



Caracterização e Otimização de Tratamentos de Superfície de Rolhas de Cortiça

ARIANA ISABEL MARTINS MENDES

Junho de 2019

Caracterização e Otimização de Tratamentos de Superfície em Rolhas de Cortiça

Mestrado de Engenharia Química

Ramo de Energia e Biorrefinaria



Orientadores

Empresa

Dr. João Vasco Almeida

Dra. Isabel Roseira

Isep

Prof. Paulo Silva

Agradecimentos

Na presente dissertação começo por expressão a minha gratidão a todos aqueles que contribuíram para a sua realização, e que, de uma forma direta ou indireta, me motivaram e ajudaram ao longo desta fase.

Ao meu orientador do ISEP, o Professor Paulo Silva, pelo apoio concedido e pela disponibilidade ao longo da elaboração de todo o trabalho.

Aos meus orientadores na empresa Amorim & Irmãos, S.A., Dr. João Vasco Almeida e Dra. Isabel Roseira, pela simpatia, dedicação, apoio prestado e pela confiança que depositaram em mim ao longo deste projeto. Agradeço à Amorim a oportunidade de conhecer duas pessoas incríveis e ótimos profissionais que me ensinaram muito ao longo destes nove meses. E também ao engenheiro Luís Cabrita pela força, motivação e pela ajuda dada ao longo do estágio.

À Lúcia, Mafalda, Vânia, Marlene, Rosa (equipa do laboratório da AD) agradeço o companheirismo, o apoio, o incentivo ao longos destes meses. Em especial ao Sr. José Carlos, agradeço a paciência, a partilha de conhecimento e ajuda ao longo deste tempo. Não esquecendo o apoio e ajuda da engenheira Marta Carvalho.

Ao Sr. António, Quintino, Marco e Tiago pela ajuda cedida para a realização dos ensaios ao longo desta etapa, sem eles, não teria sido possível. O meu muito obrigada!

Às minhas colegas estagiárias, Rita Martins e Inês Aguiar pelo apoio e boa disposição.

Aos meus pais que me proporcionaram condições para chegar até aqui. Agradeço todo o apoio e motivação que sempre me deram.

Ao meu namorado pela sua presença em todos os momentos e pelo forte apoio e incentivo ao longo do meu percurso.

Resumo

O tratamento de superfície é uma das últimas etapas do processo de produção da rolha e consiste na aplicação de produtos, essencialmente parafinas, silicones ou uma combinação de ambas. Com esta etapa pretende-se lubrificar as rolhas e assim facilitar a sua inserção e posterior extração na garrafa.

Neste trabalho foram estudados vários tratamentos de superfície aplicados em rolhas Naturais, Neutrocork e Champanhe. Para tal, seguiu-se o protocolo de validação de tratamentos de superfície em vigor, o qual apresenta várias fases constituídas por diferentes testes laboratoriais, nomeadamente forças de extração, capilaridade, absorção em garrafa e vedação em tubo, com o objetivo de analisar a quantidade de produto aplicado, a sua distribuição na rolha e acima de tudo a sua funcionalidade. Vários produtos alternativos aos produtos em uso na empresa foram testados, entre os quais dois produtos para os quais não havia substituto validado. Adicionalmente, estudou-se um produto de origem biológica que tem potencialidade para tornar a rolha o mais natural possível.

Com o objetivo de atualizar o protocolo de validação, foi realizado um estudo estatístico das forças de extração em três condições de ensaios diferentes: a temperatura ambiente, a quente (60°C) e a frio (-15°C e 8°C). O fundamento do estudo consiste em avaliar a influência do tempo de ensaio e a utilização do vinho na força de extração de rolhas Naturais, Neutrocork e Acquamark. Os resultados permitiram concluir que, para as rolhas naturais e neutrocork, podemos reduzir o tempo de ensaio de 24 h para 1h à temperatura ambiente. No entanto, na termolização, as forças de extração obtidas são estatisticamente idênticas quando se usa vinho ou não no ensaio. Nos ensaios a frio, verifica-se que a presença e ausência de vinho não afeta as forças de extração. Os resultados obtidos, para rolhas acquamark, revelam que independentemente da condição de ensaio as forças de extração são estatisticamente iguais.

Para além disso, procurou-se estabelecer uma correlação entre as forças de extração e a massa volúmica em rolhas Neutrocork e Neutrotop, tendo-se verificado que à medida que a massa volúmica aumenta, a força de extração aumenta e, por sua vez, a absorção diminui.

Por último, analisou-se a molhabilidade de rolhas tratadas com diversos produtos de tratamento através da medição do ângulo de contacto entre a água e a rolha, com o objetivo de avaliar se esta técnica analítica teria como potencial caracterizar os revestimentos resultantes da aplicação do tratamento de superfície. Como resultado mostraram que não se observa a existência de uma correlação entre as forças de extração e os ângulos de contacto da água com a superfície de rolhas Naturais e Neutrocork.

Palavras-Chave: Cortiça; Rolhas; Tratamento de superfície; forças de extração; absorção; ângulos de contato

Abstract

The surface treatment is one of the final stages of the cork stoppers production process, consisting on the application of products, such as, paraffin, silicone or a combination of both. This stage intends to lubricate the stoppers and smooth its insertion and extraction on the bottles.

In this work it was tested several surface treatments that were applied on natural, neutrocork and agglomerated stoppers. Thus, it was followed the surface treatment validation protocol, divided in several stages of laboratorial tests, such as extraction forces, capillarity, absorption in bottle, tube seal, in order to analyze the right amount of product applied and its distribution on the stopper cork, as well as to approve the various planned validation stages. It was possible to confirm alternatives for the two products, without substitution validation. Furthermore, it was also analyzed a biological product that fulfil the goal of making the cork stopper as natural as possible.

Moreover it was determined statistically the wine effect on extraction forces when subjected to extreme conditions, aiming to update the validation protocol. It was concluded that both the time and wine presence factors have no influence on Acquamark stoppers extraction forces, however it does effect Natural and Neutrocork stoppers, which results varies according to the laboratorial test conditions.

Also, it was attempted to establish a correlation between extraction forces and density of Neutrocork and Neutrotop stoppers, and it was determined that as the density increases, the extraction force increase's to, opposing the absorption that decreases

At last, it was analyzed the cork stoppers wettability, hence, to measure the contact angle of a liquids on the corks surface in order to verify the efficiency of the coating as a resulted of the application of surface treatment. In addition, it intends to acknowledge the existence of a connection between the contact angles and the extraction forces for the several surface treatment tested. As a result, it was not evidenced any correlation between extraction forces and contact angles of Natural and Neutrocork stoppers.

Keywords: Cork; Stoppers; Surface treatment; extraction forces; absorption; contact angles

1. Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Empresa.....	1
1.2	Tipo de Rolhas.....	2
1.3	A Cortiça	4
1.3.1	Morfologia da Cortiça.....	5
1.3.2	Composição Química da Cortiça.....	6
1.3.3	Propriedades da Cortiça	9
1.3.4	Tipos de Cortiça.....	11
1.3.5	Descortiçamento	12
1.4	Produção de Rolhas Naturais.....	13
1.5	Produção de Rolhas Técnicas.....	15
1.6	Tratamento de Superfície de Rolhas	16
1.6.1	Parafinas	16
1.6.2	Silicones	17
2	Parte Experimental.....	19
2.1	Métodos de Ensaio de Rolhas de Cortiça.....	19
2.1.1	Testes Físico-mecânicos.....	19
2.1.2	Testes Químicos	22
2.1.3	Testes Visuais	23
2.1.4	Testes Sensoriais.....	23
2.1.5	Molhabilidade.....	23
2.2	Protocolo de Validação de Produtos para Tratamentos de Superfície.....	25
2.3	Estudo das Forças de Extração das Rolhas em Diferentes Condições.....	26
2.3.1	Rolhas Naturais.....	26
2.3.2	Rolhas Neutrocork	33
2.3.3	Rolhas Acquamark.....	39
2.3.4	Comparação da força de extração das diferentes rolhas	45
2.4	Avaliação da massa volúmica das rolhas de microaglomerado em algumas das suas propriedades.....	46
2.4.1	Rolhas Neutrotop	46
2.4.2	Rolhas Neutrocork	47

2.5	Estudo e Proposta de Alternativas aos Produtos de Tratamento de Superfície de Rolhas.....	49
2.5.1	Produtos Testados em Tratamento Superfície de Rolhas Naturais.....	51
2.5.2	Produtos Testados em Tratamento Superfície de Rolhas Neutrocork.....	67
2.6	Resultados da Molhabilidade de Rolhas de Cortiça	84
2.7	Desempenho Físico-mecânicos de Rolhas de Erradicação	88
3	Conclusões.....	89
	Referências bibliográficas	91
	Anexos.....	95
A.	Valores Críticos de t-student para os Ensaio Estatísticos de Forças de Extração	95
B.	Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto A em rolhas naturais.....	96
C.	Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto B em rolhas naturais.....	101
D.	Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto C em rolhas naturais.....	104
E.	Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto D em rolhas neutrocork.....	108
F.	Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto B em rolhas neutrocork.....	116
G.	Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto E em rolhas neutrocork.....	118
H.	Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto F em rolhas neutrocork.....	121

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Distribuição mundial das empresas do grupo Amorim [1]	1
Figura 1.2 Distribuição mundial e nacional do montado de sobre [6].....	4
Figura 1.3 Estrutura microscópica da cortiça [9].....	5
Figura 1.4 . Estrutura macroscópica de cortiça [10]	6
Figura 1.5 Estrutura da parede celular de cortiça [10].....	7
Figura 1.6 Estrutura da celulose [16]	8
Figura 1.7 Cortiça virgem e amadia [15]	11
Figura 1.8 Etapas do processo de descortiçamento da cortiça [34]	12
Figura 1.9 Estrutura química repetitiva de um silicone [40]	18
Figura 2.1 - Equipamento para medição de ângulos de contacto	24
Figura 2.2 - Modelo de medição do ângulo de contacto	24
Figura 2.3 Forças de extração de rolhas naturais, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa sem vinho) à temperatura ambiente, em daN	27
Figura 2.4 Forças de extração de rolhas naturais, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa com vinho) à temperatura ambiente, em daN.....	27
Figura 2.5 Forças de extração de rolhas naturais, à temperatura ambiente, para 1 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN	28
Figura 2.6 Forças de extração de rolhas naturais, a temperatura ambiente, para 24 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN	28
Figura 2.7 Forças de extração de rolhas naturais em garrafas com ● e sem ● vinho na termolização(T=60°C), em daN	29
Figura 2.8 Forças de extração das rolhas naturais em garrafas sem vinho colocadas durante 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ● em daN	30
Figura 2.9 Forças de extração de rolhas naturais em garrafas com vinho, colocadas durante 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ●,em daN	30
Figura 2.10 Forças de extração de rolhas naturais colocadas durante 2 h no congelador em garrafas com ● e sem ● vinho em daN	31
Figura 2.11 Forças de extração de rolhas naturais colocadas durante 24 h no frigorífico em garrafas com ● e sem ● vinho em daN	31
Figura 2.12 Forças de extração de rolhas neutrocork, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa sem vinho) à temperatura ambiente, em daN	33

Figura 2.13 Forças de extração de rolhas de neutrocork, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa com vinho) à temperatura ambiente, em daN.....	33
Figura 2.14 Forças de extração de rolhas neutrocork, à temperatura ambiente, para 1 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN	34
Figura 2.15 Forças de extração de rolhas neutrocork, à temperatura ambiente, para 24 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN	35
Figura 2.16 Forças de extração de rolhas neutrocork em garrafas com ● e sem ● vinho na termolização(T=60°C), em daN	35
Figura 2.17 Forças de extração de rolhas neutrocork, colocadas 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ● após engarrafamento (sem vinho), em daN	36
Figura 2.18 Forças de extração de rolhas neutrocork colocadas 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ● após engarrafamento (sem vinho), em daN	36
Figura 2.19 Forças de extração de rolhas neutrocork,colocadas durante 2 h no congelador para garrafas com ● e sem ● vinho, em daN.....	37
Figura 2.20 Forças de extração de rolhas neutrocork, colocadas durante 24 h no frigorífico para garrafas com ● e sem ● vinho, em daN.....	38
Figura 2.21 Forças de extração de rolhas acquamark, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa sem vinho) à temperatura ambiente, em daN	39
Figura 2.22 Forças de extração de rolhas acquamark 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa com vinho) à temperatura ambiente, em daN.....	40
Figura 2.23 Forças de extração de rolhas acquamark, à temperatura ambiente, para 1 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN	40
Figura 2.24 Forças de extração de rolhas acquamark, à temperatura ambiente, para 24 h em garrafas com ● e sem ● vinho em daN	41
Figura 2.25 Forças de extração de rolhas acquamark em garrafas com ● e sem ● vinho na termolização (T=60°C), em daN	41
Figura 2.26 Forças de extração de rolhas acquamark a frio em garrafas sem vinho colocadas durante 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ●, em daN.....	42
Figura 2.27 Forças de extração de rolhas acquamark a frio em garrafas com vinho colocadas durante 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ●,em daN.....	43
Figura 2.28 Forças de extração de rolhas acquamark a frio colocadas durante 2 h no congelador para garrafas com ● e sem ● vinho, em daN.....	43

Figura 2.29 Forças de extração de rolhas Acquamark a frio colocadas durante 24 h no frigorífico para garrafas com ● e sem ● vinho, em daN	44
Figura 2.30 Curva de distribuição de probabilidades da massa volúmica de rolhas neutrotop	46
Figura 2.31 Forças de extração de rolhas neutrotop em grupos com diferentes massas volúmicas, para além do valor médio representa-se o valor máximo e mínimo, em daN	47
Figura 2.32 Absorção de vinho das rolhas Neutrotop, com grupos com diferentes massas volúmicas, para além do valor médio representa-se o valor máximo e mínimo, em %	47
Figura 2.33 Distribuição das probabilidades da massa volúmica de rolhas neutrocork	48
Figura 2.34 Forças de extração de rolhas Neutrocork para diferentes massas volúmicas, para além do valor médio representa-se o valor máximo e mínimo, em daN.....	48
Figura 2.35 Absorção para diferentes massas volúmicas de rolhas Neutrocork, para além do valor médio representa-se o valor máximo e mínimo, em %	49
Figura 2.36 Forças de extração da rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e tratadas com o produto atualmente em uso ■ para as diferentes condições. Temperatura Ambiente, Termolização (60°C) e frio. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.	52
Figura 2.37 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.	53
Figura 2.38 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas a temperatura ambiente, para o período de 8 dias e 1 mês, em %. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.	54
Figura 2.39 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, para o período de 1, 3 e 6 meses das rolhas em stock, em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.	55
Figura 2.40 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, para o período de 1, 3 e 6 meses das rolhas em stock, em %. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.	56

Figura 2.41 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, após engarrafamento em cave por um período de 1, 3 e 6 meses, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	57
Figura 2.42 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, após engarrafamento em cave por um período de 1, 3 e 6 meses, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	57
Figura 2.43 Capilaridade de rolhas naturais após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 1 e 2, respetivamente	60
Figura 2.44 Capilaridade de rolhas naturais após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 3.....	60
Figura 2.45 Capilaridade de rolhas Naturais após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 4.....	61
Figura 2.46 Capilaridade de rolhas naturais após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 5.....	62
Figura 2.47 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto B ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 48 h e 8 dias de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	63
Figura 2.48 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto B ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 48 h e 8 dias de engarrafamento, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	63
Figura 2.49 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto C ■ e com o produto de referência ■ medidas, após 48h e uma semana após aplicação do tratamento de superfície à 1ª encomenda, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	65
Figura 2.50 Absorção de vinho de rolhas naturais tratadas com o produto C ■ e com o produto de referência ■, determinada após 48h e 1 semana após o engarrafamento (1ª encomenda), em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	65
Figura 2.51 Resultados das forças de extração das rolhas tratadas com o produto C ■ e com o produto de referência ■, para diferentes tempos de stock (1 e 3 meses). A análise foi efetuada	

após uma semana de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.....	66
Figura 2.52 Resultados da absorção das rolhas tratadas com o produto C e a sua referência, engarrafadas ao fim de 1 e 3 meses em stock e analisadas após uma semana em garrafa, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	67
Figura 2.53 Forças de extração das rolhas resultantes da 1. ^a encomenda do cliente tratadas com o produto D ■ e com o produto de referência ■ no imediato, após 48h e após uma semana de engarrafamento em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	68
Figura 2.54 Forças de extração das rolhas resultantes da 2. ^a encomenda do cliente tratadas com o produto D ■ e com o produto de referência ■ no imediato, após 48h e após uma semana de engarrafamento em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	68
Figura 2.55 Forças de extração das rolhas resultantes da 3. ^a encomenda do cliente tratadas com o produto D ■ e com o produto de referência ■ no imediato, após 48h de engarrafamento e após uma semana de engarrafamento em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.....	69
Figura 2.56 Forças de extração das rolhas resultantes da 4. ^a encomenda do cliente tratadas com o produto D ■ e com o produto de referência ■ no imediato, após 48h de engarrafamento e após 1 semana de engarrafamento em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.....	70
Figura 2.57 Resultados das forças de extração das rolhas tratadas com o produto D (em stock durante 1 mês e 3 meses), após uma semana de engarrafamento. 1. ^a ■ ,2. ^a ■ e 3. ^a ■ e 4. ^a ■ encomenda. Referência das 3 primeiras encomendas ■, referência da 4. ^a encomenda ■, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos. ...	71
Figura 2.58 Resultados da absorção das rolhas tratadas com o produto D (em stock durante 1 mês e 3 meses), após uma semana de engarrafamento. 1. ^a ■ ,2. ^a ■ e 3. ^a ■ e 4. ^a ■ encomenda. Referência das 3 primeiras encomendas ■, referência da 4. ^a encomenda ■, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	71
Figura 2.59 Capilaridade de rolhas neutrocork após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 1 e 2, respetivamente	73
Figura 2.60 Capilaridade de rolhas Neutrocork após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 3.....	74

Figura 2.61 Forças de extração da rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e tratadas com o produto atualmente em uso ■ para as diferentes condições. Temperatura Ambiente, Termolização (60°C) e frio. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	76
Figura 2.62 Forças de extração de rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	76
Figura 2.63 Absorção de rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos..	77
Figura 2.64 Forças de extração de rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e com o produto de referência ■ medidas a temperatura ambiente, medidas após 1 e 3 meses após engarrafamento em cave, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	78
Figura 2.65 Absorção de vinho das rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e com o produto de referência ■ medidas a temperatura ambiente, após 1 e 3 meses de engarrafamento em cave, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	78
Figura 2.66 Forças de extração da rolhas neutrocork tratadas com o produto F ■ e tratadas com o produto atualmente em uso ■ para as diferentes condições. Temperatura Ambiente, Termolização (60°C) e frio. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	80
Figura 2.67 Forças de extração de rolhas neutrocork tratadas com o produto F ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.	81
Figura 2.68 Absorção de rolhas neutrocork tratadas com o produto F ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos..	82
Figura 2.69 Forças de extração de rolhas neutrocork tratadas com o produto F ■ e com o produto de referência ■ medidas, à temperatura ambiente para o período de 1 e 3 meses após	

engarraamento em cave, em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.	83
Figura 2.70 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto F ■ e com o produto de referência ■ medidas, à temperatura ambiente para o período de 1 e 3 meses após engarraamento em cave, em %. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.	83
Figura 2.71 Variação do ângulo de contacto da água com a superfície de rolhas naturais com diferentes tratamentos superficiais (em função do tempo de deposição da gota de água na superfície da rolha).....	85
Figura 2.72 Ângulos de contacto entre a interface água/rolha, em °, em função da força de extração da rolha, em daN, para cada tipo de produto de tratamento de superfície de rolhas naturais.	86
Figura 2.73 Variação do ângulo de contacto dos tratamentos de superfície de rolhas neutrocork ao longo tempo em segundos.	87
Figura 2.74 Ângulos de contacto, em °, em função da força de extração, em daN, para cada tipo de produto de tratamento de superfície de rolhas neutrocork.....	88

Índice de tabelas

Tabela 1.1 Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S.A.....	2
Tabela 1.2 Produtos da corticeira Amorim e as suas características	3
Tabela 1.3 Propriedades da cortiça	9
Tabela 2.1 Avaliação do efeito de vários parâmetros experimentais na força de extração de rolhas naturais.....	32
Tabela 2.2 Avaliação do efeito de vários parâmetros experimentais na força de extração de rolhas neutrocork	38
Tabela 2.3 Avaliação do efeito de vários parâmetros experimentais na força de extração de rolhas acquamark	44
Tabela 2.4- Produtos em fase de validação na empresa.....	51
Tabela 2.5 Vedação e capilaridade do tratamento A em rolhas naturais.....	52
Tabela 2.6 - Resultados dos testes físico-mecânicos (força de extração e progressão capilar) das rolhas naturais tratadas com (ensaio 1 e 2) na dosagem de 25g/milheiro do componente 1 e 100g/milheiro do componente 2.....	59
Tabela 2.7 Resultados dos testes físico-mecânicos (força de extração, absorção e progressão capilar) das rolhas naturais tratadas com B (ensaio 3) na dosagem de 30g/milheiro do componente 1 e 10g/milheiro do componente 2.....	60
Tabela 2.8 Resultados dos testes físico-mecânicos (força de extração, absorção e progressão capilar) das rolhas naturais tratadas com B (ensaio 4) na dosagem de 20g/milheiro do componente 1 e 10g/milheiro do componente 2.....	61
Tabela 2.9 Resultados dos testes físico-mecânicos (FE , absorção e progressão capilar) do tratamento B aplicado a rolhas naturais(ensaio 4) na dosagem de 30g/milheiro do componente 1 e 20g/milheiro do componente 2.....	62
Tabela 2.10- Resultados dos testes físico-mecânicos (FE e progressão capilar) do tratamento B aplicado a rolhas neutrocork(ensaio 1 e 2) na dosagem de 25g/milheiro do componente 1 e 100g/milheiro do componente 2.....	72
Tabela 2.11 Resultados dos testes físico-mecânicos (FE , absorção e progressão capilar) do tratamento B aplicado a rolhas neutrocork (ensaio 3) na dosagem de 10g/milheiro do componente 1 e 25g/milheiro do componente 2.....	73
Tabela 2.12 Resultados dos testes físico-mecânicos (FE , absorção e progressão capilar) do tratamento B aplicado a rolhas neutrocork(ensaio 3) na dosagem de 20g/milheiro do componente 1 e 10g/milheiro do componente 2.....	74

Tabela 2.13 Vedação e capilaridade do tratamento E em rolhas Neutrocork.....	75
Tabela 2.14 Vedação e capilaridade do tratamento F em rolhas neutrocork.....	80
Tabela 2.15 Valores das forças de extração das rolhas e ângulos de contacto (água/rolha) determinados para rolhas naturais com diferentes tratamentos de superfície.	85
Tabela 2.16 Resultados dos ângulos de contacto dos tratamentos de superfície de rolhas neutrocork para um tempo de ensaio de 120 segundos.....	87
Tabela B. 1 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 8 dias em garrafa de rolhas tratadas com o produto A na fase piloto	96
Tabela B. 2 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 8 dias em garrafa de rolhas tratadas com o produto de referência na fase piloto	96
Tabela B. 3 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 1 mês em garrafa de rolhas tratadas com o produto A na fase piloto	97
Tabela B. 4 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 1 mês em garrafa de rolhas tratadas com o produto de referência na fase piloto	97
Tabela B. 5 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto A após 1 mês de estágio em garrafa.....	98
Tabela B. 6 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto referência após 1 mês de estágio em garrafa	98
Tabela B. 7 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto A após 3 meses de estágio em garrafa.....	99
Tabela B. 8 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto referência após 3 meses de estágio em garrafa	99
Tabela B. 9 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto A após 6 meses de estágio em garrafa.....	100
Tabela B. 10 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto referência após 6 meses de estágio em garrafa	100
Tabela C. 1 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B(25g/milheiro do Componente 1 + 100g/milheiro do Componente 2)	101
Tabela C. 2 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B(25g/milheiro do Componente 1 + 100g/milheiro do Componente 2)- Repetição do ensaio 1.....	101
Tabela C. 3 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B (20g/milheiro do Componente 1 + 10g/milheiro do Componente 2).....	101

Tabela C. 4 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B(30g/milheiro do Componente 1 + 10g/milheiro do Componente 2) com o procedimento de realização do tratamento de superfície definido pelo fornecedor do produto	102
Tabela C. 5 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B (30g/milheiro do Componente 1 + 10g/milheiro do Componente 2) com alteração do método de aplicação do tratamento de superfície (aquecimento do tambor na aplicação de cada componente do produto B)	102
Tabela C. 6 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B (30g/milheiro do Componente 1 + 20g/milheiro do Componente 2) com o procedimento de realização do tratamento de superfície definido pelo fornecedor do produto	103
Tabela C. 7 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B (30g/milheiro do Componente 1 + 10g/milheiro do Componente 2) com alteração do método de aplicação do tratamento de superfície (aquecimento do tambor na aplicação de cada componente do produto B)	103
Tabela D. 1 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto C na PTK após 48 horas de engarrafamento	104
Tabela D. 2 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto C na PTK após uma semana de engarrafamento	105
Tabela D. 3 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto de referência na PTK após 48 horas de engarrafamento ...	106
Tabela D. 4 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto de referência na PTK após uma semana de engarrafamento	106
Tabela D. 5 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto C após um mês em stock.....	107
Tabela D. 6 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto de referência após um mês em stock	107
Tabela E. 1 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da segunda encomenda de rolha naturais tratadas com o produto D após uma semana de engarrafamento	108

Tabela E. 2 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da terceira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto D após uma semana de engarrafamento	109
Tabela E. 3 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da quarta encomenda de rolha naturais tratadas com o produto D após uma semana de engarrafamento.....	109
Tabela E. 4 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da quarta encomenda de rolha naturais tratadas com o produto de referência após uma semana de engarrafamento	110
Tabela E. 5 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto D após um mês em stock	110
Tabela E. 6 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após três meses em stock	111
Tabela E. 7 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da segunda encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após um mês em stock.....	111
Tabela E. 8 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da segunda encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após três meses em stock	112
Tabela E. 9 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da terceira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após um mês em stock.....	112
Tabela E. 10 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da terceira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após três meses em stock	113
Tabela E. 11 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com o produto de referência após um mês em stock.....	113
Tabela E. 12 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com o produto de referência após três meses em stock	114
Tabela E. 13 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da quarta encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após um mês em stock.....	114
Tabela E. 14 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com o produto de referência após um mês em stock.....	115
Tabela F. 1 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com produto B (10g/milheiro do Componente 1 + 15g/milheiro do Componente 2).....	116
Tabela F. 2 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com produto B (10g/milheiro do Componente 1 + 25g/milheiro do Componente 2).....	116
Tabela F. 3 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto B após 48 horas de engarrafamento	117

Tabela F. 4 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto B após 8 dias de engarrafamento	117
Tabela G. 1 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de oito dias em garrafa de rolhas tratadas com o produto E na fase industrial	118
Tabela G. 2 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 1 mês em garrafa de rolhas tratadas com o produto E na fase industrial	118
Tabela G. 3- Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto E ao fim de 1 mês em stock	119
Tabela G. 4 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto E ao fim de 3 meses em stock.....	119
Tabela G. 5 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto referência ao produto E e F ao fim de 1 mês em stock	120
Tabela G. 6 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto referência ao produto E e F ao fim de 3 meses em stock	120
Tabela H. 1 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de oito dias em garrafa de rolhas tratadas com o produto F na fase industrial	121
Tabela H. 2 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 1 mês em garrafa de rolhas tratadas com o produto E na fase industrial	121
Tabela H. 3 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto F ao fim de 1 mês em stock	122
Tabela H. 4 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto F ao fim de 3 meses em stock.....	122

Nomenclatura

A+ LBK –Amostra e ensaios de laboratório ao produto alternativo

AD –Análise Documental

AI –Amorim & Irmãos, S.A

BP –Tratamento Standard de Rolhas Neutrocork

CETIE – International Technical Center for Bottling

D – Diâmetro da rolha em mm

DT – Departamento Técnico

EC – Engarrafamento em Cave

FI – Fase Industrial

FP – Fase Piloto

FSI – Fase Semi-industrial

MVA – Massa Volúmica Aparente

P – Tratamento Standard de Rolhas Acquamark

PTK – Unidade Industrial Portocork

SC – Tratamento Stantard de Rolhas Naturais

$t - t_{student}$

TA – Temperatura Ambiente

TS – Tratamento de Superfície

1 Introdução

1.1 Empresa

A Amorim & Irmãos (AI) é uma empresa familiar fundada em 1870 no concelho de Santa Maria da Feira. Apresenta-se no mercado multinacional como sendo a maior empresa portuguesa no ramo da cortiça. No mercado internacional apresenta um conjunto de filiais espalhadas pelo mundo, com incidência nos países produtores de vinho, desde a Europa ao mercado da África do Sul, EUA, América do Sul e Austrália, entre outros [1,2].

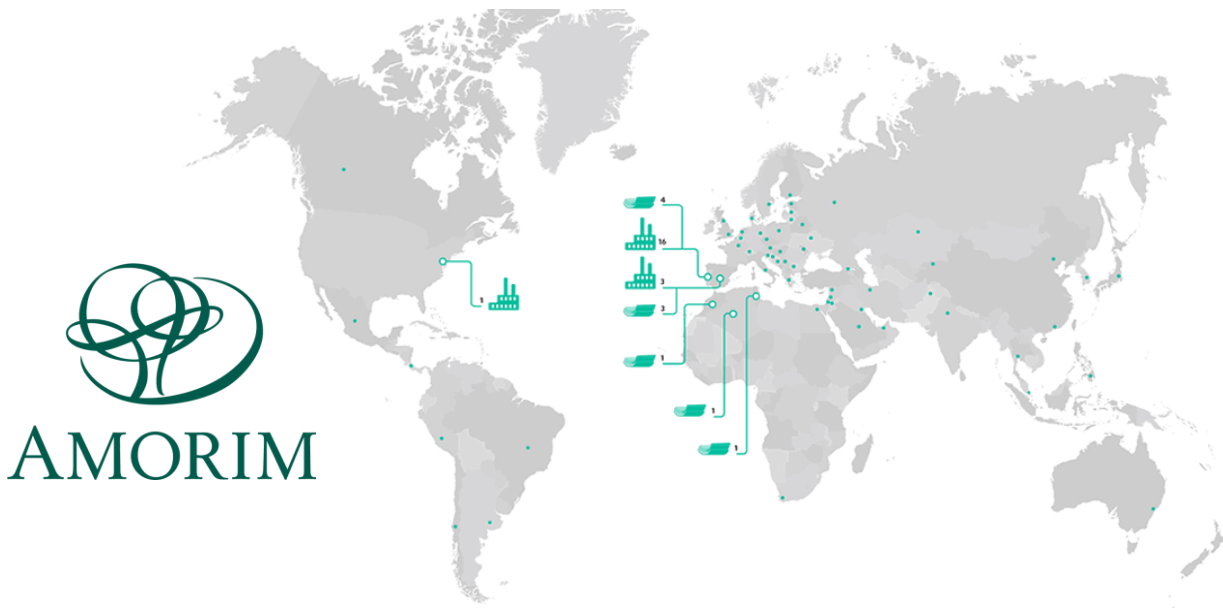


Figura 1.1 - Distribuição mundial das empresas do grupo Amorim [1]

A corticeira Amorim SGPS, além da grande unidade de negócio de produção de rolhas, conta também com uma panóplia de produtos de cortiça com avançada tecnologia de fabrico e elevados padrões de Investigação & Desenvolvimento, como os produtos destinados à indústria automóvel, aeroespacial, moda, construção, imobiliário e pavimentos desportivos.

O grupo Amorim está dividido em três áreas de negócio: Amorim Natural Cork, Amorim Cork Composites e Amorim Cork Research. Cada uma destas, está dedicada a um tipo de produto. A Amorim Natural Cork destina-se à produção de rolhas e está dividida em 8 unidades industriais. Por sua vez, a Amorim Cork Composites foca-se em produtos mais tecnológicos e diversificados, estando fragmentada em 3 unidades: a Amorim Cork Composites S.A, a Amorim Revestimentos, S.A e a Amorim Isolamentos, S.A. E por fim, a Amorim Cork Research é constituída por uma unidade denominada I&D ligada à investigação das potencialidades da

cortiça, de onde resultam novos estudos e/ou projetos que contribuem para o melhoramento e alargamento das aplicações da cortiça.

Atualmente, a Amorim & Irmãos tem 8 unidades industriais em Portugal cada uma delas especializada num tipo de produto [2].





Tabela 1.1 Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S.A

Unidade Industrial	Atividade
Amorim & Irmãos, S.A. – Lamas (AI)	Produção de rolhas naturais e colmatadas.
Champcork (CHK)	Produção de rolhas de Champanhe e aglomeradas.
PortoCork (PTK)	Escolha, lavação e tratamento de rolhas naturais.
De Sousa (DS)	Produção de rolhas Neutrocork®.
Top Series (TS)	Produção de rolhas de cortiça natural com uma cápsula de diferentes materiais tais como: plástico, metal, madeira, porcelana, entre outros.
Vasconcelos & Lincke (VL)	Escolha e lavação de rolhas naturais e colmatadas.
Equipar (EQP)	Produção de rolhas Twin Top® e Advantec®.
Amorim Distribuição (AD)	Marcação e Tratamento de rolhas naturais, colmatadas Aquamark®, Neutrocork®, Twin Top® e Advantec®.

1.2 Tipo de Rolhas

Atualmente, a produção da empresa engloba um vasto portfólio de produtos face às exigências do mercado e do cliente. A rolha pode assumir diferentes dimensões, cores, marcas e tratamentos. Salienta-se que, conforme a qualidade do vinho e sua tipologia, deverá ser selecionada uma rolha com as características mais apropriadas, por exemplo, num vinho de elevada qualidade deve ser utilizada uma rolha natural. A empresa Amorim incorpora na sua atividade tecnologias de ponta de modo a dar garantias absolutas ao mercado da qualidade e efetividade do seu produto, ou seja, a rolha não deve provocar alterações prejudiciais ao vinho [3].

Tabela 1.2 Produtos da corticeira Amorim e as suas características

Tipo de Rolha		Características do produto
	<i>Natural</i>	Rolhas de excelência. Vedante usado sobretudo para vinhos com elevado tempo de estágio (em cave) – Vinhos de Reserva. Produto 100% Natural.
	<i>AQUAMARK</i> ®	É uma rolha natural revestida por uma solução de base aquosa que preenche as lenticelas existentes na rolha natural, contribuindo para melhorar a vedação. Tipicamente usada em vinhos frutados e com menor tempo de conservação em garrafa. Rolha Reciclável, biodegradável e ecológica.
	<i>TWIN TOP</i> ®	Rolha técnica, constituída por um disco de cortiça natural em ambos os topos e um corpo aglomerado. Habitualmente usada em vinhos frutados
	<i>NEUTROCORK</i> ®	Rolhas de grande estabilidade estrutural, resultante de uma composição de micro grânulos de cortiça de tamanho uniforme. Indicada para vinhos com algum grau de complexidade e de consumo rápido.
	<i>ADVANTEC</i> ®	É uma rolha aglomerada revestida e que incorpora, na sua produção medidas de prevenção que inibem a presença de TCA (inclui sistema ROSA®).
	<i>ADVANTEC COLOURS</i> ®	Consiste numa rolha ADVANTEC® revestida com cores.
	<i>ROLHA AGLOMERADA</i>	É constituída por um corpo aglomerado de cortiça. Recomendada para vinhos de consumo rápido.
	<i>HELIX</i> ®	Rolha destinada a vinhos tranquilos. É uma rolha que alinha os benefícios da cortiça e do vidro de modo a promover a qualidade, sustentabilidade e imagem de excelência. Salienta-se o aspeto inovador na abertura fácil da garrafa e possível reutilização da rolha.
	<i>SPARK</i> ®	Rolha de corpo granulado com dois discos naturais na extremidade que entram em contacto com o vinho com um comportamento mecânico excelente.
	<i>TOP SERIES</i> ®	É uma rolha de elevada qualidade e que simboliza uma peça de exclusividade com <i>design</i> atrativo.

1.3 A Cortiça

A cortiça é um material cujas aplicações são conhecidas desde a Antiguidade, sobretudo como artefacto flutuante e como vedante. O seu mercado, a partir do início do século XX, teve uma enorme expansão, designadamente face ao desenvolvimento de aglomerados diversos à base de cortiça. A cortiça é a casca do sobreiro (*Quercus suber L.*) e é uma matéria prima 100% natural, renovável e sustentável. O sobreiro pertence à família *Fagaceae*, onde se incluem a faia, o castanheiro e todos os carvalhos (*Quercus sp.*) [4-5].

O montado de sobreiro tem principal incidência na região Mediterrânea Ocidental em climas quentes e húmidos, em particular nas regiões meridionais da Península Ibérica influenciadas pelo Oceano Atlântico. Ocorre preferencialmente em terrenos soltos (baixa compactação) e permeáveis, em zonas frescas e abrigadas, com climas suavizados pela influência do mar [5].

O sobreiro é uma árvore de folha persistente e de tamanho médio (20 a 25 m). Apresenta um tronco grosso que tem uma característica única: uma casca esponjosa (até 20 cm de espessura) e muito leve, percorrida por fendas longitudinais. Mesmo depois de descortiçada a espécie reconhece-se facilmente pela sua casca de superfície lisa e cor de ferrugem [6].

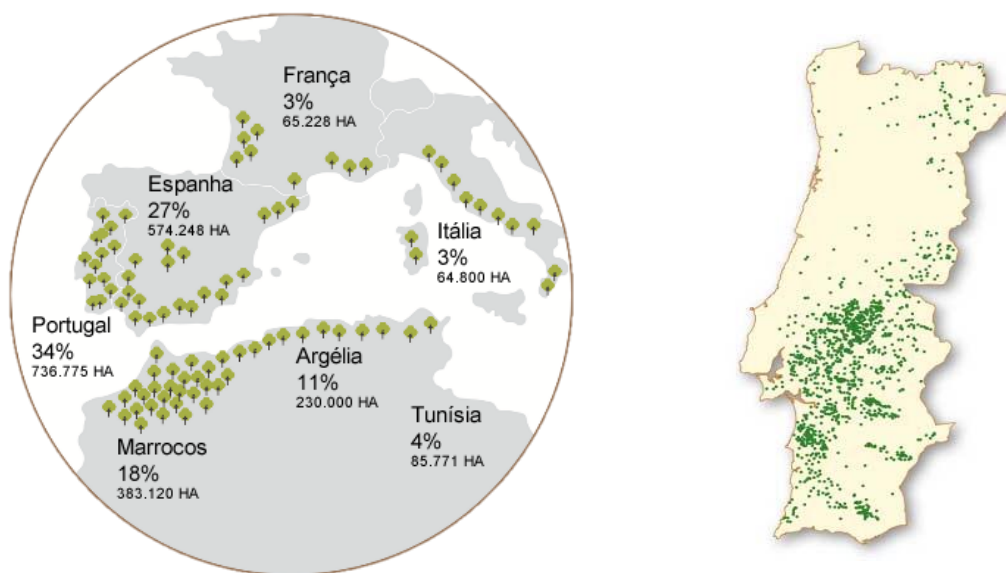


Figura 1.2 Distribuição mundial e nacional do montado de sobreiro [6]

A maior distribuição deste montado ocorre na Península Ibérica, com cerca de 50% da produção de cortiça do mundo. Em território nacional, é a espécie florestal mais abundante, ocupando 23% da área total florestada, cerca de 736 mil hectares. Além disso, tem sido feito um

esforço considerável para a adesão a práticas florestais responsáveis, como comprovam os 150 mil hectares que podem ser certificados pelo “*Forest Stewardship Council*”. [7,8]

1.3.1 Morfologia da Cortiça

A cortiça, é um material celular, polimérico, relativamente complexo que tem acompanhado a humanidade desde tempos imemoráveis.

A estrutura celular da cortiça foi estudada por Hooke pela primeira vez em 1663 através de microscopia ótica. Realça-se que as características estruturais e químicas da cortiça são responsáveis pelas suas propriedades únicas [9].

Microscopicamente, a cortiça é um tecido biológico compactado, homogêneo, sem espaços intercelulares, cujo interior é oco e cheio de ar. As células apresentam a forma de um prisma hexagonal e encontram-se dispostas em camadas, o que confere impermeabilização. Estas células estão alinhadas paralelamente entre si de forma a que cada célula esteja ligada com células vizinhas em diferentes direções tal como a figura 1.3 sugere [10]:

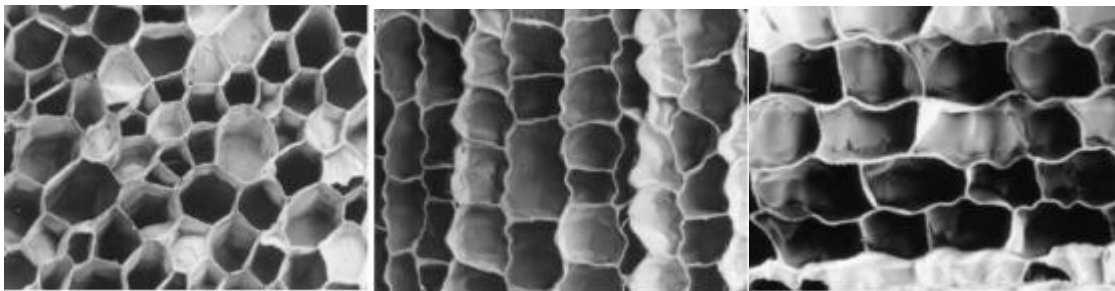


Figura 1.3 Estrutura microscópica da cortiça [9]

Macroscopicamente, a cortiça é constituída por uma camada exterior chamada de “crosta” tendo esta como principal constituinte a “raspa”, pelos anéis de crescimento intermédios e pela “barriga” ou “ventre”, o último anel de crescimento que integra a camada interior da cortiça.

Estruturalmente o tronco do sobreiro é composto pelas seguintes camadas: lenho (xilema); câmbio; floema; feloderme; felogénio; cortiça (felema) e costa (raspa), como se pode observar na figura 1.4 [10].

A casca do sobreiro é formada por células mortas de paredes impermeabilizadas por um composto químico denominado suberina. O sobreiro, como todas as outras árvores, produz camadas de células suberizadas como forma de proteção. No entanto, este é o único capaz de regenerar a sua casca exterior adicionando anéis anuais de cortiça a partir da atividade de um conjunto de células mãe, o felogénio. Esta capacidade de regeneração permite extrair a cortiça

do sobreiro sem que seja necessário o abate da árvore. O felogénio do sobreiro tem a capacidade de se manter em atividade durante toda a sua vida, o que não acontece com as outras árvores onde cada felogénio dura pouco tempo.

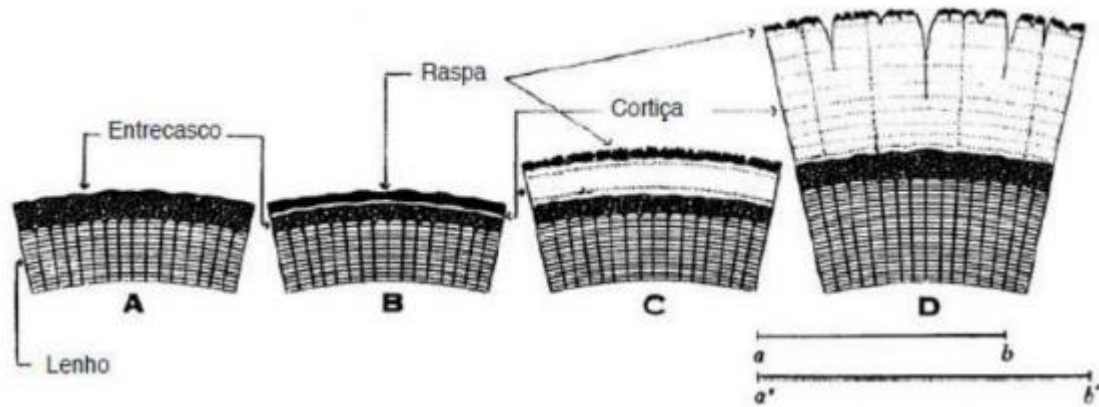


Figura 1.4 . Estrutura macroscópica de cortiça [10]

1.3.2 Composição Química da Cortiça

A determinação da composição química da cortiça foi iniciada pelo médico e químico *Luigi Valentino Brugnatelli* em 1787, porém a suas propriedades são ainda um assunto em pesquisa. A parede celular é constituída por quatro camadas: lamela média, parede primária de pequena espessura, parede secundária composta por camadas intercaladas de suberina e ceras e por fim uma parede terciária formada por lenhina e celulose. As paredes primárias e terciárias conferem suporte à célula. A parede das células da cortiça pode ser dividida em componentes estruturais e em componentes não-estruturais. Entende-se por componentes estruturais, macromoléculas, de natureza polimérica insolúveis, que conferem forma e propriedades físicas e químicas às células. Na cortiça, estes componentes são a suberina (45%), lenhina (27%), polissacarídeos de celulose e hemicelulose (12%). Os componentes não estruturais são classificados em extrativos e componentes inorgânicos. Os extrativos são compostos de baixa massa molecular que são facilmente solúveis e podem ser removidos sem afetar as propriedades mecânicas da cortiça tais como os taninos. Os componentes inorgânicos são, geralmente, cinzas resultantes da combustão do material [11;12], figura 1.5.

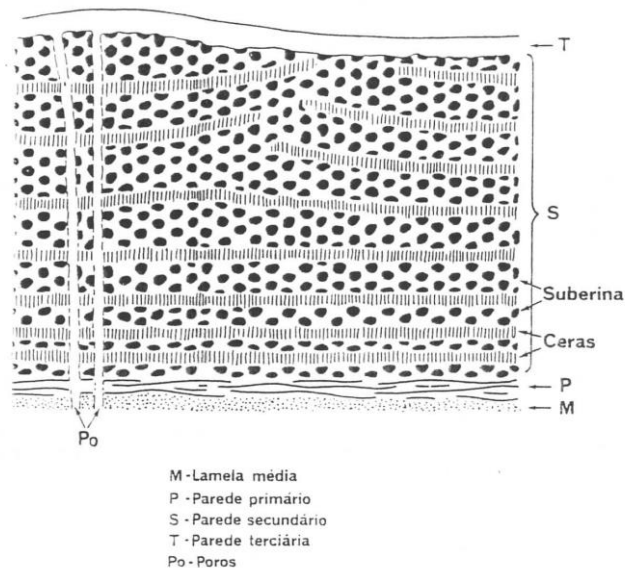


Figura 1.5 Estrutura da parede celular de cortiça [10]

Suberina

A suberina, principal constituinte da cortiça, é um poliéster com uma estrutura complexa, constituído por ácidos gordos de cadeia longa (18 a 30 átomos de carbono). Este componente está presente na parede da célula vegetal e é produzido naturalmente em árvores como o sobreiro, conferindo à célula uma maior rigidez. É altamente hidrofóbica, impermeabilizando as células e protegendo assim o tronco [11-13].

Lenhina

A lignina ou lenhina é um polímero amorfo de carácter aromático encontrado nas plantas e que é um componente fundamental na parede celular da cortiça. Este polímero tem, como função conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais. A lenhina é formada pela polimerização dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico. As proporções destes três compostos resultam em diferentes tipos de lenhina [14-16].

Polissacarídeos

Os polissacarídeos presentes na cortiça podem ser constituídos por dois tipos: celulose e hemicelulose.

A celulose é um homopolissacarídeo com elevado grau de polimerização composto por unidades β -D- glucopiranosose por ligações do tipo β (1 \rightarrow 4). É um material estrutural que concede força e rigidez às plantas.

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo com baixo grau de polimerização com cadeias mais reduzidas que a celulose e com estrutura linear ramificada. Do mesmo modo que a celulose, confere estrutura de suporte além de servir como substância de reserva.

Os polissacarídeos, em conjunto com a lenhina, são responsáveis por assegurar o suporte das paredes das células de cortiça [15-16].

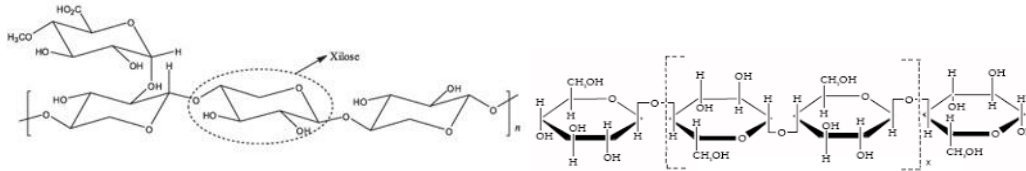


Figura 1.6 Estrutura da celulose [16]

Taninos

O tanino é um composto polifenólico que tem como principal característica a ligação a cadeias de proteínas e a sua precipitação. Encontrados principalmente nas partes lenhosas, nas folhas e em frutos não maduros de muitas plantas, eles atuam como instrumento de defesa. Isto é, no ato do predador ingerir a planta, são libertados taninos, que possuem sabor amargo afastando o predador.

Segundo a sua estrutura química, os taninos são classificados em dois grupos:

- Hidrolisáveis: São constituídos por ésteres do ácido 3,4,5 trihidroxibenzóico e da glucose e por compostos similares, que por hidrólise com água, dão a origem a estes produtos. Estes produtos são suscetíveis à hidrólise ácida e enzimática.
- Condensados: São formados por policondensação de monómeros do tipo flavenóide. Sob tratamento com ácidos ou enzimas, esses compostos tendem a polimerizar-se em substâncias vermelhas insolúveis, chamadas de flobafenos. Essas substâncias são responsáveis pela coloração vermelha de diversas cascas de plantas [17;18].

Assim sendo, os taninos são responsáveis pela cor da cortiça [19;20].









Ceróides

O ceróide é constituído por alcanos (16 a 34 átomos de carbono), alcanóis (29 a 36 átomos de carbono) e triterpenóides (maioritários). Estes produtos podem ser obtidos a partir da cortiça por processo de extração, seguido de separação e purificação. Este constituinte, combinado com a suberina, confere impermeabilidade à cortiça [17].

1.3.3 Propriedades da Cortiça

Esta matéria prima dispõe de um conjunto de características [20-24]:

Tabela 1.3 Propriedades da cortiça

	Baixa densidade		Combustão lenta
	Impermeável a líquidos e gases		Excelente isolante térmico
	Elástica e compressível		Anti estática e hipoalergénica
	Excelente isolante acústico		Resistente ao atrito

Densidade

A densidade da cortiça está é relacionada com o tipo de cortiça (virgem ou amadia), processo de cozedura à qual a cortiça é submetida antes de ser usada na indústria, a dimensão celular e dos canais lenticulares existentes na estrutura da cortiça. Por estas razões, a densidade da cortiça é muito variável, por exemplo, a densidade da cortiça amadia varia entre 200 a 250 kg/m³.

A geometria das células afeta, significativamente, o tipo de cortiça, isto é a cortiça virgem apresenta densidades superiores à cortiça amadia em 15 a 20%, produzida pela mesma árvore. Isto, porque as tensões de crescimento geradas na cortiça virgem são maiores nos primeiros anos de crescimento do sobreiro. Da mesma forma, que as dimensões da célula variam com a altura do ano em que são geradas. As células geradas no final do período de atividade do felogénio são mais curtas do que as geradas no início, daí que os anéis de crescimento da cortiça também alterem a densidade do material.

Tal como referido anteriormente, a cortiça caracteriza-se pela presença de canais lenticulares (poros) orientados radialmente e com raios variáveis. Assim, conforme o número de canais é variável, a porosidade da cortiça altera-se. Um aumento de porosidade não implica que a rolha apresente baixa densidade, dado que os canais lenticulares são, tipicamente, preenchidos com material quimicamente diferente da cortiça e em torno dos canais aparecem umas células esclerificadas, cujas paredes são espessas e de maior densidade. Deste modo, a sua existência leva ao aumento da densidade da cortiça [25].

Por fim, a cozedura (etapa da preparação da cortiça) contribui para um aumento dimensional da cortiça, onde ocorre expansão da mesma. Desta forma, verifica-se que a

densidade da cortiça antes da cozedura é superior à densidade da cortiça cozida, tendo a mesma humidade.

Impermeabilidade

A impermeabilidade da cortiça pode dever-se, não só à contrapressão exercida pelos gases das células, mas também à presença de uma quantidade elevada de substâncias gordas, tais como suberina, nas membranas da cortiça. Este composto é hidrófobo, o que confere impermeabilidade a líquidos ou gases. Dado que, não apodrece, torna a cortiça num dos melhores isolantes [26].

Elasticidade e resiliência

A cortiça tem um comportamento mecânico retardado, designado por viscoelasticidade. Entende-se por este termo que a deformação não acompanha a tensão imposta ao material, dado que os movimentos moleculares do material resultante da tensão aplicada não ocorrem instantaneamente. Esta propriedade depende da temperatura e da tensão aplicada. Após retirada a tensão à cortiça, há uma recuperação, gradual no tempo, das dimensões iniciais [27;28].

O teor de água absorvido pelo material altera o comportamento viscoelástico. Este resultado pode-se verificar na remoção da rolha do gargalo que na parte inferior da rolha apresenta maior diâmetro do que o superior, apesar que dentro do gargalo a diâmetro seja constante. O teor de água origina maior recuperação [27].

Esta propriedade resume o comportamento da rolha, desde o momento que é comprimida para entrar na garrafa até ao momento em que entra contacto com a superfície interna do gargalo da garrafa. [27].

Isolamento acústico

A baixa condutividade de som e vibração da cortiça permite que a mesma funcione como um corretor acústico, reduzindo o volume de som. Tal acontece, porque os elementos gasosos que contém estão fechados em pequenos compartimentos impermeáveis e isolados uns dos outros [27].

Combustão lenta

A cortiça é um retardador de fogo natural, isto é, não faz chama nem expele gases tóxicos durante a sua combustão [29].

Isolamento térmico

A baixa condutividade térmica da cortiça permite que este material tenha boa resistência térmica.

Resistência ao atrito

A cortiça é extraordinariamente resistente ao desgaste e tem um coeficiente de atrito elevado. Graças à sua estrutura em favo de mel, é menos afetada pelo impacto ou atrito do que outras superfícies duras [30]

1.3.4 Tipos de Cortiça

A cortiça pode dividir-se em: cortiça virgem, cortiça segundeira e cortiça amadia.

A cortiça virgem é obtida no primeiro descortiçamento (desbóia) de cortiça do sobreiro com cerca de 25 anos de idade, isto é, é a primeira cortiça produzida pelo sobreiro. Esta cortiça tem uma superfície exterior irregular, o que não possibilita o uso desta cortiça para a produção de produtos em cortiça natural.

A cortiça segundeira é a segunda cortiça produzida pelo sobreiro, ainda com algumas irregularidades na superfície exterior. Pode ser extraída 9 anos após o primeiro descortiçamento.

A cortiça amadia é aquela que é extraída anos mais tarde, de 9 em 9 anos, e é a única que apresenta uma estrutura homogénea e que reúne as características físico mecânicas adequadas para produzir produtos em cortiça natural, em particular, rolhas [15;31-33].

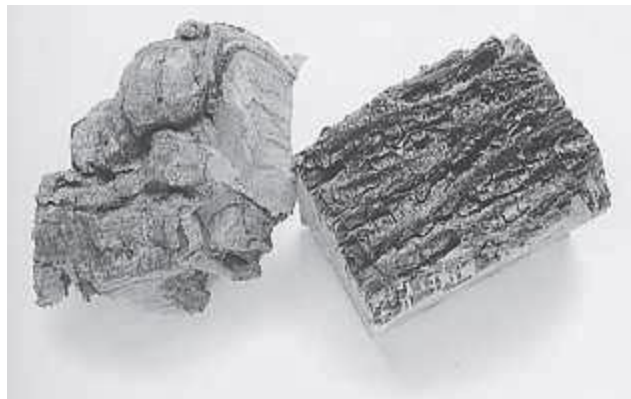


Figura 1.7 Cortiça virgem e amadia [15]

1.3.5 Descortiçamento

O ciclo de vida da cortiça, enquanto matéria-prima, começa com a extração da casca aos sobreiros. O processo de extração realiza-se durante a fase mais ativa do crescimento da cortiça, entre meados de maio ou princípios de junho até meados ou fim de agosto. A extração da cortiça é efetuada de 9 em 9 anos [32-35].

O processo de descortiçamento de cortiça engloba 6 etapas [33-35]:



Figura 1.8 Etapas do processo de descortiçamento da cortiça [34]

Neste período é fundamental que as células que produzem o felogénio estejam em atividade e que se continuem a dividir, criando as condições necessárias para que se possa retirar a cortiça sem causar danos à árvore. Isto só é possível, se o sobreiro mantiver a hidratação dos tecidos, aspeto importante a considerar, sobretudo no verão seco do clima mediterrânico. A água ganha assim, um papel importante no descortiçamento. A separação da camada de cortiça do tronco torna-se mais fácil nesta época, provocando-se um rasgamento a nível das células do felogénio ou das células de cortiça recém-formadas, que neste período se encontram mais fragilizadas. Com o auxílio de um machado, este processo de extração manual, consiste em efetuar golpes sucessivos ao longo de linhas verticais e horizontais em volta da árvore, permitindo retirar a cortiça em grandes pranchas sob a forma de peças semi-tubulares. Os golpes, têm de ser aplicados com força suficiente capaz de penetrar a cortiça até ao felogénio, sempre com o cuidado de não ferir o entrecasco subjacente. O sobreiro é uma árvore que pode atingir os 250-350 anos, no entanto, o tempo de vida em que apresenta interesse económico, ou seja, em que é

capaz de produzir cortiça, encontra-se no intervalo 150-200 anos, que equivale, aproximadamente a 13/18 descortiçamentos [32-35].

De seguida descreve-se as diferentes etapas de um modo sucinto [32-35]:

- **Abrir:** consiste em fazer um golpe à cortiça no sentido vertical, escolhendo a fenda mais profunda das ranhuras da casca e ao mesmo tempo é colocado o machado para separar a prancha do entrecasco.
- **Separar:** nesta etapa separa-se a prancha com o movimento de torção do machado entre a barriga da prancha e o entrecasco.
- **Traçar:** é realizado um corte horizontal que se delimita o tamanho da prancha de cortiça.
- **Extrair:** nesta etapa retira-se a prancha do sobreiro cuidadosamente.
- **Descalçar:** após a extração das pranchas, alguns fragmentos de cortiça mantêm-se junto à base do tronco. Assim, o modo de as remover é dar um conjunto de pancadas com auxílio ao machado.
- **Marcar:** numera-se a árvore com o último algarismo do ano em que foi realizada a extração.

Após o processo de descortiçamento, as pranchas são submetidas ao chamado período de repouso. Entende-se por período de repouso, o tempo em que as pranchas de cortiça estão expostas ao ar livre, sujeitas às condições meteorológicas. Durante este período, as pranchas são empilhadas na floresta ou nas instalações de fábricas. Este modo de armazenamento deverá seguir regras próprias e muito restritas (definidas pelo Código Internacional de Práticas Rolheiras – CIPR), de forma a permitir a correta estabilização da cortiça. O tempo de repouso deve ser, no mínimo, de 6 meses.

Posteriormente, as pranchas são submetidas ao processo de cozedura. Este processo consiste em cozer as pranchas em água limpa a ferver e dura pelo menos uma hora. Com este processo, pretende-se limpar a cortiça, extrair substâncias hidrossolúveis, aumentar a sua espessura (redução da densidade) e tornar a cortiça mais macia e elástica.

Após estas etapas, o matéria-prima está pronta para iniciar a produção de rolhas.

1.4 Produção de Rolhas Naturais

A produção de rolhas é constituída por várias etapas que se iniciam com a selecção e rabaneação e termina na etapa de expedição/ embalamento. Em seguida, descreve-se resumidamente, cada uma das etapas [36]:

- **Seleção e Rabaneação:** Após o período de estabilização, procede-se à seleção de pranchas de cortiça. As pranchas são separadas por classes de qualidade com base na espessura, porosidade e aspeto. A rabaneação consiste no corte em tiras com uma espessura específica para que seja possível o fabrico de rolhas. Atualmente, este processo é realizado de forma manual ou automática.
- **Brocagem:** A brocagem consiste em realizar um furo com uma broca na prancha de cortiça, produzindo a rolha. Este corte é feito na perpendicular ao crescimento da cortiça de modo a que os canais lenticulares fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha e assim aumentar a capacidade de vedação da rolha. Esta etapa pode ser realizada de forma manual ou automática.
- **Super Rosa:** Esta etapa é efetuada para reduzir o teor de TCA presente nas rolhas. O TCA (2,4,6-tricloroanisol) é um composto que confere odor ao vinho. O super rosa é uma sala constituída por permutadores de calor onde as rolhas são colocadas a fim potencializar a diminuição do teor de TCA, descontaminar e secar.
- **Retificação:** A retificação consiste no ajuste do calibre específico da rolha para o cliente. Este processo consiste em ponçar e topejar, isto é, é reduzir o diâmetro e o comprimento da rolha.
- **Escolha:** A escolha é uma etapa destinada à separação de rolhas em diferentes classes, de forma automática ou manual. Na escolha automática usa-se aparelhos de leitura automática e na escolha manual existem operadores responsáveis por efetuar a seleção visual das rolhas. Neste processo são detetados e separados os defeitos evidentes na rolha.
- **Lavação e secagem:** O objetivo desta etapa do processo é garantir a limpeza e desinfetação das rolhas. A lavação consiste numa lavagem das rolhas com, normalmente, peróxido de hidrogénio. Salienta-se que o teor de peróxido de hidrogénio residual na rolha não deve ultrapassar o valor de 0,2 mg/rolha. A lavação promove o aumento do teor de humidade nas rolhas sendo necessário a realização do processo de secagem a fim de ajustar o teor de humidade.
- **Escolha:** Depois da última etapa, procede-se a uma nova escolha de rolhas.
- **Revestimento:** O revestimento consiste em revestir a superfície da rolha com uma camada de pigmento. A principal função desta etapa é homogeneizar a cor da superfície bem como aperfeiçoar a capacidade anti-capilar das rolhas.
- **Marcação:** A marcação consiste na impressão de logótipos ou textos, contramarca e código do fornecedor, quando aplicável. A marcação pode ser a tinta, fogo ou laser, porém

o Código Internacional das Práticas Rolheiras definiu que as os topos das rolhas apenas podem ser marcadas a fogo.

- **Tratamento de superfície:** Na etapa de tratamento das rolhas, as superfícies das rolhas são revestidas com produtos à base de parafinas, silicones ou mistura destes. O tratamento de superfície permite assegurar maior facilidade de inserção e extração das rolhas das garrafas e também melhorar a vedação.
- **Embalamento e expedição:** Nesta etapa, as rolhas são embaladas em sacos selados sob vácuo com SO₂, devidamente contadas, de acordo com dimensão da encomenda a fim de evitar o desenvolvimento microbológico. De modo a condicionar as encomendas, os sacos são colocados em caixas de cartão com a marca da empresa.

Normalmente, as rolhas naturais estão associadas a vinhos com elevado estágio em garrafa. Salienta-se que a qualidade de vedação ao longo do tempo depende mais de uma escolha apropriada do diâmetro da rolha do que do seu comprimento. Idealmente, a rolha usada deve superar, no mínimo, em 6 mm o diâmetro menor do gargalo da garrafa. No entanto, a rolha não deve comprimir mais de 33% do seu diâmetro para inserir a rolha na garrafa, uma vez que se pode danificar a sua estrutura celular. E, os comprimentos devem ser escolhidos de modo a que garantam câmaras de expansão com volume adequado para permitir compensar as pressões internas geradas por efeito de eventuais flutuações térmicas durante o armazenamento e, sobretudo, o transporte (que podem ser muito significativas com conseqüente variação de volume de líquido).

1.5 Produção de Rolhas Técnicas

A produção de rolhas engloba três etapas tais como: produção de discos de cortiça natural, fabricação do corpo de cortiça aglomerada e a montagem da rolha [37]:

- **Produção de discos:** O processo de produção de discos é semelhante ao processo de fabrico de rolhas naturais, isto é, são cozidas e selecionadas da mesma forma. As pranchas de cortiça são cortadas em laminas de cortiça macia e uniformes com cerca de 6,5 mm de espessura. Os discos produzidos são selecionados e divididos segundo as categorias estabelecidas, normalmente 4 classes de qualidade.
- **Produção do corpo da rolha:** O corpo da rolha é constituído por grânulos de cortiça que resultam dos subprodutos de cortiça e derivados da brocagem de rolhas naturais. Os subprodutos são triturados e obtêm-se grânulos com diferentes granulometrias. De seguida, são aglomerados com uma cola de poliuretano de grau alimentar. O corpo é

individualmente moldado ou obtido por extrusão, isto é, produzem-se bastões que são cortados à medida das rolhas.

- **Montagem da rolha:** Os discos e os corpos são abastecidos a máquinas de montagem. Estas têm a capacidade de selecionar o lado do disco que contactará com o vinho, através da marca que a máquina faz no lado oposto. O corpo da rolha une-se aos discos por uma cola aprovada para estar em contacto com os alimentos e pela FDA (*Food and Drug Administration*). Posteriormente, as rolhas são secas. E de seguida seguem para a retificação. Os processos seguintes são a lavação, seleção, acabamento (marcação) e embalagem tal como nas rolhas naturais.

1.6 Tratamento de Superfície de Rolhas

O tratamento da superfície é uma das etapas finais do processo de produção de rolhas que tem como objetivo revestir as rolhas com uma película de lubrificante de modo a reduzir a força de atrito aquando da sua inserção e extração. A força de atrito é uma força de contacto entre duas superfícies que se opõem ao movimento de deslizamento deste corpo em relação à superfície de um plano. Esta força influencia a força de extração, porque o movimento da rolha ao ser extraída da garrafa em repouso, desliza pelo vidro, a velocidade constante, ao qual se denomina atrito estático [26].

Para além disso, o tratamento melhora também a vedação da rolha, devido à hidrofobicidade dos produtos aplicados, tipicamente as parafinas e silicones.

Habitualmente, o tratamento de superfície aplicado em rolhas naturais é emulsão de parafinas e o óleo de silicone enquanto que o tratamento de superfície usado em rolhas técnicas é um elastómero de silicone.

A aposta na qualidade do produto final, a rolha, e do tratamento aplicado passou pela combinação de parafina e silicone para ultrapassar as desvantagens de cada um. Assim, hoje em dia, verifica-se a aplicação combinada entre os dois produtos.

1.6.1 Parafinas

As parafinas são alcanos que foram descobertas pelo químico alemão *Carl Reichenbach* em 1830. Estas substâncias são misturas de hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular derivadas do petróleo e que se apresentam na forma sólida.

As parafinas, tais como os alcanos, são fortemente solúveis em solventes orgânicos como éter, álcool e benzeno e insolúveis em água. São conhecidas por serem puras, de cor branca, sem

cheiro e sem gosto, para além disso apresentam propriedades termoplásticas, de repelência à água e podem ser utilizadas como combustível devido ao seu ponto de inflamação [26;38-39]

Este produto é o mais utilizado em tratamento de rolhas de cortiça naturais cujos vinhos necessitem de maior estágio em garrafa, obtendo assim as características de vedação adicionais. O tratamento com parafina confere impermeabilidade, isto é, melhora a capilaridade da rolha, e alguma lubrificação às rolhas [26;38-39].

Tradicionalmente, a parafina usada como tratamento de superfície apresenta um ponto de fusão de cerca 60 a 63°C, pelo que é necessário proceder à sua liquidificação através de temperatura antes da sua aplicação. Este facto impede que rolhas com este tipo de tratamento sejam usadas em engarrafamentos a quente. Entende-se por engarrafamento a quente, uma técnica de tratamento térmico do vinho, onde o vinho é aquecido a uma temperatura aproximada de 60°C.

O método de tratamento tradicional consiste em colocar as rolhas num tambor rotativo com a parafina sólida. O tambor é colocado em rotação durante um determinado intervalo de tempo. Neste, as rolhas colidem entre elas e com o bloco de parafina, promovendo assim a formação de uma fina camada de parafina à superfície da rolha. Porém, não é garantida a aplicação homogénea de parafina nas rolhas colocadas no tambor, dado que é impossível garantir o contacto da parafina com a todas as rolhas. Assim, atualmente, a parafina é aplicada em forma de emulsão. Com este produto é possível estimar a quantidade de produto a adicionar ao tratamento bem como promover maior homogeneidade na distribuição do produto na superfície da rolha. Assim, tal como mencionado anteriormente, a aplicação da parafina é realizada num tambor rotativo com aquecimento para que a água presente na emulsão evapore e a parafina cubra a superfície da rolha à medida que o tambor roda.

1.6.2 Silicones

Os silicones são polímeros sintéticos, quimicamente inertes, resistentes à decomposição pelo calor, água ou agentes oxidantes, além de serem bons isolantes elétricos, cuja fórmula geral é $(R_2SiO)_n$, tal como apresentado na figura 1.9.

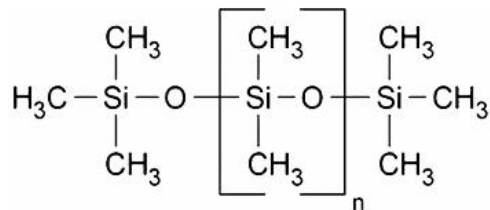


Figura 1.9 Estrutura química repetitiva de um silicone [40]

O silicone tem uma boa capacidade de lubrificação e apresenta maior ponto de fusão do que a parafina, que diminui o risco de colagem da rolha ao gargalo da garrafa. Os silicones apresentam-se, normalmente, na forma de óleo, emulsão ou de elastómeros (borrachas sintéticas).

Os óleos de silicone permitem uma distribuição homogénea à superfície da rolha. Os elastómeros são termicamente estáveis, possibilitando a lubrificação da rolha e melhoram o efeito anti capilar da rolha de forma a não haver migração do vinho da rolha ao longo do tempo. E as emulsões de silicone são também bastante usadas no tratamento de superfície.

O tratamento com este produto consiste em colocar as rolhas num tambor rotativo colocado em rotação durante um período, de modo a promover o espalhamento do produto sobre a superfície da rolha. As emulsões necessitam de aquecimento, cerca de 50°C, a fim de evaporar a água existente no produto, ao passo que, os óleos e os elastómeros são aplicadas à temperatura ambiente.

O tratamento com silicone não só lubrifica a rolha, isto é, facilita a inserção e extração da rolha na garrafa como também ajuda a rolha a repelir humidade [26;40-42].

2 Parte Experimental

2.1 Métodos de Ensaio de Rolhas de Cortiça

Neste subcapítulo são apresentados todos os testes previstos no protocolo de validação: testes físico-mecânicos, químicos, visuais e sensoriais. Estes procedimentos acompanham diversas normas seguidas pela empresa e todos os métodos estão devidamente formulados, sendo que é internamente atribuído um código a cada ensaio.

2.1.1 Testes Físico-mecânicos

2.1.1.1 Ensaio Dimensional

O ensaio dimensional, codificado internamente como ME.GR.DCQ.18/6, destina-se a determinar as dimensões (comprimento e diâmetro) e ovalidade das rolhas cilíndricas. Para tal, pode-se utilizar um comparador, paquímetro digital ou o MedCork.

O paquímetro é um instrumento usado para medir com precisão absoluta. Este é utilizado para medir distâncias internas e externas com a máxima precisão e menor erro. Os paquímetros podem ser: manuais ou digitais.

O comparador é um equipamento para efetuar o controlo dimensional das rolhas. Este cumpre o princípio de que a pressão efetuada sobre a rolha é constante.

O MedCork é um equipamento automatizado, que é usado para medir o comprimento, o diâmetro, o peso e a humidade de rolhas.

2.1.1.2 Determinação das Forças de Extração

O ensaio de força de extração consiste em quantificar a força necessária para extrair a rolha da garrafa. As rolhas são colocadas em garrafas com gargalo CETIE durante um período de 24 h e após esse tempo, mede-se a força através do dispositivo usada para o efeito, o *Extralab da Egitron*. Os valores de forças de extração aceitáveis variam entre 15 e 45 daN para qualquer tipo de rolha.

As forças de extração podem ser avaliadas à temperatura ambiente, a frio e quente. O ensaio a frio consiste colocar as garrafas com rolha no frigorífico, a 8°C, e, posteriormente medir as forças de extração usando o mesmo equipamento. Já, o ensaio a quente, consiste em colocar as garrafas em estufa, o tempo necessário para a garrafa ou o conjunto garrafa-vinho estar à temperatura de 60°C, e de seguida, arrolhar e medir as forças de extração, quando a garrada arrefece à temperatura ambiente. O objetivo é simular um engarrafamento em cave a quente.

Este ensaio é efetuado na fase do protocolo de validação de produtos alternativos denominada como engarrafamento em cave. A força de extração das rolhas é medida após 1, 3, 6 e 12 meses de armazenagem.

Para além disso, este teste físico-mecânico pode ser realizado para determinação do tempo de validade do tratamento aplicado na rolha, isto é, o tempo em que o tratamento é eficiente na rolha. Para isso, deve-se colocar 12 rolhas em sacos com sulfuroso durante 1, 3, 6 ou 12 meses e depois são colocadas em garrafa durante 1 semana.

2.1.1.3 Absorção de Vinho pela Rolha em Garrafa

Este ensaio consiste em quantificar o vinho absorvido pela rolha, após 1 semana em garrafa em estufa à temperatura de 37,5°C. Este ensaio é também analisado após o engarrafamento em cave, nos mesmos períodos de tempo, e para determinar o tempo de validade do tratamento. Tipicamente, assume-se que há baixa absorção quando os valores obtidos assumem valores inferiores ou iguais a 15%.

A absorção em garrafa é determinada pela diferença entre as massas da rolha antes e após permanecer em garrafa com vinho durante um determinado período de tempo. A absorção é calculada através da equação 1:

$$\text{Absorção (\%)} = \frac{(m_{\text{final da rolha}} - m_{\text{inicial da rolha}})}{m_{\text{inicial da rolha}}} \times 100 \quad \text{Equação 2.1}$$

Em que m representa a massa em g,

2.1.1.4 Humidade

A humidade das rolhas é medida utilizando um higrómetro (Aqua-Boy), utilizando a norma interna ME.GR.DCQ.04/3. O higrómetro mede o conteúdo de humidade em fios, rolos de tecido, filamentos, bandas de fibras, entre outros. Podendo ter variadas aplicações, é um aparelho portátil, permitindo assim fácil manuseio e é operado por bateria. Esse medidor compacto fornece resultados instantâneos com precisão de 0,1%. O princípio de medição é baseado na condutividade elétrica do material a ser medido. Esta condutividade é uma função do teor de humidade.

2.1.1.5 Peso Específico

A determinação da massa volúmica é efetuada através da seguinte expressão de cálculo pelo método interno ME.GR.DCQ.20/4:

$$\text{Peso específico } \left(\frac{kg}{dm^3}\right) = \frac{4}{\pi} \times \frac{M}{D^2 \times c} \times 10^3 \quad \text{Equação 2.2}$$

Em que M, D e c correspondem à massa da rolha em g, ao diâmetro da rolha em mm e comprimento da rolha em mm, respetivamente.

A massa pode ser determinada usando uma balança analítica com resolução 0,01 g ou no equipamento MedCork.

2.1.1.6 Capilaridade

A capilaridade é um fenómeno físico no qual o líquido sobe ou desce por uma passagem estreita entre as fibras de um tecido ou um material poroso. Este método é caracterizado internamente ME.GR.DCQ.28/4 e destina-se a verificar a eficácia do tratamento de superfície aplicado nas rolhas. Este teste consiste em colocar as rolhas, normalmente uma amostra de 6 rolhas, num recipiente contendo vinho com uma altura aproximada de 3 mm, durante um período de 24 h. E posteriormente, mede-se a progressão de vinho na rolha com um paquímetro digital.

2.1.1.7 Vedação em tubo

O ensaio de vedação permite avaliar o comportamento da rolha à vedação ao líquido (vinho ou simulante), seguem o método ME.GR.DCQ.47/4. Este teste consiste na colocação de rolhas tratadas em tubos de acrílico transparente, simulando o gargalo de uma garrafa. A pressão interna é aumentada gradualmente desde 0,5 bar até ao máximo 1,5 bar, para rolhas naturais, e de 0,5 a 2,0 bar, para rolhas técnicas. Em cada ponto de pressão, analisam-se as possíveis fugas centrais ou laterais de líquido.

A percentagem de progressão (P) é dada através da seguinte equação:

$$P = \frac{p}{c} \times 100 \quad \text{Equação 2.3}$$

Em que a p corresponde à progressão de vinho na superfície da rolha, em mm e c corresponde ao comprimento da rolha expresso em mm.

2.1.1.8 Teor de Tratamento

O método (*ME.GR.DCQ.01/4*) permite quantificar o teor de tratamento aplicado nas rolhas. O ensaio consiste em colocar três rolhas numa solução de hexano, em agitação constante durante 20 minutos. Após esta operação coloca-se a solução no evaporador rotativo, no qual o hexano evapora, ficando o resíduo do tratamento no fundo do matraz.

O cálculo deste parâmetro pode ser realizado através da seguinte expressão:

$$R = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000}{3} \quad \text{Equação 2.4}$$

O resultado é expresso em mg/rolha. M_1 corresponde ao peso inicial do matraz e M_2 ao peso do matraz contendo o extrato de tratamento

2.1.1.9 Teor de Pó

Este ensaio consiste em colocar um determinado número de rolhas em água destilada e posteriormente, filtrar a solução através de uma membrana, seguindo o método *ME.GR.DCQ.02/4* estabelecido pela empresa.

A expressão que nos permite quantificar o teor de pó (R) é a seguinte:

$$\text{Teor de pó } (R) = \frac{(P_2 - P_1) \times 1000}{n} \quad \text{Equação 2.5}$$

Nesta expressão P_2 representa o peso da placa de Petri com filtro + resíduos ao passo que P_1 representa apenas o peso da placa de Petri com o filtro.

2.1.1.10 Método do Azul de Metileno para verificar a distribuição de produto na rolha

O teste do azul de metileno é um teste qualitativo que indica se a rolha apresenta um filme homogéneo de tratamento. Este método consiste em colocar 5 rolhas, de cada vez, numa solução de azul de metileno. Neste ensaio, analisa-se a cor de corante que as rolhas absorvem. Uma rolha totalmente corada indica que o tratamento não foi ideal, uma vez que o corante foi absorvido pela rolha, enquanto que uma rolha que não apresente a cor azul representa que o tratamento foi bem aplicado.

2.1.2 Testes Químicos

Teor de Peróxidos (*ME.GR.DCQ.03/5*)

Este método tem por objetivo determinar o teor de peróxidos residual em todos os tipos de rolhas de cortiça. Consiste em colocar rolhas num matraz com água destilada em agitação durante 1 hora e posteriormente mergulhar uma tira Reflectoquant (Merck) no extrato e quantificar o teor através do equipamento RQflex (Merck).

Os valores lidos (L) no equipamento podem ser convertidos em mg/rolha usando a seguinte expressão:

$$\text{Teor de peróxidos} = \frac{L \times 0,1}{n} \quad \text{Equação 2.6}$$

Nesta expressão, L representa o teor de peróxidos em mg/L e n o número de rolhas colocadas no matraz.

2.1.3 Testes Visuais

As rolhas naturais são classificadas de acordo o tipo de rolha, dimensões e calibre. Para além disso, as rolhas podem classificar-se por classes. Estas classes são: flor, extra, superior, 1°, 2°, 3°,4°,5° e 6°. Esta classificação baseia-se na análise do aspeto visual da superfície da rolha. As classes são determinadas pela comparação das rolhas com as amostras padrão pré-definidas pela empresa. Durante esta análise podem observar-se defeitos nas rolhas tais como: deformação da rolha (rolhas “tortas”), bicho, topo incompleto, bofe, rolha partida, topo a abrir, topo descentrado, mal chanfrada ou boleada, mancha, verde, prego, fenda, caleira, ano seco e barriga.

2.1.4 Testes Sensoriais

A análise sensorial consiste na deteção e qualificação olfativa dos aromas presentes nas rolhas transmitidos à solução. Este método é válido para todos os tipos de rolha, mas também pode ser realizado em discos e/ou granulados. A ISO 22308, define que os aromas podem divididos em categorias: químico, por exemplo o odor a tinta; vegetal, por exemplo o cheiro a eucalipto; terra, em que a semelhança olfativa é, por exemplo o cheiro a terra húmida; mofo, que tem odor semelhante a um objeto guardado durante muito tempo, e, por fim, decomposição que tem como descritor, o odor a ovos podres. Realiza-se ainda, testes Δ , em que consistem em realizar várias séries de três macerações de rolhas em água desionizada. Em cada série são apresentados três copos ao painel de provadores, sendo que uma das amostras é repetida. Os provadores terão que identificar a amostra diferentes. Este teste é tipicamente usado para validar tratamentos de superfície e verificar se o produto em uso confere algum odor ao vinho. Os resultados da prova sensorial são tratados estatisticamente.

2.1.5 Molhabilidade

A molhabilidade caracteriza pela capacidade de um aglutinante (água) aderir à superfície do material, isto é, a capacidade de uma gota de um líquido se espalhar na superfície do material em estudo. A molhabilidade pode ser caracterizada usando parâmetros termodinâmicos como os ângulos de contacto, energia livre de superfície e trabalho de adesão. No ensaio de medição do

ângulo de contacto, através de um tensiómetro KSV CAM 101 (Figura 2.1), quando uma pequena quantidade de líquido é depositada numa superfície forma-se uma gota, através de uma seringa de precisão. O perfil da gota de líquido está ilustrado na figura 2.2, em que é possível observar que o ângulo de contacto θ é definido como o ângulo entre a superfície sólida e a tangente à superfície líquida em contacto. Logo, a molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre este sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor. Assim, o ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade.

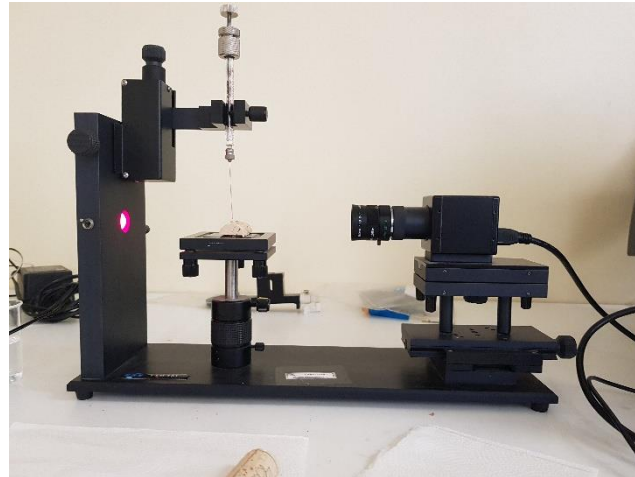


Figura 2.1 - Equipamento para medição de ângulos de contacto

O ângulo de contacto é determinado pelos valores das tensões superficiais, relativas às três interfaces: líquido-ar (γ_{LV}), sólido-ar (γ_{SV}) e sólido-líquido (γ_{SL}).

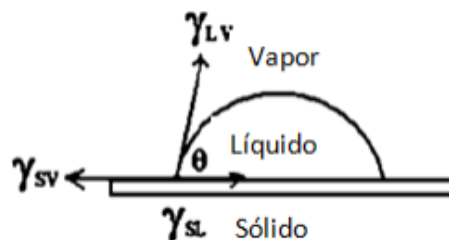


Figura 2.2 - Modelo de medição do ângulo de contacto

Nos resultados, considera-se quatro situações diferenciadas de comportamento da gota tendo em conta o ângulo de contacto [43-45]:

- 1) Quando θ é inferior a 90° então o sólido é molhado pelo líquido
- 2) Quando θ tende para zero, então o líquido espalha-se na superfície como um filme, molhando completamente a superfície.
- 3) Quando θ é superior a 90° , o líquido não se espalha facilmente na superfície
- 4) Quando θ é próximo de 180° , o líquido não molha a superfície de contacto.

As rolhas previamente revestidas com os diversos tratamentos existentes na empresa foram seccionadas a metade de forma a medir o ângulo de contacto da rolha com a água no equipamento seleccionou-se uma parte da rolha cuja superfície fosse homogénea e falhas reduzidas ou se possível sem falhas. Em cada metade de rolha foram realizados dois ensaios, totalizando quatro ensaios por rolha, sendo que o resultado é dado em valor médio.

2.2 Protocolo de Validação de Produtos para Tratamentos de Superfície

Neste subcapítulo, pretende-se analisar, criticamente, o protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície em vigor na empresa. Entende-se por protocolo de validação, um conjunto de ensaios pré-definidos que, de acordo com os resultados obtidos, estabelece se um novo produto tem potencialidades vantajosas de ser usado como alternativa. Um dos ensaios do protocolo prevê o estudo detalhado das forças de extração das rolhas, determinadas em diferentes condições: temperatura ambiente, a quente e a frio. Este estudo constitui um dos objetivos deste trabalho, que é determinar as forças de extração para as diferentes condições e avaliar, estatisticamente, a influência da presença ou ausência de vinho e do tempo de ensaio (tempo entre a inserção e extração da rolha da garrafa) nas forças de extração obtidas. Este estudo foi aplicado a rolhas Naturais, Neutrocork e Acquamark.

Atualmente, a necessidade de ter vários produtos alternativos leva os responsáveis do Departamento Técnico (DT) a efetuarem uma pesquisa intensiva dos fornecedores no mercado nacional e internacional de produtos químicos (parafina, silicone e elastómero) usados em tratamentos de superfície de rolhas. A par deste estudo, foi efetuado uma pesquisa de colas de moldação com menor quantidade de químicos de modo a tornar a rolha o mais natural possível.

O protocolo de validação de material tem um plano de trabalho definido. Em primeiro lugar, o produto é submetido à análise documental, de acordo com regras e normas exigidas pela empresa. Posteriormente, procede-se à análise das propriedades do produto. Após a validação do produto na unidade industrial, o produto passa por um conjunto de ensaios piloto. Os ensaios piloto consistem num conjunto de testes físicos mecânicos e visuais em laboratório. A etapa seguinte é o engarrafamento em cave, em que um determinado número de rolhas tratadas com o produto em validação são engarrafadas em condições idênticas ao cliente final. De seguida, efetua-se um ensaio semi-industrial no qual é tratada uma amostra de rolhas significativa com o produto em validação. E por fim, é realizado um ensaio industrial, onde as rolhas tratadas são encomendas de vários clientes da empresa.

Na fase semi-industrial é, também, efetuada a determinação do prazo de validade do produto após a sua aplicação. A eficácia do tratamento de superfície é perceptível pelo comportamento das forças de extração ao longo do tempo. A partir do momento que as forças de extração obtidas ultrapassar o limite máximo da gama de valores aceitáveis, o produto perde a validade ao fim desse tempo.

2.3 Estudo das Forças de Extração das Rolhas em Diferentes Condições

Neste subcapítulo serão analisados os resultados das forças de extração das rolhas em garrafa para diferentes condições:

- Temperatura ambiente: rolhas em garrafa durante 1 h e 24 h, com e sem vinho
- A quente (Termolização): garrafas com e sem vinho colocadas em estufa seguido de enrolamento;
- A frio: rolhas em garrafas colocadas no congelador ($T = -15^{\circ}\text{C}$) por 2 h e no frigorífico ($T = 4^{\circ}\text{C}$) por 24 h, com e sem vinho.

O objetivo principal foi reduzir os tempos de engarrafamento, descritos no protocolo da empresa, para as três condições, e perceber a influência da presença ou ausência de vinho na força de extração.

Os ensaios foram realizados em vários tipos de rolhas: naturais, neutrocork e acquamark, tratadas com os produtos standard da empresa respetivos a cada tipo de rolha.

2.3.1 Rolhas Naturais

As figuras 2.3 a 2.11 apresentam forças de extração das rolhas naturais em diferentes condições.

A figura 2.3 mostra as forças de extração de rolhas naturais, medidas à temperatura ambiente, após 1 h e 24 h em garrafa.

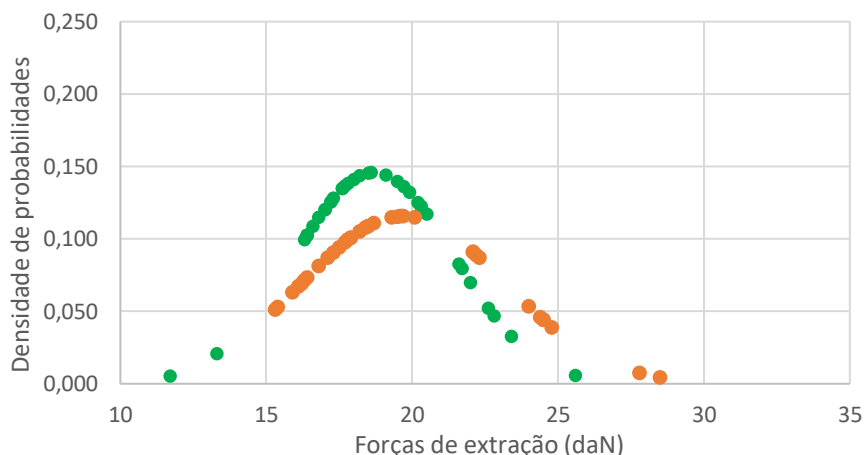


Figura 2.3 Forças de extração de rolhas naturais, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa sem vinho) à temperatura ambiente, em daN

As forças de extração das rolhas medidas após 1 h inseridas na garrafa sem vinho ($18,7 \pm 2,7$ daN) ou após 24 h após a inserção na garrafa ($19,7 \pm 3,4$ daN) não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 1,382 que é inferior ao valor crítico t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%).

A figura 2.4 mostra a distribuição de probabilidade das forças de extração das rolhas naturais, medidas 1 h e 24 h após o engarrafamento, neste caso em garrafas com vinho.

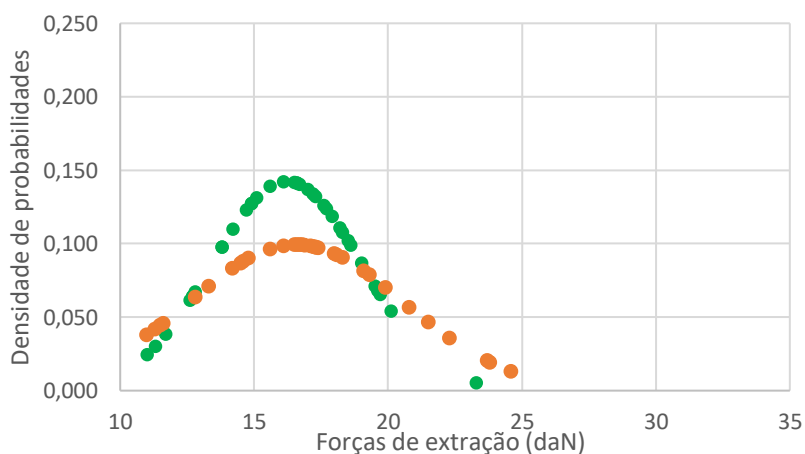


Figura 2.4 Forças de extração de rolhas naturais, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa com vinho) à temperatura ambiente, em daN

As médias das forças de extração das rolhas após 1 h ($16,2 \pm 2,8$ daN) e após 24 h ($19,7 \pm 4,0$ daN) em garrafas com vinho não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é 0,492 que é inferior ao valor crítico t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%).

A figura 2.5 mostra as forças de extração de rolhas naturais após de 1 h de permanência da rolha em garrafa com e sem vinho.

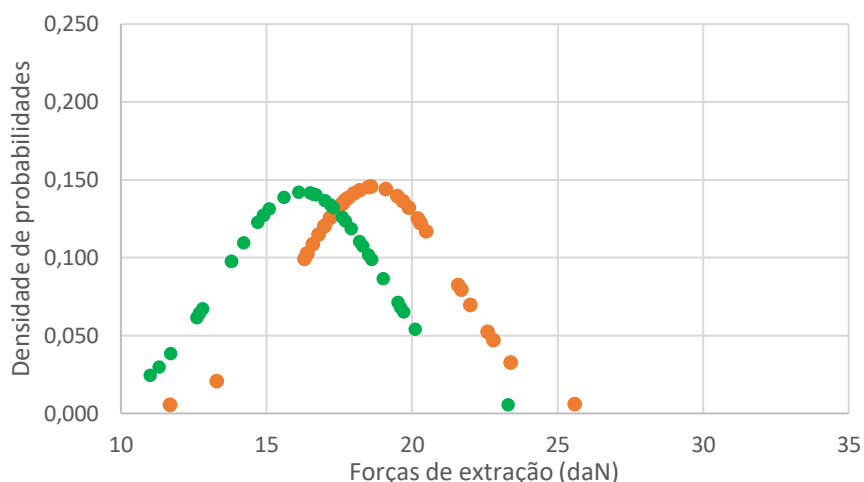


Figura 2.5 Forças de extração de rolhas naturais, à temperatura ambiente, para 1 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, 1 h após o engarrafamento, quando em garrafa com vinho ($16,2 \pm 2,8$ daN) ou sem vinho ($18,7 \pm 2,7$ daN) são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 3,856 que é superior ao valor crítico t_{70} (3,435 para uma probabilidade de 99,9%).

A figura 2.6 exibe as forças de extração das rolhas naturais obtidas, após de 24 h de engarrafamento em garrafa com e sem vinho.

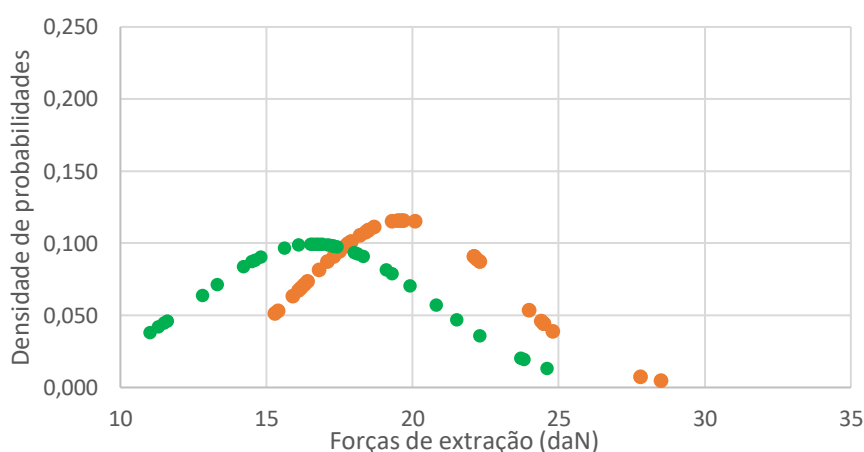


Figura 2.6 Forças de extração de rolhas naturais, a temperatura ambiente, para 24 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, 24 h após o engarrafamento, das rolhas naturais quando em garrafa com vinho ($16,6 \pm 4,0$ daN) ou sem vinho ($19,7 \pm 3,4$ daN) também são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 3,543. Este valor é igualmente superior ao valor crítico tabelado.

Assim, fica comprovado, estatisticamente, que a presença ou ausência de vinho no interior da garrafa afeta a força de extração da rolha.

De seguida, a figura 2.7 mostra a distribuição de probabilidades das forças de extração para as rolhas naturais, em garrafas com vinho ou sem vinho, engarrafadas a 60°C (aquecimento das garrafas em estufa).

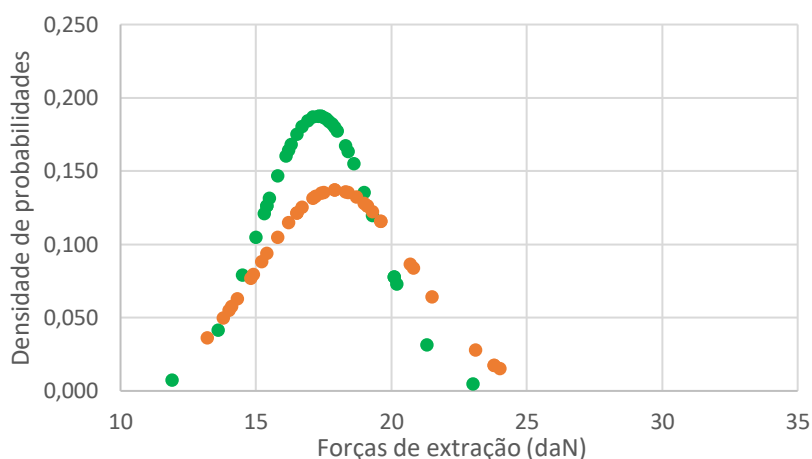


Figura 2.7 Forças de extração de rolhas naturais em garrafas com ● e sem ● vinho na termolização (T=60°C), em daN

As médias das forças de extração das rolhas, na garrafa com vinho ($17,9 \pm 2,9$ daN) e nas garrafas sem vinho ($17,3 \pm 2,1$ daN) não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 1,005 que é inferior ao valor crítico de t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%), o que sugere que, nestas condições (termolização), é indiferente efetuar o ensaio de forças de extração das rolhas em garrafas com vinho.

Assim, fica comprovado, estatisticamente, que a presença ou ausência de vinho no interior da garrafa afeta a força de extração da rolha.

A figura 2.8 avalia o efeito da armazenagem no congelador (-15°C durante 2 h) ou no frigorífico (8°C durante 24 h) nas forças de extração de rolhas naturais. A medição das forças de extração foi efetuada após permanência das garrafas no frigorífico ou no congelador.

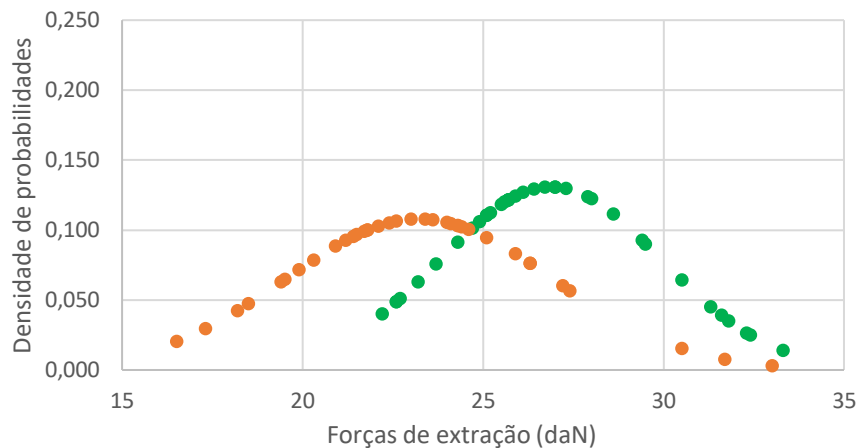


Figura 2.8 Forças de extração das rolhas naturais em garrafas sem vinho colocadas durante 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ● em daN

As médias das forças de extração das rolhas, após 2 h no congelador ($29,6 \pm 3,0$ daN) ou após 24 h no frigorífico ($23,2 \pm 3,7$ daN) de garrafas sem vinho são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 4,661 é superior ao valor crítico t_{70} para todas as probabilidades de tabela presente no Anexo A.

A figura 2.9 compara a densidade de probabilidades da força de extração de rolhas naturais colocadas em garrafas com vinho colocadas frigorífico durante 24 h ou no congelador durante 2 h.

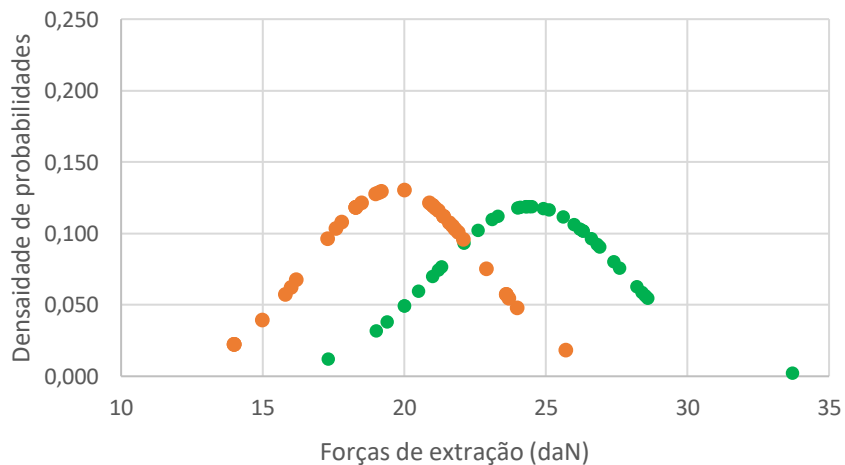


Figura 2.9 Forças de extração de rolhas naturais em garrafas com vinho, colocadas durante 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ●, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, após 2 h no congelador ($24,4 \pm 3,4$ daN) e após 24 h em frigorífico ($19,7 \pm 3,0$ daN) em garrafas com vinho são estatisticamente diferentes. O valor de t calculado é 6,219 que é também superior ao valor crítico t_{70} para qualquer valor de probabilidade.

Logo, a força de extração das rolhas naturais é influenciada pela condição de armazenagem a frio: frigorífico ou congelador.

A figura 2.10 mostra a distribuição de probabilidade das forças de extração das rolhas naturais de garrafas com vinho ou sem vinho, armazenadas durante 2 h no congelador.

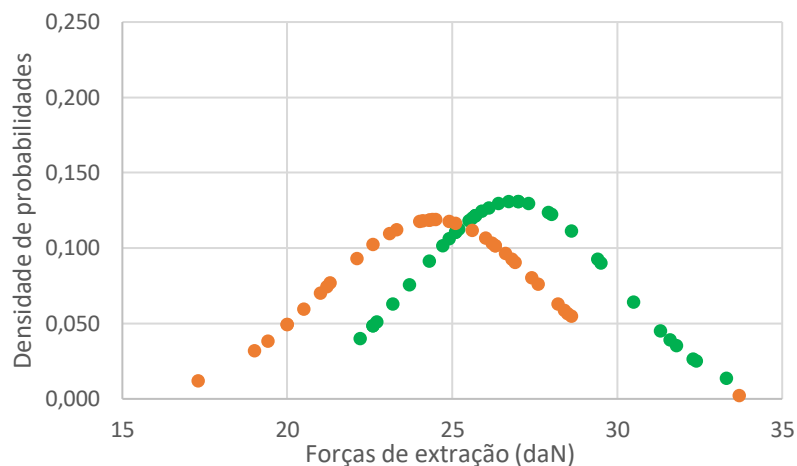


Figura 2.10 Forças de extração de rolhas naturais colocadas durante 2 h no congelador em garrafas com ● e sem ● vinho em daN

As médias das forças de extração das rolhas naturais, guardadas durante 2 h em congelador com vinho ($24,4 \pm 3,4$ daN) ou sem vinho ($26,9 \pm 3,0$ daN) não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 3,308 que é inferior ao valor crítico t_{70} (3,211 para uma probabilidade de 99,8%).

A figura 2.11 apresenta a densidade de probabilidades das forças de extração de rolhas naturais, quando estas foram colocadas no frigorífico durante 24 h, em garrafas vazias ou com vinho.

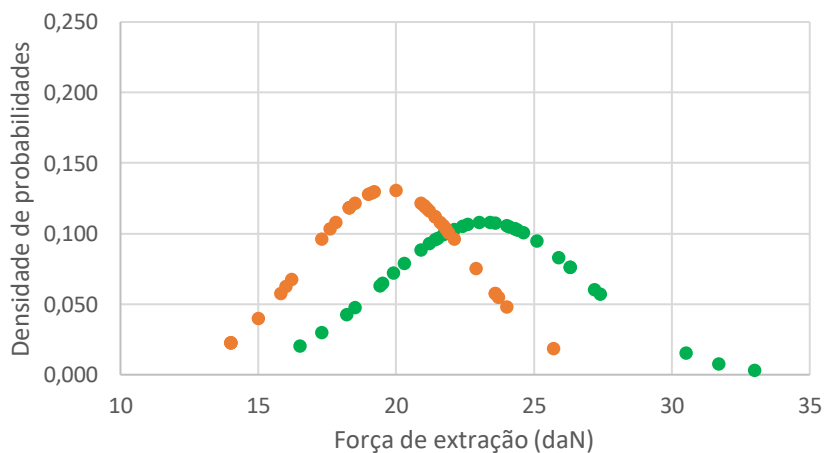


Figura 2.11 Forças de extração de rolhas naturais colocadas durante 24 h no frigorífico em garrafas com ● e sem ● vinho em daN

As médias das forças de extração das rolhas naturais em garrafas, guardadas 24 h no frigorífico, com vinho ($19,7 \pm 3,0$ daN) ou sem vinho ($23,2 \pm 3,7$ daN) são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 4,409. Este valor é superior aos valores críticos tabelados para diferentes probabilidades.

Assim, independentemente do local de armazenamento das rolhas, em garrafa, a frio, a presença ou ausência de vinho não altera estatisticamente os resultados das forças de extração obtidos.

Na tabela 2.1 resumem-se todos os resultados da influência que vários fatores têm na força de extração das rolhas das garrafas.

Tabela 2.1 Avaliação do efeito de vários parâmetros experimentais na força de extração de rolhas naturais

Temperatura	Vinho	Tempo	Efeito
Ambiente	Sem	1 vs 24h de engarrafamento	NÃO
Ambiente	Com	1 vs 24h de engarrafamento	NÃO
Ambiente	Sem vs Com	1 h	SIM
Ambiente	Sem vs Com	24 h	SIM
Termolização	Sem vs Com	Até a garrafa atingir 60°C	NÃO
Frio	Sem	2h congelador vs 24h frigorífico	SIM
Frio	Com	2h congelador vs 24h frigorífico	SIM
Frio	Sem vs Com	2h congelador	NÃO
Frio	Sem vs Com	24h frigorífico	NÃO

Pela análise da tabela 2.1 podemos concluir que o teste à temperatura ambiente das rolhas naturais, traduz que a colocação de rolhas em garrafas sem vinho não influencia a força de extração tanto para 1 h após o engarrafamento como também para 24 h após o engarrafamento. O mesmo se verifica para garrafas sem vinho.

Contudo, para o mesmo tempo de ensaio, verificamos diferenças significativas nos valores das forças de extração quando se usa garrafas com e sem vinho.

O resultado do teste a quente traduz que a presença ou ausência de vinho não afeta as forças de extração.

Por último, para os testes a frio realizados sem vinho, as forças de extração são estatisticamente diferentes quando colocadas as garrafas 2 h no congelador ou 24 h no frigorífico. O mesmo se verifica para garrafas com vinho. Porém, para o mesmo tempo de ensaio, não verificamos diferenças significativas nos valores das forças de extração quando se usa garrafas com e sem vinho.

2.3.2 Rolhas Neutrocork

As figuras 2.12 a 2.20 mostram as forças de extração de rolhas neutrocork obtidas para as diferentes condições.

A figura 2.12 mostra os resultados das forças de extração e a sua probabilidade, quando as rolhas foram colocadas em garrafas sem vinho durante um período de tempo de 1 h ou 24 h.

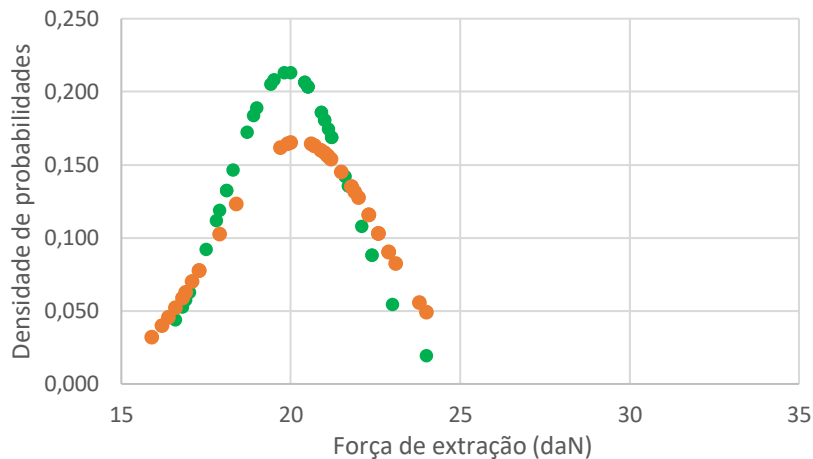


Figura 2.12 Forças de extração de rolhas neutrocork, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa sem vinho) à temperatura ambiente, em daN

As forças de extração das rolhas medidas após 1 h inseridas na garrafa sem vinho ($20,3 \pm 2,4$ daN) e 24 h ($19,9 \pm 1,9$ daN) após o engarrafamento em garrafas sem vinho não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 0,784 que é inferior ao valor crítico t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%).

A figura 2.13 mostra os resultados das forças de extração e a sua probabilidade, quando as rolhas foram colocadas em garrafas com vinho durante um período de tempo de 1 h ou 24 h.

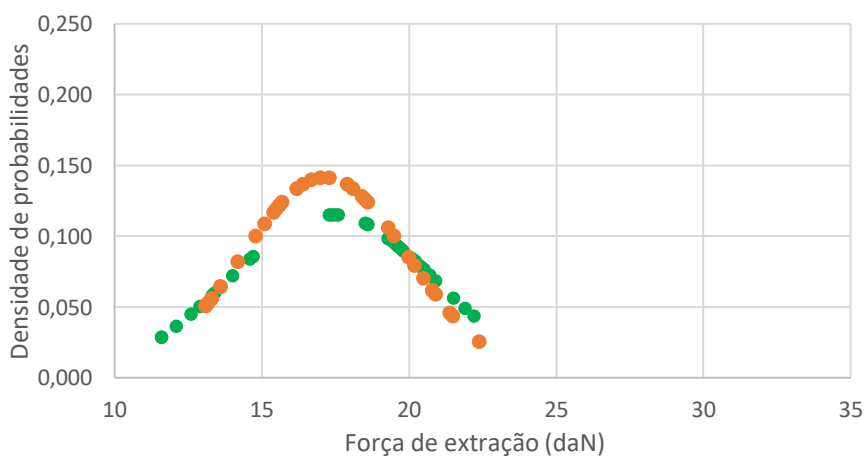


Figura 2.13 Forças de extração de rolhas de neutrocork, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa com vinho) à temperatura ambiente, em daN

As médias das forças de extração das rolhas após 1 h ($17,4 \pm 3,5$ daN) e 24 h ($17,2 \pm 2,8$ daN) em garrafas com vinho não são estatisticamente diferentes. O valor de t calculado é 0,268 que é inferior ao valor crítico t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%).

Logo, comprova-se que a medição da força de extração pode ser realizada após 1 h ou 24 h, uma vez que os resultados são idênticos.

A figura 2.14 mostra as forças de extração obtidas quando as rolhas foram colocadas durante 1 h em garrafas com e sem vinho.

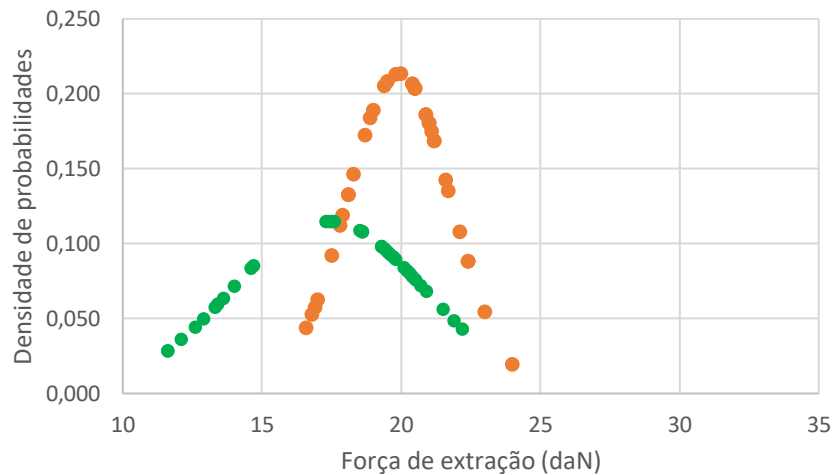


Figura 2.14 Forças de extração de rolhas neutrocork, à temperatura ambiente, para 1 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, quando sujeito a temperatura de 60°C , das rolhas naturais em garrafa com vinho ($17,4 \pm 3,5$ daN) e sem vinho ($19,9 \pm 1,9$ daN) são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 3,767 que é superior ao valor crítico de t_{70} tabelado para qualquer uma das probabilidades.

Portanto, a presença ou ausência de vinho no ensaio a quente não afeta os valores da força de extração obtidos.

A figura 2.15 exibe as forças de extração, quando as rolhas foram colocadas em garrafas com vinho e sem vinho durante 24 h, à temperatura ambiente.

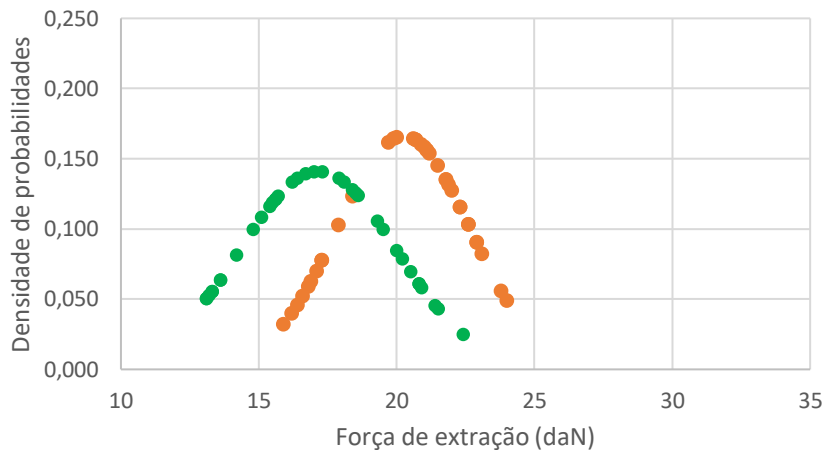


Figura 2.15 Forças de extração de rolhas neutrocork, à temperatura ambiente, para 24 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, 24 h após o engarrafamento, em garrafa com vinho ($17,2 \pm 2,8$ daN) e sem vinho ($20,3 \pm 2,4$ daN) também são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 5,044, que é superior aos valores tabelados para qualquer valor de probabilidade.

Logo, a presença ou ausência de vinho afeta a força de extração independentemente do tempo da rolha em garrafa.

De seguida, a figura 2.16 mostra os resultados das forças de extração obtidos, quando as rolhas foram colocadas em garrafas com vinho ou sem vinho a uma temperatura de 60°C.

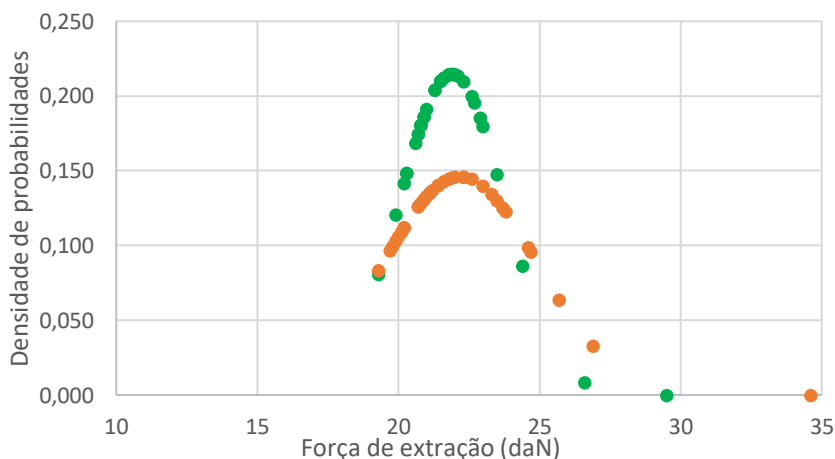


Figura 2.16 Forças de extração de rolhas neutrocork em garrafas com ● e sem ● vinho na termolização ($T=60^{\circ}\text{C}$), em daN

As médias das forças de extração das rolhas, à temperatura de 60°C, em garrafa com vinho ($22,2 \pm 2,7$ daN) e sem vinho ($21,9 \pm 1,9$ daN) não são estatisticamente diferentes. O valor

de $|t|$ calculado é de 0,545 que é inferior ao valor crítico de t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%). Então, é indiferente a ausência ou presença de vinho no decorrer do ensaio.

A figura 2.17 mostra os resultados das forças de extração quando as rolhas foram colocadas em garrafa sem vinho no congelador durante 2 h e no frigorífico durante 24 h.

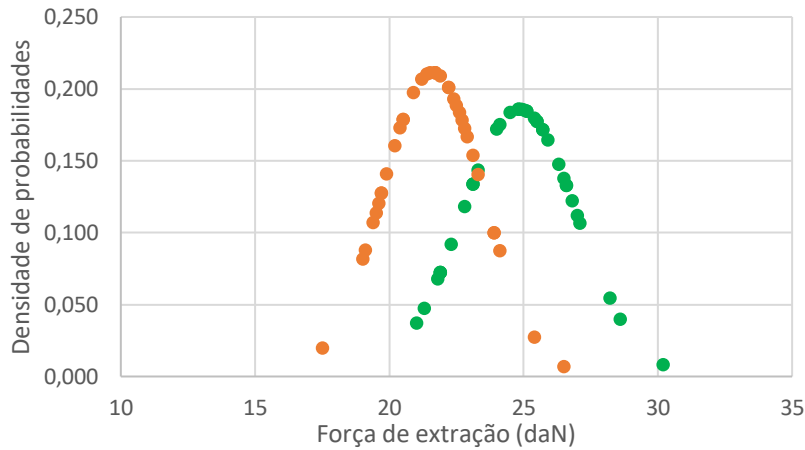


Figura 2.17 Forças de extração de rolhas neutrocork, colocadas 2 h no congelador ou 24 h no frigorífico após engarrafamento (sem vinho), em daN

As médias das forças de extração das rolhas, após 2 h ($24,8 \pm 2,1$ daN) no congelador e após 24 h no frigorífico ($21,6 \pm 1,9$ daN) em garrafas sem vinho são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 6,780 que é superior ao valor crítico t_{70} seja qual for a probabilidade.

A figura 2.18 mostra os mesmos resultados que a figura 2.17, porém as rolhas neutrocork são colocadas em garrafas com vinho no interior.

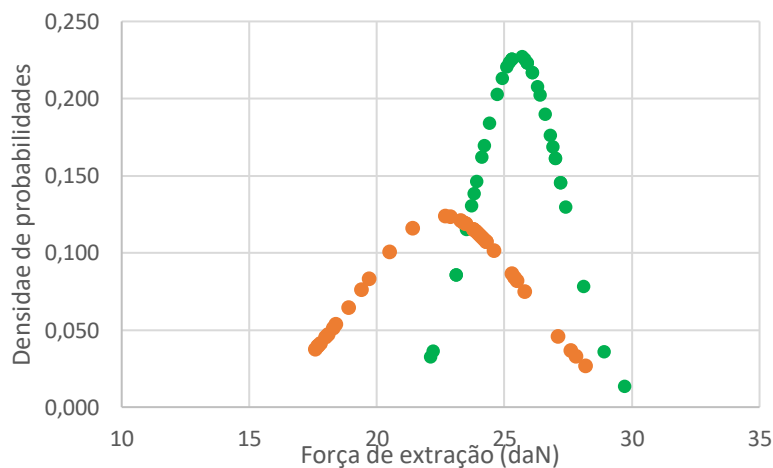


Figura 2.18 Forças de extração de rolhas neutrocork colocadas 2 h no congelador ou 24 h no frigorífico após engarrafamento (com vinho), em daN

As médias das forças de extração das rolhas, após 2 h no congelador ($25,5 \pm 1,7$ daN) e após 24 h em frigorífico ($22,6 \pm 3,2$ daN) em garrafas com vinho são estatisticamente diferentes. O valor de t calculado é 4,802 que é também superior ao valor crítico t_{70} para qualquer valor de probabilidade.

Logo, a presença ou ausência de vinho na garrafa afeta a força de extração seja qual for o tempo da rolha em garrafa.

A figura 2.19 apresenta os resultados das forças de extração das rolhas colocadas em garrafas com ou sem vinho durante 2 h no congelador.

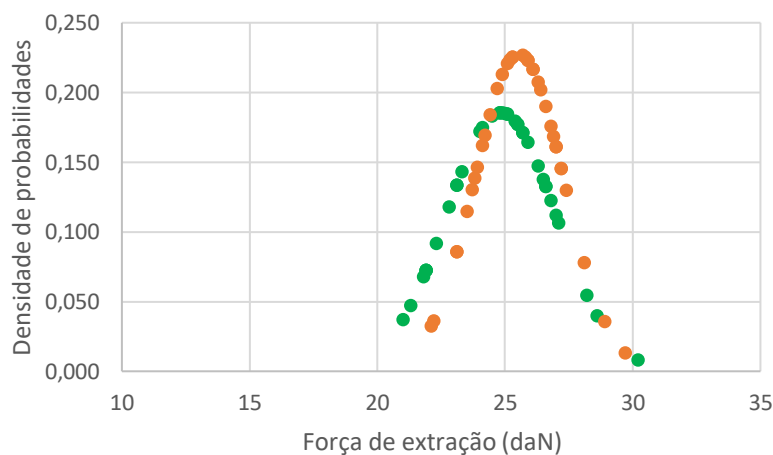


Figura 2.19 Forças de extração de rolhas neutrocork, colocadas durante 2 h no congelador para garrafas com ● e sem ● vinho, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, 2 h em congelador, em garrafa com vinho ($25,5 \pm 1,7$ daN) e sem vinho ($24,8 \pm 2,1$ daN) não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 1,554 que é inferior ao valor crítico t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%).

A figura 2.20 exibe os resultados das forças de extração de rolhas colocadas 24 h no frigorífico em garrafas com e sem vinho.

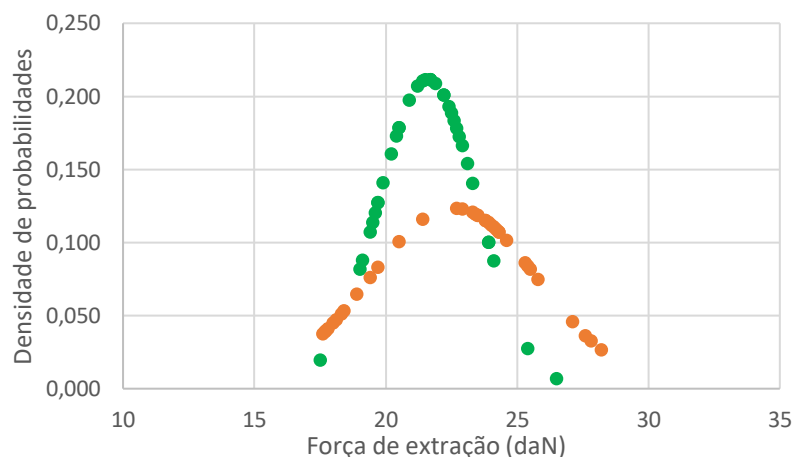


Figura 2.20 Forças de extração de rolhas neutrocork, colocadas durante 24 h no frigorífico para garrafas com ● e sem ● vinho, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, 24 h em frigorífico, em garrafa com vinho ($22,6 \pm 3,2$ daN) e sem vinho ($21,6 \pm 1,9$ daN) não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 1,612 que é inferior ao valor crítico de t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%).

Logo, a força de extração não é afetada pela presença ou ausência de vinho em garrafa.

A tabela 2.2 apresentam um resumo dos resultados estatísticos das forças de extração para os ensaios realizados para as rolhas neutrocork em condições forçadas: temperatura ambiente, quente e frio.

Tabela 2.2 Avaliação do efeito de vários parâmetros experimentais na força de extração de rolhas neutrocork

Temperatura	Vinho	Tempo	Efeito
Ambiente	Sem	1 vs 24h de engarrafamento	NÃO
Ambiente	Com	1 vs 24h de engarrafamento	NÃO
Ambiente	Sem vs Com	1 h	SIM
Ambiente	Sem vs Com	24 h	SIM
Termolização	Sem vs Com	Até a garrafa atingir 60°C	NÃO
Frio	Sem	2h congelador vs 24h frigorífico	SIM
Frio	Com	2h congelador vs 24h frigorífico	SIM
Frio	Sem vs Com	2h congelador	NÃO
Frio	Sem vs Com	24h frigorífico	NÃO

Pela análise da tabela 2.2, podemos concluir que o teste à temperatura ambiente das rolhas neutrocork, traduz que a colocação de rolhas em garrafas sem vinho não influencia a força de

extração tanto para 1 h após o engarrafamento como também para 24 h após o engarrafamento. O mesmo se verifica para garrafas sem vinho.

Contudo, para o mesmo tempo de ensaio, verificamos diferenças significativas nos valores das forças de extração quando se usa garrafas com e sem vinho.

O resultado do teste a quente traduz que a presença ou ausência de vinho não afeta as forças de extração.

Por último, para os testes a frio realizados sem vinho, as forças de extração são estatisticamente diferentes quando colocadas as garrafas 2 h no congelador ou 24 h no frigorífico. O mesmo se verifica para garrafas com vinho. Porém, para o mesmo tempo de ensaio, não verificamos diferenças significativas nos valores das forças de extração quando se usa garrafas com e sem vinho.

2.3.3 Rolhas Acquamark

As figuras 2.21 a 2.29 mostram os resultados estatísticos das forças de extração de rolhas acquamark obtidas para as diferentes condições.

A figura 2.21 exhibe os resultados das forças de extração de rolhas colocadas em garrafa sem vinho durante 1 h e 24 h.

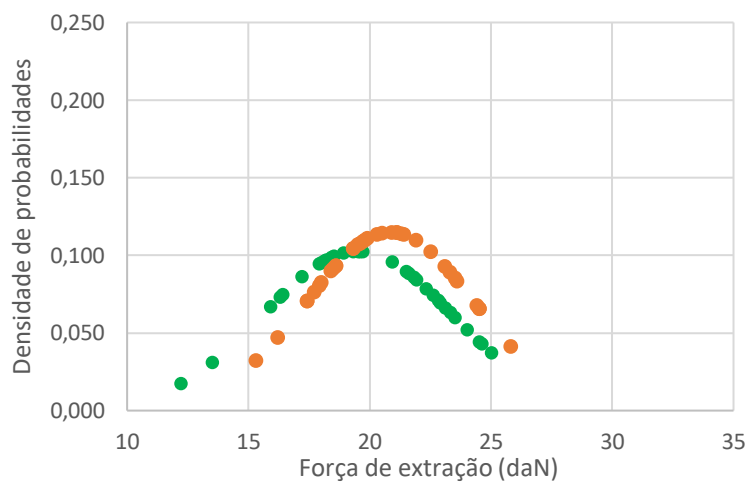


Figura 2.21 Forças de extração de rolhas acquamark, 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa sem vinho) à temperatura ambiente, em daN

As forças de extração das rolhas medidas após 1 h inseridas na garrafa sem vinho ($19,8 \pm 3,3$ daN) e 24 h após o engarrafamento ($19,5 \pm 3,9$ daN) não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 0,352 que é inferior ao valor crítico t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%).

A figura 2.22 mostra os resultados das forças de extração das rolhas colocadas em garrafas com vinho durante 1 h e 24 h.

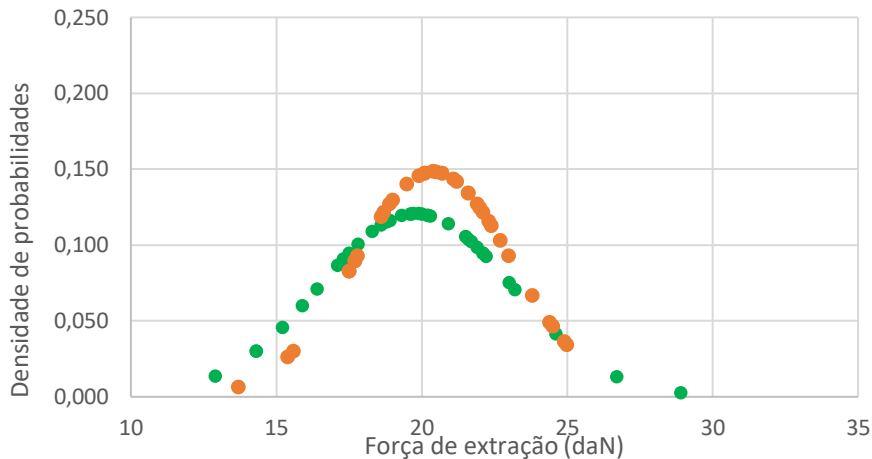


Figura 2.22 Forças de extração de rolhas acquamark 1 h ● e 24 h ● após o engarrafamento (garrafa com vinho) à temperatura ambiente, em daN

As médias das forças de extração das rolhas após 1 h ($20,8 \pm 3,5$ daN) e 24 h ($20,4 \pm 2,7$ daN) do engarrafamento, em garrafas com vinho, não são estatisticamente diferentes. O valor de t calculado é 0,543 que é inferior ao valor crítico t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%). Então, verifica-se que o ensaio é realizável num dos dois tempos que não afeta a força de extração obtida.

A figura 2.23 mostra os resultados das forças de extração de rolhas colocadas em garrafa com e sem vinho durante um período de estágio de 1 h.

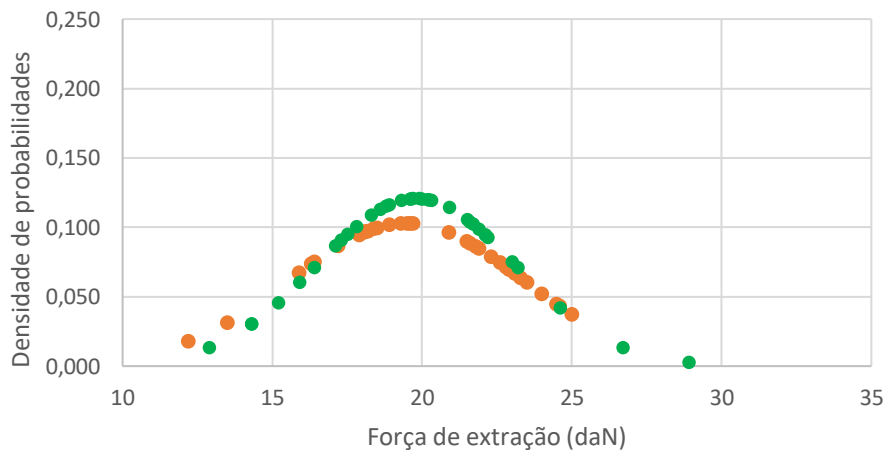


Figura 2.23 Forças de extração de rolhas acquamark, à temperatura ambiente, para 1 h em garrafas com ● e sem ● vinho, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, 1 h após o engarrafamento, das rolhas naturais em garrafa com vinho ($20,8 \pm 3,5$ daN) ou sem vinho ($19,5 \pm 3,9$ daN) não são

estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 1,488 que é inferior ao valor crítico t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%).

A figura 2.24 revela as forças de extração de rolhas colocadas em garrafa com e sem vinho durante 24 h.

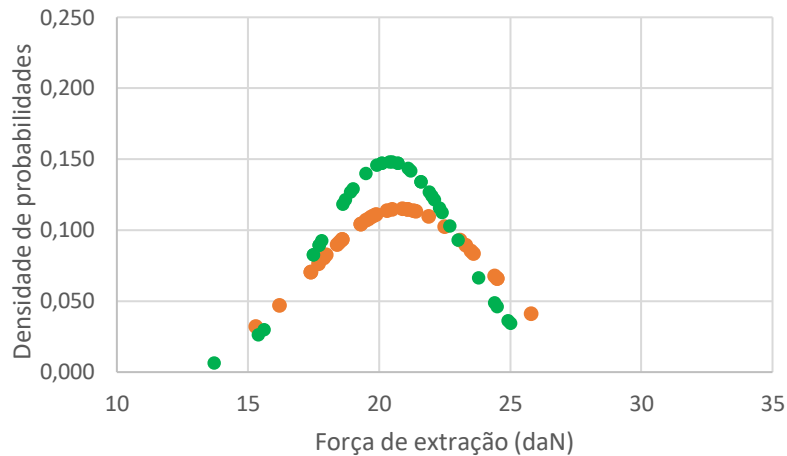


Figura 2.24 Forças de extração de rolhas acquamark, à temperatura ambiente, para 24 h em garrafas com ● e sem ● vinho em daN

As forças de extração das rolhas, 24 h após o engarrafamento, em garrafa com vinho ($20,4 \pm 2,7$ daN) e sem vinho ($19,8 \pm 3,3$ daN) não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 0,844.

Logo, comprava-se que se pode efetuar o ensaio com vinho ou sem vinho que o resultado da força de extração será idêntico.

Posteriormente, a figura 2.25 revela os resultados das forças de extração das rolhas acquamark obtidos, à temperatura de 60°C .

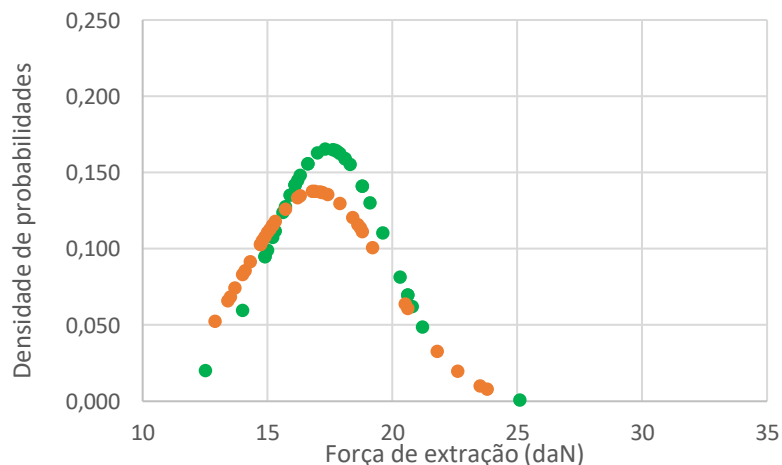


Figura 2.25 Forças de extração de rolhas acquamark em garrafas com ● e sem ● vinho na termolização ($T=60^{\circ}\text{C}$), em daN

As médias das forças de extração das rolhas, à temperatura de 60°C, em garrafa com vinho ($16,9 \pm 3,9$ daN) e sem vinho ($17,4 \pm 3,3$ daN) não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 0,587 que é inferior ao valor crítico de t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%). Então, comprova-se que a presença ou ausência não tem influência na força de extração obtida.

A figura 2.26 mostra os resultados das forças de extração obtidos quando se coloca rolhas acquamark em garrafas sem vinho no congelador (2 h) e no frigorífico (24 h).

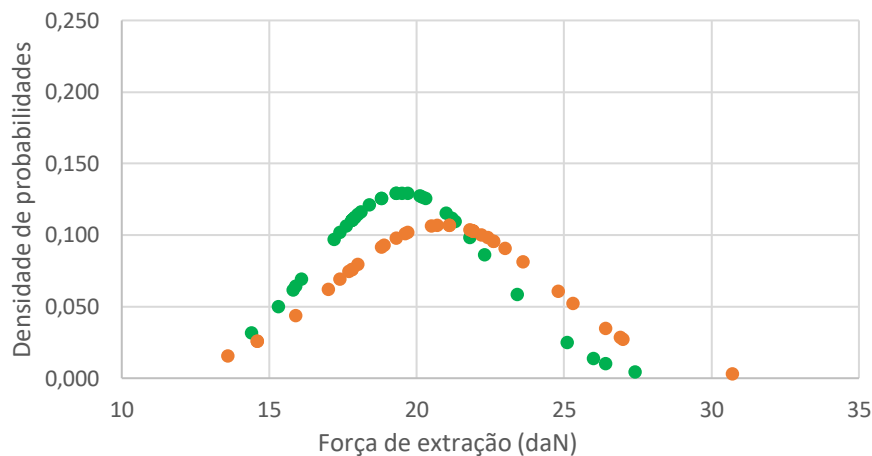


Figura 2.26 Forças de extração de rolhas acquamark a frio em garrafas sem vinho colocadas durante 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ●, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, após 2 h ($19,5 \pm 3,1$ daN) no congelador e após 24 h no frigorífico ($20,9 \pm 3,7$ daN) em garrafas sem vinho não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 1,740 que é inferior ao valor crítico t_{70} para uma probabilidade de 95%.

A figura 2.27 apresenta os resultados das forças de rolhas acquamark, quando estas são colocadas em garrafas com vinho no congelador por 2 h e no frigorífico por 24 h.

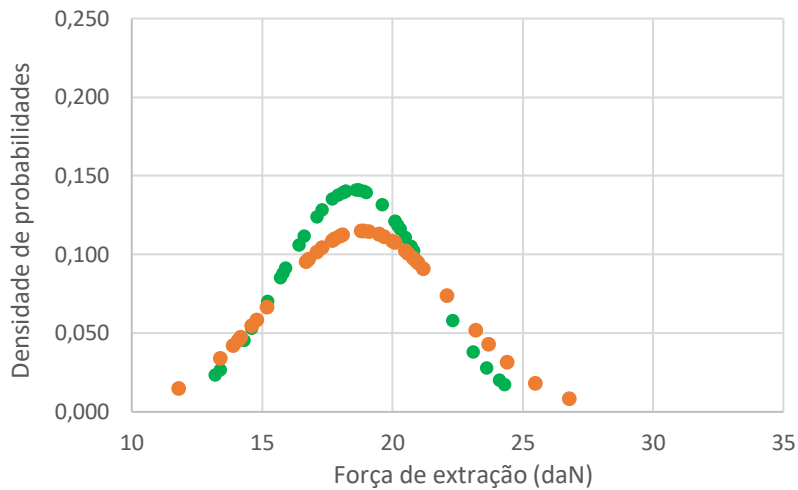


Figura 2.27 Forças de extração de rolhas acquamarck a frio em garrafas com vinho colocadas durante 2 h no congelador ● ou 24 h no frigorífico ●, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, após 2 h no congelador ($18,5 \pm 2,8$ daN) e após 24 h em frigorífico ($18,8 \pm 3,5$ daN) em garrafas com vinho, não são estatisticamente diferentes. O valor de t calculado é 0,401 que é também inferior ao valor crítico t_{70} para qualquer valor de probabilidade.

Portanto, a força de extração é idêntica, caso as rolhas sejam colocadas em garrafa, com ou sem vinho, no congelador ou no frigorífico.

A figura 2.28 exibe os resultados das forças de extração de rolhas colocadas em garrafas com e sem vinho no congelador durante 2 h.

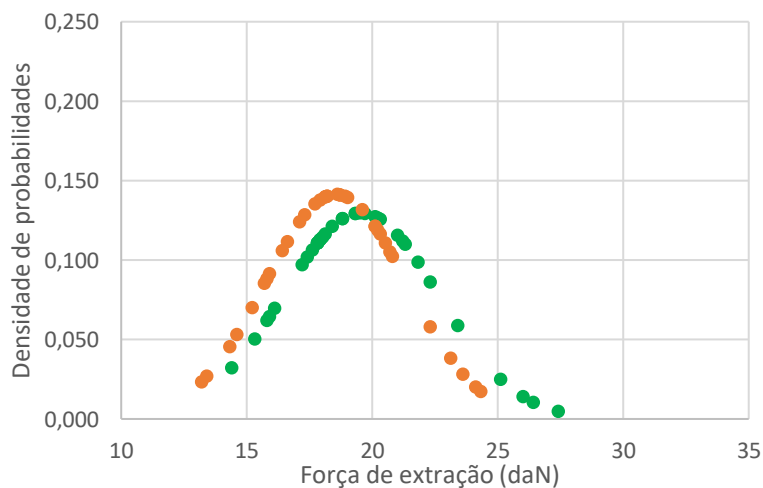


Figura 2.28 Forças de extração de rolhas acquamarck a frio colocadas durante 2 h no congelador para garrafas com ● e sem ● vinho, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, 2 h no congelador, em garrafa com vinho ($18,5 \pm 2,8$ daN) e sem vinho ($19,5 \pm 3,1$ daN), não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 1,436 que é inferior ao valor crítico t_{70} (1,994 para uma probabilidade de 95%).

A figura 2.29 apresenta os resultados das forças de extração de rolhas colocadas em garrafas com e sem vinho no frigorífico durante de 24 h.

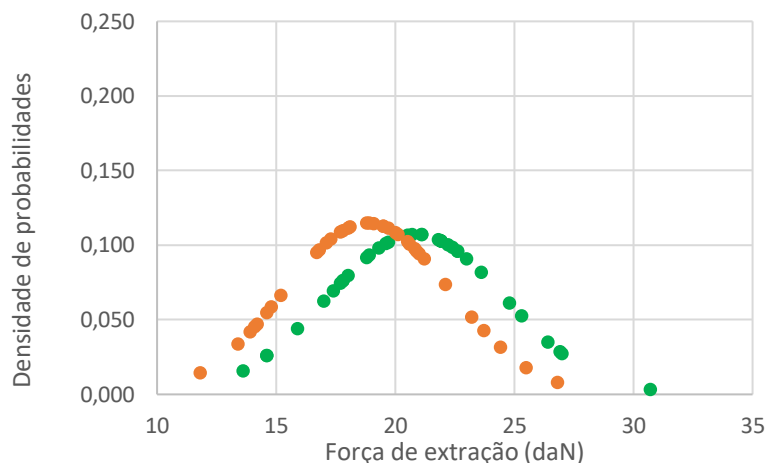


Figura 2.29 Forças de extração de rolhas Acquamark a frio colocadas durante 24 h no frigorífico para garrafas com ● e sem ● vinho, em daN

As médias das forças de extração das rolhas, 24 h em frigorífico, em garrafa com vinho ($18,8 \pm 3,5$ daN) e sem vinho ($20,9 \pm 3,7$ daN), não são estatisticamente diferentes. O valor de $|t|$ calculado é de 2,474. Este valor é inferior ao t_{70} crítico para uma probabilidade de 99%.

Portanto, a presença ou ausência de vinho não influencia a força de extração.

A tabela 2.3 apresenta um resumo geral dos ensaios efetuados nas rolhas acquamark que permite, rapidamente, verificar os ensaios que são estatisticamente idênticos para as condições forçadas para as forças de extração: ar ambiente, quente e frio.

Tabela 2.3 Avaliação do efeito de vários parâmetros experimentais na força de extração de rolhas acquamark

Temperatura	Vinho	Tempo	Efeito
Ambiente	Sem	1 vs 24h de engarrafamento	NÃO
Ambiente	Com	1 vs 24h de engarrafamento	NÃO
Ambiente	Sem vs Com	1 h	NÃO
Ambiente	Sem vs Com	24 h	NÃO
Termolização	Sem vs Com	Até a garrafa atingir 60°C	NÃO
Frio	Sem	2h congelador vs 24h frigorífico	NÃO
Frio	Com	2h congelador vs 24h frigorífico	NÃO

Frio	Sem vs Com	2h congelador	NÃO
Frio	Sem vs Com	24h frigorífico	NÃO

Pela análise da tabela 2.3, pode-se concluir que o teste à temperatura ambiente das rolhas neutrocork, traduz que a colocação de rolhas em garrafas sem vinho não influencia a força de extração tanto para 1 h após o engarrafamento como também para 24 h após o engarrafamento. O mesmo se verifica para garrafas sem vinho.

Contudo, para o mesmo tempo de ensaio, não se verificou diferenças significativas nos valores das forças de extração quando se usa garrafas com e sem vinho.

O resultado do teste a quente traduz que a presença ou ausência de vinho não afeta as forças de extração.

Por último, para os testes a frio realizados sem vinho, as forças de extração não são estatisticamente diferentes quando colocadas as garrafas 2 h no congelador ou 24 h no frigorífico. O mesmo se verifica para garrafas com vinho. Porém, para o mesmo tempo de ensaio, não verificamos diferenças significativas nos valores das forças de extração quando se usa garrafas com e sem vinho.

2.3.4 Comparação da força de extração das diferentes rolhas

As forças de extração variam com a natureza da rolha. A variação dos testes físicos mecânicos para uma rolha natural apresenta maior variabilidade de resultados face ao de uma rolha técnica. Pode-se dizer que cada rolha natural é um ser único. Uma rolha técnica é uma rolha trabalhada pela empresa, em que os parâmetros são controlados. As rolhas acquamark que são rolhas naturais revestidas, mostram que, independentemente da existência de vinho ou não na garrafa e a diminuição dos tempos de engarrafamento, não modifica o resultado final da força de extração. Estas alterações permitem reduzir o tempo deste teste físico-mecânico para as diferentes condições no protocolo.

Os resultados revelam, também, que para determinar as forças de extração das rolhas naturais e neutrocork podemos reduzir o tempo de estágio. Mas isso só é válido nos ensaios realizados à temperatura ambiente. Na termolização, as forças de extração são estatisticamente idênticas quando o teste é efetuado com ou sem vinho. Já, no frio, os ensaios podem ser efetuados sem vinho em garrafa.

2.4 Avaliação do efeito da massa volúmica das rolhas de microaglomerado em algumas das suas propriedades

A massa volúmica das rolhas de microaglomerado pode ter influência na força de extração e na absorção de vinho pelas rolhas. O estudo incidiu sobre dois tipos de rolhas:

➤ Neutrotop (27×21,5 mm): são rolhas tipicamente usadas em rolhas topseries. Este tipo de rolhas apresenta gama de massa volúmica aparente que oscila entre 320 e 380 kg/m³. As rolhas foram tratadas com lubrificante BP numa dosagem 20 g/milheiro.

➤ Neutrocork (40×22 mm): são rolhas que têm uma gama de massa volúmica que varia entre 260 e 310 kg/m³. Também estas rolhas foram tratadas com lubrificante BP numa dosagem de 20 g/milheiro.

Para este estudo recolheu-se aleatoriamente 1000 rolhas de um ou vários lotes de produção standard. Em cada uma das rolhas da amostra foi determinada a massa volúmica.

Das amostras selecionou-se um conjunto de 60 rolhas com massa volúmica abaixo do intervalo esperado, dentro do intervalo esperado e acima do intervalo esperado. As rolhas foram colocadas em garrafa e guardadas durante oito dias na posição horizontal. Após esse tempo, foram determinadas as forças de extração e absorção de vinho pelas rolhas.

2.4.1 Rolhas Neutrotop

As massas volúmicas das rolhas neutrotop são apresentados na figura 2.30.

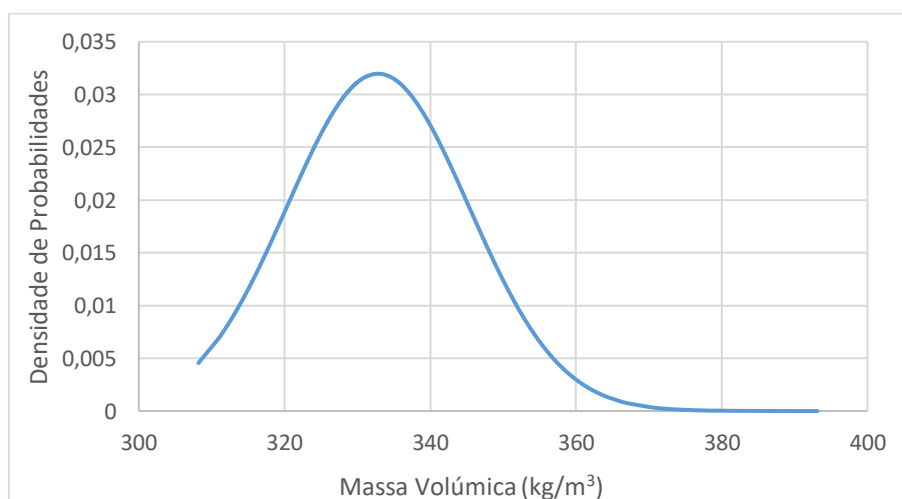


Figura 2.30 Curva de distribuição de probabilidades da massa volúmica de rolhas neutrotop

Os resultados das forças de extração das rolhas e de absorção de vinho estão apresentados nas figuras 2.31e 2.32:

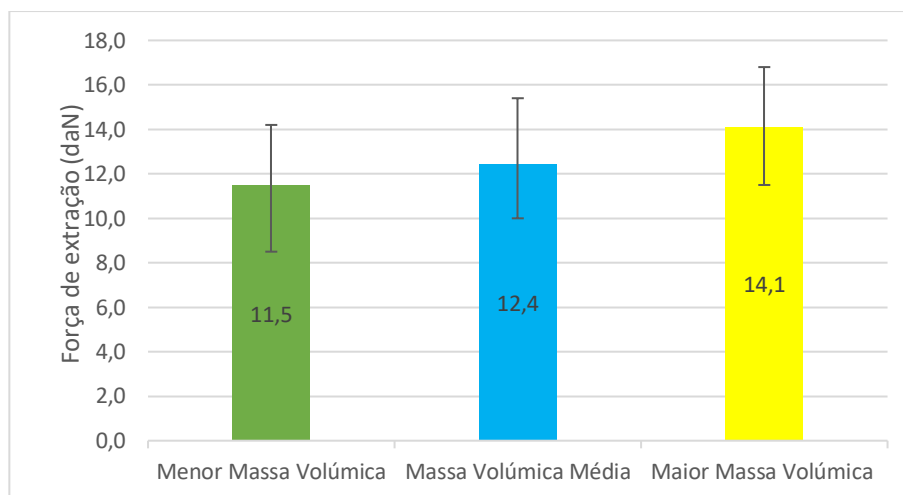


Figura 2.31 Forças de extração de rolhas neutrotop em grupos com diferentes massas volúmicas, para além do valor médio representa-se o valor máximo e mínimo, em daN

Verifica-se que a força de extração das rolhas aumenta à medida que a massa volúmica aumenta. Isto é justificado pela recuperação da rolha, dado que rolhas com maior massa volúmica são corpos mais compactos e conferem maior resistência à compressão e, conseqüentemente, exercem maior tensão na parede interna do gargalo da garrafa.

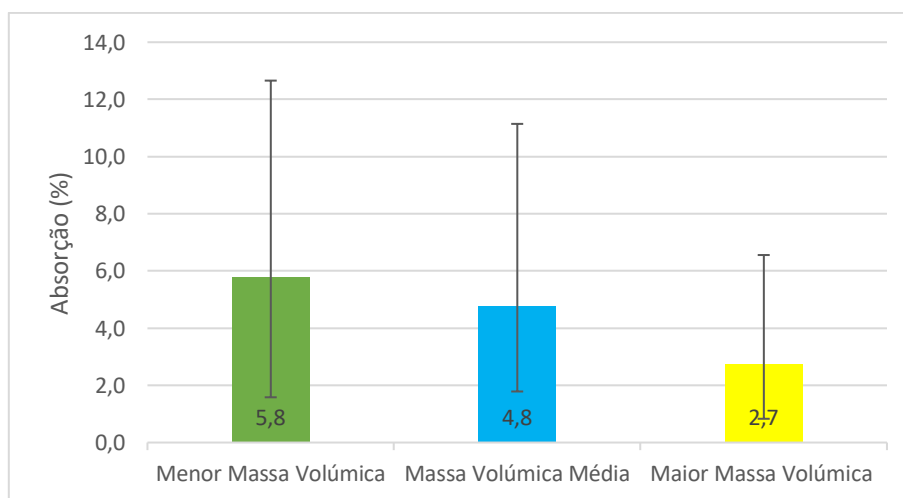


Figura 2.32 Absorção de vinho das rolhas Neutrotop, com grupos com diferentes massas volúmicas, para além do valor médio representa-se o valor máximo e mínimo, em %

A absorção é maior em rolhas com menor massa volúmica. Mais uma vez os resultados estão dentro do que era esperado.

2.4.2 Rolhas Neutrocork

A figura 2.33 apresenta as massas volúmicas das rolhas neutrocork analisadas.

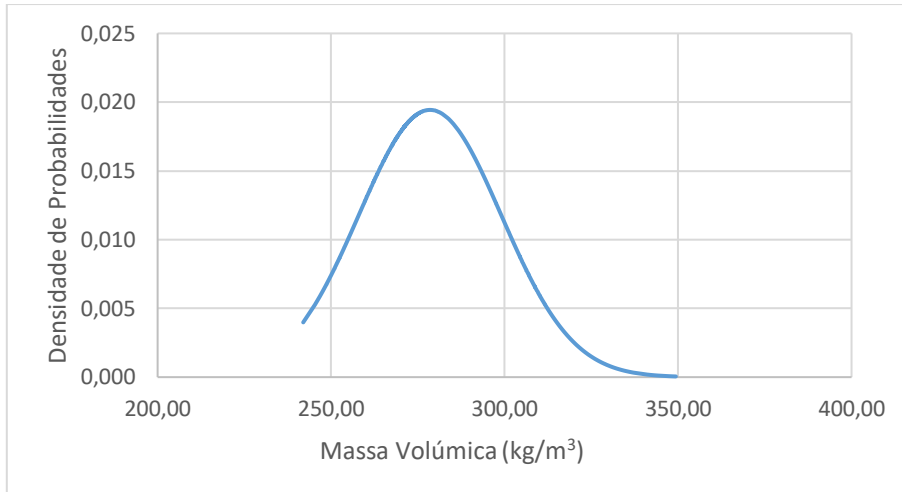


Figura 2.33 Distribuição das probabilidades da massa volúmica de rolhas neutrocork

As figuras 2.34 e 2.35 apresentam os resultados de força de extração e absorção ao fim de 8 dias em garrafa:

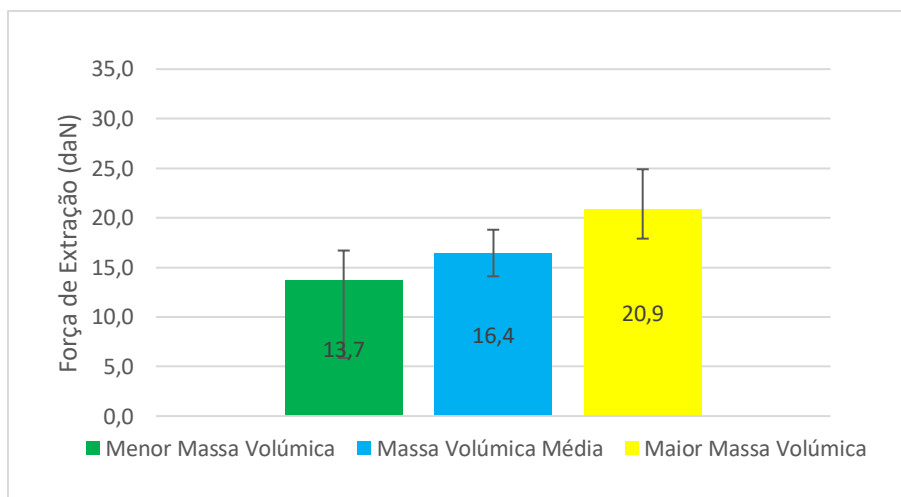


Figura 2.34 Forças de extração de rolhas Neutrocork para diferentes massas volúmicas, para além do valor médio representa-se o valor máximo e mínimo, em daN

A análise da figura 2.34 mostra que os resultados de forças de extração são idênticos aos anteriores.

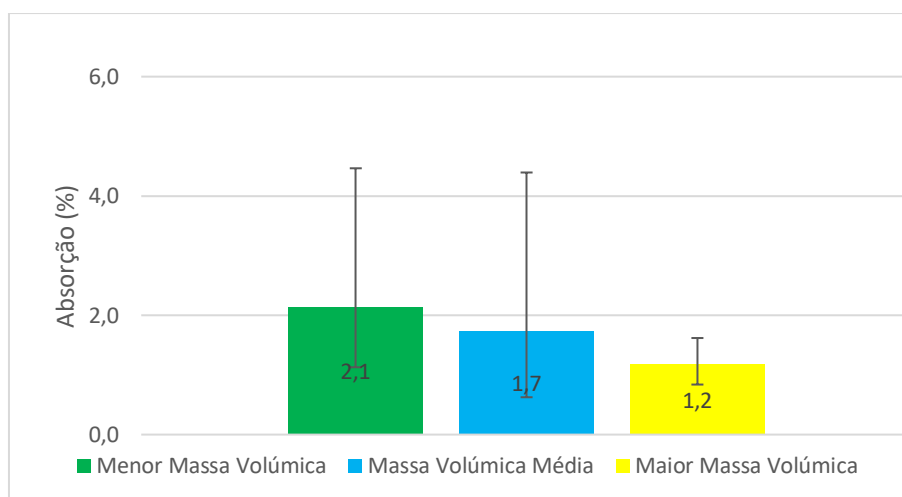


Figura 2.35 Absorção para diferentes massas volúmicas de rolhas Neutrocork, para além do valor médio representa-se o valor máximo e mínimo, em %

A absorção depende da porosidade da rolha e do tempo da rolha em permanência em garrafa. Contudo, o comportamento destas rolhas tem maior variabilidade. Quanto menor é a massa volúmica, maior é a absorção verificada na rolha.

Em suma, os resultados mostram que, independentemente do tipo de rolha microaglomerado, à medida que a massa volúmica da rolha aumenta, a força de extração aumenta e, por sua vez, a absorção diminui. O calibre da rolha e granulometria do granulado usada para produzir a rolha microaglomerado não afetou o resultado.

2.5 Estudo e Proposta de Alternativas aos Produtos de Tratamento de Superfície de Rolhas

O tratamento de superfície é uma etapa muito importante do processo de fabrico de rolhas, dado que a falta de tratamento pode originar sérios problemas no cliente. O tratamento, tipicamente, consiste na aplicação de uma base de parafinas ou silicones. Atualmente, a AI tem definido tratamentos específicos para todos os tipos de rolhas.

A escolha do tratamento adequado depende de fatores tais como:

- Tipo de lavagem da rolha;
- Tipo de rolha;
- Condições de engarrafamento em cave (cadência, o efeito da temperatura, o perfil da garrafa, etc.);
- Tipo de vinho (consumo rápido ou longo estágio em garrafa).

Tendo em consideração estes fatores, uma das responsabilidades do DT (Departamento Técnico) é explorar produtos novos do mercado ou fornecedores novos com vista a combater a existência de fornecedores únicos e o aumento gradual dos custos da empresa com os produtos

de tratamento de superfície. Assim sendo, é realizado uma avaliação contínua dos novos produtos que podem ter um elevado potencial de serem usados como uma alternativa aos existentes.

O processo de validação de um produto é demorado, dado que existem validações que se encontram numa fase mais avançadas em relação a outros. O processo de validação engloba 6 fases, como foram descritas no subcapítulo 2.2.

Atualmente, o estudo de novos produtos químicos incide na caracterização de lubrificantes para rolhas naturais, neutrocork e aglomerados para rolhas de Champanhe. A par deste estudo, foram também testadas novas colas de moldação.

O DT tem uma folha de planeamento onde se registam os produtos químicos alvo de estudo. Nesta folha, os produtos em estudo são classificados em:

- Produtos emergentes: produtos cuja referência ainda não contém um produto alternativo à sua utilização;
- Prioritários: produtos cuja referência apresente alternativas;
- Produtos não prioritários: produtos cuja a referência apresenta uma larga gama de produtos alternativos.

Entende-se por referência, o produto químico que está em uso na empresa para cada tipo de rolha.

A folha apresenta ainda a informação referente ao produto, nomeadamente o nome, o fornecedor e a natureza. É necessário ainda, ter em linha de conta, a aplicação do mesmo, o produto de referência e também a fase de validação se encontra.

A tabela 2.4 é um exemplo de planeamento disponível no DT com os produtos químicos para testar como alternativa ao tratamento em uso. Nesta estão contidos os produtos que avançaram no protocolo à priori definido pela empresa no tempo compatível com o período de estágio.

Tabela 2.4- Produtos em fase de validação na empresa.

Produto	Aplicação	Fase de Validação do produto						Data (conclusão)
		AD	A+LBK	FP	EC	FSI	FI	
A	TS – Natural	X	X	X	X			
B	TS – Natural e Neutrocork	X	X	X				
C	TS – Natural	X	X	X	X	X	X	
D	TS – Neutrocork	X	X	X	X	X	X	
E	TS – Neutrocork	X	X	X	X			
F	TS – Neutrocork	X	X	X	X	X		

Legenda: AD – Análise Documental; EC – Engarramento em cave; A+LBK – Amostra + Ensaio laboratoriais de análise de produto; FSI – Semi-industrial; FP – Fase Piloto; FI – Industrial; TS – Tratamento de superfície. Vermelho – Produtos emergentes; Verde - Produtos prioritários; Azul – Produtos não prioritários.

2.5.1 Produtos Testados em Tratamento Superfície de Rolhas Naturais

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados das fases de validação dos vários produtos alternativos testados para o tratamento de superfície de rolhas naturais.

2.5.1.1 Avaliação do o Produto A

O produto A (emulsão de silicone) foi aplicado em rolhas naturais numa dosagem 40 g/milheiro, antecedido duma emulsão de parafina, que se encontrava na fase documental no início da presente tese.

Na fase piloto, efetuaram-se testes físico-mecânicos, tais como: capilaridade, vedação em tubo e teste de forças de extração à temperatura ambiente, a quente e a frio. Para além disso, efetuou-se um teste complementar para avaliar o desempenho do tratamento em estudo. Este consiste na determinação das forças da extração das rolhas após 1 semana e após 1 mês de engarramento.

A tabela 2.5 apresenta o resultado do ensaio de vedação bem como a capilaridade de rolhas naturais tratadas com o produto A.

Tabela 2.5 Vedação e capilaridade do tratamento A em rolhas naturais.

Vedação	Capilaridade
	
<p>Às pressões: 0,5, 1 e 1,2 bar não houve mudanças comportamentais evidentes que comprometam a viabilidade da vedação.</p>	<p>Verificação progressão de vinho na rolha</p>

A figura 2.36 mostra as forças de extração de rolhas naturais tratadas com produto A e produto de referência para as diferentes condições de ensaio.

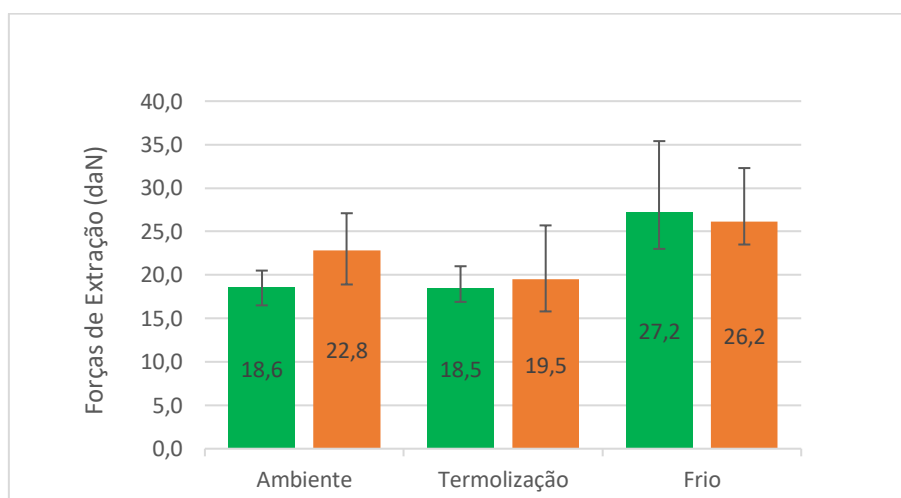


Figura 2.36 Forças de extração da rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e tratadas com o produto atualmente em uso ■ para as diferentes condições. Temperatura Ambiente, Termolização (60°C) e frio. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Pela análise da figura 2.36, verifica-se que os valores médios das forças de extração das rolhas tratadas com o produto A, são mais reduzidas do que as das rolhas tratadas com o produto referência para ensaios realizados à temperatura ambiente e termolização. Contudo, estas são mais elevadas para os ensaios efetuados a frio. Porém, apesar das pequenas variações, evidentes na figura 2.36, os resultados das forças de extração obtidas, para o produto A, são estatisticamente idênticos à referência.

A figura 2.37 mostra os resultados das forças de extração das rolhas tratadas com o produto A ou com o produto de referência, procedeu-se à sua medição ao fim de 8 dias e 1 mês em garrafa. Os valores obtidos estão presentes no Anexo B, nas tabelas B.1 a B.4.

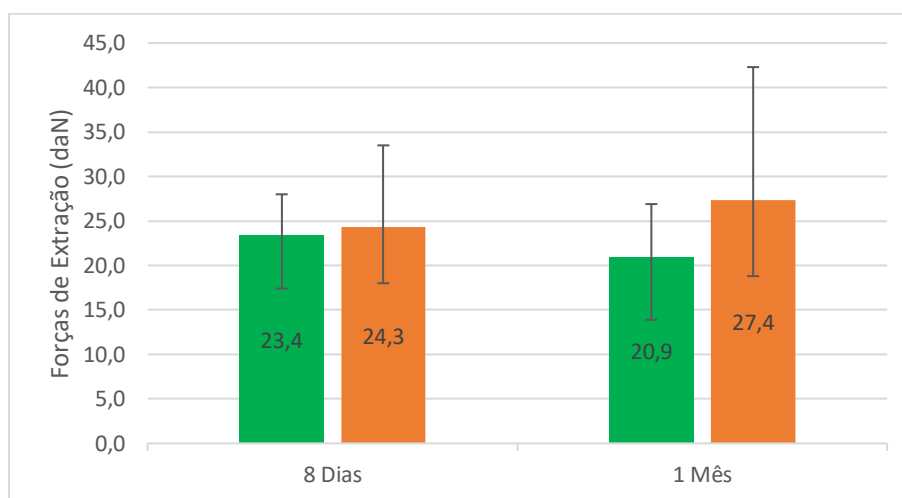


Figura 2.37 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Pela análise da figura 2.37, verifica-se que as forças de extração do tratamento com o produto A são mais reduzidas do que com o produto de referência, em média. De igual forma, os valores dos desvios padrão são menores. Os resultados estatísticos indicam que as forças de extração do produto A, para 8 dias em garrafa, são estaticamente idênticos à referência. Em contrapartida, para 1 mês em garrafa, as forças de extração do produto e da referência não são estatisticamente iguais. No entanto, este resultado é positivo, uma vez que são obtidas forças de extração menores à referência.

A figura 2.38 exhibe os resultados obtidos para absorção de vinho pelas rolhas (Anexo B, tabelas B.1 B.4).

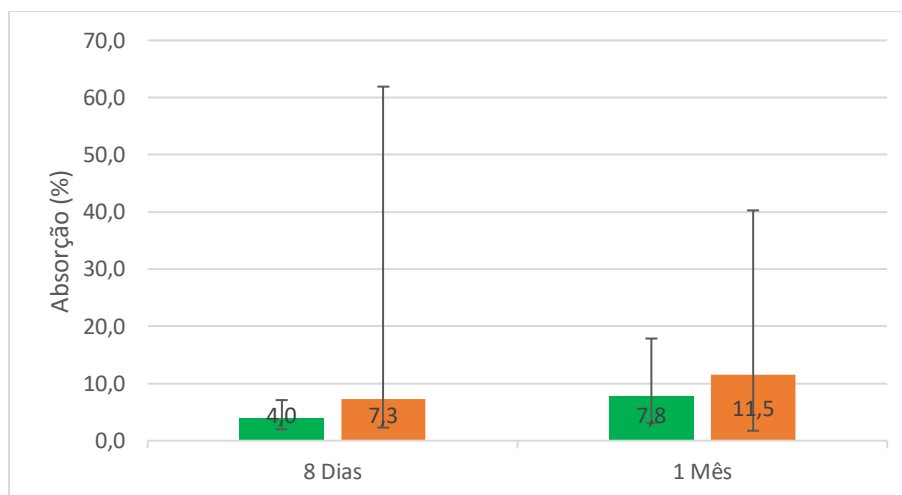


Figura 2.38 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas a temperatura ambiente, para o período de 8 dias e 1 mês, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Pela análise da figura 2.38, verifica-se que o valor médio de absorção é mais baixo para as rolhas tratadas com o produto A, quando comparadas com a referência. Os desvios padrão são significativamente maiores para a absorção de vinho das rolhas tratadas com o mesmo. É também possível observar que, o aumento do tempo de estágio da rolha em garrafa traduz num aumento da absorção de vinho pela rolha. Os resultados estatísticos indicam que a absorção do produto A, para 8 dias e 1 mês em garrafa, são estaticamente idênticos à referência

Para a fase semi-industrial, realizou-se um tratamento em tambor industrial e posteriormente avaliou-se as forças de extração e absorção de vinho das rolhas ao fim dos tempos de stock pré-definidos pela empresa: 1, 3, 6 e 12 meses. Nesta avaliação, foram usadas 12 rolhas tratadas para cada tempo definido. Com os resultados obtidos neste teste pretende-se avaliar durante quanto tempo de stock o tratamento de superfície aplicado à rolha se mantém eficiente.

A figura 2.39 ilustra a comparação das forças de extração das rolhas naturais tratadas com o produto A e com a referência para os diferentes tempos de stock.

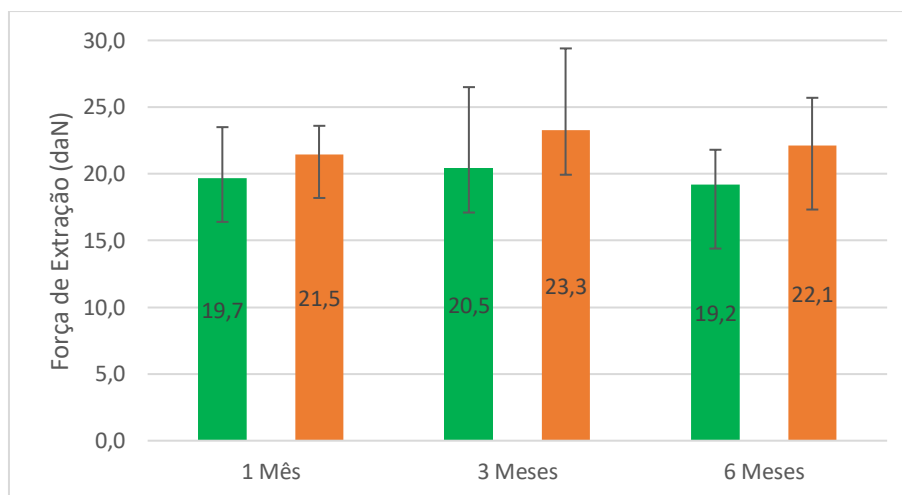


Figura 2.39 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, para o período de 1, 3 e 6 meses das rolhas em stock, em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Analisando a figura 2.39, verifica-se que as forças de extração das rolhas tratadas com o produto A, são visivelmente inferiores às forças de extração da referência. Os resultados estatísticos indicam ainda que as forças de extração do produto A, para 1, 6 meses, são estatisticamente similares à referência. Mas, os resultados das forças de extração não são estatisticamente iguais para 3 meses após o engarrafamento. Em contrapartida, para 3 meses em garrafa, as forças de extração do produto e da referência não são estatisticamente iguais. No entanto, este resultado é positivo, porque obteve-se forças de extração menores à referência. Positivamente, o último resultado mostra que, o facto de as forças de extração serem mais reduzidas do que a referência, revela que a alternativa apresenta forças de extração mais expectáveis para as rolhas naturais.

A figura 2.40, mostra a comparação da absorção de vinho pelas rolhas naturais tratadas com o produto A e da referência.

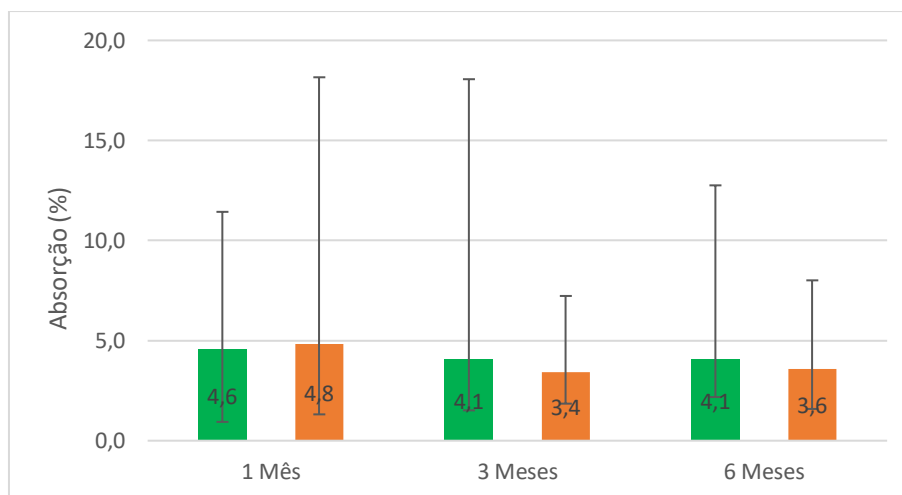


Figura 2.40 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, para o período de 1, 3 e 6 meses das rolhas em stock, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Nas rolhas tratadas com o produto A, a absorção é menor para 1º mês após a aplicação do tratamento, no entanto, ao fim de 3 meses verifica-se que a absorção das rolhas tratadas com A é maior do que a da referência. Contudo, ao fim de 6 meses, pode-se observar que a absorção se mantém face ao período de 3 meses, quer para as rolhas tratadas com o produto A quer para a referência. Os valores máximos registados, para qualquer uma das amostras, não parecem ser relevantes. Estatisticamente, os resultados da absorção, em rolhas tratadas com produto A, obtidos são idênticos à referência.

Após a fase engarrafamento em cave, mediram-se as forças de extração e a absorção das rolhas engarrafadas numa adega, ao fim de 1, 3, 6 e 12 meses.

A figura 2.41 representa as forças de extração de rolhas naturais tratadas com produto A e a sua referência (Anexo B, nas tabelas B.5 a B.10).

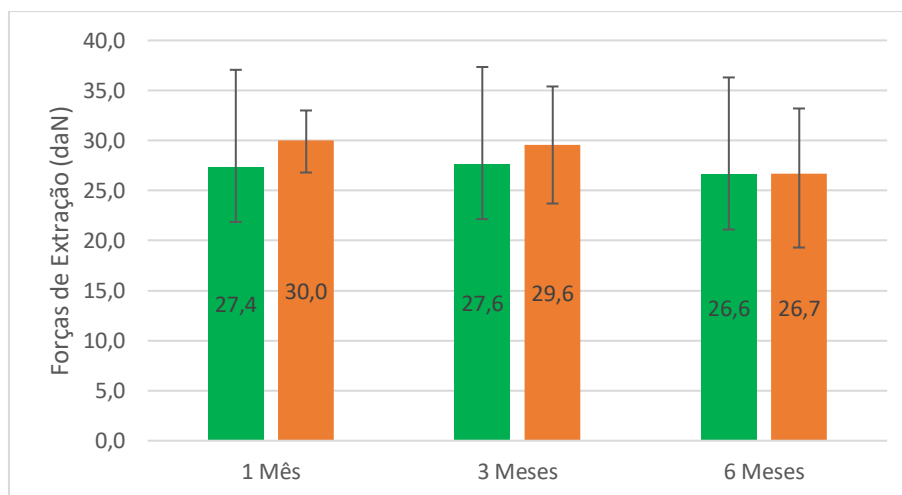


Figura 2.41 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, após engarrafamento em cave por um período de 1, 3 e 6 meses, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Após análise da figura 2.41, verifica-se que as forças de extração das rolhas tratadas com produto A, em média, são inferiores às forças de extração da referência. Em relação aos valores máximos e mínimos existe uma grande variabilidade no ensaio. É ainda constatado que as forças de extração das rolhas, não se alteram significativamente durante o período de armazenagem em cave (1-6 meses). Estatisticamente, pode-se afirmar que os resultados de forças de extração obtidos são iguais, para os vários períodos de tempo apresentados.

A figura 2.42 mostra a absorção de rolhas naturais tratadas com o produto A e a referência, depois de diferentes tempos em stock (Anexo B, nas tabelas B.5 a B.10).

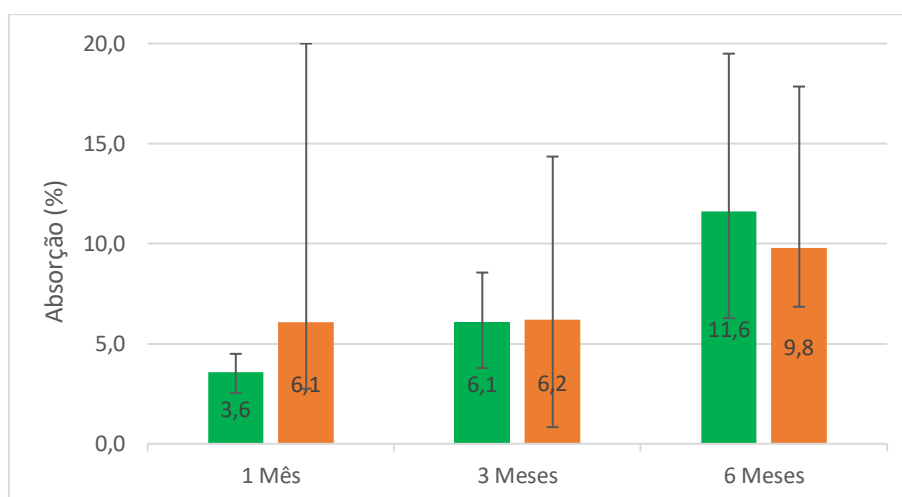


Figura 2.42 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto A ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, após engarrafamento em cave por um período de 1, 3 e 6 meses, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Pela análise da figura 2.42, verifica-se que a absorção do vinho nas rolhas tratadas com o produto A tende a aumentar ao longo do tempo em que a rolha se encontra em estágio. Para a referência observa-se o mesmo. Este resultado era o espectável, dado que o vinho permanece em contacto com a rolha durante mais tempo. Estatisticamente, pode-se afirmar que os resultados de absorção obtidos são iguais, para os vários períodos de tempo apresentados.

De acordo com os resultados alcançados, o produto A pode ser usado como alternativa ao produto de referência.

2.5.1.2 Avaliação do Produto B

O produto B é uma emulsão de origem biológica que engloba dois componentes, uma emulsão de parafina e uma emulsão de silicone, cujo tratamento envolve a aplicação sequencial de cada um destes em tambor com temperatura aproximada a 50° C. Com isto a AI pretende obter uma rolha 100% natural. Este produto começou a ser analisado no decorrer da tese.

Este produto foi testado em escala laboratorial, com o objetivo de determinar a dosagem adequada para aplicação em rolhas naturais e neutrocork. Para tal, foi realizado um conjunto de ensaios definidos para a fase piloto, de acordo com o protocolo de validação do produto para tratamento de superfície.

Para rolhas naturais foram realizados 5 ensaios de aplicação deste tratamento com diferentes dosagens e alterações no procedimento de aplicação do produto a 100 rolhas para cada ensaio:

1. 25 ml Componente 1 + 100 ml Componente 2
2. Tratamento de superfície na dosagem anterior (repetição);
3. 20 ml Componente 1 + 10 ml Componente 2;
4. 30 ml Componente 1 + 10 ml Componente 2 sem e com aplicação de temperatura (temperatura ambiente e 50°C);
5. 30 ml Componente 1 + 20 ml Componente 2 sem e com aplicação de temperatura (temperatura ambiente e 50°C).

Em tambor de laboratório tratou-se, separadamente, 100 rolhas naturais 45×24 mm e 100 rolhas neutrocork 44×24 mm da seguinte forma:

- dispersão manual do primeiro componente durante 15 minutos à temperatura ambiente;
- secagem das rolhas em estufa ventilada a 50°C durante 12 minutos;

- dispersão manual do segundo componente durante 15 minutos à temperatura ambiente;
- deixar as rolhas secar à temperatura ambiente durante 24 h antes de utilizar.

Os ensaios 4 e 5 das rolhas naturais e neutrocork foram repetidas, usando um procedimento diferente, no qual estas foram tratadas em tambor com temperatura (aproximadamente 50°C), eliminando o tempo de secagem das rolhas em estufa ventilada a 50°C.

O ensaio 1 permitiu observar que as rolhas, ao tato, aparentavam excesso de tratamento e que as rolhas em garrafa apresentavam um comportamento desajustado, uma vez que no gargalo da garrafa, após o contacto da rolha com o mesmo, observa-se a marca de gordura, o que indica excesso de dosagem do produto no tratamento aplicado. Após medição das forças de extração das rolhas verificou-se que estas tinham valores aceitáveis.

Tabela 2.6 - Resultados dos testes físico-mecânicos (força de extração e progressão capilar) das rolhas naturais tratadas com (ensaio 1 e 2) na dosagem de 25g/milheiro do componente 1 e 100g/milheiro do componente 2

1º Ensaio – Rolha Natural			2º Ensaio – Rolha Natural		
Parâmetro	FE	Progressão	Parâmetro	FE	Progressão
	daN	mm		daN	mm
Média	21,3	8,4	Média	23,5	12,4
Máximo	24,8	33,6	Máximo	27,9	40,0
D.P	2,5	12,7	D.P	3,4	12,8
Mínimo	16,8	0,0	Mínimo	17,2	0,0
err+	3,5	25,2	err+	4,4	27,6
err-	4,5	8,4	err-	6,3	12,4

Assim, tendo em consideração os resultados obtidos no ensaio 1, repetiu-se o teste (ensaio 2). Observou-se que as forças de extração são ligeiramente diferentes e, apesar de estarem dentro da gama de forças de extração aceitáveis, representa um valor ainda elevado face ao tratamento de superfície de referência, a qual é a mesma do produto A.

Ao longo destes ensaios, o teste da capilaridade foi realizado em dois tempos: um após a aplicação da emulsão de parafina e o outro após aplicação da emulsão de silicone. Assim, verificou-se que as rolhas resultantes do ensaio 1 e 2 apresentavam capilaridade significativa. Logo, reajustou-se a dosagem da emulsão de parafina (ensaio 3). Este foi realizado até obter-se forças de extração com valores aceitáveis e capilaridade reduzida, ou até mesmo ausente.



Figura 2.43 Capilaridade de rolhas naturais após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 1 e 2, respetivamente

A tabela 2.7, apresenta os resultados de forças de extração, bem como os dados obtidos para a absorção das rolhas, tendo por base o ensaio 3, após 48 h em garrafa.

Tabela 2.7 Resultados dos testes físico-mecânicos (força de extração, absorção e progressão capilar) das rolhas naturais tratadas com B (ensaio 3) na dosagem de 30g/milheiro do componente 1 e 10g/milheiro do componente 2.

3º Ensaio – Rolha Natural					
Parâmetro	FE	Massa Final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	daN	g	mm	%	%
Média	27,8	3,7	3,83	8,5	1,9
Máximo	33,5	4,3	17,35	38,5	2,6
D.P	4,4	0,3	5,27	11,7	0,6
Mínimo	19,2	3,3	0,00	0,0	0,9
Err+	5,7	0,6	13,52	30,0	0,8
Err-	8,6	0,4	3,83	8,5	1,0

Verifica-se que a força de extração assume valores aceitáveis, contudo ligeiramente elevados para os valores que, tipicamente, são obtidos para o tratamento de superfície standard, podendo concluir-se que a absorção das rolhas em garrafa não é significativa.

A figura 2.44 mostra o resultado da capilaridade, onde se observa que há migração de vinho pela rolha, após o primeiro ajuste de dosagem da emulsão de parafina. Este componente do tratamento é responsável por conferir a impermeabilidade à rolha.



Figura 2.44 Capilaridade de rolhas naturais após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 3.

Posteriormente, realizou-se o ensaio 4 com objetivo de eliminar a capilaridade da rolha. Neste ensaio, aumentou-se 10 g/milheiro do primeiro componente (emulsão de parafina) no tratamento de superfície, onde foi feita ainda a aplicação do produto com temperatura no tambor.

Na tabela 2.8 são apresentados os resultados das forças de extração e absorção obtidos, para o ensaio 4, após 48 h em garrafa.

Tabela 2.8 Resultados dos testes físico-mecânicos (força de extração, absorção e progressão capilar) das rolhas naturais tratadas com B (ensaio 4) na dosagem de 20g/milheiro do componente 1 e 10g/milheiro do componente 2.

4º Ensaio – Rolha Natural					
Parâmetro	FE	Massa Final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	daN	g	mm	%	%
Média	24,5	3,57	8,54	19,0	4,3
Máximo	33,3	4,12	42,37	94,7	15,0
D.P	4,4	0,30	15,21	33,9	4,0
Mínimo	18,3	3,06	0,00	0,0	1,0
err+	8,8	0,55	33,83	75,8	10,6
err-	6,2	0,51	8,54	19,0	3,3

Verificou-se que as forças de extração reduziram, em média, 3 daN face ao ensaio anterior, apesar da variabilidade ser idêntica. Porém, a absorção é mais elevada, ou seja, o vinho é mais facilmente absorvido pela rolha. No entanto, este tratamento mostra que a migração de vinho pela superfície (capilaridade) da rolha é menor.

A figura 2.45 mostra o resultado obtido de capilaridade, para o ensaio 4.



Figura 2.45 Capilaridade de rolhas Naturais após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 4.

Verifica-se que houve uma menor capilaridade, tal como era esperado. E que, ao nível do tato, as rolhas estavam menos pegajosas do que em ensaios anteriores.

Para finalizar, realizou-se o ensaio 5 para tentar reduzir as forças de extração das rolhas, adicionando 10g/milheiro do segundo componente (emulsão de silicone) ao tratamento de superfície e efetuou-se o tratamento de superfície com aplicação de temperatura no tambor.

A tabela 2.9, indica os resultados de forças de extração e absorção obtidos das rolhas, para o ensaio 5.

Tabela 2.9 Resultados dos testes físico-mecânicos (FE , absorção e progressão capilar) do tratamento B aplicado a rolhas naturais(ensaio 4) na dosagem de 30g/milheiro do componente 1 e 20g/milheiro do componente 2.

5º Ensaio – Rolha Natural					
Parâmetro	FE	Massa Final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	daN	g	mm	%	%
Média	22,6	3,6	5,71	12,7	3,7
Máximo	34,1	4,3	44,86	100,0	9,1
D.P	5,3	0,4	12,20	27,2	2,6
Mínimo	14,3	2,9	0,00	0,0	1,4
err+	11,5	0,8	39,15	87,3	5,3
err-	8,3	0,7	5,71	12,7	2,3

Verifica-se que as forças de extração reduziram, tal como o esperado, em que variabilidade é aceitável. A absorção de vinho pelas rolhas apresenta um valor médio aceitável.

A figura 2.46 mostra o resultado da capilaridade destas rolhas após a aplicação do primeiro componente e após a aplicação do segundo componente do tratamento de superfície.



Figura 2.46 Capilaridade de rolhas naturais após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 5.

Verificou-se ainda, que não houve migração de vinho pela rolha para além da marca de vinho, observada na figura 2.46, fruto da sua colocação em vinho para realizar este teste.

Posteriormente, avançou-se para a fase semi-industrial, onde foi realizado um tratamento de superfície em tambor industrial, com a dosagem do ensaio 5.

O desempenho técnico destas rolhas foi analisado em laboratório. As figuras 2.47 e 2.48 mostram os resultados das forças de extração e absorção obtidos. Estão apresentados os resultados após 48 h e 1 semana depois do engarrafamento das rolhas tratadas.

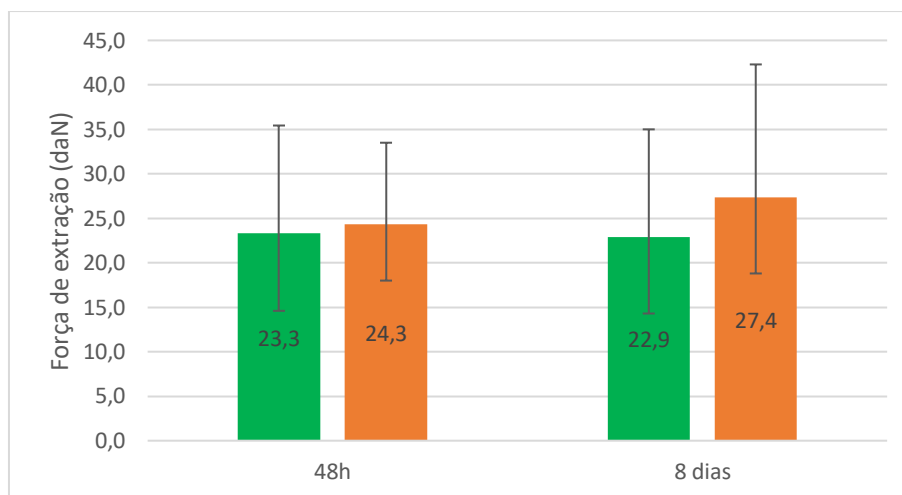


Figura 2.47 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto B ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 48 h e 8 dias de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Pela análise da figura 2.47, verifica-se as forças de extração são constantes ao longo de, pelo menos uma semana. Contudo a variabilidade é elevada. Esta razão deve-se, possivelmente, à injeção manual realizada no tambor industrial e tendo em conta que o produto é viscoso, a dispersão não tão eficaz. Tendo em conta os valores obtidos normalmente obtidos para o produto de referência, estes resultados obtidos são inferiores. Estatisticamente, pode-se afirmar que as forças de extração, referentes ao produto B, são idênticos à referência.

Para as mesmas rolhas foi determinada a absorção de vinho. Os resultados estão indicados na figura 2.48.

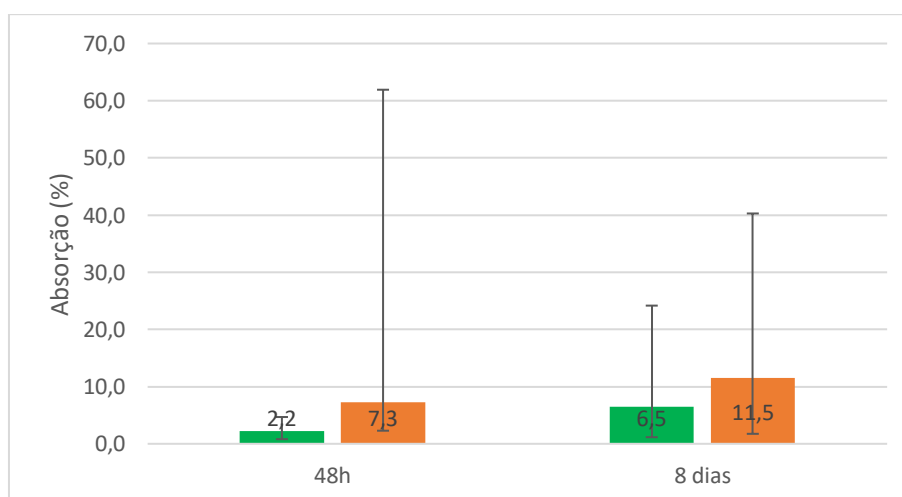


Figura 2.48 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto B ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 48 h e 8 dias de engarrafamento, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

A absorção teve um aumento significativo ao longo do tempo, como é previsto. No entanto, verificou-se uma elevada variabilidade, para o teste ao fim de uma semana, e o valor médio da absorção é cerca de 3 vezes maior. Já, os resultados da referência revelam uma grande variabilidade na absorção. Os resultados de absorção obtidas para as rolhas tratadas com o produto B são estatisticamente iguais à referência.

Logo, a dosagem mais ajustada foi 75 g/milheiro de emulsão de parafina seguida de 100 g/milheiro de emulsão de silicone com a atenção que a aplicação deste produto deve ser efetuada com temperatura.

2.5.1.3 Avaliação do Produto C

O produto C é uma emulsão de parafina. A aplicação deste produto compreende duas fases: a aplicação do produto C seguido de um elastómero de silicone. A aplicação deste tratamento de superfície requer aquecimento do tambor de tratamento.

No início da tese, este produto se encontrava-se na fase semi-industrial, pelo que se avançou para a fase industrial, que consistiu em selecionar três encomendas da unidade industrial PortoCork, nas quais foi aplicado o produto C como tratamento de superfície. A dosagem aplicada foi 44g/milheiro do produto em estudo e 13 g/milheiro de um elastómero de silicone.

Após o tratamento, realizaram-se diversos testes físico-mecânicos, tais como forças de extração, absorção e ensaios de determinação do tempo de validade do tratamento na rolha e ainda os ensaios sensoriais.

A análise das forças de extração e absorção das rolhas forma realizadas depois da rolha estarem inseridas 48 h ou 1 semana em garrafas, guardadas na posição horizontal à temperatura ambiente.

A figura 2.49 mostra as forças de extração das rolhas naturais tratadas com o produto C e referência (Anexo D, tabelas D.1 a D.4).

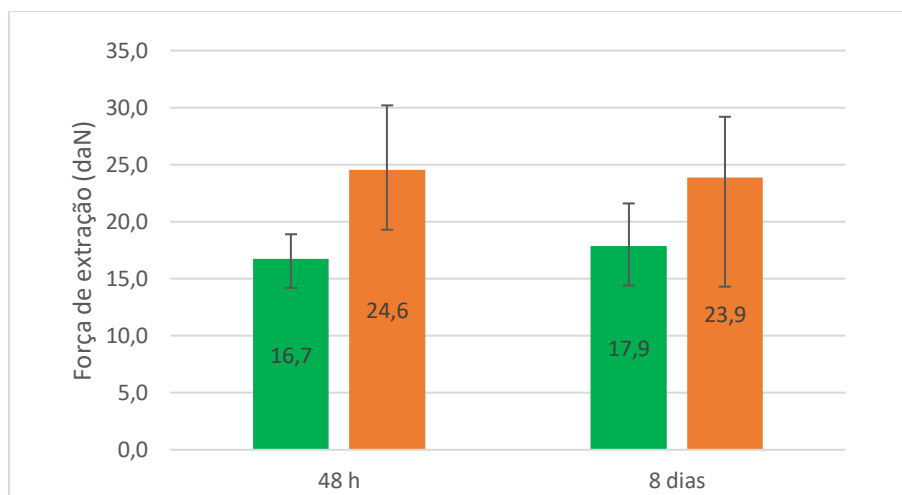


Figura 2.49 Forças de extração de rolhas naturais tratadas com o produto C ■ e com o produto de referência ■ medidas, após 48h e uma semana após aplicação do tratamento de superfície à 1ª encomenda, em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Pela observação da figura 2.49, verifica-se que as forças de extração das rolhas tratadas com o produto C são mais baixas em comparação dos valores de referência. O produto C apresenta forças de extração das rolhas tratadas com C apresentam menor variabilidade do que a referência. O estudo estatístico dos resultados obtidos prova que os valores das forças de extração das rolhas tratadas com o produto C não são iguais à referência. No entanto, os valores das forças de extração que são atribuídos para o produto C são menores do que a referência.

De seguida, a figura 2.50 mostra a absorção de vinho pelas das rolhas analisadas anteriormente (Anexo D, tabelas D.1 a D.4).

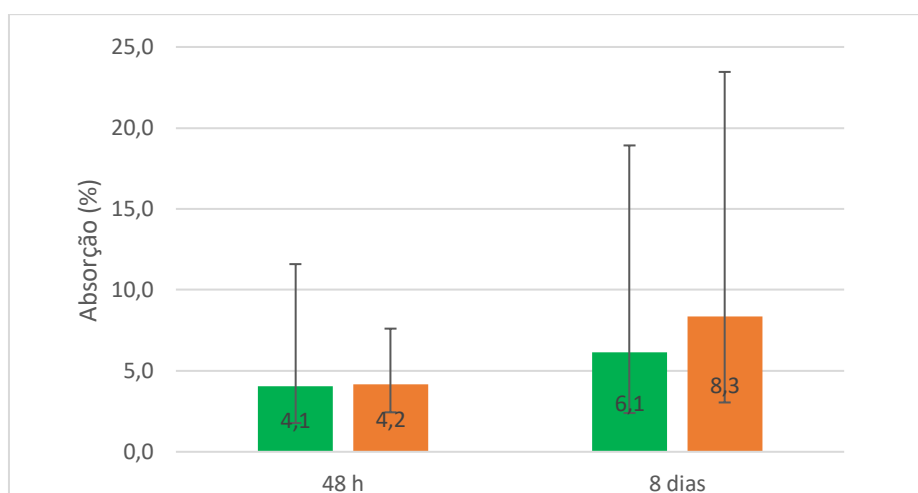


Figura 2.50 Absorção de vinho de rolhas naturais tratadas com o produto C ■ e com o produto de referência ■, determinada após 48h e 1 semana após o engarrafamento (1ª encomenda), em %. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Após a análise deste ensaio, deve-se proceder à repetição do ensaio para mais duas encomendas da unidade industrial Portocork, de modo a cumprir com o estabelecido no protocolo de validação de novos tratamentos de superfície. Então, o produto ficará aprovado como alternativa ao produto de referência. Estatisticamente, os resultados obtidos das rolhas tratadas com o produto C são semelhantes à referência.

Posteriormente, efetuou-se um teste para prever o prazo de validade do tratamento, que consiste analisar os valores das forças de extração, migração e absorção obtidos em rolhas tratadas com o produto C, ao fim 1, 3, 6 e 12 meses em stock. No fim de cada tempo, engarrafa-se as rolhas durante 1 semana, sendo avaliado os parâmetros após esse tempo.

A figura 2.51 mostra o resultado da média das forças de extração obtidas ao fim de 1 mês de armazenamento das rolhas (Anexo D, tabelas D.5 e D.6). Para os tempos mais longos as análises serão efetuadas à posteriori.

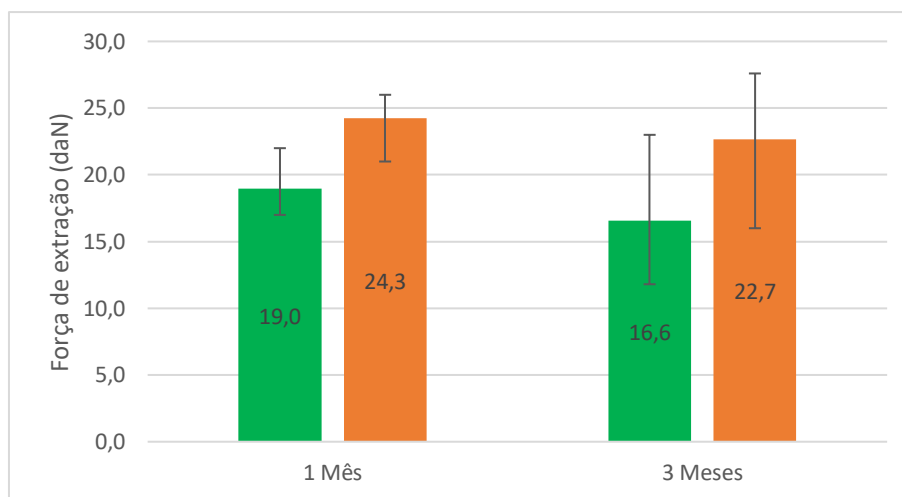


Figura 2.51 Resultados das forças de extração das rolhas tratadas com o produto C ■ e com o produto de referência ■, para diferentes tempos de stock (1 e 3 meses). A análise foi efetuada após uma semana de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Verifica-se que as forças de extração são mais reduzidas para as rolhas tratadas com o produto C. Ao longo do tempo, as forças de extração tiveram tendência a diminuir, porém, observa-se um aumento significativo do desvio-padrão. A análise estatística comprovou que os resultados da força de extração obtidos são iguais para um tempo de stock de 3 meses. Mas, para um tempo de 1 mês, os resultados não são iguais. No entanto, os valores das rolhas tratadas com o produto em validação são mais reduzidos que a referência, o que é vantagem do produto C.

A figura 2.52 apresenta a média de absorção de vinho pelas rolhas para o 1 mês e 3 meses de stock (Anexo D, tabelas D.5 e D.6).

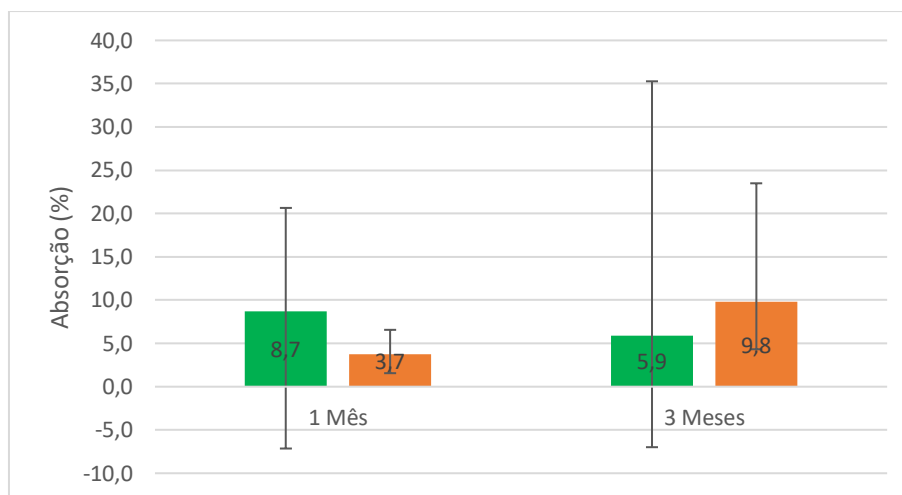


Figura 2.52 Resultados da absorção das rolhas tratadas com o produto C e a sua referência, engarrafadas ao fim de 1 e 3 meses em stock e analisadas após uma semana em garrafa, em %. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

A média das absorções das rolhas com este tratamento foram mais elevadas para o produto C em comparação com a referência, traduzindo um resultado menos positivo para este novo produto em validação. Observa-se resultados negativos que podem resultarem na perda de massa da rolha durante o procedimento de medição da força de extração. Tal como aconteceu, anteriormente, a absorção, ao fim 3 meses de stock, são estatisticamente iguais. Contudo, os resultados não são estatisticamente iguais ao fim de 1 mês em stock.

Estes resultados provam que, até ao momento, o produto C pode ser uma boa alternativa à sua referência.

2.5.2 Produtos Testados em Tratamento Superfície de Rolhas Neutrocork

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados das fases de validação dos vários produtos alternativos testados para o tratamento de superfície de rolhas neutrocork.

2.5.2.1 Avaliação do Produto D

O produto D é um elastómero, sendo que este se encontra ainda numa fase de engarrafamento em cave.

O passo seguinte foi avançar para fase industrial deste produto. Esta consistiu em selecionar 4 encomendas da carteira de clientes da AD e efetuar o tratamento das rolhas desses clientes com o novo produto. Para cada uma das encomendas, é avaliado o desempenho da performance técnica da rolha, nomeadamente forças de extração, progressão capilar e absorção. Este produto fica então, automaticamente validado se não houver feedback negativo por parte dos clientes.

A figura 2.53, apresenta os resultados das forças de extração das rolhas tratadas com o produto D à 1.ª encomenda selecionada.

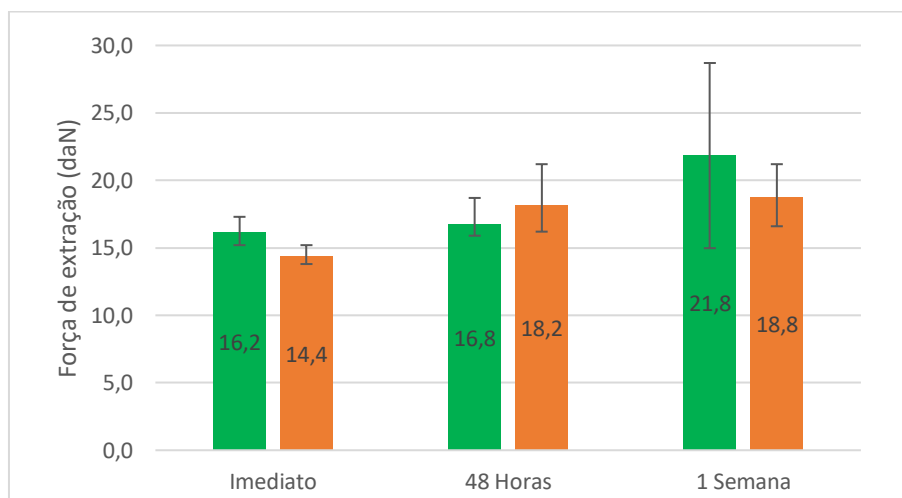


Figura 2.53 Forças de extração das rolhas resultantes da 1.ª encomenda do cliente tratadas com o produto D ■ e com o produto de referência ■ no imediato, após 48h e após uma semana de engarrafamento em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Verificou-se que as forças de extração tende a aumentar ao longo do tempo da rolha em garrafa em ambos os tratamentos de superfície aplicados. Contudo, o valor médio das forças de extração destas tratadas com D é inferior à referência. Os ensaios estatísticos revelaram que as forças de extração obtidas com a aplicação do produto D não são iguais, com exceção do ensaio realizado ao fim de 48 h.

A figura 2.54 traduz os resultados das forças de extração da segunda encomenda que foi tratada com o produto D (Anexo E, tabelas E.1 e E.4).

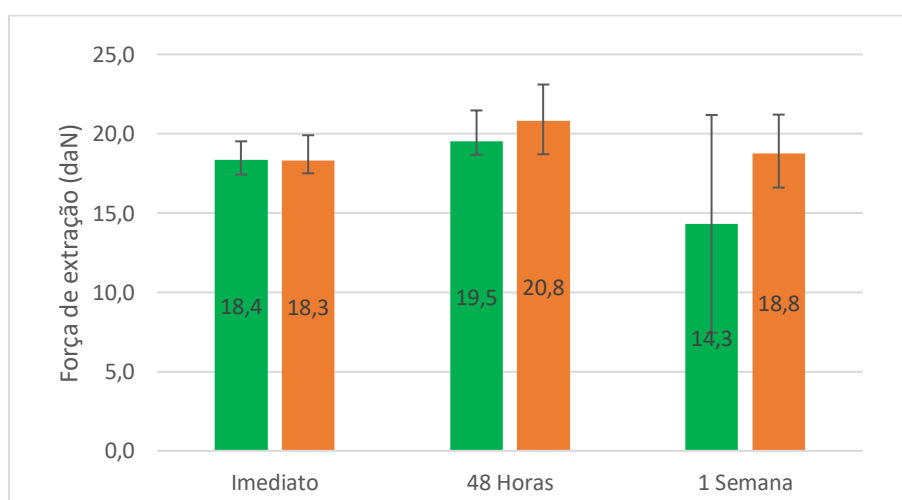


Figura 2.54 Forças de extração das rolhas resultantes da 2.ª encomenda do cliente tratadas com o produto D ■ e com o produto de referência ■ no imediato, após 48h e após uma semana de engarrafamento em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Os resultados são similares ao ensaio anterior. Neste caso, verificou-se que houve um decréscimo, de cerca de 5 daN, ao fim de 1 semana, da força de extração das rolhas.

A análise estatística mostra que os resultados de força de extração das rolhas tratadas com o produto D são iguais à referência, com exceção do ensaio efetuado ao fim de 1 semana.

A figura 2.55 revela os resultados obtidos de forças de extração das rolhas da terceira encomenda tratada com o D. (Anexo E, tabelas E.2 e E.4).

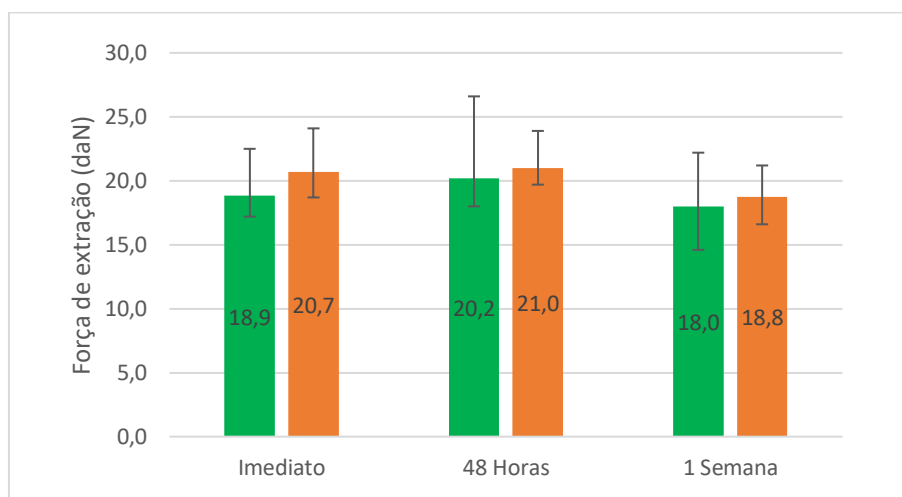


Figura 2.55 Forças de extração das rolhas resultantes da 3ª encomenda do cliente tratadas com o produto D ■ e com o produto de referência ■ no imediato, após 48h de engarrafamento e após uma semana de engarrafamento em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

O resultado das forças de extração das rolhas, são similares aos ensaios anteriores. Para esta encomenda., verificou-se que os resultados das forças de extração são estatisticamente iguais entre as rolhas tratadas com o produto D e referência.

A figura 2.56 apresenta os resultados obtidos de forças de extração da quarta encomenda tratada com produto D (Anexo E, tabelas E.3 e E.5).

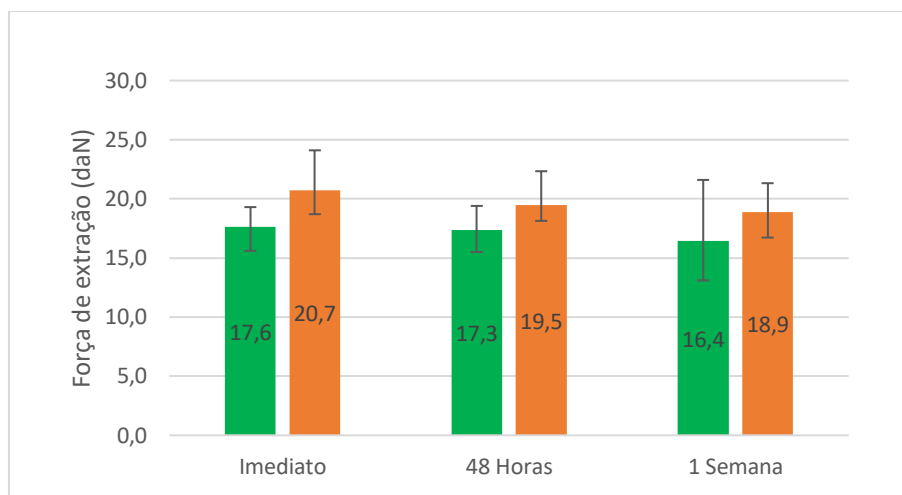


Figura 2.56 Forças de extração das rolhas resultantes da 4ª encomenda do cliente tratadas com o produto D ■ e com o produto de referência ■ no imediato, após 48h de engarrafamento e após 1 semana de engarrafamento em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Pela análise estatística dos dados da figura 2.56, pode-se afirmar que os resultados de força de extração obtidos para o produto em validação são iguais à referência, exceto para o ensaio realizado no imediato (após aplicação do produto nas rolhas).

Com este estudo, verifica-se que os resultados dos testes realizados às rolhas tratadas, para as diferentes encomendas, nem sempre evoluem no sentido pretendido. Porém, os resultados obtidos, para as 4 encomendas, encontram-se na gama aceitáveis.

Para consolidar a fase anterior de engarrafamento em cave, procedeu-se à determinação do prazo de validação, em que através da realização de vários testes físico-químicos, as rolhas foram tratadas num tambor industrial, referente à fase industrial. Esta razão justifica o uso de duas referências, uma para encomenda 1 a 3, sendo que, a quarta encomenda adota uma referência distinta.

A figura 2.57 apresenta as forças de extração obtidas para a determinação do tempo de validade do produto das diferentes encomendas e referências, para 1 e 3 meses após a aplicação do tratamento e permanência das rolhas em stock (Anexo D).

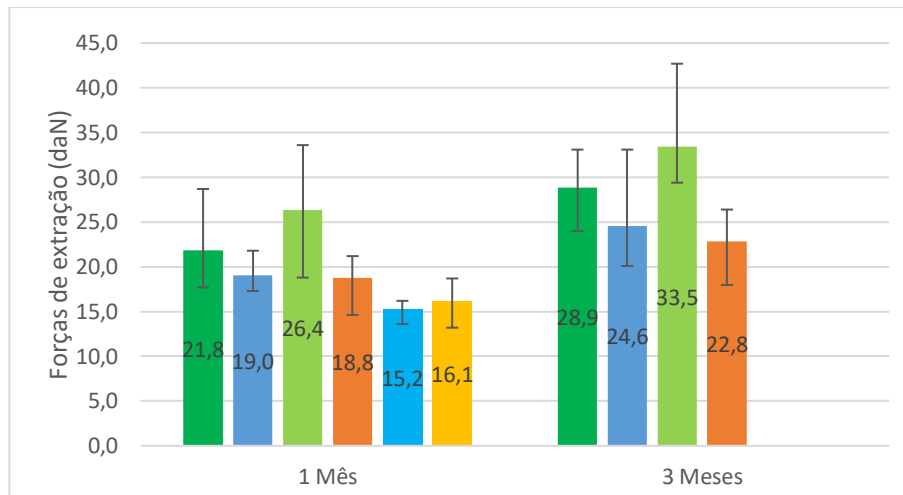


Figura 2.57 Resultados das forças de extração das rolhas tratadas com o produto D (em stock durante 1 mês e 3 meses), após uma semana de engarrafamento. 1ª ■, 2ª ■ e 3ª ■ e 4ª ■ encomenda. Referência das 3 primeiras encomendas ■, referência da 4.ª encomenda ■, em daN. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Pela análise da figura 2.57, apurar-se que as forças de extração das rolhas não são semelhantes. Em valor médio, as forças de extração das rolhas tratadas com o produto D são superiores ou iguais ao da referência. A passagem de tempo traduz forças de extração maiores dado que ao longo do tempo a força de atrito da rolha aumenta. Estatisticamente, os resultados das encomendas 1,2 e 4 são iguais à referência para os diferentes tempos de stock das rolhas. Já, os resultados estatísticos da encomenda 3 revelam que as forças de extração obtidas não são estatisticamente iguais. Este tratamento foi exemplo de um tratamento que os resultados não foram os esperados e são muito diferentes das restantes encomendas.

A figura 2.58 mostra a absorção de vinho pelas rolhas em cada encomenda (Anexo D).

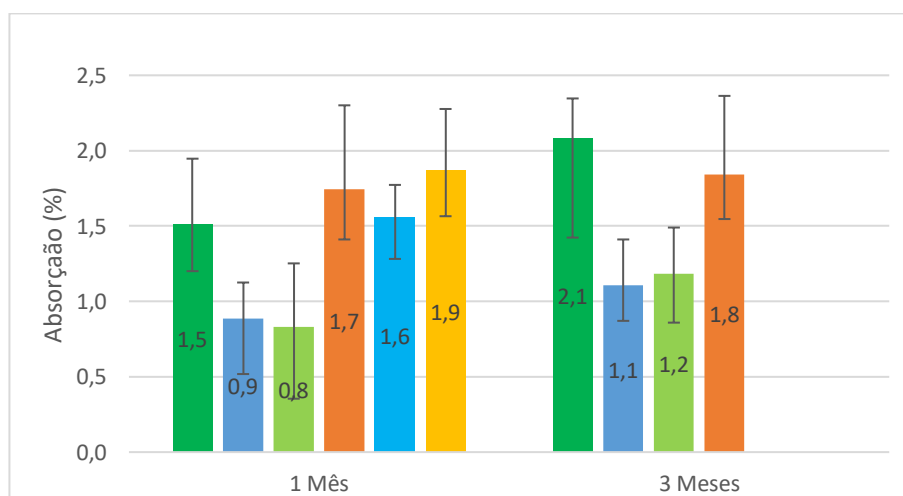


Figura 2.58 Resultados da absorção das rolhas tratadas com o produto D (em stock durante 1 mês e 3 meses), após uma semana de engarrafamento. 1ª ■, 2ª ■ e 3ª ■ e 4ª ■ encomenda. Referência das 3 primeiras encomendas ■, referência da 4.ª encomenda ■, em %. Estão representados os valores médios e os respetivos valores máximos e mínimos.

Os resultados de absorção são praticamente idênticos para as 4 encomendas e 2 referências. A análise estatística efetuada mostra que as forças de extração da encomenda 1 é igual à referência apenas para um tempo de 1 mês em stock. As encomendas 2 e 3 tiveram resultados que não são estatisticamente iguais à referência, dado que absorção foi menor que as restantes encomendas. Por fim, a encomenda tem um resultado estatisticamente igual à referência.

Desta forma, este produto está, praticamente, validado para ser como alternativa ao produto de referência, cujo fornecedor é único.

2.5.2.2 Avaliação do Produto B

As rolhas neutrocork foram tratadas com o mesmo produto biológico que as rolhas naturais. A empresa, pretende com estes ensaios validar um produto que confira a rolha uma constituinte natural empregue a rolhas técnicas.

Para as rolhas neutrocork foram realizados quatro ensaios de aplicação deste produto com as seguintes dosagens:

1. 25 ml Componente 1 + 100 ml Componente 2
2. Tratamento de superfície na dosagem anterior;
3. 10 ml Componente 1 + 15 ml Componente 2 sem e com aplicação de temperatura (temperatura ambiente e 50°C);
4. 10 ml Componente 1 + 25 ml Componente 2 sem e com aplicação de temperatura (temperatura ambiente e 50°C).

O método de aplicação é o mesmo que foi descrito para rolhas naturais para cada um dos ensaios.

A tabela 2.10 mostra os resultados dos testes físico-mecânicos realizados a dois ensaios efetuados com a mesma dosagem de modo a verificar se aplicação do tratamento traduz variabilidade nas forças de extração.

Tabela 2.10- Resultados dos testes físico-mecânicos (FE e progressão capilar) do tratamento B aplicado a rolhas neutrocork(ensaio 1 e 2) na dosagem de 25g/milheiro do componente 1 e 100g/milheiro do componente 2.

1º Ensaio – Rolha Neutrocork			2º Ensaio – Neutrocork		
Parâmetro	FE	Progressão	Parâmetro	FE	Progressão
	daN	mm		daN	mm
Média	24,6	0,0	Média	28,8	0,0
Máximo	28,0	0,0	Máximo	30,8	0,0
D.P	1,8	0,0	D.P	1,2	0,0
Mínimo	22,0	0,0	Mínimo	26,4	0,0
err+	3,4	0,0	err+	2,0	0,0
err-	2,6	0,0	err-	2,4	0,0

O ensaio 1 e 2 apresenta valores médios de forças de extração para o tratamento com o produto B. Estes são diferentes e ligeiramente mais elevadas que no tratamento de referência. No entanto, o desvio padrão é reduzido, o que indica que os valores das forças de uma amostra de rolhas são próximos uns dos outros.

A figura 2.59 permite observar a capilaridade das rolhas neutrocork analisadas após a aplicação do primeiro componente e do segundo, para o ensaio 1 e 2, respetivamente.



Figura 2.59 Capilaridade de rolhas neutrocork após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 1 e 2, respetivamente

Verificou-se que não há migração de vinho pelas rolhas, porém, ao nível do tato, as rolhas estavam “pegajosas”, transparecendo a ideia que as rolhas estão com excesso de tratamento.

Assim sendo, reajustou-se a dosagem de aplicação do produto, obtendo os seguintes resultados dos vários testes físicos-mecânicos (Tabela 2.11)

Tabela 2.11 Resultados dos testes físico-mecânicos (FE , absorção e progressão capilar) do tratamento B aplicado a rolhas neutrocork (ensaio 3) na dosagem de 10g/milheiro do componente 1 e 25g/milheiro do componente 2

3º Ensaio – Rolha Neutrocork		
Parâmetro	FE	Absorção
	daN	%
Média	28,6	1,0
Máximo	30,9	1,1
D.P	1,4	0,2
Mínimo	25,9	0,5
err+	2,3	0,2
err-	2,7	0,4

O resultado da força de extração não sofreu a descida esperada. Contudo, mantêm-se a reduzida variabilidade das forças bem como a baixa absorção de vinho.

A figura 2.60 revela o resultado da capilaridade do ensaio 3 após a aplicação do primeiro componente do produto e após a finalização do tratamento de superfície.



Figura 2.60 Capilaridade de rolhas Neutrocork após aplicação do primeiro componente e após o segundo componente relativas ao ensaio 3.

Novamente, não se verifica migração de vinho. No entanto, ao tato a rolha apresenta uma superfície pegajosa.

Deste modo, efetuou-se um quarto ensaio, no qual se aplicou os dois componentes do produto com temperatura. Os resultados dos testes obtidos são apresentados na tabela 2.12.

Tabela 2.12 Resultados dos testes físico-mecânicos (FE , absorção e progressão capilar) do tratamento B aplicado a rolhas neutrocork(ensaio 3) na dosagem de 20g/milheiro do componente 1 e 10g/milheiro do componente 2

4º Ensaio -Rolha Neutrocork		
Parâmetro	FE	Absorção
	daN	%
Média	24,1	1,0
Máximo	25,7	1,4
D.P	1,0	0,2
Mínimo	22,6	0,7
err+	1,6	0,4
err-	1,5	0,3

As forças de extração reduziram. porém eram ainda superiores ao desejado, em comparação, com tratamento de superfície de referência. Constata-se então, que há um excelente valor de desvio padrão que indica baixa variabilidade das forças de extração entre as rolhas da amostra e uma absorção reduzida, para ambos produtos. As rolhas não apresentavam migração, já no que diz respeito ao tato, estas aproximam-se do da referência.

2.5.2.3 Avaliação do Produto E

O produto E é constituído por dois componentes: uma emulsão de parafina e um elastómero de silicone, aplicados por esta ordem. O estudo deste tratamento encontrava-se na fase semi-industrial. Contudo, foi ainda necessário realizar alguns ensaios da fase piloto, nomeadamente a capilaridade, a vedação e as forças de extração para a condição temperatura ambiente, a quente e a frio. É importante salientar, que as rolhas usadas para os testes já estavam tratadas antes do início do estágio.

Os resultados obtidos pela análise das rolhas já tratadas permitiram verificar que os parâmetros não estavam, de acordo, com o pretendido. Então, foram efetuados vários tratamentos de superfície com este produto até encontrar a dosagem ideal para o mesmo. A dosagem ideal é aquela que as forças de extração mais se aproximam dos valores do produto de referência. A dosagem, considerada ideal, foi 15 g/milheiro de cada componente.

A tabela 2.13 mostra os resultados do teste de vedação em tubo e capilaridade.

Tabela 2.13 Vedação e capilaridade do tratamento E em rolhas Neutrocork.

Vedação	Capilaridade
	
<p>Às pressões: 0,5,1 e 1,2 bar não houve mudanças comportamentais evidentes que comprometam a viabilidade da vedação.</p>	<p>Verificação progressão de vinho na rolha.</p>

A figura 2.63, mostra os resultados das forças de extração em condições “especiais” em que as rolhas são sujeitas a esforços maiores, nomeadamente, quer à temperatura ambiente, quer a quente, ou ainda a frio. Neste ensaio foram usadas rolhas já tratadas, com dosagem distinta do ideal.

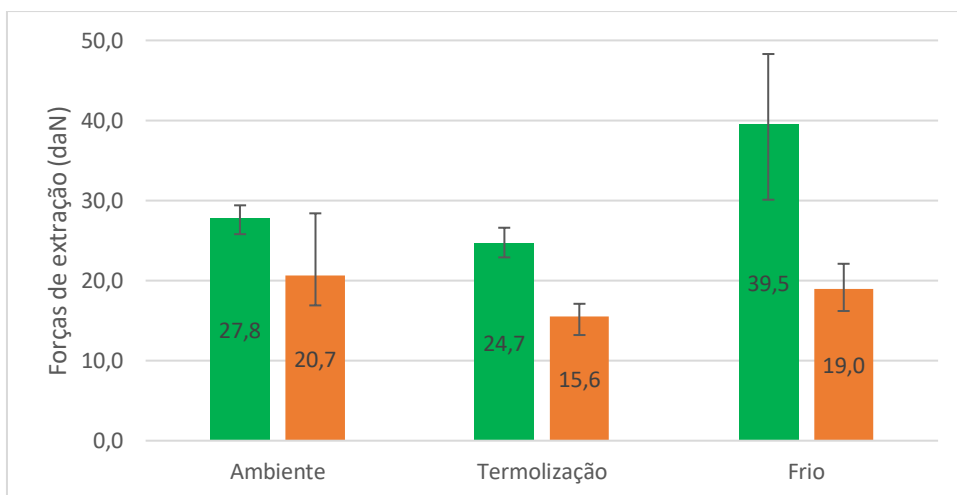


Figura 2.61 Forças de extração da rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e tratadas com o produto atualmente em uso ■ para as diferentes condições. Temperatura Ambiente, Termolização (60°C) e frio. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

As forças de extração assumem valores diferentes. Na termolização, a força de extração apresenta um valor médio inferior. A quente, o vinho permite que as rolhas saiam com maior facilidade do que no frio. Em oposição, a frio a rolha adere mais facilmente o gargalo, aumentando a força de extração da rolha. Estatisticamente, pode-se afirmar que os resultados obtidos para o produto E são díspares da referência.

A figura 2.62 apresenta o resultado das forças de extração obtidas para as rolhas tratadas com o produto E, após 8 dias e 1 mês de engarrafamento (Anexo G, tabelas G.1 e G.2). Neste ensaio foram utilizadas rolhas tratadas com o produto E na dosagem ideal.

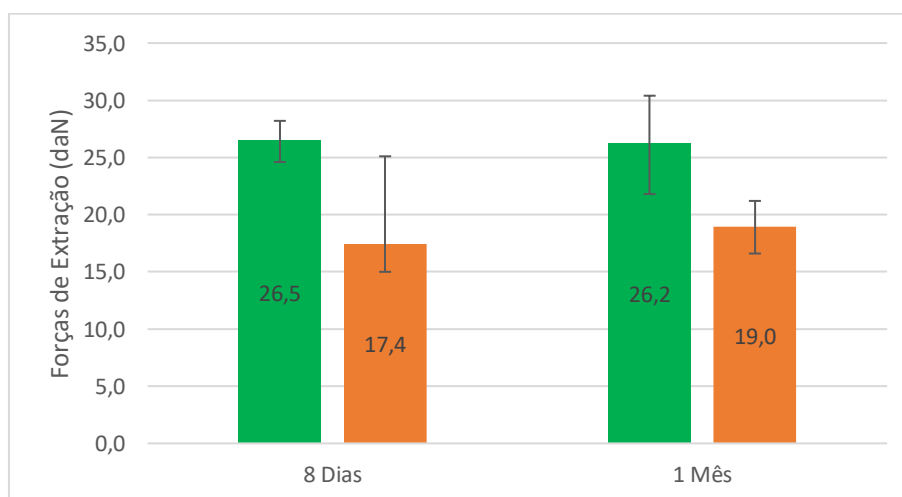


Figura 2.62 Forças de extração de rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Os valores de força de extração, revelam resultados positivos, uma vez que está dentro da gama de valores aceite pela empresa. Ao longo do tempo não houve variações significativas no valor médio da força de extração, o que indica houve estabilização do tratamento de superfície. Pela análise estatística efetuada, pode-se afirmar que as forças de extração das rolhas tratadas com o produto em validação não são estatisticamente iguais à referência.

A figura 2.63 mostra o resultado da absorção de vinho pelas rolhas tratadas com o produto E (Anexo G, tabelas G.1 e G.2).

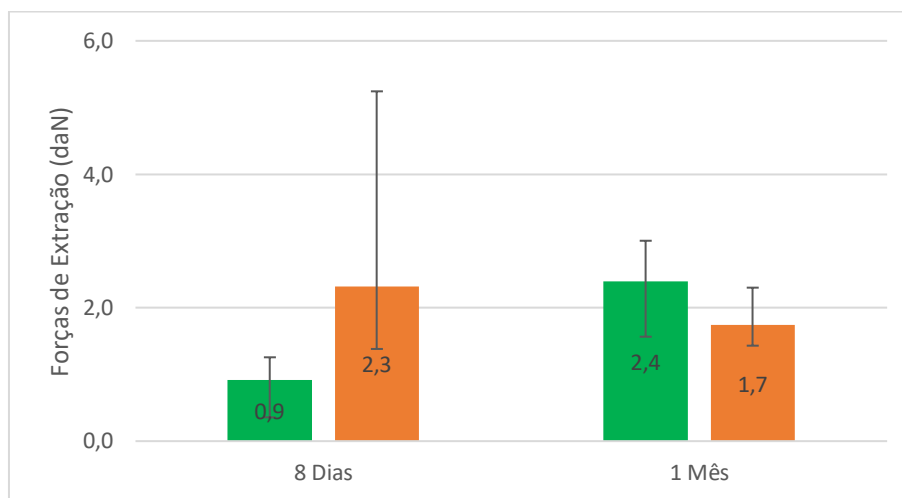


Figura 2.63 Absorção de rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Ao longo do tempo houve um ligeiro aumento da absorção, contudo não é significativo. Da mesma forma, verificou-se que as absorções obtidas para as rolhas tratadas com produto em validação não são estatisticamente iguais à referência.

Posteriormente, após a validação das fases anteriores, foram engarrafadas, em cave, 54 rolhas tratadas com o produto E mais 54 rolhas tratadas com o produto de referência. Foram usadas rolhas são neutrocork com calibre 44×24 e lavagem *clean 0*. Nesta fase são programadas aberturas ao fim de 1, 3, 6 e 12 meses. Ao fim de cada tempo, são realizados testes para validar a performance técnica das rolhas.

A figura 2.64 apresenta as forças de extração obtidas nas rolhas tratadas com o produto E e a sua referência após 1 e 3 meses de engarrafamento em cave (Anexo F, tabelas G3 a G6). Para os outros tempos de engarrafamento as análises serão feitas futuramente.

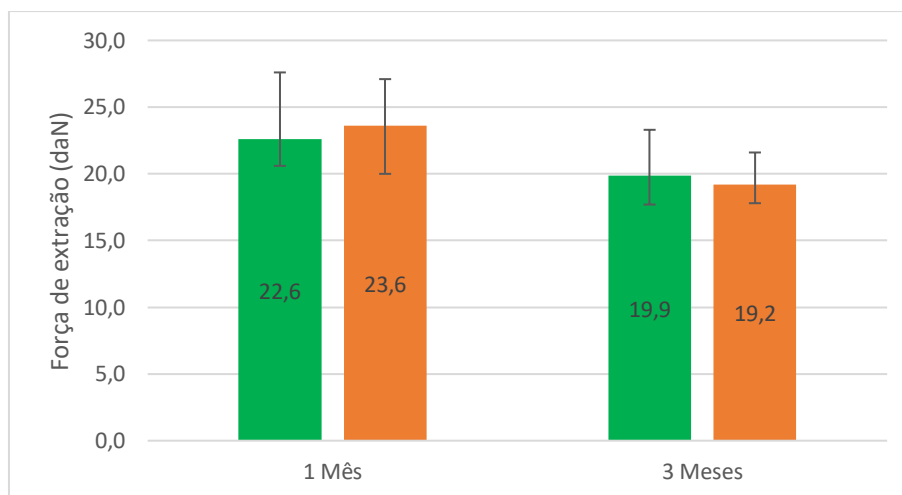


Figura 2.64 Forças de extração de rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e com o produto de referência ■ medidas a temperatura ambiente, medidas após 1 e 3 meses após engarrafamento em cave, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

As forças de extração das rolhas revestidas com o produto E, são idênticas às da sua referência em qualquer um dos tempos de abertura. A evolução das forças é idêntica para os dois tratamentos de superfície, o que valida a aplicação deste produto como alternativa ao produto em uso na empresa. Pela análise estatística efetuada, pode-se afirmar que as forças de extração das rolhas tratadas com o produto em validação são estatisticamente iguais à referência.

A figura 2.65 expõe ainda, os resultados da absorção para a amostra de rolhas tratadas com este produto E (Anexo G, tabelas G.3 a G.6).

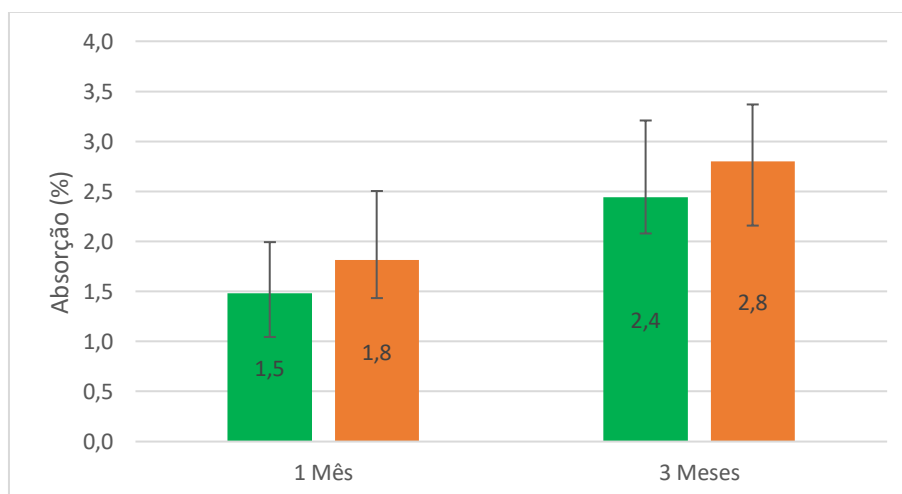


Figura 2.65 Absorção de vinho das rolhas neutrocork tratadas com o produto E ■ e com o produto de referência ■ medidas a temperatura ambiente, após 1 e 3 meses de engarrafamento em cave, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

A absorção obtida, para cada um dos casos, está dentro da especificação e é bastante reduzida. Todavia, a absorção das rolhas tratadas com o produto E ainda é mais reduzida que a

absorção do tratamento de superfície de referência. Assim, o produto em validação tem essa vantagem em relação à referência. Da mesma forma, verificou-se que as absorções obtidas para as rolhas tratadas com produto em validação são estatisticamente iguais à referência.

Então em linha de conclusão, é entendido que o produto E está validado como possível alternativa ao tratamento de referência até ao momento.

2.5.2.4 Avaliação do Produto F

O produto F é um elastómero de silicone. Este produto encontrava-se na fase semi-industrial. No entanto, foi necessário ainda retomar à fase piloto para realizar alguns ensaios tais como vedação em tubo, capilaridade e forças de extração em diferentes condições: quente, frio e temperatura ambiente, que são apresentados de seguida. A fase piloto engloba também a realização de dois engarrafamentos em laboratório para avaliar a performance físico-mecânica da rolha ao fim de oito dias e um mês. As rolhas usadas já se encontravam tratadas.

A tabela 2.14 apresenta o resultado do ensaio de vedação em tubo e capilaridade.

Tabela 2.14 Vedação e capilaridade do tratamento F em rolhas neutrocork.

Vedação	Capilaridade
	
<p>Às pressões: 0,5,1 e 1,2 bar não houve mudanças comportamentais evidentes que comprometam a viabilidade da vedação.</p>	<p>Verificação progressão de vinho na rolha.</p>

O ensaio de medição de forças de extração em condições forçadas em garrafas “bague CETIE” são realizadas em três condições distintas: ambiente, termolização e frio. O resultado para este tratamento apresenta-se através da figura 2.66.

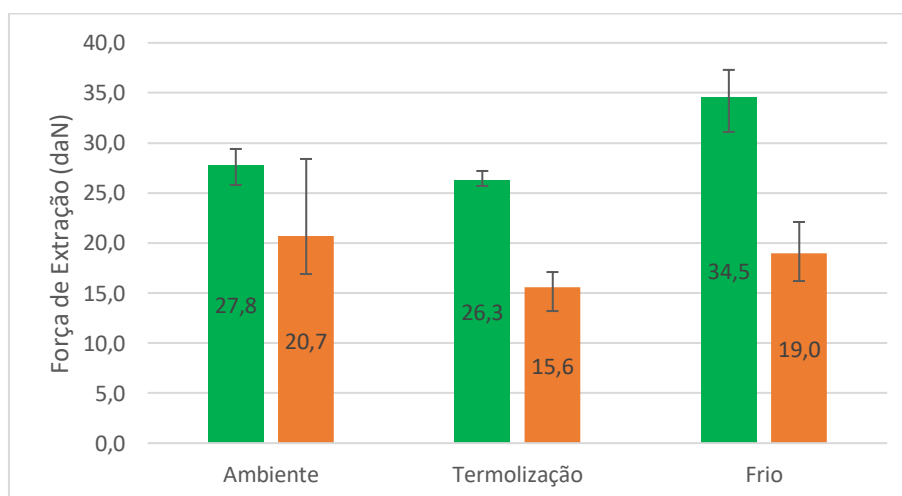


Figura 2.66 Forças de extração da rolhas neutrocork tratadas com o produto F ■ e tratadas com o produto atualmente em uso ■ para as diferentes condições. Temperatura Ambiente, Termolização (60°C) e frio. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

As forças de extração estão dentro da especificação da empresa. No entanto, em cada condição obtêm-se valores diferentes, devido ao efeito que a temperatura proporciona na força. É aceitável ainda que, na termolização, a força de extração seja menor em comparação com o ar ambiente, dado que o vinho quando quente tende a subir na garrafa, o que cria o aumento da pressão no interior da garrafa, nomeadamente, no espaço vazio entre a rolha e o vinho (headspace). Esse aumento é responsável por facilitar a saída da rolha da garrafa, obtendo forças de extração mais reduzidas. No frio, é expectável que a forças de extração sejam mais elevadas, uma vez que a rolha ganha mais atrito com o vidro. A análise estatística efetuada aos resultados obtidos mostra que as forças de extração das rolhas tratadas com o produto F são estatisticamente diferentes.

A performance da rolha foi analisada através da determinação das forças de extração e de absorção da amostra de rolhas revestidas com o produto F no tambor da fábrica.

A figura 2.67 mostra o resultado das forças de extração ao fim 8 dias e 1 mês após o engarrafamento das rolhas (Anexo H, tabelas H.1 e H.2).

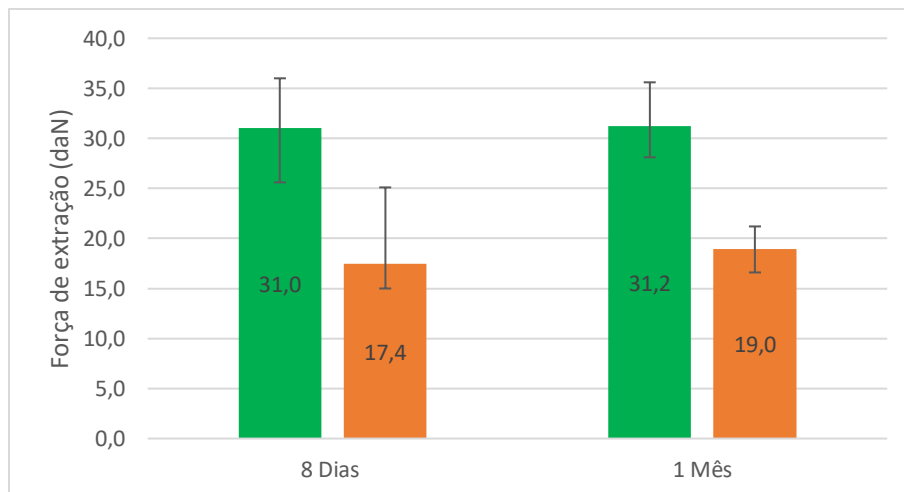


Figura 2.67 Forças de extração de rolhas neutrocork tratadas com o produto F ■ e com o produto de referência ■, medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Verifica-se ainda que os valores obtidos, apesar de estar compreendido no intervalo de valores da especificação exigida pela empresa, são elevados em comparação com a média de valores de força de extração obtidos para o tratamento de referência. Uma vantagem deste tratamento é a estabilidade do tratamento, observada pelo valor constante das forças de extração. Pela análise estatística efetuada, pode-se afirmar que as forças de extração das rolhas tratadas com o produto em validação não são estatisticamente iguais à referência.

A figura 2.68 mostra o resultado da absorção ao fim oito dias e um mês após o engarrafamento das rolhas (Anexo H, tabelas H.1 e H.2).

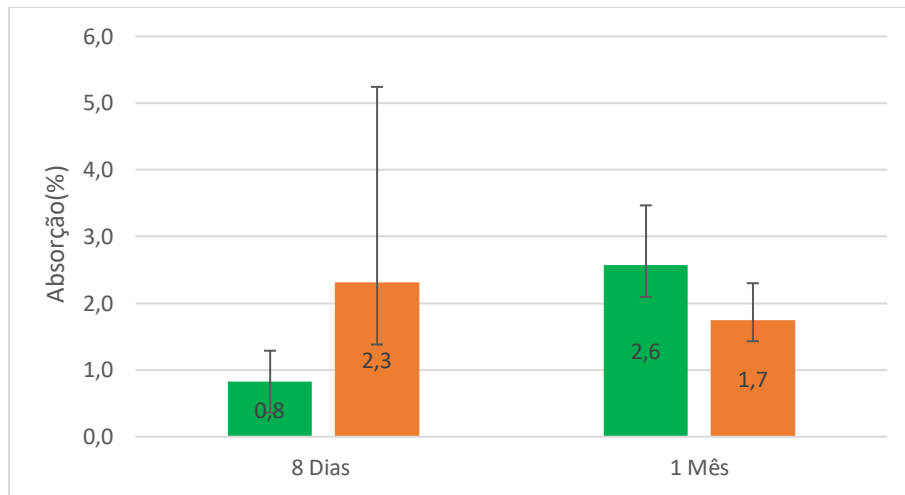


Figura 2.68 Absorção de rolhas neutrocork tratadas com o produto F ■ e com o produto de referência ■.medidas à temperatura ambiente, depois de 8 dias e 1 mês de engarrafamento, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

A absorção das rolhas revestidas com este produto, cumpre a especificação exigida pelo protocolo de validação, uma vez que a absorção é menor que 15%. Normalmente, ao longo do tempo, a absorção aumenta como é o caso. O aumento não é significativo, podendo afirmar que este produto proporciona uma absorção reduzida. Da mesma forma, é averiguado ainda, que as absorções obtidas para as rolhas tratadas com produto em validação não são estatisticamente iguais à referência.

Este tratamento encontra-se, no término da tese, na fase de engarrafamento em cave. Este engarrafamento foi realizado em conjunto com as rolhas tratadas com o produto E, tendo sido engarrafado 54 rolhas de neutrocork com calibre 44x24 e lavação *Clear*, provenientes deste tratamento.

As aberturas foram programadas para 1,3,6 e 12 meses, sendo que os resultados até então obtidos são apresentados pela figura 2.69 e 2.70. Estas figuras mostram as forças de extração e absorção obtidas, respetivamente (Anexo H, tabelas H.3 e H.4).

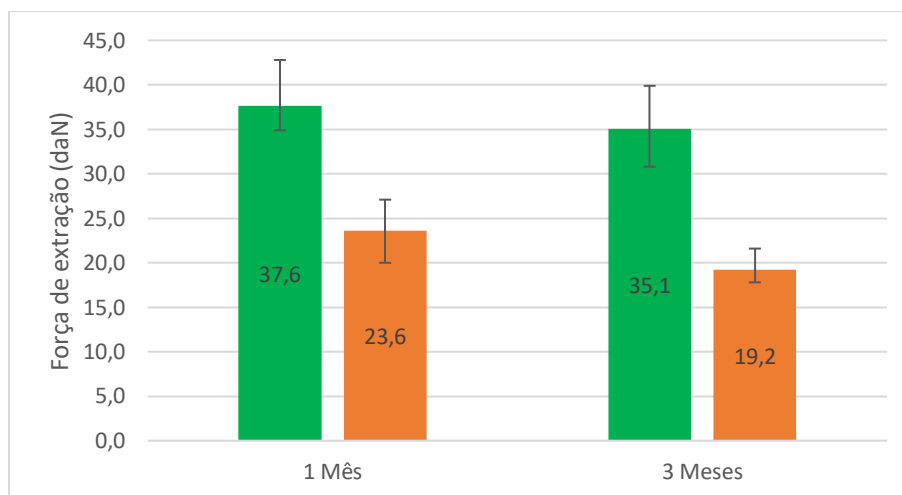


Figura 2.69 Forças de extração de rolhas neutrocork tratadas com o produto F ■ e com o produto de referência ■ medidas, à temperatura ambiente para o período de 1 e 3 meses após engarrafamento em cave, em daN. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Verifica-se que, não só as forças de extração das rolhas de tratadas com o produto F são demasiado elevadas face ao tratamento de referência como também a variabilidade das forças também é maior. Este resultado, não é favorável ao uso deste produto como alternativa ao produto de referência. Estatisticamente, os resultados das forças de extração obtidas para as rolhas tratadas com o produto F não são iguais à referência.

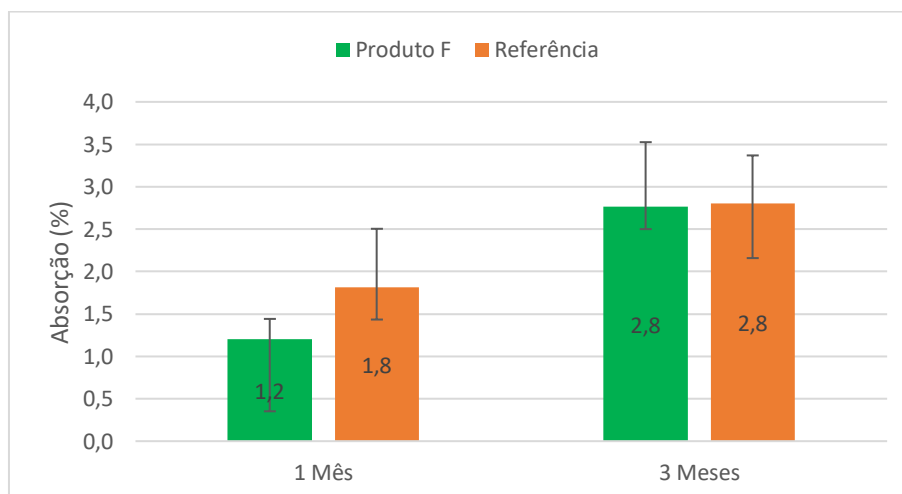


Figura 2.70 Absorção de rolhas naturais tratadas com o produto F ■ e com o produto de referência ■ medidas, à temperatura ambiente para o período de 1 e 3 meses após engarrafamento em cave, em %. Estão representados os valores médios e os respectivos valores máximos e mínimos.

Não obstante, os valores da absorção obtida são favoráveis, uma vez que a absorção das rolhas tratadas com o produto F são menores que a referência. Como esperado ao longo do tempo, a absorção aumenta, sendo que, ao fim de 3 meses, as absorções são iguais. Contrariamente, a absorção obtida para o produto F é estatisticamente igual à referência.

Até então, os resultados deste tratamento de superfície não apontam este produto como uma possível alternativa ao tratamento de superfície standard.

2.6 Resultados da Molhabilidade de Rolhas de Cortiça

Foi efetuada a medição dos ângulos de contacto da interface água/rolha de rolhas naturais e neutrocork com diferentes tratamentos de superfície, em uso na empresa bem como produtos alternativos que se encontravam numa fase avançada de validação. Pretende-se verificar uma possível relação entre o referido ângulo de contacto e a força de extração da rolha.

A tabela 2.15 apresenta os vários produtos de tratamento de superfície de rolhas avaliadas, onde menciona a natureza do produto, a lavação da rolha, a dosagem aplicada no tratamento, o tipo de tambor de aplicação, o ângulo de contacto ao fim de 120 segundos, bem como a média da força de extração da rolha, para cada tipo de tratamento de superfície.

O ângulo de contacto água/rolha vai diminuindo com o tempo de deposição da gota de água na superfície da rolha (figura 2.71). O resultado apresentado é uma média de quatro ensaios realizados a cada rolha, tratada com um produto diferente ou até com mesmo produto, mas em dosagens distintas.

Com a figura 2.71 pretende-se então verificar a existência de uma correlação entre o ângulo de contacto da água e a rolhas (medido a 120 s) e a força de extração da rolha. Apesar de não haver uma correlação elevada, os resultados mostram que, em termos genéricos, que maiores ângulos de contactos conduzem a forças de extração das rolhas mais elevadas.

Tabela 2.15 Valores das forças de extração das rolhas e ângulos de contacto (água/rolha) determinados para rolhas naturais com diferentes tratamentos de superfície.

Produto	Natureza	Lavação	Dose (g/milheiro)	Tambor	$\theta = 120$ s (°)	FE (daN)
A	Emulsão de silicone	Light	4	Industrial	94	20,9
B	Emulsão parafina + Emulsão de silicone	Light	30+20	Laboratorial	88-	22,6
C	Emulsão de parafina	Light	43+13	Industrial	98	23,9
P	Dispersão aniónica, à base de parafina e silicone	Acquamark 2.0	19	Laboratorial	128	21,6
P28	Dispersão aniónica, à base de parafina e silicone	Light	36	Laboratorial	88	21,6
RC	Emulsão de Parafina+ Emulsão de silicone	Light	43+13	Industrial	98	17,9
SC	Emulsão parafina + Óleo de silicone	Light	4+4	Laboratorial	102	24,3
VTG	Parafina sólida + elastómero de silicone	Nova 101	12+18	Industrial	144	23,6

A figura 2.71 mostra o comportamento do ângulo de contacto de rolhas naturais ao longo do tempo para os variados tratamentos de superfície em validação.

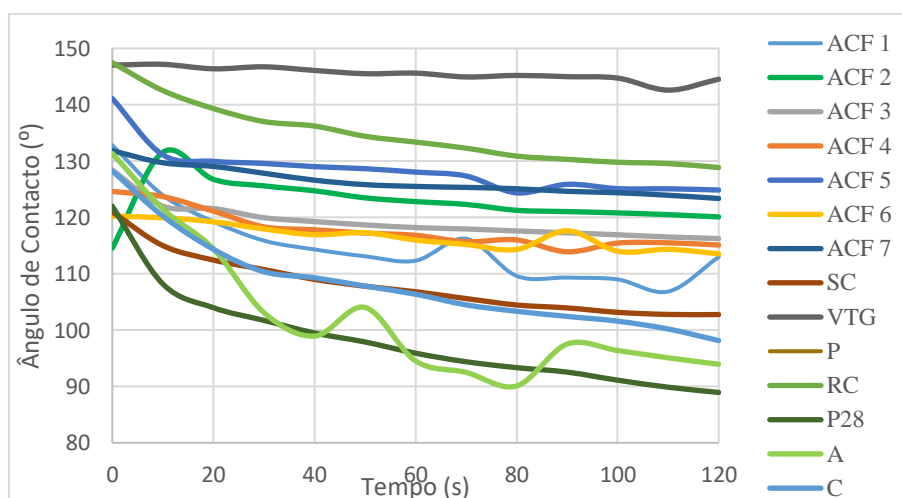


Figura 2.71 Variação do ângulo de contacto da água com a superfície de rolhas naturais com diferentes tratamentos superficiais (em função do tempo de deposição da gota de água na superfície da rolha).

Verifica-se que os ângulos de contacto tendem a estabilizar ao longo do tempo para qualquer tratamento aplicado.

A figura 2.72 mostra a relação entre o ângulo de contacto e a força de extração dos vários tratamentos de superfície para rolhas naturais.

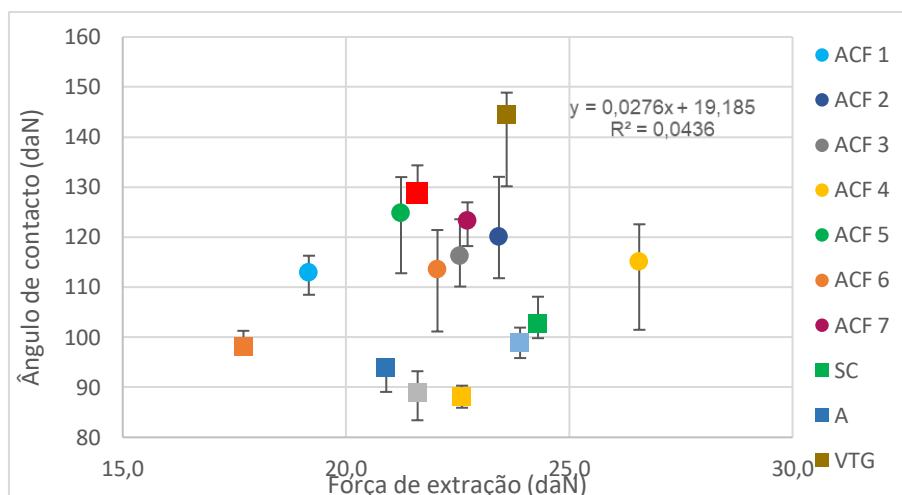


Figura 2.72 Ângulos de contacto entre a interface água/rolha, em °, em função da força de extração da rolha, em daN, para cada tipo de produto de tratamento de superfície de rolhas naturais.

Pela análise da figura 2.72, pode-se afirmar que não se verifica uma relação entre o ângulo de contacto e força de extração para os diferentes tratamentos aplicados em rolhas naturais.

A tabela 2.16, apresenta os resultados do estudo análogo realizado com rolhas neutrocork. Da análise dos resultados obtido figura 2.73 e 2.74 podem-se tirar várias conclusões. Os ângulos de contacto água/rolha para as rolhas Neutrocork são mais elevados em comparação com rolhas Naturais.

Salienta-se ainda que nas rolhas com o produto B não foi possível medir o ângulo de contacto, dado que a gota de água se espalhava de imediato ao contactar com a superfície da rolha.

A figura 2.74 representa o ângulo de contacto água/rolha das rolhas Neutrocork com diferentes tratamentos de superfície em função da força de extração da rolha.

Tabela 2.16 Resultados dos ângulos de contacto dos tratamentos de superfície de rolhas neutrocork para um tempo de ensaio de 120 segundos.

Produto	Natureza	Lavação	Dose (g/milheiro)	Tambor	θ para 120s(°)	FE (daN)
B	Emulsão parafina + Emulsão de silicone	Clear	10+25	Laboratorial	----	24,5
BP	Elastómero	Clear	12	Laboratorial	132	19,1
BP18	Elastómero	Clear	18	Laboratorial	141	18,8
BP24	Elastómero	Clear	24	Laboratorial	121	18,1
BP30	Elastómero	Clear	30	Laboratorial	142	19,0
BP36	Elastómero	Clear	36	Laboratorial	140	19,0
D	Elastómero	Clean 0		Industrial	104	18,0
E	Emulsão de parafina + Elastómero de silicone	Clear	15+15	Industrial	142	20,2
P	Dispersão aniônica, à base de parafina e silicone	Clear	19	Laboratorial	80	23,5
SG	Elastómero de silicone + óleo de silicone	Clear	8+20	Industrial	120	24,4

A figura 2.73 mostra o comportamento do ângulo de contacto de rolhas neutrocork ao longo do tempo para os variados tratamentos de superfície em validação.

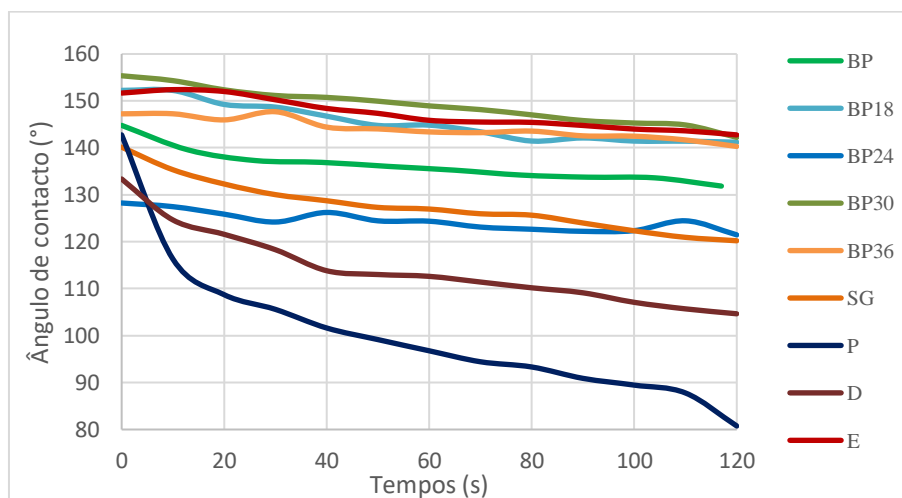


Figura 2.73 Variação do ângulo de contacto dos tratamentos de superfície de rolhas neutrocork ao longo tempo em segundos.

A figura 2.72 mostra a relação entre o ângulo de contacto e a força de extração dos vários tratamentos de superfície para rolhas neutrocork.

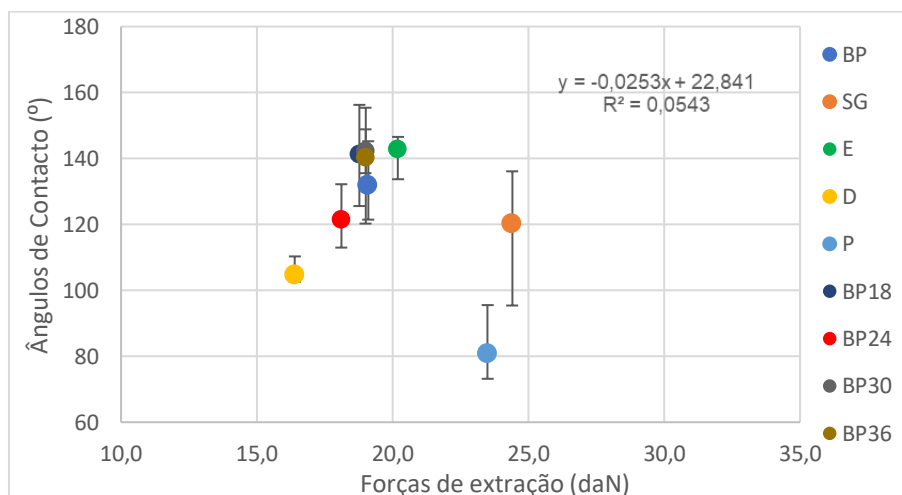


Figura 2.74 Ângulos de contacto, em °, em função da força de extração, em daN, para cada tipo de produto de tratamento de superfície de rolhas neutrocork.

Pela análise da figura 2.74, pode-se afirmar que não se verifica uma relação entre o ângulo de contacto e força de extração para os diferentes tratamentos aplicados em rolhas neutrocork.

Estes resultados preliminares mostram ainda que pode haver interesse em avaliar com mais profundidade a correlação entre o ângulo de contacto água/rolha e a força de extração das rolhas.

2.7 Desempenho Físico-mecânicos de Rolhas de Erradicação

No âmbito do tema da tese, proporcionou-se a oportunidade de validar rolhas naturais de erradicação através da realização de engarrafamentos em cave, uma das fases do protocolo de validação de tratamentos de superfície. Entende-se por rolhas de erradicação, rolhas provenientes de várias alterações no processo de produção da rolha que tem como objetivo remover o TCA das rolhas. O TCA é uma molécula que pode estar presente na cortiça que confere à rolha um odor, tipicamente, de mofo, que em contacto com o vinho altera as suas características organoléticas.

Assim sendo, para avaliar o desempenho foram realizados todos os testes físico-mecânicos referidos no subcapítulo 2.1.1. Para além disso, foram programadas aberturas ao fim de 1,3,6,12 e 24 meses após o engarrafamento com o objetivo de confirmar que as rolhas têm a mesma performance do produto atual.

Este trabalho de erradicação do TCA nas rolhas encontra-se a decorrer na empresa e por uma questão de confidencialidade não serão apresentados resultados obtidos.

3 Conclusões

O tratamento de superfície é a etapa crucial do processo de fabrico de rolhas, dado que a aplicação do revestimento é responsável pela facilidade de inserção e extração da rolha da garrafa.

O objetivo principal é validar novos produtos como alternativas aos produtos standard usados na empresa. Com este trabalho, foi-me ainda possível encontrar alternativas aos produtos de fornecedor único com a validação de dois tratamentos de superfície, sendo o produto A e D as alternativas às referências, combatendo assim a problemática de fornecedores singulares. Foi, ainda, possível iniciar a validação de um produto de origem biológica que obteve resultados muito positivos para a sua possível utilização em tratamentos de superfície.

Outro objetivo em que incidiu o um trabalho foi avaliar a influência que vários parâmetros experimentais podem ter na determinação na força de extração da rolha de garrafa. Esta avaliação foi realizada para rolhas naturais, neutrocork e acquamark. As determinações realizadas à temperatura ambiente mostram que o tempo que a rolha permanece na garrafa não afeta as forças de extração. Pelo contrário, a existência de vinho na garrafa tem influência na força de extração das rolhas naturais e neutrocork. As determinações realizadas a quente mostram que a presença de vinho não afeta o valor das forças de extração de qualquer tipo de rolha. As determinações realizadas a frio revelaram que o tempo de permanência da rolha na garrafa influencia as forças de extração nas rolhas naturais e neutrocork. Em contrapartida, a presença de vinho não influencia as forças de extração de qualquer tipo de rolha.

Com este trabalho também foi possível cumprir o objetivo da avaliação da influência da massa volúmica de rolhas neutrotop e neutrocork na respetiva força de extração e absorção de vinho. Deste estudo, concluiu-se que rolhas com massas volúmicas maiores dão apresentam forças de extração mais elevadas e menores absorções de vinho.

Avaliou-se ainda a possibilidade de utilizar os ângulos de contacto água/rolha para avaliar o tratamento de superfícies aplicados às rolhas. Os resultados não foram conclusivos, mas há indicações que esta determinação poderá ser utilizada para este fim.

Como trabalho futuro relacionado com o tema da dissertação pode-se apostar em cada vez mais produtos com base natural ou validar produtos que não permitam a difusão do TCA do interior para o exterior da rolha.

Em relação à massa volúmica das rolhas devia-se realizar os mesmos ensaios com os vários calibres de rolhas que a unidade industrial AI produz.

A realização de testes de molhabilidade das rolhas com outros líquidos, como por exemplo solução alcoólica ou vinho, poderá também ser testada para avaliar o potencial desta técnica analítica na caracterização do tratamento de superfícies das rolhas.

Referências Bibliográficas

- [1] Amorim. “Apresentação”. <https://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/> (acedido a 30 Outubro 2018).
- [2] Amorim. “Para um produto singular, uma empresa com saber” <https://www.amorimcork.com/amorim-irmaos-cork-stoppers-business-unit/> (acedido a 30 Outubro 2018).
- [3] AmorimCork. “Catálogo de produtos”. www.amorimcork.com/pt/products/catalogue/ (acedido a 30 Outubro 2018).
- [4] Decreto-Lei n.º 169/2001, Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, publicado no Diário da República n.º 121/2001, Série I-A de 2001-05-25.
- [5] Francisco Rosado da Luz. Abril 2017. “Fenologia do sobreiro”. Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa (versão PDF do documento descarregado em 30 de Outubro 2018).
- [6] APCOR. “Montado Floresta”. <http://www.apcor.pt/montado/floresta/> (acedido a 30 Outubro 2018).
- [7] Revista National Geographic-Portugal, nº 96. Março 2009. “A nova vida da cortiça.
- [8] FSC Portugal. “A nossa História”. <https://pt.fsc.org/pt-pt/fsc-portugal/a-nossa-historia> (acedido a 1 Novembro 2018).
- [9] Isabel Miranda, Jorge Gominho e Helena Pereira. *Cellular structure and chemical composition of cork from the Chinese cork oak (Quercus variabilis)*. Fevereiro 2013
Article in Journal of Wood Science.
- [10] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 3: Estrutura da Cortiça*. A cortiça. Pág.32-37.
- [11] J.Sérgio Seixas de Mel, Maria João Moreno, High D. Burrows, Maria Helena Gil. *Química dos polímeros: contribuições portuguesas*. Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004,682 pp
- [12] Luis Gil (DGEG), 1993. *A química da cortiça: Ponto de situação*. pág. 21-23.
- [13] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 4: Constituição Química da Cortiça*. A cortiça. Pág.50-52.
- [14] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 4: Constituição Química da Cortiça*. A cortiça. Pág.56.

[15] Luís Gil. A cortiça. Capítulo 13 (versão PDF do documento descarregado em 26 Outubro 2018).

[16] Jorge Garrido. ano letivo 2017/2018. Composição da Biomassa, Disciplina Química e Caracterização da biomassa. (versão PDF do documento descarregado em 15 Novembro 2018).

[17] Jorge Cipriano. 2015. “*Taninos*”. <https://www.clubevinhosportugueses.pt/vinhos/taninos-afinal-o-que-sao-2/> (acedido a 10 Novembro 2018).

[18] *Extração e Caracterização de Taninos*. Maio 2015.
<http://cadernodefarmacia.blogspot.com/2015/05/extracao-e-caracterizacao-de-taninos.html>
(acedido a 5 Novembro 2018).

[19] Composição Química da Cortiça. <https://www.quali.pt/blog/1630-composicao-quimica-da-cortica> (acedido a 10 Novembro 2018).

[20] Cortiça. <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/aplicacoes/calçado/materiais-para-o-fabrico-de-calçado/cortica/> (acedido a 13 Novembro 2018).

[21] Associação Portuguesa de Cortiça (APCOR.). 2018. www.apcor.pt/cortiça/o-que-e/ (acedido a 15 Novembro 2018).

[22] Helena Pereira, Julho 2015, artigo “The Rationale behind Cork Properties: A Review of Structure and Chemistry.

[23] Características da Cortiça. <http://www.corksolutions.com/cork1.php?menu2=1&lang=pt> (acedido a 15 Novembro 2018.)

[24] Associação Portuguesa de Cortiça. *Materiais de Construção e Decoração*. Information Bureau, 2016. http://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2016/09/CORTI%C3%87A-Materiais-de-constru%C3%A7%C3%A3o-e-decora%C3%A7%C3%A3o_PT.pdf. (acedido a 20 Novembro).

[25] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 8: Outras Propriedades da Cortiça*. A cortiça. Pág.136;137.

[26] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 8: Outras Propriedades da Cortiça*. A cortiça. Pág.149-162.

[27] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 6: Outras Propriedades da Cortiça*. A cortiça. Pág.82-110.

[28] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 8: Outras Propriedades da Cortiça*. A cortiça. Pág.163-169.

- [29] Amorim Cork Composites. *Por que é que os montados são corta-fogos naturais*. 18 Outubro 2016. <https://amorimcorkcomposites.com/pesquisa/?q=combustão%20lenta&tag=combustão%20lenta> (acedido a 25 Novembro 2018).
- [30] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 8: Outras Propriedades da Cortiça*. A cortiça. Pág.143-149.
- [31] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 1:O Sobreiro e a Produção de Cortiça*. A cortiça. Pág. 13 e 14.
- [32] Green Cork. O Descortiçamento e a Cortiça. 2014. <http://www.greencork.org/a-floresta-a-cortica-e-a-rolha/o-descorticamento-e-a-cortica/> (acedido a 1 Dezembro 2018)
- [33] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 1:O Sobreiro e a Produção de Cortiça*. A cortiça. Pág. 15-19.
- [34] Helena Pereira, IAWA Journal, 1987. The celular Structure of Cork from Quercus Suber L.
- [35] European Cork Federation. Código internacional das Práticas Rolheiras. Versão 6.03 (Ficheiro PFD descarregado a 3 Janeiro 2019).
- [36] Associação Portuguesa de Cortiça. *Rolhas Naturais* <https://www.apcor.pt/cortiça/processo-de-transformação/percurso-industrial/rolhas-naturais/> (acedido a 26 Outubro 2018).
- [37] Associação Portuguesa de Cortiça. *Rolhas Técnicas* <https://www.apcor.pt/cortiça/processo-de-transformação/percurso-industrial/rolhas-tecnicas/> (acedido a 26 Outubro 2018).
- [38] Quimica.Es. Parafina. <http://www.quimica.es/enciclopedia/Parafina.html> (acedido a 13 Dezembro 2018).
- [39] Gervais,J.P.; Labadie,D.; Riboulet,J.M. *Le Bouchon: Choix et Contrôle*. Vigns et Publications Internationales: Bourdeux(France),2002.
- [40] Armin Isenmann. *Silicones: Síntese, Propriedades e Usos*. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. (Versão PDF do documento descarregado a 20 Dezembro 2018).
- [41] Birgit Geueke. Maio 2015. *Dossier-Silicones*. Food Packing Forum(Versão PDF do documento descarregado a 18 Abril 2019).

- [42] Silicones. <https://www.portalsaofrancisco.com.br/quimica/silicones> (acedido a 20 Abril 2019).
- [43] Martin Pereira, 2014. *Otimização de revestimentos poliméricos em rolhas de cortiça natural*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade de Aveiro.
- [44] Gonçalves Cardoso, 2015. *Polímeros para estabilização de suspensões e hidrofobização de superfícies*. Tese de mestrado em Engenharia Química no ramo de Controlo de Qualidade e Ambiente. Universidade de Coimbra.
- [45] Manuel Amaral Fortes, Maria Emília Rosa e Helena Pereira. *Capítulo 8: Outras Propriedades da Cortiça*. A cortiça. Pág.141-143.

Anexos

A. Valores Críticos de t-student para os Ensaios Estatísticos de Forças de Extração

A figura A.1. mostra os valores do t-student para os diferentes intervalos de confiança.

Value of t for a confidence interval of Critical value of $ t $ for P values of number of degrees of freedom	90% 0.10	95% 0.05	98% 0.02	99% 0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

Figura A. 1 - Distribuição de t-student

B. Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto A em rolhas naturais

A tabela B.1 mostra os resultados dos testes físicos mecânicos realizados na fase piloto do protocolo de validação de tratamentos de superfície após 8 dias de engarrafamento a rolhas tratadas com o produto A.

Tabela B. 1 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 8 dias em garrafa de rolhas tratadas com o produto A na fase piloto

Resultados obtidos após 8 dias de engarrafamento													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	Mm	mm	mm	mm	mm	%	G	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,00	24,05	24,07	24,07	0,24	4,28	4,06	198,36	4,23	23,4	11,96	26,6	4,0
MÁXIMO	45,39	24,39	24,32	24,30	0,57	5,00	5,12	247,92	5,44	28,0	29,77	66,4	7,1
MÍNIMO	44,65	23,70	23,86	23,82	0,02	3,90	3,42	166,76	3,55	17,4	2,25	5,0	2,0
DESVIO PADRÃO	0,17	0,18	0,14	0,09	0,13	0,25	0,47	22,11	0,50	3,0	9,84	21,8	1,3
ERR+	0,39	0,34	0,25	0,23	0,33	0,72	1,06	49,56	1,21	4,61	17,81	39,8	3,1
ERR-	0,35	0,35	0,21	0,25	0,22	0,38	0,64	31,60	0,68	5,99	9,71	21,5	2,0

A tabela B.2 apresenta os resultados para o mesmo ensaio foi realizado em rolhas tratadas com o produto referência.

Tabela B. 2 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 8 dias em garrafa de rolhas tratadas com o produto de referência na fase piloto

Resultados obtidos após 8 dias de engarrafamento													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	mm	mm	mm	mm	mm	%	G	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	44,95	24,03	24,08	24,06	0,19	4,27	3,94	193,09	4,13	24,3	22,30	49,6	7,3
MÁXIMO	45,42	24,42	24,31	24,35	0,51	4,90	5,03	246,33	5,32	33,5	45,12	100,0	61,9
MÍNIMO	44,47	23,61	23,62	23,80	0,00	3,90	3,02	146,96	3,14	18,0	4,04	8,9	2,3
DESVIO PADRÃO	0,24	0,17	0,16	0,12	0,15	0,23	0,54	27,09	0,56	3,9	12,51	27,7	12,0
ERR+	0,47	0,39	0,23	0,29	0,32	0,63	1,09	53,24	1,19	9,2	22,82	50,4	54,6
ERR-	0,48	0,42	0,46	0,26	0,19	0,37	0,92	46,13	0,99	6,3	18,26	40,6	5,0

A fase piloto também engloba testes físico-mecânicos após 1 mês de engarrafamento para rolhas tratadas com o produto A e com o produto de referência. Os resultados são expressos pelas tabelas B.3 e B.4, respectivamente.

Tabela B. 3 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 1 mês em garrafa de rolhas tratadas com o produto A na fase piloto

Resultados obtidos após 1 mês de engarrafamento													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	44,95	24,06	24,03	24,05	0,21	4,41	3,87	189,34	4,16	20,9	12,2	27,1	7,8
MÁXIMO	45,25	24,32	24,27	24,18	0,54	6,80	4,78	236,84	4,98	26,9	34,4	76,5	17,9
MÍNIMO	44,69	23,78	23,71	23,89	0,01	3,80	2,82	138,13	3,08	13,9	0,0	0,0	3,1
DESVIO PADRÃO	0,14	0,13	0,16	0,09	0,14	0,54	0,52	25,40	0,49	3,2	9,9	22,0	3,2
ERR+	0,30	0,26	0,24	0,13	0,33	2,39	0,92	47,50	0,82	6,0	22,2	49,4	10,1
ERR-	0,26	0,28	0,32	0,16	0,20	0,61	1,05	51,21	1,08	7,0	12,2	27,1	4,7

Tabela B. 4 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 1 mês em garrafa de rolhas tratadas com o produto de referência na fase piloto

Resultados obtidos após 1 mês de engarrafamento													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,00	24,09	24,01	24,05	0,21	4,18	3,95	193,36	4,40	27,4	19,7	43,7	11,5
MÁXIMO	45,31	24,49	24,32	24,25	0,50	5,20	5,26	261,51	5,70	42,3	45,0	100,0	40,3
MÍNIMO	44,76	23,74	23,60	23,82	0,01	4,00	3,09	149,91	3,50	18,8	7,9	17,5	1,7
DESVIO PADRÃO	0,15	0,16	0,17	0,11	0,15	0,24	0,57	28,42	0,62	5,3	8,0	17,7	7,8
ERR+	0,31	0,40	0,31	0,20	0,29	1,03	1,31	68,15	1,30	14,9	25,4	56,3	28,7
ERR-	0,24	0,35	0,41	0,23	0,20	0,18	0,86	43,45	0,90	8,6	11,8	26,2	9,8

Na fase de engarrafamento em cave são efetuados testes físico-mecânicos programados ao fim de 1,3,6 e 12 meses. De seguida, as tabelas B.5, B.7 e B.9 mostram os resultados obtidos para rolhas tratadas com o produto A ao fim dos três primeiros tempos, ao passo que, as tabelas B.6, B.8 e B.10 apresenta os mesmos resultados.

Tabela B. 5 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto A após 1 mês de estágio em garrafa

Resultados obtidos após 1 mês de engarrafamento em cave													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,17	24,14	24,08	24,11	0,31	4,35	4,06	196,87	4,21	27,4	8,15	18,1	3,6
MÁXIMO	45,46	24,61	24,37	24,34	0,58	4,70	5,41	257,35	5,59	33,4	16,20	36,0	4,5
MÍNIMO	44,95	23,53	23,89	23,82	0,13	4,20	3,54	171,38	3,63	24,5	3,63	8,0	2,5
DESVIO PADRÃO	0,18	0,32	0,15	0,17	0,18	0,17	0,67	31,77	0,69	3,0	4,49	10,0	0,7
ERR+	0,29	0,47	0,29	0,23	0,27	0,35	1,35	60,48	1,38	6,1	8,05	17,9	0,9
ERR-	0,22	0,61	0,19	0,29	0,18	0,15	0,52	25,49	0,58	2,9	4,52	10,0	1,0

Tabela B. 6 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto referência após 1 mês de estágio em garrafa

Resultados obtidos após 1 mês de engarrafamento em cave													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	44,94	24,09	24,06	24,08	0,11	4,42	4,03	196,96	4,25	30,0	5,96	13,28	6,1
MÁXIMO	45,17	24,30	24,21	24,25	0,23	4,50	4,72	236,52	4,85	33,0	12,52	28,03	20,0
MÍNIMO	44,67	23,92	23,78	23,85	0,02	4,30	3,35	161,51	3,91	26,8	1,57	3,48	2,8
DESVIO PADRÃO	0,17	0,14	0,16	0,14	0,07	0,09	0,46	24,05	0,36	2,6	4,12	9,19	6,2
ERR+	0,23	0,21	0,15	0,18	0,13	0,08	0,69	39,57	0,60	3,0	6,56	14,8	13,9
ERR-	0,27	0,17	0,28	0,22	0,09	0,12	0,68	35,45	0,34	3,2	4,39	9,8	3,3

Tabela B. 7 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto A após 3 meses de estágio em garrafa

Resultados obtidos após 3 meses de engarrafamento em cave													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	44,95	24,04	24,00	24,02	0,15	4,28	3,77	184,79	3,99	27,6	1,39	3,1	6,1
MÁXIMO	45,32	24,24	24,11	24,17	0,24	4,40	5,02	241,74	5,21	35,6	6,36	14,3	8,6
MÍNIMO	44,55	23,87	23,77	23,88	0,03	4,20	2,95	144,01	3,17	21,3	0,00	0,0	3,8
DESVIO PADRÃO	0,31	0,13	0,11	0,09	0,08	0,07	0,63	29,78	0,63	4,7	2,34	5,2	1,8
ERR+	0,37	0,20	0,11	0,15	0,09	0,12	1,25	56,95	1,22	8,0	4,97	11,2	2,5
ERR-	0,40	0,17	0,23	0,14	0,12	0,08	0,82	40,78	0,82	6,3	1,39	3,1	2,3

Tabela B. 8 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto referência após 3 meses de estágio em garrafa

Resultados obtidos após 3 meses de engarrafamento em cave													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,00	24,10	24,03	24,07	0,29	4,57	3,93	193,83	4,18	29,6	4,55	10,07	6,2
MÁXIMO	45,24	24,36	24,32	24,15	0,55	4,90	4,79	232,69	5,11	35,4	16,79	37,17	14,4
MÍNIMO	44,78	23,77	23,93	24,01	0,09	4,40	3,23	158,52	3,35	23,7	0,00	0,00	0,8
DESVIO PADRÃO	0,17	0,18	0,14	0,04	0,16	0,16	0,52	23,50	0,67	4,2	6,02	13,33	4,1
ERR+	0,24	0,26	0,29	0,08	0,26	0,33	0,87	38,86	0,93	5,8	12,24	27,1	8,1
ERR-	0,22	0,33	0,10	0,06	0,20	0,17	0,70	35,31	0,83	5,9	4,55	10,1	5,4

Tabela B. 9 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto A após 6 meses de estágio em garrafa

Resultados obtidos após 6 meses de engarrafamento em cave													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	44,97	23,95	24,09	24,03	0,18	4,30	4,18	205,08	4,66	26,6	6,40	14,2	11,6
MÁXIMO	45,11	24,10	24,21	24,11	0,43	4,50	4,88	239,49	5,25	36,3	34,34	76,2	19,5
MÍNIMO	44,70	23,76	23,90	23,94	0,01	4,10	3,65	177,47	4,07	21,1	0,00	0,0	6,3
DESVIO PADRÃO	0,14	0,12	0,10	0,06	0,14	0,14	0,42	20,40	0,37	4,4	11,29	25,1	4,4
ERR+	0,14	0,15	0,12	0,08	0,25	0,20	0,70	34,41	0,60	9,7	27,94	62,0	7,9
ERR-	0,27	0,19	0,19	0,09	0,17	0,20	0,53	27,61	0,59	5,5	6,40	14,2	5,3

Tabela B. 10 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos do engarrafamento em cave de rolhas naturais tratadas com o produto referência após 6 meses de estágio em garrafa

Resultados obtidos após 6 meses de engarrafamento em cave													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	Mm	mm	Mm	mm	mm	%	g	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,09	24,17	24,12	24,15	0,16	4,41	3,65	176,72	4,02	26,7	2,36	5,2	9,8
MÁXIMO	45,44	24,41	24,40	24,30	0,32	4,60	4,93	233,94	5,81	33,2	11,01	24,2	17,8
MÍNIMO	44,77	24,01	23,93	23,98	0,05	4,10	3,03	145,06	3,27	19,3	0,00	0,0	6,8
DESVIO PADRÃO	0,26	0,13	0,15	0,10	0,09	0,15	0,60	28,09	0,78	5,2	3,83	8,4	3,3
ERR+	0,35	0,24	0,28	0,15	0,16	0,19	1,28	57,22	1,79	6,6	8,65	19,0	8,1
ERR-	0,32	0,16	0,19	0,17	0,11	0,31	0,62	31,66	0,75	7,4	2,36	5,2	3,0

C. Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto B em rolhas naturais

As tabelas C.1 a C.7 apresentam os resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com o produto B na fase piloto.

Tabela C. 1 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B(25g/milheiro do Componente 1 + 100g/milheiro do Componente 2)

1º Ensaio – Rolha Natural			
Rolha	Forças de extração	Massa final	Progressão capilar
	DaN	G	mm
Média	21,3	3,7	8,4
Máximo	24,8	4,4	33,6
D.P	2,5	0,5	12,7
Mínimo	16,8	3,0	0,0
err+	3,5	0,7	25,2
err-	4,5	0,7	8,4

Tabela C. 2 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B(25g/milheiro do Componente 1 + 100g/milheiro do Componente 2)- Repetição do ensaio 1

2º Ensaio - Natural			
Rolha	Forças de extração	Massa final	Progressão capilar
	daN	g	mm
Média	23,5	3,7	12,4
Máximo	27,9	4,6	40,0
D.P	3,4	0,4	12,8
Mínimo	17,2	3,2	0,0
err+	4,4	0,9	27,6
err-	6,3	0,5	12,4

Tabela C. 3 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B (20g/milheiro do Componente 1 + 10g/milheiro do Componente 2)

3º Ensaio Rolha Natural												
Rolha	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Massa inicial	Humidade	FE	Massa final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	Mm	mm	mm	g	%	daN	g	mm	%	%
Média	45,21	23,94	23,91	23,9	0,11	3,59	6,3	27,8	3,7	3,83	8,5	1,9
Máximo	45,51	24,23	24,18	24,1	0,24	4,19	6,9	33,5	4,3	17,35	38,5	2,6
D.P	0,17	0,18	0,16	0,2	0,07	0,29	0,3	4,4	0,3	5,27	11,7	0,6
Mínimo	44,97	23,56	23,65	23,6	0,03	3,25	5,9	19,2	3,3	0,00	0,0	0,9
err+	0,30	0,29	0,27	0,2	0,13	0,60	0,6	5,7	0,6	13,52	30,0	0,8
err-	0,24	0,38	0,26	0,3	0,08	0,34	0,4	8,6	0,4	3,83	8,5	1,0

Tabela C. 4 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B(30g/milheiro do Componente 1 + 10g/milheiro do Componente 2) com o procedimento de realização do tratamento de superfície definido pelo fornecedor do produto

4º Ensaio Rolha Natural												
Rolha	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Massa inicial	Humidade	FE	massa final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	Mm	mm	mm	G	%	daN	g	mm	%	%
Média	45,12	23,89	23,92	23,9	0,09	3,42	6,0	24,5	3,57	8,54	19,0	4,3
Máximo	45,58	24,24	24,10	24,1	0,23	4,00	6,5	33,3	4,12	42,37	94,7	15,0
D.P	0,27	0,19	0,23	0,2	0,07	0,33	0,4	4,4	0,30	15,21	33,9	4,0
Mínimo	44,72	23,61	23,22	23,5	0,00	2,90	5,4	18,3	3,06	0,00	0,0	1,0
err+	0,46	0,35	0,18	0,2	0,15	0,58	0,5	8,8	0,55	33,83	75,8	10,6
err-	0,40	0,28	0,70	0,4	0,08	0,52	0,6	6,2	0,51	8,54	19,0	3,3

Tabela C. 5 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B (30g/milheiro do Componente 1 + 10g/milheiro do Componente 2) com alteração do método de aplicação do tratamento de superfície (aquecimento do tambor na aplicação de cada componente do produto B)

4º Ensaio Rolha Natural Com aquecimento no tambor												
Rolha	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Massa inicial	Humidade	FE	massa final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	Mm	mm	mm	G	%	daN	g	mm	%	%
Média	45,16	23,98	24,00	24,0	0,06	3,48	5,0	25,9	3,57	2,10	4,6	2,6
Máximo	45,29	24,23	24,14	24,2	0,11	4,22	6,2	30,3	4,40	16,25	36,1	5,0
D.P	0,11	0,18	0,11	0,1	0,04	0,29	0,5	3,3	0,33	4,62	10,3	1,1
Mínimo	44,94	23,61	23,77	23,7	0,00	3,03	4,5	20,2	3,10	0,00	0,0	0,8
err+	0,13	0,25	0,14	0,2	0,05	0,75	1,2	4,4	0,83	14,15	31,4	2,4
err-	0,22	0,37	0,23	0,3	0,06	0,45	0,5	5,7	0,47	2,10	4,6	1,7

Tabela C. 6 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B (30g/milheiro do Componente 1 + 20g/milheiro do Componente 2) com o procedimento de realização do tratamento de superfície definido pelo fornecedor do produto

5º Ensaio Rolha Natural												
Rolha	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Massa inicial	Humidade	FE	massa final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	Mm	mm	mm	g	%	daN	g	mm	%	%
Média	45,10	23,86	23,94	23,9	0,18	3,44	5,9	22,6	3,6	5,71	12,7	3,7
Máximo	45,44	24,08	24,15	24,1	0,35	4,22	6,4	34,1	4,3	44,86	100,0	9,1
D.P	0,21	0,16	0,14	0,1	0,10	0,38	0,3	5,3	0,4	12,20	27,2	2,6
Mínimo	44,85	23,58	23,71	23,7	0,03	2,76	5,5	14,3	2,9	0,00	0,0	1,4
err+	0,34	0,22	0,21	0,2	0,17	0,78	0,5	11,5	0,8	39,15	87,3	5,3
err-	0,25	0,28	0,23	0,2	0,15	0,68	0,4	8,3	0,7	5,71	12,7	2,3

Tabela C. 7 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas naturais tratadas com produto B (30g/milheiro do Componente 1 + 10g/milheiro do Componente 2) com alteração do método de aplicação do tratamento de superfície (aquecimento do tambor na aplicação de cada componente do produto B)

5º Ensaio Natural - Com aquecimento no tambor												
Rolha	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Massa inicial	Humidade	FE	massa final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	Mm	mm	mm	g	%	daN	g	mm	%	%
Média	45,17	23,94	23,91	23,9	0,14	3,53	4,9	24,4	3,64	4,00	8,9	3,0
Máximo	45,34	24,30	24,07	24,2	0,39	4,25	5,4	34,3	4,55	13,50	29,9	7,1
D.P	0,08	0,19	0,12	0,1	0,10	0,44	0,4	4,8	0,47	5,10	11,3	1,5
Mínimo	45,05	23,59	23,63	23,7	0,01	2,82	4,1	19,1	2,90	0,00	0,0	1,5
err+	0,17	0,36	0,16	0,3	0,25	0,72	0,6	9,9	0,91	9,50	21,1	4,0
err-	0,12	0,35	0,28	0,2	0,13	0,71	0,7	5,3	0,74	4,00	8,9	1,6

D. Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto C em rolhas naturais

A tabela D.1 mostra os resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolhas naturais tratadas com o produto C, após 48 h de engarrafamento, na fase industrial realizada na unidade PTK.

Tabela D. 1 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto C na PTK após 48 h de engarrafamento

1ª Encomenda- 48 h em garrafa												
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	Mm	mm	mm	%	g	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,17	23,66	23,72	23,69	0,22	5,2	3,50	3,64	16,7	2,54	5,6	4,1
DESVIO PADRÃO	0,23	0,19	0,17	0,13	0,13	0,4	0,40	0,36	1,4	3,67	8,1	2,6
MÁXIMO	45,60	23,96	23,96	23,91	0,47	6,2	4,12	4,23	18,9	9,37	20,8	11,6
MÍNIMO	44,85	23,37	23,36	23,48	0,01	4,7	2,91	3,01	14,2	0,00	0,0	1,8
AMPLITUDE	0,75	0,59	0,60	0,43	0,46	1,5	1,21	1,22	4,7	9,37	20,8	9,8
ERR+	0,43	0,30	0,24	0,22	0,25	1,0	0,62	0,59	2,2	6,83	15,2	7,5
ERR-	0,32	0,29	0,36	0,22	0,21	0,5	0,59	0,63	2,52	2,54	5,6	2,3

A tabela D.2 apresenta a avaliação dos mesmos parâmetros físico-mecânicos realizados à mesma amostra após uma semana de engarrafamento das rolhas em garrafa.

Tabela D. 2 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto C na PTK após uma semana de engarrafamento

1ª Encomenda – 1 semana em garrafa												
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,38	23,68	23,77	23,73	0,27	5,5	3,50	3,71	17,9	7,74	17,1	6,1
DESVIO PADRÃO	0,29	0,21	0,20	0,13	0,15	0,4	0,30	0,31	2,2	7,04	15,6	4,2
MÁXIMO	45,86	24,10	24,02	23,95	0,50	6,2	3,93	4,20	21,6	28,31	62,8	18,9
MÍNIMO	44,88	23,25	23,35	23,47	0,05	4,9	2,93	3,17	14,4	2,00	4,4	2,4
AMPLITUDE	0,98	0,85	0,67	0,48	0,45	1,3	1,00	1,03	7,2	26,31	58,4	16,5
ERR+	0,48	0,42	0,25	0,22	0,23	0,7	0,43	0,49	3,7	20,57	45,7	12,8
ERR-	0,50	0,43	0,42	0,26	0,22	0,6	0,57	0,54	3,47	5,74	12,7	3,7

De modo a comparar os resultados obtidos foi realizado os mesmos testes físico mecânicos nos mesmos períodos de tempo para rolhas tratadas com o produto de referência. A tabela D.3 e D.4 apresenta os resultados dos parâmetros físico-mecânicos das rolhas com o tratamento standard analisados após 48h e uma semana de engarrafamento, respetivamente.

Tabela D. 3 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto de referência na PTK após 48 h de engarrafamento

Referência - 1ª Encomenda – 48h em garrafa												
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,26	23,80	23,88	23,84	0,08	4,4	3,50	3,64	24,6	3,07	6,8	4,2
DESVIO PADRÃO	0,34	0,17	0,20	0,17	0,05	0,1	0,35	0,37	2,8	3,27	7,2	1,4
MÁXIMO	45,78	24,09	24,12	24,06	0,17	4,6	4,06	4,18	30,2	7,93	17,7	7,6
MÍNIMO	44,72	23,53	23,49	23,52	0,02	4,2	2,90	2,98	19,3	0,00	0,0	2,4
AMPLITUDE	1,06	0,56	0,63	0,55	0,16	0,4	1,16	1,20	10,9	7,93	17,7	5,2
ERR+	0,52	0,29	0,24	0,22	0,09	0,2	0,56	0,54	5,6	4,86	10,9	3,5
ERR-	0,54	0,27	0,39	0,32	0,06	0,2	0,60	0,66	5,26	3,07	6,8	1,7

Tabela D. 4 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto de referência na PTK após uma semana de engarrafamento

Referência - 1ª Encomenda – 1 semana em garrafa												
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	mm	mm	Mm	mm	%	g	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,32	23,69	23,73	23,71	0,19	4,4	3,84	4,16	23,9	8,54	25,6	8,3
DESVIO PADRÃO	0,24	0,22	0,23	0,20	0,09	0,2	0,63	0,71	4,0	9,46	30,1	6,4
MÁXIMO	45,78	24,02	24,17	24,04	0,35	4,9	4,86	5,21	29,2	29,41	100,0	23,5
MÍNIMO	44,96	23,33	23,28	23,44	0,07	4,1	2,70	3,22	14,3	0,00	0,0	3,0
AMPLITUDE	0,82	0,69	0,89	0,60	0,28	0,8	2,16	1,99	14,9	29,41	100,0	20,4
ERR+	0,46	0,33	0,44	0,33	0,16	0,5	1,02	1,05	5,4	20,87	74,4	15,1
ERR-	0,36	0,36	0,45	0,27	0,12	0,3	1,14	0,94	9,55	8,54	25,6	5,3

Na fase de engarraamento em cave é efetuado a determinação do prazo de validade do produto C. As tabelas D.5 e D.6 mostram os resultados obtidos para rolhas tratadas com o produto C engarrafadas ao fim 1 mês em stock.

Tabela D. 5 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto C após um mês em stock

1ª ENCOMENDA DO PRODUTO C – 1 MÊS DE STOCK													
PROPRIIDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	mva	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	Mm	mm	mm	mm	%	g		g	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,15	23,92	24,05	23,99	0,18	4,8	3,67	179,89	3,97	19,0	8,10	17,9	10,4
DESVIO PADRÃO	0,19	0,15	0,13	0,10	0,14	0,3	0,29	13,82	0,35	1,7	6,95	15,4	9,5
MÁXIMO	45,43	24,13	24,26	24,15	0,42	5,1	4,18	201,67	4,46	22,0	22,40	49,6	20,6
MÍNIMO	44,86	23,71	23,86	23,83	0,05	4,3	3,23	159,58	3,41	17,0	0,00	0,0	-5,8
AMPLITUDE	0,57	0,42	0,40	0,32	0,37	0,8	0,95	42,09	1,05	5,0	22,40	49,6	26,5
ERR+	0,28	0,21	0,21	0,16	0,24	0,3	0,51	21,78	0,49	3,0	14,30	31,6	10,2
ERR-	0,29	0,21	0,19	0,16	0,13	0,5	0,44	20,31	0,56	2,0	8,10	17,9	16,2

Tabela D. 6 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto de referência após um mês em stock

REFERÊNCIA DO PRODUTO C - 1 MÊS DE STOCK													
PROPRIIDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	MVA	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	Mm	mm	mm	Mm	%	g		G	daN	mm	%	%
MÉDIA	45,32	24,04	23,99	24,02	0,28	4,0	4,13	201,20	4,29	24,3	1,20	2,6	3,7
DESVIO PADRÃO	0,37	0,21	0,39	0,26	0,25	0,2	0,38	16,16	0,44	1,5	2,08	4,6	1,9
MÁXIMO	45,87	24,31	24,42	24,34	0,76	4,3	4,72	229,37	5,03	26,0	4,82	10,6	6,6
MÍNIMO	44,71	23,64	23,20	23,58	0,04	3,8	3,57	177,01	3,66	21,0	0,00	0,0	1,6
AMPLITUDE	1,16	0,67	1,22	0,76	0,72	0,5	1,15	52,36	1,37	5,0	4,82	10,6	5,0
ERR+	0,55	0,27	0,43	0,32	0,48	0,3	0,59	28,17	0,74	1,8	3,62	8,0	2,8
ERR-	0,61	0,40	0,79	0,44	0,24	0,2	0,56	24,19	0,63	3,3	1,20	2,6	2,2

E. Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto D em rolhas neutrocork

As tabelas E.1 a E.3 apresentam os resultados dos ensaios físico-mecânicos realizados para as quatro encomendas realizadas, com exceção da primeira, na fase industrial. A tabela E.4 apresenta os mesmos resultados para a referência.

Tabela E. 1 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da segunda encomenda de rolha naturais tratadas com o produto D após uma semana de engarrafamento

2ª encomenda													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	G	daN	mm	%	%
MÉDIA	44,07	24,14	24,14	24,14	0,02	5,70	5,76	285,64	5,84	14,3	0,00	0,00	1,3
DESVIO PADRÃO	0,10	0,04	0,04	0,04	0,01	0,29	0,13	5,31	0,12	1,0	0,00	0,00	0,2
MÁXIMO	44,26	24,22	24,21	24,22	0,05	6,30	6,08	299,92	6,16	17,0	0,00	0,00	1,7
MÍNIMO	43,79	24,03	24,05	24,04	0,00	5,20	5,52	274,58	5,60	13,0	0,00	0,00	1,0
AMPLITUDE	0,47	0,19	0,16	0,18	0,05	1,10	0,56	25,34	0,56	4,0	0,00	0,00	0,7
ERR+	0,19	0,08	0,07	0,08	0,03	0,60	0,32	14,28	0,32	2,7	0,00	0,00	0,4
ERR-	0,28	0,11	0,09	0,10	0,02	0,50	0,24	11,06	0,24	1,3	0,00	0,00	0,3

Tabela E. 2 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da terceira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto D após uma semana de engarrafamento

3ª encomenda													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,86	23,93	23,92	23,93	0,02	5,60	5,79	293,19	5,86	18,0	0,00	0,00	1,3
DESVIO PADRÃO	0,13	0,12	0,12	0,12	0,01	0,66	0,26	11,00	0,26	2,0	0,00	0,00	0,2
MÁXIMO	44,09	24,10	24,05	24,08	0,05	6,90	6,37	320,70	6,43	22,2	0,00	0,00	1,6
MÍNIMO	43,54	23,68	23,70	23,69	0,00	4,90	5,39	278,60	5,46	14,6	0,00	0,00	0,9
AMPLITUDE	0,55	0,42	0,35	0,39	0,05	2,00	0,98	42,10	0,97	7,6	0,00	0,00	0,7
ERR+	0,23	0,17	0,13	0,15	0,03	1,30	0,58	27,51	0,57	4,2	0,00	0,00	0,3
ERR-	0,32	0,25	0,22	0,24	0,02	0,70	0,40	14,59	0,40	3,42	0,00	0,00	0,4

Tabela E. 3 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da quarta encomenda de rolha naturais tratadas com o produto D após uma semana de engarrafamento

4ª encomenda													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção	
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	g	daN	mm	%	%	
MÉDIA	43,68	23,94	23,93	23,94	0,03	4,2	5,51	5,64	16,4	0,00	0,0	2,3	
DESVIO PADRÃO	0,13	0,06	0,06	0,06	0,02	0,1	0,15	0,15	1,8	0,00	0,0	0,2	
MÁXIMO	43,89	24,03	24,02	24,00	0,10	4,5	5,73	5,85	21,6	0,00	0,0	2,8	
MÍNIMO	43,38	23,73	23,77	23,75	0,00	4,0	5,26	5,39	13,1	0,00	0,0	1,8	
AMPLITUDE	0,51	0,30	0,25	0,25	0,10	0,5	0,47	0,46	8,5	0,00	0,0	1,0	
ERR+	0,21	0,09	0,09	0,06	0,07	0,3	0,22	0,21	5,2	0,00	0,0	0,5	
ERR-	0,30	0,21	0,16	0,19	0,03	0,2	0,25	0,25	3,32	0,00	0,0	0,5	

Tabela E. 4 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da quarta encomenda de rolha naturais tratadas com o produto de referência após uma semana de engarrafamento

Referência												
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	G	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,80	23,99	23,96	23,82	0,03	4,3	5,83	5,97	18,9	0,00	0,0	2,3
DESVIO PADRÃO	0,24	0,09	0,09	0,74	0,02	0,2	0,33	0,33	2,0	0,00	0,0	0,3
MÁXIMO	44,34	24,20	24,18	24,19	0,08	4,6	6,62	6,76	25,1	0,00	0,0	2,8
MÍNIMO	43,31	23,79	23,74	20,32	0,00	4,1	5,32	5,46	15,1	0,00	0,0	1,7
AMPLITUDE	1,03	0,41	0,44	3,87	0,08	0,5	1,30	1,30	10,0	0,00	0,0	1,1
ERR+	0,54	0,21	0,22	0,37	0,05	0,3	0,79	0,79	6,2	0,00	0,0	0,5
ERR-	0,49	0,20	0,22	3,50	0,03	0,2	0,51	0,51	3,78	0,00	0,0	0,6

As tabelas E.5 a E.14 mostram os resultados dos ensaios de determinação do tempo de stock deste tratamento bem como das suas referências.

A encomenda 1,2 e 3. tem uma referência de um lote diferente da encomenda 4.

Tabela E. 5 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha naturais tratadas com o produto D após um mês em stock

1ªencomenda- 1Mês													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	mm	Mm	mm	Mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,92	24,02	24,03	24,03	0,03	4,95	5,69	285,43	5,77	21,8	0,00	0,00	1,5
DESVIO PADRÃO	0,14	0,06	0,05	0,05	0,02	0,14	0,09	4,16	0,09	2,8	0,00	0,00	0,2
MÁXIMO	44,26	24,17	24,14	24,16	0,07	5,30	5,85	291,88	5,93	28,7	0,00	0,00	1,9
MÍNIMO	43,70	23,93	23,92	23,93	0,01	4,70	5,54	276,38	5,62	17,7	0,00	0,00	1,2
AMPLITUDE	0,56	0,24	0,22	0,23	0,06	0,60	0,31	15,50	0,31	11,0	0,00	0,00	0,7
ERR+	0,34	0,15	0,11	0,13	0,04	0,35	0,17	6,45	0,16	6,9	0,00	0,00	0,4
ERR-	0,22	0,09	0,11	0,10	0,02	0,25	0,15	9,05	0,15	4,14	0,00	0,00	0,3

Tabela E. 6 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após três meses em stock

1ª encomenda – 3 Meses												
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,79	23,79	23,93	23,86	0,17	5,53	5,65	5,77	28,9	0,00	0,00	2,1
DESVIO PADRÃO	0,21	0,10	0,12	0,08	0,12	0,14	0,11	0,11	2,8	0,00	0,00	0,3
MÁXIMO	44,03	23,98	24,12	23,97	0,39	5,70	5,90	6,02	33,1	0,00	0,00	2,3
MÍNIMO	43,34	23,63	23,76	23,76	0,02	5,20	5,53	5,65	24,0	0,00	0,00	1,4
AMPLITUDE	0,69	0,35	0,36	0,21	0,37	0,50	0,37	0,37	9,1	0,00	0,00	0,9
ERR+	0,24	0,19	0,19	0,11	0,22	0,17	0,25	0,25	4,2	0,00	0,00	0,3
ERR-	0,45	0,16	0,17	0,10	0,15	0,33	0,12	0,12	4,9	0,00	0,00	0,7

Tabela E. 7 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da segunda encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após um mês em stock

2ª encomenda- 1 Mês													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	mm	mm	mm	Mm	%	g	kg/m3	G	daN	mm	%	%
MÉDIA	44,06	24,15	24,15	24,16	0,02	5,61	5,78	286,22	5,83	19,0	0,00	0,00	0,9
DESVIO PADRÃO	0,09	0,04	0,05	0,04	0,01	0,26	0,17	7,40	0,17	1,4	0,00	0,00	0,2
MÁXIMO	44,22	24,22	24,26	24,24	0,04	6,00	6,22	304,80	6,29	21,8	0,00	0,00	1,1
MÍNIMO	43,86	24,07	24,07	24,07	0,00	5,10	5,52	276,02	5,58	17,3	0,00	0,00	0,5
AMPLITUDE	0,36	0,15	0,19	0,17	0,04	0,90	0,70	28,78	0,71	4,5	0,00	0,00	0,6
ERR+	0,16	0,07	0,11	0,08	0,02	0,39	0,44	18,58	0,46	2,8	0,00	0,00	0,2
ERR-	0,20	0,08	0,08	0,09	0,02	0,51	0,26	10,20	0,25	1,7	0,00	0,00	0,4

Tabela E. 8 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da segunda encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após três meses em stock

2ª encomenda – 3 Meses													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	G	daN	mm	%	%
MÉDIA	44,01	24,14	24,13	24,14	0,02	5,75	5,73	284,38	5,79	24,6	0,00	0,00	1,1
DESVIO PADRÃO	0,07	0,04	0,04	0,04	0,01	0,31	0,11	4,64	0,11	3,7	0,00	0,00	0,2
MÁXIMO	44,14	24,20	24,18	24,19	0,03	6,20	5,93	292,61	6,01	33,1	0,00	0,00	1,4
MÍNIMO	43,88	24,08	24,06	24,07	0,00	5,30	5,56	277,10	5,61	20,1	0,00	0,00	0,9
AMPLITUDE	0,26	0,12	0,12	0,12	0,03	0,90	0,37	15,51	0,40	13,0	0,00	0,00	0,5
ERR+	0,13	0,06	0,05	0,05	0,02	0,45	0,20	8,23	0,22	8,5	0,00	0,00	0,3
ERR-	0,13	0,06	0,07	0,07	0,02	0,45	0,17	7,28	0,18	4,5	0,00	0,00	0,2

Tabela E. 9 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da terceira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após um mês em stock

3ª encomenda – 1 Mês													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	Mm	mm	Mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,87	23,92	23,92	23,92	0,04	5,72	5,73	290,69	5,78	26,4	0,00	0,00	0,8
DESVIO PADRÃO	0,09	0,11	0,10	0,10	0,04	0,61	0,22	10,23	0,22	4,8	0,00	0,00	0,2
MÁXIMO	44,09	24,09	24,11	24,10	0,15	6,80	6,14	310,22	6,18	33,6	0,00	0,00	1,3
MÍNIMO	43,68	23,74	23,74	23,74	0,00	4,90	5,40	272,11	5,45	18,8	0,00	0,00	0,4
AMPLITUDE	0,41	0,35	0,37	0,36	0,15	1,90	0,74	38,11	0,73	14,8	0,00	0,00	0,9
ERR+	0,22	0,17	0,19	0,18	0,12	1,08	0,41	19,53	0,40	7,2	0,00	0,00	0,4
ERR-	0,19	0,18	0,18	0,18	0,04	0,82	0,33	18,58	0,33	7,58	0,00	0,00	0,5

Tabela E. 10 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da terceira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após três meses em stock

3ª encomenda – 3 Meses													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	Mm	mm	Mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,86	23,96	23,97	23,97	0,02	5,42	5,81	293,56	5,88	33,5	0,00	0,00	1,2
DESVIO PADRÃO	0,10	0,09	0,08	0,08	0,01	0,57	0,24	11,09	0,24	3,6	0,00	0,00	0,2
MÁXIMO	44,00	24,07	24,07	24,07	0,06	6,50	6,48	323,65	6,54	42,7	0,00	0,00	1,5
MÍNIMO	43,70	23,79	23,80	23,80	0,00	4,80	5,52	281,09	5,60	29,4	0,00	0,00	0,9
AMPLITUDE	0,30	0,28	0,27	0,27	0,06	1,70	0,96	42,56	0,94	13,3	0,00	0,00	0,6
ERR+	0,14	0,11	0,10	0,10	0,04	1,08	0,67	30,10	0,66	9,3	0,00	0,00	0,3
ERR-	0,16	0,17	0,17	0,17	0,02	0,62	0,29	12,47	0,28	4,1	0,00	0,00	0,3

Tabela E. 11 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com o produto de referência após um mês em stock

Referência da 1ª, 2ª e 3ª encomenda- 1 Mês													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,84	24,02	24,02	24,02	0,03	5,08	5,63	283,58	5,73	18,8	0,00	0,00	1,7
DESVIO PADRÃO	0,09	0,04	0,04	0,03	0,02	0,14	0,09	4,26	0,09	1,3	0,00	0,00	0,2
MÁXIMO	43,99	24,07	24,10	24,08	0,07	5,30	5,86	294,42	5,95	21,2	0,00	0,00	2,3
MÍNIMO	43,63	23,93	23,96	23,97	0,00	4,80	5,50	277,00	5,59	16,6	0,00	0,00	1,4
AMPLITUDE	0,36	0,14	0,14	0,11	0,07	0,50	0,36	17,42	0,36	4,6	0,00	0,00	0,9
ERR+	0,15	0,05	0,08	0,06	0,04	0,23	0,23	10,84	0,22	2,4	0,00	0,00	0,6
ERR-	0,21	0,09	0,06	0,05	0,03	0,28	0,13	6,58	0,14	2,2	0,00	0,00	0,3

Tabela E. 12 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com o produto de referência após três meses em stock

Referência da 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a encomenda – 3 Meses												
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,98	23,79	23,80	23,80	0,10	5,19	5,67	5,79	22,8	0,00	0,00	1,8
DESVIO PADRÃO	0,11	0,12	0,11	0,10	0,04	0,32	0,12	0,12	2,1	0,00	0,00	0,2
MÁXIMO	44,21	24,12	23,96	24,03	0,19	5,60	5,88	5,98	26,4	0,00	0,00	2,4
MÍNIMO	43,83	23,68	23,63	23,69	0,03	4,40	5,50	5,61	19,7	0,00	0,00	1,5
AMPLITUDE	0,38	0,44	0,33	0,34	0,16	1,20	0,38	0,37	6,7	0,00	0,00	0,8
ERR+	0,23	0,33	0,16	0,23	0,09	0,41	0,21	0,19	3,6	0,00	0,00	0,5
ERR-	0,15	0,11	0,17	0,11	0,07	0,79	0,17	0,18	3,1	0,00	0,00	0,3

Tabela E. 13 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da quarta encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto D após um mês em stock

4 ^a Encomenda – 1 Mês													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	MVA	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,75	23,98	23,96	23,97	0,03	4,4	5,55	281,19	5,64	15,2	0,00	0,0	1,6
DESVIO PADRÃO	0,14	0,05	0,05	0,05	0,02	0,1	0,14	5,98	0,15	1,0	0,00	0,0	0,1
MÁXIMO	43,86	24,05	24,02	24,04	0,06	4,5	5,71	289,42	5,80	16,2	0,00	0,0	1,8
MÍNIMO	43,47	23,90	23,88	23,91	0,00	4,2	5,30	271,54	5,38	13,6	0,00	0,0	1,3
AMPLITUDE	0,39	0,15	0,14	0,13	0,06	0,3	0,41	17,88	0,42	2,6	0,00	0,0	0,5
ERR+	0,11	0,08	0,06	0,07	0,03	0,1	0,16	8,23	0,16	1,0	0,00	0,0	0,2
ERR-	0,28	0,07	0,08	0,06	0,03	0,2	0,25	9,65	0,26	1,63	0,00	0,0	0,3

Tabela E. 14 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com o produto de referência após um mês em stock

Referência da 4ª Encomenda- 1 Mês												
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	G	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,76	23,66	23,64	23,65	0,09	4,5	5,75	5,86	16,1	0,00	0,0	1,9
DESVIO PADRÃO	0,18	0,11	0,12	0,10	0,08	0,2	0,20	0,21	1,7	0,00	0,0	0,2
MÁXIMO	44,01	23,86	23,93	23,90	0,29	4,7	6,23	6,35	18,7	0,00	0,0	2,3
MÍNIMO	43,41	23,55	23,48	23,53	0,01	4,2	5,50	5,60	13,2	0,00	0,0	1,6
AMPLITUDE	0,60	0,31	0,45	0,37	0,28	0,5	0,73	0,75	5,5	0,00	0,0	0,7
ERR+	0,25	0,20	0,29	0,24	0,20	0,2	0,48	0,49	2,6	0,00	0,0	0,4
ERR-	0,35	0,11	0,16	0,13	0,08	0,3	0,25	0,26	2,92	0,00	0,0	0,3

F. Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto B em rolhas neutrocork

O produto B foi testado também para tratamento de superfície de rolhas neutrocork. O início da validação deste produto encontra-se na fase piloto e iniciou no decorrer do estágio.

As tabelas F.1 e F.2 apresentam os resultados dos testes físico-mecânicos realizados de rolhas neutrocork tratadas com o produto B, na fase piloto, para cada ensaio de dosagem do produto. Os ensaios 1 e 2 apresentam os seus resultados integralmente no subcapítulo 2.5.2.2.

Tabela F. 1 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com produto B (10g/milheiro do Componente 1 + 15g/milheiro do Componente 2)

3º Ensaio – Rolha Neutrocork												
	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Massa inicial	Humidade	FE	massa final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	G	daN	mm	%
Média	43,86	23,78	23,82	23,80	0,06	5,62	6,2	28,6	5,67	0,0	0,0	1,0
Máximo	43,97	23,92	23,98	23,95	0,14	5,85	6,4	30,9	5,90	0,0	0,0	1,1
D.P	0,07	0,08	0,09	0,08	0,04	0,12	0,1	1,4	0,12	0,0	0,0	0,2
Mínimo	43,78	23,70	23,65	23,69	0,01	5,36	6,0	25,9	5,42	0,0	0,0	0,5
err+	0,11	0,14	0,16	0,15	0,08	0,23	0,2	2,3	0,23	0,0	0,0	0,2
err-	0,08	0,08	0,17	0,11	0,05	0,26	0,2	2,7	0,25	0,0	0,0	0,4

Tabela F. 2 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos de rolhas neutrocork tratadas com produto B (10g/milheiro do Componente 1 + 25g/milheiro do Componente 2)

4º Ensaio -Rolha Neutrocork												
	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Massa inicial	Humidade	FE	massa final	Progressão	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	G	daN	mm	%
Média	43,76	23,77	23,80	23,78	0,07	5,58	6,3	24,1	5,64	0,0	0,0	1,0
Máximo	44,10	23,94	23,94	23,94	0,17	5,69	6,5	25,7	5,76	0,0	0,0	1,4
D.P	0,14	0,09	0,08	0,08	0,04	0,10	0,2	1,0	0,10	0,0	0,0	0,2
Mínimo	43,60	23,65	23,67	23,66	0,00	5,30	5,9	22,6	5,36	0,0	0,0	0,7
err+	0,34	0,18	0,14	0,16	0,11	0,11	0,2	1,6	0,12	0,0	0,0	0,4
err-	0,16	0,12	0,13	0,12	0,07	0,28	0,4	1,5	0,28	0,0	0,0	0,3

O produto B foi submetido a um tratamento de superfície em tambor industrial (fase semi-industrial). Para esta fase, foram realizados vários testes físico-mecânicos ao fim de 48 h e 8 dias em garrafa após a aplicação do tratamento de superfície apresentados pelas tabelas F.3 e F.4.

Tabela F. 3 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto B após 48 horas de engarrafamento

48 h em garrafa										
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Humidade	M inicial	Mfinal	FE	Progressão Capilar	Capilaridade (%)	Absorção (%)
	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN
Média	43,98	24,12	24,12	4,7	5,90	5,96	29,9	0,00	0,00	1,1
Máximo	44,26	24,21	24,19	5,2	6,59	6,68	37,0	0,00	0,00	1,7
Mínimo	43,45	23,92	23,89	4,5	5,19	5,27	19,3	0,00	0,00	0,6
Desvio Padrão	0,23	0,09	0,08	0,2	0,37	0,37	4,7	0,00	0,0	0,3
Err+	0,28	0,09	0,07	0,5	0,69	0,72	7,1	0,00	0,00	0,6
Err-	0,53	0,20	0,23	0,2	0,71	0,69	10,6	0,00	0,00	0,5

Tabela F. 4 Resultados dos parâmetros físico-mecânicos da primeira encomenda de rolha neutrocork tratadas com o produto B após 8 dias de engarrafamento

8 dias em garrafa										
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Humidade	M inicial	Mfinal	FE	Progressão Capilar	Capilaridade (%)	Absorção (%)
	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN
Média	44,01	24,13	24,12	4,7	5,98	6,04	29,7	0,00	0,00	1,0
Máximo	44,28	24,23	24,22	5,1	6,30	6,37	35,6	0,00	0,00	1,3
Mínimo	43,69	23,98	23,94	4,4	5,35	5,41	25,1	0,00	0,00	0,5
Desvio Padrão	0,22	0,08	0,09	0,3	0,25	0,25	2,7	0,00	0,0	0,2
Err+	0,27	0,10	0,10	0,4	0,32	0,33	5,9	0,00	0,00	0,3
Err-	0,32	0,15	0,18	0,3	0,63	0,63	4,6	0,00	0,00	0,5

G. Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto E em rolhas neutrocork

As tabelas G.1 e G.2 expõem resultados da performance das rolhas neutrocork tratadas com o produto E ao fim de oito dias e um mês em garrafa, respetivamente, para a fase industrial.

Tabela G. 1 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de oito dias em garrafa de rolhas tratadas com o produto E na fase industrial

Produto E- 8 dias em garrafa													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	Mm	Mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m ³	G	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,87	24,02	24,03	24,03	0,03	4,40	5,66	284,29	5,71	26,5	0,00	0,00	0,9
MÁXIMO	44,11	24,14	24,14	24,13	0,07	4,50	5,81	290,39	5,85	28,2	0,00	0,00	1,3
MÍNIMO	43,60	23,87	23,92	23,90	0,00	4,30	5,52	278,50	5,56	24,6	0,00	0,00	0,4
DESVIO PADRÃO	0,14	0,07	0,06	0,06	0,02	0,07	0,08	3,17	0,07	1,0	0,00	0,00	0,3
ERR+	0,24	0,12	0,11	0,10	0,04	0,10	0,15	6,10	0,14	1,7	0,00	0,00	0,3
ERR-	0,27	0,15	0,11	0,13	0,03	0,10	0,14	5,79	0,15	1,9	0,00	0,00	0,6

Tabela G. 2 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 1 mês em garrafa de rolhas tratadas com o produto E na fase industrial

Produto E- 1 Mês em garrafa													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	Mm	mm	mm	Mm	%	g	kg/m ³	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,89	24,02	24,02	24,02	0,02	4,40	5,65	283,86	5,78	26,2	0,00	0,00	2,4
MÁXIMO	44,13	24,11	24,10	24,11	0,05	4,50	5,78	292,84	5,93	30,4	0,00	0,00	3,0
MÍNIMO	43,63	23,92	23,91	23,92	0,00	4,30	5,51	276,65	5,61	21,8	0,00	0,00	1,6
DESVIO PADRÃO	0,12	0,05	0,04	0,04	0,01	0,05	0,08	4,12	0,09	1,9	0,00	0,00	0,4
ERR+	0,24	0,09	0,08	0,09	0,03	0,10	0,13	8,98	0,15	4,2	0,00	0,00	0,6
ERR-	0,26	0,10	0,11	0,10	0,02	0,10	0,14	7,21	0,17	4,4	0,00	0,00	0,8

As tabelas G.3 e G.4 exibem os resultados da fase de engarrafamento em cave para a determinação do prazo de validade das rolhas tratadas com o produto E. Ao passo que as tabelas G.5 e G.6 mostram os mesmos resultados para o tratamento de referência ao produto E e F.

Tabela G. 3- Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto E ao fim de 1 mês em stock

Produto E – 1 Mês de engarrafamento													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	Mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	G	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,85	24,07	24,09	24,08	0,02	6,99	5,68	284,47	5,77	22,6	0,00	0,0	1,5
MÁXIMO	44,12	24,15	24,17	24,15	0,07	8,00	5,74	288,92	5,82	27,6	0,00	0,0	2,0
MÍNIMO	43,63	24,02	24,02	24,02	0,00	5,90	5,62	279,07	5,70	20,6	0,00	0,0	1,0
DESVIO PADRÃO	0,18	0,05	0,05	0,05	0,03	0,85	0,04	3,18	0,04	2,5	0,00	0,0	0,4
ERR+	0,27	0,08	0,08	0,07	0,05	1,01	0,06	4,45	0,05	5,0	0,00	0,0	0,5
ERR-	0,22	0,05	0,07	0,06	0,02	1,09	0,06	5,40	0,07	2,0	0,00	0,0	0,4

Tabela G. 4 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto E ao fim de 3 meses em stock

Produto E – 3 Meses de engarrafamento													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	G	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,60	24,03	24,02	24,03	0,03	7,68	5,64	285,43	5,78	19,9	0,00	0,0	2,4
MÁXIMO	43,70	24,06	24,09	24,06	0,07	8,50	5,77	291,48	5,89	23,3	0,00	0,0	3,2
MÍNIMO	43,52	23,99	23,96	23,98	0,00	7,30	5,58	281,65	5,70	17,7	0,00	0,0	2,1
DESVIO PADRÃO	0,07	0,02	0,04	0,03	0,02	0,39	0,06	2,95	0,06	1,7	0,00	0,0	0,4
ERR+	0,10	0,03	0,07	0,04	0,04	0,83	0,13	6,05	0,11	3,5	0,00	0,0	0,8
ERR-	0,08	0,04	0,06	0,04	0,03	0,38	0,06	3,78	0,08	2,2	0,00	0,0	0,4

Tabela G. 5 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto referência ao produto E e F ao fim de 1 mês em stock

Referência do Produto Ee F - 1 Mês de engarrafamento					
PROPRIEDADE	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Absorção
Nº Rolha	g	g	daN	mm	%
MÉDIA	5,76	5,87	23,6	0,00	1,8
MÁXIMO	6,39	6,55	27,1	0,00	2,5
MÍNIMO	5,58	5,66	20,0	0,00	1,4
DESVIO PADRÃO	0,26	0,27	2,2	0,00	0,3
ERR+	0,63	0,68	3,5	0,00	0,7
ERR-	0,18	0,21	3,6	0,00	0,4

Tabela G. 6 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto referência ao produto E e F ao fim de 3 meses em stock

Referência do Produto Ee F - 3 Meses de engarrafamento					
PROPRIEDADE	Massa inicial	Massa final	FE	Migração	Absorção
Nº Rolha	g	g	daN	mm	%
MÉDIA	5,62	5,78	19,2	0,00	2,8
MÁXIMO	5,73	5,88	21,6	0,00	3,4
MÍNIMO	5,53	5,68	17,8	0,00	2,2
DESVIO PADRÃO	0,07	0,08	1,3	0,00	0,3
ERR+	0,11	0,10	2,4	0,00	0,6
ERR-	0,09	0,10	1,4	0,00	0,6

H. Resultados da validação do tratamento de superfície com o produto F em rolhas neutrocork

As tabelas H.1 e H.2 revelam resultados da performance das rolhas neutrocork tratadas com o produto F ao fim de oito dias e um mês em garrafa, respetivamente, para a fase industrial.

Tabela H. 1 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de oito dias em garrafa de rolhas tratadas com o produto F na fase industrial

Produto F – 8 dias em garrafa													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,72	24,02	24,03	24,03	0,03	4,34	5,55	280,16	5,60	31,0	0,00	0,00	0,8
MÁXIMO	43,89	24,11	24,12	24,12	0,08	4,40	5,72	287,98	5,75	36,0	0,00	0,00	1,3
MÍNIMO	43,57	23,94	23,93	23,96	0,00	4,30	5,41	269,77	5,44	25,6	0,00	0,00	0,4
DESVIO PADRÃO	0,09	0,04	0,05	0,04	0,02	0,05	0,08	4,23	0,08	2,3	0,00	0,00	0,2
ERR+	0,17	0,09	0,09	0,09	0,05	0,06	0,17	7,82	0,15	5,0	0,00	0,00	0,5
ERR-	0,15	0,08	0,10	0,07	0,03	0,04	0,14	10,39	0,16	5,4	0,00	0,00	0,5

Tabela H. 2 Resultados dos testes físico-mecânicos obtidos ao fim de 1 mês em garrafa de rolhas tratadas com o produto E na fase industrial

Produto F – 1 Mês em garrafa													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,74	24,03	24,03	24,04	0,03	4,38	5,57	280,78	5,72	31,2	0,00	0,00	2,6
MÁXIMO	43,90	24,15	24,13	24,14	0,07	4,50	5,73	289,60	5,87	35,6	0,00	0,00	3,5
MÍNIMO	43,59	23,91	23,93	23,94	0,00	4,30	5,35	269,86	5,47	28,1	0,00	0,00	2,1
DESVIO PADRÃO	0,09	0,05	0,05	0,05	0,02	0,05	0,10	4,95	0,09	2,0	0,00	0,00	0,3
ERR+	0,16	0,12	0,10	0,11	0,05	0,12	0,16	8,82	0,15	4,4	0,00	0,00	0,9
ERR-	0,15	0,12	0,10	0,09	0,03	0,08	0,22	10,92	0,25	3,1	0,00	0,00	0,5

As tabelas H.3 e H.4 exibem os resultados a determinação do prazo de validade das rolhas tratadas com o produto F.

Tabela H. 3 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto F ao fim de 1 mês em stock

Produto F – 1 Mês de engarrafamento													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	Mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,87	24,11	24,12	24,12	0,03	5,16	5,63	280,97	5,70	37,6	0,00	0,0	1,2
MÁXIMO	44,00	24,18	24,17	24,18	0,07	5,30	5,80	290,05	5,88	42,8	0,00	0,0	1,4
MÍNIMO	43,73	24,02	24,09	24,06	0,01	5,00	5,53	275,85	5,60	34,9	0,00	0,0	0,4
DESVIO PADRÃO	0,08	0,05	0,03	0,04	0,02	0,11	0,09	4,74	0,09	2,4	0,00	0,0	0,3
ERR+	0,13	0,07	0,05	0,06	0,04	0,14	0,17	9,08	0,18	5,2	0,00	0,0	0,2
ERR-	0,14	0,09	0,03	0,06	0,02	0,16	0,10	5,12	0,10	2,7	0,00	0,0	0,8

Tabela H. 4 Resultados dos testes físico-mecânicos de rolhas neutrocork com aplicação do produto F ao fim de 3 meses em stock

Produto F – 3 Meses de engarrafamento													
PROPRIEDADE	Comprimento	D1	D2	Dmédio	Ovalidade	Humidade	Massa inicial	Massa volúmica específica	Massa final	FE	Migração	Capilaridade	Absorção
Nº Rolha	mm	mm	mm	mm	mm	%	g	kg/m3	g	daN	mm	%	%
MÉDIA	43,87	24,11	24,10	24,11	0,02	5,19	5,57	277,96	5,72	35,1	0,00	0,0	2,8
MÁXIMO	44,00	24,15	24,12	24,14	0,06	5,30	5,87	295,01	6,03	39,9	0,00	0,0	3,5
MÍNIMO	43,80	24,08	24,02	24,05	0,01	5,10	5,39	268,57	5,58	30,8	0,00	0,0	2,5
DESVIO PADRÃO	0,06	0,03	0,03	0,03	0,01	0,08	0,13	7,11	0,13	2,4	0,00	0,0	0,3
ERR+	0,13	0,04	0,02	0,03	0,04	0,11	0,31	17,05	0,31	4,8	0,00	0,0	0,8
ERR-	0,07	0,03	0,08	0,06	0,01	0,09	0,18	9,39	0,14	4,3	0,00	0,0	0,3