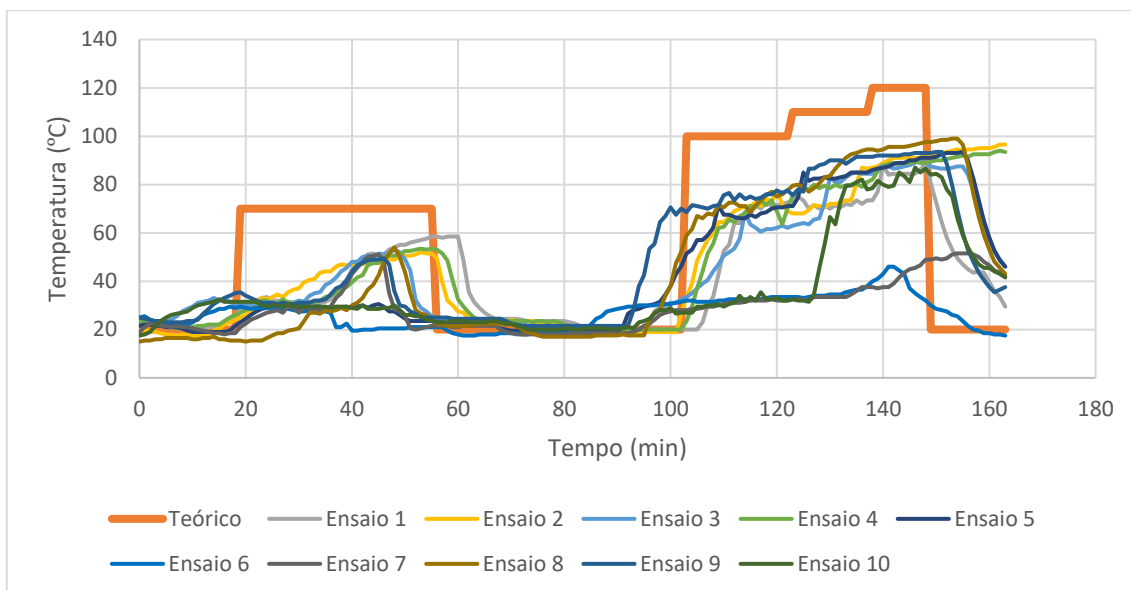


Figura 6.2 Variação da temperatura ao longo dos ensaios industriais.

Ainda que os resultados obtidos para este conjunto de ensaios não tenham permitido alcançar os objetivos propostos, estudou-se a influência das variáveis alteradas nos resultados, através da análise fatorial (ver cálculos no Anexo B). Após o tratamento de resultados obtidos do desenho fatorial 2^3 obtiveram-se as equações (6.1 a 6.3) que demonstram a contribuição das variáveis estudadas e suas interações no brilho, L , a e b .

$$\text{Brilho} = 23,98 + 0,48V + 1,35t - 0,73VR \quad (6.1)$$

$$L = 70,95 + 1,02t - 0,69VR \quad (6.2)$$

$$a = 5,63 - 0,65t \quad (6.3)$$

Da equação 6.1 é possível deduzir que as variáveis que mais contribuem para o brilho são o volume de peróxido e o tempo de oxidação, e a que contribui negativamente é a interação entre o volume de peróxido e rotação. Na equação 6.2 apenas se tem duas variáveis significativas, o tempo de oxidação contribuindo positivamente para o valor de L e a interação do volume de peróxido com a rotação contribuindo negativamente. Finalmente, na equação 6.3, para o valor de a apenas o tempo é a variável significativa, contribuindo negativamente. De relevar que para o valor de b nenhuma interação se demonstrou significativa, não havendo assim uma equação para esse fator.

Pode-se concluir que o tempo de oxidação é a variável mais importante na obtenção da cor desejada, o que era de esperar uma vez que a oxidação é a reação principal que origina o branqueamento da rolha. A interação entre o volume de peróxido e a rotação do tambor mostram-se prejudiciais uma vez que tanto no brilho como no L contribuem negativamente para ambos os parâmetros.

6.2 Estudo da influência do bissulfato de sódio

Como referido anteriormente, foram realizados três ensaios em três dias diferentes, nas mesmas condições, usando em cada ensaio um lote diferente de rolhas. Ao longo do ensaio foram retiradas amostras de efluente referentes a cada etapa, de maneira a obter-se um estudo mais aprofundado da variação do pH. Terminada a lavagem foi medido o pH dos efluentes, obtendo-se os gráficos apresentados nas figuras 6.3 a 6.5.

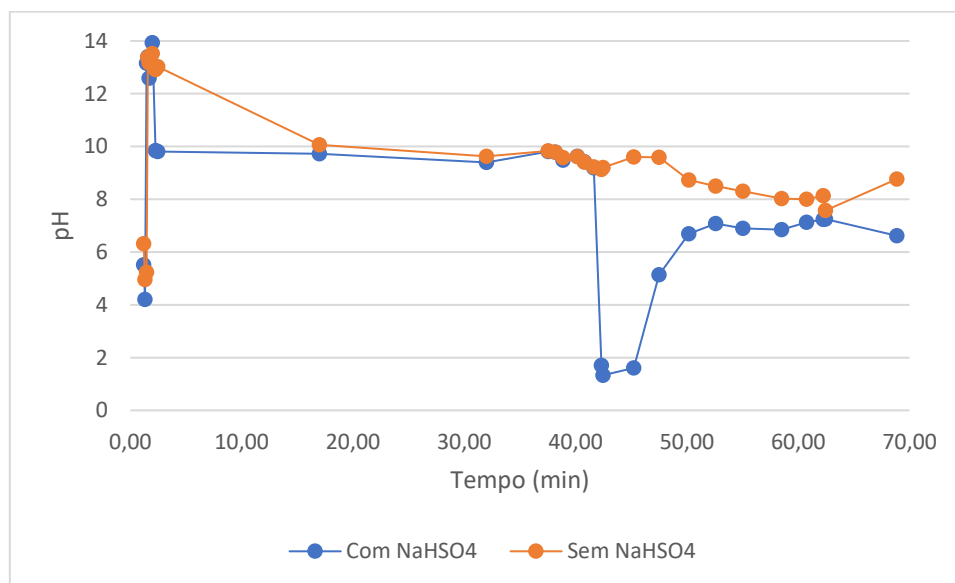


Figura 6.3 Variação do pH ao longo da lavagem no ensaio 1.

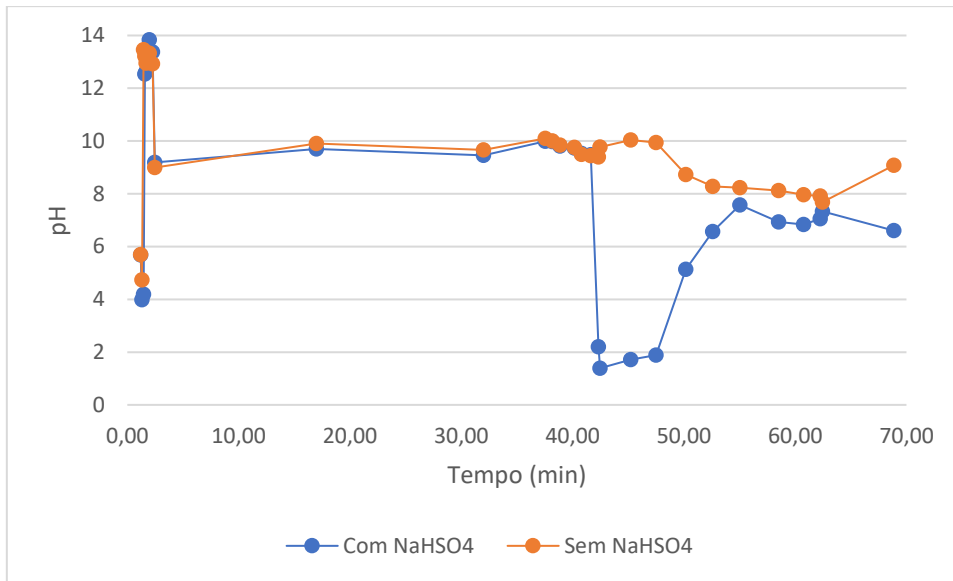


Figura 6.4 Variação do pH ao longo da lavagem no ensaio 2.

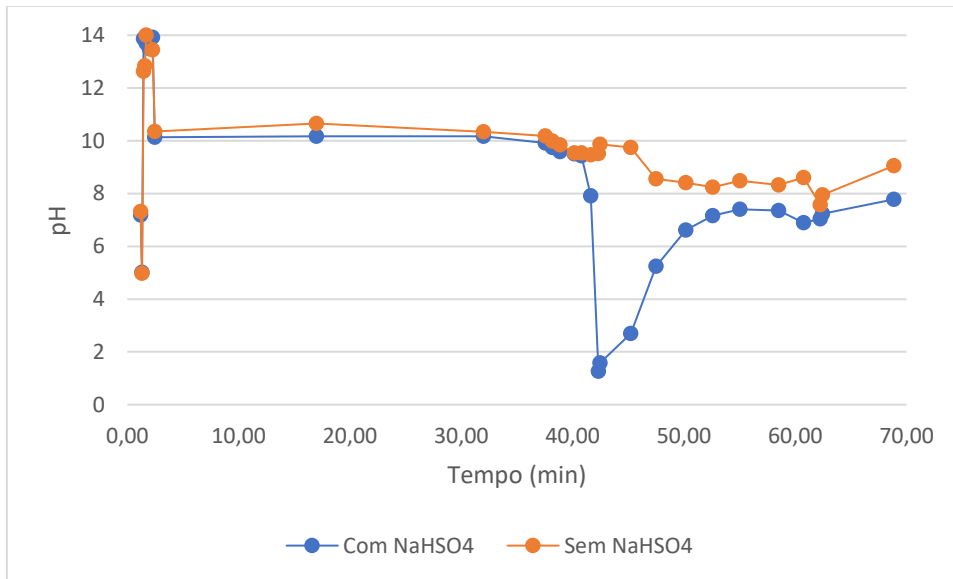


Figura 6.5 Variação do pH ao longo da lavagem no ensaio 3.

De modo a comparar os resultados obtidos nos três ensaios, foi elaborado um gráfico com os vários ensaios com bissulfato de sódio e outro sem bissulfato de sódio, representados na figura 6.6 e 6.7.

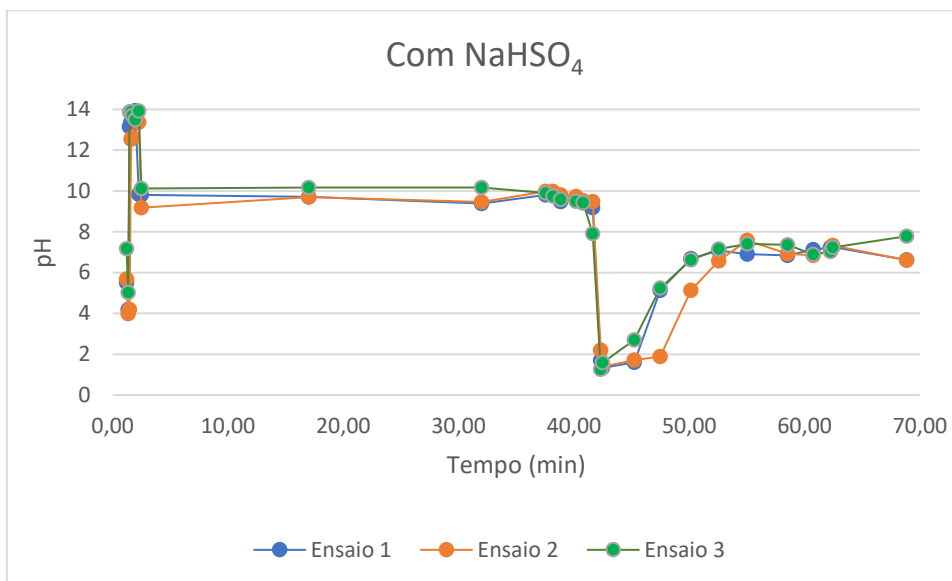


Figura 6.6 Variação do pH nos ensaios com bissulfato de sódio.

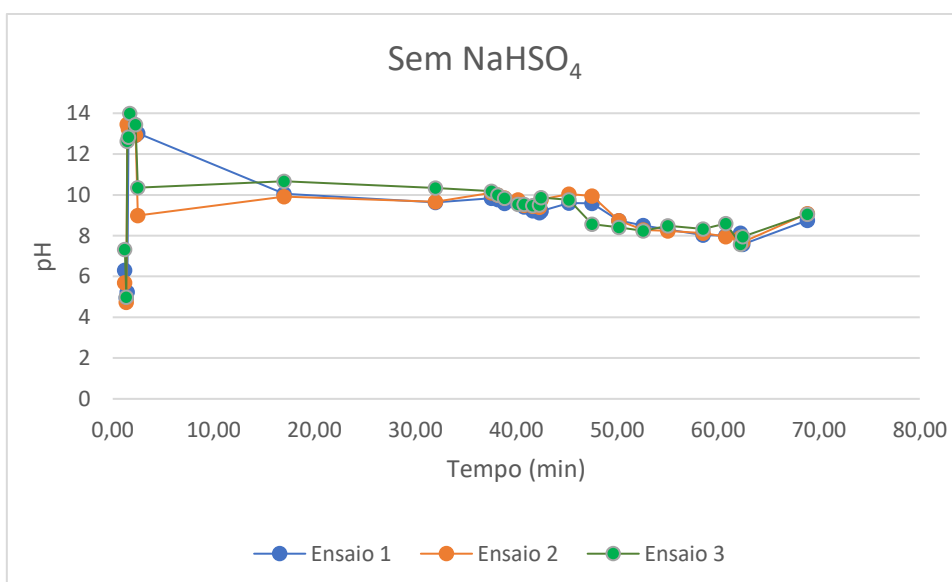


Figura 6.7 Variação do pH nos ensaios sem bissulfato de sódio.

Analisando os gráficos, verifica-se uma forte subida no pH por volta dos 1,4 min devido à adição de NaOH. De seguida, ocorre uma ligeira descida devido à adição de água e o valor de pH estabiliza ao longo da lavagem num valor entre 9 e 10, uma vez que apenas ocorrerá a reação dentro do tambor, não variando significativamente o pH. Nos ensaios com bissulfato de sódio, por volta dos 42 min, o pH desce drasticamente, isto porque o bissulfato de sódio, adicionado aos 40,7 minutos, vai funcionar como ácido, fazendo descer o pH. Até ao final do ensaio, o pH tende a subir até estabilizar num valor entre 6 e 8. Nos ensaios sem bissulfato de sódio, e após

as variações observadas nos minutos iniciais, o pH permanece praticamente estável até ao fim da lavagem, atingindo um valor final próximo de 9.

Comparando as duas lavagens, no que diz respeito ao pH no final da lavagem, a lavagem sem bissulfato de sódio apresenta um pH ligeiramente superior ao da lavagem com bissulfato, o que pode alterar o pH da rolha final.

Foram analisadas 5 rolhas de cada ensaio em triplicado, rolhas sem lavagem, antes do ROSA e após o ROSA, tendo sido obtido os seguintes resultados, representados nas figuras 6.8 e 6.9, através da média das três medições, com duas agitações.

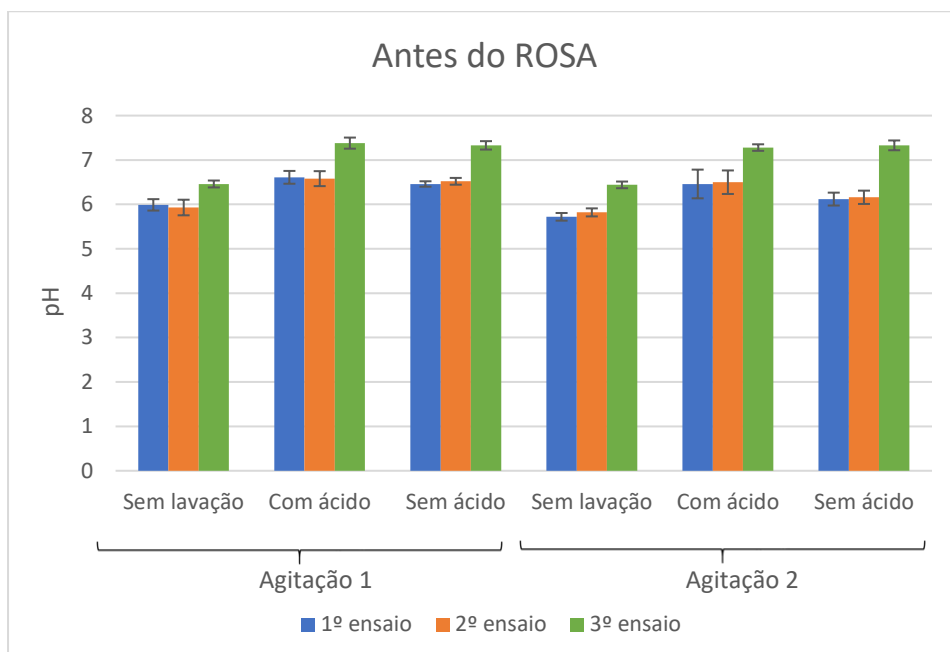


Figura 6.8 pH das rolhas antes do ROSA e respetivos desvios-padrão.

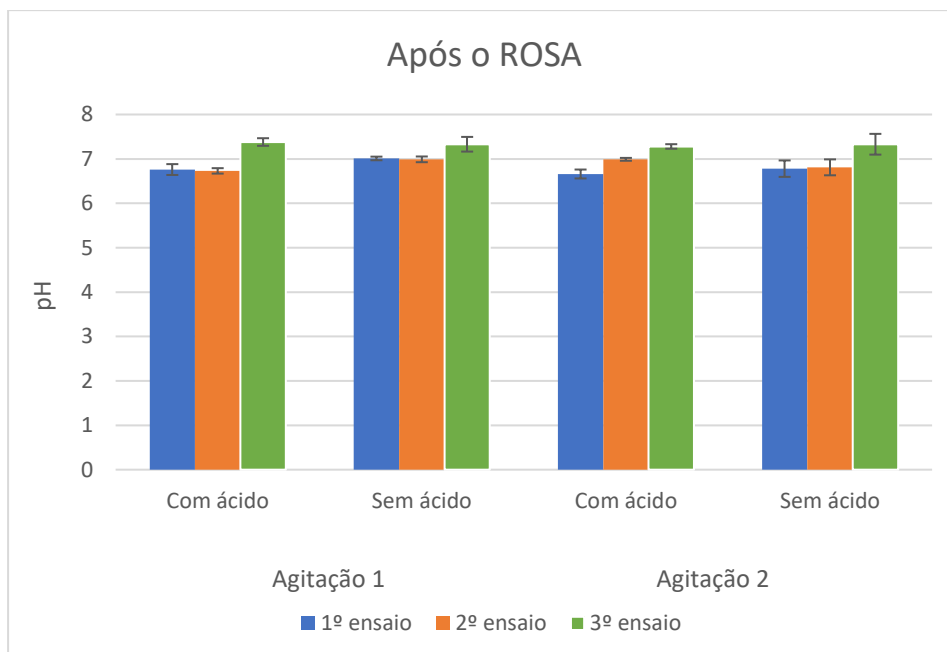


Figura 6.9 pH das rolhas após o ROSA e respetivos desvios-padrão.

Analisando os gráficos obtidos comprova-se o aumento do pH após a passagem das rolhas no ROSA devido à diminuição de peróxidos residuais na rolha. Por exemplo, no ensaio 1, o pH antes do ROSA sem bissulfato é de 6,12 e após ROSA passa para 6,78 no ensaio 2 o pH passa de 6,15 para 6,81 e no ensaio 3 passa de 7,52 para 7,62.

Entre as agitações também se verifica uma ligeira diminuição de pH da 1ª agitação para a 2ª agitação. Isto acontece porque com cada agitação, mais iões irão surgir no extrato, diminuindo o pH. Consequentes agitações fariam com que o pH acabasse por estabilizar.

Em relação ao pH de cada ensaio, apenas o ensaio 3 apresenta valores ligeiramente superiores. O pH da rolha deverá ser semelhante ao pH do vinho para não haver perturbações. Uma vez que o pH do vinho é ácido (aproximadamente 3,5), o da rolha também terá de o ser. Observando os gráficos, para o ensaio 1 após o ROSA temos um valor de pH de 6,78, para o ensaio 2 um valor de pH de 6,81 e para o ensaio 3 um valor de pH de 7,46. Os ensaios 1 e 2 foram realizados com uma semana de intervalo entre si, enquanto que o ensaio 3 foi realizado, aproximadamente, após 3 meses do ensaio 2, devido a fatores externos. Isto pode fazer com que o valor obtido no ensaio 3 não seja o mais exato, uma vez que no dia do ensaio 3 apresentava-se um dia bastante quente e com bastante humidade, podendo os resultados da determinação analítica do pH terem sido alterados.

Foi também analisada a humidade da rolha após o ROSA, utilizando para tal o método descrito anteriormente no ponto 3.4.2. Foram medidas 10 rolhas de cada lavação e foram obtidos os resultados representados na figura 6.10, após a média dos 10 resultados.

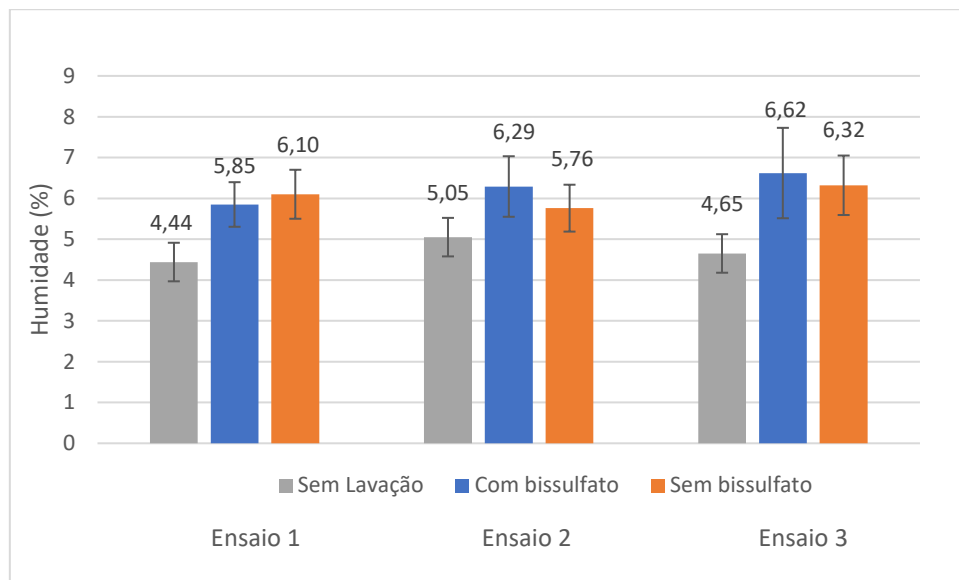


Figura 6.10 Humidade das rolhas após o ROSA nos 3 ensaios e respetivos desvios-padrão.

Observando os gráficos, podemos confirmar que a humidade da rolha é aceitável apenas no 3º ensaio (6-8%). De relevar, tal como referido anteriormente, as condições do ensaio 3 são diferentes das condições dos ensaios 1 e 2, obtendo-se então um valor de humidade ligeiramente superior no ensaio 3.

Antes, durante e após os ensaios foi analisada a cor das rolhas, utilizando o método referido anteriormente no ponto 3.4.2, estando os resultados descritos no anexo C. Os parâmetros a avaliar na cor são o brilho, L , a e b . De cada ensaio foram retiradas 30 rolhas e registados os seus resultados. Analisando o brilho das lavagens, foi obtido o seguinte resultado, representado na figura 6.11, após a média dos 30 resultados.

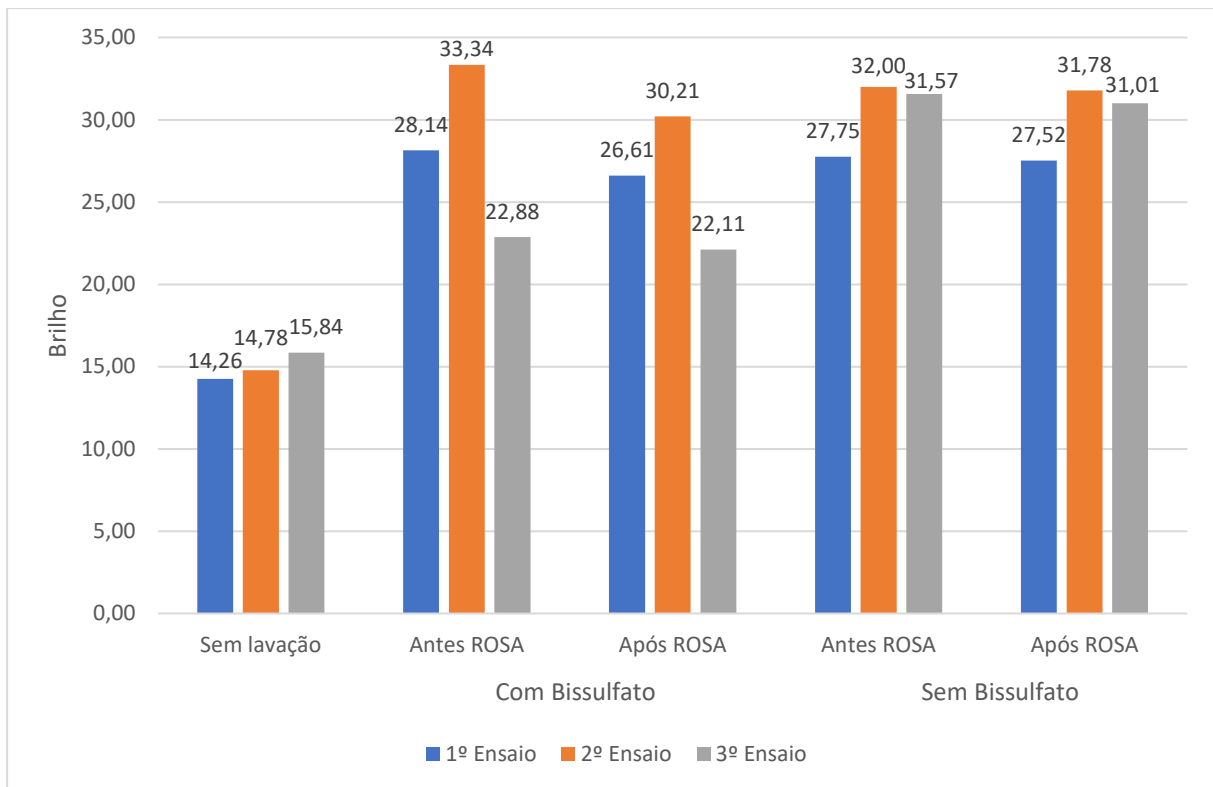


Figura 6.11 Brilho obtido nos 3 ensaios com e sem bissulfato.

O valor de brilho ideal para a lavação branca é de 31,26. Analisando o gráfico obtido, podemos comprovar que a única diferença significativa entre os ensaios com bissulfato e sem bissulfato refere-se ao ensaio 3, em que antes e após o ROSA apresenta um valor superior, no ensaio sem bissulfato. Observando os valores, vemos que estão próximos do valor de brilho ideal, estando os ensaios sem bissulfato mais próximos do valor ideal. No entanto, ao avaliar-se os três ensaios, obteve-se heterogeneidade da cor entre os três ensaios.

Relativamente aos valores de L , a e b , foi analisada a cor com o auxílio do conversor Lab, que transforma esses parâmetros em cor visível. Nas figuras 6.12 e 6.13 é possível observar a evolução da cor da rolha ao longo da lavação.




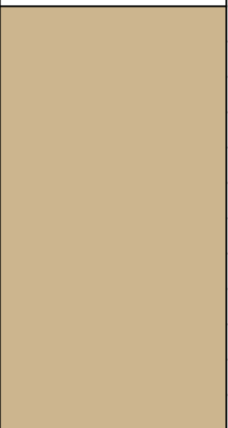

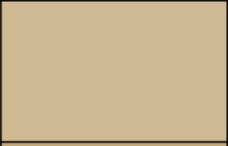




	Sem Lavação	Antes ROSA	Após ROSA	Ideal
1º Ensaio				
2º Ensaio				
3º Ensaio				

Figura 6.12 Cores obtidas ao longo da lavação nos três ensaios com bissulfato.




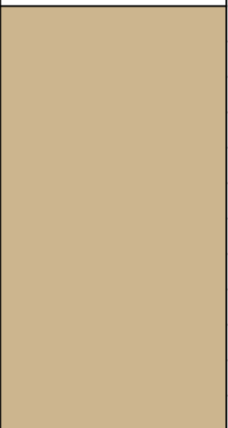






	Sem Lavação	Antes ROSA	Após ROSA	Ideal
1º Ensaio				
2º Ensaio				
3º Ensaio				

Figura 6.13 Cores obtidas ao longo da lavação nos três ensaios sem bissulfato.

Nas tabelas 6.2 e 6.3 encontram-se os valores de L , a e b para cada ensaio.

Tabela 6.2 Valores de *L*, *a* e *b* obtidos para o ensaio com bissulfato.

		L	a	b
Sem Lavação	Ensaio 1	59,65	13,21	26,99
	Ensaio 2	60,26	13,51	26,78
	Ensaio 3	61,56	13,11	26,54
Antes ROSA	Ensaio 1	73,00	4,34	24,40
	Ensaio 2	76,29	3,66	22,43
	Ensaio 3	70,04	5,46	28,14
Após ROSA	Ensaio 1	72,53	4,59	26,07
	Ensaio 2	74,59	3,70	24,08
	Ensaio 3	69,67	5,66	28,83

Tabela 6.3 Valores de *L*, *a* e *b* obtidos para o ensaio sem bissulfato.

		L	a	b
Sem Lavação	Ensaio 1	59,65	13,21	26,99
	Ensaio 2	60,26	13,51	26,78
	Ensaio 3	61,56	13,11	26,54
Antes ROSA	Ensaio 1	72,69	4,23	24,47
	Ensaio 2	75,33	3,22	22,73
	Ensaio 3	74,96	3,46	22,66
Após ROSA	Ensaio 1	72,81	4,52	25,08
	Ensaio 2	75,51	3,67	23,30
	Ensaio 3	74,86	3,42	23,31

Observando as figuras 6.12 e 6.13, conseguimos estudar a evolução da cor ao longo da lavação. Tal como referido anteriormente, o *L* ideal tem um valor de 74,94, o *a* ideal tem um valor de 4,28 e o *b* ideal tem um valor de 22,95. O 2º ensaio com bissulfato foi o que se mostrou mais perto da cor pretendida, podendo ser comprovada com os valores de *L*, *a* e *b* e visualmente através da figura 5.20. Nos ensaios sem bissulfato, o ensaio 3 foi o mais próximo do ideal. Observando os três ensaios com e sem bissulfato, conclui-se que os ensaios sem bissulfato apresentam melhores resultados de *L*, *a* e *b* e visuais, uma vez que os com bissulfato apresentam, em geral, um tom mais escuro, o que não é desejável. Tal como referido anteriormente, analisando as figuras 6.12 e 6.13, pode-se observar nitidamente a heterogeneidade da cor entre os ensaios.

7. Conclusões

O objetivo do presente trabalho consistiu na otimização do processo de lavagem de rolhas naturais, reduzindo o consumo de reagentes e na uniformização do processo de lavagem. Foi escolhida a lavagem “Branca” uma vez que é, atualmente, a lavagem mais dispendiosa.

De modo a compreender o processo de lavagem e os fatores importantes na lavagem foram efetuados ensaios piloto para adaptação às máquinas industriais e para estudo das variáveis importantes a alterar. Com o conhecimento obtido, concluiu-se que o volume de peróxido, a rotação do tambor, o tempo de oxidação e a temperatura eram as variáveis mais importantes. Foi, então, elaborado um plano de ensaios para a redução do consumo de reagentes baseado na análise fatorial 2^k , sendo k o número de fatores em estudo. Posteriormente, surgiu a oportunidade de estudar a influência do bissulfato de sódio na cor e pH das rolhas. Foi realizado um ensaio em triplicado com bissulfato de sódio e sem bissulfato de sódio, sendo o último substituído por água na mesma quantidade, monitorizando ao longo do tempo o pH dos efluentes provenientes da lavagem e as características das rolhas.

Nos ensaios industriais de otimização da lavagem “Branca” não foram alcançados os objetivos propostos uma vez que as rolhas apresentavam uma tonalidade mais escura do que a desejada. Foi também detetada heterogeneidade nas rolhas após a lavagem. Após tratamento dos dados obtidos estudou-se a influência das variáveis nos parâmetros da cor (*Brilho, L, a e b*). Concluiu-se que o tempo de oxidação é a variável mais importante na obtenção da cor desejada e que a interação entre o volume de peróxido e a rotação do tambor contribui negativamente para a cor.

No estudo da influência do bissulfato de sódio verificou-se que a substituição do bissulfato de sódio por água aumenta ligeiramente o pH final da rolha, o que não é desejável uma vez que o pH da rolha deverá ser ligeiramente ácido, tal como o do vinho. Ao nível da cor, os ensaios sem bissulfato de sódio exibiram melhores resultados, no entanto verificou-se novamente heterogeneidade da cor. Apesar dos resultados positivos nada se pode concluir uma vez que não foram efetuados os ensaios físicos e mecânicos da rolha devido a fatores externos.

Os objetivos propostos não foram alcançados, no entanto o estudo efetuado irá permitir uma análise mais crítica e, por certo, melhores resultados futuramente.

Para trabalhos futuros sugere-se a continuação do trabalho realizado usando os conhecimentos obtidos da lavagem “Branca” e possível transposição para outras lavagens.

Propõe-se também a conclusão do estudo da influência do bissulfato de sódio, através da realização dos ensaios físicos e mecânicos às rolhas obtidas, medir a absorção da rolha, assim como verificar a evolução das rolhas marcadas (certas lavações fazem com que as rolhas percam a marcação) e engarrafamento do vinho com rolhas com e sem bissulfato para analisar a evolução do pH do vinho.

Bibliografia

- [1] <http://www.grupoamericoamorim.com/grupo-americo-amorim/historia/> (Consultado em 5 de novembro de 2019).
- [2] https://www.amorim.com/corticeira-amorim/marcos-cronologicos/?f_p=1870+--+1922 (Consultado em 5 de novembro de 2019).
- [3] <https://www.amorim.com/investidores/factsheet> (Consultado em 5 de fevereiro de 2020).
- [4] <https://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/> (Consultado em 6 de Novembro de 2019).
- [5] <https://www.amorim.com/unidades-de-negocio/introducao/> (Consultado em 6 de novembro de 2019).
- [6] Manual de Acolhimento da Amorim & Irmãos.
- [7] <https://www.amorimcork.com/pt/products/certification/> (Consultado em 13 de novembro de 2019).
- [8] <https://www.amorim.com/a-cortica/breve-sinopse-historica/> (Consultado em 6 de novembro de 2019).
- [9] <https://www.amorim.com/a-cortica/localizacao-do-montado/> (Consultado em 13 de novembro de 2019).
- [10] M. Amaral Fortes, M. Emília Rosa, H. Pereira, A Cortiça. *IST Press*, (2004).
- [11] <https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/descorticamento/> (Consultado 20 de novembro de 2019).
- [12] Decreto Lei nº 169/2001 de 25 de agosto. Diário da República nº 121/2001 – Série I-A. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Lisboa.
- [13] L. Gil, “A cortiça como material de construção - Manual técnico,” *APCOR*. Consultado a 10 de dezembro de 2019.
Disponível em: <https://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2015/10/Caderno-Tecnico-F-PT.pdf>
- [14] Silva, M. E. 2010. A Cortiça – Suas características e propriedades. Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais.
- [15] https://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Hooke#/media/File:RobertHookeMicrographia1665.jpg (Consultado 17 de dezembro de 2019).
- [16] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*. (Elsevier, 2007).
- [17] Michael F. Ashby, Hugh Shercliff, David Cebon. (2010). *Materials: Engineering, Science, Processing and Design*. Burlington, Butterworth-Heinemann.

- [18] Pereira, H, 1988. Chemical composition and variability of cork from *Quercus Suber* L. *Wood Science Technology*.
- [19] Correia, V. G., Bento, A., Pais, J., Rodrigues, R., Haliński, Ł. P., Frydrych, M., Greenhalgh, A., Stepnowski, P., Vollrath, F., King, A. W. T., Silva Pereira, C. (2020). The molecular structure and multifunctionality of the cryptic plant polymer suberin. *Materials Today Bio*, 5, 100039. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2019.100039>
- [20] Rocha, S. M., Goodfellow, B. J., Delgadillo, I., Neto, C. P., & Gil, A. M. (2001). Enzymatic isolation and structural characterisation of polymeric suberin of cork from *Quercus suber* L. *International Journal of Biological Macromolecules*, 28(2), 107–119. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(00\)00163-X](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(00)00163-X)
- [21] W. De Jong, J. R. Van Ommen, Biomass as a sustainable energy source for the future. Wiley, AIChE, 2015.
- [22] Amâncio, R., Carvalho, G. K., Pereira, D., & Santos, D. (n.d.). *AQUOSOS*. (2015), 526–538.
- [23] E. Dahlquist, Biomass as energy source: resources, systems and applications. CRC Press, 2013.
- [24] http://www.grupoamericoamorim.com/xms/files/2011/Arte_Cortica.pdf (Consultado a 10 de janeiro de 2020).
- [25] <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/> (Consultado a 11 de janeiro de 2020).
- [26] <https://www.amorimcork.com/pt/a-cortica-e-o-vinho/materia-prima-e-processo-produtivo/> (Consultado a 20 de janeiro de 2020).
- [27] Celiege - European Cork Federation. 2018. Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR). Versão 7.0 (versão PDF do documento descarregado em 15 de outubro de 2019).
- [28] Ohno, Y. (2000). CIE Fundamentals for Color Measurements. *International Conference on Digital Printing Technologies, 2000*, 540–545.
- [29] Markovska, I. (2019). *Obtaining of Ceramic Pigments Suitable for Silicate Industry*. *Obtaining of Ceramic Pigments Suitable for Silicate Industry*, 2019, 3-4.
- [30] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. Capilaridade.
- [31] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. Determinação da Humidade.
- [32] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. Absorção em garrafa.
- [33] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. Teor de Peróxidos.
- [34] <https://www.amorim.com/sustentabilidade/reciclagem/> (Consultado em 13 de novembro de 2019).
- [35] https://www.amorim.com/xms/files/Sustentabilidade/Relatorios/relatorio_sustentabilidade_2018_web_2.pdf (Consultado em 13 de novembro de 2019).
- [36] http://www.grupoamericoamorim.com/xms/files/VisaoSetorial/Amorim_Visao_Setorial.pdf (Consultado em 13 de novembro de 2019).

[37] Sundara, R. 1998, Hot peroxide bleaching: Temperature control is vital to maximization of the peroxide bleaching process. Canadian Chemical News.

[38] Lucas, V. (2014). *Química da madeira e dos processos de cozimento e de branqueamento*. 1–100. Descarregado de https://www.tecnicalpa.com/files/20170607_VitorLucas.pdf.

[39] Jozefczak, M., Remans, T., Vangronsveld, J., & Cuypers, A. (2012). Glutathione is a key player in metal-induced oxidative stress defenses. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(3), 3145–3175. <https://doi.org/10.3390/ijms13033145>

[40] Amorim & Irmãos, S.A. 2011. pH.

Anexos

Anexo A – Resultados obtidos nos ensaios industriais de otimização da lavação

Na tabela A.1 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1.

Tabela A.1 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	26,03	71,57	4,62	25,23
2	24,93	70,42	3,57	25,16
3	26,93	73,21	4,30	26,78
4	24,30	70,85	4,49	26,96
5	24,68	71,18	5,93	26,79
6	23,22	69,18	5,56	25,83
7	24,18	70,16	3,94	25,95
8	25,37	71,95	3,38	27,23
9	24,54	71,82	4,19	28,46
10	23,08	70,34	5,17	28,33
11	26,11	72,31	3,76	26,46
12	26,10	72,20	3,71	26,28
13	23,10	70,06	5,74	27,77
14	26,75	73,55	3,66	27,75
15	27,40	72,63	2,19	25,02
16	25,07	71,72	5,45	27,14
17	22,94	69,32	5,31	26,56
18	21,62	68,57	5,48	27,71
19	29,12	75,23	3,60	26,88
20	24,37	71,95	5,34	28,87
21	27,30	73,34	4,82	26,30
22	28,34	74,73	2,62	27,36
23	26,90	73,89	3,33	28,17
24	27,15	73,98	3,26	27,94
25	22,19	69,06	6,99	27,44
26	23,28	70,17	6,41	27,43
27	20,54	67,81	5,10	28,56
28	26,52	73,14	3,41	27,41
29	21,03	67,34	6,38	26,59
30	28,81	74,85	4,42	26,71

Na tabela A.2 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2.

Tabela A.2 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	23,29	71,05	6,15	29,05
2	21,72	68,76	6,20	27,82
3	21,94	68,45	7,34	26,70
4	24,48	71,43	5,48	27,66
5	24,32	70,97	6,61	26,93
6	27,98	74,15	4,60	26,68
7	24,20	71,32	5,66	27,86
8	26,94	73,27	4,35	26,89
9	25,54	72,92	4,87	28,55
10	25,22	72,53	4,20	28,48
11	25,03	71,90	5,01	27,49
12	23,11	69,33	5,26	26,22
13	26,23	73,55	5,18	28,49
14	23,88	71,30	6,02	28,45
15	24,92	71,09	4,26	26,30
16	26,15	72,15	4,64	26,04
17	22,25	69,72	6,86	28,53
18	27,24	73,96	4,07	27,64
19	26,46	73,44	5,25	27,89
20	26,54	73,31	5,36	27,49
21	24,68	71,40	5,23	27,20
22	27,72	74,93	4,97	28,49
23	24,45	71,68	4,48	28,26
24	25,56	73,17	4,00	28,99
25	25,56	72,02	5,26	26,77
26	25,70	72,66	4,73	27,79
27	24,58	72,23	5,09	28,93
28	27,82	73,53	3,29	25,83
29	22,71	70,74	5,41	29,70
30	27,42	74,09	4,71	27,50

Na tabela A.3 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3.

Tabela A.3 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	11,49	55,82	12,27	27,75
2	17,86	64,60	13,40	27,4
3	15,33	60,34	13,64	25,61
4	14,15	59,21	12,80	26,49
5	13,28	58,41	14,31	27,01
6	14,92	60,89	14,70	27,32
7	15,35	61,73	13,10	27,93
8	15,90	61,69	12,97	26,59
9	16,44	62,18	11,89	26,33
10	12,00	55,81	12,46	26,12
11	16,72	62,81	12,09	26,76
12	13,98	60,02	15,77	27,98
13	17,52	64,02	12,61	27,12
14	15,4	60,35	12,64	25,19
15	15,63	60,54	11,71	25,21
16	14,76	61,70	14,28	29,13
17	16,00	62,76	14,84	28,02
18	16,12	61,57	12,37	25,96
19	13,01	56,80	11,05	25,16
20	15,40	61,74	13,34	27,83
21	16,55	62,38	13,04	26,26
22	13,81	58,05	13,49	25,05
23	17,08	63,63	12,39	27,38
24	15,95	61,42	11,26	26,02
25	16,96	63,05	12,52	26,69
26	14,09	58,44	12,55	25,14
27	14,95	59,78	11,27	25,49
28	12,71	58,17	14,79	28,16
29	13,62	58,52	12,52	26,59
30	16,86	63,33	12,11	27,44

Na tabela A.4 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 4.

Tabela A.4 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 4.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	27,46	73,43	5,74	26,05
2	21,61	67,73	5,67	26,19
3	23,78	70,28	5,66	26,79
4	22,80	69,66	5,99	27,51
5	25,21	72,33	5,61	28,03
6	25,34	72,52	5,94	28,10
7	25,22	71,57	5,59	26,56
8	24,51	71,02	5,56	26,83
9	26,33	72,90	5,13	27,13
10	20,44	66,84	5,78	26,94
11	25,15	72,05	5,22	27,67
12	23,72	71,55	5,48	29,36
13	20,48	68,11	7,12	29,07
14	23,20	70,52	5,54	28,38
15	22,88	69,43	6,04	26,81
16	22,84	69,28	5,65	26,73
17	23,18	69,84	5,96	27,13
18	26,62	73,16	4,50	27,18
19	23,85	70,21	5,93	26,49
20	24,40	70,77	6,74	26,38
21	24,69	71,39	5,31	27,25
22	21,29	68,75	6,63	28,64
23	22,95	68,68	5,57	25,40
24	22,58	68,50	6,07	25,75
25	25,99	72,13	5,14	26,31
26	24,75	71,23	6,29	26,69
27	24,32	71,66	6,54	28,25
28	24,96	71,13	5,72	26,20
29	28,75	75,34	3,92	27,67
30	26,98	71,77	3,52	24,02

Na tabela A.5 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 5.

Tabela A.5 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 5.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	20,31	67,98	6,72	28,98
2	20,21	69,15	6,50	31,67
3	22,12	69,73	6,93	28,78
4	24,33	71,81	4,93	28,64
5	20,76	68,37	5,86	29,02
6	21,49	68,94	6,03	28,56
7	23,81	71,14	6,25	28,25
8	20,27	67,63	7,48	28,52
9	24,98	72,42	5,89	28,44
10	20,38	67,85	6,32	28,74
11	20,10	67,12	5,91	28,09
12	25,27	71,87	5,47	27,02
13	21,09	68,84	6,38	29,28
14	23,69	71,79	6,19	29,62
15	19,14	65,21	5,32	26,59
16	23,67	70,50	4,87	27,39
17	19,75	67,77	6,91	29,94
18	25,94	73,06	5,15	28,06
19	25,66	72,89	5,40	28,22
20	23,06	71,53	6,11	30,35
21	21,70	68,51	6,60	27,34
22	23,73	71,62	5,82	29,35
23	20,89	68,22	7,01	28,41
24	20,67	68,81	6,50	29,98
25	21,99	70,06	6,51	29,69
26	24,98	72,09	5,02	27,99
27	21,62	69,69	5,94	29,66
28	20,63	68,57	5,48	29,73
29	23,21	69,88	4,97	27,11
30	23,55	70,42	6,74	27,36

Na tabela A.6 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 6.

Tabela A.6 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 6.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	22,74	70,15	7,02	28,36
2	22,39	70,11	7,84	28,84
3	25,00	72,39	4,79	28,51
4	21,98	69,72	7,22	28,98
5	21,21	68,72	7,20	28,65
6	22,72	69,66	5,65	27,62
7	25,86	73,41	5,66	28,79
8	23,44	70,73	5,55	28,29
9	25,27	72,50	5,93	28,19
10	25,40	72,15	6,10	27,21
11	22,71	70,04	7,54	28,13
12	23,54	71,46	5,67	29,41
13	22,40	69,66	6,70	28,15
14	23,44	69,88	8,25	26,35
15	22,84	69,74	5,73	27,48
16	24,15	70,29	5,76	26,05
17	23,42	71,26	6,50	29,20
18	23,97	71,44	5,63	28,46
19	23,84	71,18	5,07	28,39
20	22,64	70,17	6,87	28,60
21	21,96	68,33	6,89	26,47
22	25,03	70,91	5,18	25,63
23	21,88	69,66	7,05	29,07
24	22,50	69,41	6,89	27,41
25	24,44	72,09	5,31	28,95
26	25,70	72,03	5,52	26,50
27	22,72	71,14	6,77	30,26
28	18,61	65,51	7,21	28,14
29	22,02	69,36	5,93	28,34
30	23,26	70,48	6,77	27,95

Na tabela A.7 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 7.

Tabela A.7 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 7.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	25,09	72,11	5,96	27,74
2	24,69	72,63	6,49	29,34
3	25,37	71,93	5,45	26,94
4	21,93	68,52	6,46	26,94
5	22,02	69,19	5,95	28,11
6	21,97	68,97	6,89	27,66
7	24,88	70,96	5,67	25,96
8	21,08	68,66	6,37	28,93
9	21,11	67,21	5,67	26,18
10	22,98	71,05	6,26	29,65
11	23,66	69,63	4,14	25,87
12	22,60	69,96	7,11	28,27
13	24,06	70,07	5,45	25,78
14	26,58	72,73	4,35	26,35
15	22,29	70,74	6,16	30,41
16	22,79	69,98	5,66	28,06
17	25,41	72,28	4,76	27,59
18	26,02	72,83	4,33	27,58
19	22,18	69,29	5,64	28,04
20	24,47	71,01	5,42	26,80
21	25,06	72,30	5,38	28,22
22	25,48	73,29	5,62	29,13
23	24,03	70,98	6,29	27,56
24	22,82	70,37	6,23	28,66
25	21,89	68,53	7,04	26,98
26	22,12	69,49	6,79	28,37
27	24,34	71,48	6,86	27,81
28	23,44	71,52	6,21	29,70
29	24,81	72,55	5,46	29,15
30	21,38	67,51	5,40	26,26

Na tabela A.8 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 8.

Tabela A.8 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 8.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	19,56	66,71	7,05	28,26
2	20,76	67,32	5,52	27,04
3	21,90	69,82	7,03	29,36
4	23,06	70,44	6,06	28,32
5	20,57	68,08	8,07	28,67
6	22,09	69,41	7,09	28,22
7	20,86	69,16	7,51	30,13
8	21,37	68,38	6,62	27,67
9	20,07	67,23	7,56	28,18
10	22,99	70,14	5,98	27,91
11	22,68	70,19	6,63	28,62
12	23,46	70,86	5,77	28,39
13	24,83	71,71	5,36	27,42
14	21,20	68,63	6,66	28,56
15	20,71	68,84	7,08	29,96
16	23,14	71,67	6,46	30,40
17	23,17	70,54	6,77	28,20
18	20,87	68,06	7,95	28,01
19	20,37	68,64	7,58	30,17
20	23,57	70,77	5,57	28,02
21	20,17	66,80	7,09	27,16
22	21,90	69,35	6,78	28,49
23	20,13	67,61	6,96	28,84
24	20,98	68,91	7,27	29,39
25	24,47	71,92	5,82	28,48
26	19,10	66,44	9,76	28,53
27	19,37	67,38	7,10	29,89
28	19,75	67,27	8,08	28,85
29	20,69	67,90	6,52	28,20
30	19,12	66,70	6,84	29,22

Na tabela A.9 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 9.

Tabela A.9 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 9.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	27,15	73,18	4,78	26,27
2	25,61	71,79	4,44	26,38
3	29,28	74,56	4,43	25,28
4	25,65	73,16	4,46	28,91
5	27,09	73,37	4,29	26,75
6	23,35	69,95	5,81	27,03
7	22,70	69,57	6,53	27,43
8	25,72	71,60	4,95	25,80
9	27,59	74,48	4,77	27,92
10	25,45	72,50	5,53	27,88
11	26,40	72,63	5,62	26,39
12	25,24	72,16	4,58	27,69
13	28,10	73,83	4,43	25,90
14	21,00	67,95	6,55	27,80
15	27,04	73,87	4,72	27,69
16	26,11	73,22	5,53	28,05
17	27,19	73,04	3,30	26,04
18	25,53	72,24	5,68	27,29
19	24,88	71,55	4,14	27,32
20	25,76	72,01	4,04	26,57
21	24,16	70,61	4,30	26,74
22	26,31	72,74	4,71	26,87
23	27,57	73,69	4,50	26,48
24	24,64	70,84	3,80	26,44
25	23,47	69,29	6,03	25,52
26	24,82	70,45	3,88	25,35
27	29,05	75,30	4,17	27,12
28	25,81	72,36	4,56	27,14
29	24,49	71,03	6,70	26,76
30	22,62	70,35	6,38	29,05

Na tabela A.10 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 10.

Tabela A.10 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 10.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	23,63	70,11	5,61	26,69
2	24,35	71,23	5,14	27,53
3	24,28	70,71	6,03	26,58
4	24,35	71,36	5,01	27,80
5	25,55	72,35	4,97	27,48
6	25,10	71,21	5,28	26,16
7	21,24	67,86	5,94	27,00
8	23,32	70,47	6,10	27,97
9	23,11	69,94	5,57	27,43
10	28,51	73,99	4,00	25,52
11	27,28	73,39	5,12	26,37
12	26,50	72,74	5,21	26,46
13	26,85	72,20	3,87	25,00
14	25,51	71,48	5,64	25,86
15	26,13	72,57	4,71	26,83
16	26,92	72,93	4,27	26,17
17	28,77	74,85	5,42	26,54
18	24,30	70,81	5,48	26,81
19	26,18	72,91	6,17	27,28
20	26,07	73,34	5,32	28,37
21	22,19	68,51	4,98	26,55
22	26,74	73,58	5,50	27,56
23	23,54	69,03	4,79	24,88
24	25,14	71,16	6,08	25,90
25	27,25	72,95	5,74	25,57
26	26,03	72,84	5,14	27,56
27	27,58	73,41	4,76	25,96
28	22,48	69,03	4,67	27,02
29	26,63	73,55	3,69	27,78
30	23,74	69,53	5,95	25,48

Na tabela A.11 encontram-se representados os valores obtidos no colorímetro para o ensaio 11.

Tabela A.11 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 11.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	25,20	69,99	6,83	26,45
2	26,37	73,35	5,63	27,83
3	26,04	72,82	4,98	27,37
4	25,25	73,36	5,01	29,87
5	24,41	71,06	6,09	27,02
6	26,12	73,45	5,77	28,41
7	25,00	66,39	4,10	26,40
8	23,92	69,82	5,16	25,60
9	27,68	68,57	4,86	27,00
10	24,96	68,01	6,86	25,09
11	25,89	69,99	6,84	28,05
12	26,46	74,51	5,31	29,86
13	24,49	70,35	5,88	25,48
14	26,89	69,02	7,53	28,12
15	24,79	71,86	5,24	27,86
16	27,97	74,82	4,91	27,88
17	28,01	69,86	5,71	28,10
18	28,76	75,00	4,34	26,94
19	28,10	74,52	4,26	27,16
20	24,02	72,11	5,82	29,67
21	25,53	72,44	5,09	27,65
22	23,06	69,91	6,08	27,39
23	23,88	69,78	5,81	29,27
24	22,71	68,74	3,78	26,06
25	24,95	71,83	5,22	27,53
26	23,95	70,80	4,49	27,46
27	28,24	74,22	4,59	26,31
28	23,64	71,03	6,10	28,39
29	27,74	73,63	4,55	26,07
30	24,07	71,62	5,94	28,68

Anexo B – Análise Fatorial 2^k

Na tabela B.1 encontra-se representada a matriz de ensaios realizados com os respectivos níveis altos (+1) e baixos (-1) de cada variável (V, R e t) e respectivas interações.

Tabela B.1 Representação matricial dos ensaios realizados com os respectivos níveis altos (+1) e baixos (-1) de cada variável e respectivas interações.

Ensaio	V	R	t	V	R	t	V*R	V*t	R*t	V*R*t
1	48,8	7	30	1	1	1	1	1	1	1
2	35	7	30	-1	1	1	-1	-1	1	-1
3	48,8	4	30	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	35	4	30	-1	-1	1	1	-1	-1	1
5	48,8	7	15	1	1	-1	1	-1	-1	-1
6	35	7	15	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	48,8	4	15	1	-1	-1	-1	-1	1	1
8	35	4	15	-1	-1	-1	1	1	1	-1
9	41,9	5,5	22,5	0	0	0	0	0	0	0
10	41,9	5,5	22,5	0	0	0	0	0	0	0
11	41,9	5,5	22,5	0	0	0	0	0	0	0

Através desta matriz é possível obter a equação 5.1 para cada parâmetro da cor.

De seguida será apresentado um exemplo de cálculo dos efeitos, coeficientes e variâncias de V para a obtenção do brilho, podendo este ser aplicado às restantes interações e variáveis.

Através da equação B.1 é possível calcular os efeitos da variável V no brilho, usando depois esse valor para o cálculo do coeficiente, representado na equação B.2

$$\text{Efeito } V = \text{Brilho}_{V+} - \text{Brilho}_{V-} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{Efeito } V = 25,06 - 25,12 + 26,92 - 24,21 + 22,30 - 23,24 + 23,55 - 21,43 = 3,84$$

Em que:

Brilho_{V+} - Valores de brilho para valores de V no nível alto (+1)

Brilho_{V-} - Valores de brilho para valores de V no nível baixo (-1)

$$\text{Coeficiente } V = \frac{\text{Efeito } V}{n} \quad (B.2)$$

$$\text{Coeficiente } V = \frac{3,84}{8} = 0,48$$

Em que n corresponde ao número de ensaios realizados.

Segue-se o cálculo da variância para eliminar na função do brilho as parcelas que não sejam estatisticamente significativas, usando para tal a equação B.3

$$\text{Variância} = \frac{\text{Coeficiente } V^2}{n} \quad (B.3)$$

$$\text{Variância} = \frac{0,48^2}{8} = 1,84$$

Reter-se-ão os coeficientes cuja variância seja significativamente superior à variância do erro experimental, V_ϵ (teste de Fisher). O erro experimental é calculado usando a equação B.4

$$V_\epsilon = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (c_i - \bar{c})^2}{(n_0 - 1)} \quad (B.4)$$

Em que:

c_i – Resposta obtida no ensaio ao centro i

\bar{c} – Médias das respostas obtidas nos ensaios ao centro

n_0 – Número de ensaios ao centro realizados

De seguida utiliza-se o Teste de Fisher (equação B.5) para determinar se os coeficientes serão rejeitados ou não.

$$F_i = \frac{V_i}{V_\epsilon} \quad (B.5)$$

$$F_i = \frac{1,84}{0,035} = 52,04$$

Em que:

V_i – Variância de cada interação i

Calcula-se também o valor de F_{α_1, α_2} , que corresponde à distribuição F de Snedecor-Fisher, com um intervalo de confiança de 95% para graus de liberdade α_1 e α_2 , sendo o primeiro o número de graus de liberdade para o numerador e o segundo o número de graus de liberdade para o denominador. Neste caso tem-se um grau de liberdade para o numerador e $n-1$ graus de liberdade para o denominador, sendo obtido um valor de, aproximadamente, 18,51.

Uma vez que o valor de F_i é bastante superior ao de F_{α_1, α_2} , o efeito de V no brilho é significativo, logo o termo V deve ser incluído na equação. Caso $F_i < F_{\alpha_1, \alpha_2}$, o termo não teria significância e deve ser excluído da equação.

Após o cálculo de todos os efeitos, coeficientes e variâncias de todas as interações no brilho, L , a e b , encontram-se representados nas tabelas B.2 a B.5 os resultados obtidos.

Tabela B.2 Resultado da análise fatorial no estudo do brilho.

Ensaio	V	R	t	Brilho	V	R	t	V*R	V*t	R*t	V*R*t
1	48,8	7	30	25,06	1	1	1	1	1	1	1
2	35	7	30	25,12	-1	1	1	-1	-1	1	-1
3	48,8	4	30	26,92	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	35	4	30	24,21	-1	-1	1	1	-1	-1	1
5	48,8	7	15	22,30	1	1	-1	1	-1	-1	-1
6	35	7	15	23,24	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	48,8	4	15	23,55	1	-1	-1	-1	-1	1	1
8	35	4	15	21,43	-1	-1	-1	1	1	1	-1
9	41,9	5,5	22,5	25,66	0	0	0	0	0	0	0
10	41,9	5,5	22,5	25,31	0	0	0	0	0	0	0
11	41,9	5,5	22,5	25,60	0	0	0	0	0	0	0
Efeitos					3,84	-0,39	10,80	-5,83	1,47	-1,50	0,29
Coefficiente				23,98	0,48	-0,05	1,35	-0,73	0,18	-0,19	0,04
Variância					1,84	0,02	14,57	4,25	0,27	0,28	0,01
Fi					52,04	0,54	411,52	119,88	7,62	7,95	0,29
F_{α1,α2}				18,51	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗
V_ε				0,035							

Tabela B.3 Resultado da análise fatorial no estudo do L.

Ensaio	V	R	t	L	V	R	t	V*R	V*t	R*t	V*R*t
1	48,8	7	30	71,55	1	1	1	1	1	1	1
2	35	7	30	72,04	-1	1	1	-1	-1	1	-1
3	48,8	4	30	73,49	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	35	4	30	70,79	-1	-1	1	1	-1	-1	1
5	48,8	7	15	69,78	1	1	-1	1	-1	-1	-1
6	35	7	15	70,45	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	48,8	4	15	70,59	1	-1	-1	-1	-1	1	1
8	35	4	15	68,90	-1	-1	-1	1	1	1	-1
9	41,9	5,5	22,5	72,11	0	0	0	0	0	0	0
10	41,9	5,5	22,5	71,67	0	0	0	0	0	0	0
11	41,9	5,5	22,5	71,43	0	0	0	0	0	0	0
Efeitos					3,24	0,05	8,15	-5,55	1,19	-1,44	-0,81
Coefficiente				70,95	0,40	0,01	1,02	-0,69	0,15	-0,18	-0,10
Variância					1,31	0,00	8,29	3,85	0,18	0,26	0,08
Fi					10,9577	0,00258	69,2745	32,14	1,47268	2,17598	0,69348
F_{α1,α2}				18,5128	✗	✗	✓	✓	✗	✗	✗
Verro				0,119726							

Tabela B.4 Resultado da análise fatorial no estudo do a.

Ensaio	V	R	t	a	V	R	t	V*R	V*t	R*t	V*R*t
1	48,8	7	30	4,54	1	1	1	1	1	1	1
2	35	7	30	5,15	-1	1	1	-1	-1	1	-1
3	48,8	4	30	4,57	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	35	4	30	5,65	-1	-1	1	1	-1	-1	1
5	48,8	7	15	6,04	1	1	-1	1	-1	-1	-1
6	35	7	15	6,34	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	48,8	4	15	5,85	1	-1	-1	-1	-1	1	1
8	35	4	15	6,88	-1	-1	-1	1	1	1	-1
9	41,9	5,5	22,5	4,92	0	0	0	0	0	0	0
10	41,9	5,5	22,5	5,21	0	0	0	0	0	0	0
11	41,9	5,5	22,5	5,43	0	0	0	0	0	0	0
Efeitos					-3,04	-0,88	-5,21	1,21	-0,36	-0,18	-0,26
Coefficiente				5,63	-0,38	-0,11	-0,65	0,15	-0,05	-0,02	-0,03
Variância					1,15	0,10	3,39	0,18	0,02	0,00	0,01
Fi					17,9231	1,51187	52,7462	2,84287	0,25911	0,05956	0,13453
F_{α1,α2}				18,5128	×	×	✓	×	×	×	×
Verro				0,06427							

Tabela B.5 Resultado da análise fatorial no estudo do b.

Ensaio	V	R	t	b	V	R	t	V*R	V*t	R*t	V*R*t
1	48,8	7	30	27,04	1	1	1	1	1	1	1
2	35	7	30	27,69	-1	1	1	-1	-1	1	-1
3	48,8	4	30	27,34	1	-1	1	-1	1	-1	-1
4	35	4	30	27,05	-1	-1	1	1	-1	-1	1
5	48,8	7	15	28,69	1	1	-1	1	-1	-1	-1
6	35	7	15	28,08	-1	1	-1	-1	1	-1	1
7	48,8	4	15	27,80	1	-1	-1	-1	-1	1	1
8	35	4	15	28,62	-1	-1	-1	1	1	1	-1
9	41,9	5,5	22,5	26,93	0	0	0	0	0	0	0
10	41,9	5,5	22,5	26,67	0	0	0	0	0	0	0
11	41,9	5,5	22,5	27,50	0	0	0	0	0	0	0
Efeitos					-0,56	0,68	-4,08	0,49	-0,16	-0,02	-2,37
Coefficiente				27,79	-0,07	0,09	-0,51	0,06	-0,02	0,00	-0,30
Variância					0,04	0,06	2,08	0,03	0,00	0,00	0,70
Fi					0,22169	0,32466	11,5588	0,16558	0,01707	0,0003	3,9163
F_{α1,α2}				18,5128	×	×	×	×	×	×	×
Verro				0,179784							

Anexo C – Resultados obtidos no estudo da influência do bissulfato de sódio

Na tabela C.1 encontram-se representados os valores de pH obtidos nos 3 ensaios do estudo da influência do bissulfato de sódio.

Tabela C.1 Valores de pH obtidos nos 3 ensaios do estudo da influência do bissulfato de sódio.

Tempo (min)	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3	
	Com NaHSO ₄	Sem NaHSO ₄	Com NaHSO ₄	Sem NaHSO ₄	Com NaHSO ₄	Sem NaHSO ₄
1,20	5,51	6,31	5,68	5,69	7,18	7,32
1,33	4,20	4,96	3,99	4,74	5,02	4,98
1,45	13,16	5,24	4,19	13,46	13,87	12,63
1,58	13,40	13,37	12,54	13,22	13,89	12,84
1,70	12,59	13,17	12,63	12,95	13,70	14,00
1,97	13,93	13,52	13,84	13,33	13,50	14,03
2,27	9,84	12,92	13,38	12,93	13,92	13,45
2,48	9,81	13,02	9,19	8,99	10,13	10,35
17,00	9,72	10,06	9,70	9,91	10,17	10,66
32,00	9,39	9,63	9,46	9,66	10,17	10,34
37,55	9,81	9,83	9,99	10,10	9,91	10,18
38,20	9,78	9,78	9,98	10,00	9,75	9,99
38,87	9,48	9,58	9,81	9,85	9,59	9,84
40,18	9,63	9,61	9,73	9,76	9,50	9,54
40,80	9,42	9,41	9,53	9,49	9,43	9,54
41,63	9,19	9,22	9,48	9,45	7,91	9,47
42,32	1,70	9,13	2,20	9,40	1,26	9,51
42,48	1,33	9,20	1,39	9,77	1,58	9,87
45,23	1,61	9,60	1,72	10,04	2,70	9,75
47,50	5,14	9,59	1,89	9,94	5,25	8,56
50,17	6,69	8,73	5,14	8,73	6,62	8,41
52,58	7,08	8,50	6,57	8,28	7,16	8,24
55,03	6,90	8,30	7,58	8,23	7,41	8,48
58,53	6,85	8,03	6,93	8,12	7,36	8,33
60,77	7,13	8,00	6,84	7,96	6,89	8,60
62,25	7,24	8,13	7,06	7,91	7,04	7,58
62,45	7,25	7,58	7,33	7,69	7,24	7,95
68,87	6,62	8,76	6,61	9,08	7,78	9,05

Na tabela C.2 encontram-se representadas as humidades obtidas nos 3 ensaios do estudo da influência do bissulfato de sódio.

Tabela C.2 Valores de humidade obtidos nos 3 ensaios do estudo da influência do bissulfato de sódio.

1º Ensaio			2º Ensaio			3º Ensaio			
Humidade			Humidade			Humidade			
C/ NaHSO ₄	S/ NaHSO ₄	S/Lavação	C/ NaHSO ₄	S/ NaHSO ₄	S/Lavação	C/ NaHSO ₄	S/ NaHSO ₄	S/Lavação	
6,2	6	4,2	7,0	5,0	5,4	6,9	7,0	4,2	
5,1	4,9	4,3	5,0	5,2	6,3	6,9	7,0	4,6	
6,2	7,0	5,5	7,0	5,8	5,0	5,0	5,8	4,5	
6,3	5,9	4,0	6,0	5,8	4,9	7,5	5,9	4,8	
5,8	6,5	5,0	6,0	6,0	4,9	9,0	5,0	4,3	
5,2	6,1	4,5	5,5	6,5	5,0	6,0	5,5	5,1	
6,8	5,5	4,1	5,7	5,2	4,7	7,0	7,0	4,9	
5,4	6,6	4,1	6,8	5,5	4,9	5,9	6,5	4,5	
5,5	6,0	4,5	7,0	5,8	4,4	6,0	6,5	4,0	
6,0	6,5	4,2	6,9	6,8	5,0	6,0	7,0	5,6	
Média	5,85	6,1	4,44	6,29	5,76	5,05	6,62	6,32	4,65
Desvio Padrão	0,55	0,60	0,47	0,74	0,57	0,51	1,11	0,73	0,47

Nas tabelas C.3 a C.5 encontram-se representados os valores de pH das rolhas dos ensaios sem lavação, antes da passagem no ROSA e após passagem no ROSA, com duas agitações.

Tabela C.3 Valores de pH das rolhas, sem lavação, antes e após passagem no ROSA, do ensaio 1.

Antes ROSA				Após ROSA					
Com Ácido		Sem Ácido		Com Ácido		Sem Ácido		Sem Lavagem	
1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação
6,45	6,11	6,50	5,98	6,89	6,70	6,90	6,57	5,84	5,80
6,73	6,75	6,62	6,12	6,73	6,67	7,05	6,85	6,04	5,74
6,65	6,51	6,54	6,27	6,65	6,62	7,09	6,92	6,08	5,63

Tabela C.4 Valores de pH das rolhas, sem lavação, antes e após passagem no ROSA, do ensaio 2.

Antes ROSA				Após ROSA					
Com Ácido		Sem Ácido		Com Ácido		Sem Ácido		Sem Lavação	
1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação
6,39	6,20	6,45	6,00	6,80	6,70	6,95	6,6	5,75	5,73
6,70	6,71	6,60	6,15	6,69	6,60	7,00	6,92	5,95	5,83
6,66	6,58	6,50	6,30	6,70	6,58	7,01	6,9	6,10	5,91

Tabela C.5 Valores de pH das rolhas, sem lavação, antes e após passagem no ROSA, do ensaio 3.

Antes ROSA				Após ROSA					
Com Ácido		Sem Ácido		Com Ácido		Sem Ácido		Sem Lavação	
1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação	Agitação
7,52	7,36	7,55	7,44	7,47	7,43	7,58	7,21	6,44	6,37
7,32	7,22	7,41	7,34	7,40	7,26	7,61	7,51	6,55	6,44
7,29	7,25	7,59	7,22	7,57	7,59	7,68	7,67	6,40	6,52

Nas tabelas C.6 a C.20 encontram-se representados os resultados obtidos no colorímetro relativos aos três ensaios, sem lavação, antes e após passagem no ROSA, com e sem bissulfato de sódio.

Tabela C.6 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas sem lavagem.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	15,52	61,63	14,02	27,06
2	13,49	58,46	13,23	26,73
3	17,74	63,98	12,95	26,46
4	12,90	58,56	14,53	28,37
5	11,58	56,52	13,91	28,59
6	14,90	61,16	11,62	28,21
7	15,61	61,20	13,10	26,36
8	11,49	56,30	13,50	28,37
9	12,37	56,80	14,77	26,57
10	16,23	61,99	11,68	26,43
11	15,30	61,28	12,96	27,24
12	15,14	60,32	11,04	26,21
13	14,67	59,68	12,30	26,00
14	13,60	59,74	13,94	28,69
15	14,12	59,73	13,73	27,36
16	12,72	58,14	14,65	28,17
17	15,57	61,19	13,10	26,36
18	15,02	60,62	13,26	26,68
19	13,33	59,01	13,52	28,13
20	15,10	60,45	13,28	26,06
21	13,93	58,73	12,44	26,15
22	15,62	61,38	13,15	26,70
23	14,81	60,98	14,11	27,69
24	13,32	58,23	13,27	26,80
25	12,87	57,79	12,82	27,29
26	15,73	61,53	13,44	26,63
27	13,11	59,01	14,86	28,57
28	13,82	56,97	11,71	23,10
29	14,42	58,54	11,66	24,48
30	13,63	59,46	13,68	28,15

Tabela C.7 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas com bissulfato de sódio antes do ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	30,56	75,04	4,42	24,18
2	30,75	74,71	4,30	23,26
3	30,09	74,39	4,33	23,77
4	27,03	72,12	4,96	24,40
5	27,67	72,68	5,27	24,40
6	29,74	75,13	3,50	25,82
7	29,88	74,24	4,36	23,80
8	23,98	70,03	4,62	26,12
9	27,07	72,41	5,43	24,84
10	31,22	75,52	3,40	24,11
11	25,67	70,76	3,86	24,42
12	26,61	71,98	5,03	24,91
13	26,65	71,38	4,11	23,81
14	26,28	71,70	4,39	25,02
15	28,26	72,65	3,02	23,54
16	28,61	73,63	3,60	24,78
17	28,20	72,92	4,53	24,09
18	29,95	74,44	3,50	24,12
19	27,86	72,71	4,06	24,29
20	28,38	74,25	4,55	26,27
21	30,09	74,87	3,57	24,76
22	29,27	73,66	4,56	23,66
23	26,33	70,89	5,58	23,25
24	26,46	71,45	5,22	24,21
25	24,76	69,22	3,20	23,31
26	29,17	74,02	4,00	24,58
27	28,01	73,05	5,42	24,55
28	26,63	72,99	4,87	26,82
29	26,03	70,99	4,27	24,20
30	33,01	76,30	4,13	22,75

Tabela C.8 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas com bissulfato de sódio após o ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	27,35	73,11	4,45	25,86
2	25,18	72,45	3,74	28,44
3	24,38	69,91	4,22	25,19
4	27,20	72,10	3,25	24,32
5	26,55	71,90	5,01	24,98
6	26,96	73,16	4,86	26,57
7	25,30	71,10	4,16	25,70
8	23,50	70,28	4,54	27,45
9	27,57	73,69	4,45	26,59
10	27,50	73,19	5,35	25,64
11	26,25	71,46	4,82	24,59
12	23,56	69,61	5,13	26,08
13	30,96	75,75	3,53	24,93
14	27,25	72,60	4,42	25,12
15	25,83	72,33	3,89	27,00
16	26,18	71,86	5,49	25,47
17	26,09	71,91	5,30	25,70
18	26,08	72,70	4,82	27,33
19	26,79	72,30	4,90	25,14
20	26,22	73,02	4,54	27,68
21	28,94	74,21	3,67	25,28
22	28,53	73,99	4,27	25,55
23	25,02	71,10	4,60	26,17
24	25,87	71,45	4,58	25,36
25	25,77	72,07	5,97	26,54
26	28,30	73,57	3,85	25,21
27	29,55	74,97	4,24	25,66
28	25,60	72,38	5,90	27,40
29	26,12	73,25	5,06	28,19
30	27,99	74,36	4,82	27,08

Tabela C.9 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas sem bissulfato de sódio antes do ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	24,00	69,76	4,34	25,48
2	25,20	68,59	1,55	21,40
3	26,02	71,77	4,73	25,61
4	33,10	76,34	3,98	22,68
5	29,90	73,35	4,01	22,10
6	28,21	72,64	4,69	23,47
7	31,25	75,47	4,37	23,91
8	26,34	72,78	5,78	26,67
9	26,74	71,87	4,06	24,61
10	26,34	69,41	1,92	20,85
11	27,49	72,86	3,75	25,20
12	26,06	71,16	5,27	24,38
13	25,71	70,95	4,02	24,70
14	29,47	73,68	3,67	23,40
15	28,61	74,48	3,87	26,40
16	28,68	73,30	3,20	24,16
17	27,21	72,46	5,90	24,73
18	31,16	75,59	3,53	24,33
19	28,31	73,57	4,42	25,16
20	27,31	73,79	4,61	27,20
21	27,38	72,15	3,86	24,03
22	28,86	73,59	5,23	24,16
23	30,29	74,62	3,86	23,74
24	26,48	71,94	5,06	25,14
25	25,06	71,36	4,50	26,62
26	26,95	72,49	4,65	25,38
27	27,35	71,72	3,02	23,28
28	26,00	71,47	5,74	24,96
29	27,39	73,11	4,26	25,81
30	29,57	74,40	5,03	24,59

Tabela C.10 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 1, em rolhas sem bissulfato de sódio após o ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	26,84	72,56	4,83	25,71
2	29,00	74,91	3,71	26,57
3	27,80	72,33	4,18	23,61
4	25,50	71,51	6,21	25,95
5	26,65	72,17	5,49	25,25
6	27,67	72,76	4,31	24,62
7	28,63	73,12	4,05	23,79
8	28,04	72,84	4,06	24,23
9	27,77	73,11	3,81	25,20
10	28,16	73,61	3,61	25,49
11	28,25	73,91	4,99	25,82
12	26,77	72,09	4,61	25,00
13	23,97	70,19	5,54	26,27
14	24,87	71,12	6,10	26,41
15	27,41	72,62	5,16	24,77
16	32,30	77,07	3,06	25,43
17	27,13	72,00	5,26	24,15
18	30,25	74,80	3,68	24,36
19	29,05	72,78	4,32	22,39
20	25,00	69,99	4,46	24,11
21	27,50	72,19	3,57	23,91
22	29,61	76,29	3,80	28,04
23	27,40	73,13	4,46	25,75
24	29,21	74,38	3,92	25,19
25	27,94	73,77	5,34	26,00
26	26,82	72,14	4,44	24,99
27	28,58	74,06	3,69	25,64
28	21,65	67,29	5,84	25,32
29	25,64	71,32	5,47	25,48
30	30,27	74,17	3,59	23,09

Tabela C.11 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas sem lavação.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	14,42	60,07	12,52	27,33
2	13,04	57,59	13,58	26,22
3	14,88	60,88	13,40	27,46
4	17,88	65,27	13,33	28,36
5	12,92	56,71	14,00	24,95
6	13,93	59,26	13,62	26,92
7	12,88	57,12	14,02	25,81
8	16,94	62,72	12,01	26,10
9	13,47	58,54	13,84	26,88
10	18,45	64,94	12,70	26,67
11	15,54	60,59	13,53	25,45
12	17,94	65,02	12,04	27,94
13	13,52	58,80	13,59	27,18
14	15,89	62,06	12,75	27,25
15	12,77	58,24	14,69	28,05
16	16,65	62,36	13,10	26,00
17	15,83	61,31	13,99	25,98
18	14,71	59,85	13,56	26,10
19	12,41	56,66	13,42	26,45
20	14,71	59,82	14,12	25,98
21	14,27	59,90	12,96	27,35
22	14,82	61,24	15,48	28,10
23	17,26	63,20	13,72	25,89
24	11,99	56,00	13,54	26,32
25	14,78	60,48	12,58	27,08
26	16,71	63,29	12,67	27,55
27	13,76	59,33	13,29	27,63
28	13,10	57,45	13,96	25,83
29	13,78	59,19	14,70	27,11
30	14,18	59,96	14,59	27,36

Tabela C.12 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas com bissulfato de sódio antes do ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	33,81	77,06	3,48	23,18
2	36,82	78,05	2,63	20,73
3	35,34	76,95	3,54	20,68
4	36,24	78,70	1,30	22,95
5	31,27	75,16	5,43	23,20
6	32,22	75,50	3,85	22,50
7	34,80	76,77	3,11	21,17
8	34,30	77,32	2,63	23,03
9	33,44	76,03	3,19	21,78
10	30,12	75,17	4,47	25,17
11	31,31	75,25	4,10	23,43
12	32,63	75,48	3,43	21,99
13	31,95	75,93	3,29	23,90
14	36,40	78,62	2,75	22,38
15	35,73	77,26	4,48	20,55
16	32,07	75,36	5,81	22,32
17	33,96	76,98	3,86	22,81
18	31,43	74,37	4,52	21,53
19	33,47	75,83	3,74	21,38
20	33,79	76,44	3,28	22,06
21	33,56	76,72	3,82	22,85
22	35,95	77,47	3,02	20,82
23	30,20	74,19	4,43	23,20
24	33,66	77,32	4,10	23,80
25	33,25	77,07	3,50	23,94
26	32,56	75,63	2,83	22,36
27	32,44	75,46	3,62	22,15
28	33,56	76,57	4,00	22,58
29	30,86	74,80	4,70	23,37
30	32,91	75,18	2,85	21,02

Tabela C.13 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas com bissulfato de sódio após o ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	30,24	75,35	3,51	25,42
2	30,66	75,40	4,08	24,84
3	28,03	72,56	2,20	23,95
4	31,59	76,22	3,23	24,91
5	30,32	74,74	4,36	24,06
6	30,07	74,32	4,48	23,62
7	31,11	75,73	4,06	24,68
8	27,48	73,53	5,97	26,25
9	31,88	75,68	3,90	23,39
10	32,91	76,36	3,46	23,20
11	29,68	74,31	3,25	24,42
12	31,17	75,93	3,11	25,06
13	32,13	75,42	4,19	22,53
14	31,87	75,90	3,68	23,85
15	35,98	77,83	3,21	21,44
16	29,18	73,65	3,78	23,86
17	27,35	72,86	4,00	25,50
18	29,93	76,17	3,83	27,42
19	30,65	73,39	2,90	21,06
20	26,47	70,77	2,69	23,20
21	31,96	76,13	3,23	24,22
22	28,27	72,93	5,43	23,94
23	30,27	75,36	3,24	25,40
24	30,47	75,53	3,07	25,40
25	29,22	73,31	3,72	23,19
26	33,48	76,96	2,40	23,54
27	26,80	72,13	3,63	25,02
28	29,89	73,48	4,71	22,35
29	26,91	71,72	4,58	24,12
30	30,46	73,94	3,11	22,43

Tabela C.14 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas sem bissulfato de sódio antes do ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	29,10	72,61	2,65	22,23
2	31,02	75,15	3,43	23,84
3	28,68	71,53	3,61	20,83
4	31,81	75,45	4,29	23,12
5	30,93	74,64	2,59	23,07
6	30,53	73,49	4,09	21,42
7	31,09	74,84	2,90	23,26
8	31,50	75,78	4,54	24,17
9	37,64	80,41	1,49	24,14
10	33,73	76,85	3,56	22,92
11	32,51	75,70	3,60	22,61
12	33,30	77,20	3,20	24,18
13	30,67	73,12	1,72	20,72
14	30,43	74,22	3,74	22,98
15	32,78	76,59	2,38	23,93
16	31,66	75,48	4,45	23,38
17	34,43	77,08	2,59	22,34
18	32,89	75,98	3,67	22,49
19	35,14	77,02	2,76	21,27
20	30,11	74,05	3,19	23,22
21	32,19	75,60	3,70	22,88
22	35,15	77,02	2,56	21,17
23	29,60	73,75	3,24	23,44
24	35,83	77,52	2,75	21,13
25	30,43	73,91	3,83	22,45
26	31,56	75,61	3,14	23,87
27	31,39	74,44	3,74	21,83
28	30,87	73,95	4,28	21,69
29	33,15	77,37	2,43	24,87
30	29,97	73,54	2,55	22,59

Tabela C.15 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 2, em rolhas sem bissulfato de sódio após o ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	28,79	73,49	3,09	24,32
2	31,07	74,83	4,53	23,00
3	31,94	76,10	2,60	24,24
4	33,27	76,56	3,96	22,91
5	34,04	77,14	2,74	22,97
6	32,89	76,19	2,66	22,96
7	32,85	76,38	3,96	23,26
8	31,36	75,78	3,14	24,52
9	34,97	76,67	3,63	20,59
10	28,22	72,70	4,08	23,68
11	30,80	75,22	3,53	24,29
12	30,21	74,86	3,78	24,46
13	31,17	75,11	4,32	23,43
14	30,48	74,20	4,08	22,79
15	34,55	77,67	2,75	23,22
16	28,21	73,66	4,31	25,43
17	32,60	76,14	3,35	23,25
18	29,12	74,40	5,92	25,09
19	30,74	75,53	4,92	24,79
20	34,57	76,85	3,29	21,61
21	31,77	75,89	2,79	24,05
22	33,41	76,34	4,19	22,23
23	31,50	74,60	4,07	21,88
24	32,45	75,21	3,81	21,63
25	35,25	77,13	2,71	21,20
26	33,68	77,02	3,38	23,24
27	29,27	73,92	3,92	24,07
28	28,55	72,83	2,78	23,47
29	33,62	77,42	3,24	24,08
30	32,18	75,38	4,46	22,27

Tabela C.16 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas sem lavação.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	15,35	60,63	14,50	25,72
2	16,54	62,43	13,45	26,23
3	13,72	59,77	14,22	28,30
4	13,58	57,06	11,41	24,00
5	18,34	65,39	11,62	27,87
6	14,71	60,24	14,32	26,70
7	15,48	61,55	12,93	27,26
8	12,38	56,72	13,65	26,60
9	17,89	63,89	11,97	26,07
10	17,71	64,13	12,03	26,94
11	18,18	64,10	12,81	25,67
12	17,00	63,17	13,34	26,65
13	14,98	60,48	13,56	26,53
14	17,20	63,57	11,36	27,13
15	14,88	60,10	15,26	25,87
16	15,60	61,76	14,61	27,17
17	18,71	65,46	13,72	26,78
18	16,57	62,60	12,85	26,52
19	15,07	61,65	14,78	28,20
20	15,28	60,62	12,79	26,04
21	15,70	61,55	14,64	26,51
22	18,31	64,00	11,89	25,19
23	13,37	58,69	12,31	27,59
24	15,08	61,05	13,47	27,31
25	14,18	58,89	12,78	25,78
26	18,97	65,26	11,57	26,19
27	16,20	62,26	13,10	26,78
28	15,44	60,52	12,15	25,69
29	14,43	59,43	13,07	26,00
30	14,44	59,86	13,07	26,89

Tabela C.17 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas com bissulfato de sódio antes do ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	22,97	69,18	4,41	26,40
2	21,93	69,30	4,57	28,57
3	24,30	70,58	5,03	26,44
4	22,43	70,39	6,03	29,58
5	21,78	68,17	5,15	26,69
6	25,27	71,75	5,27	26,85
7	22,37	69,58	4,53	28,26
8	25,44	72,19	5,24	27,35
9	25,51	73,25	4,61	29,26
10	24,41	70,52	4,94	26,14
11	23,31	70,30	5,58	27,80
12	22,28	70,23	5,54	29,60
13	23,25	71,40	5,35	29,95
14	21,42	68,89	5,33	28,79
15	21,32	68,03	6,94	27,24
16	21,14	69,36	6,34	30,13
17	22,44	69,59	5,74	28,11
18	24,79	71,56	5,16	27,37
19	20,20	68,67	6,67	30,67
20	22,51	69,79	7,60	28,13
21	21,48	69,03	4,86	29,01
22	24,55	70,92	5,32	26,58
23	24,84	72,60	5,17	29,22
24	22,04	70,01	5,66	29,63
25	22,79	69,74	5,64	27,67
26	20,15	65,50	5,42	25,08
27	20,73	67,28	7,32	27,00
28	23,12	70,97	4,21	29,42
29	22,55	70,14	5,39	28,92
30	24,94	72,21	4,85	28,37

Tabela C.18 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas com bissulfato de sódio após o ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	22,43	70,35	5,31	29,45
2	21,55	68,88	5,66	28,36
3	19,50	68,03	6,65	31,00
4	22,77	71,00	5,65	29,99
5	23,66	70,84	5,52	28,04
6	23,44	71,44	5,68	29,51
7	22,42	70,12	5,93	29,00
8	20,65	67,98	5,88	28,61
9	19,82	67,28	5,32	28,95
10	22,91	71,48	4,23	30,70
11	23,22	69,54	5,70	26,41
12	21,27	68,23	5,79	27,70
13	21,38	69,86	5,33	30,59
14	21,26	68,69	5,65	28,62
15	20,02	67,98	7,03	29,73
16	20,92	68,26	5,66	28,52
17	23,01	71,17	5,98	29,83
18	22,75	69,43	5,92	27,10
19	21,61	69,72	6,30	29,79
20	23,68	70,40	4,14	27,29
21	22,81	70,89	5,55	29,66
22	24,14	71,03	5,15	27,54
23	22,46	69,70	6,04	28,11
24	23,34	70,18	4,84	27,41
25	21,38	69,74	5,61	30,35
26	20,86	69,10	6,41	30,21
27	22,92	69,84	5,36	27,60
28	21,43	67,61	6,77	26,21
29	23,14	70,31	5,70	27,98
30	22,53	71,09	5,00	30,65

Tabela C.19 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas sem bissulfato de sódio antes do ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	32,06	74,84	2,80	21,62
2	29,78	73,92	3,52	23,39
3	34,88	77,83	2,90	23,03
4	30,40	74,78	3,44	24,10
5	32,93	76,31	3,10	23,10
6	30,59	73,25	3,68	20,90
7	33,35	76,42	3,15	22,65
8	34,13	76,58	3,44	21,77
9	29,98	74,27	3,66	23,85
10	29,86	73,61	3,34	22,77
11	33,83	75,83	3,82	20,80
12	30,46	73,73	3,74	22,02
13	30,96	74,44	3,22	22,64
14	32,24	75,39	4,16	22,30
15	31,90	75,56	4,38	23,15
16	30,84	75,06	3,02	23,93
17	33,36	75,68	4,06	21,14
18	32,54	75,19	2,78	21,62
19	27,93	72,55	3,35	24,00
20	35,25	76,47	3,18	19,98
21	33,52	76,28	3,12	22,12
22	29,87	74,53	2,61	24,52
23	32,24	76,38	2,81	24,38
24	32,22	75,69	3,84	23,02
25	31,36	74,35	3,61	21,81
26	30,75	74,91	2,83	23,89
27	28,62	72,65	5,10	22,89
28	28,18	72,16	4,23	22,62
29	31,87	74,86	3,92	21,90
30	31,15	75,33	2,94	24,03

Tabela C.20 Valores obtidos no colorímetro para o ensaio 3, em rolhas sem bissulfato de sódio após o ROSA.

Rolha	Brilho	L	a	b
1	30,91	74,56	3,48	22,92
2	31,23	74,70	4,39	22,51
3	32,32	75,86	3,59	23,07
4	28,55	73,48	4,27	24,61
5	31,46	74,76	2,84	22,40
6	30,27	74,65	4,77	23,92
7	30,78	75,54	3,34	24,95
8	29,31	73,90	3,68	24,22
9	31,75	75,17	3,31	22,68
10	30,78	74,34	4,39	22,64
11	31,22	74,07	4,46	21,33
12	32,25	75,63	2,91	22,84
13	32,23	75,16	4,85	21,72
14	31,56	75,27	2,47	23,25
15	33,06	75,72	3,02	21,71
16	30,25	75,03	3,38	24,81
17	30,18	75,08	2,97	25,08
18	30,61	74,25	4,11	22,70
19	29,62	74,20	3,18	24,34
20	30,76	74,44	4,32	22,78
21	31,83	76,04	2,74	24,20
22	27,09	71,60	2,33	23,65
23	29,37	73,15	3,93	22,66
24	31,28	74,84	3,31	22,82
25	31,02	74,52	2,44	22,67
26	29,75	74,18	3,95	23,98
27	32,90	76,76	2,58	24,05
28	30,76	74,34	2,76	22,73
29	34,02	77,52	2,52	23,77
30	33,13	77,07	2,37	24,22