



**Universidade
de Aveiro**
Ano 2015

Departamento de Química

**Diana Andreia
Gomes Branco**

**NOVAS ABORDAGENS NA LAVAÇÃO DE ROLHAS
DE CORTIÇA**



**Universidade
de Aveiro
Ano 2015**

Departamento de Química

**Diana Andreia
Gomes Branco**

NOVAS ABORDAGENS NA LAVAÇÃO DE ROLHAS DE CORTIÇA

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin, Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e o Engenheiro Paulo Fernando Silva Gil, Diretor da Engenharia do Produto da Amorim & Irmãos, S.A.

Dedico este trabalho à minha família pelo constante apoio e à Senhora Claudina Martins Neiva por tudo o que significou e significa para mim.

o júri

presidente

Prof. Doutor Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Prof. Doutor Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto

Investigadora Auxiliar no Departamento de Engenharia Química da Universidade do Porto.

Engenheiro Paulo Fernando Silva Gil

Diretor da Engenharia do Produto da Amorim & Irmãos, S.A.

Agradecimentos

Ao meu orientador na Universidade de Aveiro, o professor Dmitry Evtyugin, pela disponibilidade e orientação científica cedida ao longo do trabalho.

Ao meu orientador na empresa Amorim & Irmãos, o Eng.º Paulo Gil, por todos os conhecimentos transmitidos.

Aos Engenheiros Rui Dias, Ana Matos e Maria Cortez da Equipar por todo o conhecimento partilhado e pelos conselhos científicos cedidos.

Agradeço ao Paulo Santos por todo o conhecimento partilhado e pela disponibilidade fornecida desde o início do trabalho, bem como pelas boleias e almoços nas viagens a Coruche.

À RAIZ, nomeadamente ao Eng.º Mendes Sousa e ao Bruno por todo o apoio prestado e conselhos fornecidos.

Agradeço à S^a Celeste pela ajuda na realização dos espectros de FTIR-ATR e à Eng.^a Ana Caço por toda a paciência e ajuda cedida.

Aos meus amigos de Aveiro e de Barroelas por todo o apoio prestado, em particular à Raquel pela boa disposição, pelas boleias da estação de Esmoriz para a fábrica, pelo companheirismo e pela paciência.

Ao Ivo, por toda a ajuda dada e apoio fornecido durante este período, assim como pelas boleias dadas para o RAIZ.

Aos meus pais e irmãos pelo constante apoio, dedicação, sacrifício e confiança que sempre depositaram em mim. Sem eles teria sido bem mais difícil.

Palavras-chave

Cortiça, Rolhas Twin Top®, Lavação, Ozono, Agentes redutores, Ácido peracético.

Resumo

A presente dissertação, realizada na Universidade de Aveiro com vínculo à empresa Amorim & Irmãos, S.A., teve como principal objetivo obter uma proposta de uma nova abordagem de tecnologia de lavação de rolhas Twin Top® de maneira a melhorar o aspeto visual e a uniformidade da cor da rolha final. Decorrente deste estudo foram apresentadas e avaliadas três novas alternativas de lavação: 1. implementação de um estágio de agente redutor (bissulfito de sódio, pirossulfito de sódio e ditonito de sódio) em substituição do acidificante usado no processo, bissulfato de sódio; 2. substituição dos reagentes usados na lavação por ácido peracético ou pentacetato de glucose em diferentes estágios; 3. aplicação de ozono como agente branqueador e como processo inovador e alternativo. Todas as alternativas foram analisadas a nível laboratorial e a substituição dos agentes redutores foi também aplicada em escala piloto. As rolhas provenientes destes ensaios foram estudadas em termos de espectroscopia UV/Vis de refletância, FTIR- ATR, teor de peróxido de hidrogénio residual, reversão de brancura e brancura ISO através de refletância difusa para o comprimento de onda de 457 nm através de colorimetria. Os resultados obtidos foram sempre comparados com o processamento convencional e com rolhas provenientes do processo industrial. Para a primeira abordagem- implementação do agente redutor- os melhores resultados correspondem ao bissulfito de sódio, que para além de reduzir o peróxido de hidrogénio residual para valores dentro do limite admissível e de neutralizar o hidróxido de sódio, permite aumentar ligeiramente os valores de brancura ISO das rolhas quando comparados com o método convencional. A aplicação do ácido peracético e do pentacetato de glucose, correspondentes à segunda abordagem experimental, apesar de permitir alcançar valores de brancura ISO no 1º e 2º estágio de lavação superiores aos do ensaio de referência, os valores finais são inferiores. Posto isto, a implementação destes reagentes parece não ser favorável nestas condições. Por último, a aplicação de ozono constitui uma alternativa mais disruptiva do ponto de vista da inovação do processo de lavação de rolhas de cortiça. Com um tempo de contato de apenas 15 minutos foi possível alcançar valores de brancura ISO semelhantes aos de lavação de rolhas de coloração “Cerveja” com uma duração no processo industrial de cerca de 2 horas, respondendo aos requisitos do projeto de melhoria do aspeto visual e da uniformidade da cor de rolha final permitindo, em simultâneo, diminuir a quantidade de TCA nas rolhas de cortiça identificadas.

Keywords

Cork, Twin Top® stoppers, Washing, Ozone, Reductive agents, Peracetic acid.

Abstract

This work, conducted at the University of Aveiro with ties to the company Amorim & Irmãos, S.A., aimed to get a proposal for a new washing technology approach to Twin Top® stoppers in order to improve the visual appearance and uniformity of color of the final stopper. As a result of this study were presented and evaluated three new alternatives for washing: 1. implementation of a stage of reducing agent (sodium bisulfite, sodium dithionite and sodium pyrosulfite) replacing the acidifier used in the process, sodium bisulfate; 2. substitution of reagents used in washing by peracetic acid or glucose pentacetate in different stages; 3. application of ozone as a bleaching agent and as an innovative and alternative process. All alternatives were analyzed at laboratory level and replacement of reducing agents was also applied on a pilot scale. The stoppers from these assays were studied in terms of UV / Vis spectroscopy reflectance, FTIR- ATR, residual hydrogen peroxide content, ISO whiteness and brightness reversion by diffuse reflectance for the wavelength of 457 nm by colorimetry. The results obtained were always compared with the conventional processing and stoppers from the industrial process. For the first approach- agent reductor implementation - best results correspond to sodium bisulfite, which in addition to reducing the residual hydrogen peroxide to within the permissible limit and neutralize the sodium hydroxide, allows to slightly increase of ISO whiteness values of the stoppers when compared with the conventional method. The application of peracetic acid and glucose pentacetate, corresponding to the second experimental approach, while allowing achieve ISO whiteness values in the 1st and 2nd washing stage higher than the reference test, the final values are lower. That said, the implementation of these reagents seems to not be favorable in these conditions. Finally, the ozone application is a more disruptive alternative view of the innovation washing process of cork stoppers. With a contact time of only 15 minutes it was possible to achieve ISO brightness values similar to those of "Cerveja" washing staining stoppers for a period in the manufacturing process of about 2 hours, responding to improved design requirements of the visual aspect and uniformity of the final color stopper allowing simultaneously decrease the amount of TCA in cork stoppers identified.

Índice Geral

Apresentação da empresa e enquadramento da dissertação	1
Capítulo 1 Morfologia, composição e processamento da cortiça.....	3
1.1 Origem da cortiça.....	3
1.2 Morfologia da cortiça.....	4
1.2.1 Estrutura macroscópica	4
1.2.2 Estrutura microscópica.....	5
1.3 Composição química da cortiça	6
1.3.1 Suberina.....	6
1.3.2 Lenhina.....	7
1.3.3 Polissacarídeos (celulose e hemiceluloses).....	8
1.3.4 Extratáveis.....	8
1.4 Propriedades da cortiça	9
1.5 Tipos de rolhas de cortiça.....	9
1.6 Produção de rolhas de cortiça.....	11
1.7 TCA.....	16
1.8 Processo de lavação.....	17
1.8.1 Branqueamento de rolhas	17
1.8.1.1 Cromóforos.....	17
1.8.1.2 Agentes branqueadores	18
1.9 Novas abordagens de lavação	19
1.9.1 Agentes redutores.....	20
1.9.1.1 Bissulfito de sódio.....	20
1.9.1.2 Pirossulfito de sódio	21
1.9.1.3 Ditionito de sódio	22
1.9.2 Ácido peracético.....	23
1.9.3 Ozono	24
1.10 Reversão da brancura	25
Capítulo 2 Métodos de análise e procedimento experimental.....	27
2.1 Métodos de análise	27
2.1.1 Espectroscopia UV/Vis	27
2.1.2 Espectroscopia FTIR	28
2.1.3 Brancura ISO.....	29
2.1.4 Teor de peróxido de hidrogénio residual.....	30
2.1.5 Reversão da brancura	31
2.1.6 Determinação de TCA.....	31
2.2 Procedimento experimental.....	32

2.2.1	Lavação com agentes redutores.....	32
2.2.2	Lavação com aplicação de ácido peracético.....	35
2.2.3	Lavação com ozono.....	37
Capítulo 3	Resultados e Discussão	38
3.1	Metodologia de determinação da brancura de rolhas	38
3.2	Avaliação da brancura de rolhas lavadas em condições fabris.....	39
3.3	Lavação com agentes redutores.....	40
3.3.1	Lavação em escala laboratorial	40
3.3.2	Ensaio em escala piloto	44
3.4	Lavação laboratorial com aplicação de ácido peracético	45
3.5	Lavação laboratorial com ozono	48
Capítulo 4	Conclusões	55
	Bibliografia	57
	Anexo	61
	Anexo A- Métodos de análise e procedimento experimental.....	61
A.1	Caudal de ozono produzido.....	61
A.2	Determinação da concentração em percentagem dos reagentes por densidade.....	61

Índice de Figuras

Figura 1.1- Representação esquemática do crescimento da secção axial do sobreiro. (A) cortiça (tecido suberoso), (B) câmbio súbero-felogénio, (C) felogénio, (D) floema, (E) câmbio floema-madeira, (F) madeira, (G) raspa, (H) canais lenticelulares, (I) área de produção de rolhas, (J) anéis anuais de crescimento. [9, 14].....	4
Figura 1.2-(A) Imagem microscópica de cortiça natural [53]; (B) Representação esquemática da disposição celular na secção de crescimento da cortiça. [9].....	5
Figura 1.3- Representação de uma célula de cortiça e suas camadas. [14]	5
Figura 1.4- Proposta de modelo de Bernards para a estrutura macromolecular da Suberina. ^[19] ..	7
Figura 1.5- Álcoois precursores da lenhina. (1) Álcool <i>p</i> -cumarílico; (2) Álcool coniferílico; (3) Álcool sinapílico.[55].....	8
Figura 1.6- Estrutura molecular da celulose. [24]	8
Figura 1.7- Processo de produção de rolhas Twin Top®.....	12
Figura 1.8- Descortiçamento. (A) Abrir; (B) Separar; (C) Extrair.....	13
Figura 1.9- Bastões de cortiça formados após o processo de extrusão.	14
Figura 1.10- Retificação do diâmetro da rolha.....	14
Figura 1.11- Equipamento industrial de lavagem de rolhas.	15
Figura 1.12- Estrutura química do TCA.....	16
Figura 1.13- Principais grupos funcionais na composição dos cromóforos da lenhina. [34]	17
Figura 1.14- Alguns grupos cromóforos. (1-Tipo quinona ; 2-Duplas ligações conjugadas com grupo aldeído; 3-Duplas ligações conjugadas com cetona; 4- Tipo estilbeno; 5- Tipo ácido mucónico).....	18
Figura 1.15- Estrutura molecular do anião ditonito.	22
Figura 1.16- Estrutura química de pentacetato de glucose. [54]	23
Figura 1.17- Mecanismo de formação de ácido peracético a partir de PAG.....	24
Figura 1.18- Estruturas de ressonância do ozono.....	24
Figura 2.1- Espectrofotómetro <i>Evolution 220</i>	27
Figura 2.2-Espectrofotómetro <i>Tensor 27</i>	29
Figura 2.3- Colorímetro <i>CM-2300d</i> utilizado para medir a brancura ISO.	30
Figura 2.4- Equipamento <i>RQflex</i>	30
Figura 2.5- Aparelho utilizado para realizar a reversão da brancura.	31
Figura 2.6- Equipamento laboratorial utilizado nos ensaios dos agentes redutores.	32
Figura 2.7- Equipamento piloto utilizado no ensaio dos agentes redutores.	34
Figura 2.8- Equipamento utilizado no ensaio aplicando ácido peracético com ar forçado.	36
Figura 2.9- Equipamento utilizado nos ensaios com ozono.	37
Figura 3.1- Espectro UV/Vis para diferentes métodos de lavagem.....	38

Figura 3.2- Comparação da refletância e absorvância, bem como da brancura ISO entre rolhas de lavação com coloração “branca” e “cerveja” e rolhas sem lavação.	39
Figura 3.3- Comparação de UV-vis de rolhas tratadas com os três agentes redutores e sem lavação prévia.	42
Figura 3.4- Comparação da refletância e absorvância, bem como da brancura ISO entre as rolhas branqueadas com ozono, rolhas brancas, rolhas sem lavação e rolhas com lavação do tipo cerveja.	49
Figura 3.5- Comparação de brancura ISO de diferentes tempos de branqueamento por ozono com a lavação de grau de cor “cerveja”.	50
Figura 3.6- FTIR-ATR de rolha Twin Top® sem lavar.	50
Figura 3.7- FTIR-ATR das colas existentes nas rolhas Twin Top®.	51
Figura 3.8- FTIR-ATR de uma rolha de cada ensaio de branqueamento por ozono.	51
Figura 3.9- Brancura ISO de rolhas Twin Top® clean zero após branqueamento por ozono durante 15 minutos.	53
Figura 3.10- Quantificação media de TCA antes e após tratamento com ozono e limite de quantidade de TCA.	53
Figura A.1- Gráfico presente no gerador de ozono para cálculo da produção de ozono.	61

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Composição química da cortiça. [9].....	6
Tabela 1.2- Propriedades da cortiça. [9, 14].....	9
Tabela 1.3- Tipos de rolhas produzidos na A&I. [29, 4].....	10
Tabela 1.4- Potenciais de redução de alguns agentes de branqueamento. (pH=1) [40]	20
Tabela 2.1- Resumo do procedimento utilizado na aplicação de novos agentes redutores.	33
Tabela 2.2- Concentração e pH dos reagentes utilizados.....	33
Tabela 2.3- Resumo do procedimento de aplicação do ácido peracético.....	35
Tabela 2.4- Resumo do procedimento de aplicação do PAG.....	36
Tabela 3.1- Comparação de brancuras ISO utilizando diferentes agentes redutores com o método convencional.	40
Tabela 3.2- Brancura ISO de rolhas Twin Top® sem lavar com tratamento de 15 minutos com agente redutor.....	41
Tabela 3.3- Resumo da análise do efeito do volume adicionado de bissulfito de sódio e do tempo de processamento.	43
Tabela 3.4- Brancuras ISO antes a após aplicação do método de reversão de brancura.....	43
Tabela 3.5- Comparação do teor de peróxido de hidrogénio entre ensaios utilizando diferentes agentes redutores.....	44
Tabela 3.6- Teor de peróxido de hidrogénio imediatamente após realização do ensaio.....	45
Tabela 3.7-Resumo de brancuras ISO dos ensaios realizados utilizando ácido peracético.	45
Tabela 3.8- Resumo de brancuras ISO dos ensaios realizados utilizando ácido peracético com circulação de ar quente.....	46
Tabela 3.9- Comparação do ensaio aplicando PAG com o ensaio de referência.....	47
Tabela 3.10- Resumo da brancura ISO dos ensaios utilizando PAG com alteração da ordem de adição dos reagentes.....	48
Tabela 3.11- Resumo da quantidade de cola degradada em ensaios com ozono por rolha.....	52
Tabela 3.12- Vantagens e desvantagens na utilização de ozono.....	54
Tabela A.1- Massa e densidade das soluções, densidades dos reagentes em estado puro e concentração da solução.....	62

Abreviaturas

S.G.P.S, S.A	Sociedade Gestora de Participações Sociais, Sociedade Anónima
FSC	Fourest Stewardship Council®
I&D	Investigação e Desenvolvimento
UN	Unidade de Negócio
A&I	Amorim & Irmãos
CIPR	Código Internacional das Práticas Rolheiras
ROSA®	Rate of Optimal Steam Application
TCA	2,4,6-tricloroanisol
PAG	Penta Acetato de Glucose
I_0	Intensidade da luz incidente na amostra
I	Intensidade da luz transmitida pela amostra
A	Absorvância
ϵ	Coefficiente molar de extinção
l	Distância percorrida pela radiação através da amostra (cm)
C	Concentração da amostra (g/l)
K	Coefficiente de absorção
S	Coefficiente de difusão
R_∞	Refletância difusa
T	Transmitância
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Atenuada
L	Valor de peróxido de hidrogénio lido no equipamento

Apresentação da empresa e enquadramento da dissertação

A Corticeira Amorim S.G.P.S, S.A. é uma das multinacionais mais empreendedoras e dinâmicas, que teve origem no negócio da cortiça em 1870, sendo hoje líder no setor a nível mundial. [1] Há 145 anos presente no sector de transformação de cortiça é responsável por cerca de 35% da transformação mundial de cortiça, com 4 mil milhões de rolhas vendidas anualmente, 37 unidades com certificação FSC, 21 patentes submetidas a registo nos últimos 6 anos e cerca de 6 milhões de euros investidos anualmente em I&D contribuíram de forma evidente para a divulgação mundial da cortiça e fazem desta empresa uma referência mundial neste sector. [2]

A Corticeira Amorim apresenta um vasto leque de aplicações de cortiça, desde produtos de alto valor acrescentado como é o caso da rolha na indústria vinícola até produtos que incorporam avançada tecnologia, tal como os destinados à indústria aeronáutica e de construção. Face à diferenciada gama de aplicações, a Corticeira Amorim divide-se em cinco unidades de negócios (UN): matérias-primas, rolhas, revestimentos, aglomerados compósitos e isolamentos.

A UN matérias-primas garante a otimização do fluxo de matérias-primas na Corticeira Amorim e visa o desenvolvimento e o potenciamento da extração de cortiça em países e regiões onde se verifica algum abandono desta atividade. [3]

Por outro lado, a UN rolhas inclui diversas empresas de produção e distribuição, garantindo a produção anual de milhares de milhões de rolhas traduz-se numa vasta gama de rolhas, desde rolhas naturais até à introdução de rolhas técnicas que se adaptam a diferentes tipos de vinho garantindo elevados padrões de desempenho. [4]

A UN revestimentos é líder mundial na produção e distribuição de revestimentos com cortiça. Esta combina métodos tradicionais de produção com a mais recente tecnologia obtendo um portefólio ímpar de produtos de alta qualidade e de designe com elevado nível de realismo. [5] No que diz respeito à UN aglomerados compósitos é a mais tecnológica da Corticeira Amorim, conhecida internacionalmente pelo seu pioneirismo no que diz respeito à investigação, desenvolvimento e produção de novos de compósitos de cortiça certificados de alta qualidade. [6] A UN isolamentos dedica-se à produção de aglomerados de isolamento acústico e térmico, totalmente naturais e com alto desempenho técnico. [7]

É de salientar que dentro de cada uma das UN existe um departamento de I&D+I que tem como objetivo a melhoria qualitativa, a otimização de processos e tecnologias e a conceção de novos produtos e negócios. [8]

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito universitário com vínculo com a I&D+I da empresa Amorim & Irmãos integrante do grupo Corticeira Amorim.

O principal objetivo desta dissertação é obter novas abordagens para tecnologia de lavação (designado também por branqueamento ou desinfeção) de rolhas aglomeradas com 2 discos de cortiça natural, designadas por Twin Top[®], com o intuito de melhorar o aspeto visual e a uniformidade da cor da rolha final.

As novas abordagens apresentadas devem assegurar uma rolha com cor homogénea, sem evidente separação de tonalidade entre os grânulos do corpo da mesma e sem pontos negros. Para além disso, pretende-se conseguir rolhas sem uma superfície rugosa provocada durante o processo de lavação, assim como garantir, que no final do processo, as rolhas devem encontra-se sem resíduos de peróxido de hidrogénio ou então dentro do limite estipulado, abaixo de 0,2 mg/rolha.

De forma a validar as novas propostas de lavação são realizados testes de espectrofotometria, de brancura ISO, de envelhecimento acelerado e de teor de peróxido de hidrogénio residual nas rolhas previamente lavadas com os novos reagentes.

O presente documento encontra-se estruturado em 4 capítulos e um anexo, o primeiro capítulo apresenta uma introdução ao tema em estudo, o segundo capítulo caracteriza todos os métodos de análise utilizados e descreve os procedimentos realizados. No terceiro capítulo encontram-se os resultados obtidos bem como a discussão dos mesmos e, por fim, as conclusões encontram-se no quarto capítulo.

No primeiro capítulo faz-se uma breve descrição à cortiça, analisando a sua estrutura, propriedades e aplicações. Ainda neste capítulo aborda-se os tipos de rolhas existentes e o processo de produção das rolhas Twin Top[®] e expõem-se a tecnologia de lavação existente e as novas propostas em estudo.

O segundo capítulo caracteriza os métodos de análise, nomeadamente, espectroscopia UV/Vis, FTIR-ATR, brancura ISO, reversão de brancura e teor de peróxido de hidrogénio residual, que foram aplicados nas rolhas que sofreram as novas abordagens de lavação e descreve-se os procedimentos realizados.

O terceiro capítulo compila os resultados obtidos para todas as propostas assim como a discussão dos mesmos. Por último, o quarto capítulo apresenta as conclusões do trabalho desenvolvido e é apresentado trabalho que poderia ser realizado no futuro.

Capítulo 1 Morfologia, composição e processamento da cortiça

1.1 Origem da cortiça

A cortiça é um material 100% natural, renovável e sustentável que tem sido usada por muitos séculos. [9] Esta é a casca do sobreiro (*Quercus suber* L.), extraída periodicamente de 9 em 9 anos, sendo regulamentada pelo Decreto-lei N°169/2001.

O sobreiro é uma árvore singular que existe há mais de 60 milhões de anos e que se adapta bem às regiões semiáridas concentrando-se assim na Europa mediterrânica ocidental (Portugal, Espanha, sul de França, parte da Itália e norte de África) e na China, sendo que a Europa corresponde a cerca de 60% da área total de produção e produz mais de 80% da cortiça mundial. [9, 10]

Portugal é o maior produtor de cortiça, com cerca de 53% da produção mundial, tendo produzido em 2011 aproximadamente 150 mil toneladas, contendo uma extensão de 716 mil hectares de sobreiro. [11, 12]

A *Quercus suber* L. tem uma média de vida de 150 a 200 anos, o que corresponde a cerca de 16 descortiçamentos [12] isto é possível pelo facto de esta árvore apresentar um desenvolvimento notável de tecido suberoso, cortiça, que constitui a sua proteção e tem propriedades físico-mecânicas únicas.

A cortiça é retirada em grandes pranchas abauladas, muito leves e ainda húmidas da seiva da árvore. De cada sobreiro, são extraídos em média 40 a 60 kg de cortiça. O facto de nenhuma árvore ser cortada, constitui um exemplo extraordinário em termos de sustentabilidade e de interdependência entre a indústria da cortiça e a preservação do ambiente. [13]

O valor da cortiça para a indústria depende principalmente de dois fatores: o calibre das pranchas, que está relacionado com o crescimento anual da cortiça, e a qualidade da cortiça, que inclui a porosidade dada pelos canais lenticulares e defeitos bióticos ou abióticos. [11]

A cortiça pode-se classificar em cortiça virgem, secundeira ou amadia. A cortiça virgem é a cortiça que é extraída após o primeiro descortiçamento (desboia), aos 25 anos de existência da árvore. Esta cortiça tem uma estrutura bastante irregular e com uma dureza indesejada para a produção de rolhas naturais, tendo assim outro tipo de aplicações, como pavimentos, isolamentos, rolhas técnicas, entre outros. [14, 15] A cortiça secundeira corresponde à cortiça do segundo descortiçamento e, embora tenha uma superfície mais regular e seja menos dura, permanece imprópria para a produção de rolhas naturais. Após o terceiro descortiçamento obtém-se a cortiça amadia que tem uma estrutura regular o que torna possível a fabricação de rolhas naturais de elevada qualidade.

1.2 Morfologia da cortiça

1.2.1 Estrutura macroscópica

A cortiça exibe um aspeto homogéneo, sem aparente diferenciação celular. Quando o sobreiro sofre descortiçamento a parte exterior do entrecasco fica exposta. Esta, por sua vez, é empurrada pelas camadas sucessivas de células novas formadas exteriormente (felema) pelo felogénio do sobreiro e células de feloderme, em menor quantidade, formadas para o interior do sobreiro originando um tecido suberoso ao qual se dá o nome de cortiça. Após a divisão celular, as células recentemente formadas não têm as suas dimensões finais e, deste modo, submetem-se a um crescimento no protoplasma (interior da célula), continuando assim o crescimento do tecido felogénico e, conseqüentemente, o diâmetro da árvore. [9]

A raspa, que constitui a camada externa da cortiça, seca, contrai e endurece, fendilhando por ação do aumento do perímetro exterior em relação ao perímetro interior, devido ao crescimento. A cortiça virgem não apresenta raspa. [14] A raspa é a camada mais grossa diminuindo progressivamente a quantidade de tecido suberoso produzido até ao próximo descortiçamento. [16]

A adição anual de camadas felogénicas provoca uma evolução lenticelular, formando assim os canais lenticelulares, estes são canais/poros que fazem o contacto entre o meio ambiente e o interior da árvore. O tipo de poros, a sua dimensão, quantidade e distribuição, são fatores que influenciam a qualidade da cortiça.

A cortiça apresenta uma cor acastanhada, não existindo uma uniformidade da cor, estando relacionada com a idade de crescimento dos anéis, enquanto a raspa apresenta um aspeto irregular de coloração castanho-escuro. Na Figura 1.1 é possível observar o descrito anteriormente, assim como as diferentes componentes de uma secção axial de um sobreiro adulto.

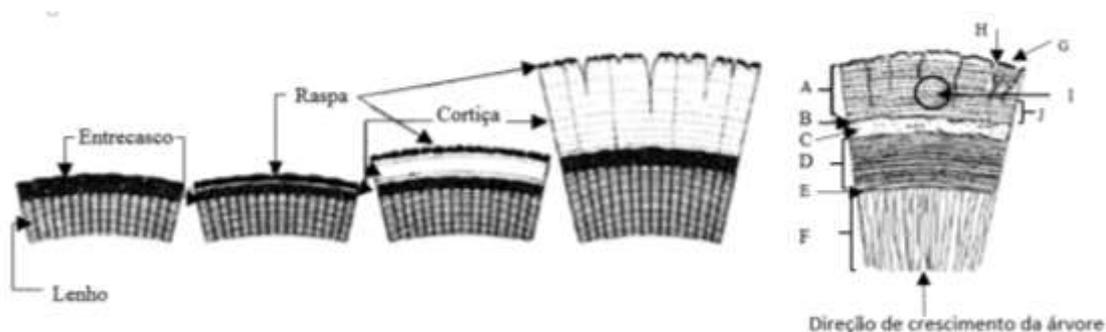


Figura 1.1- Representação esquemática do crescimento da secção axial do sobreiro. (A) cortiça (tecido suberoso), (B) câmbio súbero-felogénio, (C) felogénio, (D) floema, (E) câmbio floema-madeira, (F) madeira, (G) raspa, (H) canais lenticelulares, (I) área de produção de rolhas, (J) anéis anuais de crescimento. [9, 14]

1.2.2 Estrutura microscópica

A cortiça é definida como um tecido homogêneo constituído por células de parede fina agrupadas numa estrutura alveolar característica, normalmente sem espaço intercelular. As células podem ser descritas como prismas retangulares, colocados paralelamente na direção radial da árvore. (Figura 1.2) [9, 17] As células comunicam entre si por microcanais que atravessam a parede celular (plasmodesmos).

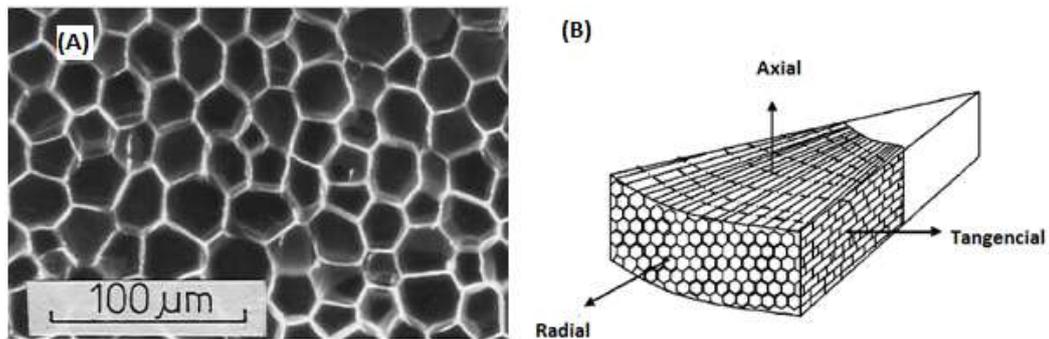


Figura 1.2-(A) Imagem microscópica de cortiça natural [53]; (B) Representação esquemática da disposição celular na secção de crescimento da cortiça. [9]

As paredes celulares são constituídas por uma base estrutural de lenhina e celulose com suberina, polifenóis e ainda ceras extratáveis. A parede celular das células de cortiça apresentam cinco camadas: duas de natureza celulósica que forram as cavidades celulares correspondendo à parede terciária, duas mais interiores com suberina e ceras que conferem impermeabilidade à célula formando assim a parede secundária e ainda uma camada média lenhificada que confere rigidez e estrutura. As diferentes camadas especificadas podem-se observar na Figura 1.3. [14]

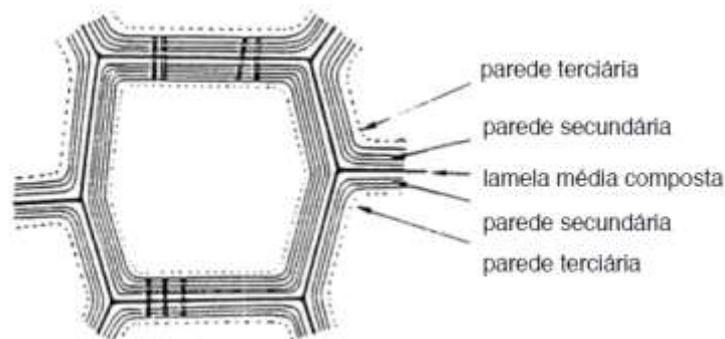


Figura 1.3- Representação de uma célula de cortiça e suas camadas. [14]

Uma célula de cortiça tem em média entre 30 e 40 µm de largura e 35-45 µm de altura, sendo que cada centímetro cúbico de cortiça contém cerca de 40 milhões de células dispostas em fiadas perpendiculares ao tronco do sobreiro. [14]

Cada anel anual compreende normalmente 50 a 200 camadas de células de largura (1-6 mm) sendo que o crescimento de tecido é menos pronunciado durante o Outono/Inverno e aumenta em

volume na Primavera/Verão, podendo-se observar anéis de crescimento distintos constituídos por células de diferentes tamanhos e espessuras quer sejam formados numa época ou outra. [14, 16]

1.3 Composição química da cortiça

A composição química da cortiça tem sido amplamente estudada ao longo dos anos por diferentes químicos até se chegar a um consenso. De facto, já se encontra provado que fatores como a origem geográfica, clima, solo, origem genética, as dimensões da árvore, idade (cortiça virgem ou amadia) e as condições de crescimento apresentam uma grande influência na sua composição química.

O estudo minucioso da composição química da cortiça é muito importante pois são os constituintes químicos que conferem à cortiça as propriedades que a tornam numa matéria-prima tão apreciável no mundo industrial. Os componentes químicos existentes no tecido suberoso, bem como a sua percentagem na cortiça podem ser observados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1- Composição química da cortiça. [9]

<i>Componente</i>	<i>(%) na cortiça</i>
Suberina	33,5
Lenhina	26,0
Polissacarídeos (Celulose e Hemicelulose)	25,0
Extratáveis	13,0
Cinzas	2,5

1.3.1 Suberina

Tal como demonstrado na Tabela 1.1, o componente presente em maior percentagem na cortiça é a suberina. Esta é responsável por propriedades únicas da cortiça tais como uma notável elasticidade, baixa densidade, impermeabilidade a líquidos e gases, baixa condutividade térmica e sonora, entre outras. [18] Para além destas propriedades a suberina desempenha um papel fundamental como barreira protetora entre o organismo e o ambiente envolvente. [19]

A suberina é um biopolímero constituído por dois domínios, um alifático e outro aromático. Este componente encontra-se presente nas paredes celulares da cortiça, no entanto, a sua estrutura polimérica não pode ser estudada como uma repetição de monómeros devido à impossibilidade de definir a disposição espacial da macroestrutura da suberina. Posto isto, diversos estudos foram realizados por forma a tentar alcançar a estrutura macromolecular, contudo apesar de serem conhecidos alguns modelos, ainda nenhum deles é exato. A Figura 1.4 demonstra o modelo proposto por Bernards obtido através da suberina presente na periderme da batata. [18, 19]

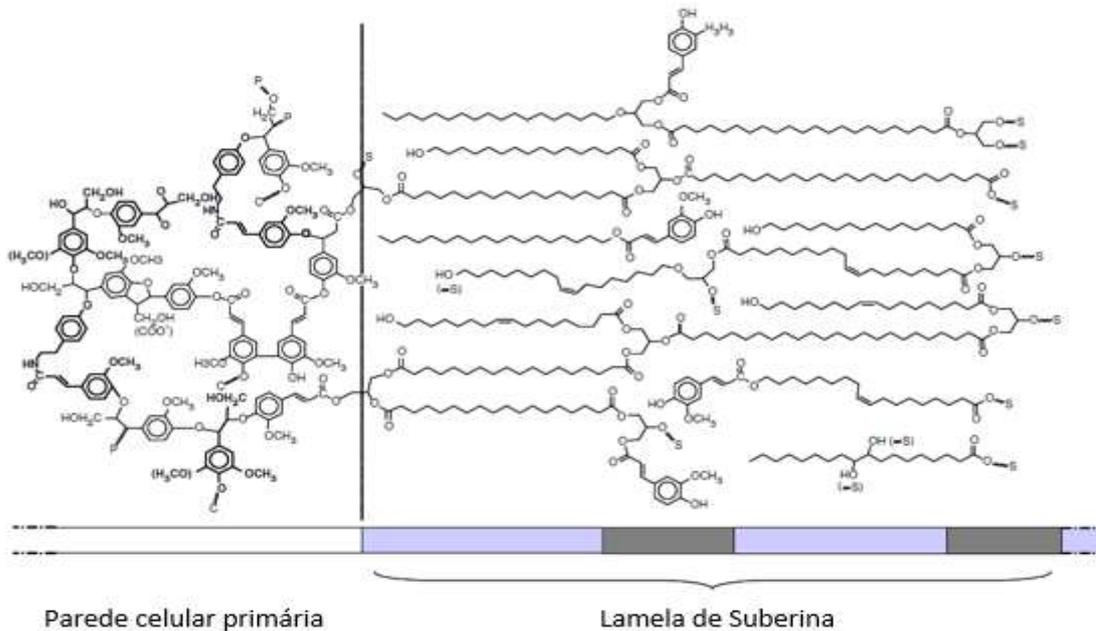


Figura 1.4- Proposta de modelo de Bernards para a estrutura macromolecular da Suberina. [19]

Como se pode analisar a partir da Figura 1.4, a suberina consiste num poliéster reticulado, composto por cadeias alifáticas e aromáticas ligadas covalentemente a uma matriz fenólica, ou seja, existem basicamente três tipos de monómeros: o glicerol, os compostos alifáticos de cadeia longa e os compostos aromáticos.

O glicerol é um monómero fundamental na estrutura macromolecular da suberina pois este permite estabelecer três ligações éster atuando como elo de ligação entre os monómeros alifáticos e também entre os domínios polialifáticos e poliaromáticos. [18]

O domínio polialifático é maioritariamente constituído por cadeias de ácidos gordos do tipo ω -hidróxi e de ácidos α,ω -dicarboxílicos interligados através de unidades de glicerol. O domínio poliaromático encontra-se dividido em duas partes distintas, a primeira é formada por unidades de ácido hidróxicinâmico esterificadas por glicerol ou ácidos gordos do tipo ω -hidróxi, que se encontra incorporada no domínio alifático e a segunda parte é composta por unidades de ácido hidróxicinâmico ligadas entre si. [18–20]

1.3.2 Lenhina

A lenhina é o segundo composto mais abundante no tecido suberoso, localizada precisamente nas paredes celulares confere assim rigidez, suporte e proteção. [14, 21] Da mesma forma que nos materiais lenho-celulósicos, a lenhina é um heteropolímero reticulado de natureza aromática e não regular, sendo os seus precursores primários os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 1.5) ligados entre si por ligações β -O-4, β - β , β -5, 5-5, 4-O-5. [22]

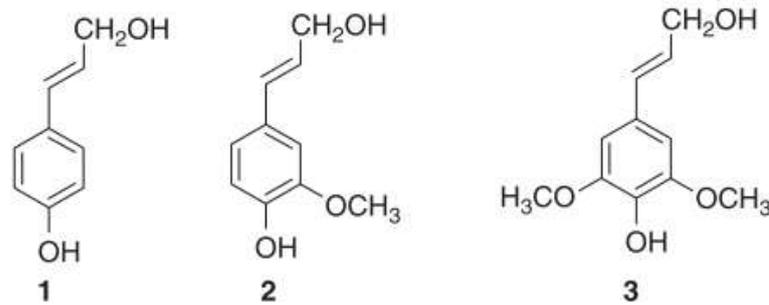


Figura 1.5- Álcoois precursores da lenhina. (1) Álcool *p*-cumarílico; (2) Álcool coniferílico; (3) Álcool sinapílico.[55]

1.3.3 Polissacarídeos (celulose e hemiceluloses)

A celulose, presente na estrutura das células da cortiça, é um polímero linear composto exclusivamente por unidades de anidro β -*D*-glucopiranosose ligadas por ligações glicosídicas do tipo β -1-4, esta possui um peso entre os 1000 e 2000 kDa. Tal como mostra a Figura 1.6, na cadeia da celulose, cada unidade *D*-glucopiranosídica contém três grupos hidroxilos, dois secundários (em C2 e C3) e um primário (em C6). Os grupos hidróxilos das extremidades da cadeia apresentam propriedades químicas distintas, sendo um redutor (terminal redutor) e outro não redutor (terminal não redutor).

As hemiceluloses, polissacarídeos de origem não celulósica, essencialmente, são heteropolissacarídeos com uma estrutura amorfa, ramificada e com peso molecular bastante inferior ao da celulose (20 a 40 kDa), e ligam-se à lenhina e possivelmente à celulose conferindo suporte e rigidez às células de cortiça. [23, 24]

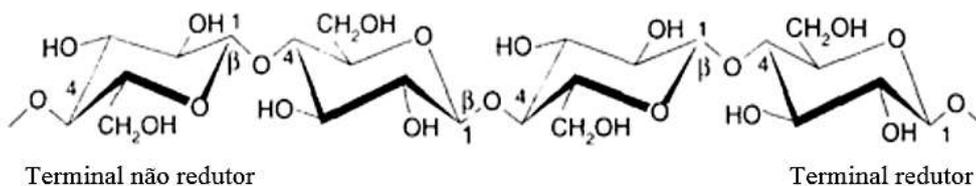


Figura 1.6- Estrutura molecular da celulose. [24]

1.3.4 Extratáveis

A cortiça possui na sua composição química, uma quantidade considerável de substâncias que não são constituintes estruturais da parede celular e que podem ser removidos por extração com solventes. [25] Os extratáveis dividem-se em dois grandes grupos: os ceróides e os compostos fenólicos. Os ceróides influenciam nas características de impermeabilização da cortiça, enquanto os compostos fenólicos desempenham funções de proteção contra ataques de organismos biológicos. [14]

Dentro dos compostos fenólicos encontram-se os taninos que se subdividem em dois grupos: os taninos hidrossolúveis e as proantocianidinas, sendo que as proantocianidinas têm como principais constituintes as catequinas e as leucoantocianidinas. [23] Estes últimos são responsáveis pelas sensações gustativas dos vinhos, nomeadamente ao nível de adstringência. [26]

1.4 Propriedades da cortiça

A cortiça compila uma vasta gama de propriedades físicas e químicas que a tornam ideal para diversas aplicações, sendo estas apresentadas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2- Propriedades da cortiça. [9, 14]

Propriedade	Caraterísticas
Densidade	<ul style="list-style-type: none">• O tecido suberoso apresenta uma densidade entre valores de 120 a 180 kg/m³isto porque cerca de 90% do volume da cortiça é ar ou uma mistura gasosa de composição diferente da do ar;• Depende do tipo de cortiça, do processo de cozedura, das dimensões das células dos canais lenticelulares e da densidade das pranchas;• Esta propriedade deve ser conciliada com a elasticidade pois se a cortiça for excessivamente leve a elasticidade diminui.
Impermeabilidade	<ul style="list-style-type: none">• A suberina sendo uma substância de baixa polaridade e portanto hidrófoba, torna a cortiça um material muito pouco permeável a líquidos e gases;• Propriedade conferida pela quantidade de suberina existente.
Porosidade	<ul style="list-style-type: none">• Quanto maior a quantidade de canais lenticelulares maior será a sua porosidade e desta forma menor será a sua qualidade;• Propriedade intimamente ligada com a qualidade da cortiça, com a existência de mais ou menos canais lenticelulares;• A cortiça destinada ao fabrico de rolhas apresenta, geralmente, uma porosidade abaixo dos 10%.
Compressibilidade e elasticidade	<ul style="list-style-type: none">• Os baixos teores de lenhina conferem grande flexibilidade às membranas celulares, que por sua vez, permitem que, ao exercer-se compressão na rolha, o gás existente dentro das células comprime-se e a sua pressão aumenta. Após relaxação, a rolha readquire a sua forma original, realizando desta forma pressão sobre o gargalo da garrafa possibilitando em condições normais uma boa vedação;• Estas propriedades associadas à baixa permeabilidade permitem a utilização da cortiça como vedante.

1.5 Tipos de rolhas de cortiça

Com o crescente desenvolvimento tecnológico, a utilização da cortiça e dos seus derivados para além da indústria rolheira tem vindo a aumentar de forma quase exponencial, sobretudo na

construção civil, em pavimentos ou isolamentos, mas também numa infinidade de outras aplicações como vestuário, pesca, mobiliário, calçado ou indústria automóvel. [27] No entanto, as rolhas representam cerca de 70 % do valor acrescentado da indústria [28], desta forma e devido à elevada aposta de I&D na indústria rolheira e ao próprio desenvolvimento da indústria vinícola existem diversos tipos de rolhas com diferentes especificações de calibres e formatos, de modo a adaptarem-se à vasta gama de bebidas e garrafas preenchendo as necessidades do mercado. Na Tabela 1.3 é possível identificar os diferentes tipos de rolhas produzidos na A&I bem como as suas características e vantagens e/ou aplicações.

Tabela 1.3- Tipos de rolhas produzidos na A&I. [29, 4]

Tipo de Rolha	Características	Vantagens e/ou Aplicações	Imagem
Natural	Rolha tradicional perfurada a partir da casca do sobreiro; Rolha 100% natural.	Recomendada para vinhos de reserva e de longo estágio pois permite uma boa maturação do vinho.	
Acquamark®	Rolha natural com revestimento de base aquosa.	Rolha natural, biodegradável e ecológica com elevada performance de vedação e conservação do vinho.[30]	
Spark®	Rolha técnica com corpo de granulado de 3-7 mm com dois discos de cortiça natural em um dos topos.	Ideal para vedar bebidas do tipo champanhes e espumantes.	
Twin Top®	Rolha técnica com corpo de granulado de cortiça de 3-7mm e um disco de cortiça natural em cada topo.	Aconselhada para vinhos frutados e de curto período de estágio em garrafa.	
Neutrocork®	Rolha técnica de granulado de cortiça de 1-2 mm.	Rolha indicada para vinhos com alguma complexidade e de consumo rápido (até dois anos); Apresenta elevada estabilidade estrutural.	

Tipo de Rolha	Características	Vantagens e/ou Aplicações	Imagem
Top series®	Rolha de cortiça natural capsulada possuindo um design diferenciador.[31]	<p>Existem quatro categorias consoante o material utilizado na capsula:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ <i>Prestige</i>- cápsulas inteiramente desenvolvidas a partir de materiais nobres e metais preciosos; ✓ <i>Elegance</i>- materiais de cerâmica, madeira, metal e plástico metalizado; ✓ <i>Premium</i>- cápsulas personalizadas ao nível de cores, formatos e materiais; ✓ <i>Classic Value</i>- rolhas com diferentes cores e moldes; <p>Recomendadas para engarrafamento de vinhos licorosos/ generosos e em bebidas espirituosas.</p>	
Advantec®	Rolha técnica constituída por granulado de cortiça com revestimento de cor branca ou creme; Existe também a Advantec Colours® cujo revestimento é colorido.	<p>Concebidas para vinhos de grande rotação;</p> <p>A gama Advantec Colours® é direcionada para o público jovem e para bebidas de consumo rápido.</p>	
Aglomerada	Rolha constituída por granulado de cortiça.	<p>Ideal para vinhos de consumo rápido; Excelente relação custo-performance.</p>	

1.6 Produção de rolhas de cortiça

Desde a prancha até ao produto final, a cortiça passa por um conjunto de etapas que se diferenciam de acordo com o tipo de rolha a que se destinam. Uma vez que todo o estudo foi realizado em rolhas técnicas Twin Top® o seu processo de produção encontra-se esquematizado na Figura 1.7. [13, 15]

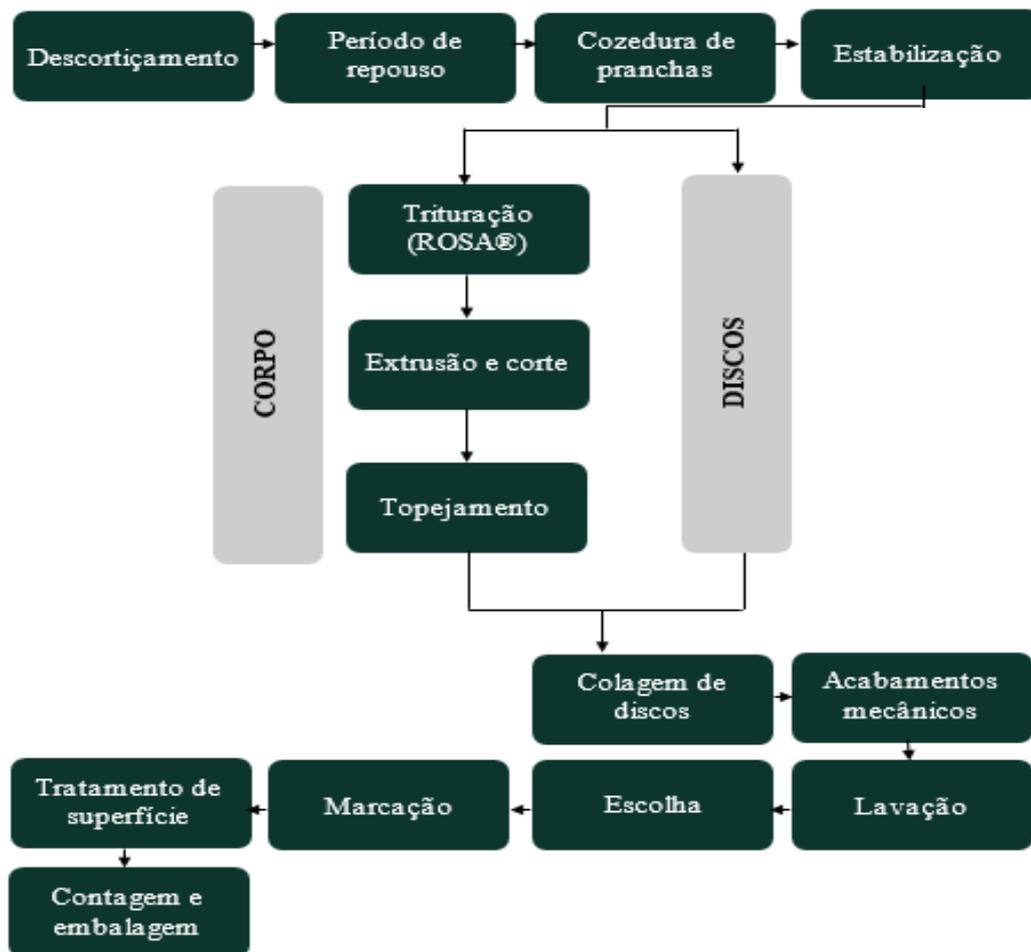


Figura 1.7- Processo de produção de rolhas Twin Top®.

✓ Descortiçamento

Realiza-se durante a fase mais ativa do crescimento da cortiça (Maio-Agosto) pois é mais fácil descascá-la sem ferir o tronco. O trabalho é feito por profissionais especializados, descortidores, que manejam a única ferramenta usada neste processo: um machado.

Para que este processo seja permitido cada tronco necessita de um perímetro de cerca de 70 cm quando medido a 1,5 m do chão. Este procedimento é executado em cinco etapas (abrir, separar, traçar, extrair e descalçar) de uma maneira muito cuidadosa. A cortiça é extraída na forma de pranchas e no final do processo de remoção de cortiça marca-se a árvore, usando o último algarismo do ano do descortiçamento.

As pranchas mais finas destinam-se à produção de discos para rolhas técnicas ou outros materiais. Na Figura 1.8 encontram-se algumas imagens relativas ao procedimento de descortiçamento.



Figura 1.8- Descortiçamento. (A) Abrir; (B) Separar; (C) Extrair.

✓ **Período de repouso**

As pranchas de cortiça extraídas do sobreiro são empilhadas ao ar livre sendo colocadas sobre estruturas de aço inoxidável em grandes áreas cimentadas, construídas num plano inclinado. Este procedimento evita que a cortiça permaneça em contacto com o solo e apresenta resultados muito significativos na redução da contaminação microbiana. As pilhas são feitas de forma a maximizar o escoamento da água e a circulação do ar.

Estas pilhas são formadas seguindo as regras definidas no CIPR, com o objetivo de permitir a maturação, estabilização e desenvolvimento de um teor de humidade uniforme da cortiça. Segundo o CIPR, este período de repouso nunca deve ser inferior a seis meses. [32]

✓ **Cozedura**

Este é a primeira etapa do processo industrial da produção de rolhas de cortiça. As pranchas que já tenham feito o período de repouso são colocadas em água limpa a ferver com o objetivo de limpar a cortiça, extrair substâncias hidrossolúveis, aumentar a espessura e assim reduzir a sua densidade e por fim torna-la mais macia e elástica.

✓ **Estabilização**

Período de duas a três semanas no qual se aplanam as pranchas para que a cortiça obtenha a consistência necessária para a sua transformação em rolhas.

✓ **Trituração**

Os desperdícios de cortiça produzidos durante outras etapas do processo, bem como cortiça virgem e secundária são triturados em grãos entre 3 a 7 mm. O granulado de cortiça passa pelo processo ROSA® (do inglês “Rate of Optimal Steam Application”), que usa vapor de água e condições de temperatura controlada com o objetivo de extrair compostos orgânicos voláteis de entre os quais o 2,4,6-tricloroanisol, mais comumente designado por TCA. [33]

✓ **Extrusão e corte**

O granulado de cortiça é misturado num processo de extrusão com resina de poliuretano, ou seja, produz-se de forma semi contínua bastões de cortiça com a largura ligeiramente superior à desejada, que são cortados automaticamente em corpos da rolha Twin Top® de forma integral. A Figura 1.9 demonstra os bastões de cortiça formados durante a extrusão.



Figura 1.9- Bastões de cortiça formados após o processo de extrusão.

✓ **Topejamento**

Nesta etapa, o comprimento do corpo da rolha é regularizado até às dimensões previamente especificadas, por forma a uniformizar o comprimento dos corpos.

✓ **Colagem dos discos**

Os discos previamente produzidos são colados ao corpo da rolha Twin Top® proveniente do topejamento, esta colagem é possível através de uma cola aprovada para estar em contato com alimentos. Este processo realiza-se de forma automática.

✓ **Acabamentos mecânicos**

A rolha adquire as dimensões finais desejadas pelo cliente, por correção do comprimento e do diâmetro da rolha, isto ocorre pelo processo de retificação/polimento através de agentes abrasivos. A Figura 1.10 demonstra a retificação do diâmetro da rolha.



Figura 1.10- Retificação do diâmetro da rolha.

✓ **Lavação**

Após retificadas, as rolhas, passam por um processo de lavação que é um conjunto de operações que visa limpar, desinfetar e conferir às rolhas a coloração desejada pelo cliente e ocorre num equipamento industrial como o representado na Figura 1.11. A última fase da lavação é a secagem das rolhas. Os programas de lavação são definidos por equipamento e por coloração desejada.

Depois deste processo, o teor de humidade é estabilizado, obtendo-se assim uma otimização da performance da rolha como vedante e reduzindo a contaminação microbiológica.



Figura 1.11- Equipamento industrial de lavação de rolhas.

O processo de lavação é posteriormente analisado de forma mais exaustiva no ponto 1.8.

✓ **Escolha**

Nesta etapa distinguem-se as rolhas acabadas em classes diferenciadas, estas são separadas mecanicamente e fotografadas por sofisticados computadores que as classificam com base na qualidade visual e através de triagem manual de rolhas eventualmente com defeitos, onde se analisam os seus topos e corpos.

✓ **Marcacão**

Após confirmação de que as rolhas cumprem as especificações do cliente, elas podem ser marcadas por fogo, laser, indução ou tinta aprovada para contato alimentar.

✓ **Tratamento de superfície**

Nesta etapa do processo reveste-se a superfície da rolha com uma fina película de parafina ou silicone que tem como objetivo uniformizar a superfície da rolha, assim como melhorar a sua introdução, extração e a vedação da garrafa.

✓ **Contagem e embalagem**

Por fim, procede-se à contagem e embalagem das rolhas em sacos de rafia, ou sacos de plástico e caixas de cartão, conforme a nota de encomenda. Nas rolhas embaladas em sacos de polietileno é introduzido um conservante de uso generalizado na indústria vinícola (SO₂) e as embalagens são seladas e transportadas até ao cliente.

As máquinas de contar são controladas periodicamente, com padrões, de acordo com instruções próprias, com o objetivo a testar a correta contagem.

1.7 TCA

O TCA (2,4,6-tricloroanisol) é um composto químico que pertence à família dos cloroanisóis e possui a estrutura apresentada na Figura 1.12. Este composto pode estar presente em madeira, vinho e, também, na cortiça, tornando-se desta forma o principal responsável pelo “gosto a rolha”. Na realidade, quantidades muito pequenas deste composto, da ordem dos nanogramas, já permitem a deteção deste defeito.

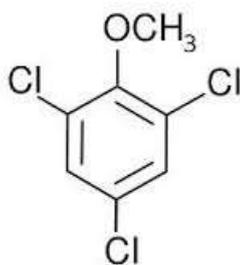


Figura 1.12- Estrutura química do TCA.

Os cloroanisóis são formados a partir de clorofenóis por ação de enzimas presentes na grande maioria dos fungos, com graus de atividade variáveis. Esses fungos podem ser encontrados na natureza e, potencialmente, na cortiça. Daí a importância das boas práticas de produção de rolhas, nomeadamente de períodos de estabilização curtos da matéria-prima após cozedura e a correta gestão dos materiais que entram em contacto com as rolhas de modo a reduzir a possibilidade da formação deste tipo de compostos.

Com o intuito de eliminar o TCA e outros compostos orgânicos voláteis, a A&I desenvolveu a tecnologia ROSA[®], esta usa vapor de água e condições de temperatura controlada. O TCA que se encontra na superfície da rolha é assim eficazmente extraído por arrastamento por parte do vapor de água. [33]

1.8 Processo de lavação

O processo de lavação, de acordo com o CIPR, é um “conjunto de operações destinadas a assegurar a limpeza, o despoeiramento e a desinfecção das rolhas de cortiça”¹ ao qual a empresa adiciona um processo de branqueamento, conferindo-lhes um melhor aspeto visual e a ausência de microrganismos. [32]

1.8.1 Branqueamento de rolhas

O processo de branqueamento tem como principal objetivo a desinfecção e o aumento da brancura da superfície da rolha, uma vez que este processo decorre na superfície da mesma conferindo-lhe as características visuais desejadas. Para tal, é necessário degradar e remover parcialmente a lenhina e/ ou degradar os compostos existentes de origem polifenólica, pois são estes os compostos que mais influem na coloração da cortiça.

1.8.1.1 Cromóforos

Os cromóforos ou grupos cromóforos são conjuntos de átomos responsáveis pela cor, neste caso, da cortiça. Estes elementos abrangem a maioria dos constituintes da cortiça o que significa que todos eles potenciam a cor da mesma, no entanto, a lenhina é o constituinte apontado como o que mais influencia na coloração da cortiça. [34]

Estudos efetuados demonstram que as principais unidades cromóforas da lenhina são os grupos carbonilo, etilénico e os anéis aromáticos quando conjugadas, podendo se observar na Figura 1.13 os grupos referidos de forma individual.



Figura 1.13- Principais grupos funcionais na composição dos cromóforos da lenhina. [34]

Uma vez que estas unidades estejam isoladas deixam de conferir cor à cortiça, contudo o problema surge quando elas se conjugam entre si. Existe uma vasta diversidade de grupos cromóforos, sendo que a distinção entre eles se baseia no tipo de grupos funcionais conjugados (duplas ligações, essencialmente), podendo-se observar alguns exemplos na Figura 1.14.

¹ Fonte – Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR) – versão 6.3 - 2011

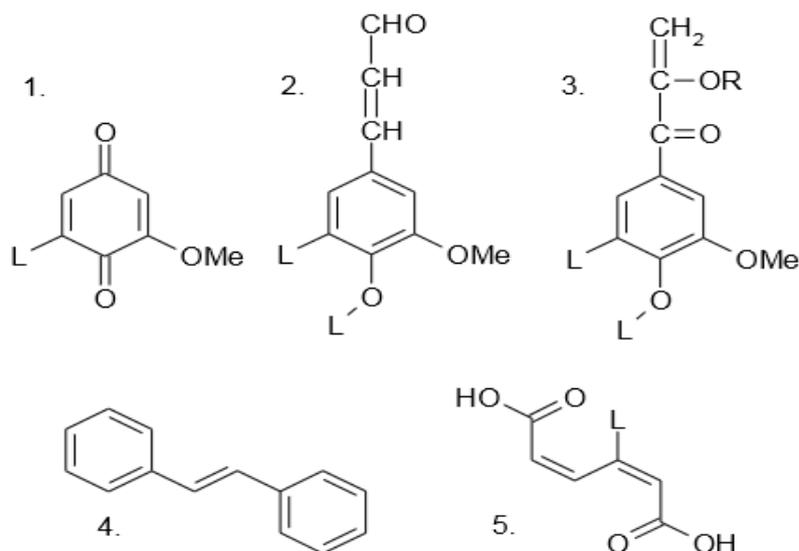


Figura 1.14- Alguns grupos cromóforos. (1-Tipo quinona ; 2-Duplas ligações conjugadas com grupo aldeído; 3- Duplas ligações conjugadas com cetona; 4- Tipo estilbeno; 5- Tipo ácido mucónico)

1.8.1.2 Agentes branqueadores

No processo de branqueamento é necessária a utilização de um agente branqueador, atualmente, o peróxido de hidrogénio. O agente branqueador em causa ou os produtos da reação do mesmo com outros reagentes atuam sobre a superfície da rolha traduzindo-se num aumento da brancura da mesma. Uma vez que existe pouca informação relativa ao branqueamento de cortiça, assume-se que as reações que se desenrolam ocorrem de forma semelhante às existentes na indústria da pasta e papel, após a aplicação dos mesmos reagentes. [35]

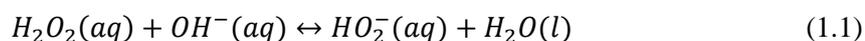
Inicialmente, como agente branqueador de rolhas de cortiça era utilizado hipoclorito de cálcio, no entanto, este deixava pequenas quantidades de cloro sobre a forma de compostos clororgânicos que provocavam cheiros desagradáveis e que corrompiam o sabor da bebida com a qual estavam em contacto. [36] Este agente branqueador possui, também, a possibilidade de formação de dioxinas e substâncias tóxicas. Perante os resultados obtidos na utilização do hipoclorito de sódio, o seu uso diminuiu progressivamente e o uso do peróxido de hidrogénio começou a ser mais propício.

O peróxido de hidrogénio como um agente branqueador constitui um importante avanço, pois este é mais económico e é ambientalmente favorável, pois gera menos efluentes nocivos para o meio ambiente, para uma melhor qualidade de desinfeção e branqueamento.

1.8.1.2.1 Peróxido de hidrogénio

O peróxido de hidrogénio é um ácido fraco que forma sais com diversos metais. Este, na presença de pequenas quantidades de impurezas ou contaminantes, como o ferro, o cobre, o manganês, o níquel, o crómio, entre outros, decompõe-se em oxigénio molecular e água. [37]

O peróxido de hidrogénio necessita de condições alcalinas ($11 < \text{pH} < 12$) para branquear cortiça, estas condições são asseguradas pela adição de hidróxido de sódio. A reação do peróxido de hidrogénio em meio alcalino encontra-se apresentada na Equação 1.1.



Um dos produtos da reação é o anião hidroperóxido (HO_2^-) que se encontra em equilíbrio com o peróxido de hidrogénio, este anião é um nucleófilo forte que quebra as cadeias laterais da lenhina residual, degradando assim os cromóforos, aumentando por sua vez a brancura da superfície da rolha. [38]

Para além da reação representada na Equação 1.1, ocorre também uma reação secundária que consiste na decomposição do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio molecular, impedindo o aumento da brancura da superfície da rolha e como tal é altamente indesejável. A eficiência do peróxido de hidrogénio como agente branqueador depende de diversos fatores tais como o pH do meio reacional, a temperatura, a existência de metais de transição e ainda o tempo de reação. De facto, para temperaturas superiores a $90\text{ }^\circ\text{C}$ é potencializada a degradação do peróxido de hidrogénio enquanto que na presença de metais de transição ocorre degradação do peróxido de hidrogénio com libertação de radicais $OH \cdot$.

Este processo apesar de ser desenvolvido industrialmente apresenta alguns parâmetros no que diz respeito às características visuais que devem ser melhoradas, como é o caso da uniformidade da cor entre o corpo e os topos da rolha e a redução do empolamento dos grãos de cortiça presentes no corpo da rolha de forma a diminuir a rugosidade do mesmo.

1.9 Novas abordagens de lavação

Com o objetivo de colmatar ou diminuir as falhas apresentadas pelo processo de lavação atual apresentam-se algumas alternativas como é o caso do ozono e do ácido peracético e a implementação de diferentes agentes redutores (bissulfito de sódio, pirossulfito de sódio e ditionito de sódio) na fase final do processo.

No caso dos agentes redutores mantém-se o procedimento utilizado até então, aplicando o peróxido de hidrogénio, substituindo o bissulfato de sódio pelos reagentes redutores propostos. Este estágio redutor tem como objetivo reduzir as quantidades de resíduos de reagentes que permanecem na superfície da rolha, bem como melhorar a brancura da rolha e fazer com que esta se mantenha estável durante todo o seu tempo de vida.

O ácido peracético combina a introdução de um agente branqueador novo com o processo atualmente aplicado, ou seja, existe a substituição de um dos estágios do processo pelo ácido

peracético, mantendo o restante procedimento igual. Este reagente é introduzido sob duas formas diferentes: na forma de ácido peracético e na forma de PAG que gera ácido peracético *in situ*. O ozono surge como uma opção completamente distinta do processo existente.

Para além da apresentação de alternativas que sejam viáveis é necessário ter em atenção as condições que maximizam o rendimento de cada um dos reagentes, quer seja como um todo ou como um estágio isolado. Essas condições englobam a temperatura na qual decorre o processo, bem como o pH, a quantidade e a concentração do reagente em causa.

1.9.1 Agentes redutores

A aplicação de agentes redutores num estágio final do processo de branqueamento serve para reduzir a quantidade de resíduos de reagentes que ficam acumulados na superfície da rolha e para atingir uma determinada brancura com elevada estabilidade, no entanto a quantidade de cromóforos removidos é mínima quando comparada com os estágios anteriores do processo de branqueamento. [39]. Além disto, a utilização de agentes redutores permite a redução de reagentes utilizados *a priori* no procedimento de branqueamento ou até mesmo a eliminação de algum estágio.

A capacidade de um agente redutor expressa-se no seu potencial de redução, na Tabela 1.4 podem ser observados os potenciais de redução do bissulfito de sódio ($NaHSO_3$), de pirossulfito de sódio ($Na_2S_2O_5$) e do ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$) que serão posteriormente introduzidos.

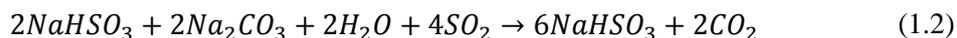
Tabela 1.4- Potenciais de redução de alguns agentes de branqueamento. (pH=1) [40]

	$NaHSO_3$	$Na_2S_2O_5$	$Na_2S_2O_4$
$E^\circ (V)$	0,2	0,12	-0,53

Os valores apresentados na Tabela 1.4 são dados definidos em condições ácidas, mais precisamente a pH de 1. Quanto mais negativo é o valor de potencial de redução maior é o poder redutor do agente redutor, desta forma o que tem maior poder redutor é o ditionito de sódio e o que tem menor é o bissulfito de sódio.

1.9.1.1 Bissulfito de sódio

O bissulfito de sódio ($NaHSO_3$) é um pó branco cristalino com um leve odor sulfuroso. Este agente redutor é produzido industrialmente pela passagem de bolhas do gás dióxido de enxofre (SO_2) através de soluções resultantes de processos químicos antecedentes com baixo teor em bissulfito de sódio em suspensão numa quantidade significativa de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Esta reação pode ser observada na Equação 1.2. [41]

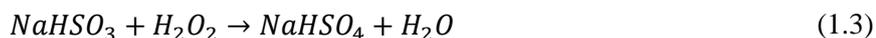


O produto desejado é obtido na forma de uma suspensão concentrada, sendo removido da fase líquida segundo o processo de centrifugação.

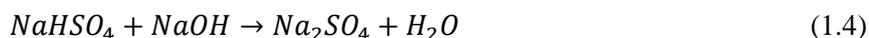
O bissulfito de sódio tem como vantagem o facto de ser vastamente utilizado como aditivo alimentar, nomeadamente em quase todos vinhos comerciais para prevenir a oxidação e preservar o seu sabor.

A principal espécie redutora é o ião bissulfito (HSO_3^-), este atua sobre ligações duplas destruindo as estruturas cromóforas, como é o caso das quinonas, convertendo-as em estruturas não cromóforas, tais como as hidroquinonas. [34]

O bissulfito de sódio possui ainda a aptidão de diminuir a quantidade de peróxido de hidrogénio residual no final do processo de branqueamento, segundo a Equação 1.3.



Por sua vez, o bissulfato de sódio formado de acordo com a Equação 1.3 tem a capacidade de neutralizar o excesso de hidróxido de sódio existente, esta reação pode ser observada na Equação 1.4.



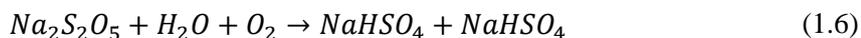
De forma a melhorar a eficiência deste agente redutor, o seu pH deve-se encontrar preferivelmente entre 7-7,5 e a temperatura entre 50 a 70 °C.

1.9.1.2 Pirossulfito de sódio

O pirossulfito de sódio ou metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) é um composto inorgânico que pode ser produzido através do bissulfito de sódio, tal como demonstra a Equação 1.5.



Tal como o bissulfito de sódio, o pirossulfito de sódio é também utilizado como aditivo alimentar, podendo assim ser implementado nas rolhas pois é seguro para a saúde humana e para o ambiente. Este agente redutor na presença de oxigénio e de uma solução aquosa reage de acordo com a Equação 1.6.



O bissulfato de sódio formado nesta reação permite a neutralização do hidróxido de sódio excedente de acordo com a Equação 1.4. Se a adição do pirossulfito de sódio for sobre atmosfera inerte, este decompõe-se tal como representado na Equação 1.7.



Desta forma, o produto de reação é o bissulfito de sódio que atua sobre estruturas cromóforas e que tem capacidade de diminuir a quantidade de peróxido residual. (Equação 1.3) Por forma a potencializar o efeito do pirossulfito, este deve ter um pH de entre 6 a 6,5 e a sua adição deve ser efetuada numa temperatura entre os 50 e 80°C.

1.9.1.3 Ditionito de sódio

O ditionito de sódio é um agente redutor cuja parte química do branqueamento não é ainda bem definida. A principal espécie redutora é o anião ditionito ($S_2O_4^{2-}$), encontrando-se este representado na Figura 1.15. [34]

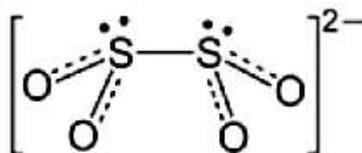
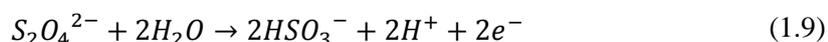


Figura 1.15- Estrutura molecular do anião ditionito.

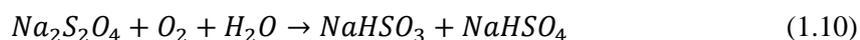
Devido à fraca ligação existente entre os átomos de enxofre, o anião ditionito pode também atuar sobre a forma de SO_2^{\cdot} originado pela Equação 1.8. [39]



De forma simultânea, ocorre a reação de conversão por oxidação de iões ditionito, em iões bissulfito. Esta encontra-se apresentada na Equação 1.9. [34]

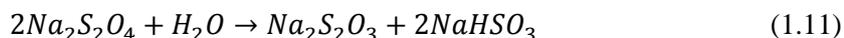


Os iões bissulfito, tal como já referenciado, interage com estruturas cromóforas convertendo-as em estruturas não cromóforas. O ditionito de sódio na presença de soluções aquosas e oxigénio é rapidamente oxidado em bissulfito ($NaHSO_3$) e em bissulfato de sódio ($NaHSO_4$). (Equação 1.10)



Desta forma, para além do aumento da brancura por parte dos iões bissulfito, ocorre a diminuição do peróxido residual por reação com o bissulfito de sódio e a neutralização de hidróxido

de sódio em excesso pelo bissulfato de sódio. Sobre condições anaeróbicas, o ditionito de sódio reage com a solução aquosa segundo a Equação 1.11. [34]

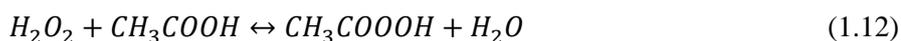


A utilização do ditionito de sódio é favorecida quando este tem um pH de cerca de 6 e o procedimento se realiza a temperaturas entre os 50 e 80°C.

1.9.2 Ácido peracético

O ácido peracético (CH_3CO_3H) é um composto orgânico que a temperatura ambiente é um líquido incolor com um ligeiro odor a ácido acético. Este composto é vastamente utilizado no branqueamento de fibras de algodão.

Este agente branqueador consiste numa solução em equilíbrio de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), ácido acético (CH_3COOH), ácido peracético (CH_3COOOH) e água, tal como demonstra a Equação 1.12. [42]



O ácido peracético é produzido industrialmente pela oxidação de acetaldeído (C_2H_4O) representada na Equação 1.13 ou então pode ser preparado pela interação entre o peróxido de hidrogénio concentrado e ácido acético num meio de reação aquoso na presença de um ácido mineral forte como é o caso do ácido sulfúrico (H_2SO_4). (Equação 1.14) [43]



Este composto pode ainda ser obtido *in situ* utilizando pentacetato de glucose ($C_{16}H_{22}O_{11}$), PAG, que na presença de peróxido de hidrogénio dá origem a ácido peracético. Na Figura 1.16 pode-se observar a estrutura química deste composto.

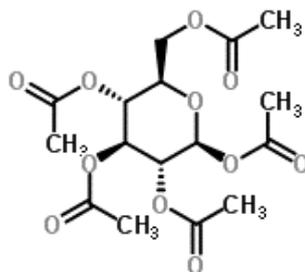


Figura 1.16- Estrutura química de pentacetato de glucose. [54]

O PAG na presença de hidróxido de sódio e de peróxido de hidrogénio dá origem ao ácido peracético de acordo com o apresentado na Figura 1.17.

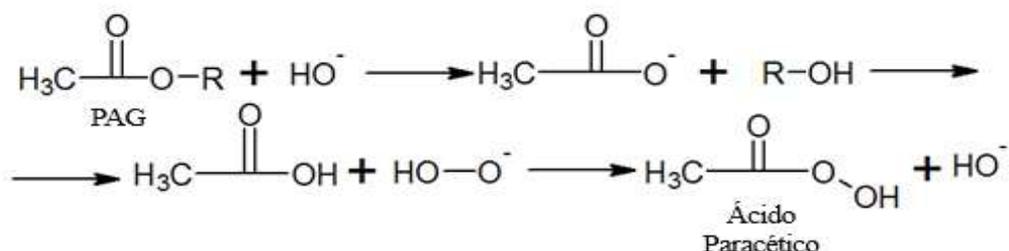


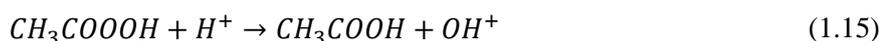
Figura 1.17- Mecanismo de formação de ácido peracético a partir de PAG.

O ácido peracético é um agente branqueador que atua como branqueador por deslenhificação, ou seja, este interage com as estruturas da lenhina presentes na superfície da rolha aumentando assim a brancura. A formação de ácido peracético *in situ* é vantajoso, no sentido em que para além da capacidade de deslenhificação a presença dos reagentes, peróxido de hidrogénio e hidróxido de sódio, permite a formação do anião hidroperóxido (HOO^-) que tal como referido anteriormente é uma das espécies responsável pelo aumento de brancura.

Este reagente, o ácido peracético, tem a vantagem de ser ambientalmente seguro uma vez que se decompõe em oxigénio e ácido acético e este é completamente biodegradável. [42]

Com a intenção de potencializar o efeito do ácido peracético o ideal é adicioná-lo a uma temperatura entre 70 e 85°C, numa gama de pH entre 4 e 7 e durante cerca de 20 a 60 minutos. [43]

As condições ligeiramente acidificadas permitem ao ácido peracético decompor-se de acordo com a Equação 1.15.



A espécie OH^+ , formada a partir do ácido peracético, possui uma elevada capacidade deslenhificante, sendo que é esta espécie que detém a aptidão de branqueamento por deslenhificação.

1.9.3 Ozono

O ozono é uma forma alotrópica de oxigénio, cuja sua molécula apresenta quatro híbridos de ressonância, demonstrados na Figura 1.18.

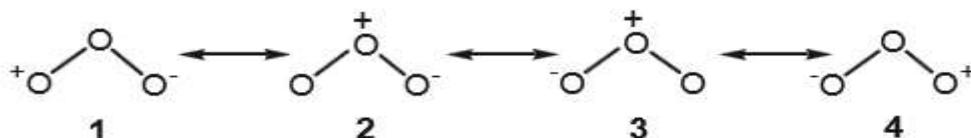


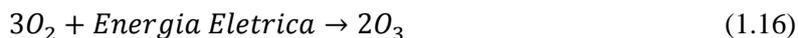
Figura 1.18- Estruturas de ressonância do ozono.

As estruturas 1 e 4 são responsáveis pelo carácter eletrofílico do ozono, fazendo com que este composto pertença aos compostos 1,3-dipolares e, desta forma, segue os mecanismos típicos de reações desta classe de compostos. [23]

O ozono é um oxidante extremamente forte que reage rapidamente e de forma quase instantânea com uma vasta gama de compostos orgânicos. Este agente branqueador é altamente sensível à temperatura, assim, a variação da mesma conduz à decomposição espontânea do ozono em oxigénio. Desta forma, a temperatura de branqueamento deve ser a mais baixa possível, o que significa que a temperatura de geração de ozono deve ser mantida entre 40 e 55 °C. [21, 23]

A utilização do ozono como agente branqueador traduz-se em diversas vantagens tais como a remoção eficiente de extratáveis e de ácidos insaturados, melhorando desta forma a brancura da cortiça sem provocar empolamento no corpo da rolha.

O gás ozono é produzido num gerador de ozono no qual o oxigénio molecular pela ação de uma descarga de energia elétrica dissocia-se em átomos de oxigénio que, por sua vez, se unem e se transformam em ozono, tal como representado pela Equação 1.16. [23]



A adição do ozono não é realizada de forma individual, utilizando assim um gás transportador sendo os mais comuns o oxigénio e o ar. [44] Uma vez que as moléculas de ozono formadas são muito instáveis, o gerador de ozono tem de estar diretamente ligado ao reator onde decorrerá o branqueamento da superfície da rolha de forma a evitar que o agente branqueador se decomponha em oxigénio antes de reagir.

A aplicação deste composto nas rolhas deve ser efetuada sobre uma agitação eficiente, evitando o excesso localizado do ozono na superfície das mesmas, o que conduz inicialmente a deslenhificação que se traduz num aumento da brancura da superfície da rolha, mas em maior quantidade provoca também a quebra de ligações duplas nos polissacarídeos, o que diminui a resistência da cortiça influenciando a qualidade da rolha.

O ozono atua sobre as zonas insaturadas da lenhina, incluindo as existentes nos anéis aromáticos. Assim, a quebra das ligações duplas dos carbonos alifáticos favorece a formação de aldeídos e cetonas que decorre segundo o mecanismo de Criegee, e origina ácidos dicarbóxicos a partir dos anéis aromáticos. [21]

1.10 Reversão da brancura

É bastante importante atingir bons valores de brancura mas é também igualmente importante que estes valores se mantenham estáveis, evitando que ocorra o processo de reversão da brancura.

A reversão da brancura deve-se à descoloração oxidativa térmica ou fotoquímica após a exposição a condições de temperatura e humidade ambiente, bem como à luz solar, por meio de mecanismo que podem envolver a lenhina residual e os ácidos hexenurónicos. [34, 45]

A quantificação da reversão da brancura pode ser realizada de diferentes modos, sendo que a mais intuitiva é a perda de brancura em termos percentuais relativamente a brancura inicial da cortiça (Equação 1.17), quando exposta a condições extremas, como no teste de reversão húmida, no qual se colocam as amostras com valores de brancura conhecidas sobre uma temperatura de 100°C e humidade de 100%.

$$\text{Reversão}(\%) = \frac{\text{Brancura antes da exposição} - \text{Brancura depois da exposição}}{\text{Brancura antes da exposição}} \quad (1.17)$$

Este processo pode acontecer naturalmente durante a secagem, armazenamento e transporte o que acarreta custos indesejados ao produtor.

Capítulo 2 Métodos de análise e procedimento experimental

2.1 Métodos de análise

2.1.1 Espectroscopia UV/Vis

A espectroscopia UV/Vis refere-se às transições eletrônicas que ocorrem na grande maioria num comprimento de onda de 200 a 380 nm que corresponde à zona do ultravioleta, no entanto existem transições eletrônicas que são responsáveis pela absorção de energia na zona do visível (400 a 700 nm) porém estas são de menor importância pois a maioria dos compostos são incolores. [46]

A amostra em análise pode se encontrar quer em estado líquido, quer em estado sólido. No presente caso, todas as amostras em análise encontram-se no estado sólido.

A radiação quantifica-se em termos de intensidade e quando esta atravessa a amostra quantifica-se a mesma em intensidade de luz absorvida ou transmitida. Com a *Lei de Bouguer-Lambert-Beer* é possível relacionar a absorvância (A) com o logaritmo do rácio da intensidade luz incidente (I_0) pela intensidade da luz transmitida pela amostra (I), como se pode observar na Equação 2.1.[47, 48]

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (2.1)$$

Onde ε é o coeficiente molar de extinção, l é a distância percorrida pela radiação através da amostra (cm) e C representa a concentração da amostra (g/l).

Os espectros UV/Vis foram obtidos com recurso ao espectrofotómetro *Evolution 220* da *Thermo Scientific*, demonstrado na Figura 2.1, em modo refletância utilizando uma esfera integradora para um intervalo de 200 a 700nm de comprimento de onda, sendo que o equipamento é calibrado com um padrão certificado que acompanha o aparelho. Para iniciar a análise faz-se uma linha de base com recurso a esse mesmo padrão.



Figura 2.1- Espectrofotómetro *Evolution 220*.

A lei *Bouguer-Lambert-Beer* pressupõe que a luz incidente na amostra não se perde por processos de reflexão ou difusão, contudo quando as amostras não possuem uma superfície absorvente ocorrem perdas da luz incidente por efeitos de reflexão ou difusão.

Em sistemas molecularmente dispersos, as perdas de dispersão devido às partículas são baixas sendo negligenciadas. As perdas por reflexão são, normalmente, minimizadas pela utilização de amostras de referência, ou variando as espessuras da amostra. No entanto, no caso de sólidos cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza do tamanho das partículas, o efeito de dispersão não deve ser ignorado. [48]

Uma vez que a refletância difusa é causada pela difusão simples e múltipla sobre a superfície e no interior de uma amostra sólida, é possível obter uma correlação entre o poder remitante da amostra, o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de difusão (S) através da função *Kubelka-Munk*, Equação 2.2.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (2.2)$$

Onde R_{∞} é a refletância difusa e implica que a espessura da amostra seja aproximada a infinito. Não se obtém a refletância de forma direta, mas sim relacionando o valor de R_{∞} .

2.1.2 Espectroscopia FTIR

A espectroscopia de infravermelho é certamente uma das técnicas analíticas mais acessíveis e importantes para os cientistas nos dias de hoje. Uma das grandes vantagens da espectroscopia do infravermelho é que podem-se analisar amostras em qualquer estado físico. [49]

A radiação infravermelha encontra-se na região entre os 10000-100 cm^{-1} , esta é absorvida pelas moléculas o que se traduz em vibrações moleculares. De facto, uma molécula apresenta diversos movimentos vibracionais no entanto, estes estão relacionados a ligações específicas ou a grupos funcionais o que torna a identificação mais precisa. [50]

A disposição de um espectrofotómetro de IV convencional é muito semelhante à do de UV/Vis, alterando apenas a região espectro eletromagnético. Em instrumentação mais sofisticada é aplicado o método de transformada de Fourier.

Neste tipo de espectrofotómetro existe uma luz incidente que é dividida em dois feixes de luz. Um deles, ou então ambos, atravessam a amostra mas estes apresentam percursos diferentes, resultando numa distância percorrida distinta. A recombinação dos feixes de luz traduz-se numa soma de sequências de interferências registadas por cada feixe ao longo do seu percurso. A este padrão de interferências dá-se o nome de interferograma, que após aplicação do método de

transformada de Fourier resulta num espectro de absorção de amostra em função do comprimento de onda. [51]

As intensidades das bandas podem ser expressas em termos de transmitância (T) ou de absorvância (A). Transmitância é a razão entre a radiação transmitida pela amostra pela radiação incidente na amostra, enquanto a absorvância é calculada com base na transmitância segundo a Equação 2.3.

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.3)$$

A espectroscopia na região do infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR) é utilizada quando o estado físico da amostra impossibilita a análise por espectroscopia FTIR.

Na prática, um feixe de radiação incide na amostra e esta, por sua vez, reflete-o, mas para que tal aconteça é necessário um ângulo de incidência específico. O feixe penetra a amostra com diferentes comprimentos de onda, sendo que este perde energia nos comprimentos de onda em que a amostra absorve radiação. O espectrofotômetro fornece um gráfico em que a radiação atenuada está em função do comprimento de onda, dando origem as bandas de absorção do material. [49]

Estas análises foram desenvolvidas no departamento de química no espectrofotômetro *Tensor 27* da *Bruker*, apresentado na Figura 2.2, com uma resolução de 4 cm^{-1} e 256 varrimentos.

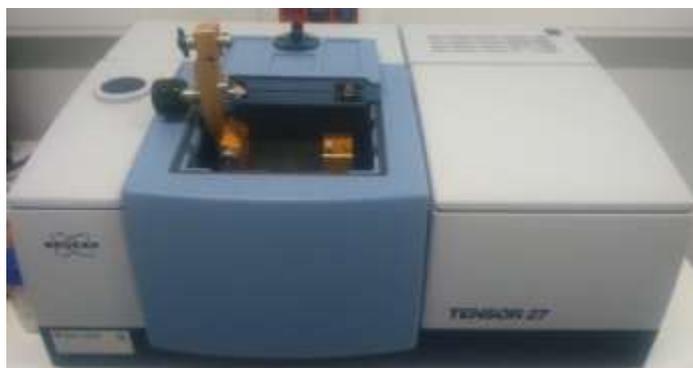


Figura 2.2-Espectrofotômetro *Tensor 27*.

2.1.3 Brancura ISO

A brancura ISO corresponde ao fator de refletância intrínseca de uma amostra, neste caso, o topo de uma rolha, que é medido a um comprimento na zona do visível definido, 457nm. Na prática, o que é medido é a razão entre a radiação refletida pela amostra e aquela que é refletida por uma superfície padrão que reflete a radiação de modo perfeito (corpo branco). Estes ensaios foram realizados no complexo tecnológico com recurso ao colorímetro *CM-2300d* apresentado na Figura 2.3, as análises foram realizadas a temperatura ambiente e a medição foi efetuada no topo das rolhas.



Figura 2.3- Colorímetro *CM-2300d* utilizado para medir a brancura ISO.

É de notar que todos os dados obtidos de brancura ISO estão associados a um erro, uma vez que, estas medidas são efetuadas num topo da rolha, não avaliando a brancura da rolha como um todo, mas sim em um local pontual no qual podem ocorrer interferências da própria qualidade da cortiça.

2.1.4 Teor de peróxido de hidrogénio residual

Durante a lavação, excluindo a nova abordagem do ozono, é utilizado peróxido de hidrogénio, a presença residual deste reagente nas rolhas influencia a quantidade de dióxido de enxofre no vinho, prejudicando a sua qualidade. [32]

Desta forma é necessário controlar os valores residuais de peróxido de hidrogénio existentes. Para isso, colocam-se três rolhas da amostra dentro de um matraz com água destilada sujeitas a agitação durante 1 hora. Posteriormente, é realizada a determinação reflectométrica do teor de peróxido de hidrogénio residual do extrato com o auxílio do equipamento *RQflex* (Figura 2.4).



Figura 2.4- Equipamento *RQflex*.

Os valores lidos no *RQflex*[®] (*L*) aplicam-se na Equação 2.4 determinando assim o teor de peróxido de hidrogénio residual existente nas rolhas.

$$\text{Teor de peróxido de hidrogénio} \left(\frac{\text{mg}}{\text{rolha}} \right) = \frac{L}{30} \quad (2.4)$$

O valor obtido no equipamento é dividido por 30 pois este valor corresponde ao peso das três rolhas testadas, desta forma as unidades deste teste passam a ser de mg por rolha. Todos os ensaios de teor de peróxido de hidrogénio residual foram realizados na fábrica Amorim & Irmãos.

2.1.5 Reversão da brancura

Para realizar o método de reversão de brancura foi utilizado o equipamento de envelhecimento acelerado, de acordo com a norma TAPPI T 260 om-91. Este método consiste em colocar rolhas previamente tratadas e com brancura conhecida dentro de uma câmara do aparelho de reversão de brancura (Figura 2.5) durante 1 hora a temperaturas de cerca de 100°C e com humidade de 100%. [52] Este procedimento foi realizado no RAIZ. Passado o tempo requerido, as rolhas são secas à temperatura ambiente e são posteriormente avaliadas quanto à brancura ISO.



Figura 2.5- Aparelho utilizado para realizar a reversão da brancura.

2.1.6 Determinação de TCA

Para determinar a quantidade de TCA presente nas rolhas de cortiça utiliza-se um método devidamente normalizado na indústria rolheira. Proceda-se à maceração individual das rolhas com 45 ml de solução etanólica com uma concentração de 12% em etanol, em frascos de 60 ml, durante um período de 24 horas a temperatura ambiente. O macerado resultante deste procedimento segue para cromatografia em fase gasosa.

Na realização desta análise as condições de operação do cromatógrafo foram de 90°C para a temperatura da coluna, 240°C para a temperatura do detetor e 180°C para a temperatura do vaporizador, com um fluxo de azoto de 40ml/min. A sensibilidade do equipamento é de 3×10^{-9} ng. A identificação do TCA é feita com base no tempo de retenção determinado pela injeção. Esta análise foi efetuada nos laboratórios da Amorim & Irmãos por profissionais especializados.

2.2 Procedimento experimental

Este trabalho tem como objetivo apresentar novas propostas para a lavagem de rolhas Twin Top[®]. No entanto, para realizar esta tarefa é necessário ter conhecimento do procedimento atualmente aplicado. Neste, as rolhas são colocadas dentro do equipamento industrial onde passam por um conjunto de três estágios consecutivos, com adição de hidróxido de sódio, peróxido de hidrogénio e água, seguido de um enxaguamento com água por forma a lavar as rolhas dos reagentes anteriormente aplicados. Por fim é adicionado bissulfato de sódio, que serve como acidificante para neutralizar o hidróxido de sódio remanescente e, posteriormente, volta-se a enxaguar com água com o objetivo de retirar os reagentes introduzidos.

Posto isto, começou-se por fazer uma breve avaliação do processo atualmente aplicado, definiu-se qual o melhor comprimento de onda para avaliar as rolhas quanto à sua brancura e, seguidamente, são apresentadas três abordagens diferentes. Assim, este capítulo divide-se em três partes principais, em cada uma das partes será descrito o procedimento utilizado. Todas as rolhas que sofreram este estudo foram cedidas pela empresa Amorim & Irmãos, bem como parte dos reagentes utilizados.

2.2.1 Lavação com agentes redutores

A implementação de novos agentes redutores foi efetuada a nível laboratorial e piloto. Estes são aplicados todos da mesma forma, mantendo-se o procedimento atual de branqueamento substituindo o bissulfato de sódio ($NaHSO_4$) por um dos agentes redutores em estudo.

Este procedimento foi realizado à escala laboratorial no complexo tecnológico da universidade de Aveiro, utilizando um evaporador rotativo tal como representado na Figura 2.6.



Figura 2.6- Equipamento laboratorial utilizado nos ensaios dos agentes redutores.

Capítulo 2 Métodos de análise e procedimento experimental

Inicialmente, liga-se o banho do evaporador rotativo a 50°C e colocam-se 15 rolas Twin Top® sem lavar no balão de fundo redondo. De seguida, aciona-se a rotação do evaporador rotativo e adicionam-se os reagentes (hidróxido de sódio, peróxido de hidrogénio e água) na mesma ordem ao que acontece a nível industrial, sendo que as quantidades dos mesmos são proporcionais à quantidade de rolas que vai sofrer branqueamento.

No fim desta etapa, enxaguam-se as rolas com água destilada e adiciona-se o agente redutor em estudo que atua durante 3 minutos, volta-se a enxaguar com água destilada e posteriormente são secas com um secador durante cerca de 3 minutos. Na Tabela 2.1 encontra-se de forma esquemática o procedimento realizado bem como os volumes adicionados de cada um dos reagentes.

Tabela 2.1- Resumo do procedimento utilizado na aplicação de novos agentes redutores.

Etapa	Reagente	Volume (mL)	Tempo (min)
1º Estágio	<i>NaOH</i>	1,25	15
	<i>H₂O₂</i>	1,75	
	<i>H₂O</i>	0,25	
2º Estágio	<i>NaOH</i>	1,25	15
	<i>H₂O₂</i>	1,75	
	<i>H₂O</i>	0,25	
3º Estágio	<i>NaOH</i>	1,25	15
	<i>H₂O₂</i>	1,25	
	<i>H₂O</i>	0,25	
Enxaguamento	<i>H₂O</i>	50	2
Agente Redutor	<i>NaHSO₃</i> ou <i>Na₂S₂O₅</i> ou <i>Na₂S₂O₄</i>	2,5	3
Enxaguamento	<i>H₂O</i>	50	2
Secagem	-	-	3

As concentrações de todos os reagentes fornecidos são iguais às aplicadas a nível industrial e antes de realizar os ensaios, estas, foram devidamente confirmadas por densidade, encontrando-se estes cálculos descritos no Anexo A. As concentrações e pH dos reagentes pode ser observado na Tabela 2.2. Por outro lado, os agentes redutores testados (*NaHSO₃*, *Na₂S₂O₅* e *Na₂S₂O₄*) foram gerados no laboratório e possuem a concentração e pH indicados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2- Concentração e pH dos reagentes utilizados.

Reagente	<i>H₂O₂</i>	<i>NaOH</i>	<i>NaHSO₄</i>	<i>NaHSO₃</i>	<i>Na₂S₂O₅</i>	<i>Na₂S₂O₄</i>
Concentração (%)	30,5	9,6	2,5	2,5	2,5	2,5
pH	3,4	13,4	1,1	7,3	6,0	6,7

É de notar que sempre que se retiram as rolhas estas já passaram por enxaguamento e neutralização independentemente do estágio do qual são recolhidas, ou seja, as rolhas provenientes da primeiro estágio, para além do procedimento neste realizado, passam também pelo enxaguamento, sofrem neutralização por parte do agente redutor voltam a ser enxaguadas e são secas. De seguida são introduzidas rolhas novas e efetua-se o mesmo procedimento, realizando o primeiro estágio e o segundo de lavação, realizando novamente enxaguamento, adição de agente redutor, enxaguamento e secagem, e assim sucessivamente. Isto acontece pois as rolhas provenientes de cada estágio encontram-se molhadas pelos reagentes adicionados.

As rolhas provenientes destes ensaios foram estudadas em termos de brancura ISO e reversão da brancura.

Estes agentes redutores foram também implementados a nível piloto no equipamento apresentado na Figura 2.7, na fábrica piloto da empresa Amorim & Irmãos. O procedimento aplicado foi semelhante ao utilizado a nível laboratorial (Tabela 2.1), sendo que o volume de cada um dos reagentes foi adicionado de acordo com a quantidade de rolhas existente no tambor e com a pequena alteração de que durante os ensaios realizados não se realizou o enxaguamento entre terceira oxidação e o estágio empregando o agente redutor.

Por outro lado, contrariamente ao que acontece a nível laboratorial, a recolha das rolhas de cada estágio é efetuada de forma diferente. Na máquina piloto estas são simplesmente retiradas no final do estágio pretendido sem adição de mais nenhuma etapa do processo dado que as rolhas já se encontram secas devido à eficiente temperatura que se faz sentir dentro do equipamento.



Figura 2.7- Equipamento piloto utilizado no ensaio dos agentes redutores.

Por fim, analisaram-se as rolhas destes ensaios quanto ao teor de peróxido de hidrogénio residual.

2.2.2 Lavação com aplicação de ácido peracético

A aplicação do ácido peracético (CH_3CO_3H) foi realizado a nível laboratorial no complexo tecnológico da universidade de Aveiro utilizando o mesmo equipamento apresentado na Figura 2.6.

Também neste caso se utilizam 15 rolhas Twin Top® em cada ensaio. O ácido peracético é usado como substituto dos reagentes aplicados no primeiro estágio, sendo que os seguintes estágios se mantêm iguais exceto a etapa do agente redutor no qual é empregue o bissulfito de sódio.

As concentrações dos reagentes aplicados são as mesmas que as apresentadas na Tabela 2.2 sendo que o ácido peracético encontra-se a uma concentração de 2,4%, confirmada por densidade cujo procedimento se encontra no Anexo A.

Para além disto, surgem alterações ao nível da temperatura ao qual ocorre o ensaio. A quantidade de ácido peracético introduzido corresponde à soma dos volumes de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio adicionados no primeiro estágio do ensaio laboratorial equivalente ao procedimento realizado industrialmente. Na Tabela 2.3 está disponível de forma resumida o procedimento utilizado na aplicação do ácido peracético.

Tabela 2.3- Resumo do procedimento de aplicação do ácido peracético.

Etapa	Reagente	Volume (mL)	Tempo (min)
1º Estágio	CH_3CO_3H	3	15
2º Estágio	$NaOH$	1,25	15
	H_2O_2	1,75	
	H_2O	0,25	
3º Estágio	$NaOH$	1,25	15
	H_2O_2	1,25	
	H_2O	0,25	
Enxaguamento	H_2O	50	2
Agente Redutor	$NaHSO_3$	2,5	3
Enxaguamento	H_2O	50	2
Secagem	-	-	3

Neste procedimento, tal como acontece com o efetuado com os agentes redutores a nível laboratorial, as rolhas recolhidas de cada estágio já sofreram todo o procedimento de enxaguamento, agente redutor, enxaguamento e secagem.

Durante este procedimento varia-se o pH do ácido peracético de modo a avaliar a influência do mesmo sobre a evolução da brancura, e também se realizam novamente os ensaios forçando a passagem de ar quente utilizando um secador, tal como está representado na Figura 2.8. As rolhas que sofreram este tratamento foram analisadas quanto à brancura ISO.



Figura 2.8- Equipamento utilizado no ensaio aplicando ácido peracético com ar forçado.

O pentacetato de glucose ($C_{16}H_{22}O_{11}$) foi, de igual forma, implementado a nível laboratorial no complexo tecnológico da universidade de Aveiro. Este foi aplicado inicialmente no primeiro estágio do branqueamento, no entanto com o decorrer dos ensaios alterou-se a ordem de adição dos reagentes, adicionando o pentacetato de glucose no 3º estágio mantendo os dois primeiros iguais ao do ensaio de referência, e realizando apenas dois estágios introduzindo o novo reagente no 2º estágio.

Nestes ensaios introduziu-se o mesmo volume de peróxido de hidrogénio do 1º estágio do ensaio de referência e diluiu-se 100mg de PAG em 2mL de NaOH dos quais 1,5 mL foram adicionados no primeiro estágio. O procedimento generalizado no qual se adiciona o novo reagente na primeira oxidação pode ser observado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4- Resumo do procedimento de aplicação do PAG.

Etapa	Reagente	Volume (mL)	Tempo (min)
1º Estágio	Solução de $C_{16}H_{22}O_{11}$ em $NaOH$	1,5	15
	H_2O_2	1,75	
2º Estágio	$NaOH$	1,25	15
	H_2O_2	1,75	
	H_2O	0,25	
3º Estágio	$NaOH$	1,25	15
	H_2O_2	1,25	
	H_2O	0,25	
Enxaguamento	H_2O	50	2
Agente Redutor	$NaHSO_3$	2,5	3
Enxaguamento	H_2O	50	2
Secagem	-	-	3

As rolhas que sofreram este tratamento foram testadas em termos de brancura ISO.

2.2.3 Lavação com ozono

O ozono foi testado em escala laboratorial utilizando as instalações do RAIZ, para tal, foi necessário um evaporador rotativo no qual o balão de fundo redondo serviu de reator do processo, uma botija de oxigénio, um gerador de ozono e um sistema eliminação de excessos de ozono.

Começa-se por colocar 15 rolhas Twin Top® no balão de fundo redondo que posteriormente é colocado no evaporador rotativo. Realizam-se as ligações necessárias entre a botija de oxigénio e o gerador de ozono e entre o gerador de ozono e evaporador rotativo. O excesso de ozono ou ozono que não reagiu passa por um sistema de eliminação que é constituído por água seguido de uma solução de iodeto de potássio e por fim água novamente.

Após todos os equipamentos se encontrarem interligados de acordo com a Figura 2.9, iniciam-se os ensaios fazendo passar o oxigénio pelo gerador de ozono. Este por sua vez trabalha com uma descarga elétrica de 0,7 A de intensidade e com um caudal de oxigénio de 50L/h o que corresponde a uma produção de 2g/h de ozono, segundo o gráfico presente no gerador de ozono (Anexo A). De seguida, liga-se a rotação do evaporador rotativo e coloca-se o banho do mesmo a uma temperatura de 50°C.



Figura 2.9- Equipamento utilizado nos ensaios com ozono.

Os ensaios foram realizados sobre condições de fornecimento contínuo de ozono e tentou-se isolar o mais possível o equipamento de modo a evitar fugas indesejadas do agente branqueador.

Todos os ensaios efetuaram-se com as mesmas condições de funcionamento, modificando apenas o tempo de processamento de modo a perceber qual o mais adequado. As rolhas após o tratamento foram estudadas através da espectroscopia UV/Vis de refletância, bem como em termos de brancura ISO.

Capítulo 3 Resultados e Discussão

Este capítulo encontra-se dividido em cinco partes principais. No primeiro ponto é definida uma metodologia para avaliar a brancura das rolhas e no segundo ponto é efetuada uma breve avaliação da brancura de rolhas cuja lavagem foi realizada em meio industrial tendo como ponto de partida os resultados obtidos no primeiro ponto. Os três pontos a seguir referem-se aos resultados obtidos pela aplicação dos procedimentos expostos no Capítulo 2. Em cada uma destas partes será apresentada os resultados obtidos e a discussão dos mesmos.

3.1 Metodologia de determinação da brancura de rolhas

No sentido de identificar o comprimento de onda ótimo para medição de brancura trataram-se por espectroscopia de UV/Vis de refletância difusa quatro rolhas Twin Top[®], todas elas distintas entre si, uma rolha sem qualquer tipo de tratamento, ou seja, sem lavar, e as outras três com lavagens industriais de grau de cor diferentes, nomeadamente, “natural”, “cerveja” e “branca”. (Figura 3.1)

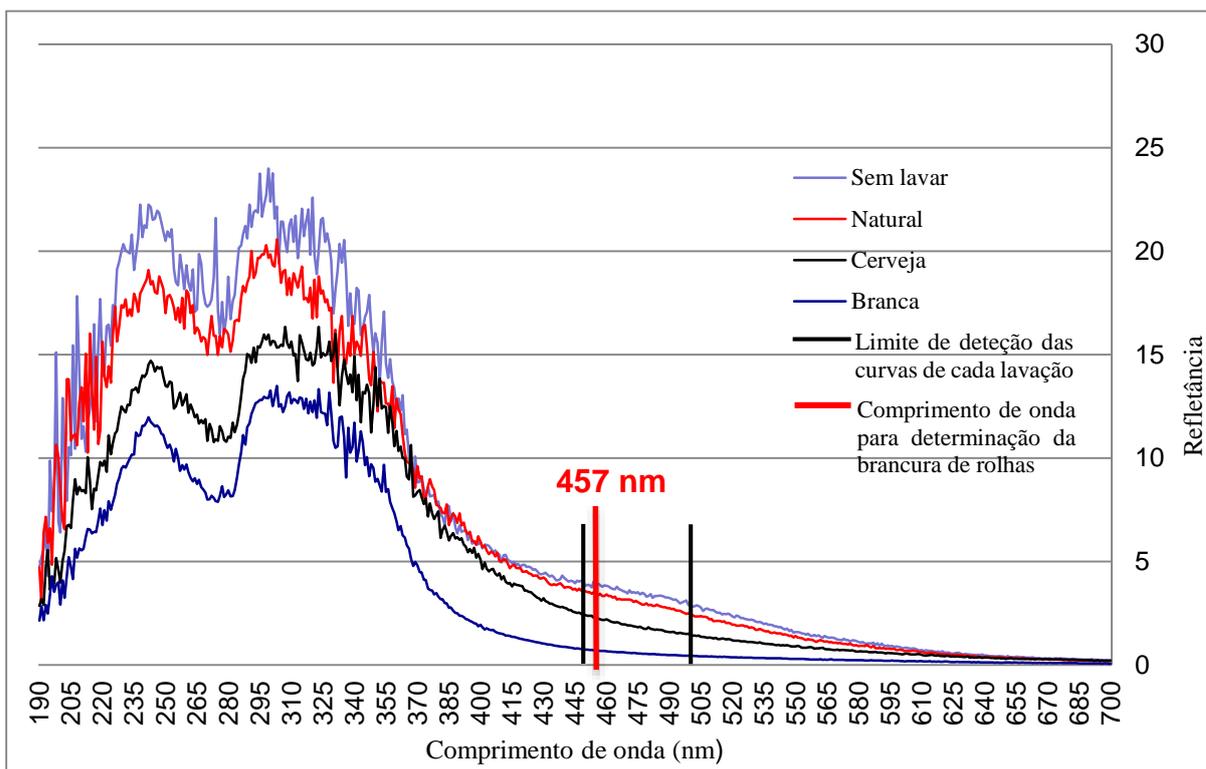


Figura 3.1- Espectro UV/Vis para diferentes métodos de lavagem.

De forma simplificada, as rolhas que exibem uma maior brancura são as que têm menor absorvância, começando pela lavagem com tonalidade “branca” seguida da tonalidade “cerveja”, “natural”, terminando na rolha sem lavar. Com o objetivo de escolher o comprimento de onda ótimo tem-se como ponto de partida a zona do visível, entre os 400 e os 700nm, assim, dentro deste

intervalo e como se pode observar a partir da Figura 3.1 é possível distinguir as curvas de refletância dos vários tipos de rolhas entre os 400 e os 500 nm, mais exatamente entre os 450 e 500 nm. Uma vez que na indústria da pasta e papel utiliza-se como comprimento de onda 457 nm para avaliação de brancura e com o objetivo de aplicar a mesma tecnologia escolheu-se 457nm para comprimento de onda para a posterior avaliação da brancura das rolhas brancas. Na indústria da pasta e papel este método de medição está devidamente padronizado e é descrito na Norma ISO 3688, desta forma decidiu-se adotar esta norma para determinação da brancura de rolhas.

3.2 Avaliação da brancura de rolhas lavadas em condições fabris

No sentido de avaliar a brancura de rolhas cuja lavagem foi efetuada em meio industrial foram estudadas em termos de brancura ISO 1000 rolhas de cada uma das lavagens de tonalidade “branca” e “cerveja”, e igualmente em 1000 rolhas sem lavagem prévia. Este estudo teve como objetivo a determinação de diferentes níveis de brancura. Para além deste estudo foram analisadas por espectrofotometria UV/Vis a 457nm 5 rolhas de cada uma das amostras. Estes resultados podem ser observados na Figura 3.2.

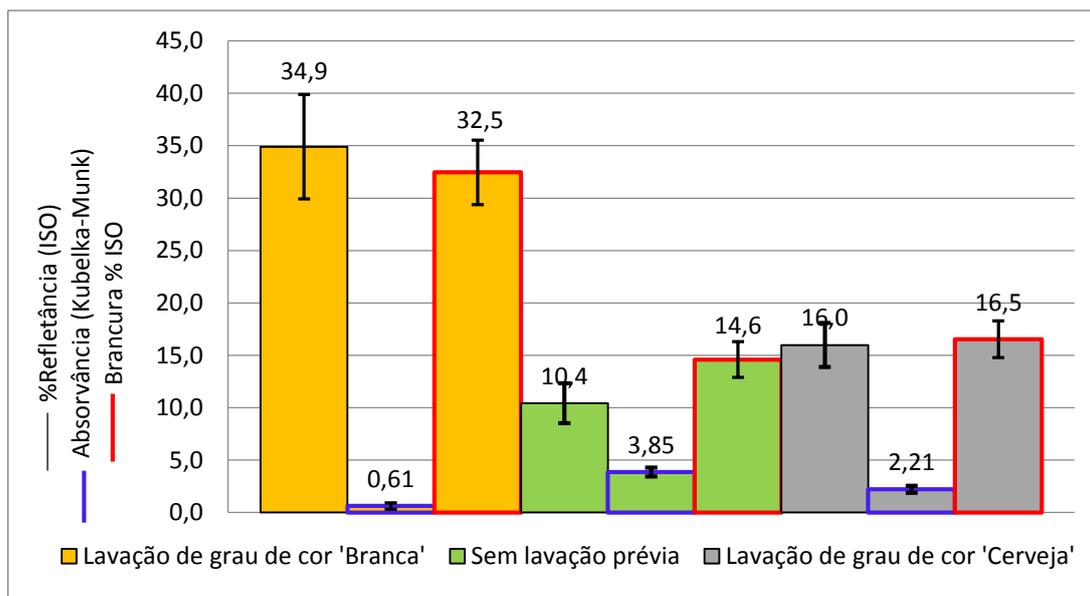


Figura 3.2- Comparação da refletância e absorvância, bem como da brancura ISO entre rolhas de lavagem com coloração “branca” e “cerveja” e rolhas sem lavagem.

Perante a Figura 3.2 verifica-se que os valores de refletância (ISO) em percentagem e os valores de brancura ISO são semelhantes o que demonstra coerência dos resultados e aprova a aplicação da metodologia de medição de brancura ISO. Os valores de absorvância em unidades Kubelka-Munk são inversamente proporcionais aos valores das outras duas variáveis em estudo.

Os resultados obtidos demonstram que as rolhas que possuem parâmetros de brancura superiores são as que sofreram lavagem de grau de cor “branca”, seguida das de “cerveja” e por último

as rolhas que não passaram por qualquer tipo de tratamento. Adicionalmente, os valores de Kubelka-Munk avaliam quantitativamente a proporção de cromóforos existentes, o que significa que valores superiores favorecem possibilidade de envelhecimento mais acelerado da cortiça. Posto isto, perante a Figura 3.2 é possível afirmar que as rolhas sem lavação prévia são as que detêm maior possibilidade de envelhecer mais rapidamente, ao contrário das que sofrem lavação de grau de cor “branca”, que têm menor probabilidade de ocorrer reversão de brancura. De acordo com os resultados obtidos relativamente às 1000 rolhas de grau de cor “branca” analisadas é possível dividi-las em três intervalos de brancura, rolhas com valores de brancura inferiores a 30,0% encontra-se abaixo do nível mínimo de especificação, as rolhas entre 30,0-35,0% estariam dentro da gama de aceitação do que são rolhas brancas de qualidade média e as restantes são rolhas de elevada qualidade de brancura.

Tendo estes valores como ponto de partida é possível avaliar as novas propostas seguidamente apresentadas, sendo o ideal obter uma lavação equivalente à de grau de cor “branca”.

3.3 Lavação com agentes redutores

3.3.1 Lavação em escala laboratorial

Os agentes redutores em estudo foram implementados em rolhas Twin Top® sem qualquer tipo de tratamento prévio de acordo com o procedimento indicado no ponto 2.2.1. Na Tabela 3.1 observam-se os resultados de brancura ISO e os valores de pH das águas de enxaguamento dos ensaios realizados.

Tabela 3.1- Comparação de brancuras ISO utilizando diferentes agentes redutores com o método convencional.

Acidificante/ Agente Redutor	Estágio de Lavação	Brancura ISO (%)	pH da água do 1º enxaguamento	pH da água do 2º enxaguamento
Bissulfato de Sódio ($NaHSO_4$)	1º	24,5±3,3	9,82	7,75
	2º	30,0±4,1	10,30	8,70
	3º	34,2±2,2	10,44	8,78
Bissulfito de sódio ($NaHSO_3$)	1º	25,8±2,1	8,30	7,68
	2º	30,4±2,8	9,94	9,39
	3º	34,9±3,3	10,32	9,83
Pirossulfito de sódio ($Na_2S_2O_5$)	1º	24,7±2,6	9,34	7,20
	2º	27,3±2,9	9,94	8,70
	3º	29,3±2,6	10,29	9,51
Ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$)	1º	21,4±2,0	9,04	7,35
	2º	28,9±2,4	9,88	9,00
	3º	29,7±3,5	10,33	9,62

A partir dos resultados da Tabela 3.1 observa-se que o melhor resultado médio final de brancura ISO corresponde ao bissulfito de sódio, isto deve-se ao facto de este agente já se encontrar

na forma de ião hidrossulfito atuando diretamente sobre os grupos cromóforos (ligações duplas conjugadas, quinonas, etc...) traduzindo-se num leve aumento de brancura. É de salientar que as rolhas em estudo, independentemente do estágio do qual sejam provenientes já sofreram enxaguamento, tratamento por aplicação do acidificante/ agente redutor, novamente enxaguamento e por fim secagem.

É possível observar através dos valores de pH das águas de enxaguamento apresentados que qualquer um dos agentes redutores possui a capacidade de neutralizar o hidróxido de sódio existente, uma vez que todos os agentes redutores em estudo durante as suas reações dão origem a bissulfato de sódio, que serve como acidificante aplicado na indústria com o objetivo de neutralizar o hidróxido de sódio remanescente, desta forma, comprova-se que qualquer um dos agentes redutores possui a capacidade de substituir o bissulfato de sódio.

Os agentes redutores pirossulfito de sódio e ditionito de sódio, apesar de possuírem potenciais redutores superiores, não tiveram tempo suficiente nem a temperatura de operação adequada para atuarem sobre a superfície da rolha. Idealmente, a temperatura de processamento a que estes deveriam ser aplicados seria entre 60 e 80°C. No entanto, com base nos valores presentes na Tabela 3.1, não é possível descartar a utilização destes agentes redutores uma vez que, embora os valores não sejam os desejados, o desvio padrão associado a cada um dos valores é significativo e possuem um valor variância de 8,9% para o pirossulfito de sódio e 11,8% para o ditionito de sódio.

Desta forma, com o objetivo de compreender como atuam os agentes redutores sobre a superfície da rolha realizaram-se ensaios onde se empregaram os agentes redutores individualmente sobre as rolhas. Para isto colocaram-se 15 rolhas Twin Top® sem tratamento prévio no balão de fundo redondo com rotação e a uma temperatura do banho superior, de 65°C, durante 15 minutos e com adição de duas quantidades fixas de agente redutor no início do procedimento. As rolhas provenientes destes ensaios foram tratadas em termos de brancura ISO e de espectroscopia de UV/Vis encontrando-se os resultados na Tabela 3.2 e na Figura 3.3, respetivamente.

Tabela 3.2- Brancura ISO de rolhas Twin Top® sem lavar com tratamento de 15 minutos com agente redutor.

Volume de agente redutor (mL)	2,5	5,0
Brancura ISO (%)		
Bissulfito de sódio	14,7±1,6	14,8±2,0
Pirossulfito de sódio	14,7±1,3	14,9±2,0
Ditionito de sódio	14,5±2,0	14,3±1,4

O volume adicionado de 2,5ml equivale a uma carga de volume de 0,16ml por rolha, considerando que o líquido se divide uniformemente. Este ensaio traduz-se em valores de brancura ISO muito similares entre si o que se conclui que o volume adicionado seria demasiado pequeno para

se verificar aumento de brancura ISO, daí aumentar para 5ml, que equivale 0,33 ml por rolha, no entanto os resultados deste ensaio foram inconclusivos, uma vez que não se verifica uma evolução significativa da brancura ISO, sendo que no caso do ditonito de sódio o valor de brancura ISO é ligeiramente inferior. Na Figura 3.3 é possível comparar os resultados espectroscopia UV/Vis de cada uma das rolhas provenientes do ensaio de aplicação dos agentes redutores no qual se adicionou um volume de 2,5ml com uma rolha sem lavação prévia.

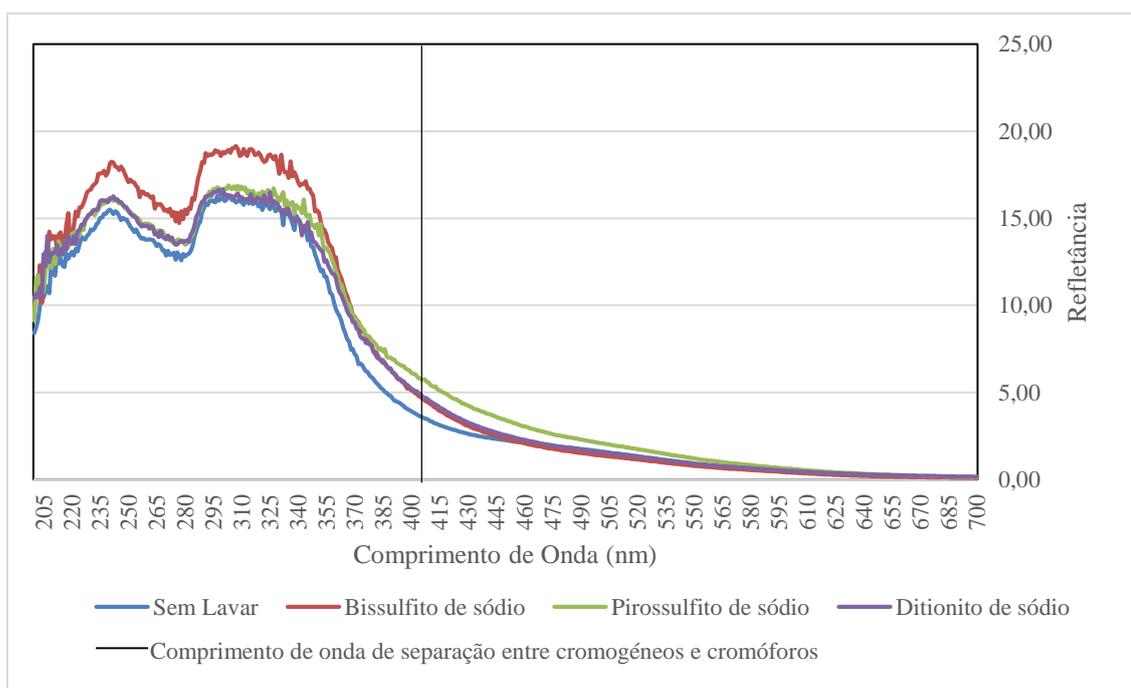


Figura 3.3- Comparação de UV-vis de rolhas tratadas com os três agentes redutores e sem lavação prévia.

Como já anteriormente referido, os valores de Kubelka-Munk avaliam quantitativamente a quantidade de cromóforos e também de cromogéneos dependendo do comprimento de onda. Assim, é possível distinguir duas zonas principais, até cerca dos 400nm é possível estimar a quantidade de cromogéneos, estes são compostos com elevada capacidade de se transformarem em cromóforos e desta forma provocarem a reversão da brancura. A partir dos 400nm avalia-se quantitativamente a quantidade de cromóforos existentes, o que significa que valores superiores destes compostos potencializam o envelhecimento acelerado da cortiça.

Desta forma, constata-se que após tratamento com os agentes redutores, o que apresenta maior quantidade de cromogéneos é a rolha que foi tratada com bissulfito de sódio, ou seja é a que possui maior capacidade de originar grupos cromóforos. A partir dos 400 nm as curvas do bissulfito, pirossulfito e ditonito de sódio encontram-se sobrepostas o que significa que têm relativamente a mesma quantidade de cromóforos, sendo que esta curva encontra-se ligeiramente abaixo da curva da rolha sem lavação prévia o que indica que com o tratamento dos agentes redutores ocorre uma diminuição dos grupos cromóforos. Contudo, é impossível distinguir individualmente os resultados

obtidos. Posto isto, e uma vez que o melhor resultado de brancura ISO corresponde à implementação de bissulfato de sódio, alterou-se a quantidade deste agente redutor e o seu tempo de processamento de modo a avaliar o efeito destes fatores sobre a brancura ISO. (Tabela 3.3)

Tabela 3.3- Resumo da análise do efeito do volume adicionado de bissulfato de sódio e do tempo de processamento.

Volume (mL)	Tempo (min)	Estágio de Lavação	Brancura ISO (%)
2,5	2	1º	25,8±2,1
		2º	30,4±2,8
		3º	35,0±3,3
5	2	1º	23,4±2,5
		2º	28,8±3,9
		3º	29,7±2,3
2,5	7	1º	22,9±2,3
		2º	29,3±2,1
		3º	32,8±1,7

Perante os resultados da Tabela anterior constata-se que se obtém melhores resultados de brancura ISO mantendo o volume e o tempo inicialmente testados e que o aumento quer de tempo, quer de volume de bissulfato de sódio não provoca o aumento de brancura.

Posteriormente, de modo a avaliar a influência da utilização dos diferentes agentes redutores sobre o envelhecimento das rolhas de cortiça realizou-se um ensaio de reversão da brancura, colocando 5 rolhas provenientes de cada um dos quatro ensaios referidos na Tabela 3.1.

Na Tabela 3.4 encontram-se os dados relativos a este ensaio, onde é possível observar o envelhecimento acelerado de cada uma das rolhas de forma individual, ou seja, o valor de brancura ISO de cada uma das rolhas antes e após aplicação do método de reversão de brancura, bem como as médias finais das rolhas consoante o agente redutor implementado.

Tabela 3.4- Brancuras ISO antes a após aplicação do método de reversão de brancura.

Bissulfato de sódio		Bissulfito de sódio		Pirossulfato de sódio		Ditionito de sódio	
Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
34,4	20,4	34,8	22,3	22,9	21,2	22,7	19,5
35,0	21,8	37,0	21,4	24,0	17,3	29,3	18,0
38,1	25,9	34,7	25,0	24,8	8,4	36,4	28,8
30,8	17,6	33,5	27,8	29,4	14,2	31,4	24,8
32,8	23,6	36,5	17,7	23,7	19,0	29,0	18,8
Média de brancura ISO (%)							
34,2±2,7	21,9±3,1	35,3±1,4	22,8±3,8	25,0±2,6	17,9±2,9	29,8±4,9	22,0±4,7

Pela Tabela 3.4 pode-se afirmar que as rolhas branqueadas cujo agente redutor é o bissulfito de sódio exibem melhores valores de brancura ISO antes e após o procedimento de reversão de brancura. No entanto, as rolhas que demonstram melhor estabilidade da brancura são as que sofreram tratamento com ditionito de sódio, uma vez que são as que diminuem em menor percentagem a sua brancura, contudo são também as que os seus valores têm maior desvio padrão o que significa que não existe uma boa uniformidade da amostra, quer seja antes ou após tratamento.

O valor que se encontra a sombreado na Tabela 3.4 não está integrado no cálculo da média pois é um outlier, confirmado pelo Teste de Dixon.

3.3.2 Ensaios em escala piloto

Os ensaios em escala piloto foram realizados em rolhas Twin Top® sem qualquer tipo de tratamento prévio e seguindo o procedimento descrito. Realizaram-se três ensaios principais, no primeiro realizaram-se os três primeiros estágios e no final destes dividiram-se as rolhas em três conjuntos, aplicando a cada um deles bissulfito de sódio ($NaHSO_3$), pirossulfito de sódio ($Na_2S_2O_5$) e ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$).

Na Tabela 3.5 encontram-se os resultados em termos de teor de peróxido de hidrogénio residual das rolhas provenientes do primeiro ensaio e a comparação com o ensaio de referência realizado a nível piloto.

Tabela 3.5- Comparação do teor de peróxido de hidrogénio entre ensaios utilizando diferentes agentes redutores.

Agente redutor	Teor de peróxido de hidrogénio residual (mg/rolha)
Bissulfito de sódio	0,03 ⁽¹⁾
Pirossulfito de sódio	0,02 ⁽¹⁾
Ditionito de sódio	0,02 ⁽¹⁾
Bissulfato de sódio	0,20 ⁽²⁾
Valor permitido	0,20

(1) Medido após cerca de 1h do ensaio realizado; (2) Medido após cerca de 48h do ensaio;

Em escala piloto, não se apresentam valores de brancura ISO pois devido a problemas de construção do próprio equipamento, verifica-se que dentro da máquina piloto ocorre reversão da brancura durante o enxaguamento, deixando de simular o processo industrial. Contudo, com este ensaio comprova-se que qualquer um dos novos agentes redutores permite uma eficiente redução do teor de peróxido de hidrogénio mesmo com apenas 1h de tempo de estabilização, que em comparação com o bissulfato de sódio necessita de 48h para se encontrar dentro do limite estipulado.

De seguida, realizou-se exatamente o mesmo procedimento, no entanto a medição de peróxido de hidrogénio ocorreu imediatamente após serem retiradas da máquina piloto, ou seja, sem qualquer tempo de estabilização. Estes resultados podem ser observados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6- Teor de peróxido de hidrogénio imediatamente após realização do ensaio.

Agente redutor	Teor de peróxido de hidrogénio residual (mg/rolha)
Bissulfito de sódio	0,21
Pirossulfito de sódio	0,14
Ditionito de sódio	0,12
Bissulfato de sódio	0,25
Valor permitido	0,20

Os resultados presentes na Tabela 3.6 em comparação com a Tabela 3.5 demonstram que apenas o pirossulfito de sódio e ditionito de sódio têm capacidade para reduzir o teor de peróxido de hidrogénio a valores adequados, no entanto todos os valores são relativamente altos. Este ensaio demonstra que o ideal será ter cerca de 1 hora de estabilização antes de expedir as rolhas para o cliente. Por último, e uma vez que os melhores resultados laboratoriais correspondem à aplicação do bissulfito de sódio, testou-se novamente este agente redutor e mediu-se o teor de peróxido de hidrogénio residual 1 e 2 horas após realizado o ensaio e o valor foi nulo.

3.4 Lavação laboratorial com aplicação de ácido peracético

Os ensaios do ácido peracético foram executados em rolhas Twin Top® sem lavação prévia seguindo o procedimento descrito no Capítulo 2. Os ensaios desenvolvidos avaliaram o efeito do pH do ácido peracético adicionado sobre as rolhas bem como a temperatura à qual ocorre o procedimento. Na Tabela 3.7 é possível analisar os resultados destes ensaios e compará-los com o ensaio de referência, ensaio este que é uma réplica laboratorial do procedimento desenvolvido industrialmente.

Tabela 3.7-Resumo de brancuras ISO dos ensaios realizados utilizando ácido peracético.

pH (ácido peracético)	Estágio de lavação	Temperatura (°C)	Brancura ISO (%)
4,5	1°	80	14,0±2,2
	2°		18,4±3,3
	3°		19,3±2,0
4,5	1°	80	13,8±2,8
	2°	50	20,0±2,3
	3°	50	25,8±3,2
6,5	1°	80	13,2±2,2
	2°	50	21,4±2,3
	3°	50	18,2±2,9
Ensaio de referência	1°	50	17,8±3,0
	2°		23,1±1,6
	3°		32,1±4,3

As linhas a sombreado indicam o estágio de lavação onde é adicionado o ácido peracético, sendo que independentemente do estágio de onde são recolhidas as rolhas, estas, já passaram pelo estágio de enxaguamento, tratamento por parte do agente redutor, que neste caso é o bissulfito de sódio, novamente enxaguamento e por fim, secagem.

Pela Tabela 3.7 observa-se que no primeiro ensaio, onde a temperatura de processamento se mantém constante a 80°C e o pH do ácido peracético é de 4,5, obtêm-se os valores de brancura ISO mais baixos, isto pode ser explicado pelo facto de o peróxido de hidrogénio quando se encontra sobre esta temperatura ao invés de reagir com o hidróxido de sódio se decompor, deixando de atuar como agente branqueador. Posto isto, concluiu-se que o melhor seria haver duas temperaturas de processamento diferentes, mantendo 80°C durante o estágio do ácido peracético e no final do mesmo diminuir para uma temperatura mais propícia para a reação do peróxido de hidrogénio, 50°C.

Nos ensaios em que esta alteração foi efetuada observa-se um aumento de brancura ISO para o ensaio no qual se utilizou ácido peracético com um pH de 4,5, isto acontece porque quanto mais ácido for o meio maior é a existência de espécies H^+ e consequentemente maior é a quantidade de espécies OH^+ , espécie deslenhificante, o que se reflete nos valores de brancura ISO.

No ensaio em que se aplicou ácido peracético com pH de 6,5, embora apresente uma melhor evolução de brancura do primeiro estágio para o segundo, constata-se que do segundo estágio para o terceiro ocorre reversão de brancura, isto pode ser explicado pela acumulação de vapor de água dentro do meio reacional, que provoca a reversão da brancura. Uma forma de contornar esta situação é forçar a passagem de ar através do meio reacional, diminuindo a humidade existente dentro do balão é possível evitar o problema de reversão da brancura. Com o auxílio de um secador fez-se passar ar quente para o balão de fundo redondo e realizaram-se novamente os ensaio aplicando ácido peracético. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8- Resumo de brancuras ISO dos ensaios realizados utilizando ácido peracético com circulação de ar quente.

pH (ácido peracético)	Estágio de lavação	Temperatura (°C)	Brancura ISO (%)
4,5	1°	80	11,0±2,0
	2°	50	21,9±2,6
	3°	50	24,6±2,0
6,5	1°	80	13,2±2,2
	2°	50	21,6±3,2
	3°	50	24,5±3,1
Ensaio de Referência	1°	50	17,8±3,0
	2°		23,1±1,6
	3°		32,1±4,3

Pela Tabela 3.8 verifica-se que com a circulação de ar quente ocorre um aumento da média de brancura ISO final para um pH de 6,5, aumentando de forma mais significativa do primeiro para o segundo estágio de lavação.

Contudo, quer na Tabela 3.7 quer na Tabela 3.8, quando comparados os valores de brancura ISO dos ensaios em que se testa o ácido peracético com os do ensaio de referência verifica-se que este agente branqueador não constitui uma opção viável ao processo utilizado atualmente. Em adição às justificações já facultadas acredita-se que estes resultados são, também, explicados pelo facto de a lenhina que sofre deslenhificação ao se encontrar na superfície da rolha poder interagir com outros compostos formando cromóforos impedindo um aumento superior de brancura.

O reagente é adicionado já na forma de ácido peracético o que pode influenciar o processo de lavação, assim realizou-se um ensaio no qual o ácido peracético é formado *in situ*, utilizando pentacetato de glucose (PAG). Os resultados deste ensaio podem ser observados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9- Comparação do ensaio aplicando PAG com o ensaio de referência.

Ensaio	Estágio de lavação	Temperatura (°C)	Brancura ISO (%)
PAG	1°	80	21,1±2,3
	2°	50	20,8±2,1
	3°		19,3±2,9
Ensaio de Referência	1°	50	17,8±3,0
	2°		23,1±1,6
	3°		32,1±4,3

Através da Tabela anterior verifica-se que ocorre um aumento significativo da brancura ISO no primeiro estágio, quer em relação ao ensaio de referência, quer em relação aos ensaios em que se aplica diretamente ácido peracético.

De facto, notou-se que após a adição dos reagentes no primeiro estágio ocorreu uma alteração de cor quase instantânea, iniciando-se pelos discos e cobrindo toda a superfície da rolha. No entanto, a partir do momento em que se adicionaram os reagentes do 2° e 3° estágio, a rolha ficou com uma aparência amarelada, assim, da mesma forma com o que ocorre no ensaio de adição direta de ácido peracético, existe a possibilidade que a lenhina, degradada ao longo do primeiro estágio, ao ficar na superfície da rolha tenha reagido com outros componentes da própria cortiça e desta forma tenha formado novos grupos cromóforos que se traduzem na diminuição da brancura, comprovada pelos valores tabelados anteriormente.

Para além disto, também neste ensaio, a elevada humidade sentida dentro do balão de fundo redondo pode provocar a reversão da brancura presente do 2° para o 3° estágio da lavação.

Posto isto, alterou-se a ordem de adição dos reagentes, inicialmente mantiveram-se os dois primeiros estágios iguais ao do ensaio de referência adicionando no terceiro estágio o PAG e de seguida realizaram-se apenas dois estágios de lavação no qual o primeiro estágio permanece igual e no segundo é introduzido o PAG, mantendo o tempo de reação de cada estágio igual. Os resultados deste ensaio estão presentes na Tabela 3.10.

Tabela 3.10- Resumo da brancura ISO dos ensaios utilizando PAG com alteração da ordem de adição dos reagentes.

Ensaio	Estágio de lavação	Temperatura (°C)	Brancura ISO (%)
PAG	1°	50	21,8±3,6
	2°		26,6±2,7
	3°	80	26,6±3,4
PAG	1°	50	21,8±3,6
	2°	80	27,2±2,2
Ensaio de Referência	1°	50	17,8±3,0
	2°		23,1±1,6
	3°		32,1±4,3

Através da primeira alteração efetuada, presente na Tabela 3.10, verifica-se que após o 2° estágio não existe evolução da brancura ISO, no entanto quando comparados os valores no final do 3° estágio da Tabela 3.10 com os da Tabela 3.9 constata-se que ocorre um aumento significativo da brancura. No ensaio em que apenas se aplicam dois estágios de lavação o valor médio final de brancura ISO é bastante elevado em relação aos valores médios finais de brancura ISO dos restantes ensaios.

Porém estes resultados não são interessantes quando comparados com o ensaio de referência, uma vez que são relativamente inferiores, contudo podem se adequar para substituir outro tipo de lavação efetuado industrialmente, como é o caso da lavação de grau de cor “cerveja”.

3.5 Lavagem laboratorial com ozono

A lavagem com ozono foi aplicada a três conjuntos diferentes de rolhas Twin Top®: sem qualquer tipo de tratamento prévio (sem lavar), Clean zero e com TCA conhecido. As rolhas Twin Top® Clean zero passaram por um tratamento *a priori*, no entanto, por questões de confidencialidade não será revelado. As rolhas Twin Top® com TCA conhecido são rolhas que foram separadas por apresentarem valores de TCA superiores ao permitido, sendo estes valores devidamente identificados.

Começou-se por realizar o procedimento descrito em rolas Twin Top® sem lavar para um tempo de processamento de 15 minutos e analisaram-se as mesmas quanto à brancura ISO e espectrofotometria de UV/Vis de refletância (ISO) e absorvância em unidades Kubelka-Munk. Os resultados obtidos destes, bem como a comparação dos mesmos dados de rolas que sofreram outro tipo de lavações a nível industrial, podem ser observados na Figura 3.4.

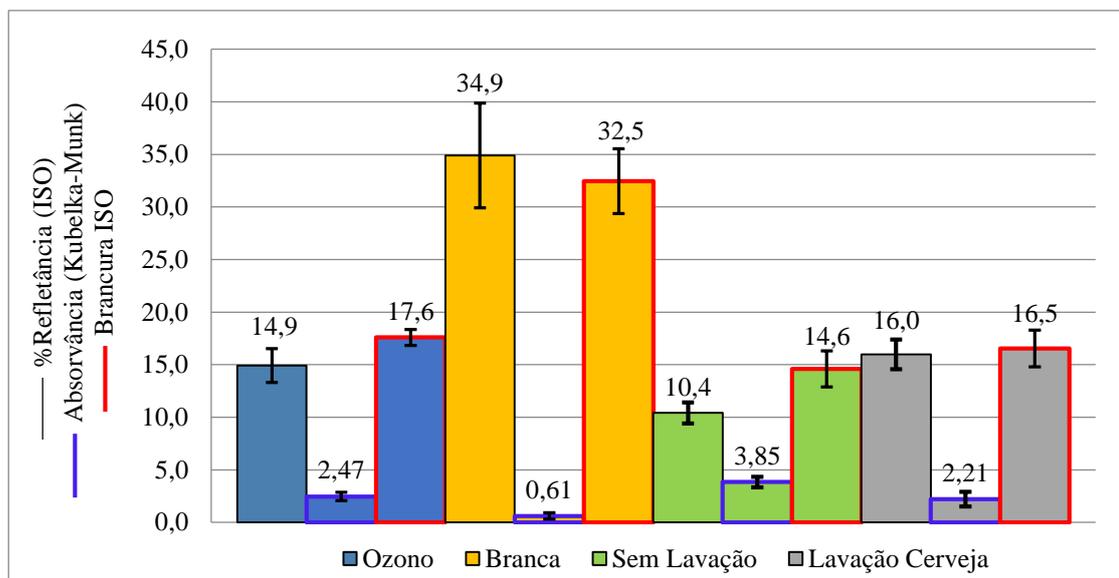


Figura 3.4- Comparação da refletância e absorvância, bem como da brancura ISO entre as rolas branqueadas com ozono, rolas brancas, rolas sem lavagem e rolas com lavagem do tipo cerveja.

A partir da Figura 3.4 é possível observar que em apenas 15 minutos de lavagem com ozono reproduzem-se rolas com parâmetros de brancura semelhantes aos da lavagem de tonalidade “cerveja” que possui uma duração de cerca de 2 horas. Para além de que, a amostra recolhida possui desvios padrões inferiores aos da lavagem de grau de cor “cerveja” o que indica que existe mais uniformidade em termos de parâmetros de brancura na amostra que sofreu lavagem com ozono.

Adicionalmente, os valores de Kubelka-Munk presentes na Figura 3.4 demonstram um valor ligeiramente superior para rolas com tratamento de ozono relativamente a rolas com lavagem de coloração “cerveja”, no entanto a diferença não é significativa.

Posteriormente, foram realizados ensaios de 15, 30, 45 e 60 minutos com ozono em rolas Twin Top® sem tratamento prévio e avaliaram-se as mesmas relativamente à brancura ISO. Estes resultados encontram-se demonstrados na Figura 3.5.

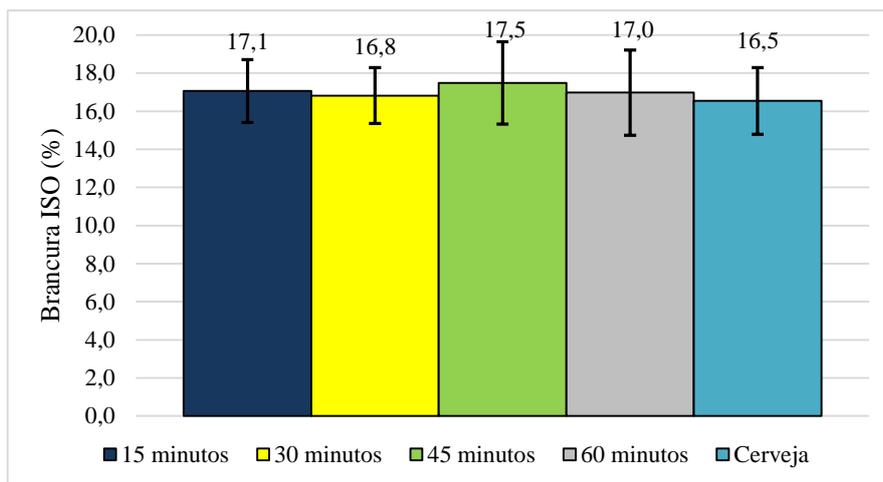


Figura 3.5- Comparação de brancura ISO de diferentes tempos de branqueamento por ozono com a lavagem de grau de cor “cerveja”.

Como demonstra a Figura 3.5 qualquer um dos tempos de processamento aplicados permite resultados de brancura ISO superiores ao de lavagem de grau de cor “cerveja”, sendo que estatisticamente os resultados correspondentes aos ensaios de 15 e 30 minutos apresentam os valores mais baixos de desvio padrão, 1,7 e 1,5%, respetivamente, o que revela uma uniformidade de brancura superior destas duas amostras.

Além disso, detetou-se que as rolhas correspondentes aos ensaios de 45 e 60 minutos exibem uma textura pegajosa que indica a possibilidade de degradação de cola durante o processo. De forma a verificar este fenómeno realizou-se inicialmente o FTIR-ATR de uma rolha de cortiça Twin Top® sem lavar (Figura 3.6) e das colas que fazem parte da constituição da rolha (Figura 3.7) e, por fim, comparou-se estes espectros com os efetuados a uma rolha de cada ensaio de branqueamento por ozono. (Figura 3.8)

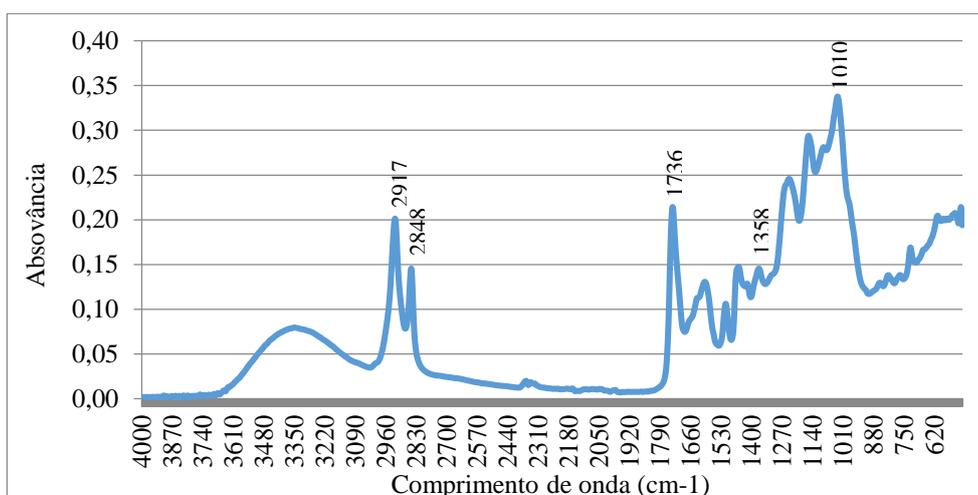


Figura 3.6- FTIR-ATR de rolha Twin Top® sem lavar.

É possível observar, na Figura 3.6, duas bandas nos 2917 e 2848 cm^{-1} . Estas são bandas menos específicas e correspondem a ligações C-H. As bandas do espectro de maior intensidade são a de 1736 cm^{-1} , devido às ligações carbonilo (C=O), maioritariamente provenientes da suberina existente e as bandas de 1010-1400 cm^{-1} procedentes das ligações C-O dos polissacarídeos e da lenhina.

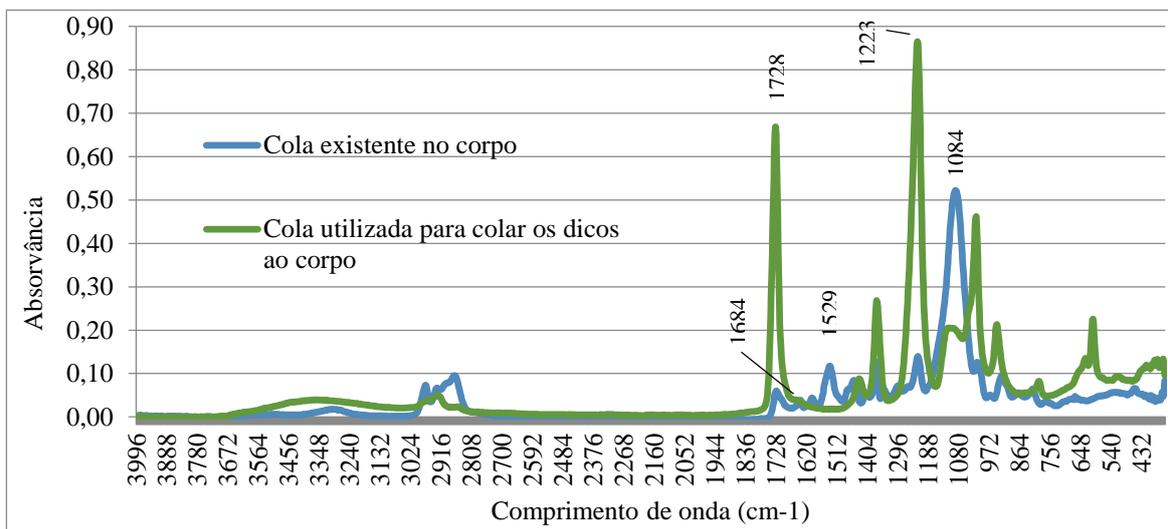


Figura 3.7- FTIR-ATR das colas existentes nas rolhas Twin Top®.

Na Figura 3.7, tal como na Figura 3.6, as bandas referentes ao intervalo 3100-2850 cm^{-1} são relativas a ligações C-H. O espectro da cola existente no corpo, que é um poliuretano, possui 3 bandas características: 1684, 1529 e 1084 cm^{-1} pertencentes a ligações carbonilo C=O, vibrações de forma N-H e C-N e ligações do grupo éter C-O-C, respetivamente. O espectro da cola utilizada para colar os discos ao corpo, que é uma cola de contacto, apresenta também 3 regiões principais: 1728 que corresponde a grupos carbonilos (C=O), 1223 proveniente da ligação C-O do grupo éster e por último na zona dos 1100-1000 que pertence à ligação C-O-C do grupo éter.

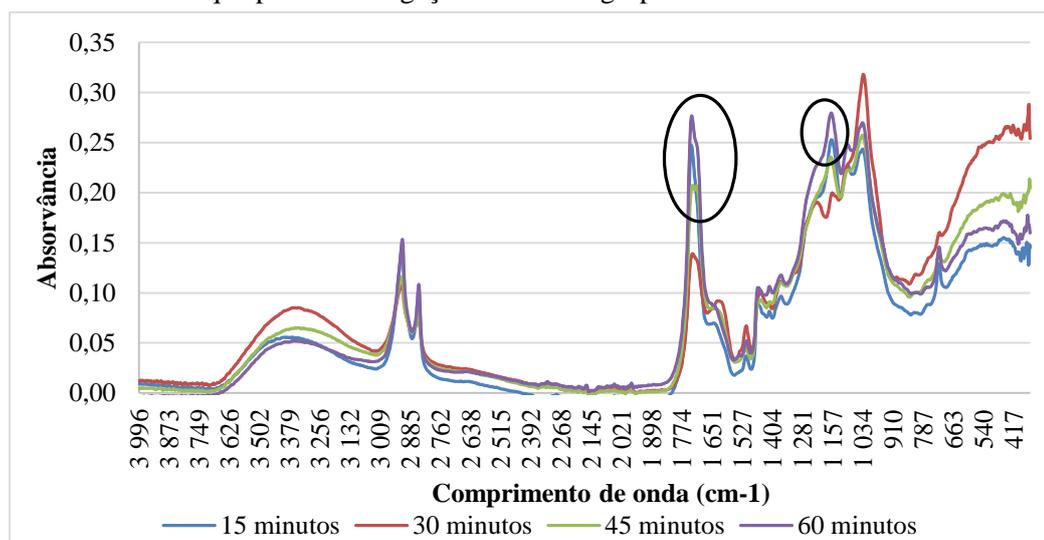


Figura 3.8- FTIR-ATR de uma rolha de cada ensaio de branqueamento por ozono.

Após análise da Figura 3.8, e por comparação com as Figura 3.6 e Figura 3.7, constata-se que as bandas presentes nas regiões dos 1100-1200 cm^{-1} e 1700-1800 cm^{-1} apresentam uma maior intensidade para os tempos de processamento de 45 e 60 minutos, o que se traduz numa presença superior de cola degradada nestes mesmos ensaios.

Desta forma, com o objetivo de quantificar a percentagem de cola degradada durante cada ensaio, mergulharam-se 10 vezes cada uma de 5 rolhas de cada um dos ensaios de branqueamento por ozono em 50 ml de tetrahidrofurano, que é um solvente orgânico que solubiliza a cola degradada. De seguida, secou-se a solução resultante no evaporador rotativo. Na Tabela 3.11 estão disponíveis os valores das massas do balão fundo redondo nos diferentes estados em que se encontra, bem como a massa da cola degradada e a percentagem calculada da mesma por rolha.

Tabela 3.11- Resumo da quantidade de cola degradada em ensaios com ozono por rolha.

Tempo de processamento (min)	15	30	45	60
Massa do balão de fundo redondo vazio (g)	54,653	55,773	53,652	54,819
Massa do balão de fundo redondo após secagem (g)	54,656	55,767	53,668	54,854
Massa de cola degradada nas 5 rolhas (mg)	3,0	6,0	16,8	34,9
Massa de cola degradada por rolha (mg)	0,6	1,2	3,4	6,9
Percentagem de cola degradada por rolha (%)	0,09	0,19	0,55	1,11

O cálculo da percentagem de cola degradada por rolha foi efetuado com base em duas informações: o peso médio de rolhas Twin Top[®] que é de 5,194g e a percentagem de cola por peso aplicada numa rolha que tem o valor de 12%. Por observação da Tabela 3.11 comprova-se que quanto maior o tempo de processamento com ozono maior é a quantidade de cola degradada por rolha, assim como a percentagem de cola degradada por rolha. Embora estes valores não sejam exageradamente elevados, o valor de 0,55% de cola degradada já é perceptível por tacto.

Ainda em relação à Figura 3.5 verifica-se que o melhor resultado foi o de 45 minutos de branqueamento por ozono, no entanto este tempo torna-se insustentável pela degradação da cola, para além de que, pelos próprios resultados obtidos pode se apurar que a própria estrutura da cortiça não se deixa branquear mais por este agente. Desta forma, decidiu-se que os restantes ensaios fossem efetuados para um período de 15 minutos, mantendo as condições iniciais de funcionamento. Posto isto, realizaram-se 3 ensaios de 15 minutos em Twin Top[®] clean zero e avaliaram-se quanto a brancura ISO, podendo encontrar-se estes valores na Figura 3.9.

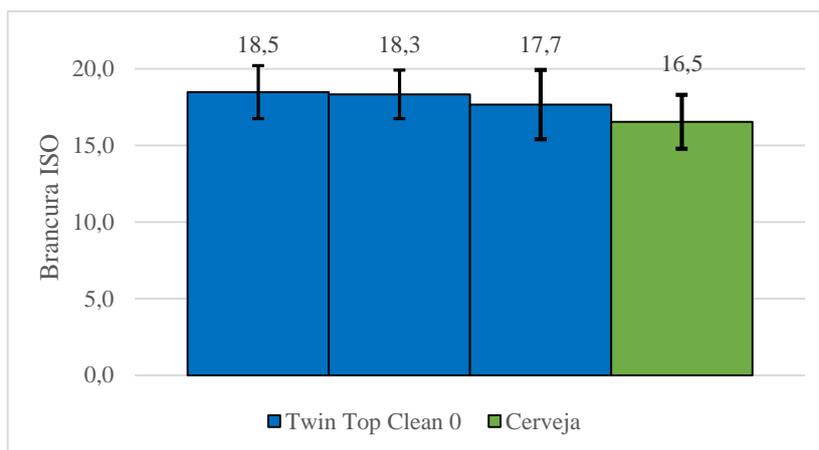


Figura 3.9- Brancura ISO de rolhas Twin Top® clean zero após branqueamento por ozono durante 15 minutos.

Perante a Figura 3.9 pode-se observar que todos os ensaios realizados reproduzem brancuras ISO superiores à lavação de grau de cor “cerveja”, sendo que estes resultados quando comparados com os dos ensaios realizados em rolhas Twin Top® sem lavar (Figura 3.5) aumentam em cerca de 1% a sua brancura. Isto significa que o facto de as rolhas sofrerem um tratamento prévio, que é o que acontece neste caso, permite elevar os parâmetros de brancura das rolhas.

Por fim realizou-se o mesmo procedimento em rolhas Twin Top® com TCA conhecido, no qual é estudada a capacidade do ozono em eliminar este composto indesejável. Na Figura 3.10 podem-se analisar os resultados obtidos dos dois ensaios efetuados. Nesta encontram-se os valores médios de concentração de TCA antes e após tratamento com ozono bem como os valores de desvio padrão das amostras e o valor limite de quantificação de TCA (0,5ng/L).

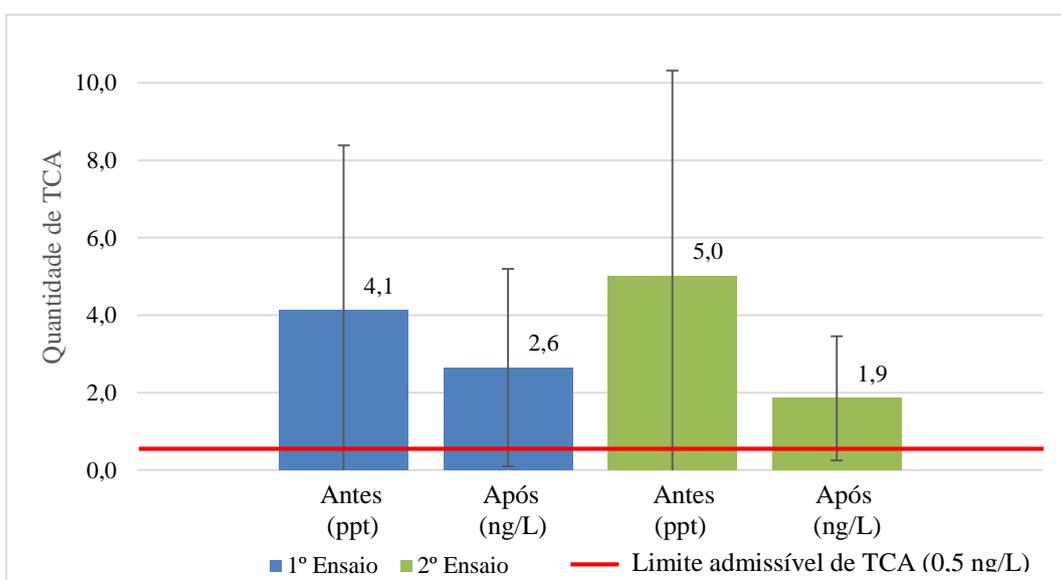


Figura 3.10- Quantificação média de TCA antes e após tratamento com ozono e limite de quantidade de TCA.

Perante os resultados da Figura 3.10, pode-se observar que ocorre uma diminuição do TCA existente após o tratamento de 15 minutos com ozono. É de notar que as unidades presentes no gráfico são proporcionalmente diretas, ou seja, 1ppt corresponde a 1 ng/L. Quanto ao desvio padrão, constata-se que este é bastante alto o que se traduz em coeficientes de variação igualmente elevados, logo os ensaios em causa apresentam uma dispersão forte.

No primeiro ensaio ocorre uma diminuição do valor médio de TCA de 36%, enquanto no segundo a diminuição é de 63%, estes valores são justificados pelo facto de as rolhas presentes no primeiro ensaio possuem valores de TCA inferiores, o que se torna mais difícil uma eficiente eliminação do mesmo. No entanto, apesar de ser notável a diminuição da quantidade de TCA presente após tratamento com ozono, os valores finais permanecem superiores ao limite de quantificação exigido pela empresa e pelo CIPR.

Com base nos resultados obtidos podem-se destacar algumas vantagens e desvantagens da utilização de ozono como agente branqueador. Estas encontram-se na Tabela 3.12.

Tabela 3.12- Vantagens e desvantagens na utilização de ozono.

Vantagens	Desvantagens
Por se encontrar no estado gasoso penetra mais facilmente na estrutura da cortiça e elimina eficazmente os resíduos de ozono remanescentes na rolha no final do processamento;	O ozono decompõem-se rapidamente em oxigénio;
Necessita de um tempo de processamento inferior para atingir parâmetros de brancura equivalentes à lavação grau de cor “cerveja”;	Requer um sistema de eliminação de resíduos de ozono;
Não precisa de tempo de estabilização para as rolhas poderem ser expedidas;	Necessita de um sistema de processamento devidamente isolado para evitar fugas indesejadas.
Não apresenta contra-indicações para a saúde humana, nem para o ambiente;	
Eliminação eficiente de TCA.	

Os ensaios, tal como referido no Capítulo 2, foram desenvolvidos com uma alimentação constante de ozono, no entanto, pensa-se que seria interessante realizar ensaios em que o fornecimento de ozono ocorra apenas no início do processo, mantendo a zona de reação selada com o objetivo de este reagir totalmente, diminuindo assim os excessos de ozono existentes.

Capítulo 4 Conclusões

O objetivo da presente dissertação centrava-se no estudo e avaliação de novas abordagens de lavação de rolhas aglomeradas com dois discos de cortiça natural, designadas por Twin Top®, com o fim de melhorar o aspeto visual e uniformidade da cor da rolha.

Os resultados obtidos para cada proposta foram comparados com o método de processamento convencional e alcançaram-se diversas conclusões que serão esmiuçadas de seguida.

Inicialmente, determinou-se como comprimento de onda ótimo os 457 nm para avaliação da brancura de rolhas e assim, por analogia ao que acontece na indústria da pasta e papel é possível utilizar a mesma tecnologia aplicada nesta indústria.

Os agentes redutores foram implementados mantendo o procedimento utilizado até então, substituindo o bissulfato de sódio por um estágio com um dos agentes redutores. Os resultados demonstraram que a melhor proposta é o bissulfito de sódio, pois permite reduzir o teor de peróxido de hidrogénio para níveis admissíveis sem necessidade de tempo de estabilização, mantendo os níveis de brancura ISO do processo quando comparados com os da formulação atualmente aplicada, neutralizando o excesso de hidróxido de sódio. Este composto é ambientalmente seguro e não apresenta riscos para a saúde humana, uma vez que é utilizado como aditivo alimentar em quase todos os vinhos comerciais para prevenir a oxidação e preservar o sabor do mesmo.

Os outros dois agentes redutores testados, pirossulfito de sódio e ditionito de sódio, apesar de também garantirem valores de peróxido de hidrogénio residual dentro dos limites requeridos e de neutralizarem o hidróxido de sódio, não obtêm os valores de brancura ISO pretendidos. Estes em comparação com o bissulfito de sódio necessitam de uma temperatura/ tempo de processamento superior. No entanto, estes resultados não devem ser ignorados, na realidade um estudo mais aprofundado com alteração das condições de funcionamento poderá se traduzir em resultados promissores.

O ácido peracético combina a introdução de um agente branqueador novo com o processo atualmente aplicado. Este reagente é introduzido sob duas formas diferentes: na forma de ácido peracético e na forma de PAG que gera ácido peracético *in situ*. A lavação com aplicação de ácido peracético no primeiro estágio da lavação não apresentou resultados em termos de brancura ISO satisfatórios, quer para pH de 4,5 ou de 6,5 do ácido peracético. Contudo, os resultados provenientes da utilização de ácido peracético a pH de 4,5 apresentam valores ligeiramente superiores relativamente aos de pH de 6,5. A 6,5 de pH ocorre reversão de brancura ISO do segundo para o terceiro estágio devido à humidade existente dentro do meio reacional, desta forma realizaram-se novamente os mesmos ensaios forçando a circulação de ar através da utilização de um secador. Os resultados de brancura ISO deste ensaio evoluíram de forma crescente, sem reversão de brancura, no

entanto, os valores médios finais de brancura ISO não tornam este reagente uma proposta aliciante quando comparada com a lavagem de grau de cor “branca”.

Os valores de brancura ISO após aplicação de pentacetato de glucose no primeiro estágio de lavagem demonstram um elevado aumento no final desta etapa, quando comparado com o ensaio de referência, porém, nos estágios seguintes os valores de brancura ISO diminuem ligeiramente, o que significa que as condições dentro do balão de fundo redondo propiciaram a reversão da brancura.

A alteração da ordem de adição de reagentes proporcionou um aumento significativo da brancura ISO média final, quer no caso em que se mantêm três estágios ou se diminui para dois estágios, sendo que neste último caso o valor médio de brancura ISO final obtido consegue ser superior ao mesmo valor mantendo os três estágios. Contudo, também os resultados da aplicação do PAG ficam um pouco aquém dos valores de brancura ISO do ensaio de referência, porém esta lavagem poderá servir de substituta a outra lavagem industrial como é o caso da lavagem de cor de “cerveja”.

O ozono sendo uma opção completamente distinta ao processo atualmente aplicado, constitui uma boa alternativa à lavagem de coloração “cerveja”, pois os seus parâmetros de brancura com apenas 15 minutos de tratamento conseguem ser ligeiramente superiores aos da referência que possui uma duração de cerca de 2 horas.

Para além do fator tempo do processo que é melhorado a rolha após este branqueamento apresenta uma coloração mais natural e uniforme e sem rugosidades por parte do granulado de cortiça do corpo da rolha.

A análise realizada em rolhas Twin Top® clean zero demonstrou que esta se torna preferível na lavagem com ozono. Esta permite um aumento de 1% de brancura ISO relativamente às rolhas Twin Top® sem qualquer tipo de tratamento prévio. Para além disto, o ozono possui ainda a capacidade de eliminar eficientemente o TCA das rolhas de cortiça.

Posto isto, como trabalhos futuros seria propício confirmar os resultados obtidos em escala piloto e verificar se se mantem a uniformidade do aspeto visual e as características inerentes à rolha de cortiça iguais, para além disto poderia se tentar aplicar o mesmo procedimento em outros tipos de rolhas. Em suma, a realização deste trabalho contribui para o estudo mais aprofundado da lavagem de rolhas de cortiça, nomeadamente para rolhas Twin Top®.

Bibliografia

- [1] «Apresentação, Grupo Amorim, Corticeira Amorim - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/>. [Acedido: 23-Out-2014].
- [2] «Introdução, Unidades de Negócio - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorim.com/unidades-de-negocio/introducao/>. [Acedido: 29-Dez-2014].
- [3] «Matérias-Primas, Unidades de Negócio - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorim.com/unidades-de-negocio/materias-primas/>. [Acedido: 29-Dez-2014].
- [4] «Rolhas, Unidades de Negócio - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorim.com/unidades-de-negocio/rolhas/>. [Acedido: 30-Dez-2014].
- [5] «Revestimentos, Unidades de Negócio - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorim.com/unidades-de-negocio/revestimentos/>. [Acedido: 30-Dez-2014].
- [6] «Aglomerados Compósitos, Unidades de Negócio - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorim.com/unidades-de-negocio/aglomerados-compositos/>. [Acedido: 30-Dez-2014].
- [7] «Isolamentos, Unidades de Negócio - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorim.com/unidades-de-negocio/isolamentos/>. [Acedido: 30-Dez-2014].
- [8] «I&D + Inovação, Liderança Global - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorim.com/lideranca-global/i&d-inovacao/>. [Acedido: 30-Dez-2014].
- [9] S. P. Silva, M. a. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, e R. L. Reis, «Cork: properties, capabilities and applications», *International Materials Reviews*, 50 (6), 345–365 (2005).
- [10] «APCOR - História da Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/historia-cortica.htm>. [Acedido: 31-Dez-2014].
- [11] T. Pinto-Correia, N. Ribeiro, e J. Potes, *Livro Verde dos Montados*. Évora, (2013).
- [12] «APCOR - O que é a cortiça?» [Em linha]. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/o-que-e-cortica.htm>. [Acedido: 25-Out-2014].
- [13] «Matéria Prima e Processo Produtivo.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.amorimcork.com/natural-cork/raw-material-and-production-process/>. [Acedido: 30-Dez-2014].

- [14] L. Gil, «A cortiça como material de construção», APCOR, Santa Maria de Lamas (2001).
- [15] «APCOR - Processo - Do Montado à Garrafa.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/cortica-do-montado-a-garrafa.htm>. [Acedido: 01-Dez-2014].
- [16] A. Costa, H. Pereira, e A. Oliveira, «Variability of radial growth in cork oak adult trees under cork production», *Forest Ecology and Management*, 175 (1–3), 239–246 (2003).
- [17] «APCOR - Propriedades da Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/propriedades-cortica.htm>. [Acedido: 01-Dez-2014].
- [18] A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, e A. Gandini, «Cork and suberins: Major sources, properties and applications», in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 305–320 (2008).
- [19] A. Gandini, C. Pascoal Neto, e A. J. D. Silvestre, «Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials», in *Progress in Polymer Science*, 31, 878–892, (2006).
- [20] R. Franke e L. Schreiber, «Suberin - a biopolyester forming apoplastic plant interfaces», in *Current Opinion in Plant Biology*, 10, 252–259 (2007).
- [21] V. Lores, «Pulp and paper: chemistry and chemical technology», in *Pulp and paper - Chemistry and Chemical Technology*, 3a ed., J. P. Casey, 39–87(1980).
- [22] D. Fengel e G. Wegener, *Wood-chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter, Munique, (1984).
- [23] M. Easterby-smith e M. a Lyles, *Handbook of pulp*, 1a ed. Lenzing, Austria, (2006).
- [24] E. Sjöström, *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, 1a ed. Springer, Berlin (1998).
- [25] H. Pereira, «Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L.», in *Wood Science and Technology*, 22, 211–218 (1988).
- [26] A. R. Fontana, «Analytical methods for determination of cork-taint compounds in wine», in *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 37, 135–147 (2012).
- [27] «APCOR - Outras Aplicações.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/outra-aplicacao-cortica.htm>. [Acedido: 22-Jun-2015].
- [28] Cortiça. Mouselos, Corticeira Amorim, 2011.
- [29] «APCOR - Rolhas de Cortiça.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/rolhas-cortica.htm>. [Acedido: 28-Abr-2015].
- [30] «ACQUAMARK | Portugal.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.acquamark.com/>. [Acedido: 27-Abr-2015].
- [31] «Top Series by Amorim.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.topseriesamorim.com/pt/client/skins/home.php>. [Acedido: 28-Abr-2015].

- [32] Confédération Européenne Du Liège, «Código internacional das práticas rolheiras.» 1–22, (2011).
- [33] M. Cabral, «Cork product system and apparatuses by extraction of compounds dragged in water vapour», WO 2004014436 A1, 2004.
- [34] C. W. Dence e D. W. Reeve, *Pulp Bleaching: Principles and Practice*, 1a ed., TAPPI Press, Atlanta, (1996).
- [35] H. U. Süß, N. F. Nimmerfroh, e D. Ag, «Hydrogen peroxide in Chemical Pulp Bleaching», Paper for the ABTCP meeting on pulp bleaching at Vitoria (9), (1996).
- [36] «Process for bleaching and sterilizing cork articles, and cork articles bleached using the said process», US 005098447A, 1992.
- [37] R. Sundara, «Hot peroxide bleaching: Temperature control is vital to maximization of the peroxide bleaching process», in *Canadian Chemical News*, 50 (1), 15–17 (1998).
- [38] H. U. Süß, D. Ag, D. Hanau, e J. D. Kronis, «The naked truth on hot peroxide bleaching» in *Pul & Paper Canada*, 99(4), 63-66(1998).
- [39] H. J. M. Carreira e D. V Evtuguin, «Reductive Degradation of Residual Chromophores in Kraft Pulp», in *TAPPI Journal*, 11 (3), 431–441 (2011).
- [40] S. Magina, D. V Evtuguin, e A. Prates, «Estágio redutor final para o melhoramento da alvura de celulose sulfito de eucalipto em branqueamento TCF», in *O Papel/Tecnicelpa*, (7), 32-39 (2007).
- [41] «Bissulfito de sódio – Wikipédia, a enciclopédia livre.» [Em linha]. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Bissulfito_de_s%C3%B3dio. [Acedido: 18-Mar-2015].
- [42] N. Seiner e D. Corp, «Evaluation of Peracetic Acid as an Environmentally Safe Alternative for Hypochlorite», in *Textile Chemist & Colorist*, 27 (8), 29–32 (1995).
- [43] E. S. Abdel-Halim e S. S. Al-Deyab, «Low temperature bleaching of cotton cellulose using peracetic acid», in *Carbohydrate Polymers*, 86 (2), 988–994 (2011).
- [44] E. Funk, «Medium consistency pulp ozone bleaching», US 005411633A, 1995.
- [45] I. M. C. L. Sêco, C. P. Neto, e A. J. D. Silvestre, «Influência das condições de branqueamento na reversão da alvura de polpa kraft de Eucalyptus globulus branqueada por ECF», in *O Papel*, 68 (7), 20–30 (2007).
- [46] A. Field, D. L. (University of New South Wales, A. Sternhell, S. (University of Sydney, e A. Kalman, R. J. (University of Technology Sydney, *Organic Structures from Spectra*, 4a ed. West Sussex, (2008).
- [47] D. H. Williams e I. Fleming, *Spectroscopic methods in organic chemistry*, 4a ed. Nova Iorque, (1989).

- [48] H. . Perkampus, UV-VIS Spectroscopy and its applications, 1a ed. Düsseldorf: Springer Berlin Heidelberg, (1992).
- [49] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, 1a ed. John Wiley & Sons, Sydney, (2004).
- [50] K. J. D. Silverstein M.Robert, Webster X. Francis, «Spectrometric Identification of Organic Compounds», 7ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1–550 (2005).
- [51] Anon, Spectroscopy : Principles , Theory , Techniques and Applications. (2009).
- [52] Norma TAPPI T260 «Test to evaluate the aging properties of bleached chemical pulps», (1991).
- [53] L. J. Gibson, «Biomechanics of cellular solids.», in Journal of Biomechanics, 38 (3), 377–99 (2005).
- [54] «.beta.-D-Glucose pentaacetate | C16H22O11 | ChemSpider.» [Em linha]. Disponível em: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2006823.html>. [Acedido: 01-Mai-2015].
- [55] M. N. Belgacem e A. Gandini, «Monomers , Polymers and Composites from renewable resources», Elsevier, Oxford, 39–66 (2008).

Anexo**Anexo A- Métodos de análise e procedimento experimental****A.1 Caudal de ozono produzido**

O caudal de ozono produzido é determinado pela observação do gráfico presente no gerador de ozono, este gráfico pode ser observado na Figura A.1

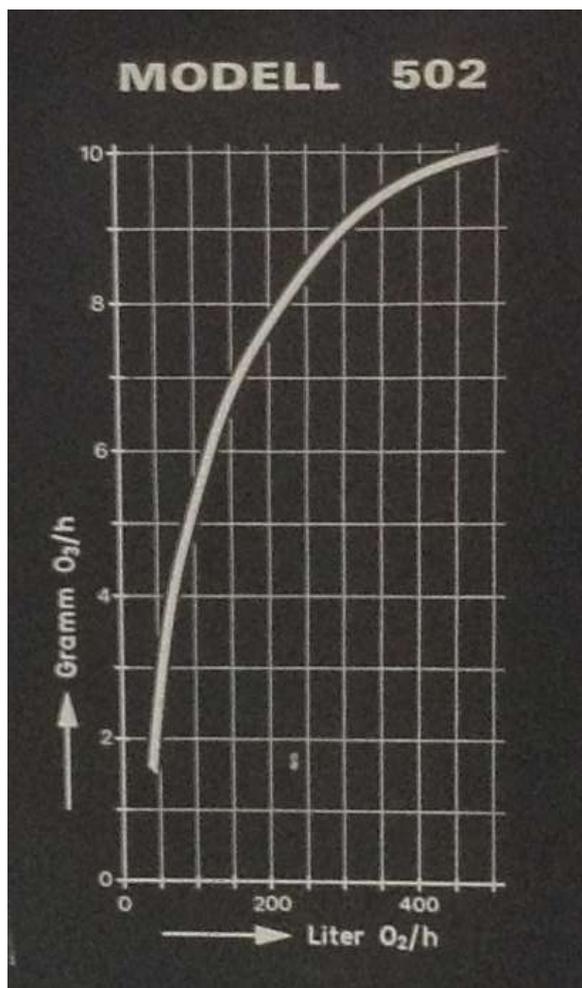


Figura A.1- Gráfico presente no gerador de ozono para cálculo da produção de ozono.

A.2 Determinação da concentração em percentagem dos reagentes por densidade

Para realizar esta determinação é necessário pesar 10 mL de cada um dos reagentes, posteriormente com estes e com as densidades de cada um deles é possível indicar a concentração em percentagem de cada um dos reagentes aplicados. Estes dados encontram-se presentes na Tabela A.1.

Tabela A.1- Massa e densidade das soluções, densidades dos reagentes em estado puro e concentração da solução.

Reagentes	m (g)	$\rho_{solução}$ (a 20°C) (g/cm^3)	ρ_{puro} (a 20°C) (g/cm^3)	C (%)
H_2O_2	11,36	1,136	1,450	30,5
$NaOH$	11,07	1,107	2,130	9,6
$NaHSO_4$	10,09	1,009	1,43	2,54
H_2O	-	-	0,998	-
CH_3COOOH	9,99	0,999	1,040	2,38

De seguida, é demonstrado um exemplo de cálculo desta determinação aplicado ao peróxido de hidrogénio. Inicialmente calcula-se a densidade da solução que é pesada anteriormente, segundo a Equação A.1.

$$\rho_{solução} = \frac{m_{solução}}{V_{solução}} \quad (A.1)$$

$$\rho_{solução} = \frac{m_{solução}}{V_{solução}} \leftrightarrow \rho_{solução} = \frac{11,36}{10,00} = 1,136 \text{ g/cm}^3$$

Posteriormente, com o valor obtido e com o valor da densidade do composto no estado puro é possível calcular a percentagem do reagente na solução, através da Equação A.2.

$$\rho_{solução} = (1 - C_{reagente}) \times \rho_{H_2O} + C_{reagente} \times \rho_{puro} \quad (A.2)$$

$$1,1361 = (1 - C_{H_2O_2}) \times 0,998 + C_{H_2O_2} \times 1,450 \leftrightarrow \\ \leftrightarrow C_{H_2O_2} = 0,305 \rightarrow 30,5\%$$