



**Inês Ribeiro dos
Santos Pinheiro
de Aguiar**

**Otimização de processos de lavação de rolhas
naturais de cortiça**



**Inês Ribeiro dos
Santos Pinheiro
de Aguiar**

**Otimização de processos de lavação de rolhas
naturais de cortiça**

Dissertação 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 Evtuyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Luís Manuel Estevão Cabrita Responsável pelo Departamento de Engenharia do Produto da Amorim & Irmãos, S.A.

Dedico este trabalho ao meu pai, mãe e irmã por todo o apoio e incentivo que me deram ao longo do mesmo, mas principalmente por nos momentos difíceis nunca deixarem de acreditar em mim, dando-me sempre força para continuar.

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

arguente

Prof. Doutor João André da Costa Tedim
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

orientador

Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin
Professor Associado C/ Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao meu orientador da Universidade de Aveiro Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin pela disponibilidade e orientação na elaboração deste trabalho.

À Amorim & Irmãos por me ter dado oportunidade de desenvolver este projeto, em especial ao meu orientador Doutor Luís Cabrita por me ter recebido e acompanhado o meu percurso na empresa.

Aos colaboradores do setor da lavação da Amorim & Irmãos, com quem trabalhei diretamente, pela disponibilidade, boa disposição e por me fazerem sentir parte da equipa. Um agradecimento especial ao Fernando Silva por todos os conhecimentos transmitidos, disponibilidade, companheirismo e amizade ao longo destes meses. Foi sem dúvida, uma grande ajuda, sem a qual a elaboração deste trabalho teria sido bem mais difícil.

A todos os meus colegas estagiários com quem partilhei esta experiência, mas em especial à Marta Lima por todo o companheirismo e incentivo.

Aos meus pais pelo apoio constante e confiança que sempre tiveram em mim.

À minha irmã Ana, pelo encorajamento e palavras de ânimo não só durante o estágio, mas durante todo o meu percurso académico.

Aos meus tios Zélia e Carlos, que são como uns segundos pais para mim, por todos os conselhos e incentivo diários.

À minha grande amiga Ana Rodrigues por toda a força e apoio incondicional que sempre me deu.

palavras-chave

Cortiça, Rolhas Naturais, Lavação, Brancura ISO, CIELAB, Ácido peracético

resumo

O presente trabalho elaborado na Universidade de Aveiro com vínculo à empresa Amorim & Irmãos SA, teve como propósito a otimização de processos de lavação de rolhas naturais de cortiça. Os objetivos deste trabalho incidiram na redução do consumo de produtos químicos em 10% assegurando o aspeto visual das rolhas, assim como na introdução de um novo agente oxidante. A componente de otimização incidiu sobre a lavação *Pré-light*, uma vez que é a que utiliza maiores quantidades de produtos químicos. Os ensaios relativos à introdução de ácido peracético como novo agente oxidante tiveram como objetivo averiguar as vantagens associadas à sua possível implementação no processo de lavação de rolhas provenientes do processo de erradicação de modo a conferir às mesmas uma tonalidade, após lavação, igual à apresentada pelas rolhas que não são sujeitas a este processo. A avaliação dos resultados obtidos em termos de cor foi acompanhada a cada ensaio não só em termos de aspeto visual como pela aplicação de um colorímetro que permite expressar a cor de um modo mais objetivo a partir dos valores de Brancura ISO e do sistema de cores CIELAB. Não obstante do critério, a avaliação dos resultados obtidos a cada ensaio foi feita por comparação com dados relativos a rolhas provenientes do processo industrial obtidas pelo processo de lavação convencional. As alterações feitas ao longo dos ensaios foram baseadas não só na comparação dos resultados obtidos a cada ensaio com a “lavação standard” como também com os ensaios realizados anteriormente. No âmbito dos ensaios de otimização não foi possível atingir os objetivos propostos uma vez que apesar de se ter atingido uma redução de 24% de H_2O_2 no melhor ensaio, a especificação de cor da lavação em estudo não foi atingida. Porém a realização dos mesmos permitiu gerar conhecimento importante para o processo de lavação que pode ser implementada como metodologia de otimização em trabalhos futuros. Os ensaios de otimização permitiram concluir que a alteração da ordem pela qual os reagentes são adicionados influencia a cor do produto final. Estes ensaios permitiram também concluir que, em programas nos quais existem duas adições de peróxido de hidrogénio, a primeira tem um impacto maior em termos de branqueamento que a segunda. Os objetivos propostos para os ensaios relativos ao ácido peracético, não foram completamente atingidos, no entanto os melhores resultados foram obtidos para a utilização deste reagente como agente oxidante em vez de peróxido de hidrogénio. Para um trabalho futuro sugere-se assim continuar os ensaios aplicando os conhecimentos adquiridos no sentido de ajustar os parâmetros da lavação de maneira a que seja possível atingir os objetivos propostos.

keywords

Cork, Natural Stoppers, Washing, ISO Brightness, CIELAB, Peracetic acid

abstract

The present work developed at the University of Aveiro with a link to the company Amorim & Irmãos SA, had as its purpose the optimization of processes for the washing of natural cork stoppers. The objectives of this work were to reduce the consumption of chemical products by 10%, ensuring the visual appearance of corks, as well as the introduction of a new oxidizing agent. The optimization part of the work focused on Pré-light washing since it is the one that uses larger amounts of chemicals. The tests for the introduction of peracetic acid as a new oxidizing agent aimed at ascertaining the advantages associated with its possible implementation in the process of washing cork stoppers from the eradication process in order to give them a after washing colour equal to that presented by the stoppers that are not subject to this process. The evaluation of the results obtained in terms of color was followed for each test not only in terms of visual aspect but also by the application of a colorimeter that allows to express the color in a more objective way through the values of ISO Brightness and CIELAB color system. In spite of the criterion, the evaluation of the results obtained for each test was made by comparison with data related to industrial process stoppers obtained by the conventional washing process. The changes made throughout the tests were based not only on the comparison of the results obtained with each "standard wash" but also with the previous tests. The optimization tests, didn't make it possible to reach the proposed objectives since, despite achieving a reduction of 24% of H₂O₂ in the best test, the color specification of the study was not reached. However, the realization of these allowed to generate important knowledge for the washing process that can be implemented as an optimization methodology in future works. The optimization tests allowed to conclude that the change of the order in which the reagents are added influences the color of the final product. These tests also show that in programs where there are two additions of hydrogen peroxide, the former has a greater impact in terms of bleaching than the latter. The objectives proposed for the peracetic acid tests were not fully achieved, however the best results were obtained for the use of this reagent as oxidizing agent instead of hydrogen peroxide. For future work it is suggested to continue the tests applying the acquired knowledge in order to adjust the washing parameters in such a way that the proposed objectives can be achieved.

Índice Geral

Índice Geral	vii
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas	x
1. Objetivo	1
2. Introdução.....	1
2.1. Amorim & Irmãos.....	1
2.2. Cortiça.....	3
2.2.1. História da exploração da cortiça	3
2.2.2. Fluxo de produção da cortiça	4
2.2.3. Estrutura macroscópica	7
2.2.4. Estrutura microscópica.....	8
2.2.5. Propriedades físicas	9
2.2.6. Composição química.....	10
2.3. Tipos de rolhas.....	11
2.4. Rolhas naturais	13
2.4.1. Fluxo produtivo	13
2.5. Lavação	15
2.5.1. Agentes branqueadores	16
2.5.1.1. Peróxido de hidrogénio	17
2.6. Novas abordagens de lavação.....	21
2.6.1. Ácido peracético	21
3.1. Ensaio físicos-mecânicos.....	23
3.1.1. Progressão capilar (capilaridade)	23
3.1.2. Teor de humidade	24
3.1.3. Forças de inserção e extração.....	24
3.2. Ensaio químicos	25
3.3. Ensaio visuais.....	26
3.3.1. Aspeto visual	26
3.3.2. Colorimetria	26
3.3.2.1. Brancura ISO.....	27
3.3.2.2. CIELAB	28
4. Procedimento experimental.....	29
4.1. Ensaio à escala industrial.....	29
4.1.1. Descrição do equipamento	29
4.1.2. Descrição das condições dos ensaios.....	31

4.2. Ensaio à escala piloto	33
4.2.1. Descrição do equipamento	33
4.2.2. Descrição das condições dos ensaios	34
5. Análise e discussão de resultados	36
5.1. Ensaio de otimização da lavagem <i>Pré-Light</i>	38
5.1.1. Aspeto visual	38
5.1.2. Brancura ISO	44
5.1.3. CIELAB	45
5.1.4. Comparação de critérios	48
5.1.5. Redução de Reagentes	49
5.2. Ensaio de teste com ácido peracético	50
5.2.1. Aspeto visual	52
5.2.2. Brancura ISO	52
5.2.3. CIELAB	54
5.2.4. Comparação de critérios	57
6. Conclusão	58
7. Referências	59
Anexo A	63

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura operacional da Corticeira Amorim [5].	2
Figura 2. Fluxo seguido no descortiçamento de um sobreiro [17].	5
Figura 3. Processamento da cortiça amadia [19].	6
Figura 4. Representação esquemática do crescimento da cortiça e camadas que a compõem [20].	7
Figura 5. Disposição das células de cortiça [22].	8
Figura 6. Ilustração representativa da estrutura da parede celular de uma célula de cortiça na qual M corresponde à lamela média, P à parede primária, S à parede secundária, T à parede terciária e Po aos poros [22].	9
Figura 7. Representação esquemática da composição química da cortiça [10].	11
Figura 8. Fluxo produtivo das rolhas naturais produzidas na Amorim & Irmãos [29].	14
Figura 9. Estrutura molecular do peróxido de hidrogénio [34].	17
Figura 10- Representação do ataque nucleofílico do anião hidroperóxido a um grupo cromóforo da lenhina [39].	18
Figura 11. Reação do anião perhidroxilo com os grupos quinona [39].	19
Figura 12. Estortura química do ácido peracético [43].	21
Figura 13- Hidroxilação de estruturas aromáticas por ação do ácido peracético.	22
Figura 14-Aquaboy utilizado na medição da humidade das rolhas [50].	24
Figura 15-Equipamento utilizado para medir o teor de peróxido residual.	25
Figura 16- Espectrofotómetro utilizado na monitorização da cor das rolhas [55].	27
Figura 17-Gráfico de cor modelo CIELAB [58].	29
Figura 18-Modelo CIELAB bidimensional.	29
Figura 19-Máquina industrial de lavação (100 000 rolhas) da Amorim & Irmãos [59].	30
Figura 20-Máquina de lavação utilizada nos ensaios à escala piloto.	33
Figura 21- Evolução do Brancura ISO ao longo dos ensaios.	44
Figura 22-Análise comparativa da coordenada L entre o Ensaio 7 e a lavação standard .	47
Figura 23-Análise comparativa da coordenada a entre o Ensaio 7 e a lavação standard ..	47
Figura 24-Análise comparativa da coordenada b entre o Ensaio 7 e a lavação standard ..	48
Figura 25-Evolução dos valores de Brancura ISO ao longo dos ensaios.	53
Figura 26-Análise comparativa da coordenada L entre o Ensaio 1 e a lavação standard ..	55
Figura 27-Análise comparativa da coordenada a entre o Ensaio 1 e a lavação standard ..	56
Figura 28-Análise comparativa da coordenada b entre o Ensaio 1 e a lavação standard ..	56

Índice de Tabelas

Tabela 1- Propriedade físicas da cortiça [19].	10
Tabela 2a-Tipos de rolhas produzidas na Amorim & Irmãos [25].	12
Tabela 3-Programa correspondente à lavagem Pré-Light para rolhas de classe superior nas máquinas de 100k.	31
Tabela 4-Alterações feitas nos diversos ensaios referentes à otimização da lavagem Pré-Light das máquinas 100k.	32
Tabela 5-Representação sumária do programa referente à lavagem Clean 2000 utilizado na máquina 3k.	35
Tabela 6-Alterações feitas nos ensaios relativos à utilização de ácido peracético com concentração 5 % (v/v).	36
Tabela 7-Alterações feitas nos ensaios relativos à utilização de ácido peracético com concentração 15 % (v/v).	36
Tabela 8-Quantidade de peróxido de hidrogénio utilizado no programa standard da lavagem Pré-light para rolhas de classe superior ou 1º na máquina 100k.	38
Tabela 9-Resumo do programa de lavagem utilizado no Ensaio 2.	39
Tabela 10-Alterações feitas nos programas de lavagem utilizados nos ensaios 3 e 4.	40
Tabela 11-Resumo do programa de lavagem utilizado no ensaio 5.	41
Tabela 12-Resumo do programa de lavagem utilizado no ensaio 6.	42
Tabela 13-Alterações feitas nos programas de lavagem dos ensaios 7 e 8.	43
Tabela 14-Resumo do programa de lavagem utilizado no ensaio 9.	43
Tabela 15-Valor de Brancura ISO da lavagem Pré-Light para rolhas de classe superior ou 1º.	44
Tabela 16-Valores standard referentes ao sistema de cores CIELAB para a lavagem Pré-Light em rolhas de classe superior ou 1º.	45
Tabela 17-Valores da distância entre os resultados obtidos nos ensaios e a lavagem standard.	46
Tabela 18-Comparação de critérios.	48
Tabela 19-Quantidade de peróxido de hidrogénio utilizada no ensaio com melhores resultados e respetiva redução.	49
Tabela 20-Resumo das alterações feitas nos programas de lavagem utilizados nos ensaios 1,2 e 3.	51
Tabela 21-Resumo do programa de lavagem utilizado no ensaio 4.	52
Tabela 22-Valores de Brancura ISO correspondentes á lavagem Clean 2000 standard em rolhas do processo produtivo e em rolhas de erradicação.	53

Tabela 23-Valores standard referentes ao sistema de cores CIELAB para a lavação Clean 2000 em rolhas do processo produtivo e de erradicação.....	54
Tabela 24-Distância dos resultados obtidos no critério CIELAB de rolhas de erradicação com peróxido de hidrogénio e ácido peracético relativamente às rolhas do processo produtivo.	55
Tabela 25-Comparação de critérios.	57

1. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a otimização de processos de lavação de rolhas naturais de cortiça contribuindo para a redução do consumo de reagentes, assim como a avaliação da implementação de um novo reagente oxidante alternativo.

A fim de atingir os objetivos definidos, a execução do projeto foi dividida em duas fases. A primeira fase teve foco na recolha de informação no terreno, consistindo no entendimento do *work-flow* de fabrico bem como dos vários processos de lavação existentes, passando pelo controlo de processo e qualidade e culminando na introdução à operação industrial. A segunda fase destinou-se à otimização de processos de lavação. Neste sentido, relativamente à redução de químicos foi selecionada a lavação pré-light tendo sido definido como objetivo uma redução na ordem dos 10% de reagentes.

Relativamente aos ensaios realizados para a avaliação da introdução de um novo reagente averiguou-se a capacidade oxidante do ácido peracético em relação ao atual agente branqueador do processo, peróxido de hidrogénio.

2. Introdução

2.1. Amorim & Irmãos

A Corticeira Amorim, SGPS, S.A. é uma sociedade gestora de participações sociais cuja sede se encontra situada em Mozelos, Santa Maria da Feira, e cujas ações, representativas do seu capital social assumem um valor cotado pela *Euronext Lisbon* de 133 milhões de euros [1,2].

O grupo, criado em 1870, detém assim, atualmente, uma posição consolidada em dezenas de empresas nos cinco continentes e em diversas áreas económicas. É líder destacado no setor da cortiça a nível mundial sendo assim considerada uma das maiores, mais empreendedoras e dinâmicas multinacionais de origem portuguesa [3,4].

A Corticeira Amorim tem vindo a aprofundar o seu conhecimento sobre a cortiça, estando envolvida no desenvolvimento de uma vasta gama de produtos das mais diversas áreas industriais como aeroespacial, construção, design de interiores e também de vinhos [1].

Relativamente ao modelo de gestão adotado pela empresa, este assenta no conceito de holding estratégico-operacional no qual a Comissão Executiva, por meio de vários poderes de gestão e sendo assistida por várias áreas de suporte orientadas para o acompanhamento das várias unidades de negócio, é responsável pela sua coordenação. Neste sentido, a empresa encontra-se assim compartimentada em cinco unidades de negócio sendo estas matérias primas, rolhas, revestimentos, aglomerados, compósitos e isolamentos [1]. Esta estrutura operacional encontra-se representada na Figura 1 em modo de organigrama para sua melhor compreensão [5].

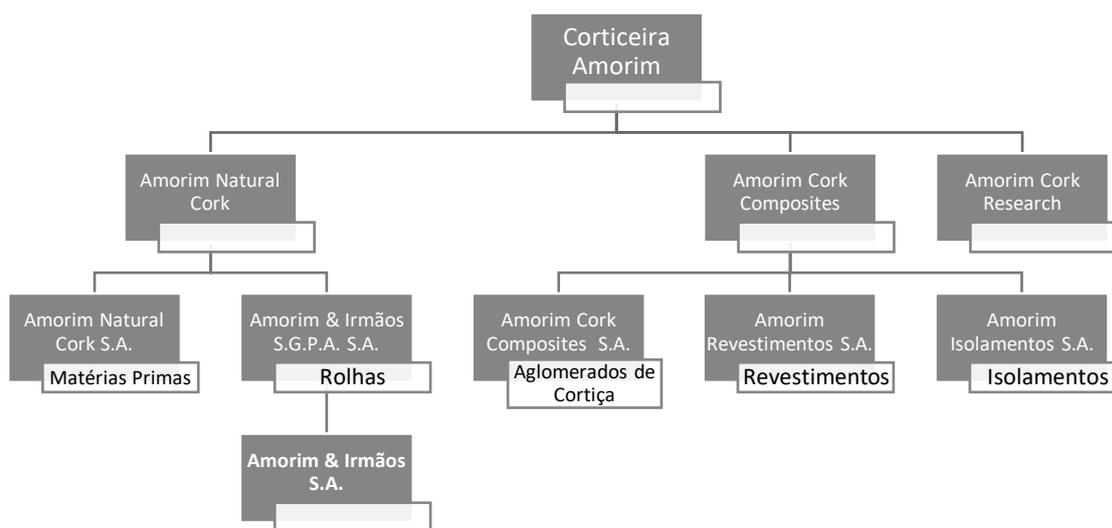


Figura 1. Estrutura operacional da Corticeira Amorim [5].

A Amorim & Irmãos, unidade industrial integrante do grupo Corticeira Amorim, foi a primeira empresa do grupo, encontrando-se na origem do universo de empresas que fazem atualmente parte do mesmo. Fundada em 1922, situa-se em Santa Maria de Lamas freguesia pertencente ao concelho de Santa Maria da Feira [6]. Esta encontra-se inserida na Unidade de negócio de rolhas, integrando dezenas de empresas de produção e distribuição nos principais países produtores de vinho, desde a Europa aos novos mercados da África do Sul, Austrália e América do Sul [7].

Nos primeiros nove meses do ano de 2018, a Corticeira Amorim apresentou um resultado líquido no valor de 58,6 milhões de euros apresentando um crescimento de 4,0% relativamente ao mesmo período do ano anterior. As vendas consolidadas no fim deste terceiro trimestre atingiram os 56,4 milhões de euros representando um aumento de 9,8% comparativamente com 2017. Focando as unidades de negócio, é de destacar o aumento das vendas das unidades de matérias-primas, rolhas e isolamentos. No que toca à Unidade

de Negócios das Rolhas, no qual a Amorim & Irmãos se encontra inserida, registou-se um valor de vendas de 410,2 milhões de euros traduzida numa subida de 12,8% face ao ano anterior [8].

Com 148 anos de liderança no setor e responsável por 50% das exportações nacionais de cortiça, o Grupo Amorim conta atualmente com 4 200 colaboradores vendendo anualmente 5400 milhões de rolhas e apresentado um volume de negócios anual 702 milhões de euros [9].

2.2. Cortiça

2.2.1. História da exploração da cortiça

A cortiça, nome atribuído à casca do sobreiro, *Quercus Suber L.*, é uma árvore que se encontra essencialmente presente no mediterrâneo ocidental, cujas propriedades desde cedo despertaram interesse para a humanidade devido á aplicação das mesmas na vida quotidiana [10]. Assim, a sua utilização na área da construção, bem como a sua aplicabilidade como artefacto flutuante e vedante tronaram-na num material conhecido desde da antiguidade [11].

Ao longo da história, muitas são as referências a este produto e às suas variadas aplicações. Assim, a cortiça começou a ser utilizada, no Egipto e na Pérsia, na pesca onde era empregue em aparelhos utilizados nesta atividade, tendo mais tarde, durante o período clássico greco-latino, sido maioritariamente utilizada para a construção de objetos flutuantes, colmeias ou solas de sapatos. Foi utilizada como material isolante nas celas de conventos, no período dos descobrimentos na construção das caravelas, e, desde que o homem passou a produzir e a consumir vinho, como material vedante dos recipientes utilizados na sua conservação. Em Portugal, a utilização da rolha de cortiça como vedante foi impulsionada pelo início do comércio do vinho do Porto em 1770. No século seguinte é feito um grande investimento na indústria rolheira dos vários países produtores de cortiça resultando no lançamento de vários produtos. Assim, ao longo do mesmo surgem produtos como as rolhas aglomeradas com disco de cortiça, rolhas técnicas, e blocos aglomerados. Em 1956 é fundada a Associação Portuguesa da Cortiça, devido à crescente importância da cortiça em Portugal sendo na altura denominada de Grémio Regional dos Industriais de Cortiça do Norte. Nas últimas décadas é formada a *Confédération Européenne du Liège* (C.E. Liège), constituída por várias federações de cortiça de

diversos países, que apresenta o Código Internacional de Práticas Rolheiras que descreve e regula os processos de fabrico das rolhas com vista em controlar a qualidade da produção das mesmas.

Atualmente, a preocupação ambiental tornou-se uma constante fazendo com que a cortiça, como material reciclável e reutilizável que é, tenha vindo a desenvolver-se principalmente em áreas como o Design para a Sustentabilidade e o Eco-Design [12,13].

2.2.2. Fluxo de produção da cortiça

O fluxo produtivo da cortiça pode ser dividido em duas fases, o descortiçamento e o processo industrial responsável pela transformação desta matéria prima na infinidade de produtos que é possível obter a partir da mesma. Assim, o ciclo de vida da cortiça enquanto matéria prima inicia-se com o descortiçamento, processo executado em seis etapas no qual é extraída a casca dos sobreiros [14].

Tratando-se de um processo delicado, este segue um conjunto de normas relacionadas com a época, periodicidade, intensidade e modalidade associadas ao mesmo [15].

Neste sentido, o descortiçamento pode apenas ser realizado durante a fase mais ativa do crescimento da cortiça, que corresponde, em norma, ao período entre meados de maio ou princípios de junho e meados ou fim de agosto, podendo variar consoante as condições meteorológicas destas épocas [16]. A periodicidade de remoção da cortiça obedece a um intervalo legal mínimo de 9 anos, de modo a não provocar danos na árvore sendo que a sua exploração começa apenas após a árvore atingir 0,7 m de perímetro a 1,3 m do solo [11,15].

De modo a que o tronco do sobreiro atinga estas dimensões, são necessários, cerca de 25 anos, uma vez que apenas é possível extrair cortiça de qualidade após o cumprimento deste período de tempo. Neste sentido, são assim necessários três descortiçamentos para obter cortiça de qualidade, uma vez que a cortiça removida nas duas primeiras tiradas não apresenta os requisitos necessários para tal [17].

Assim, no primeiro descortiçamento, denominado por desbóia, é obtida uma cortiça de estrutura muito irregular e com uma dureza que a torna difícil de trabalhar. Não apresentando a qualidade necessária para ser transformada em rolhas, esta cortiça, à qual se dá o nome de virgem, é assim empregue na produção de isolamentos e pavimentos. Aquando do segundo descortiçamentos, nove anos depois, é obtida uma cortiça com uma

estrutura regular, menos dura, mas ainda imprópria para o fabrico de rolhas designada por cortiça secundeira [17].

Por fim, no terceiro descortiçamento, obtém-se uma cortiça com as propriedades adequadas para a produção de rolhas de qualidade uma vez que já apresenta uma estrutura regular com costa e barriga lisas, características estas que se irão manter nos seguintes descortiçamentos. A esta é dado o nome de amadia ou de reprodução [17].

A partir deste último descortiçamento, o sobreiro pode fornecer cortiça de boa qualidade de nove em nove anos, como definido legalmente, o que, tendo em conta o tempo de vida desta árvore, perfaz um total de cerca de 15 descortiçamentos [17]. Todos os descortiçamentos são efetuados de igual modo seguindo os passos descritos na Figura 2.



Figura 2. Fluxo seguido no descortiçamento de um sobreiro [17].

Após o descortiçamento a cortiça passa por um período de repouso no qual as pranchas são empilhadas nos estaleiros de unidades industriais, permanecendo ao ar livre sujeitas às condições climáticas. Este empilhamento deve ser feito sobre um material que

não contamine a cortiça e que evite o contacto da mesma com o solo. O período de repouso deve ser no mínimo seis meses sendo que durante este tempo se dá a maturação da matéria prima resultando na estabilização da mesma [16].

Seguidamente, as pranchas de cortiça passam por um processo de cozedura no qual são mergulhadas em água limpa a uma temperatura próxima dos 100°C durante, no mínimo, uma hora. Este processo permite não só limpar e extrair as substâncias hidrossolúveis da cortiça, como aumentar a sua espessura e elasticidade e torná-la também mais macia. Terminada a cozedura da cortiça esta entra num período de estabilização que se prolonga até à seleção das pranchas. Este período permite aplanar as pranchas assim como conferir uma consistência e humidade homogéneas às mesmas. O tempo de estabilização deve ser o suficiente para garantir uma humidade entre 8 e 16 % [18].

Após a sua extração, a cortiça entra na segunda fase do seu fluxo produtivo, o processo industrial, a partir do qual esta pode ser transformada em : rolhas, materiais de construção e design, entre muitos outros [14]. Dentro do percurso industrial da cortiça utiliza-se maioritariamente a cortiça amadia ou de reprodução encontrando-se o seu processamento associado à formação de grandes quantidades de desperdícios que representam, no caso da cortiça natural, 85 % da produção. Neste sentido, o aproveitamento dos desperdícios de cortiça torna-se essencial na indústria corticeira. A Figura 3 ilustra, de forma representativa, o processamento da cortiça amadia indicando, de modo quantitativo, os diferentes caminhos que esta pode tomar ao longo do mesmo [19].

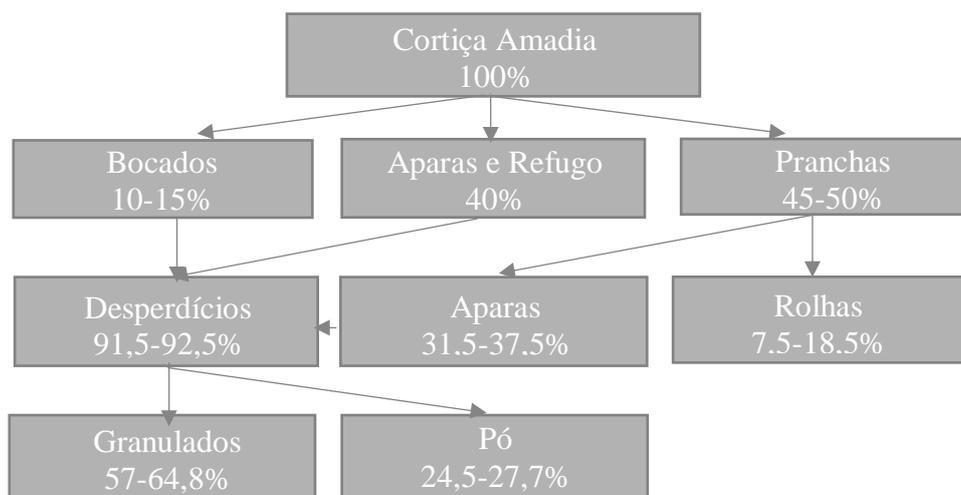


Figura 3. Processamento da cortiça amadia [19].

2.2.3. Estrutura macroscópica

A cortiça possui um aspeto quase homogéneo, apresentando uma cor que varia entre o castanho claro e o castanho mel, não apresentando uniformidade de cor. A nível macroscópico é possível distinguir duas partes, uma mais exterior denominada de costa e uma parte interior que tem por nome barriga.

A quando da extração da cortiça, esta é removida deixando visível a parte exterior do entrecasco das árvores. A partir deste dá-se a formação da parte externa da cortiça, que resulta da formação de novas camadas de células no seu interior que o empurram, originando o revestimento exterior da nova camada de cortiça que vai ser formada, a raspa. Ao crescer, a costa, parte exterior da cortiça, seca, contrai e endurece, deparando-se também com um aumento do perímetro da árvore que provoca o aparecimento de fendas na mesma. A parte interna da cortiça, que corresponde à última camada de crescimento anual tem menor elasticidade e apresenta orifícios dos canais lenticulares (poros) [20]. Na Figura 4 encontram-se ilustradas as várias fases de crescimento da cortiça desde a sua extração até à formação de uma nova camada.

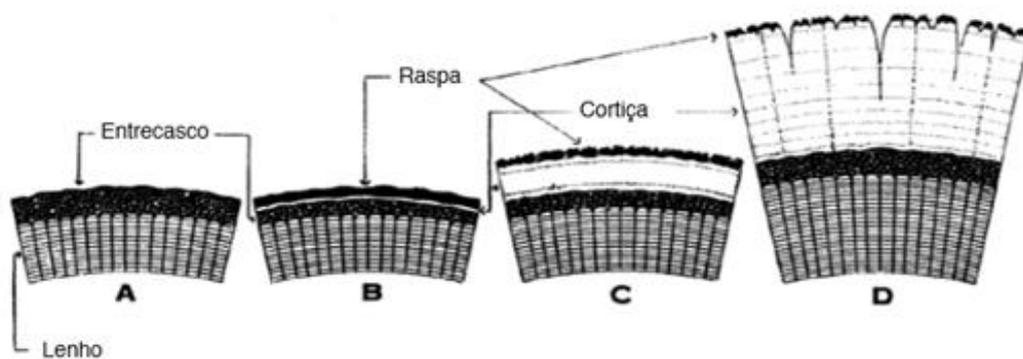


Figura 4. Representação esquemática do crescimento da cortiça e camadas que a compõem [20].

Analisando a cortiça ao longo da sua espessura, é possível verificar a existência de anéis de crescimento com diferenças perceptíveis entre eles. Neste sentido, é possível observar anéis com uma tonalidade mais escura constituídos por células formados no outono, mais curtas e com paredes celulares mais espessas do que as que compõem os anéis de primavera que apresentam um tom mais claro. O conjunto de dois anéis sucessivos corresponde à cortiça produzida durante um ciclo vegetativo anual, sendo assim possível, a partir destes conhecer a idade da cortiça [19,20].

2.2.4. Estrutura microscópica

A nível microscópico a cortiça pode ser descrita como um tecido homogéneo composto por células com paredes celulares finas dispostas de modo compacto e organizadas segundo um arranjo regular [21]. A cortiça apresenta uma estrutura alveolar na qual, as células que a constituem, apresentam uma geometria hexagonal encontrando-se empilhadas lateralmente de modo a que cada uma delas esteja em contacto com 14 células vizinhas. A disposição das células forma assim várias colunas paralelas à direcção radial da árvore como é possível verificar na Figura 5 [21,22].

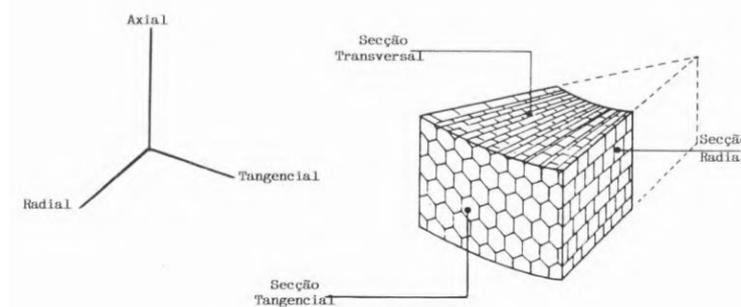


Figura 5. Disposição das células de cortiça [22].

As dimensões médias das células de cortiça variam entre 30 e 40 μm de largura e 35-45 μm de altura, não existindo espaços vazios entre células consecutivas [11]. Assim, a inexistência de espaço intercelular entre estas faz com que não haja comunicação entre células de cortiça sucessivas, sendo estas consideradas como unidades fechadas [23]. As células de cortiça são assim constituídas por uma parede celular que representa cerca de 10 a 15 % do seu volume total, sendo o restante volume ocupado por uma mistura gasosa rica em azoto.

As paredes celulares encontram-se seccionadas em três camadas, sendo estas uma lamela média e uma parede primária fina lenhificada, que confere rigidez e estrutura, uma parede secundária formada por camadas alternadas de suberina e ceras, que são responsáveis pela sua impermeabilidade, e uma parede terciária de lenhina e celulose [11,22].

Para além disso, a parede celular é atravessada radialmente por canais lenticulares que transversalmente dão origem aos poros. Estes canais são geralmente ocios, apresentando dimensões e conseqüente densidades variáveis com o tipo de cortiça. O tipo de poros, a sua dimensão, quantidade e distribuição definem assim a porosidade da cortiça estando, deste modo, diretamente ligados à qualidade da mesma [20,21,23].

A estrutura das paredes celulares das células de cortiça encontra-se ilustrada na Figura 6, assim como os canais lenticulares que resultam na porosidade da mesma.

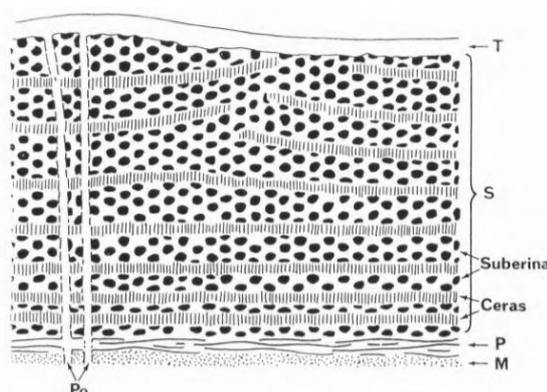


Figura 6. Ilustração representativa da estrutura da parede celular de uma célula de cortiça na qual M corresponde à lamela média, P à parede primária, S à parede secundária, T à parede terciária e Po aos poros [22].

2.2.5. Propriedades físicas

A composição química e estrutura macromolecular da cortiça conferem-lhe um conjunto de propriedades notáveis que a tornam num material único.

Neste sentido é possível destacar algumas propriedades físicas como a sua baixa densidade, derivada da elevada quantidade de ar presente nas células de pequenas dimensões que compõem a cortiça, assim como, a sua baixa capacidade de transferência de calor, o que a torna num bom isolador térmico. De modo similar, a cortiça possui igualmente uma fraca capacidade de transmissão sonora, resultante da baixa densidade e elevada porosidade que a caracterizam, tornando-a, assim, num bom isolador acústico [21]. A suberina e ceroides presentes nas paredes celulares das células de cortiça fazem com que esta seja praticamente impermeável tanto a líquidos como a gases. Esta impermeabilidade confere-lhe resistência perante a humidade permitindo-lhe envelhecer sem se deteriorar [19]. A cortiça apresenta também uma alta resistência ao desgaste e um elevado coeficiente de atrito atribuído à sua estrutura microscópica [16]. Esta possui, para além disso propriedades extremamente importantes tais, como a boa resistência ao fogo, boa inércia química, grande capacidade de absorção e dissipação de energia, elasticidade e compressibilidade e características inócuas [19]. Acima de tudo é um material cem por cento natural, reciclável, reutilizável e renovável, atributos imprescindíveis numa sociedade como a atual, cada vez mais preocupada com o meio ambiente [16]. Para uma

melhor compreensão das várias propriedades da cortiça, encontram-se descritos na Tabela 1 os valores de algumas destas grandezas.

Tabela 1- Propriedade físicas da cortiça [19].

PROPRIEDADE	VALOR	UNIDADES
DENSIDADE	[0,12;0,30]	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
CONDUTIVIDADE TÉRMICA	0,045	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$
COEFICIENTE DE POISSON	[0,064;0,26]	-
MÓDULO DE YOUNG	20	$\text{MN}\cdot\text{m}^{-2}$
COEFICIENTE DE DIFUSÃO DA ÁGUA (20° C)	5×10^{-12}	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}$
COEFICIENTE DE FRICÇÃO	0,5	

2.2.6. Composição química

As propriedades de um material encontram-se relacionadas com as características químicas dos seus componentes, assim como a distribuição e presença em termos quantitativos dos mesmos no material.

Relativamente à distribuição dos componentes, sendo a cortiça um material de origem vegetal, estes são parte integrante da membrana celular de cada célula encontrando-se agrupados em dois tipos consoante a função que desempenham na mesma. Neste sentido, os componentes podem ser de carácter estrutural, contribuindo para a definição da estortura da célula, ou não estruturais como os extratáveis [10].

No caso da cortiça, a suberina é o principal constituinte da parede celular das células que a constituem seguindo-se a lenhina e os polissacarídeos. Os extratáveis representam ainda uma percentagem considerável incluindo na sua maioria lípidos e substâncias fenólicas [10]. O esquema seguidamente apresentado na Figura 7 representa de forma sintetizada o peso dos componentes estruturais e não estruturais na cortiça bem como o peso de cada componente integrante de cada categoria.

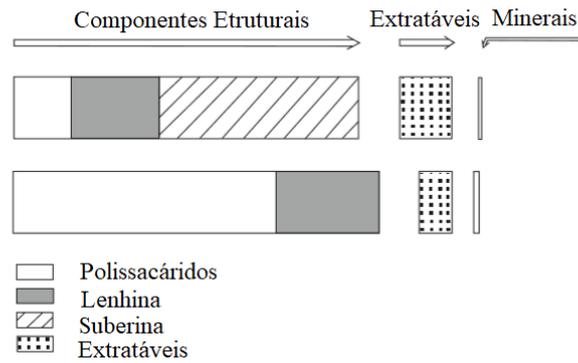


Figura 7. Representação esquemática da composição química da cortiça [10].

A cortiça apresenta, em média, uma percentagem de suberina de 45 %, 27 % de lenhina, 12 % de polissacáridos e igual percentagem de extratáveis [16].

Uma vez que se trata de um produto natural, a cortiça não apresenta uma composição química fixa, sendo influenciada por fatores como a sua origem em termos geográficos e genéticos, as condições climáticas e do solo nas quais esta se desenvolve e as dimensões e idade da árvore [10].

2.3. Tipos de rolhas

A vasta diversidade de garrafas e tipos de vinho levaram a indústria corticeira a desenvolver uma vasta gama de rolhas com os mais variados calibres e formatos. Neste sentido é assim possível distinguir três categorias nas quais estas se encontram agrupadas que se intitulam rolhas naturais, aglomeradas e colmatadas [24].

Consoante as suas características estas apresentam diferentes aplicações podendo assim ser utilizadas para vedar vinhos, vinhos efervescentes ou bebidas espirituosas [7].

Tabela 2a-Tipos de rolhas produzidas na Amorim & Irmãos [25].

TIPO DE ROLHA		DESCRIÇÃO	APLICAÇÃO
ROLHA NATURAL		Rolha 100% natural extraída de um único traço de cortiça	Todos os tipos de vinho Vinhos Icon e Premium
ACQUAMARK		Rolha natural cujos poros são preenchidos com pó de cortiça	Maior performance técnica na vedação e conservação do vinho.
NEUTROCORK		Rolha composta por micro granulados de cortiça de tamanho uniforme, compactados em moldes individuais.	Vinhos que apresentam alguma complexidade e de consumo rápido (até dois anos)
TOP SERIES		Rolha de cortiça natural capsulada.	Vinhos licorosos ou bebidas espirituosas
SPARK		Rolha com corpo granulado de cortiça, com dois discos de cortiça natural na extremidade que está em contacto com o vinho.	Champanhes e espumantes
TWIN TOP		Rolha com um disco de cortiça natural em ambos os topos e um corpo aglomerado.	Vinhos frutados e vinhos não destinados a um longo período de estágio na garrafa.

Tabela 2b-Tipos de rolhas produzidas na Amorim & Irmãos (Continuação). [25].

TIPO DE ROLHA		DESCRIÇÃO	APLICAÇÃO
TWIN TOP EVO		O corpo de cortiça micro-granulada obtido por moldação individual	Segmento de vinhos popular premium. Ideal para vinhos com notas florais e de frutos
ADVANTEC		Rolha técnica revestida	Vinhos de grande rotação
ADVANTEC COLOURS		Rolha técnica revestida com cor	Bebidas de consumo rápido
ROLHA AGLOMERADA		Corpo aglomerado de cortiça	Vinhos de consumo rápido

2.4. Rolhas naturais

2.4.1. Fluxo produtivo

Desde a prancha até á rolha, a cortiça atravessa um conjunto de etapas que variam conforme do tipo de rolha que se pretende obter. Qualquer que seja o tipo de rolha, todo o processo de transformação a si inerente deve seguir o prescrito no *Código Internacional de Práticas Rolheiras* [26,27].

No caso das rolhas naturais, nas quais incide este trabalho, o seu fluxo produtivo varia ligeiramente de empresa em empresa, podendo-se, no entanto, destacar a brocagem,

na qual se obtém as rolhas, e a seleção, na qual se dá a separação das mesmas em classes como duas das fases mais marcantes deste processo [28].

O fluxograma presente na Figura 8 traduz de forma sintetizada o fluxo produtivo das rolhas naturais atualmente em vigor na Amorim & Irmãos [29].



Figura 8. Fluxo produtivo das rolhas naturais produzidas na Amorim & Irmãos [29].

Neste sentido, após a receção da matéria prima, sobre forma de pranchas de cortiça, estas passam por um processo de seleção no qual são separadas por classes tendo em conta a sua espessura, porosidade e aspeto. Segue-se a rabeneação das pranchas na qual se dá o corte das mesmas em várias secções transversais de modo a prepará-las para um posterior passo intitulado brocagem no qual estas são perfuradas obtendo-se uma rolha cilíndrica sem deformação nos limites dimensionais especificados. O passo que se segue, denominado como acabamentos mecânicos, tem como intuito a retificação dimensional das rolhas fazendo uso de operações mecânicas de polimento dos tops e do corpo da mesma. Deste modo é possível obter uma rolha cilíndrica sem deformação nos limites dimensionais especificados. As rolhas passam seguidamente por um processo de seleção designado por escolha eletrónica no qual são separadas num determinado número de classes visuais. Uma vez efetuada esta escolha, cada lote de rolhas é sujeito ao tratamento com o *SUPER ROSA* que conjugando as variáveis quantidades de vapor de água e pressão, permite a remoção de TCA (2,4,6-tricloroanisol) presente nas mesmas. Seguidamente as rolhas passam por um sistema de verificação de estanquicidade no qual é testada a capacidade da rolha como vedante. Uma vez completado o passo anterior as rolhas são sujeitas a um processo de lavação, que consiste na lavação e branqueamento das mesmas, no qual é utilizado peróxido de hidrogénio, assegurando a sua limpeza, despoeiramento e desinfeção. Após o término deste passo as rolhas são encaminhadas para um processo de secagem denominado ROSA, no qual é reduzido o teor de humidade

das rolhas, de modo a assegurar um bom comportamento mecânico e estabilidade microbiana das mesmas. As rolhas passam novamente por um processo de escolha ao qual sucede a sua marcação na qual é impressa não só o logótipo como a contramarca e o código do fornecedor. Esta pode ser feita a tinta, fogo ou laser tendo como objetivo personalizar as rolhas e assegurar a sua rastreabilidade, do fornecedor até ao cliente. Findada esta etapa a rolha é submetida a um tratamento de superfície à base de revestimentos com parafina e silicone que visam melhorar a sua performance contribuindo, respetivamente, para uma melhor estanquicidade da vedação e, ao lubrificar a superfície da rolha, facilitar a sua introdução e extração na garrafa. Por fim, na fase embalagem e expedição, as rolhas são contadas de modo a garantir que chegam ao cliente na quantidade prevista, sendo também de elevada importância assegurar as condições mais apropriadas para o seu transporte, nomeadamente o controle o teor de SO₂ dentro dos sacos [18].

2.5. Lavação

Por definição, a lavação é um processo prescrito pelo *Código Internacional de Práticas Rolheiras* como obrigatório, sendo composto por um conjunto de operações que asseguram não só a limpeza, despoejamento e desinfeção das rolhas como garante a obtenção do nível de branqueamento desejado.

Sumariamente é possível dividir o processo de lavação em quatro etapas. Assim numa primeira etapa as rolhas são postas em contacto com uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio cuja ação branqueadora e desinfetante é ativada pela adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio. Este composto é responsável por fixar o valor do pH da solução na região básica de modo a promover o melhor desempenho do agente branqueador e a consequente descoloração, deslenhificação e desinfeção das rolhas de cortiça.

Seguidamente estas passam por um enxaguamento com água que visa a remoção do excesso de reagentes químicos anteriormente aplicados, ao qual sucede a adição de uma solução aquosa de bissulfato de sódio que, uma vez que se trata de uma solução ácida, atua como neutralizador do hidróxido de sódio ainda presente nesta etapa. Na Amorim & Irmãos, S.A. o peróxido de hidrogénio é aplicado em solução aquosa com uma concentração de 35 % (v/v) , a pH 3,4, sendo que, para assegurar a alcalinidade do meio reacional, de forma a potenciar a ação do mesmo, é utilizada uma solução de

hidróxido de sódio a 9 % (v/v), e pH 13,4. As rolhas são, por fim, sujeitas a um passo de secagem que consiste na redução de humidade relativa das mesmas para valores dentro das especificações permitidas através de passos intercalados de centrifugação e aplicação de calor, por injeção de ar quente, com objetivo de assegurar não só um bom comportamento mecânico das rolhas como atenuar o risco de contaminação das mesmas. Todos os passos acima descritos são complementados pela aplicação adequada de um conjunto de variáveis como a velocidade de rotação do tambor, temperatura, exaustão e extração cuja combinação permite a obtenção de rolhas com as especificações finais pretendidas [30].

Na Amorim e Irmãos podem atualmente ser aplicados vários tipos de lavação distintos de modo a obter-se rolhas naturais com um aspeto visualmente diferenciado possibilitando-se assim a escolha, por parte do cliente, entre rolhas com um tom desde o mais natural ao mais claro.

2.5.1. Agentes branqueadores

A lavação das rolhas de cortiça resulta não só na sua desinfeção como também no branqueamento das mesmas [31].

Este processo foi, durante muitos anos aplicado recorrendo-se à utilização de hipoclorito como agente branqueador. No entanto, a utilização deste composto resultava na formação de compostos clorados, que não só podem conferir um odor desagradável como também alterar o sabor dos produtos alimentares em contacto com os artigos de cortiça sujeitos ao processo em causa [32].

A aplicação do hipoclorito na lavação de artigos de cortiça apresentava também lacunas no que toca à proteção dos mesmos contra o crescimento e contaminação por microrganismos [33].

Tais factos levaram à descontinuação deste composto como agente branqueador na lavação de produtos de cortiça e conseqüente procura por um substituto. Neste sentido passou a utilizar-se peróxido de hidrogénio que para além de colmatar as desvantagens inerentes à utilização do hipoclorito apresenta resultados equivalentes aos obtidos pelo último. Contudo, com a utilização deste novo composto passa a ser necessário ter em conta o seu teor residual na cortiça quando aplicada no mercado de produtos alimentares [32,33].

2.5.1.1. Peróxido de hidrogénio

O peróxido de hidrogénio é um ácido fraco com fórmula química H_2O_2 e cuja estrutura se encontra representada na Figura 9 [34].

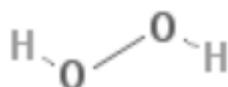
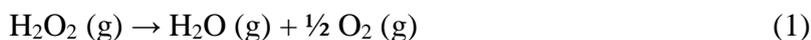


Figura 9. Estrutura molecular do peróxido de hidrogénio [34].

Relativamente às suas características este apresenta-se como um líquido com uma tonalidade azul muito ténue que quando diluído aparenta ser incolor. É um composto não inflamável, mas com uma alta instabilidade, o que resulta na sua fácil decomposição em água e oxigénio, libertando elevadas quantidades de energia uma vez que, a sua decomposição se trata de uma reação altamente exotérmica [34]. A reação de decomposição do peróxido de hidrogénio encontra-se descrita na Equação 1 [35].



Os principais fatores responsáveis pela decomposição do peróxido de hidrogénio são a temperatura, o pH e a presença de contaminantes, tendo cada um deles um efeito na reação. Relativamente à temperatura, um incremento da mesma resulta num aumento da velocidade de decomposição do peróxido de hidrogénio fazendo assim com que esta aconteça mais rapidamente. No que toca ao pH, o aumento do mesmo resulta também numa maior decomposição do composto, tal como a presença de contaminantes que contribui de igual modo para a reação especialmente se estes se tratarem de metais de transição como o cobre, magnésio ou ferro [36].

Como referido anteriormente o peróxido de hidrogénio é atualmente utilizado como agente branqueador e desinfetante no processo de lavação da cortiça. Esta ação branqueadora encontra-se diretamente relacionada com a atuação do ião perhidroxilo

(HOO^-) que resulta da dissociação do peróxido de hidrogénio, como se pode verificar na Equação 2.



O poder branqueador desta espécie encontra-se relacionado com o facto de se tratar de um nucleófilo forte que ataca as ligações duplas dos cromóforos presentes na cortiça, sendo responsável pela sua remoção e consequente aumento da brancura da superfície da rolha de cortiça [37].

Existem assim duas reações principais em competição, a reação de dissociação do peróxido de hidrogénio em hidrogénio e no anião perhidroxilo, espécie que degrada as cadeias laterais da lenhina residual degradando os cromóforos, e a reação de decomposição do mesmo que leva à formação de água e oxigénio.

Tendo o processo de lavação como principal objetivo o branqueamento da superfície da rolha de cortiça é deste modo necessário garantir que a primeira reação é favorecida em detrimento da segunda. No entanto, de modo a preservar a lenhina residual assim como prevenir a degradação da cortiça, esta reação deve ser controlada [38].

Na Figura 10 encontra-se representado um exemplo do ataque nucleofílico do anião perhidroxilo a um grupo cromóforo da lenhina, durante um branqueamento com peróxido de hidrogénio.

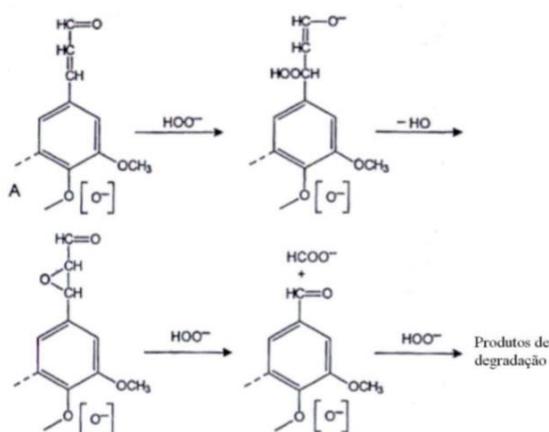


Figura 10- Representação do ataque nucleofílico do anião hidroperóxido a um grupo cromóforo da lenhina [39].

Para além desta é também frequente a ocorrência de uma reação entre o perhidroxilo e os grupos quinona como descrito pela Figura 11. Deste modo, pela análise

da mesma é possível verificar, numa primeira etapa a eliminação de um grupo hidroxilo, produzindo-se como espécies intermediárias oxiranos instáveis, e, por fim fragmentos de ácidos carboxílicos. Devido ao caráter hidrofílico destes grupos, a sua presença na lenhina residual torna-se uma mais valia pois facilita a solubilização da mesma [39].

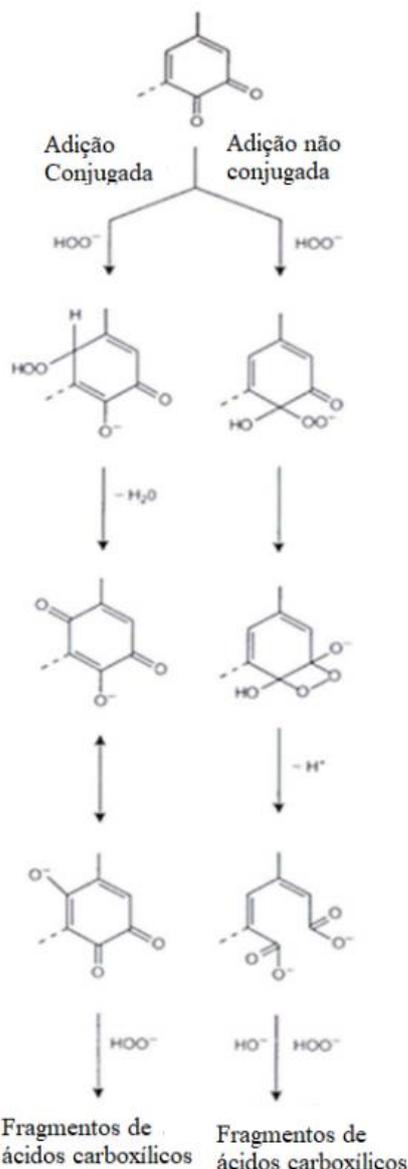


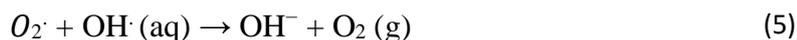
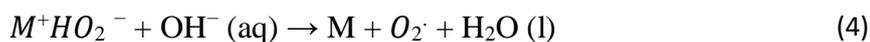
Figura 11. Reação do anião perhidroxilo com os grupos quinona [39].

Para garantir um branqueamento eficaz da superfície das rolhas é necessário ter em conta alguns fatores como o pH.

Assim, relativamente a este, é necessário assegurar um pH básico no meio reacional, sendo que este deve assumir valores entre 11 e 12, considerados os mais adequados para favorecer a formação da espécie ativa branqueadora [40].

Para além do pH do meio reacional, a influencia de parâmetros como a temperatura, o tempo de reação e a presença de metais de transição também influenciam o poder branqueador do peróxido de hidrogénio. Neste sentido, no que toca à temperatura, a escolha de um valor demasiado elevado leva à rápida decomposição do peróxido de hidrogénio que culmina num decréscimo da disponibilidade do mesmo no meio reacional, condicionando assim o seu efeito branqueador. No entanto, para valores de temperatura demasiado baixos o nível de brancura atingido torna-se insuficiente devido ao facto de que, nestas condições, a reação do peróxido de hidrogénio se torna muito lenta. Exprimindo o efeito desta variável em termos numéricos sabe-se que temperaturas superiores a 110-120°C são demasiado elevadas e valores inferiores a 70°C, demasiado baixos, consideram-se como temperatura ótima de branqueamento 80 °C [38,35].

Tal como na maioria das reações um aumento no tempo de reação conduz a melhores resultados, sendo, portanto, preferível um tempo de reação o mais longo possível. Tal prende-se com o facto de que um maior o tempo de reação levar a uma maior eficácia da reação entre o peróxido de hidrogénio na eliminação dos grupos cromóforos presentes na cortiça. No entanto o aumento desta variável reflete-se negativamente da etapa de lavação, diminuindo a produtividade da mesma [38]. A redução do tempo de reação pode ser compensada a nível de brancura final, com um aumento da carga alcalina do meio reacional. No entanto, no caso da temperatura um aumento de temperatura implica um decréscimo da carga alcalina para que a brancura atingida se mantenha [41]. Relativamente aos metais de transição, como o ferro, cobre, manganês, crómio, níquel, estrôncio e o cobalto, estes podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogénio, afetando assim a ação branqueadora do mesmo. As Equações 3,4 e 5 resumem as reações que ocorrem entre os metais e o peróxido de hidrogénio [42].



2.6. Novas abordagens de lavação

2.6.1. Ácido peracético

O ácido peracético é um composto orgânico, que à temperatura ambiente se caracteriza por ser um líquido incolor, corrosivo e com um odor ácido cuja fórmula química é $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. A estrutura química do ácido peracético encontra-se representada na Figura 12 [43].

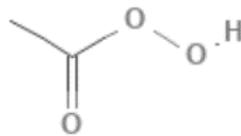
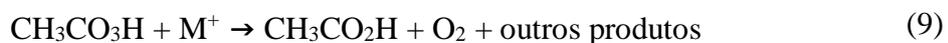
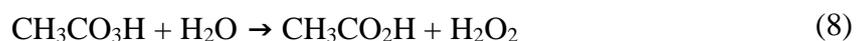


Figura 12. Estrutura química do ácido peracético [43].

Este é utilizado em solução aquosa sendo que, dependendo da concentração da mesma, pode ser empregue na síntese de químicos, branqueamento, sanitização, desinfecção e esterilização nas mais diversas indústrias [43]. As suas ações desinfetantes e branqueadoras são resultado do seu alto poder oxidante que faz do mesmo um composto extremamente reativo e conseqüentemente instável. Neste sentido este é utilizado como solução em equilíbrio de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), ácido acético (CH_3COOH), ácido peracético (CH_3COOOH) e água, como descrito pela Equação 6 [44].



O ácido peracético pode ser consumido de três formas diferentes, sendo estas a decomposição espontânea do mesmo, a hidrólise e a decomposição catalisada pela presença de metais de transição, como descrito pelas Equações 7,8 e 9 [45].



Tendo em conta que os produtos de reação resultantes das reações de decomposição do ácido peracético, (Equação 7 e 9) são o oxigénio e o ácido acético a ocorrência das mesmas torna-se indesejável uma vez que estes não possuem ação branqueadora. Ao contrário desta, a hidrólise do ácido peracético com água, (Equação 8), tem como um dos produtos de reação peróxido de hidrogénio que permite a formação do anião perhidroxilo (HOO^-), uma das espécies responsável pelo aumento de brancura. Visto isto, esta é uma das reações responsáveis pela ação branqueadora do ácido peracético, devendo, portanto, ser favorecida.

Em condições do meio reacional ligeiramente ácidas o ácido peracético decompõe-se segundo a Equação 10.



Um dos produtos de reação é o catião OH^+ , que detém a capacidade de branqueamento por deslenhificação [46]. Tal como para o peróxido de hidrogénio, as condições do meio reacional desempenham um papel de elevada importância no que diz respeito à ação branqueadora do ácido peracético, sendo, portanto relevante a análise da influência das mesmas. Entre estas variáveis destacam-se o pH do meio, a temperatura e a presença de metais de transição.

No que diz respeito ao pH, para valores baixos, mais concretamente entre 4 e 7, é potenciado o caráter eletrofílico do ácido peracético [47]. Nestas condições o seu poder branqueador é resultado da ação da espécie (OH^+), que, tratando-se de um eletrófilo, espécie aceitadora de elétrons, sofre um ataque nucleofílico por parte das ligações duplas presentes na lenhina deslenhificando a superfície de cortiça [46]. As reações entre a lenhina e o ácido peracético, em meio ácido, seguem o exemplo ilustrado na Figura 15.

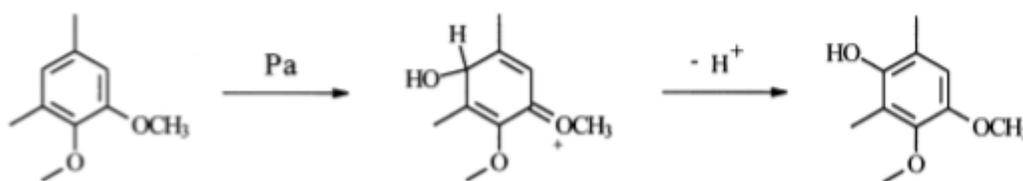


Figura 13- Hidroxilação de estruturas aromáticas por ação do ácido peracético.

Relativamente à temperatura é sabido que, um aumento desta variável se reflete num aumento da brancura, sendo que se a intenção for favorecer o carácter eletrofílico do ácido peracético, o ideal é adicioná-lo a uma temperatura entre 70 °C e 85 °C. No que toca ao tempo de reação um aumento do mesmo reflete-se num aumento de brancura sendo indicados, como ideais para meios ácidos, valores entre 20 e 60 minutos [47]. Por fim o efeito da presença de metais de transição prende-se com o facto destes funcionarem como catalisadores da reação de decomposição do ácido peracético, como é possível verificar na Equação 9, sendo, portanto, a sua presença indesejável para que se obtenha o branqueamento pretendido [44].

A principal vantagem inerente à utilização do ácido peracético, quando comparado com o peróxido de hidrogénio, prende-se com o facto deste se decompor em ácido acético, água, oxigénio e peróxido de hidrogénio, agentes ambientalmente inofensivos, sendo totalmente biodegradáveis não formando produtos secundários tóxicos ou vestígios residuais [44].

3. Métodos de Controlo de Qualidade

De modo a garantir a qualidade do produto final são efetuados diversos ensaios que seguem não só o Código Internacional de práticas rolheiras como também normas ISO que garantem a correta execução dos mesmos. Estes ensaios avaliam diferentes parâmetros estando, portanto, categorizados consoante o carácter dos mesmos em Físico-mecânicos, Químicos e Visuais.

3.1. Ensaio físicos-mecânicos

3.1.1. Progressão capilar (capilaridade)

A capilaridade mede a capacidade de progressão do vinho na rolha permitindo também prever o comportamento da mesma em relação aos produtos químicos, em solução, com os quais interagem durante o processo de lavação ao qual são sujeitas. Valores de capilaridade mais elevados correspondem, igualmente, a uma progressão do vinho sobre a rolha mais extensa.

Para a realização deste ensaio são colocadas 6 rolhas da amostra recolhida, apoiadas sobre um dos topos, num tabuleiro com um volume de vinho tinto tal que perfaça

uma altura de aproximadamente 3 mm de altura do mesmo. O contacto do topo das rolhas com o vinho tem a duração de 24 horas, sendo que, após este período se procede à sua observação de modo a averiguar se ocorreu subida de líquido pela superfície das rolhas. Se tal se verificar é medido, com a ajuda de um paquímetro digital, o pico mais alto, atingido pelo vinho a partir da linha de contacto com o mesmo. Os valores obtidos são expressos em milímetros arredondados às unidades [48].

3.1.2. Teor de humidade

O teor de humidade das rolhas é um fator de grande importância no que toca à qualidade do produto final na medida em que valores demasiado baixos se refletem nas propriedades mecânicas da cortiça enquanto valores superiores podem originar instabilidade microbiana. Tais fatores fazem do teor de humidade um parâmetro a controlar de modo assegurar a qualidade das rolhas.

A determinação deste parâmetro é feita por condutimetria com recurso a um higrómetro (Aqua-Boy) composto por um registador e um eléctrodo de agulhas, apresentado na Figura 14. Para a obtenção do valor de teor de humidade do lote, o eléctrodo de agulhas é introduzido em cada uma de um total de dez rolhas que compõem a amostra em estudo fazendo-se a leitura da humidade, inerente a cada rolha, no medidor. O valor de teor de humidade do lote corresponde à média aritmética dos valores obtidos sendo expresso em percentagem e arredondado às décimas [49].



Figura 14-Aquaboy utilizado na medição da humidade das rolhas [50].

3.1.3. Forças de inserção e extração

Os ensaios de inserção e extração pretendem reproduzir o engarrafamento das rolhas feito nas empresas assim como a extração das mesmas por parte do cliente.

Relativamente aos ensaios de inserção, estes têm como objetivo verificar a uniformidade da inserção das rolhas nos gargalos, enquanto que os ensaios de extração têm como objetivo assegurar uma força de extração adequada de modo a que a rolha seja facilmente removida da garrafa. Este último segue a norma internacional ISO 9727-5: Rolhas de cortiça cilíndricas – Ensaios físicos – Parte 5: Determinação da força de extração. A medição das forças de extração deve ser feita 24h após engarrafamento e o seu valor, para rolhas de calibre 45x24, deve estar compreendido entre os 15 e os 45 daN [51].

3.2. Ensaios químicos

Tratando-se a indústria rolheira de uma indústria ligada à alimentação torna-se necessário o cumprimento de determinados requisitos estabelecidos no que toca à presença de certos compostos no produto final. Tal facto aplica-se ao peróxido de hidrogénio, utilizado no processo de lavação, cuja presença, ainda que em quantidades vestigiais, influencia a quantidade de dióxido de enxofre no vinho, prejudicando assim a qualidade do mesmo [52].

Neste sentido, torna-se necessária a verificação do teor deste composto na superfície da rolha. Para tal, é seguido um procedimento laboratorial que consiste na agitação, por um período de 1 hora, de um matraz com 100 mililitros de água destilada onde são previamente colocadas três rolhas da amostra. Terminado este período é medido o teor residual de peróxido com o auxílio do equipamento RQflex, apresentado na Figura 15, a partir de uma tira reativa Reflectoquant anteriormente mergulhada no extrato resultante [53].



Figura 15-Equipamento utilizado para medir o teor de peróxido residual.

Os valores de teor de peróxidos lidos através da aplicação do equipamento acima referido são posteriormente convertidos para miligramas de peróxido por rolha recorrendo-se para tal à Equação 11.

$$\text{Teor de peróxidos} \left(\frac{\text{mg}}{\text{rolha}} \right) = \frac{L}{30} \quad (11)$$

De acordo com o *Código Internacional de Práticas Rolheiras* este valor deve ser inferior a 0,1 miligramas por rolha.

3.3. Ensaio visuais

3.3.1. Aspetto visual

Na Amorim & Irmãos a monitorização da cor das lavagens é atualmente realizada com recurso a padrões visuais na qual a aceitação do lote obedece a um critério de OK ou NOK (*not OK*).

O procedimento seguido para a verificação da conformidade do lote consiste assim na recolha de uma amostra de 50 rolhas para posterior comparação com o padrão de trabalho definido para a lavagem em questão. A avaliação da conformidade de cor recai assim na precessão visual de quem efetua esta ação, conferindo-lhe, assim, um caráter subjetivo uma vez que, para além de esta ser uma capacidade que varia de pessoa para pessoa, encontra-se ainda influenciada por fatores externos como a luminosidade do meio.

3.3.2. Colorimetria

A colorimetria é a ciência que permite prever uma correspondência de cores tal como um olho humano as visualizaria, recorrendo, para tal, a instrumentos denominados colorímetros que detêm a capacidade de, a partir de modelos de cor definidos pelo CIE (*Commission Internationale d'Eclairage*), descrevê-las numericamente [54].

No presente trabalho a monitorização dos ensaios foi feita utilizando-se um espectrofotómetro no modelo CM-700d da marca Konica Minolta com uma fonte de luz pulsada de Xénon partir do qual foi possível reproduzir a cor das rolhas através do modelo CIELAB, bem como o brilho das mesmas tendo-se para tal recorrido a norma interna de medição de Brancura ISO.

Este equipamento é aplicado em amostras de 30 rolhas nas quais são feitas duas medições num topo, três no corpo e uma no outro topo de cada rolha, perfazendo um total de seis medições por rolha. Os valores obtidos resultam de uma média aritmética do conjunto de medições individuais efetuadas a cada rolha. Os valores médios obtidos são representativos do lote de rolhas lavadas sendo estes calculados por aplicação da Equação 12.

$$\text{Brancura média(\%)} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=0}^n B_i, n = 30 \quad (12)$$

É ainda de salientar que as medições são feitas em pontos com o menor número de poros possível, sem manchas ou irregularidades. Deste modo, a adoção deste método considera assim apenas zonas específicas da rolha não tendo em conta a totalidade da superfície da mesma resultando assim num acréscimo ao erro associado a estas medições, uma vez que este passa a dever-se não só à incerteza do equipamento utilizado, mas também ao seu método de utilização. O espectrofotómetro utilizado nestas medições encontra-se representado na Figura 16.



Figura 16- Espectrofotómetro utilizado na monitorização da cor das rolhas [55].

3.3.2.1. Brancura ISO

A Brancura ISO mede o fator de reflexão intrínseca de uma amostra, a um comprimento de onda específico da zona do visível com o valor de 457nm, sendo o seu princípio de funcionamento baseado no valor da razão entre a radiação refletida pela amostra e aquela que é refletida por uma superfície padrão que reflete a radiação de modo perfeito (corpo opaco).

De acordo com a *Commission Internationale L' Eclairage* (CIE) para efetuar medições de Brancura ISO é necessário ajustar o conteúdo ultravioleta da iluminação de modo a dar origem a um iluminante aplicado segundo a norma ISO 2470, denominado de iluminante C que permite modelar a luz do dia numa situação de interior. De notar que a medição efetuada apenas é considerada como brancura ISO se o ajuste acima referido for efetuado. O valor de brancura ISO do lote é definido por um valor médio, calculado a partir da Equação 15, resultante das medições individuais que são efetuadas em cada rolha da amostra recolhida do mesmo tal como explicado previamente [56].

3.3.2.2. CIELAB

O CIELAB é o mais utilizado sistema de cor a nível industrial conseguindo especificar qualquer cor compreendida no espectro visível sendo, portanto, universalmente aceite para a quantificação e descrição da mesma. A aplicação deste modelo tem por base o facto de o cérebro humano traduzir as cores em termos de claridade (claro/escuro) e zonas de cores opostas como vermelho/verde e amarelo/azul [57].

Neste sentido este sistema é assim composto por três coordenadas sendo uma direcionada à luminosidade (L) e duas delas á tonalidade (a e b). Os eixos relativos à tonalidade baseiam-se no facto de uma cor não poder ser simultaneamente vermelha e verde ou azul e amarela, uma vez que estas cores se opõem. Neste sentido, o eixo do a detém desde a cor verde, à qual correspondem valores negativos desta variável, até ao vermelho ao qual correspondem valores positivos. No que toca ao eixo do b este estende-se desde da cor azul, associada a valores negativos desta variável, até ao amarelo ao qual correspondem valores positivos. Numa representação gráfica o eixo do a encontrasse representado da esquerda para a direita e o b da frente para trás, tal como representado na Figura 17. Nesta figura é também possível visualizar o eixo relativo à luminosidade que se encontra compreendido entre um valor mínimo correspondente à cor preta e o máximo à cor branca [58].

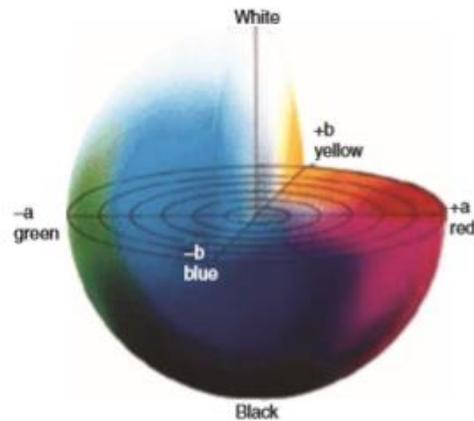


Figura 17-Gráfico de cor modelo CIELAB [58].

Para além do sistema de coordenadas cartesiano acima apresentado, o modelo CIELAB pode também ser representadas num eixo de coordenadas cartesianas bidimensional formando um diagrama de cor no qual o eixo do a se estende da esquerda para a direita e o eixo do b de baixo para cima. A luminosidade é representada por um eixo vertical no qual os valores negativos representam o preto e valores positivos o branco. Ambas estas representações podem ser observadas na Figura 18. Os limites destas variáveis devem ser definidos pelo utilizador [57].

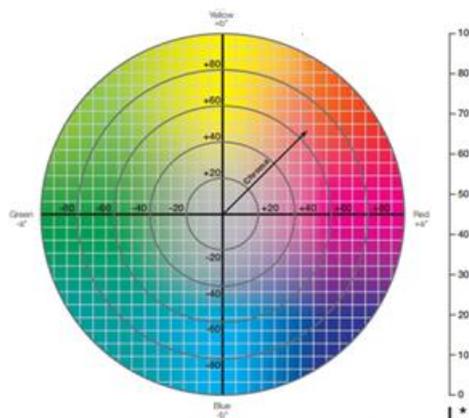


Figura 18-Modelo CIELAB bidimensional.

4. Procedimento experimental

4.1. Ensaios à escala industrial

4.1.1. Descrição do equipamento

Nos ensaios realizados à escala industrial foi utilizada a máquina de lavar representada na Figura 19 construída integralmente em chapa de aço inoxidável sendo constituída exteriormente por uma blindagem com porta de acesso ao interior onde se encontra o tambor de lavagem provido de um veio central e corpo em chapa perfurada e por tampos laterais em chapa lisa. Com 1,5 metros de diâmetro interno e 3 metros de comprimento este possui assim uma capacidade máxima de 100 000 rolhas de calibre 45x24 milímetros.



Figura 19-Máquina industrial de lavação (100 000 rolhas) da Amorim & Irmãos [59].

O processo de lavação das rolhas é feito por via de um sistema de injeção localizado em ambos os lados do veio central do tambor a partir dos quais os reagentes entram em contacto com as mesmas, sendo a descarga dos resíduos que resultam deste processo efetuada pela zona inferior da blindagem. A secagem das rolhas é assegurada por um conjunto de resistências elétricas que possibilitam o aquecimento do ar que entra quente no tambor por via do veio central do mesmo. O controlo da máquina é feito por uma unidade de comando que por intermédio de uma consola tátil possibilita a operação da mesma em modo Manual, Automático e Semiautomático. Nos ensaios realizados a máquina foi operada em modo automático.

A operação da máquina neste modo requer a definição prévia dos vários passos constituintes do programa de lavação tal como a especificação dos mesmos sendo esta última feita à custa de parâmetros intitulados de *OPERAÇÃO*, *VALOR*, *BALANÇA*, *ROTAÇÕES*, *TEMPERAT.*, *V. AR QUENT*, *EXAUSTAO* e *VAL DESL* que correspondem respetivamente , ao nome da operação a executar em cada um dos passos, à duração do passo ou quantidade de reagente, à balança que vai ser usada para pesar o reagente, ao número de rotações por

minuto (rpm) do tambor de lavação, à temperatura pretendida, ao percentual de velocidade dos ventiladores das caixas de resistências e de exaustão e, por fim à intenção de que a válvula de descarga de resíduos esteja aberta ou fechada nesse passo [60].

4.1.2. Descrição das condições dos ensaios

A otimização da lavação *Pré-Light* foi realizada à escala industrial sendo, portanto, lavada a cabo nas máquinas com capacidade para 100 000 rolhas. Na Tabela 3 encontra-se descrito de forma sumária o programa *standard* correspondente a esta lavação.

Tabela 3-Programa correspondente à lavação *Pré-Light* para rolhas de classe superior nas máquinas de 100k.

ETAPA	REAGENTE	QUANTIDADE (kg)	TEMPO (s)	TEMPERATURA [°C]
CARGA DA ROLHAS			6	
OXIDAÇÃO	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	24,4		Ambiente
	NaOH 9 % (v/v)	26,5		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	22,4		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	2,0		Ambiente
	H ₂ O	2,0		70
SECAGEM			15	70
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	40,7		Ambiente
ENXAGUAMENTO			2	Ambiente
CENTRIFUGAÇÃO			1	Ambiente
SECAGEM			10	120

Sendo uma das funcionalidades da unidade de comando destas máquinas, a possibilidade de copiar e editar os programas, eliminando ou acrescentando passos independentemente da posição bem como a alteração dos parâmetros referidos no ponto 3.1.1 , a otimização da lavação proposta foi assim feita através da cópia do programa original correspondente à lavação *Pré-Light* para rolhas de classe superior ou 1º, criando-se assim um programa de teste no qual foram posteriormente aplicadas alterações, tanto a nível estrutural como quantitativo. Tais alterações encontram-se resumidas na Tabela 4.

Tabela 4-Alterações feitas nos diversos ensaios referentes à otimização da lavação Pré-Light das máquinas 100k.

ENSAIO 1	Inversão da ordem de adição dos reagentes (1° NaOH e H ₂ O ₂ 2°) Adição de um passo de Secagem entre a primeira e a segunda adição H ₂ O ₂ .
ENSAIO 2	Manter alterações anteriores Redução da quantidade de H ₂ O ₂ na 1ª adição. Eliminação da segunda adição de H ₂ O ₂ Rácio NaOH / H ₂ O ₂ = 20 %
ENSAIO 3	Manter alterações anteriores Adição de um segundo passo de oxidação (NaOH+H ₂ O ₂)
ENSAIO 4	Manter alterações anteriores Aumento dos tempos de oxidação (1ª e 2ª)
ENSAIO 5	Manter alterações anteriores Adição de H ₂ O em cada oxidação antes do passo de secagem
ENSAIO 6	Manter alterações anteriores Aumento da quantidade de H ₂ O ₂ na 1ª oxidação
ENSAIO 7	Partindo do programa <i>standard</i> : Inversão da ordem de adição dos reagentes (1° NaOH e 2° H ₂ O ₂) Redução de H ₂ O ₂ na segunda adição
ENSAIO 8	Manter alterações anteriores Aumento quantidade de H ₂ O ₂ na segunda adição em relação ao ensaio anterior
ENSAIO 9	Manter alterações anteriores Redução de NaOH

Tendo em conta que os programas da lavação *Pré-Light* variam consoante a classe das rolhas, foi assim necessário definir a classe de rolhas a utilizar para os ensaios de

otimização da mesma. Sendo assim os ensaios foram todos realizados utilizando-se uma quantidade de 80 000 rolhas de classe superior e de calibre 45x24.

Para além da avaliação do aspeto visual das rolhas após ensaios, o acompanhamento da evolução dos mesmos foi também feito com recurso ao colorímetro sendo a amostra à qual este foi aplicado recolhida após ROSA.

4.2. Ensaios à escala piloto

4.2.1. Descrição do equipamento

A realização dos ensaios à escala piloto foi feita como recurso à máquina de lavar rolhas 3K representada na Figura 20. Esta é utilizada não só na execução de ensaios, mas também na lavação de pequenos lotes de rolhas permitindo lavar uma quantidade mínima de 1500 rolhas e um máximo de 3000 rolhas de calibre 45x24 milímetros, como o próprio nome indica.



Figura 20-Máquina de lavação utilizada nos ensaios à escala piloto.

A máquina é composta por um tambor interno perfurado no qual são carregadas as rolhas através de uma porta exterior de ação pneumática. A adição de reagentes é feita em modo manual através de dois tanques exteriores a partir dos quais os reagentes são bombeados para o interior do tambor. Esta entrada de reagentes no tambor é feita por via de um sistema de injeção por pulverização, composto por um bico apenas, cujo angulo de

abertura se encontra ajustado de modo a maximizar o espalhamento dos reagentes sobre a superfície das rolhas tornando-o o mais homogéneo possível, evitando assim o desperdício dos mesmos. O processo de secagem é realizado através por duas resistências elétricas de 9 kW cada que garantem a produção de ar quente que entra diretamente para a parte central do tambor através de um tubo ligado á zona frontal da máquina.

O controlo da máquina é feito por intermédio de uma consola tátil que possibilita a criação de um total de 30 programas, compostos por um máximo de 50 passos cada, nos quais é possível pré-definir e quantificar um conjunto de variáveis de modo a diferenciar cada lavação. Neste sentido é assim possível definir variáveis como o tempo de cada etapa (segundos), inclinação do tambor (graus), rotação do tambor (rpm), sentido de rotação do tambor (esquerdo ou direito), a temperatura da tubagem e no interior do tambor (graus Celsius), o envio de reagente e a sua origem (proveniente do tanque 1 ou 2) , a insuflação e extração de ar (percentagem) e o intuito de que a válvula de descarga de resíduos esteja aberta ou fechada nesse passo.

À semelhança do que acontece nas máquinas industriais a consola tátil a partir da qual é feito o controlo da máquina piloto permite a cópia integral de programas de lavação já existentes. Deste modo e tirando partido desta possibilidade, a metodologia adotada para a execução dos ensaios realizados nesta máquina passou pela cópia de programas de lavação previamente existentes, criando-se deste modo programas de teste nos quais foram sucessivamente aplicadas as alterações que se consideraram necessárias [61].

4.2.2. Descrição das condições dos ensaios

A aplicação do ácido peracético teve como objetivo averiguar o potencial da introdução deste reagente nos processos de lavação em detrimento do atual agente oxidante utilizado na Amorim & Irmãos, o peróxido de hidrogénio.

Para estes ensaios foram utilizadas rolhas de erradicação, que sofrem um tratamento prévio que visa a eliminação de TCA (2,4,6-tricloroanisol) nas rolhas e lhes confere um tom mais escuro do que o naturalmente apresentado pela cortiça não sujeita ao processo em causa. Este tratamento é aplicado a rolhas em classe visual não comercial, A e AA, correspondendo as primeiras a rolhas de classe mais baixa e as segundas a uma classe mais alta, estando estas interligadas com o tempo de duração do mesmo podendo este ser de 12 horas ou 8 horas respetivamente. Neste sentido, as rolhas que passam pelo

processo de erradicação são posteriormente categorizadas como rolhas de erradicação 8 horas ou rolhas de erradicação 12 horas.

A aplicação deste reagente foi testada para a lavação *Clean 2000*, cujo programa se encontra representado em modo sumário na Tabela 5, tendo, para tal, sido utilizada uma quantidade de 2000 rolhas de calibre 49x24 milímetros de rolhas de erradicação 8 horas para cada ensaio. A eficácia da ação deste novo reagente foi acompanhada ensaio a ensaio, após o término de cada programa, tendo-se não só avaliado a cor das rolhas através do aspeto visual, mas também com o auxílio do colorímetro, seguindo o método explicado no Capítulo 2.

Tabela 5-Representação sumária do programa referente à lavação Clean 2000 utilizado na máquina 3k.

ETAPA	REAGENTE	VOLUME (L)	TEMPO (s)	TEMPERATURA (°C)
1ª OXIDAÇÃO	NaOH 1 % (v/v)	2,400	140	Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	1,200		
	H ₂ O	0,300		
AQUECIMENTO	-	-	60	80
2ª OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	0,950	120	Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	0,300		
	H ₂ O	0,300		
AQUECIMENTO	-	-	60	80
ENXAGUAMENTO	-	-	260	
CENTRIFUGAÇÃO	-	-	60	
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	2,000	360	Ambiente
ENXAGUAMENTO	-	-	140	
CENTRIFUGAÇÃO	-	-	300	
SECAGEM	-	-	1800	90

A metodologia utilizada passou inicialmente pela lavação das rolhas com o programa original referente à lavação em estudo (Tabela 5) mantendo-se, todas as quantidades e reagentes utilizados neste programa. A replicação desta lavação serviu como ensaio de referência para o estudo comparativo entre a utilização ácido peracético e peróxido de hidrogénio. De seguida foram testadas duas concentrações de ácido peracético, uma a 5 % (v/v) e outra a 15 % (v/v), tendo-se para cada uma destas realizado diversos ensaios cujas alterações, feitas em cada um destes, se encontram sintetizadas na Tabela 6 e na Tabela 7 respetivamente.

Tabela 6-Alterações feitas nos ensaios relativos à utilização de ácido peracético com concentração 5 % (v/v).

ENSAIO 1	Substituição de H ₂ O ₂ por CH ₃ COOOH Temperatura do passo de aquecimento = Temperatura Ambiente
ENSAIO 2	Substituição de H ₂ O ₂ por CH ₃ COOOH Temperatura do passo de aquecimento = 1/2 Temperatura <i>Standard</i>
ENSAIO 3	Substituição de H ₂ O ₂ por CH ₃ COOOH Temperatura do passo de aquecimento = Temperatura <i>Standard</i>
ENSAIO 4	Substituição de H ₂ O ₂ por CH ₃ COOOH Sem adição de NaOH
ENSAIO 5	Substituição de H ₂ O ₂ por CH ₃ COOOH Tempo dos passos de aquecimento = 3x Tempo dos passos de aquecimento <i>Standard</i>

Tabela 7-Alterações feitas nos ensaios relativos à utilização de ácido peracético com concentração 15 % (v/v).

ENSAIO 1	Substituição de H ₂ O ₂ por CH ₃ COOOH Temperatura do passo de aquecimento = Temperatura Ambiente
ENSAIO 2	Substituição de H ₂ O ₂ por CH ₃ COOOH Temperatura do passo de aquecimento = 1/2 Temperatura <i>Standard</i>
ENSAIO 3	Substituição de H ₂ O ₂ por CH ₃ COOOH Temperatura do passo de aquecimento = Temperatura <i>Standard</i>
ENSAIO 4	Substituição de H ₂ O ₂ por CH ₃ COOOH Remoção do passo de adição de NaOH inicial O 1º reagente passa a ser H ₂ O Quantidade de NaOH na 2ª oxidação = 1/3 Quantidade <i>Standard</i> de NaOH na 2ª oxidação Quantidade de NaHSO ₄ = 1/2 Quantidade <i>Standard</i> de NaHSO ₄

5. Análise e discussão de resultados

Este capítulo inclui a descrição do raciocínio seguido em cada ensaio bem como a análise dos resultados obtidos tendo em conta três critérios, Aspetto Visual, Brancura

ISO e o sistema de cores CIELAB descritos nos pontos 3.3.1, 3.3.3.1 e 3.3.3.2 respetivamente.

Para além desta análise foi ainda feito um estudo comparativo entre métodos de modo a perceber a se existe concordância entre os mesmos.

Assim, durante a execução dos ensaios, tanto de otimização como de teste, os resultados foram avaliados primeiramente no terreno a partir do critério Aspetto Visual.

Para além deste, a evolução dos ensaios foi avaliada por via de dois critérios, a Brancura ISO e o sistema de cores CIELAB. De modo a acompanhar a evolução dos ensaios realizados foram inicialmente recolhidos os valores relativos a estes dois critérios, referentes aos programas *standard* das lavações em estudo, para posterior análise comparativa.

Para tal foi recolhida uma amostra de rolhas provenientes do processo industrial lavadas com os programas de lavação *standard* referentes a cada ensaio a partir da qual foram obtidos os valores médios referentes às mesmas. Tendo em conta a variabilidade de lavações realizadas todos os dias neste setor da unidade industrial, foi apenas possível adquirir o valor médio correspondente a uma tamborada de rolhas lavadas com a classe e o programa em estudo para ambos os ensaios. Assim, perante a dimensão das amostras a partir das quais os valores médios *standard*, relativos a cada critério foram obtidos, entende-se que estas não são representativas da população em estudo, tornando estes valores também não representativos da lavação que descrevem. Para tal seria necessária a recolha de dados relativos a mais tamboradas das lavações em estudo, o que não foi possível dado o carácter temporário do trabalho. Sendo assim, ainda que não representativas, de modo a possibilitar a análise de resultados para os critérios Brancura ISO e CIELAB, estas amostragens foram consideradas como tal, tendo-se assim assumido os valores obtidos, para cada critério, a partir destas, como característicos das lavações *standard* realizadas no presente trabalho.

De referir que todas as alterações feitas, ao longo dos ensaios realizados, foram baseadas não só na comparação dos resultados obtidos a cada ensaio com a lavação *standard* como também com os ensaios realizados anteriormente.

5.1. Ensaios de otimização da lavação *Pré-Light*

5.1.1. Aspeto visual

Os ensaios de otimização incidiram sobre a lavação *Pré-Light* uma vez que esta é a que implica o maior consumo de reagentes entre as restantes lavações realizadas na Amorim & Irmãos. Sendo o objetivo desta otimização a redução de reagentes é importante ter em conta as quantidades inicialmente consumidas no programa em utilização na unidade industrial. Uma vez que os ensaios realizados se focaram na redução de peróxido de hidrogénio standard, na Tabela 8 encontra-se a quantidade deste reagente consumida na lavação em estudo.

Tabela 8-Quantidade de peróxido de hidrogénio utilizado no programa standard da lavação *Pré-light* para rolhas de classe superior ou 1^o na máquina 100k.

H₂O₂ STANDARD 35 % (v/v)	QUANTIDADE (kg)
1 ^a ADIÇÃO	24,4
2 ^a ADIÇÃO	22,4
TOTAL	46,8

Para atingir os objetivos pretendidos foram assim realizados nove ensaios que seguiram diferentes estratégias com vista a compreender a influência da estrutura do programa de modo a conjugar este conhecimento com a redução de reagentes pretendida sem comprometer a cor final da lavação.

No ensaio 1 optou-se por verificar a influência da ordem de adição dos reagentes, adicionando-se primeiramente hidróxido de sódio em vez de peróxido de hidrogénio, tendo-se verificado que tal alteração se refletia na cor da lavação na medida em que conferiu às rolhas, em termos de aspeto visual, um tom mais claro, apresentando uma tonalidade ligeiramente mais amarelada que a lavação *standard*. Assim é possível concluir que a ordem de adição dos reagentes tem influência na tonalidade final das rolhas.

O segundo ensaio teve como objetivo averiguar o impacto da primeira adição de peróxido de hidrogénio na lavação. Para além de se ter mantido a alteração implementada anteriormente, foi também removida a segunda adição de peróxido de hidrogénio assim como o passo de adição de água que a sucede. Neste sentido passa apenas a existir uma adição de hidróxido de sódio seguido de peróxido de hidrogénio, após os quais se

adicionou seguidamente um passo com implementação de temperatura, denominado secagem, num total de uma oxidação. Sendo o objetivo a redução de reagentes reduziu-se ainda a quantidade de peróxido de hidrogénio adicionado em 50 % e conseqüentemente a quantidade de hidróxido de sódio. Uma vez que a alteração da ordem dos reagentes conferiu um tom mais amarelado às rolhas, não característico desta lavação, foi ainda reduzido a razão entre estes para um rácio de 20 %, sendo a quantidade de hidróxido de sódio calculada com base neste valor. Na Tabela 9 encontra-se de modo sumário o programa referente ao ensaio 2.

Tabela 9-Resumo do programa de lavação utilizado no Ensaio 2

ETAPA	REAGENTE	QUANTIDADE (kg)	TEMPO (s)	TEMPERATURA (°C)
CARGA DE ROLHAS			6	
OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	2,4		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	12,2		Ambiente
SECAGEM			5	70
	H ₂ O	2,0		Ambiente
SECAGEM			15	70
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	40,7		Ambiente
ENXAGUAMENTO			2	Ambiente
CENTRIFUGAÇÃO			1	Ambiente
SECAGEM			10	120

Em termos de aspeto visual as rolhas lavadas com este programa apresentaram um tom mais escuro que o apresentado pelas rolhas obtidas com o programa de lavação *standard*, assim como elevada heterogeneidade em termos de cor e poros não branqueados.

Sendo este um resultado não conforme com o objetivo pretendido, com base no programa do ensaio 2, duplicou-se o número de oxidações no terceiro ensaio. Deste modo a quantidade de peróxido de hidrogénio consumida neste ensaio passou a ser de 24,4 kg correspondendo, assim, à utilizada na primeira adição deste reagente no programa *standard* da lavação em estudo. Apesar de mais claras que no ensaio anterior, a cor apresentada pelas rolhas no ensaio 3 não correspondia à pretendida, sendo que os defeitos relativos aos poros e à heterogeneidade do lote se mantiveram. Visto isto, mantendo-se as alterações feitas no ensaio 3, optou-se por aumentar o tempo de cada oxidação para o dobro correspondendo esta alteração ao quarto ensaio. Ainda que se tenha conseguido uma tonalidade mais clara e logo mais próxima da lavação *Pré-Light standard*, os resultados apresentados no ensaio 4 foram não conformes, não se tendo resolvido

qualquer um dos defeitos anteriormente apontados. As alterações feitas nos programas relativos aos ensaios 3 e 4 encontram-se resumidas na Tabela 10.

Tabela 10-Alterações feitas nos programas de lavação utilizados nos ensaios 3 e 4.

ETAPA	REAGENTE	QUANTIDADE (kg)	TEMPO ENSAIO 3 (s)	TEMPO ENSAIO 4 (s)
CARGA DE ROLHAS			6	6
OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	2,4		
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	12,2		
SECAGEM			5	10
OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	2,4		
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	12,2		
SECAGEM			5	10
	H ₂ O	2,0		
SECAGEM			15	15
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	40,7		
ENXAGUAMENTO			2	2
CENTRIFUGAÇÃO			1	1
SECAGEM			10	10

No ensaio 5 foi reinserido o passo de adição de água no programa tendo-se testado a influência da presença da mesma. Sendo assim, foi adicionado um passo de adição de água à etapa de oxidação tal como descrito na Tabela 11. Neste ensaio foi ainda removido o passo de secagem de 15 minutos uma vez que este passaria a suceder o passo de secagem correspondente à segunda oxidação, não sendo, portanto, necessário.

Tabela 11-Resumo do programa de lavação utilizado no ensaio 5.

ETAPA	REAGENTE	QUANTIDADE (kg)	TEMPO (s)	TEMPERATURA (°C)
CARGA DE ROLHAS			6	
OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	2,4		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	12,2		Ambiente
	H ₂ O	2,0		Ambiente
SECAGEM			10	70
OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	2,4		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	12,2		Ambiente
	H ₂ O	2,0		Ambiente
SECAGEM			10	70
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	40,7		Ambiente
ENXAGUAMENTO			2	Ambiente
CENTRIFUGAÇÃO			1	Ambiente
SECAGEM			10	120

Analisando os resultados obtidos em termos de aspeto visual verifica-se que, em comparação com o ensaio anterior, o ensaio 5, apesar de relativamente à cor se encontrar ainda afastado da lavação *standard*, este apresentou melhorias em termos de homogeneidade do lote. No entanto, em termos de defeitos, o branqueamento dos poros continuou a apresentar lacunas existindo também rolhas com poros jardados. Neste sentido é possível concluir que a presença de água no passo de oxidação influencia a homogeneidade de cor do lote.

A estratégia adotada no ensaio 6, e resumida na Tabela 12, passou pelo aumento de 50 % da quantidade de peróxido de hidrogénio na primeira oxidação. Perante esta alteração as rolhas apresentaram resultados idênticos aos apresentados no ensaio anterior.

Tabela 12-Resumo do programa de lavação utilizado no ensaio 6.

ETAPA	REAGENTE	QUANTIDADE (kg)	TEMPO (s)	TEMPERATURA (°C)
CARGA DE ROLHAS			6	
OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	3,6		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35% (v/v)	18,3		Ambiente
	H ₂ O	2,0		Ambiente
SECAGEM			10	70
OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	2,4		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	12,2		Ambiente
	H ₂ O	2,0		Ambiente
SECAGEM			10	70
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	40,7		Ambiente
ENXAGUAMENTO			2	Ambiente
CENTRIFUGAÇÃO			1	Ambiente
SECAGEM			10	120

Após a análise dos resultados obtidos nestes sete ensaios conclui-se que não se conseguiu atingir o nível de branqueamento necessário para a lavação em estudo tendo-se assim optado por alterar a estratégia seguida até então que se focou na primeira adição de peróxido de hidrogénio passando o foco da otimização a ser a segunda adição deste reagente.

Neste sentido, no ensaio 7, partiu-se do programa original representado na Tabela 3 e, reduziu-se a quantidade de peróxido de hidrogénio da segunda adição em 50 %. Tendo a inversão da ordem de adição dos reagentes se revelado vantajosa uma vez que confere um tom mais claro às rolhas, esta foi também aplicada neste ensaio. As alterações implementadas no programa do ensaio 7 encontram-se representadas na Tabela 13.

As rolhas provenientes deste ensaio apresentaram-se mais claras que as obtidas pela lavação *Pré-Light standard* apresentando, tal como descrito anteriormente, uma tonalidade ligeiramente amarelada.

Os defeitos apresentados nos ensaios anteriores não se verificaram sendo que os poros ficaram branqueados, tal como esta lavação exige. Em termos de homogeneidade do lote os resultados também foram satisfatórios.

Com o intuito de reduzir a tonalidade amarela apresentada pelas rolhas de modo a que estas atingissem do tom da lavação *standard*, no ensaio 8, aumentou-se a quantidade de peróxido da segunda adição em 2 kg, tal como também ilustrado pela Tabela 13.

Tabela 13-Alterações feitas nos programas de lavação dos ensaios 7 e 8.

ETAPA	REAGENTE	QUANTIDADE ENSAIO 7 (kg)	QUANTIDADE ENSAIO 8 (kg)
CARGA DE ROLHAS			
OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	26,5	26,5
	H ₂ O ₂ 35 %/ (v/v)	24,4	24,4
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	11,2	13,2
	H ₂ O	2,0	2,0
SECAGEM			
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	40,7	40,7
ENXAGUAMENTO			
CENTRIFUGAÇÃO			
SECAGEM			

Neste caso a tonalidade amarela da superfície, ainda que ligeiramente mais atenuada, permaneceu fazendo com que, visualmente, as rolhas continuassem a apresentar um tom mais claro que o *standard*. Em termos de defeitos as rolhas apresentavam poros jardados.

Num último ensaio, ensaio 9, optou-se por reduzir a quantidade de hidróxido de sódio, como ilustrado na Tabela 14, na tentativa de reduzir a tonalidade mais clara da superfície da rolha até ao nível de branqueamento da lavação em estudo. Assim, uma vez que a reação de branqueamento ocorre em meio alcalino a redução da quantidade de hidróxido de sódio limitaria a ação branqueadora do agente oxidante.

Tabela 14-Resumo do programa de lavação utilizado no ensaio 9.

ETAPA	REAGENTE	QUANTIDADE (kg)	TEMPO (s)	TEMPERATURA (°C)
CARGA DE ROLHAS			6	
OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	20,0		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 %/ (v/v)	24,4		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	11,2		Ambiente
	H ₂ O ₂ 35 % (v/v)	2,0		Ambiente
	H ₂ O	2,0		70
SECAGEM			15	70
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	40,7		Ambiente
ENXAGUAMENTO			2	Ambiente
CENTRIFUGAÇÃO			1	Ambiente
SECAGEM			10	120

O tom da superfície das rolhas apresentou-se como mais escuro que o anterior, no entanto, a tonalidade amarelada apesar de inferior ao apresentado pelas rolhas do ensaio anterior ainda permaneceu, não apresentando conformidade com as rolhas lavadas como programa *standard*. Analisando os resultados dos ensaios em termos de aspeto visual é possível concluir que apesar de nenhum destes ensaios atingir o objetivo pretendido, o ensaio que apresentou melhores resultados foi o ensaio 7.

5.1.2. Brancura ISO

Uma vez que o valor de Brancura ISO para rolhas naturais não se encontra especificado foi primeiramente necessário conhecer o mesmo. O valor correspondente à lavação *Pré-Light standard* em estudo pode ser consultado na Tabela 15.

Tabela 15-Valor de Brancura ISO da lavação *Pré-Light* para rolhas de classe superior ou 1°.

BRANCURA ISO	
LAVAÇÃO PRÉ-LIGHT SUPERIOR/1°	31,28

Na Figura 21 encontra-se representada a evolução dos valores médios de Brancura ISO a cada ensaio assim como o valor correspondente à lavação *standard*.

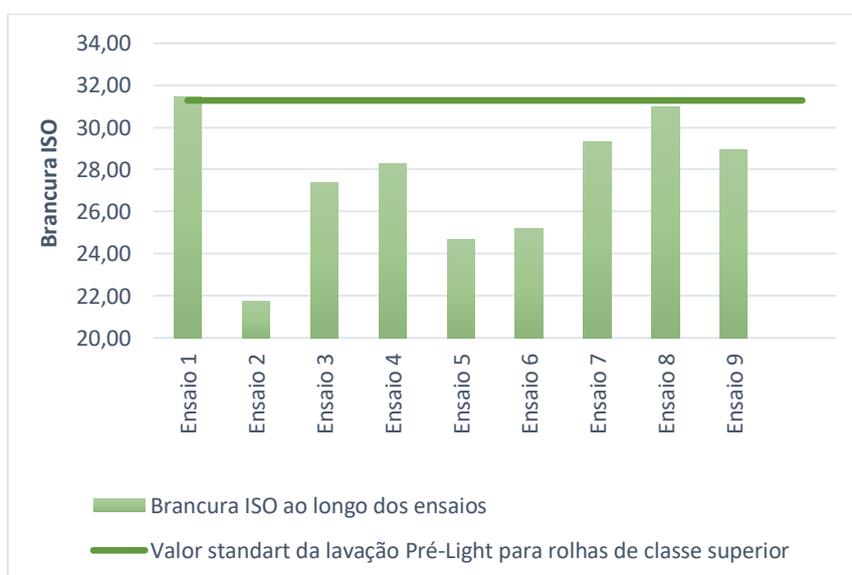


Figura 21- Evolução do Brancura ISO ao longo dos ensaios.

Analisando a Figura 21 é possível observar que o ensaio que apresentou melhores resultados em termos de Brancura ISO foi o ensaio 1 sendo o único no qual o valor médio desta variável, ainda que com uma margem curta, se encontra acima do valor *standard* da lavação *Pré-Light*. No entanto, neste ensaio foi apenas feita uma alteração da ordem de adição dos reagentes, não tendo a si associada nenhuma redução de reagentes e não cumprindo os objetivos propostos para esta otimização. Porém, este ensaio permitiu concluir que a ordem de adição dos reagentes tem impacto no resultado da lavação, na medida em que ao adicionar primeiramente o hidróxido de sódio e só depois o peróxido de hidrogénio as rolhas apresentam um valor de Brancura ISO superior.

Analisando os resultados dos restantes ensaios verifica-se que em nenhum destes é atingido o valor *standard*. No entanto, comparando com o valor de Brancura ISO *standard* da lavação em estudo, os ensaios 2 a 6, são os que apresentam piores resultados, ao contrário dos ensaios 7,8 e 9 relativos à redução de peróxido de hidrogénio apenas na segunda adição do mesmo. O facto destes três ensaios apresentarem melhores resultados quando comparados com os restantes ensaios de otimização, leva a concluir que a primeira adição de peróxido de hidrogénio tem maior impacto em termos de branqueamento que a segunda. Dentro destes, o ensaio com melhores resultados de acordo com este critério foi o Ensaio 8.

5.1.3. CIELAB

No que toca ao sistema de cores CIELAB os resultados encontram-se expressos por um conjunto de pontos de tripla ordenada, *L*, *a* e *b*, como explicado no Capítulo 3, secção 3.3.2.2.

À semelhança da Brancura ISO, a lavação *Pré-Light* não se encontrava descrita em termos do sistema de cores utilizado neste trabalho tornando-se necessário conhecer os valores do mesmo. Tais valores encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16-Valores standard referentes ao sistema de cores CIELAB para a lavação Pré-Light em rolhas de classe superior ou 1º.

	L	a	b
LAVAÇÃO PRÉ-LIGHT SUPERIOR/1º	75,78	5,41	26,12

Sendo este um sistema tridimensional, a comparação entre os resultados obtidos experimentalmente nos ensaios realizados e os valores *standard* da lavação em estudo foi feita com base no valor da distância entre os pontos de coordenadas representativos dos mesmos. O cálculo destes valores foi feito pela aplicação da Equação 13, sendo que estes se encontram na Tabela 17.

$$Distância_{ensaio\ i-standard} = \sqrt{(L_i - L)^2 + (a_i - a)^2 + (b_i - b)^2} \quad (13)$$

Tabela 17-Valores da distância entre os resultados obtidos nos ensaios e a lavação *standard*.

DISTÂNCIA ENSAIO VS STANDARD	
ENSAIO 1	4,20
ENSAIO 2	8,07
ENSAIO 3	2,50
ENSAIO 4	2,70
ENSAIO 5	5,34
ENSAIO 6	4,58
ENSAIO 7	2,37
ENSAIO 8	2,85
ENSAIO 9	2,57

A análise da Tabela 17 permite concluir que nenhum dos ensaios realizados atingiu o objetivo pretendido em termos de cor. No entanto, o ensaio que mais se aproximou do *standard* da lavação em estudo foi o ensaio 7 uma vez que é o que apresenta o valor de distância menor. Conhecido o ensaio com melhores resultados para este critério é de interesse analisar o mesmo de forma mais pormenorizada. Assim, nas Figuras 22, 23 e 24 encontram-se respetivamente representados os valores de *L*, *a* e *b* para este ensaio assim como o valor *standard* de cada uma destas coordenadas.

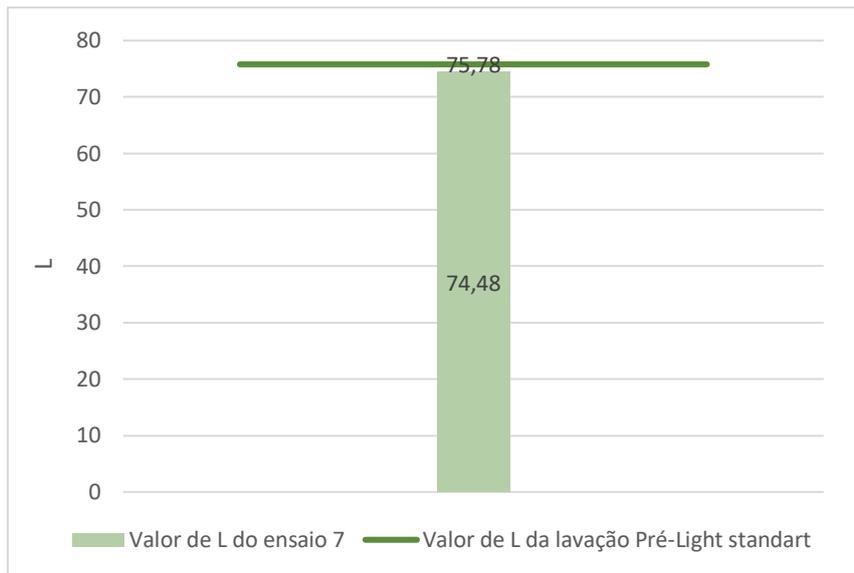


Figura 22-Análise comparativa da coordenada L entre o Ensaio 7 e a lavação standard .

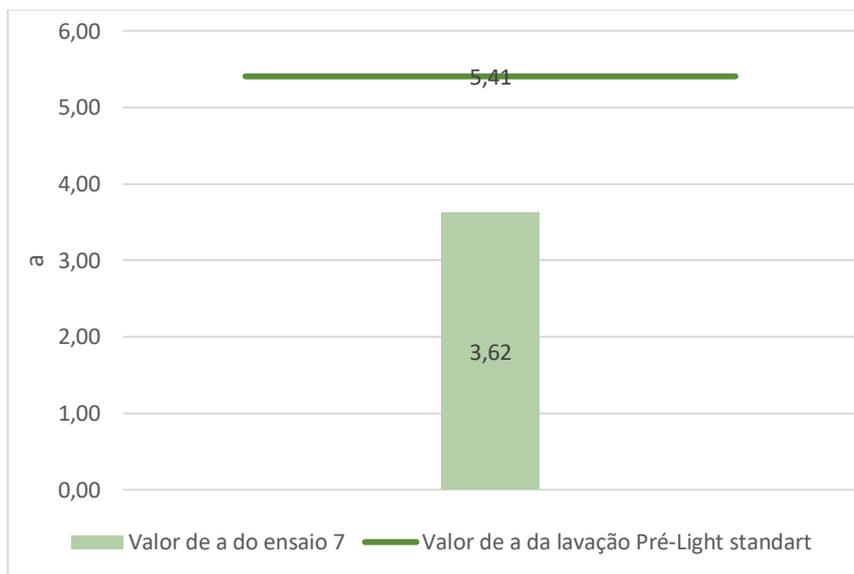


Figura 23-Análise comparativa da coordenada a entre o Ensaio 7 e a lavação standard .

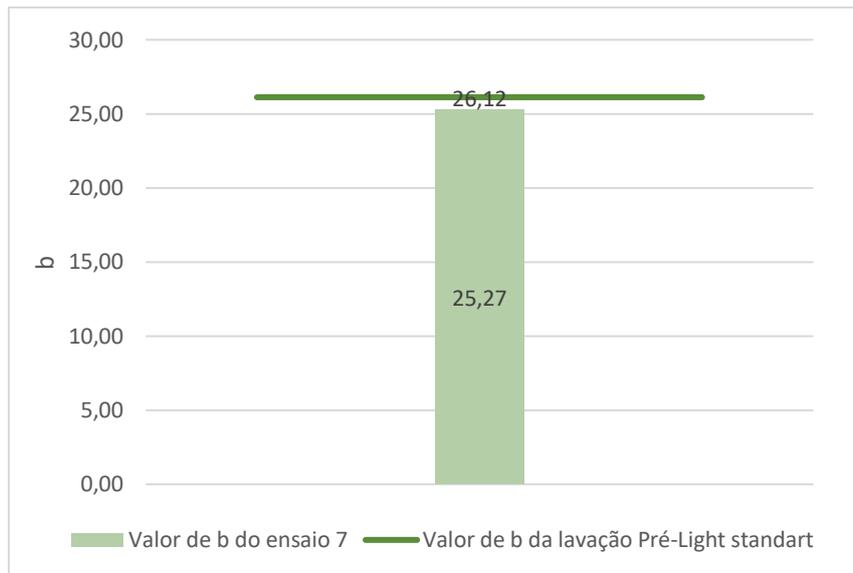


Figura 24-Análise comparativa da coordenada b entre o Ensaio 7 e a lavagem standard

Pela análise das três figuras é possível concluir que a coordenada que se apresenta mais afastada do valor *standard* é a coordenada *a*. Sendo ambos os valores apresentados positivos, sabe-se que a cor expressa por esta coordenada é o vermelho. Assim, perante a diferença existente entre estes valores conclui-se que, de modo a aproximar a cor apresentada pelas rolhas provenientes do ensaio em questão da cor da lavagem *standard*, estas deveriam, principalmente, apresentar uma tonalidade mais avermelhada.

5.1.4. Comparação de critérios

Tabela 18-Comparação de critérios.

CRITÉRIO	ASPETO VISUAL	BRANCURA ISO	CIELAB
MELHOR ENSAIO	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 7

Comparando as conclusões indicadas por cada um dos critérios podemos concluir que não existe uma concordância entre estes.

De modo a concluir qual é efetivamente o ensaio cujos resultados mais se aproximaram da lavagem *standard* é assim necessário analisar os diferentes critérios.

Em termos de Aspetto visual, sendo este critério apenas baseado na observação das rolhas, o facto da perceção das cores variar não só de pessoa para pessoa como com fatores externos como a luminosidade torna-o num critério bastante subjetivo. Porém, ao contrário dos critérios que utilizam o colorímetro este é o único que tem em conta os

defeitos apresentados pelas rolhas, como a existência de poros jardados ou não branqueados, manchas, entre outros. Sendo assim, este critério pode ser utilizado como complemento de um critério mais objetivo auxiliando a análise feita pelo mesmo.

Analisando os dois critérios mais objetivos, e atendendo a que o sistema de cores CIELAB consegue descrever a cor segundo três parâmetros ao contrário do que sucede em termos do critério Brancura ISO a partir do qual apenas é possível traduzir os resultados obtidos em termos do brilho apresentado pela superfície das rolhas, os resultados apresentados pelo primeiro levam a uma conclusão mais exata que o segundo. Neste sentido conclui-se que o ensaio que permitiu obter melhores resultados foi o ensaio 7, uma vez que foi o apontado como melhor ensaio segundo o sistema de cores CIELAB sendo esta conclusão também apoiada em termos de Aspeto visual.

Os resultados relativos a cada um dos critérios bem como as abordagens seguidas em cada um dos ensaios de otimização encontram-se resumidos no Anexo A.

5.1.5. Redução de Reagentes

Conhecido o melhor ensaio é por fim possível avaliar o ensaio em termos de redução de reagentes. Uma vez que neste ensaio apenas foi efetuada uma redução da quantidade de peróxido de hidrogénio, na Tabela 19 encontram-se os valores relativos à quantidade deste reagente utilizadas no melhor ensaio e respetiva redução.

Tabela 19-Quantidade de peróxido de hidrogénio utilizada no ensaio com melhores resultados e respetiva redução.

	ENSAIO 7	REDUÇÃO (%)
QUANTIDADE H₂O₂ 35 % (v/v) (kg)	35,6	24 %

Pela análise da Tabela 19 verifica-se que, a redução da quantidade de reagentes a si associada foi superior a 10 %, valor previamente definido como objetivo. Neste sentido, ainda que o ensaio com melhores resultado não tenha atingido os objetivos pretendidos em termos de cor, este apresenta ainda uma margem de 14 % de peróxido de hidrogénio a utilizar de modo a cumprir os requisitos do projeto.

5.2. Ensaios de teste com ácido peracético

Os objetivos do presente trabalho passaram também por testar a utilização de ácido peracético como agente oxidante, substituindo o reagente atualmente utilizado, peróxido de hidrogénio. A aplicação do mesmo foi testada em rolhas provenientes do processo de erradicação. Neste sentido foram realizados ensaios de modo a perceber quais as vantagens associadas à sua possível implementação no processo de lavagem de rolhas provenientes deste processo de modo a conferir às mesmas uma tonalidade, após lavagem, igual à apresentada pelas rolhas que não são sujeitas a este processo. Assim, esta avaliação foi feita através da comparação dos resultados relativos ao melhor ensaio utilizando ácido peracético, não só com os resultados relativos à utilização de peróxido de hidrogénio em rolhas de erradicação, mas também, posteriormente, com rolhas provenientes do processo produtivo com a lavagem *standard* em estudo.

Tal como referido no Capítulo 4, estes ensaios de teste incidiram no programa de lavagem *Clean 2000*, tendo sido testadas duas concentrações de ácido peracético, 5% (v/v) e 15% (v/v). No entanto, tendo em conta que os ensaios relativos à utilização da concentração mais elevada apresentaram melhores resultados, serão apenas apresentados e discutidos os resultados relativos à utilização da mesma.

Tendo a aplicação deste reagente sido testada em rolhas provenientes do processo de erradicação, e uma vez que o objetivo passa pela comparação entre os dois agentes oxidantes acima referidos, procedeu-se inicialmente à lavagem das mesmas com peróxido de hidrogénio utilizando o programa *Clean 2000 standard* da máquina piloto.

Relativamente à lavagem destas rolhas com ácido peracético foram realizados um total de quatro ensaios. Nos ensaios 1,2 e 3 foram testadas três temperaturas diferentes com vista em perceber qual a influência desta variável no poder de branqueamento do ácido peracético. Assim, o ensaio 1 foi feito à temperatura ambiente, o ensaio 2 a uma temperatura correspondente a metade da temperatura utilizada na lavagem *standard* piloto e o ensaio 3 à temperatura total utilizada nesta lavagem, fazendo com que a única alteração realizada neste último ensaio fosse a substituição dos reagentes. Na Tabela 20 encontram-se resumidas as alterações implementadas em cada um destes ensaios.

Tabela 20-Resumo das alterações feitas nos programas de lavação utilizados nos ensaios 1,2 e 3.

ETAPA	REAGENTE	QUANTIDADE (L)	TEMPERATURA ENSAIO 1 (°C)	TEMPERATURA ENSAIO 2 (°C)	TEMPERATURA ENSAIO 3 (°C)
1ª OXIDAÇÃO	NaOH 1 % (v/v)	2,400			
	CH ₃ CO ₃ H 15 % (v/v)	1,200	Ambiente	Ambiente	Ambiente
	H ₂ O	0,300			
AQUECIAMENTO	-	-	Ambiente	40	80
2ª OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	0,950			
	CH ₃ CO ₃ H 15 % (v/v)	0,300	Ambiente	Ambiente	Ambiente
	H ₂ O	0,300			
AQUECIAMENTO	-	-	Ambiente	40	80
ENXAGUAMENTO	-	-			
CENTRIFUGAÇÃO	-	-			
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	2,000	Ambiente	Ambiente	Ambiente
ENXAGUAMENTO	-	-			
CENTRIFUGAÇÃO	-	-			
SECAGEM	-	-	90	90	90

No ensaio 4 procedeu-se à remoção do passo de adição de hidróxido de sódio inicial, passando o primeiro reagente a ser adicionado água, na mesma quantidade. Este ensaio teve como objetivo averiguar a performance do ácido peracético num pH do meio reacional diferente. Assim, ao contrário dos ensaios anteriores em vez de um meio reacional alcalino este passa a reagir num meio ácido. Reduziu-se ainda para um terço a quantidade de hidróxido de sódio adicionado na segunda oxidação, tendo-se também reduzido a quantidade de bissulfato de sódio em 50% uma vez que o hidróxido de sódio previamente adicionado foi também adicionado em menor quantidade. A Tabela 21 apresenta de forma resumida o programa implementado no Ensaio 4.

Tabela 21-Resumo do programa de lavação utilizado no ensaio 4.

ETAPA	REAGENTE	VOLUME (L)	TEMPO (s)	TEMPERATURA (°C)
1ª OXIDAÇÃO	H ₂ O	2,400	140	Ambiente
	CH ₃ CO ₃ H 15 % (v/v)	1,200		
	H ₂ O	0,300		
AQUECIMENTO	-	-	60	80
2ª OXIDAÇÃO	NaOH 9 % (v/v)	0,320	120	Ambiente
	CH ₃ CO ₃ H 15 % (v/v)	0,300		
	H ₂ O	0,300		
AQUECIMENTO	-	-	60	80
ENXAGUAMENTO	-	-	260	
CENTRIFUGAÇÃO	-	-	60	
NEUTRALIZAÇÃO	NaHSO ₄	1,000	360	Ambiente
ENXAGUAMENTO	-	-	140	
CENTRIFUGAÇÃO	-	-	300	
SECAGEM	-	-	1800	90

5.2.1. Aspeto visual

Em termos de Aspeto Visual é importante referir em primeiro lugar que as rolhas que passam pelo processo de erradicação apresentam-se à partida como mais escuras que as rolhas não sujeitas a este processo apresentando uma tonalidade acinzentada.

Relativamente aos resultados apresentados nos ensaios realizados, verificou-se que estas rolhas se apresentaram sempre mais escuras que as rolhas não sujeitas ao processo de erradicação lavadas com o programa *standard* da lavação em estudo. Para além de mais escuras a presença da tonalidade acinzentada na superfície das rolhas permaneceu, sendo esta característica comum em todos os ensaios. Segundo este critério, quando comparados os resultados de cada ensaio, relativos à lavação de rolhas de erradicação com ácido peracético, entre estes e relativamente à lavação de rolhas de erradicação com peróxido de hidrogénio não foram perceptíveis diferenças visíveis entre os mesmos.

5.2.2. Brancura ISO

Inicialmente foi necessário recolher não só os valores de Brancura ISO *standard* referente a rolhas provenientes do processo produtivo às quais foi aplicada a lavação

Clean 2000, assim como o valor relativo a esta mesma lavação em rolhas de erradicação. Estes valores encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22-Valores de Brancura ISO correspondentes á lavação *Clean 2000 standard* em rolhas do processo produtivo e em rolhas de erradicação

	LAVAÇÃO CLEAN 2000 STANDARD	LAVAÇÃO CL200 COM H ₂ O ₂ EM ROLHAS DE ERRADICAÇÃO
BRANCURA ISO	25,42	19,52

Pela análise da Tabela 22 verifica-se que apesar de sujeitas à mesma lavação, com o mesmo agente oxidante, as rolhas que passaram pelo processo de erradicação apresentam um valor de Brancura ISO inferior às quais este não foi aplicado. Relativamente aos resultados dos ensaios realizados, na Figura 25 encontra-se representada o valor de Brancura ISO referente a cada ensaio.

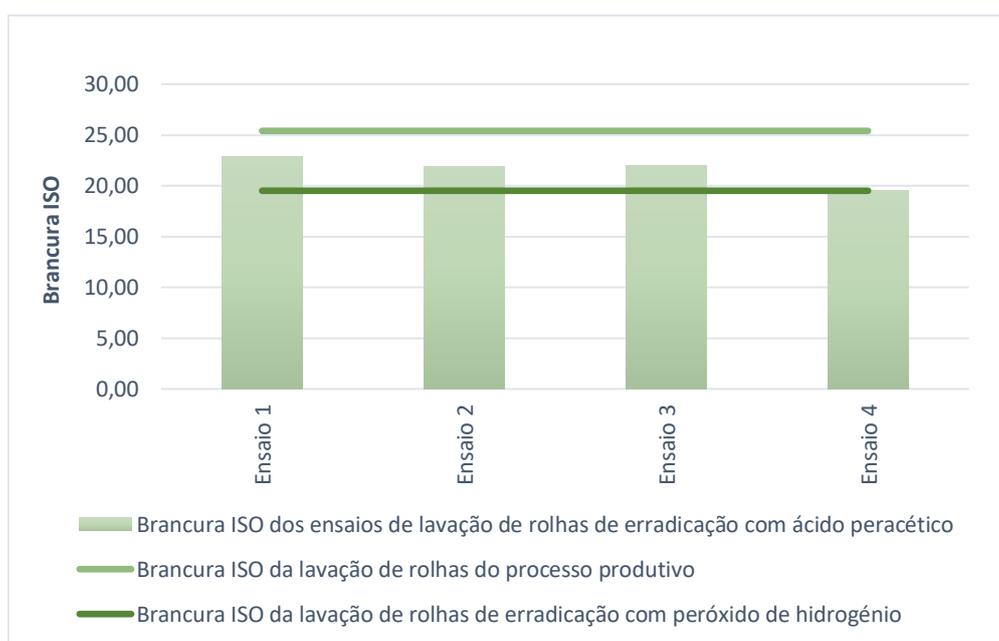


Figura 25-Evolução dos valores de Brancura ISO ao longo dos ensaios.

Comparando os valores de Brancura ISO relativos à utilização de ácido peracético com o referente à utilização de peróxido de hidrogénio como agente oxidante verifica-se que apenas no Ensaio 4 não se verifica um maior valor de Brancura ISO para a implementação do ácido peracético relativamente ao peróxido de hidrogénio. No entanto, em nenhum dos casos, em que o valor de Brancura ISO excede o valor relativo à utilização de peróxido de hidrogénio este consegue atingir o valor referente à lavação *standard*.

Perante os resultados obtidos, é apenas possível concluir que, segundo este critério, o ácido peracético apresenta um maior poder branqueador verificado pelos valores de Brancura ISO obtidos no Ensaio 3 no qual a alteração feita correspondeu apenas à substituição de reagentes. Para além disto, é de salientar que o Ensaio 1 foi o que mais se aproximou do valor da lavação *standard* sendo também o que mais se destacou em termos de utilização de ácido peracético em detrimento de peróxido de hidrogénio.

5.2.3. CIELAB

De modo a proceder à análise de resultados relativa a este critério foi inicialmente necessário conhecer os valores das coordenadas *L*, *a* e *b* que descrevem a tonalidade das rolhas provenientes do processo produtivo lavadas com o programa *standard* da lavação *Clean 2000* assim como a das rolhas de erradicação às quais foi aplicada esta mesma lavação. Os valores das coordenadas destas lavações encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23-Valores standard referentes ao sistema de cores CIELAB para a lavação Clean 2000 em rolhas do processo produtivo e de erradicação.

	L	a	b
LAVAÇÃO CLEAN 2000 STANDARD EM ROLHAS DO PROCESSO PRODUTIVO	71,83	5,79	28,64
LAVAÇÃO CLEAN 2000 COM H₂O₂ EM ROLHAS DE ERRADICAÇÃO	64,57	8,98	24,26

O tratamento e análise de resultados foi realizado através da análise dos valores relativos à distância do conjunto de valores correspondentes à lavação de rolhas de erradicação com peróxido de hidrogénio e ácido peracético, relativamente aos valores referentes às rolhas com a mesma lavação, obtidas pelo processo produtivo. Estes valores foram calculados através da aplicação da Equação 13, e encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24-Distância dos resultados obtidos no critério CIELAB de rolhas de erradicação com peróxido de hidrogénio e ácido peracético relativamente às rolhas do processo produtivo.

DISTÂNCIA RELATIVA A ROLHAS DO PROCESSO PRODUTIVO

H₂O₂	-	8,37
CH₃COOOH	Ensaio 1	4,06
	Ensaio 2	5,05
	Ensaio 3	4,53
	Ensaio 4	6,26

Analisando a Tabela 24 verifica-se que as lavações nas quais foi utilizado ácido peracético como agente oxidante conseguiram melhores resultados do que quando utilizado peróxido de hidrogénio no que diz respeito à obtenção de rolhas de erradicação com a mesma cor que as rolhas provenientes do processo produtivo.

O ensaio no qual se verifica melhores resultados, ou seja, uma menor distância relativamente às rolhas *standard* é o Ensaio 1. Sendo este o ensaio em que se obteve melhores resultados, procedeu-se a uma avaliação mais pormenorizada do mesmo através da análise das Figuras 26, 27 e 28. Com esse fim, foi, não só analisada a diferença existente entre o valor obtido no ensaio e o valor relativo às rolhas de erradicação lavadas utilizando-se como agente oxidante o peróxido de hidrogénio, como também feita a comparação entre o valor relativo a este ensaio e o referente às rolhas provenientes do processo produtivo lavadas com o programa *standard* da lavação em estudo.

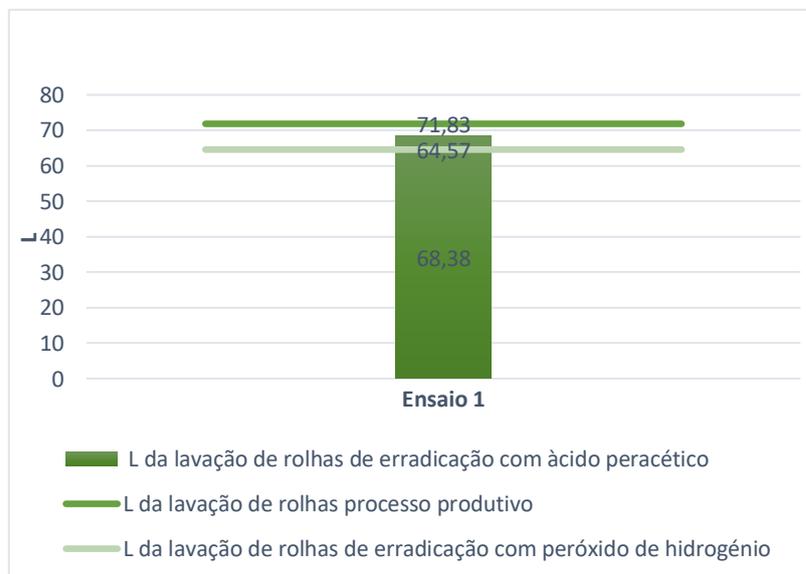


Figura 26-Análise comparativa da coordenada L entre o Ensaio 1 e a lavação *standard*

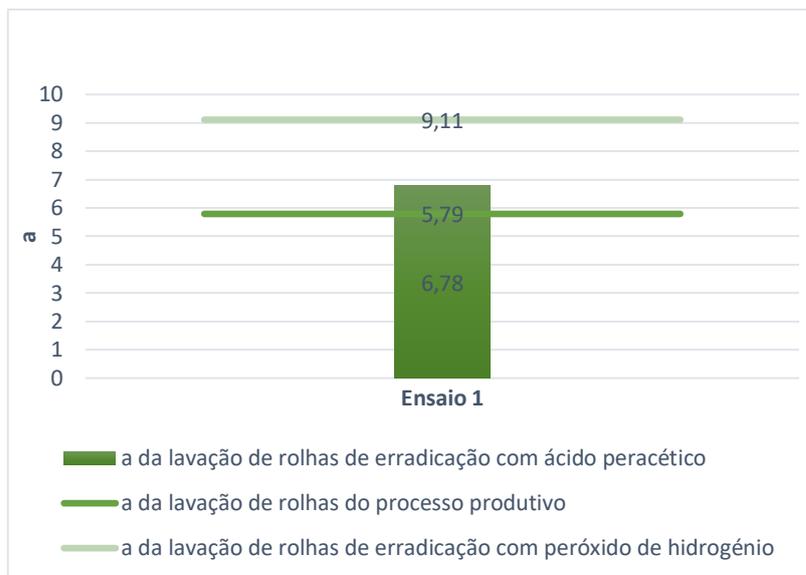


Figura 27-Análise comparativa da coordenada a entre o Ensaio 1 e a lavagem standard .

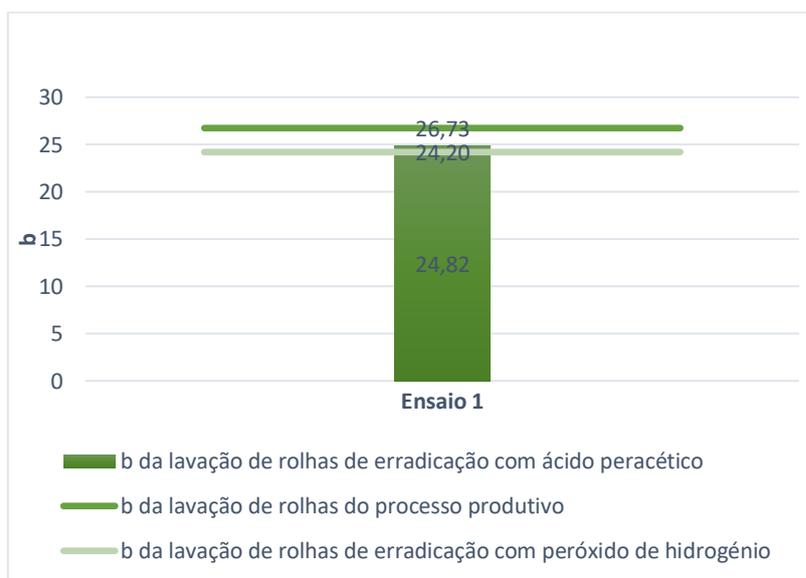


Figura 28-Análise comparativa da coordenada b entre o Ensaio 1 e a lavagem standard

Pela análise das Figuras 26, 27 e 28, verifica-se que para as coordenadas L e b , ao contrário da coordenada a o valor atingido no Ensaio 1 é superior ao obtido aquando da utilização de peróxido de hidrogénio como agente de branqueamento para as rolhas de erradicação.

Analisando a Figura 27 verifica-se que relativamente à coordenada a o valor da mesma ultrapassa o valor correspondente à lavagem *standard* em rolhas do processo produtivo, indicando, que as rolhas obtidas neste ensaio possuem uma tonalidade mais avermelhada do que as rolhas provenientes do processo produtivo.

Relativamente às coordenadas L e b , o valor médio das mesmas não atinge o valor *standard*. O valor da coordenada L indica que a superfície das rolhas obtidas neste ensaio ainda não é suficientemente branca para atingir a cor das rolhas não sujeitas ao processo de erradicação, facto este que se verifica no tom acinzentado apresentado pelas rolhas descrito no subcapítulo relativo ao Aspeto Visual. Em relação ao valor da coordenada b , este indica que as rolhas do ensaio deveriam também apresentar uma tonalidade mais amarelada.

5.2.4. Comparação de critérios

As conclusões obtidas a partir dos três critérios estudados encontram-se resumidas na Tabela 25.

Tabela 25-Comparação de critérios.

CRITÉRIO	ASPETO VISUAL	BRANCURA ISO	CIELAB
MELHOR ENSAIO	-	Ensaio 1	Ensaio 1

No que diz respeito às conclusões tiradas pelo critério Aspeto Visual, verificou-se que neste caso, o critério em causa revelou-se inconclusivo na seleção do melhor ensaio uma vez que tanto não foi perceptível uma diferenciação de cores entre ensaios como também entre estes e a lavação com peróxido de hidrogénio.

A análise da Tabela 25 permite concluir, a existência de uma concordância entre critérios uma vez que segundo estes, o Ensaio 1 foi o que apresentou melhores resultados. No entanto, os resultados apresentados neste ensaio não cumpriram os objetivos de cor das rolhas de erradicação. Neste sentido não foi possível avaliar as vantagens inerentes à substituição do peróxido de hidrogénio por este reagente relativamente à lavação de rolhas de erradicação de modo a que estas consigam obter igual aspeto ao apresentado por rolhas não sujeitas a este processo uma vez que, a análise comparativa da performance destes agentes oxidantes só poderá ser feita em ensaios em que este objetivo seja atingido. Para tal, seria também necessário obter um programa otimizado da lavação com peróxido de hidrogénio que cumprisse os objetivos em termos de cor da lavação das rolhas processuais. A avaliação passaria pela análise dos custos associados a cada uma destas opções. De referir que, para além dos ensaios cumprirem os requisitos da lavação em estudo em termos de cor, estes têm ainda de ser avaliados em termos de controlo da qualidade sendo que neste caso a possível implementação do ácido peracético apresenta

à partida um problema a si associado no que toca à análise sensorial uma vez que este deixa nas rolhas um forte odor avinagrado.

Todas as abordagens seguidas assim como observações e valores relativos a cada um dos critérios em cada um destes ensaios pode ser consultado no Anexo A.

6. Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo a otimização de processos de lavação de rolhas naturais de cortiça, sem comprometer o aspeto e desempenho do produto final, assim como a introdução de um novo agente oxidante, mais concretamente o ácido peracético cuja aplicação foi testada em rolhas previamente sujeitas a um processo denominado erradicação.

Para ambos os objetivos propostos foram realizados ensaios cuja avaliação dos resultados obtidos pelos mesmos foi avaliada segundo três critérios sendo estes um critério baseado no Aspeto Visual das rolhas e atualmente em vigor na unidade industrial, assim como um baseado no valor de Brancura ISO, e um terceiro no qual foi utilizado o sistema de cores CIELAB.

De modo a selecionar qual os ensaios com melhores resultados foram comparadas as conclusões retiradas a partir de cada um dos critérios bem como o critério em si. Sendo o critério CIELAB o mais abrangente em termos de descrição dos resultados conclui-se que este seria o mais indicado para selecionar os ensaios com melhores resultados.

Relativamente aos ensaios de otimização o objetivo passava pela redução do consumo de produtos químicos e em especial de peróxido de hidrogénio, na lavação pré-light de modo a obter-se uma redução de 10 % dos mesmos. Perante os ensaios realizados não foi possível atingir os objetivos propostos uma vez que apesar do no melhor ensaio se ter atingido uma redução deste reagente de 24 %, este não cumpria os requisitos em termos cor. No entanto, a realização dos mesmos permitiu gerar conhecimento importante para o processo de lavação, como o facto de a ordem de adição dos reagentes ter impacto no resultado da lavação em termos de cor. Concluiu-se também que, em programas nos quais existem duas adições de peróxido de hidrogénio, a primeira tem um impacto maior em termos de branqueamento que a segunda. Tal informação, recolhida a partir destes ensaios, pode ser implementada como metodologia de otimização em trabalhos futuros.

Relativamente aos ensaios que envolveram a utilização de ácido peracético, esta teve como objetivo perceber quais as vantagens associadas à sua possível implementação

no processo de lavagem de rolhas provenientes deste processo de modo a conferir às mesmas uma tonalidade, após lavagem, igual à apresentada pelas rolhas que não são sujeitas a este processo.

Perante a análise dos diversos ensaios verificou-se que as lavagens nas quais este foi utilizado como agente oxidante conseguiram melhores resultados do que quando utilizado peróxido de hidrogénio no que toca à obtenção de rolhas de erradicação com a mesma cor que as rolhas provenientes do processo produtivo. No entanto, os resultados obtidos pelo melhor ensaio não cumpriram os objetivos pretendidos e, portanto, não foi possível avaliar as vantagens inerentes à substituição do peróxido de hidrogénio por este reagente no que diz respeito à lavagem de rolhas de erradicação de modo a que estas consigam obter igual aspeto ao apresentado por rolhas não sujeitas a este processo. Para que tal fosse possível seria necessário obter programas de lavagem com peróxido de hidrogénio e com ácido peracético que cumprissem os objetivos de modo a avaliar os mesmos a partir dos métodos de controlo de qualidade utilizados na empresa, fazendo também uma análise em termos de custo associado a cada um deles.

Para um trabalho futuro sugere-se continuar os ensaios aplicando os conhecimentos adquiridos no sentido de ajustar os parâmetros da lavagem de maneira a que seja possível atingir os objetivos propostos.

7.Referências

- [1] Corticeira Amorim, SGPS, S.A., “Relatório de Sustentabilidade,” 2017.
- [2] AMORIM, “Investidores-Dividendos,” 2015. [Online]. Available: <https://goo.gl/ERuY1v>. [Acedido em 15 janeiro 2019].
- [3] AMORIM, “UNIVERSO AMORIM - AMORIM & IRMÃOS - UNIDADE NEGÓCIOS ROLHAS,” 2016. [Online]. Available: <https://goo.gl/Rp2oiD>. [Acedido em 2 novembro 2018].
- [4] AMORIM, “Corticeira Amorim,” 2015. [Online]. Available: <https://goo.gl/4voLUo>. [Acedido em 2 novembro 2018].
- [5] Corticeira Amorim, S.G.P.S. , S.A.-Sociedade Aberta, “Relatório Anual Consolidado-Corticeira Amorim, S.G.P.S. , S.A.,” Mozelos-PORTUGAL, 2018.
- [6] AMORIM, “Corticeira Amorim-Marcos cornológicos,” 2015. [Online]. Available: <https://goo.gl/Yk1Wdw>. [Acedido em 2 novembro 2018].
- [7] AMORIM, “Unidades de Negócio-Rolhas,” 2015. [Online]. Available: <https://goo.gl/kocCgj>. [Acedido em 3 novembro 2018].

- [8] Corticeira Amorim, SGPS, S.A.- Sociedade Aberta, “CORTICEIRA AMORIM-Relatório e Contas consolidados 30-09-2018,” 2018.
- [9] AMORIM, “Unidades de Negócio-Introdução,” 2015. [Online]. Available: <https://goo.gl/UvuKNE>. [Acedido em 2 novembro 2018].
- [10] H. Pereira, Cork: Biology, Production and Uses, Lisboa: ELSEVIER, 2007.
- [11] L. Gil, “Cortiça,” em *Materials for Construction and Civil Engineering*, p. 674 e 675.
- [12] APCOR-Associação Portuguesa de cortiça., “Information Bureau | 2016-Cortiça-História”.
- [13] Associação Portuguesa de Cortiça, “História,” 2018. [Online]. Available: <https://goo.gl/q6dwLY>. [Acedido em 6 janeiro 2019].
- [14] Associação Portuguesa de Cortiça, “Processo de Transformação,” 2018. [Online]. Available: <https://goo.gl/ZbF3Uk>. [Acedido em 9 janeiro 2019].
- [15] APCOR, “Manual Técnico Rolhas-Cultura, Natureza, Futuro.,” Santa Maria de Lamas, 2011.
- [16] APCOR, “Cork-Information Bureau-2016-Cortiça-Matéria Prima,” 2016.
- [17] Associação Portuguesa de Cortiça, “Descortiçamento,” 2018. [Online]. Available: <https://goo.gl/PbNrCr>. [Acedido em 9 janeiro 2019].
- [18] Celiege-European Confederation, “CIPR-Código Internacional das Práticas Rolheiras,” 2018.
- [19] N. M. A. Cordeiro, “Fraccionamento da Cortiça e Caracterização dos seus Componentes. Estudo de Possibilidades de Valorização da Suberina.,” 1998.
- [20] L. Gil, “A cortiça como material de construção-Manual Técnico,” APCOR, Santa Maria de Lamas.
- [21] S.P. Silva, S.A. Sabino ,E.M. Fernandes , V.M. Correlo , L.F. Boesel e R.L. Reis, “Cork: properties, capabilities and applications,” *International Materials Reviews*, vol. 50, nº 6, pp. 345-365, 2005.
- [22] L. Gil, “A Química da Cortiça: ponto da situação,” *Química*, nº 50, pp. 20-24, 1993.
- [23] H. Pereira, M. Rosa e M. Fortes, “The cellular structure of cork from *Quercus Suber* L.,” *JAWA Bulletin*, vol. 8, pp. 213-218, 1987.
- [24] APCOR-Associação Portuguesa da Cortiça, “Information Bureau | 2016 - ROLHAS DE CORTIÇA”.
- [25] AMORIM, “CATÁLOGO,” 2016. [Online]. Available: <https://goo.gl/mGNFje>. [Acedido em 11 janeiro 2019].
- [26] CTCOR, “Definição das principais áreas de inovação sectoriais,” 2010.
- [27] Associação Portuguesa da Cortiça, “Percurso Industrial,” 2018. [Online]. Available: <https://goo.gl/NSP3Qp>. [Acedido em 14 janeiro 2019].
- [28] Associação Portuguesa da Cortiça, “ROLHAS NATURAIS,” 2018. [Online]. Available: <https://goo.gl/6tdMBs>. [Acedido em 14 janeiro 2019].
- [29] AMORIM, “ROLHA NATURAL,” 2016. [Online]. Available: <https://goo.gl/DDT8Te>. [Acedido em 11 janeiro 2019].
- [30] R. Faria, “Otimização de processos de lavagem de rolhas naturais,” 2018.

- [31] D. Sarti e A. Gatti, "Process for washing articles made of cork, and articles thus obtained". França Patente 2569369, 28 fevereiro 1986.
- [32] G. Zucchini, R. Solvay e A. Donati, "Process for bleaching and sterilizing cork articles, and cork articles bleached using the said articles". United States Patente 5098447, 24 março 1992.
- [33] R. Martinez, L. Conrad, M. C. Gomes e P. V. Neto, "Bleaching and sterilization of cork articles". Patente WO 97/1328, 17 abril 1997.
- [34] "PubChem," U.S. National Library of Medicine, [Online]. Available: <https://cutt.ly/Ljbk5m>. [Acedido em dezembro 2018].
- [35] C. J. Biermann, Handbook of PULPING AND PAPERMAKING, Corvallis, Oregon: Academic Press, 1996.
- [36] USP Technologies, "USP technologies- Solutions for a clean environment," 2019. [Online]. Available: <https://cutt.ly/FjbfTX>. [Acedido em novembro 2018].
- [37] J. Gierer e K. Jansbo, "Formation of Hydroxyl Radicals from Hydrogen Peroxide and their Effect on Bleaching of Mechanical Pulps," *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 13, n° 4, pp. 561-581, 2006.
- [38] P. Santos, "Otimização do processo de lavagem em rolhas de cortiça," 2012.
- [39] V. Lucas, *Química da madeira e dos processos de cozimento e de branqueamento.*, 2014.
- [40] H. Süß, N. Nimmerfroh e J. Kronis, "The naked truth on hot peroxide bleaching," *Pul & Paper Canada*, vol. 99, pp. 63-66, 1998.
- [41] P. Bajpai, ENVIRONMENTALLY BENIGN APPROACHES FOR PULP BLEACHING, Patiala, Índia: Elsevier, 2012.
- [42] R. Sundara, "Hot peroxide bleaching: Temperature control is vital to maximization of the peroxide bleaching process.," *Canadian Chemical News*, 1998.
- [43] "PubChem," U.S. National Library of Medicine, [Online]. Available: <https://cutt.ly/NjE3FN>. [Acedido em março 2019].
- [44] N. Steiner, "Evaluation of Peracetic Acid as an Environmentally Safe Alternative for Hypochlorite," vol. 27, n° 8, 1995.
- [45] X. Zhao, K. Cheng, J. Hao e D. Liu, "Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide, part II: Kinetics for spontaneous decomposition of peracetic acid in the liquid phase," *Journal of Molecular Catalysis A*, pp. 58-68, 11 janeiro 2008.
- [46] D. Branco, "Novas abordagens na lavagem de rolhas de cortiça," 2015.
- [47] E. Abdel-Halim e S. S. Al-Deyab, "Low temperature bleaching of cotton cellulose using peracetic acid," *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, pp. 988-994.
- [48] Amorim & Irmãos S.A., *Capilaridade*, 2011.
- [49] Amorim & Irmãos, *Determinação da humidade*, 2011.
- [50] Checkline-Made to measure, "Precision Instruments for Quality Control," [Online]. Available: <https://cutt.ly/RYMnje>. [Acedido em abril 2019].

- [51] Natural Cork User Group , *International Guide for Buying Cork Stoppers for Still Wines*, 2007.
- [52] Grupo de Utilizadores de Rolha de Cortiça Natural, *Guia International para a compra de rolhas de cortiça para vinhos tranquilos*, Santa Maria de Lamas, 2007.
- [53] Amorim & Irmãos S.A., *Teor de Peróxidos*, 2011.
- [54] B. Fraser, C. Murphy e F. Bunting, *Real World Color Management*, second edition ed., Berkeley: Peachpit Press, 2005.
- [55] KONICA MINOLTA, “Color & Appearance Measurement,” [Online]. Available: <https://cutt.ly/gkuKcQ>. [Acedido em abril 2019].
- [56] Amorim & Irmãos S.A., *Norma Interna de medição de Brancura ISO*, 2015.
- [57] Sappi Fine Paper North America, *Defining and Communicating Color: The CIELAB System*, 2013.
- [58] A. Choudhury, *Principles of colour appearance and measurement: Object appearance, colour perception and instrumental measurement*, Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [59] Baldaque & Vieira, *MANUAL DO OPERADOR : Máquina de Lavar, Branquear e Pré-Secar Rolhas e Discos “MLB300K”*.
- [60] Baldaque & Vieira LDA, *MANUAL DO UTILIZADOR : Máquina de Lavar, Branquear e Pré-Secar Rolhas e Discos “MLB300K”*.
- [61] Fazenda & Silva, *Dossiê Técnico : O.F. 914 – MÁQUINA DE LAVAR ROLHAS 3K*, Vale de Cambra.

Anexo A

A.1-Tabela resumo dos ensaios de otimização da lavação *Pré-Light* para rolhas de classe superior ou 1°.

Otimização lavação <i>Pré-Light</i>						
	Abordagem	Aspetto Visual	Brancura ISO	L	a	b
Lavação <i>standard</i>	Rolhas processo produtivo, classe superior, com Lavação <i>Pré-Light standard</i>	NA	31,28	75,78	5,41	26,12
Ensaio 1	Troca da ordem dos reagentes (NaOH em 1° lugar e H ₂ O ₂ em 2°lugar) Adição de um passo de Oxidação (secagem) após primeira adição de NaOH e H ₂ O ₂ .	Rolhas mais claras que lavação <i>standard</i> Tom mais amarelado Cor uniforme Homogeneidade de cor	31,44	74,86	3,15	22,69
Ensaio 2	Manter inversão de ordem de reagentes (1° oxidação Eliminação da segunda adição de H ₂ O ₂ Tempo de oxidação reduzido para metade (de 10min para 5min) Redução de quantidade de H ₂ O ₂ da 1ª adição em 50% Rácio NaOH / H ₂ O ₂ = 20%	Rolhas escuras Elevada Heterogeneidade de cor Poros não branqueados	21,76	68,23	8,20	26,63
Ensaio 3	Adição de um segundo passo de oxidação (NaOH + H ₂ O ₂) mantendo as alterações feitas no ensaio 1 e 2 a esta etapa	Mais claras que ensaio 2, no entanto ainda mais escuras que lavação <i>standard</i> Poros não branqueados Elevada Heterogeneidade de cor	27,39	73,53	6,48	26,32

Otimização lavação <i>Pré-Light</i>						
	Abordagem	Aspetto Visual	Brancura ISO	L	a	b
Ensaio 4	Manter alterações de ensaio 1, 2 e 3 e aumentar os tempos de oxidação para o dobro	Rolhas mais escuras que lavação <i>standard</i> Rolhas mais claras que ensaio 3 Poros não branqueados Elevada Heterogeneidade de cor	28,26	73,44	5,55	24,78
Ensaio 5	Manter alterações de ensaio 1, 2,3 e 4 e Adição de 2 L de H ₂ O em cada oxidação antes do passo com temperatura (secagem)	Rolhas mais escuras que lavação <i>standard</i> Poros não branqueados Heterogeneidade de cor (ainda que menos que no ensaio 4) Poros jardados.	24,68	70,68	6,93	25,71
Ensaio 6	Aumento de 50% de H ₂ O ₂ em relação a ensaio 5 Manter restantes alterações	Rolhas mais escuras que lavação <i>standard</i> Heterogeneidade de cor Rolhas heterogéneas	25,21	71,40	6,74	26,18
Ensaio 7	Redução de 50% de H ₂ O ₂ na segunda adição (22,4L→11,2L) em relação à lavação <i>standard</i> Inversão da ordem dos reagentes (1° NaOH; 2° H ₂ O ₂)	Rolhas mais claras que lavação <i>standard</i> Tom ligeiramente amarelado em relação à lavação <i>standard</i> Homogeneidade de cor	29,33	74,48	3,62	25,27
Ensaio 8	Redução de 41% de H ₂ O ₂ na segunda adição (22,4L→13,2L) em relação à lavação <i>standard</i> Inversão da ordem dos reagentes (1° NaOH; 2° H ₂ O ₂)	Rolhas mais claras que o padrão Tom ligeiramente amarelado em relação à lavação <i>standard</i> (mais ténue que no ensaio 7) Poros jardados	30,97	75,26	3,46	24,11
Ensaio 9	Manter alterações do ensaio anterior. Redução de 24,5 % de NaOH (26,6L→20L)	Tom mais escuro que no ensaio 8 Tom amarelado inferior ao ensaio 8, mas ainda presente	28,95	73,94	4,24	24,75

A.2-Tabela resumo dos ensaios de teste com ácido peracético.

Lavação CL2000 com Ácido Peracético em rolhas de erradicação 8h						
	Abordagem	Aspeto Visual	Brilho	L	a	b
Lavação <i>Cl2000 standard</i>	Rolhas processo produtivo, com Lavação <i>Clean 2000 standard</i>	NA	25,42	71,83	5,79	28,64
Lavação <i>Cl2000</i> em rolhas de erradicação 8h com peróxido de hidrogénio	Rolhas de erradicação com lavação <i>cl2000 standard</i> na máquina 3k	Rolhas mais escuras que lavação <i>standard</i> Tom acinzentado	19,52	64,57	8,98	24,26
Ensaio 1	Sem Temperatura <i>standard</i> Substituição de peróxido de hidrogénio por ácido peracético 15%	Rolhas mais escuras que lavação <i>standard</i> Tom acinzentado	22,90	68,38	6,78	24,82
Ensaio 2	½ Temperatura <i>standard</i> Substituição de peróxido de hidrogénio por ácido peracético 15%	Sem diferenças evidentes em relação a ensaio anterior	21,91	67,37	7,18	24,79
Ensaio 3	Temperatura <i>standard</i> Substituição de peróxido de hidrogénio por ácido peracético 15%	Sem diferenças evidentes em relação a ensaio anterior	22,03	67,78	7,26	25,32
Ensaio 4	Manter quantidades de oxidante em relação a lavação <i>standard</i> Remoção do passo de adição de hidróxido de sódio inicial (1º reagente passa a ser água) Redução para 1/3 da quantidade de hidróxido de sódio da segunda oxidação Redução da quantidade de bissulfato de sódio em 50%	Sem diferenças evidentes em relação a ensaio anterior	19,51	66,85	9,17	28,47

