



Otimização do Processo de Lavação de Rolhas Aglomeradas de Cortiça

CRISTIANO MANUEL ALVES SILVA

Outubro de 2021

Otimização do Processo de Lavação de Rolhas Aglomeradas de Cortiça

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

Cristiano Manuel Alves Silva

Orientação:

Engenheira Juliana Marques (Amorim Cork, S.A.)

Doutora Manuela Correia (ISEP)

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Amorim Cork, S.A. pela oportunidade de realizar a presente dissertação, em especial à unidade industrial De Sousa.

Gostaria de agradecer aos membros da equipa de controlo de processo e de controlo de qualidade, pela ajuda prestada durante a realização da dissertação. Em especial à Engenheira Juliana Marques pela orientação durante o período em que foi desenvolvido o trabalho de mestrado conducente a esta dissertação.

À Doutora Manuela Correia pela ajuda e apoio prestado na realização da dissertação.

Por fim, à minha família e amigos por toda a ajuda prestada ao longo do meu percurso académico.

Resumo

A presente dissertação, realizada em ambiente industrial na Amorim Cork, S.A., teve como objetivos: (i) obter lavagens homogéneas e um processo uniformizado e robusto, (ii) reduzir o consumo de reagentes químicos, (iii) reduzir o valor residual de peróxido de hidrogénio presente nas rolhas aglomeradas de cortiça após o processo de lavação e (iv) melhorar a qualidade visual das rolhas aglomeradas de cortiça após o processo de lavação.

Para tal foram realizados ensaios laboratoriais que consistiram no estudo do impacto de diferentes proporções de reagentes (NaOH e H_2O_2) no pH da solução resultante, tendo em vista a redução dos reagentes responsáveis pela formação do agente de branqueamento. Nestes ensaios foram estudadas quatro proporções diferentes, tendo como ponto de partida as quantidades utilizadas na lavação corrente na unidade industrial. De seguida realizaram-se ensaios industriais, partindo dos resultados obtidos nos ensaios laboratoriais, tendo sido feita a reformulação dos passos do programa de lavação e a otimização das condições de operação. Foram realizados doze ensaios industriais, dos quais três tiveram como objetivo a redução dos reagentes, cinco a otimização das condições de temperatura ao longo do programa e os restantes quatro a redução do valor residual de peróxido de hidrogénio. Por fim fez-se a validação do programa otimizado através da realização de 26 ensaios industriais nas condições otimizadas. Os valores de brancura ISO dos ensaios de validação foram comparados estatisticamente com os da lavação corrente na unidade industrial.

Os resultados obtidos mostram que a lavação resultante desta dissertação apresentou maior homogeneidade entre lavagens quando comparada com a lavação atual, um valor médio residual de peróxido de hidrogénio aprovado, em média, ao fim de 15,5 horas após a lavação e permite uma diminuição do custo dos reagentes de lavação de cerca de 54,7%.

Palavras-chave: branqueamento, agente de branqueamento, brancura ISO, valor residual de peróxido de hidrogénio.

Abstract

The objectives of this dissertation, carried out in an industrial environment at Amorim Cork S.A., were to (i) obtain homogenous washing and a uniform and robust process, (ii) reduce the consumption of chemical reagents, (iii) reduce the residual value of hydrogen peroxide present in agglomerated cork stoppers after the washing process and (iv) improve the visual quality of the agglomerated cork stoppers after the washing process.

For this purpose, laboratory tests were carried out which consisted of studying the impact of different proportions of reagents (NaOH and H₂O₂) on the final pH of the solution, aiming the reduction of the reagents responsible for the formation of the whitening agent. In these tests four different reagent mixtures were studied, using as a starting point the amounts used in the current washing process in the industrial unit. Next, industrial trials were performed, in which the results obtained in the laboratory trials were applied, the washing program steps were reformulated, and the operating conditions were optimized. A total of twelve industrial tests were performed, three of which aimed at reducing the reagents, five aimed at optimizing the temperature conditions throughout the program, and the remaining four aimed at reducing the residual value of hydrogen peroxide. Finally, the validation of the optimized program was carried out through 26 industrial trials under optimized conditions. The ISO whiteness values of the validation tests were statistically compared with those of the current washing in the industrial unit.

The results obtained show that the washing conditions resulting from this dissertation showed greater homogeneity between washings when compared to the current washing, an average residual value of hydrogen peroxide approved, on average, after 15.5 hours after washing and allows a decrease in cost of wash reagents of about 54.7%.

Keywords: bleaching, bleaching agent, ISO whiteness, hydrogen peroxide residual value.

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Objetivo.....	1
1.2	Corticeira Amorim	1
1.3	A cortiça	1
1.3.1	Morfologia da cortiça	3
1.3.2	Composição química da cortiça	3
1.3.3	Componentes estruturais	3
1.3.4	Componentes não estruturais.....	5
1.4	Neutrocork.....	5
1.4.1	Processo produtivo	6
2	Processo de lavação.....	8
2.1	Fase de homogeneização	8
2.2	Fase de branqueamento	8
2.3	Fase de neutralização	9
3	Materiais e método	10
3.1	Métodos de controlo de qualidade.....	10
3.1.1	Ensaio visuais	10
3.1.2	Ensaio químicos.....	11
3.2	Ensaio laboratoriais	11
3.3	Ensaio Industriais.....	12
3.3.1	Reformulação dos passos do programa	12
3.3.2	Plano de ensaios industriais.....	13
3.4	Validação do programa	18
4	Resultados e discussão	19
4.1	Ensaio laboratoriais	19
4.2	Ensaio indústrias.....	20
4.2.1	Redução do consumo de reagentes.....	20
4.2.2	Definição dos valores de <i>Set Point</i> ao longo do programa.....	22
4.2.3	Ajustes finais às quantidades de reagentes	25
4.2.4	Redução do valor residual de peróxido de hidrogénio	26
4.3	Validação do programa	28

4.3.1 Valores residuais de peróxido de hidrogénio	28
4.3.2 Valores de brancura ISO	29
4.3.3 Comparação de lavagens	30
5 conclusão	32
6 Bibliografia.....	33
Anexo A – Alteração dos passos do programa.....	35
Anexo A1 – Programa atual.....	35
Anexo A.2 – Programa ensaio nº1	36

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Especificações técnicas das rolhas Neutrocork [12]	6
Tabela 3.1 - Quantidades de reagentes utilizados nos ensaios laboratoriais	12
Tabela 3.2 - Plano de ensaios industriais.....	14
Tabela 3.3 - Resumo do programa utilizado no ensaio 1	14
Tabela 3.4 - Resumo do programa utilizado no ensaio 2	15
Tabela 3.5 - Resumo do programa utilizado no ensaio 3	15
Tabela 3.6 - Resumo do programa utilizado no ensaio 4	16
Tabela 3.7 - Resumo do programa utilizado no ensaio 5	16
Tabela 3.8 - Resumo do programa utilizado no ensaio 6	17
Tabela 3.9 - Resumo do programa utilizado no ensaio 7	17
Tabela 3.10 - Resumo do programa utilizado no ensaio 8	18
Tabela 4.1 – Resultados dos ensaios laboratoriais	19
Tabela 4.2 Resultados dos valores de brancura ISO dos ensaios 1 e 2	21
Tabela 4.3 - Resultados dos valores de brancura ISO dos ensaios 3 a 7	23
Tabela 4.4 Valores de brancura ISO do ensaio 8	25
Tabela 4.5 Valores de brancura ISO dos ensaios 9 a 12.....	27
Tabela 4.6 Resultados do Teste F: duas amostras para variâncias	31
Tabela A.1 Programa atual.....	34
Tabela A.2 Programa do ensaio nº1.....	35

Índice de figuras

Figura 1-1 Descortiçamento do sobreiro [4].....	3
Figura 1-2- Estrutura das unidades precursoras da leninha [10]	4
Figura 1-3 - Unidades repetitivas dos polímeros polissacarídeos presentes na cortiça: celulose(A); hemicelulose (B). (adaptado de (11))	5
Figura 1-4 - Processo produtivo das rolhas Neutrocork	7
Figura 3-1 Espectrofotómetro CM-700d.....	10
Figura 3-2 - Equipamento RQflex	11
Figura 4-1 Gráfico de valores residuais de peróxido de hidrogénio dos ensaios 1 e 2 ..	21
Figura 4-2 Gráfico de temperatura do ensaio 2	22
Figura 4-3 Valores de temperatura durante os ensaios 3 a 7	23
Figura 4-4 Valores residuais de peróxido de hidrogénio dos ensaios 3 a 7.....	24
Figura 4-5 Valores residuais de peróxido de hidrogénio do ensaio 8	25
Figura 4-6 Valores de temperatura durante o ensaio 8....	Erro! Marcador não definido.
Figura 4-7 Valores residuais de peróxido de hidrogénio dos ensaios 9 a 12.....	Erro!
Marcador não definido.	
Figura 4-8 Valores de temperatura durante os ensaios 9 a 12	28
Figura 4-9 Valores residuais de peróxido de hidrogénio dos ensaios de lavação	29
Figura 4-10 Valores de brancura ISO dos ensaios de validação	30
Figura 4-11 Interface Teste F: duas amostras para variâncias.....	Erro! Marcador não definido.

1. Introdução

1.1 Objetivo

Este trabalho foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio (DISEST) do segundo ano do Mestrado em Engenharia Química, que tem como objetivo que o aluno realize um trabalho no qual lhe seja possível aplicar os conhecimentos obtidos durante a sua formação.

O presente trabalho foi realizado na Amorim Cork, S.A. e incidiu sobre a etapa do processo produtivo de rolhas de cortiça conhecida como lavação. Teve como objetivos definir novas condições operatórias de forma a: (i) obter lavações mais homogêneas e um processo uniformizado e robusto, (ii) reduzir o consumo de reagentes químicos, (iii) reduzir o valor residual de peróxido de hidrogénio presente nas rolhas aglomeradas de cortiça após o processo de lavação e (iv) melhorar a qualidade visual das rolhas aglomeradas de cortiça após o processo de lavação.

1.2 Corticeira Amorim

Fundada em 1870 a Corticeira Amorim é o maior grupo de transformação de cortiça do mundo, contribuindo como nenhum outro para o negócio, para o mercado, para a economia, para a inovação e para a sustentabilidade de toda a fileira [1].

A Corticeira Amorim é composta por uma série de unidades de negócios, tais como a extração de cortiça, produção de rolhas, revestimentos, aglomerados compósitos e isolamentos, o que permite a aplicação da cortiça em áreas como a arquitetura e design, construção e infraestruturas, aeroespacial, vinhos, entre outras [2].

1.3 A cortiça

O sobreiro é a única espécie vegetal capaz de produzir cortiça de forma sustentável e com a máxima qualidade, que garante uma indústria única no mundo. O sobreiro é, também, conhecido como *Quercus suber* L. por pertencer à família dos carvalhos, integrando um subgrupo que engloba as espécies europeias e asiáticas – o grupo Cerris. Uma das particularidades mais interessantes do sobreiro é a produção de uma casca exterior homogênea, formada por um tecido elástico, impermeável e isolante térmico. O processo de adição de anéis anuais de cortiça faz-se a partir da atividade de um conjunto de células mãe, o felogénio, que no sobreiro se mantém em atividade durante toda a vida da planta, em contraste com as outras árvores, onde o felogénio é descontínuo e tem uma duração anual [3].

A cortiça pode ser extraída, sem danificar a árvore, voltando a ser regenerada. É um tecido vegetal que na botânica se chama de felema e que faz parte do sistema da periderme (pele) que reveste o caule/tronco da árvore. A cortiça é um material 100% natural, reciclável, reutilizável e renovável. Possui qualidades únicas, inigualáveis e que até hoje nenhum engenho humano conseguiu imitar ou ultrapassar [3].

O ciclo de vida da cortiça, enquanto matéria-prima, começa com a extração da casca dos sobreiros. É o chamado descortiçamento e são precisos 25 anos até que um tronco de sobreiro comece a produzir cortiça e a ser rentável. Cada tronco tem que atingir um perímetro de cerca de 70 cm quando medido a 1,3 metros do chão. A partir de então, a sua exploração durará em média 150 anos. No primeiro descortiçamento (desbóia), obtém-se uma cortiça de estrutura muito irregular e com uma dureza que se torna difícil de trabalhar. Esta cortiça denominada de cortiça virgem será utilizada em outras aplicações que não as rolhas (como pavimentos, isolamentos, etc.), visto que não apresenta as qualidades necessárias para esse fim. Nove anos após o primeiro descortiçamento, realiza-se o segundo, onde se obtém um material com uma estrutura regular, menos duro, mas ainda impróprio para o fabrico de rolhas e que se designa por cortiça secundária. É só no terceiro descortiçamento, e nos seguintes, que se obtém a cortiça com as propriedades adequadas para a produção de rolhas de qualidade, uma vez que já apresenta uma estrutura regular com costas e barriga lisas. É a chamada cortiça amadia ou de reprodução. A partir desta altura, o sobreiro fornecerá, de nove em nove anos, cortiça com boa qualidade durante cerca de século e meio, produzindo, em média, 15 descortiçamentos durante toda a sua vida [4].

O descortiçamento é executado em seis etapas: Abrir, Separar, Traçar, Extrair, Descalçar e a Marcação (Figura 1.1). Para efetuar a primeira fase, golpeia-se a cortiça no sentido vertical de modo a formar pranchas e de seguida é feita a separação da prancha do entrecasco do sobreiro. Segue-se um corte horizontal para delimitar o tamanho da prancha de cortiça e cuidadosamente a prancha é retirada da árvore para não se partir. Após essa extração dá-se algumas pancadas na cortiça que não foi removida para remover possíveis parasitas e finalmente marca-se a árvore, utilizando o último algarismo do ano em que foi feito o descortiçamento [4].



Figura 1-1 Descortiçamento do sobreiro [4]

1.3.1 Morfologia da cortiça

As células da cortiça do *Quercus suber* L. encontram-se dispostas em camadas sucessivas, existindo cerca de 40 milhões de células por centímetro cúbico. As células são prismas retangulares empilhadas base com base em colunas paralelas à direção radial da árvore. Na secção tangencial, as células apresentam uma forma poligonal num arranjo tipo favo de mel. A dimensão das camadas varia consoante a atividade celular do felogénio. As células têm em média entre 10 e 30 micrómetros de altura e as paredes celulares entre 1,5 a 3 micrómetros de espessura. É esta estrutura finamente compartimentada que aliada à sua composição química caracteriza e explica as excelentes qualidades físicas e mecânicas que fazem da cortiça um material único no fabrico de rolhas e materiais compósitos [5].

1.3.2 Composição química da cortiça

Os estudos sobre a composição química da cortiça do *Quercus suber* L. que se desenvolveram, permitiram conhecer, em valores médios, a sua composição química, visto a abundância dos seus componentes ser relativamente variável, sendo influenciada pela origem geográfica, qualidade da árvore e local onde é feito o descortiçamento. Assim, a cortiça é constituída maioritariamente por suberina (30-40%), lenhina (19-22%), polissacarídeos (12-20%) e extratáveis (16-20%) [5-7].

1.3.2.1 Componentes estruturais

Os componentes estruturais da cortiça são: suberina, lenhina e os polissacarídeos. Estes compostos são macromoléculas insolúveis de natureza polimérica e representam cerca de 85% da constituição da cortiça [6, 8].

A suberina, que constitui cerca de 30 a 40% da composição da cortiça, é um biopolímero do tipo poliéster que se encontra presente na parede celular da cortiça e é constituído por uma fração poliéster alifático ligado de forma covalente a uma fração fenólica. A fração poliéster alifático é constituído principalmente por unidades de ω-

hidroxiácido, α,ω -ácido dicarboxílico, ácidos gordos de cadeia longa e alguns álcoois. A fração fenólica é constituída por um polímero que na sua maioria apresenta unidades de guaiacol. Desempenha um papel fundamental no que diz respeito à impermeabilidade e à estabilidade das propriedades químicas e físicas da cortiça [9, 10].

Com uma composição de 19 a 22%, a lenhina é um polímero aromático irregular insolúvel, com uma estrutura rígida e ligações covalentes fortes. A sua estrutura é formada por unidades de álcoois derivados do fenilpropano, nomeadamente, *p*-hidroxifenilo, guaiacilo e siringilo. Os precursores destas unidades são respetivamente os álcoois aromáticos *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 1.2). A lenhina confere rigidez e tem como função principal o suporte para os componentes estruturais da parede celular da cortiça [11, 12].

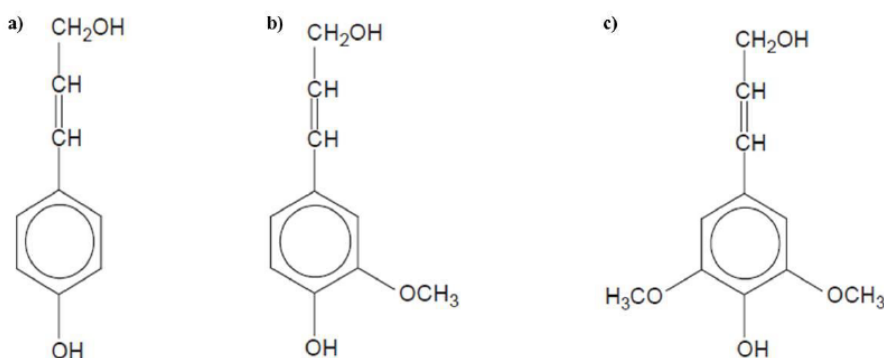


Figura 1-2- Estrutura das unidades precursoras da lenhina (a) álcool *p*-cumarílico, b) álcool coniferílico e c) álcool sinapílico [13]

Os polissacarídeos que constituem cerca de 12 a 20% da composição da cortiça são a celulose e a hemicelulose (Figura 1.3), sendo a celulose um homopolímero de estrutura linear, composto por unidades de β -D-glucose, ligadas entre si por ligações glicosídicas β -(1,4). A estrutura linear da celulose possibilita a formação de ambas as ligações por pontes de hidrogénio, intra e intermoleculares, o que faz com que este polímero se encontre normalmente organizado sob a forma de estruturas microcristalinas [14].

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos que diferem da celulose na constituição monomérica, no menor grau de polimerização e por possuírem uma estrutura ramificada. São compostos frequentemente acetilados e são considerados irregulares uma vez que podem ser constituídos por diferentes monómeros, como D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucorónico e ácido 4-O-metil-D-glucorónico [14].

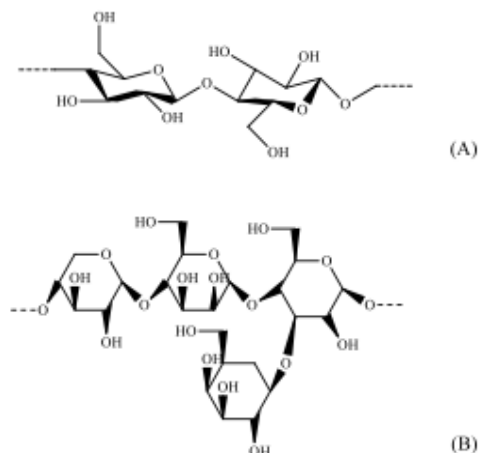


Figura 1-3 - Unidades repetitivas dos polímeros polissacarídeos presentes na cortiça: celulose (A); hemicelulose (B).
(adaptado de [14])

1.3.2.2 Componentes não estruturais

Os componentes não estruturais dividem-se em componentes extrativos e não extrativos. Estes são compostos orgânicos presentes na casca da cortiça, e são geralmente do tipo n-alcanos, triterpenos, ácidos gordos, glicerol, esteróis e polifenóis. Os dois componentes mais importantes são as ceras e os taninos [8].

Os taninos, obtidos da cortiça por extração com água são os componentes existentes em maior percentagem. Estes são compostos fenólicos que aparecem numa forma polimerizada, sendo usualmente divididos em dois grupos: taninos condensados e taninos hidrolisáveis [8].

Relativamente às ceras, estas são responsáveis pela impermeabilidade da cortiça e apresentam na sua estrutura grupos alifáticos e aromáticos muito diversos. Os alifáticos são compostos de cadeia longa tais como n-alcanos, ácidos gordos, álcoois gordurosos, glicerol e alguns triglicerídeos [8].

1.4 Rolhas Neutrocork

As rolhas Neutrocork, são rolhas técnicas que se caracterizam por serem constituídas por microgranulado de cortiça de tamanho entre 0,5 e 2 milímetros. Distinguem-se pela sua grande estabilidade estrutural, resultante de uma composição de microgrânulos de cortiça de tamanho uniforme, compactados em moldes individuais, sendo utilizadas para o engarrafamento de vinhos que apresentam alguma complexidade e de consumo rápido [15].

O Neutrocork apresenta as especificações, indicadas na Tabela 1.1, que são as especificações às quais o produto deve responder, visto que são os critérios principais sujeitos a avaliação numa inspeção por amostragem.

Tabela 1.1 - Especificações técnicas das rolhas Neutrocork [15]

Ensaio	Propriedade	Especificação
Físico-mecânicos	Comprimento	$l \pm 0,1 \text{ mm}$
	Diâmetro	$d \pm 0,1 \text{ mm}$
	Ovalidade	$\leq 0,3 \text{ mm}$
	Humidade	4%-9%
	Peso específico	240-320 kg/m ³
	Força de extração	20-40 daN
Físico-químicos	Teor de peróxido de hidrogénio	$\leq 0,1 \text{ mg/rolha}$
	Teor de pó	$\leq 3 \text{ mg/rolha}$
Taxa de transferência de oxigénio	12 meses	1,2 mg/rolha
	24 meses	1,3 mg/rolha

1.4.1 Processo produtivo

O processo produtivo deste tipo de rolhas técnicas envolve diversas etapas, ilustradas no esquema da Figura 1.4, e que se descrevem seguidamente.

Trituração: é o primeiro processo para qualquer tipo de rolhas técnicas produzidas a partir de cortiça, que se caracteriza pelo aproveitamento da cortiça proveniente dos subprodutos da produção de rolhas naturais, que não tenham entrado em contacto com reagentes químicos. Neste processo ocorre a transformação mecânica da cortiça em granulados, seguida da sua separação por granulometria e por densimetria.

Tratamento do granulado: neste processo é feita a extração dos componentes orgânicos voláteis presentes na cortiça, através de uma destilação por arraste de vapor de água, sendo o principal foco a remoção do composto 2,4,6-Tricloroanisol.

Moldação: é o processo no qual é feita a produção do corpo da rolha através de uma mistura de granulado com agentes aglutinantes de qualidade alimentar.

Acabamentos mecânicos: neste processo os corpos provenientes da moldação são retificados de acordo com as dimensões pretendidas.

Lavação: processo no qual ocorre a lavagem das rolhas de cortiça apresentando como objetivo a limpeza, desinfecção e branqueamento das rolhas.

Escolha: consiste na triagem das rolhas recorrendo a máquinas eletrónicas, onde é feita a separação dos defeitos, através da análise do corpo e dos topos das rolhas.

Marcação e tratamento: a marcação tem como objetivo a impressão de um logotipo ou texto, bem como o código do fornecedor e a contramarca, sendo que a impressão pode ser realizada a tinta, a fogo, a indução elétrica ou a laser. O tratamento de

superfície baseia-se no revestimento da superfície da rolha recorrendo a produtos à base de silicone e de parafina, permitindo o deslize da rolha no gargalo da garrafa, quer na inserção como na extração.

Embalamento: é onde é feita a contagem e o embalamento das rolhas.

Armazenamento e expedição: consiste no armazenamento das rolhas para posterior expedição.

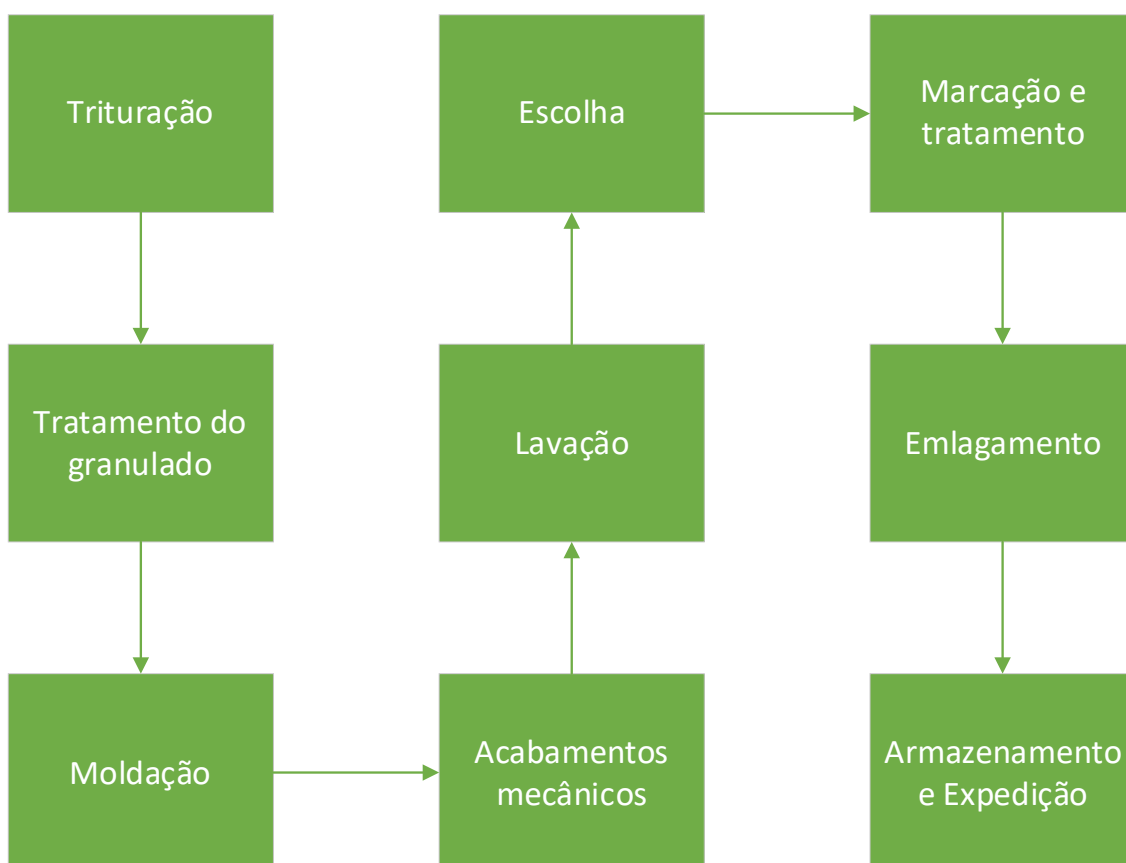


Figura 1-4 - Processo produtivo das rolhas Neutrocork

2 Processo de lavação

Tal como referido no subcapítulo 1.4.1 a lavação tem como objetivo a limpeza, desinfecção e branqueamento das rolhas, segundo a norma indicada no Código Internacional de Práticas Rolheiras [16].

A lavação ocorre em três fases: a homogeneização, o branqueamento e a neutralização.

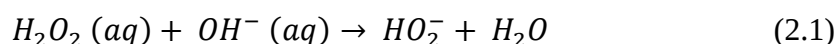
2.1 Fase de homogeneização

A fase de homogeneização tem como objetivo aquecer o meio e garantir a alcalinidade da superfície das rolhas, de modo a favorecer o desempenho do agente de branqueamento. Tendo isso em conta, realiza-se um pré-aquecimento e a adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio de modo que quando se inicie a fase de branqueamento já estejam reunidas as condições de temperatura e pH que favoreçam a reação.

2.2 Fase de branqueamento

A fase de branqueamento visa a otimização e uniformização da brancura da superfície das rolhas de cortiça, através da quebra e degradação parcial da lenhina e de compostos cromóforos responsáveis pela coloração da rolha. Na fase de branqueamento são adicionados reagentes que interagem com a cortiça de forma a obter uma cor uniforme, de acordo com três princípios fundamentais: aproveitar o máximo da sua eficiência, diminuir os gastos e diminuir os impactos ambientais.

Na fase de branqueamento é utilizado o peróxido de hidrogénio que atua como agente de branqueamento, caracterizando-se por um ácido fraco que forma sais com diversos metais. Este agente de branqueamento pode ser corrosivo e causar irritações em contacto com a pele. A reação apresentada pela equação 2.1, mostra a formação do anião hidroperóxido em meio alcalino, uma espécie que se admite que reage com os grupos cromóforos da lenhina.



A eficiência do peróxido de hidrogénio como agente de branqueamento pode ser influenciada devido a fatores tais como a concentração do peróxido de hidrogénio, presença de metais de transição, temperatura e tempo de reação. A concentração do peróxido de hidrogénio tem um impacto na fase de branqueamento, devido a ser um composto que se decompõe com facilidade, sendo necessário um ajuste da alcalinidade da reação para garantir a formação do anião hidroperóxido. A presença de metais de transição em meio alcalino origina a formação de iões metálicos, que por sua vez podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogénio. A temperatura tem um impacto na reação de branqueamento devido a temperaturas acima dos 85 °C, promoverem a decomposição do peróxido de hidrogénio, o que por sua vez conduz a uma diminuição do

nível de branqueamento. O tempo de reação deve ser suficientemente longo, para que se atinja os valores de brancura desejados, sem que seja necessário consumir reagentes em excesso [17, 18].

2.3 Fase de neutralização

A fase de neutralização caracteriza-se por um enxaguamento das rolhas utilizando água, de forma a parar a reação de branqueamento, e caso seja necessário a adição de um acidificante, o hidrogenossulfato de sódio, com o objetivo de neutralizar a superfície das rolhas, impedindo a reversão da brancura da superfície das rolhas.

3 Materiais e métodos

Neste capítulo são abordados os materiais, métodos e técnicas utilizados nos ensaios realizados a fim de caracterizar o processo de lavação.

3.1 Métodos de controlo de qualidade

Para os ensaios de redução da quantidade dos produtos químicos durante a lavação é necessário garantir o controlo da qualidade das rolhas produzidas, realizando ensaios físico-mecânicos, ensaios químicos e ensaios visuais. Durante este projeto foram realizados ensaios visuais, análise da brancura ISO e ensaios químicos, nomeadamente, a análise do teor de peróxido de hidrogénio residual e a análise do valor de pH.

3.1.1 Ensaios visuais

Como referido no subcapítulo 3.1 realizaram-se análises da brancura ISO às rolhas provenientes dos ensaios industriais, de forma a poder analisar o impacto das alterações efetuadas nos programas de lavação nas características das rolhas.

A brancura ISO caracteriza-se pela medição do fator de refletância intrínseca da amostra, a um comprimento de onda bem definido, na zona do visível, aos 457 nm, definida em várias normas internacionais como a ISO 2469, 2470 e 3688.

A fim de medir a brancura ISO, após a lavação, é retirada uma amostra de 15 rolhas. Após um período de estabilização de 24 horas são realizadas três medições no topo e três medições no corpo da rolha. Deste modo, a brancura média de cada rolha é definida como o valor médio das seis medições efetuadas.

Os ensaios foram realizados com recurso a um espectrofotómetro CM-700d da marca *Konica Minolta*, como mostra a Figura 3.1, auxiliados por um software designado de *Spectra Magic NX*.



Figura 3-1 Espectrofotómetro CM-700d

3.1.2 Ensaaios químicos

A utilização de peróxido de hidrogénio como agente de branqueamento durante o processo de lavação, possibilita a existência de uma quantidade residual deste agente no final da lavação ou até mesmo ao fim de 48 horas. Segundo a norma portuguesa NP 4502:2010, colocam-se três rolhas dentro de um matraz e adiciona-se 100 mL de água destilada, agitando durante uma hora. Mergulha-se uma tira *Reflectoquant* no extrato e determina-se o teor residual de peróxidos no equipamento *RQflex* (figura 3.2).



Figura 3-2 - Equipamento *RQflex*

O valor lido no equipamento é expresso em mg/L, sendo necessário corrigir este valor através do peso médio das três rolhas para obter o teor de peróxido residual em mg/rolha, como indicado na Equação 3.1.

$$\text{Teor de peróxido de hidrogénio residual} = \frac{L \cdot 0,1}{n} \quad (3.1)$$

Onde L representa a medição efetuada no *RQflex* dada em mg/L e n representa o número de rolhas de cortiça. Segundo o Código Internacional de Práticas Rolheiras, o teor residual de peróxidos após a lavação deve ser inferior a 0,200 mg/rolha [16].

3.2 Ensaaios laboratoriais

Os ensaios laboratoriais consistiram no estudo da mistura dos reagentes com a finalidade de perceber o impacto da redução das quantidades dos reagentes envolvidos no estágio de homogeneização no valor de pH. Durante o estágio de branqueamento da lavação, o pH tem um impacto significativo na formação do agente branqueador, o anião hidroperóxido. Tendo em consideração esse facto é importante perceber se o pH se encontra dentro da gama de 10 a 12 que corresponde à gama de valores de pH que promove a formação do respetivo anião.

Para tal utilizou-se uma proporção dos reagentes 250 vezes inferior ao valor utilizado no programa de lavação à escala industrial. Converteu-se o valor dos reagentes de massa para volume e aqueceu-se a solução até aos 80 °C, devido ao peróxido de hidrogénio começar a decompor-se a temperaturas acima dos 85 °C, deixou-se a mistura repousar e fez-se duas medições consecutivas do valor do pH. As quantidades de reagentes utilizados e o número de ensaios estão representados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Quantidades de reagentes utilizados nos ensaios laboratoriais

Ensaio	Peso (kg)	Volume (mL)
1 a 2	6 NaOH para 3 de H ₂ O ₂	21,6 NaOH para 10 H ₂ O ₂
3 e 4	4,2 de NaOH para 3 H ₂ O ₂	15 NaOH para 10 H ₂ O ₂
5 e 6	2,8 NaOH para 3 H ₂ O ₂	10 NaOH para 10 H ₂ O ₂
7 e 8	2,8 NaOH para 1,8 H ₂ O ₂	10 NaOH para 6 H ₂ O ₂

Nos ensaios 1 e 2 foram utilizadas as quantidades do programa atual na unidade industrial com o intuito de se obter o valor de pH que é utilizado. Os ensaios seguintes consistiram na diminuição das quantidades de reagentes e a obtenção do respetivo valor de pH, com o objetivo de perceber se a diminuição das quantidades reagentes poderia provocar uma alteração do pH que impeça a formação do agente branqueador hidroperóxido.

3.3 Ensaios Industriais

O programa da lavação foi reformulado de modo alcançar os objetivos específicos propostos para este trabalho: (i) obter lavações homogéneas e um processo uniformizado e robusto, (ii) reduzir o consumo de reagentes químicos, (iii) reduzir o valor residual de peróxido de hidrogénio presente nas rolhas após o processo de lavação e (iv) melhorar a qualidade visual das rolhas após o processo de lavação.

3.3.1 Reformulação dos passos do programa

A reformulação dos passos do programa teve como principal objetivo obter os três estágios do programa de lavação bem definidos e a desempenharem o que se pretende que ocorra nos mesmos na tabela A.1 (Anexo A) encontra-se o programa da lavação atual e na tabela A.2 encontra-se o programa da lavação utilizada no ensaio 1.

O objetivo do primeiro estágio, a homogeneização, é tornar o pH da superfície das rolhas alcalino, assim, removeu-se o passo seis e juntou-se os passos cinco e sete num só, visto que aplicar um passo de centrifugação entre dois passos de homogeneização torna-se contraditório.

Em projetos executados anteriormente concluiu-se que quatro minutos de homogeneização eram suficientes para tornar o pH da superfície das rolhas alcalino. Sabendo que até iniciar a descarga dos reagentes pesados nos passos oito, nove e dez demora aproximadamente dois minutos, alterou-se o tempo de homogeneização para dois minutos, originando assim um tempo total de homogeneização de aproximadamente quatro minutos.

Tal como no passo seis, removeu-se o passo treze, visto que aplicar uma centrifugação no momento mais importante da lavação, na oxidação da fase de branqueamento vai contra ao que se pretende. Assim sendo juntou-se os passos doze e catorze num só e acrescentou-se os dois minutos que se retirou da fase de homogeneização formando uma oxidação total de dez minutos. Visto que é a fase mais importante da lavação aumentou-se o tempo de oxidação para garantir que ocorre a reação de branqueamento das rolhas.

Em relação à fase de neutralização removeu-se um dos passos de enxaguamento e centrifugação, visto que nesta fase pretende-se neutralizar a superfície das rolhas de modo que não haja reversão da cor da rolha e a diminuição do teor residual de peróxido de hidrogénio, ambos os objetivos já são comprimidos com os valores dos reagentes atuais, por isso optou-se por remover parte da água e tempo gasto na lavação.

Sendo que a máquina tem duas balanças disponíveis para a pesagem dos reagentes, optou-se por pesar o hidróxido de sódio na balança 1 e o peróxido de hidrogénio na balança 2, de modo a evitar possíveis contaminações.

Em relação às rotações da máquina, na fase inicial entre os passos 1 a 3 selecionou-se 8 rotações por minuto visto que só possuiu rolhas na máquina, e nos passos de injeção de modo a garantir uma distribuição equilibrada do reagente injetado. Nos passos de homogeneização e oxidação optou-se por 15 rotações por minuto de modo a promover o contacto entre as rolhas e os reagentes. Na fase de centrifugação foi selecionado 80 rotações por minuto, visto que o que se pretende é que haja a remoção da mistura líquida da superfície das rolhas. Por fim optou-se por 20 rotações por minuto na fase de secagem, de modo a promover o contacto entre rolhas de forma a remover a água que não foi removida durante a fase de centrifugação.

Relativamente à temperatura decidiu-se o *Set Point* de 85 °C visto que a partir desta temperatura o peróxido de hidrogénio começa a degradar-se e inseriu-se após a carga das rolhas, de modo a garantir que o meio reacional na fase de oxidação já tenha a temperatura necessária para promover a reação. Na fase de neutralização optou-se por uma temperatura de 130 °C para garantir a secagem das rolhas e a redução do valor residual de peróxido de hidrogénio.

3.3.2 Plano de ensaios industriais

Para os ensaios industriais foram definidos os objetivos que se pretende estudar que correspondem aos fatores que possuem maior impacto na lavação, tais como, os reagentes, a temperatura e a redução do valor residual de peróxido de hidrogénio. O

número de ensaios realizados para cumprir cada um dos objetivos está representado na tabela 3.2.

Tendo em conta a redução do consumo de reagentes foram realizados dois ensaios, visto que o objetivo para esta fase foi reduzir a quantidade de reagentes mantendo os valores de brilho para a lavação Clear.

Tabela 3.2 - Plano de ensaios industriais

Ensaio	Objetivo
1 e 2	Redução do consumo de reagentes
3 a 7	Definir <i>Set Point</i> de temperatura para obter temperaturas perto dos 85°C durante a fase de branqueamento.
8	Ajustes finais das quantidades dos reagentes
9 a 12	Diminuição do valor residual de peróxido de hidrogénio

As tabelas 3.3 a 3.10 mostram um resumo do programa usado em cada um dos ensaios realizados, sendo apresentados os motivos que levaram à alteração dos parâmetros de um ensaio para o seguinte.

Para o ensaio 1 (Tabela 3.3) utilizou-se as quantidades de reagentes na fase de homogeneização e branqueamento que correspondem a um pH de 11,2 de acordo com os ensaios laboratoriais. Para poder comparar os resultados com o programa utilizado atualmente na unidade industrial utilizou-se uma lavação com o programa atual como referência.

Tabela 3.3 - Resumo do programa utilizado no ensaio 1

Estágio	Ensaio 1			
	Reagentes	Quantidade (kg)	Condições operatórias	
			Temperatura (°C)	Duração (min)
Homogeneização	H ₂ O	40	85	12,5
	NaOH	2,8		
Branqueamento	H ₂ O	25	85	10
	H ₂ O ₂	3		
Neutralização	H ₂ O	30	130	27,5

No ensaio 2 (Tabela 3.4) as quantidades de reagentes utilizadas na fase de branqueamento e homogeneização correspondem a um pH de 10,9 de acordo com os ensaios laboratoriais e realizou-se uma lavação com o programa utilizado atualmente na unidade industrial como referência para comparação dos valores.

Tabela 3.4 - Resumo do programa utilizado no ensaio 2

Estágio	Ensaio 2			
	Reagentes	Quantidade (kg)	Condições operatórias	
			Temperatura (°C)	Duração (min)
Homogeneização	H ₂ O	40	85	12,5
	NaOH	2,8		
Branqueamento	H ₂ O	25	85	10
	H ₂ O ₂	1,8		
Neutralização	H ₂ O	30	130	27,5

Tendo atingido valores de brancura ISO idênticos ao programa de referência, procedeu-se com o próximo objetivo dos ensaios industriais: definir um *set point* de temperatura que permita obter uma temperatura próxima dos 85 °C durante a fase de branqueamento. Para isso foram realizados 5 ensaios, nos quais se alterou os valores do *set point* dos passos do programa, como a percentagem de abertura da válvula do ventilador de ar do termofluido e da válvula da exaustão da máquina.

No ensaio 3 (Tabela 3.5) optou-se por definir um *set point* de temperatura de 85°C já na fase de homogeneização de forma a garantir que no começo da fase de branqueamento se tem uma temperatura de operação ideal para promover a formação do agente de branqueamento. Na fase de branqueamento optou-se por definir um *set point* de temperatura de 100 °C, tendo em conta as perdas de calor ao longo da tubagem e que a introdução dos reagentes diminuiu a temperatura dentro da máquina.

Tabela 3.5 - Resumo do programa utilizado no ensaio 3

Estágio	Ensaio 3			
	Condições operatórias			
	Temperatura (°C)	Ventilação (%)	Exaustão (%)	Tempo (min)
Homogeneização	85	100	10	12,5
Branqueamento	100	100	10	10
Neutralização	150	100	100	27,5

No ensaio 4 (Tabela 3.6) diminuiu-se os valores de temperatura no estágio de homogeneização e branqueamento, visto que no ensaio 3 o pico de temperatura deu-se na fase de homogeneização e a temperatura dentro da máquina não se manteve perto dos 85°C. Também se alterou o tempo da secagem da fase de neutralização de 20 minutos para 10 minutos. Neste ensaio pretendeu-se mover o pico de temperatura para a fase de branqueamento e perceber se é possível diminuir o tempo da lavagem diminuindo o tempo de secagem no programa.

Tabela 3.6 - Resumo do programa utilizado no ensaio 4

Ensaio 4				
Estágio	Condições operatórias			
	Temperatura (°C)	Ventilação (%)	Exaustão (%)	Tempo (min)
Homogeneização	50	100	10	12,5
Branqueamento	85	100	10	10
Neutralização	150	100	100	17,5

Após o ensaio 4 verificou-se que 10 minutos de secagem não eram suficientes visto que as rolhas saíam molhadas após a lavação. Assim sendo, para o ensaio 5 (Tabela 3.7) repôs-se os 20 minutos de tempo de secagem, e voltou-se a reduzir a temperatura do estágio de homogeneização para 20 °C. Alterou-se também a percentagem de abertura do ventilador de ar do termo fluido para 10%, visto que já não se pretende aquecer a máquina durante o estágio de homogeneização. Aumentou-se a temperatura do estágio de branqueamento para 150 °C, com o objetivo de mover o pico de temperatura para a fase de branqueamento visto que a máquina não tem a capacidade de manter a temperatura durante a fase de homogeneização, devido às perdas de calor ao longo da tubagem de aquecimento da máquina e devido às perturbações ao sistema reacional causadas pela introdução dos reagentes da reação.

Tabela 3.7 - Resumo do programa utilizado no ensaio 5

Ensaio 5				
Estágio	Condições operatórias			
	Temperatura (°C)	Ventilação (%)	Exaustão (%)	Tempo (min)
Homogeneização	20	10	10	12,5
Branqueamento	150	100	10	10
Neutralização	150	100	100	27,5

Após o ensaio 5 verificou-se que o pico de temperatura ocorria no final do estágio de branqueamento. Para promover o aquecimento da máquina no início do estágio de branqueamento, no ensaio 6 (Tabela 3.8), aumentou-se a percentagem de abertura da válvula de exaustão para 100%.

Tabela 3.8 - Resumo do programa utilizado no ensaio 6

Ensaio 6				
Estágio	Condições operatórias			
	Temperatura (°C)	Ventilação (%)	Exaustão (%)	Tempo (min)
Homogeneização	20	10	10	12,5
Branqueamento	150	100	100	10
Neutralização	150	100	100	27,5

Após análise do gráfico de temperatura do ensaio 6 verificou-se que a temperatura na fase de secagem do estágio de neutralização teve uma quebra. Tendo isso em conta, no ensaio 7 (Tabela 3.9), aumentou-se o *set point* de temperatura para a fase de neutralização, tendo como objetivo manter uma temperatura constante na fase de secagem.

Tabela 3.9 - Resumo do programa utilizado no ensaio 7

Ensaio 7				
Estágio	Condições operatórias			
	Temperatura (°C)	Ventilação (%)	Exaustão (%)	Tempo (min)
Homogeneização	20	10	10	12,5
Branqueamento	150	100	100	10
Neutralização	180	100	100	27,5

Tendo conseguido definir os valores do *set point* pretendidos ao longo do programa, verificou-se que o valor de brancura ISO estava mais alto em relação ao programa atual da unidade industrial, e detetou-se uma oportunidade de voltar a reduzir as quantidades dos reagentes durante a lavação.

Com esse objetivo em mente, procedeu-se com o ensaio 8 (Tabela 3.10), no qual de se reduziu em 5 kg a quantidade de água e em 0,3 kg a quantidade de hidróxido de sódio no estágio de homogeneização, no estágio de branqueamento reduziu-se em 5 kg a quantidade de água e em 0,3 kg de peróxido de hidrogénio.

Tabela 3.10 - Resumo do programa utilizado no ensaio 8

Estágio	Ensaio 8			
	Reagentes	Quantidade (kg)	Condições operatórias	
			Temperatura (°C)	Duração (min)
Homogeneização	H ₂ O	35	20	12,5
	NaOH	2,5		
Branqueamento	H ₂ O	20	150	10
	H ₂ O ₂	1,5		
Neutralização	H ₂ O	30	180	27,5

Nas condições do ensaio 8 voltou-se a atingir os valores de brancura ISO pretendidos e procedeu-se com o próximo objetivo dos ensaios industriais que consistiu na diminuição do valor residual de peróxido de hidrogénio das rolhas após lavação.

Nesta fase dos ensaios industriais foram realizados 4 ensaios nos quais se trabalhou o estágio de neutralização, aumentando os valores de água introduzidos na fase de enxaguamento. Assim, nos ensaios 9 e 10 aumentou-se de 30 kg para 60 kg e nos ensaios 11 e 12 aumentou-se a quantidade de água para 90 kg.

3.4 Validação do programa

Dado como concluídos os ensaios industriais, procedeu-se à validação do programa comparando os valores de brancura ISO da nova lavação com os valores da lavação corrente e analisando os valores residuais de peróxido de hidrogénio para garantir que estão aprovados 24 horas após a lavação. Para tal foram realizados 26 ensaios de validação.

4 Resultados e discussão

Neste capítulo serão abordados e discutidos os resultados dos ensaios laboratoriais, industriais e a validação do programa otimizado através dos ensaios industriais.

4.1 Ensaio laboratoriais

Na tabela 4.1 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais, que tiveram como objetivo determinar o valor de pH (leituras em duplicado) de misturas com diferentes proporções dos reagentes usados no estágio de homogeneização.

Tabela 4.1 – Resultados dos ensaios laboratoriais

Ensaio	V _{NaOH} (mL)	V _{H₂O₂} (mL)	m _{NaOH} (kg)	m _{H₂O₂} (kg)	pH 1	pH 2
1	21,6	10	6	3	11,82	11,67
2					11,83	11,76
3	15	10	4,2	3	11,49	11,52
4					11,54	11,58
5	10	10	2,8	3	11,15	11,22
6					11,23	11,26
7	10	6	2,8	1,8	10,83	10,79
8					10,93	11,02

Tendo em conta os resultados obtidos, consegue-se perceber que quanto maior a quantidade da solução de hidróxido de sódio em relação à quantidade da solução de peróxido de hidrogénio, maior o valor de pH e que qualquer uma das quantidades utilizadas nos ensaios laboratoriais o pH se encontra dentro da gama de valores pretendida, isto é, entre os 10 e 12.

4.2 Ensaaios industriais

Os ensaios industriais foram divididos por objetivos de modo a (i) reduzir as quantidades de reagentes utilizadas, (ii) definir as temperaturas do *set point* ao longo dos passos do programa e (iii) garantir um valor residual de peróxido de hidrogénio inferior a 0,200 mg/rolha 24 horas após a lavação.

4.2.1 Redução do consumo de reagentes

Como o objetivo para esta fase dos ensaios industriais era reduzir o consumo de reagentes de modo a reduzir o custo da lavação, no ensaio industrial 1, decidiu-se seguir com as proporções de reagentes utilizadas nos ensaios laboratoriais 5 e 6, visto que correspondem a um consumo de metade do valor da solução de hidróxido de sódio do programa utilizado atualmente na unidade industrial.

No ensaio industrial 2 decidiu-se utilizar as proporções dos ensaios laboratoriais 7 e 8 que, para além de ter a mesma vantagem de reduzir a quantidade de solução de hidróxido de sódio utilizada, tal com nos ensaios laboratoriais 5 e 6, possuem um valor de solução de peróxido de hidrogénio 1,2 kg inferior ao programa utilizado atualmente na unidade industrial.

Nesta fase, foram utilizados ensaios de referência para comparar com os valores obtidos durante os ensaios de forma a eliminar quaisquer variáveis independentes ao processo, mas que possam ter um impacto durante e após a lavação, tais como condições ambientais de temperatura e humidade e lote de reagentes em uso.

Através dos valores da Tabela 4.2 é possível concluir que ambos os ensaios possuem valores médios de brancura ISO superiores aos valores dos ensaios de referência, sendo que o ensaio 1 apresentou uma diferença de 2,25 e o ensaio 2 uma diferença de 1,44 em relação ao respetivo ensaio de referência. Em contrapartida os ensaios 1 e 2 possuem valores de desvio padrão e amplitude superiores aos valores das referências, sendo que o ensaio 1 apresentou uma diferença de 0,07 em relação ao valor de desvio padrão do ensaio de referência e uma diferença de 0,49 em relação à amplitude. No ensaio 2 observou-se uma diferença de 0,62 em relação ao valor de desvio padrão e uma diferença de 2,28 em relação ao valor de amplitude do respetivo ensaio de referência.

Tabela 4.2 Resultados dos valores de brancura ISO dos ensaios 1 e 2 e respetivos ensaios de referência (Ref.)

Brancura ISO	Ensaio 1	Ref. Ensaio 1	Ensaio 2	Ref. Ensaio 2
Média	18,05	15,80	16,10	14,66
Desvio padrão	0,90	0,83	1,36	0,74
Máximo	20,03	17,81	18,81	15,87
Mínimo	16,49	14,76	13,97	13,31
Amplitude	3,54	3,05	4,84	2,56

A Figura 4.1 mostra os valores do teor de peróxido de hidrogénio residual em função do tempo após a lavagem para os ensaios 1 e 2.

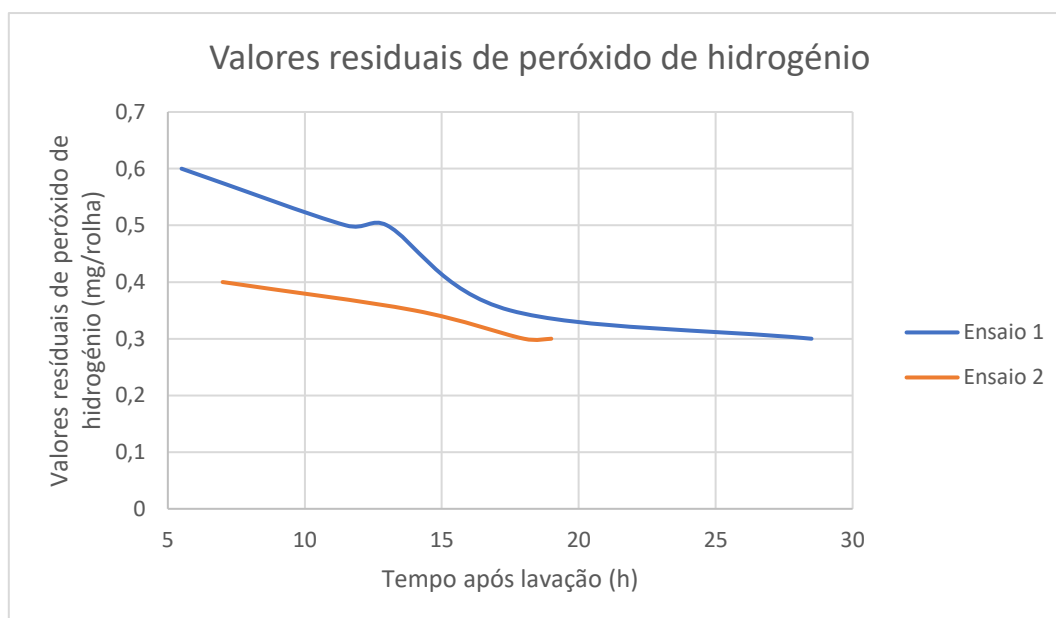


Figura 4-1 Gráfico de valores residuais de peróxido de hidrogénio dos ensaios 1 e 2

Através da figura 4.1 conclui-se que o ensaio 1 apresentou um valor residual de peróxido de hidrogénio inicial bastante superior ao ensaio 2, como seria de esperar, visto que a quantidade de peróxido de hidrogénio é superior e em ambos os ensaios o estágio de neutralização do programa foi idêntico.

Na figura 4.2 está representado o gráfico da variação da temperatura durante o ensaio 2. Não foi possível obter o gráfico correspondente para o ensaio 1 devido à sonda ter avariado durante o ensaio.

Através da análise da Figura 4.2, é possível ver que os valores do *set point* de temperatura ao longo do programa não correspondem à temperatura no interior da máquina. Isto pode dever-se a vários fatores, entre eles, os termopares que controlam a temperatura estarem a uma distância considerável do interior da máquina, as perdas de calor ao longo da tubagem e as descargas de reagentes no interior da máquina que causam um decréscimo da temperatura.

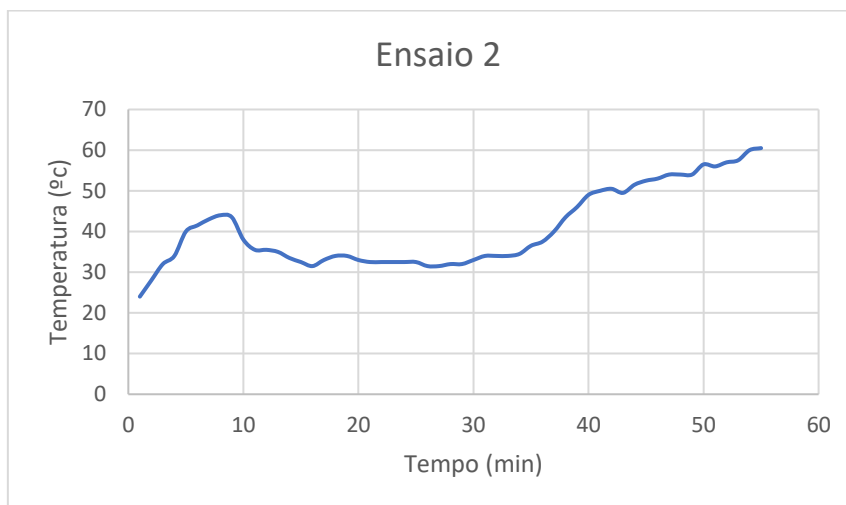


Figura 4-2 Gráfico de temperatura do ensaio 2

Assim, é notório que a temperatura está abaixo do desejável durante o estágio mais importante da lavação, o estágio de branqueamento. Este estágio ocorre entre os 12,5 e os 22,5 minutos e observando o gráfico conclui-se que durante o estágio de branqueamento a temperatura encontra-se próxima dos 30 °C, sendo que o objetivo para este estágio é uma temperatura próxima dos 85 °C.

Após análise dos valores de brancura ISO e dos valores residuais de peróxido de hidrogénio de ambos os ensaios, decidiu-se prosseguir para o próximo objetivo dos ensaios industriais mantendo as quantidades de reagentes do ensaio 2.

Os valores médios de brancura ISO no ensaio 2 possuem a menor diferença em relação à referência, apesar de possuírem uma amplitude e desvio padrão superiores aos do ensaio 1. Contudo, no programa utilizado no ensaio 2 ainda não foram reunidas as condições de temperatura necessárias para promover a formação do agente de branqueamento, o que pode ter um impacto na homogeneidade dos valores de brancura ISO. Os resultados dos valores residuais de peróxido de hidrogénio suportam a escolha das quantidades utilizadas no ensaio 2, visto que no ensaio 1 têm uma diferença inicial de 0,2 mg/rolha em relação ao ensaio 2 o que, futuramente, pode vir a dificultar a redução do teor de peróxido de hidrogénio residual para valores que cumpram as especificações.

4.2.2 Definição dos valores de *Set Point* da temperatura ao longo do programa

Tendo em conta os valores da sonda de temperatura do ensaio 2 (Figura 4.2), verificou-se que a temperatura durante o estágio de branqueamento era bastante inferior ao desejável. Concluiu-se, assim, a necessidade de alterar os parâmetros de temperatura do programa, com o intuito de obter as temperaturas desejadas, dando maior foco à temperatura no estágio de branqueamento.

De acordo com os valores médios de brancura ISO presentes na tabela 4.3 e analisando o gráfico da Figura 4.3, é possível observar que quando o pico de temperatura se encontra no estágio de branqueamento os valores da brancura ISO são superiores, como se verifica nos ensaios 6 e 7, o que vai ao encontro ao esperado visto que a temperatura promove a formação do agente branqueador. Continua-se a verificar uma grande amplitude e desvio padrão de valores entre as amostras, com exceção dos ensaios 3 e 5.

Tabela 4.3 - Resultados dos valores de brancura ISO dos ensaios 3 a 7

Brancura ISO	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
Média	16,51	16,71	16,77	17,68	18,88
Desvio padrão	0,64	1,00	0,71	1,14	1,03
Máximo	17,37	18,88	17,68	20,41	20,54
Mínimo	15,35	15,21	15,75	15,98	17,66
Amplitude	2,02	3,67	1,93	4,43	2,88

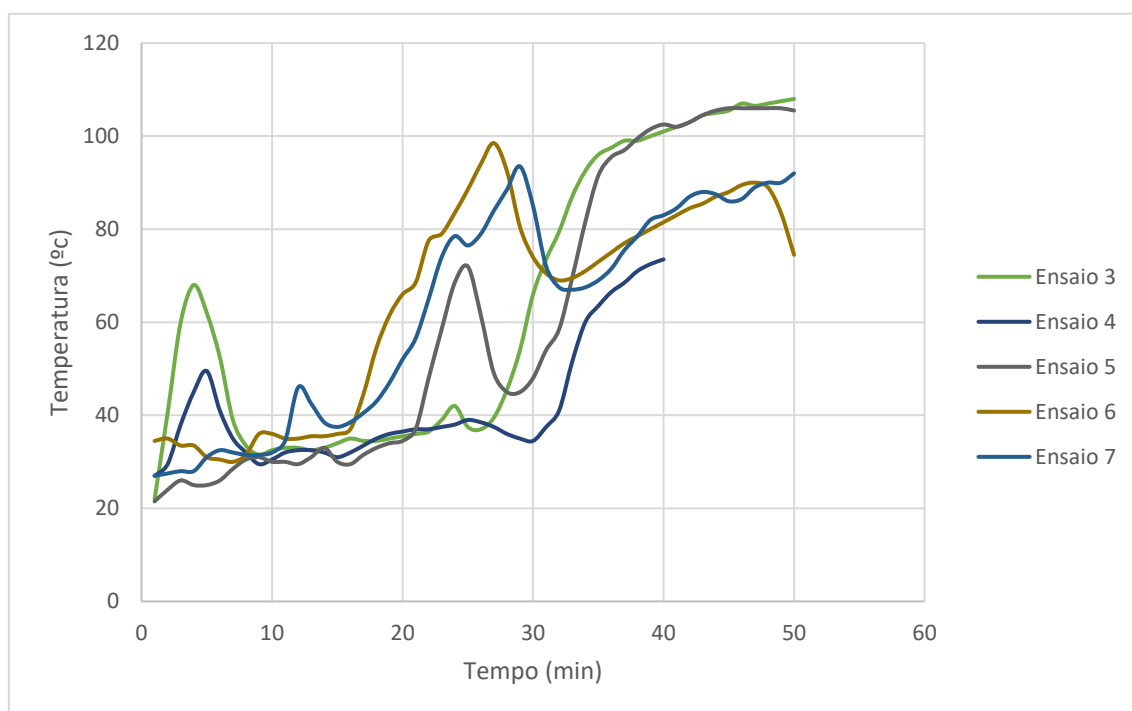


Figura 4-3 Valores de temperatura durante a lavação para os ensaios 3 a 7

Tendo em conta a figura 4.3, podemos concluir que as alterações aos parâmetros de temperatura efetuadas ao longo dos ensaios foram positivas. No ensaio 3 é possível observar um pico inicial com um máximo de 68 °C nos primeiros 10 minutos do programa. Contudo, este pico ocorre no estágio de homogeneização no qual não é necessária uma temperatura tão elevada.

No ensaio 4 a diminuição da temperatura no estágio de homogeneização foi conseguida, obteve-se um pico de 49,5 °C e voltou-se a verificar que a temperatura no estágio de branqueamento se encontra abaixo dos 40 °C.

Em relação ao ensaio 5, é possível verificar a alteração do pico de temperatura do estágio de homogeneização para o fim do estágio de branqueamento, o que não é ideal. Também se verificou que 10 minutos de tempo de secagem não é tempo suficiente para garantir uma secagem apropriada das rolhas.

Nos ensaios 6 e 7 já se verifica um pico de temperatura prolongado e com início na fase de branqueamento, atingindo valores de 98,5 °C e 93,5 °C, respetivamente. Verifica-se que as alterações à temperatura de secagem no ensaio 7 permitiram manter a temperatura elevada não se verificando uma queda da mesma como se pode observar no ensaio 6.

Analisando o gráfico da figura 4.4, conclui-se que os valores de residuais de peróxido de hidrogénio continuam elevados e acima do valor pretendido de 0,2 mg/rolha e que mesmo com o aumento das temperaturas na fase de secagem não se verifica uma redução do valor inicial.

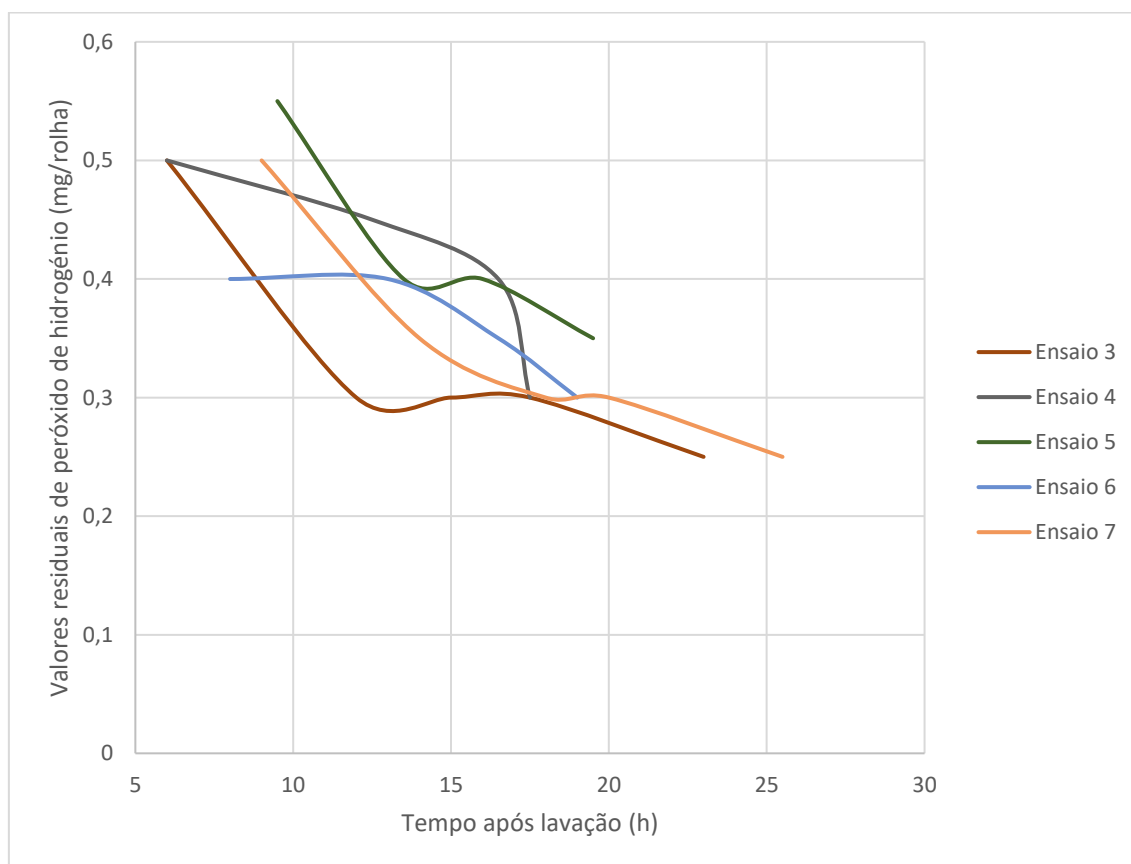


Figura 4-4 Valores residuais de peróxido de hidrogénio dos ensaios 3 a 7

4.2.3 Ajustes finais às quantidades de reagentes

Tendo-se verificado um aumento considerável dos valores médios de brancura ISO após melhoria das condições de temperatura do programa, optou-se por voltar a ajustar as quantidades de reagentes de forma a reduzir o custo de lavação.

De acordo com os valores de brancura ISO (Tabela 4.4), verifica-se uma diminuição do valor médio de brancura ISO em relação aos ensaios 6 e 7, o que seria de esperar após uma diminuição dos reagentes responsáveis pelo branqueamento das rolhas, continuando a verificar-se uma amplitude e desvio padrão elevados.

Tabela 4.4 Valores de brancura ISO do ensaio 8

Brancura ISO	Ensaio 8
Média	16,84
Desvio padrão	1,32
Máximo	18,65
Mínimo	14,74
Amplitude	3,91

Na figura 4.5, onde se encontra representada a evolução do valor residual de peróxido de hidrogénio nas rolhas após a lavação, verifica-se uma diminuição do valor inicial em relação aos restantes ensaios. Na maioria dos ensaios anteriores, o valor inicial encontra-se próximo dos 0,5 mg/rolha enquanto no ensaio 8 possuiu um valor de 0,3 mg/rolha. É também possível observar que ao fim de 24 h as rolhas atingem o valor pretendido de 0,2 mg/rolha.

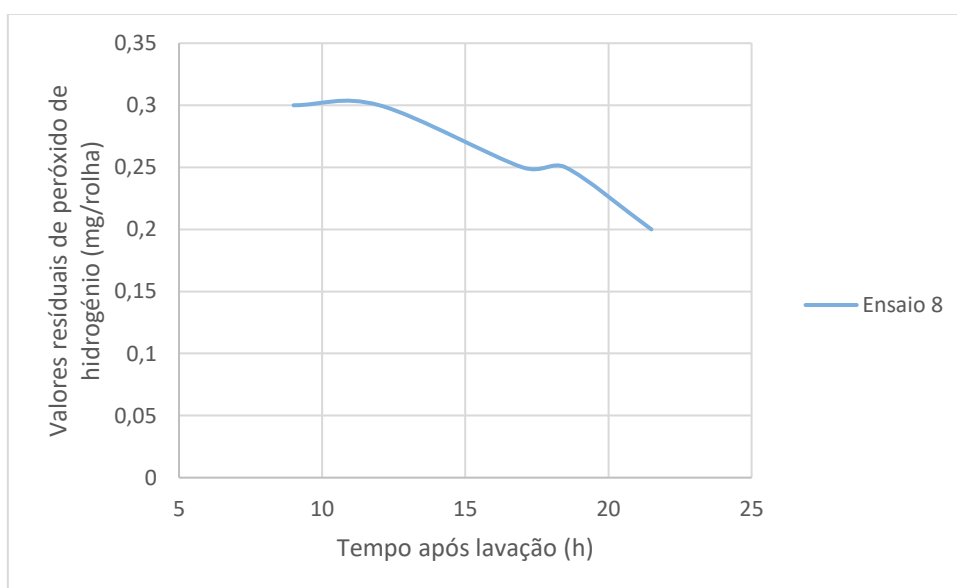


Figura 4-5 Valores residuais de peróxido de hidrogénio do ensaio 8

No gráfico da figura 4.6 está representada a evolução da temperatura ao longo da lavagem para o ensaio 8. É possível observar um pico de temperatura durante o estágio de branqueamento com um valor máximo de 81,5 °C, de seguida observa-se uma queda da temperatura atingindo um mínimo de 58 °C, que corresponde à fase de enxaguamento durante o estágio de neutralização.

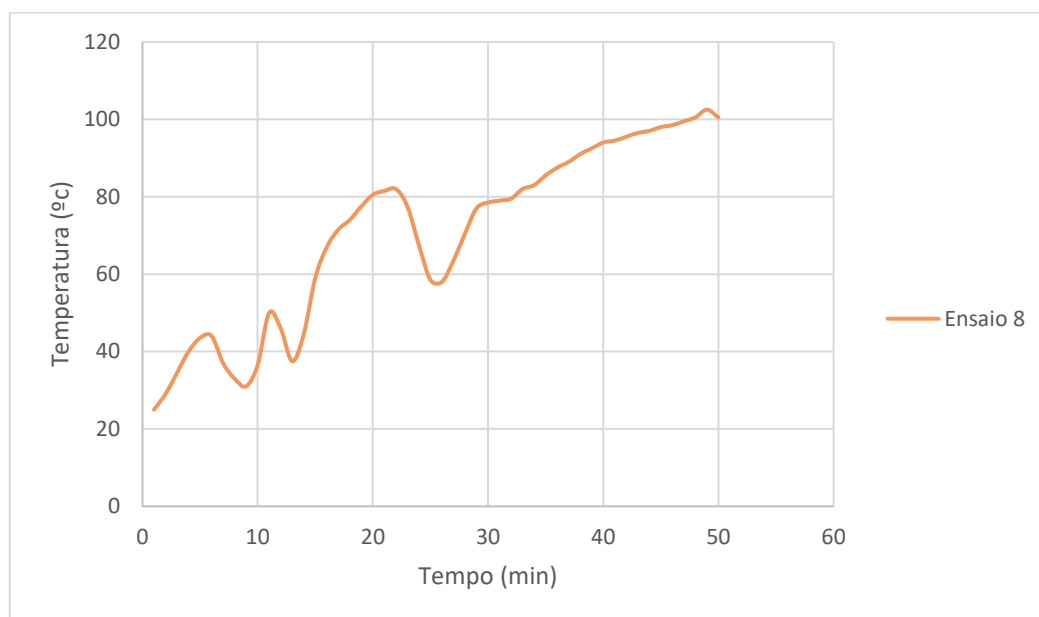


Figura 4-6 Valores de temperatura durante o ensaio 8

4.2.4 Redução do valor residual de peróxido de hidrogénio

Após terem sido ajustadas as quantidades de reagentes e terem sido definidos os valores do *set point* da temperatura ao longo do programa, avançou-se para a última fase dos ensaios industriais que teve como objetivo a redução do valor residual de peróxido de hidrogénio (Ensaio 9 a 12).

De acordo com a tabela 4.5 verifica-se uma diminuição do valor médio de brancura ISO. Isto deve-se ao facto de os 30 litros de água utilizados ao longo dos ensaios anteriores não serem suficientes para remover os reagentes da superfície das rolhas e durante a fase de secagem do estágio de neutralização, continuar a dar-se a reação o que levou a um aumento da dispersão dos valores de brancura ISO (Tabelas 4.3 e 4.4).

É de realçar que no ensaio 11 (Tabela 4.5), o valor médio da brancura ISO encontra-se fora da gama de valores pretendidos (17,00 +/- 2,00) e que os valores de amplitude e desvio padrão são inferiores nos ensaios 9 e 10 aos quais foram adicionados 60 litros de água na fase de enxaguamento no estágio de neutralização.

Tabela 4.5 Valores de brancura ISO dos ensaios 9 a 12

Brancura ISO	Ensaio 9	Ensaio 10	Ensaio 11	Ensaio 12
Média	15,16	16,05	14,75	15,47
Desvio padrão	0,49	0,58	0,74	0,69
Máximo	15,94	17,04	15,88	16,83
Mínimo	14,38	15,20	13,38	14,61
Amplitude	1,56	1,84	2,50	2,22

Analisando o gráfico da Figura 4.7 onde se mostra a evolução dos valores residuais de peróxido de hidrogénio, é possível observar que nos quatros ensaios é atingido o objetivo de 0,2 mg/rolha ao fim de 24h, sendo que nos ensaios 11 e 9 esse valor foi atingido 9 horas após a lavação.

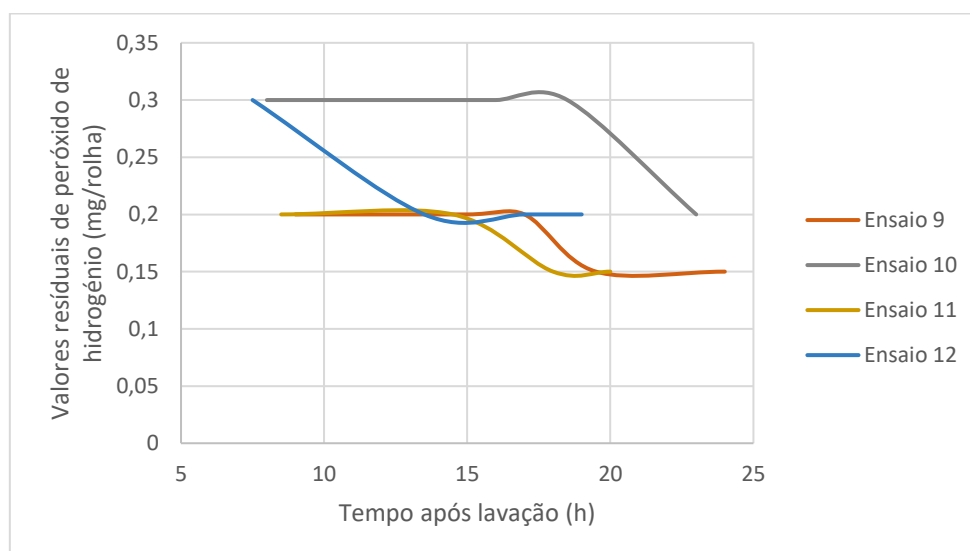


Figura 4-7 Valores residuais de peróxido de hidrogénio dos ensaios 9 a 12

Observando o gráfico presente na Figura 4.8 relativo à evolução da temperatura ao longo da lavação, verifica-se que nos ensaios 11 e 12, onde são introduzidos 90 litros de água na fase de enxaguamento, ocorre uma queda brusca e prolongada da temperatura, o que, por sua vez, pode prejudicar a humidade das rolhas à saída da lavação. Relativamente ao ensaio 9, é importante referir que a sonda de temperatura se deve ter soltado e ter ficado presa num dos injetores de temperatura o que explica as temperaturas elevadas registadas na fase de enxaguamento.

Após análise dos resultados dos ensaios 9 a 12, decidiu-se prosseguir com uma quantidade de água de enxaguamento de 60 litros (ensaios 9 e 10), visto que esta quantidade conduziu a uma maior homogeneidade, não se verificando uma diferença

considerável no valor de peróxido de hidrogénio residual, além de não se ter observado uma queda de temperatura tão significativa como os ensaios em que se utilizou os 90 litros (ensaios 11 e 12).

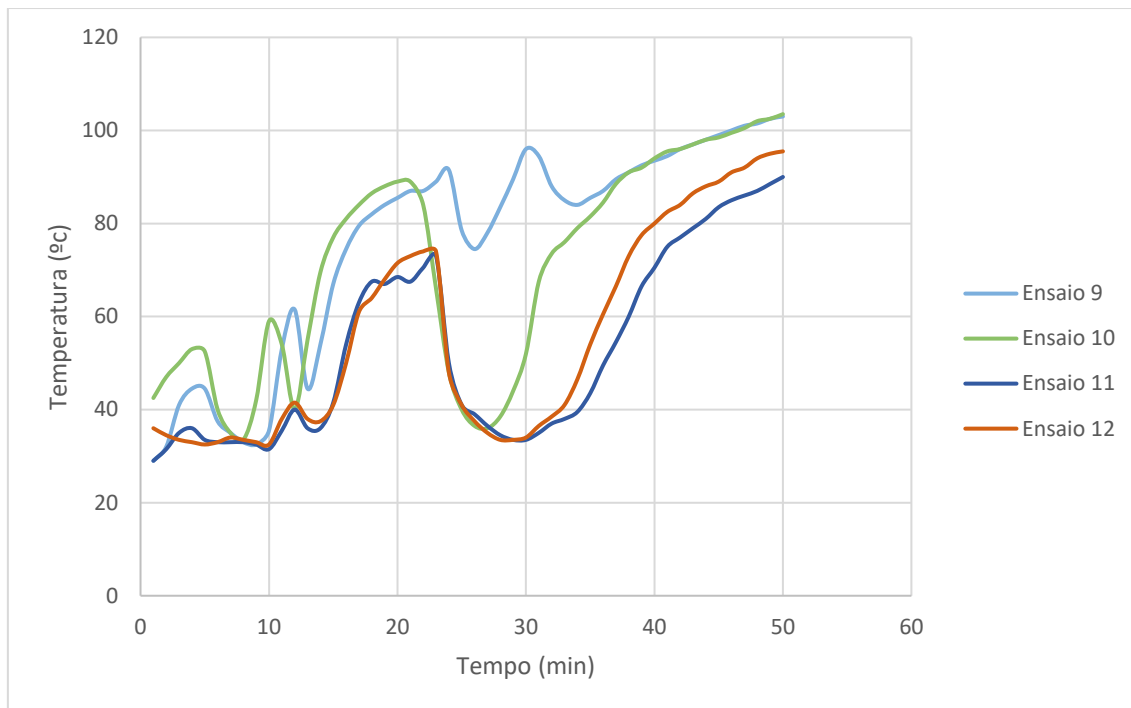


Figura 4-8 Valores de temperatura durante os ensaios 9 a 12

4.3 Validação do programa

Após ter sido definido o novo programa da lavagem através dos ensaios industriais, procedeu-se à validação do mesmo, executando várias lavagens, num total de 26, com o intuito de comparar os valores de brancura ISO obtidos nas condições otimizadas com os do programa atual e verificar se que os valores residuais de peróxido de hidrogénio se mantêm aprovados passadas 24 horas.

4.3.1 Valores residuais de peróxido de hidrogénio

Na figura 4.9 estão representados as horas após lavagem que demorou até ser atingido um dado valor residual de peróxido de hidrogénio (mg/rolha). A primeira coluna corresponde ao número do ensaio. Através da análise destes resultados, verifica-se que todos os ensaios foram aprovados nas primeiras 24 horas após a lavagem, sendo que o ensaio 8 foi aprovado no menor tempo que corresponde a 8 horas e o ensaio 6 foi o que demorou mais tempo a ser aprovado tendo demorado 24 horas. Com estes resultados é possível concluir que utilizando este programa se tem, em média, valores residuais de peróxido de hidrogénio de 0,2 mg/rolha ao fim de 15,5 horas.

Mínimo de Horas apos lavação	Valores residuais de peróxido de hidrogénio						
Lavação	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	
1		19	15	9			
2		18	8				
3		17	13	7			
4		16	12		6		
6		24	14				
7	14,5						
8	22,5	10					
9		19	15	8,5			
10		22	14		7,5		
11		13	17				
12		23	17	5,5			
13		22	15			4,5	
14		18	9				
15	17	12					
16		9					
17		17	8				
18		7					
19		12	6				
20		21		14			
21		10					
22		12					
23		11					
24		17		8			
25		13					
26		12	6				

Figura 4-9 Valores residuais de peróxido de hidrogénio dos ensaios de lavação

4.3.2 Valores de brancura ISO

Na figura 4.10 estão representados os valores médios, máximos, mínimos e desvio padrão dos valores de brancura ISO para cada uma das 26 lavações produzidas nas condições otimizadas. É possível verificar que as lavações 7, 21 e 26 possuem valores médios de brancura ISO superiores a 17, as lavações 14 e 23 possuem valores médios inferiores a 15,5 e que as lavações 16 e 19 possuem valores de desvio padrão superiores a 0,9 o que indica uma maior heterogeneidade das rolhas quando comparado com as restantes lavações. É ainda importante referir que todos os ensaios tiveram uma média compreendida no intervalo de valores pretendidos (17,00 +/- 2,00).

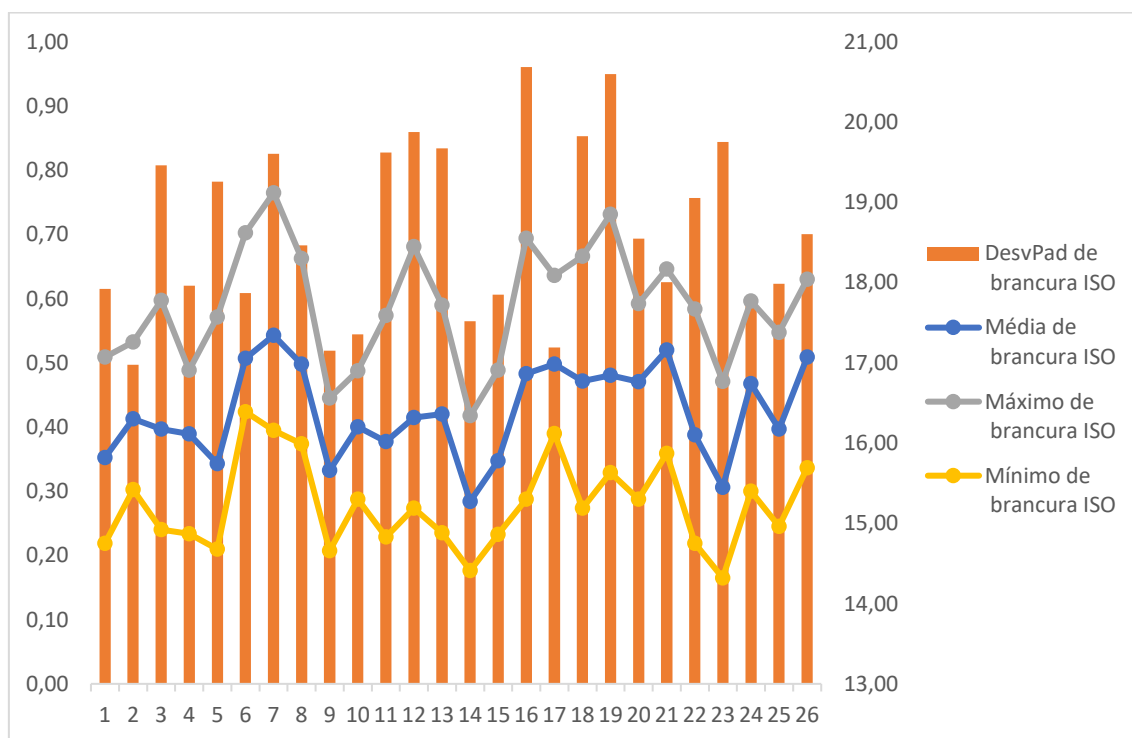


Figura 4-10 Valores de brançura ISO dos ensaios de validação

4.3.3 Comparação entre a lavação otimizada e a de referência

Com o intuito de perceber se há diferenças significativas entre os valores de brançura ISO obtidos nas condições otimizadas e na lavação que é utilizada atualmente, e ainda determinar qual das lavagens possuiu maior homogeneidade, recorreu-se a uma ferramenta de análise estatística (Teste F: duas amostras para variâncias). Para os valores do intervalo da variável 1 foram introduzidos os valores de brançura ISO das lavagens da validação e no intervalo da variável 2 foram introduzidos os valores de brançura ISO do histórico do ano 2021 fornecidos pelo controlo de processo da unidade industrial.

Na tabela 4.6 são apresentados os resultados da aplicação do teste estatístico, nos quais é possível observar que apesar da média de valores da nova lavação ser ligeiramente inferior aos valores da lavação corrente, com uma diferença de 0,15, a nova lavação possuiu uma variância inferior à lavação corrente, tendo uma diferença de 0,93 o que indica maior homogeneidade entre lavagens. Sendo F uma razão entre os valores das variâncias e o valor sendo inferior a 1, é possível concluir que este teste unilateral se dá a esquerda. Devido ao valor P ser bastante inferior a 0,05 e o F ser inferior ao $F_{crítico}$ para o nível de significância escolhido ($\alpha = 0,05$) podemos concluir que as lavagens são estatisticamente diferentes.

Tabela 4.6 Resultados do Teste F: duas amostras para variâncias

Teste F: duas amostras para variâncias	Nova lavação	Lavação corrente
Média	16,39	16,54
Variância	0,80	1,73
F	0,460050096	
P(F<=f) uni-caudal	6,66134E-16	
F crítico uni-caudal	0,855981889	

Provado que os valores de brancura ISO da nova lavação são estatisticamente diferentes e inferiores aos da lavação corrente e que possuem maior homogeneidade, procedeu-se ao cálculo do custo dos reagentes das lavações, obtendo-se um valor de 2,26€ por cada lavação atual e um valor de 1,02 € por cada nova lavação, o que possibilita uma poupança de 1,24 € por lavação.

5 Conclusões

O objetivo da presente dissertação visou a otimização das variáveis do processo de lavação de rolhas Neutrocork com os objetivos específicos de (i) obter lavagens homogêneas e um processo uniformizado e robusto, (ii) reduzir o consumo de reagentes químicos e (iii) reduzir o valor residual de peróxido de hidrogénio presente nas rolhas Neutrocork.

Após o conhecimento que foi adquirido sobre o processo e as variáveis manipuladas, realizaram-se ensaios laboratoriais com o intuito de perceber o impacto da utilização de diferentes quantidades de reagentes no valor de pH da solução de branqueamento resultante. Concluiu-se que após redução das quantidades de reagentes os valores de pH ainda se encontram dentro da gama que favorece a formação do agente de branqueamento. De seguida prosseguiu-se com os ensaios industriais onde, numa primeira fase, se usou as quantidades de reagentes correspondentes às proporções estudadas nos ensaios laboratoriais. Numa segunda fase, foram feitas alterações ao programa da lavação com o objetivo de garantir que na fase de branqueamento se atingiam valores de temperatura que favorecem a reação de formação do agente de branqueamento. Por fim, fez-se os ajustes finais nas quantidades de reagentes e garantiu-se que 24 horas após a lavação o valor residual de peróxido de hidrogénio era igual ou inferior à especificação (0,20 mg/rolha).

Tendo sido estabelecidas as condições ótimas para o programa de lavação a partir dos ensaios industriais, procedeu-se à validação do mesmo, através da realização de 26 lavagens nas condições otimizadas. Concluiu-se que, em média, se obtém um valor residual de peróxido de hidrogénio igual a 0,20 mg/rolha ao fim de 15,5 horas após lavação. Foi possível concluir ainda que, apesar do valor médio de brancura ISO na lavação corrente ser ligeiramente superior ao da lavação nova, esta possuiu maior homogeneidade visto que apresentou uma variância de 0,80 enquanto a lavação corrente tem uma variância de 1,73 e que estas variâncias são estatisticamente diferentes. Por último, concluiu-se que utilizando a nova lavação é possível poupar ao nível do consumo de reagentes 1,22 € por lavação, o que corresponde a uma diminuição do custo dos reagentes de lavação de cerca 54,7%.

Bibliografia

- [1] Amorim, Corticeira Amorim, Disponível em <https://www.amorim.com/pt/corticeira-amorim/sobre-nos/> (acedido em 21 de março de 2021)
- [2] Amorim, negócio, Disponível em <https://www.amorim.com/pt/negocio/overview/> (acedido em 21 de março 2021)
- [3] APCOR, Montado, Sobreiro, Disponível em <https://www.apcor.pt/montado/sobreiro/> (acedido em 20 de abril 2021)
- [4] APCOR, Cortiça, Processo de transformação, Descortiçamento, Disponível em <https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/descortiçamento/> (acedido em 20 de Abril de 2021)
- [5] Cordeiro, N. (1998). *Fracionamento da cortiça e caracterização dos seus componentes. Estudo de possibilidades de valorização da suberina*, Tese de Doutoramento em Química, Universidade de Aveiro.
- [6] Cardoso, M. (2011), *Caracterização histológica e histoquímica das células suberosas em diferenciação das peridermes do sobreiro e da batata*, Tese de Mestrado em Engenharia Florestal e dos Recursos Naturais, Universidade técnica de Lisboa
- [7] Ramos, M. (2011). *A qualidade da cortiça e a sua relação com a expressão génica no felogénio de Quercus suber*, Tese de Mestrado em Biologia Funcional, Universidade técnica de Lisboa
- [8] Silva, S. P., Sabino, M. A., Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Boesel, L. F., & Reis, R. L. (2005). *Cork: properties, capabilities and applications*. *International Materials Reviews*, 50 (6), 345–365.
- [9] A. Gandini, C. Pascoal Neto, A. J. D. Silvestre, (2006) *Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials*. *Progress in Polymer Science* 31, 878-892
- [10] Schreiber L., (2015), *Transport barriers made of cutin, suberin and associated waxes*. *Trends Plant Science Elsevier* 15, 546–53.
- [11] Gil L. (1998), *Cortiça, Produção, Tecnologia e Aplicação*, INETI. Lisboa
- [12] Marques AV, Pereira H. (2012) *Lignin monomeric composition of corks from the barks of Betula pendula, Quercus suber and Quercus cerris determined by Py-GC-MS/FID*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- [13] Pereira H., (2007), *Cork: Biology, Production and Uses*, (Lisboa): Elsevier Science. 346pp.

[14] Afonso C. (2018), *Extração supercrítica de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e de compostos bioativos presentes na cortiça natural e sua retenção em polímeros molecularmente impressos*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto politécnico de bragança.

[15] Amorim, Neutrocork, Disponível em <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/d/neutrocork/226/> (acedido em 21 de março 2021)

[16] Celiege, “Código Internacional de Práticas Rolheiras versão 6.03”, (versão PDF do documento descarregada em 21 de março de 2021)

[17] K. W. Britt, *Handbook of pulp and paper technology*. (Reinhold Pub. Corp., 1964).

[18] Siqueira, J., “Branqueamento de polpa de kraft de eucalipto – o papel do peróxido de hidrogénio” (versão PDF do documento descarregada em 28 de abril 2021)

Anexo A – Alteração dos passos do programa

Anexo A1 – Programa atual

Na tabela A.1 está representado o programa de lavação atual

Tabela A.1 – Programa atual

Passo	Ação de Passo	Tempo/ quantidade	Balança	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Ventilação	Exaustão
1	Carga	0	-	0	0	0	0
2	H ₂ O (kg)	40	2	8	100	100	10
3	Hidróxido de sódio (kg)	6	2	8	0	0	0
4	Injetar	0	2	8	0	0	0
5	Homogeneização (min)	2	-	12	100	70	10
6	Centrifugação	0,3	-	60	0	0	0
7	Homogeneização (min)	1	-	12	100	70	0
8	H ₂ O (kg)	25	2	8	0	0	0
9	Peróxido Hidrogénio 50% (kg)	1,5	2	8	0	0	0
10	Peróxido Hidrogénio 50% PT4 (kg)	1,5	2	8	0	0	0
11	Injetar	0	2	8	0	0	0
12	Oxidação (min)	2	-	8	100	40	10
13	Centrifugação	0,3	-	80	140	100	30
14	Oxidação (min)	5	-	12	140	60	30
15	Enxaguamento (l)	60	-	8	140	100	20
16	Centrifugação	1	-	80	140	100	20
17	Enxaguamento (l)	60	-	8	140	100	20
18	Centrifugação	2	-	80	150	100	80
19	Secagem (min)	20	-	8	150	100	100
20	Descarga	0	-	0	0	0	0

Anexo A.2 – Programa ensaio 1

Na tabela A.2 encontra-se representado as alterações feitas ao programa atual, que foram aplicadas no ensaio industrial 1

Tabela A.2 – Programa do ensaio 1

Passo	Ação de Passo	Tempo/ quantidade	Balança	Rotações (rpm)	Temperatura (°C)	Ventilação	Exaustão
1	Carga	0	-	0	0	0	0
2	H ₂ O (kg)	40	1	8	85	100	10
3	Hidróxido de sódio (kg)	3	1	8	85	100	10
4	Injetar	0	1	8	85	100	10
5	Homogeneização (min)	2	-	15	85	100	10
6	H ₂ O (kg)	25	2	15	85	100	10
7	Peróxido Hidrogénio 50% (kg)	2,5	2	15	85	100	10
8	Peróxido Hidrogénio 50% PT4 (kg)	0,5	2	15	85	100	10
9	Injetar	0	2	8	85	100	10
10	Oxidação (min)	10	-	15	85	100	10
11	Enxaguamento (L)	60	-	8	130	100	10
12	Centrifugação	2	-	80	130	100	10
13	Secagem (min)	20	-	20	130	100	100
14	Descarga	0	-	0	0	0	0