



**Isabel Cristina Santos
Silva**

**Desenvolvimento e aplicação de aglomerantes e
aditivos 100% naturais em rolhas microaglomeradas
de cortiça**



**Isabel Cristina Santos
Silva**

**Desenvolvimento e aplicação de aglomerantes e
aditivos 100% naturais em rolhas microaglomeradas
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 da Doutora Carmen Freire Barros, Investigadora Principal do CICECO, Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação de Doutor Luís Cabrita, responsável da Divisão de Engenharia de Produto, Amorim & Irmãos, SA.

“The greatest glory in living lies not in never falling,
but in rising every time we fall.” – Nelson Mandela

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Carla Andreia Cunha Vilela
Investigador Doutorado (nível 1) do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Luís Manuel Estevão Cabrita
Responsável da Divisão de Engenharia do Produto, Amorim & Irmãos, SA

agradecimentos

Gostaria de tecer algumas palavras de agradecimento às pessoas e entidades que contribuíram para este projeto.

Agradecer à Amorim & Irmãos pela oportunidade de realizar o estágio de dissertação na sua empresa, e à Universidade de Aveiro por dar aos seus alunos a oportunidade de estagiar numa empresa aquando da dissertação.

Agradecer à minha orientadora, Dra. Carmen Freire, pela dedicação, disponibilidade e auxílio científico prestados durante toda a dissertação.

Agradecer a toda a equipa do DEP da Amorim & Irmãos, em especial ao meu coorientador Dr. Luís Cabrita e à Dra. Isabel Roseira, pelo incansável apoio e por todos os ensinamentos, pela oportunidade de interagir com fornecedores, pela confiança depositada em mim ao longo de todo o estágio, sem eles não teria sido feito um trabalho tão magnífico.

Um enorme agradecimento às pessoas da produção da UI De Sousa, ao Sr. António pelos ensinamentos e pela disponibilidade para esclarecimentos, ao Sr. José e ao Hélder por toda a ajuda e por todo o apoio logístico, ao Vítor pelas inúmeras retificações aplicadas às rolhas produzidas.

Um agradecimento também à equipa do laboratório da UI De Sousa, ao Pedro Brito por disponibilizar todos os recursos para os testes de controlo, às meninas Marla, Madalena e Nanci, pelos ensinamentos, pelo incansável apoio e pelos sorrisos constantes.

Um agradecimento gigante à equipa de estagiários e trabalhadores da Fábrica Piloto, Ana Rita Rebelo, Cláudia Teixeira, João Lopes e Wilson Pereira, pelas conversas, desabaços, conselhos, apoio e companheirismo ao longo de todo o estágio, não foram só colegas de trabalho com quem pude debater ideias, mas grandes amigos que vou levar para a vida.

Um agradecimento também a todos os amigos e colegas da Universidade de Aveiro pela companhia durante todo o percurso académico.

E por último, mas não menos importante, agradecer à minha família: aos meus pais pela oportunidade de me formar e pela coragem que sempre me deram para enfrentar tudo, sem eles não seria possível; às minhas duas irmãs, Patrícia e Inês pelos momentos de descontração necessários; e, à minha melhor amiga, Caroline Soares, por estar sempre lá quando foi e não foi necessário.

palavras-chave

Cortiça; Rolhas microaglomeradas; Moldação; Aglomerantes; Poliuretanos; Isocianatos; Alternativas de base biológica;

resumo

Atualmente, as rolhas microaglomeradas de cortiça são constituídas por grânulos de cortiça e aglomerantes de base petroquímica (conteúdo poliuretanos) pelo que não podem ser consideradas rolhas 100% naturais. Embora o produto seja percebido pelos clientes como um produto natural, entre 10 a 20% da sua composição ainda provem de um aglomerante de base petroquímica.

A crescente preocupação com a sustentabilidade e segurança alimentar, associada ao facto de se tratar de um produto para vedar bebidas alcoólicas, torna evidente a importância de produzir rolhas 100% naturais.

Neste contexto, a presente dissertação teve como objetivo estudar e otimizar a aplicação de aglomerantes de base biológica na produção de rolhas de cortiça aglomerada.

A metodologia empregue baseou-se no protocolo de validação de novas colas de aglomeração, utilizada na empresa. Inicialmente os aglomerantes de base biológica foram analisados quimicamente de modo a averiguar a conformidade alimentar, sendo esta avaliação feita externamente. Após validação, as matérias-primas foram utilizadas em ensaios à escala piloto, avaliando-se a performance físico-química e mecânica das rolhas obtidas. Posteriormente, foram realizados ensaios de produção em escala semi-industrial envolvendo também a caracterização físico-químico-sensorial do produto final.

Foram testadas 3 colas (colas A, C e D) e 5 aditivos (produtos B, E, F, G e H) de origem biológica à escala piloto, dos quais a cola A e o aditivo G foram aprovados e testados em ensaios à escala semi-industrial. A partir destes produziram-se rolhas microaglomeradas que respeitam os requisitos de performance técnica (massa volúmica, humidade, resistência à fervura, absorção, torção e compressão/relaxação) exigidos para este produto final.

Obtiveram-se assim rolhas *bio* microaglomeradas constituídas por granulado de cortiça, cola A e aditivo G, contendo tratamento de superfície I. Estas rolhas correspondem a uma incorporação de 94,5% de biomassa, das quais já se realizou um engarrafamento em cave para estudos posteriores, conforme protocolo de validação interno.

keywords

Cork; Micro agglomerated stoppers; Molding; Binders; Polyurethanes; Isocyanates; Biobased alternatives;

abstract

Currently, micro agglomerated stoppers are made of cork granules and petrochemical-based binders (containing polyurethanes) and therefore cannot be considered 100% natural cork stoppers. Although the product is perceived by customers as a natural product, between 10 and 20% of its composition still comes from a petrochemical based binder.

The growing concern with sustainability and food safety, associated with the fact that it is a product to seal alcoholic beverages, makes evident the importance of producing 100% natural cork stoppers.

In this context, the present dissertation aimed to study and optimize the application of biobased binders in the production of cork stoppers.

The methodology used was based on the validation protocol of new agglomeration adhesives used in the company. Initially the biobased binders were chemically analyzed in order to verify the food conformity, being this done externally. After validation, the raw materials were used in pilot scale tests, evaluating the physical-chemical and mechanical performance of the corks obtained. Subsequently, semi-industrial scale production tests were also performed involving the physicochemical-sensorial characterization of the final products.

Three binders (binder A, C and D) and five additives (products B, E, F, G and H) of biological origin were tested at pilot scale, of which the binder A and the additive G was approved and tested in an assay at semi-industrial scale. From these, micro-agglomerated stoppers that meet the technical performance requirements (density, moisture, boiling resistance, absorption, twisting and compression/relaxation) required for this final product, were produced.

Thus bio-agglomerated cork stoppers consisting of cork granules, binder A and additive G and surface treatment I were obtained. These cork stoppers correspond to an incorporation of 94.5% of biomass, of which a cellar bottling has already been carried out for studies, according to the internal validation protocol.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	vii
Siglas	ix
Nomenclatura	xi
1. Enquadramento e Motivação.....	1
1.1. Grupo Américo Amorim	1
1.1.1. Estrutura da holding	1
1.1.2. Unidades Industriais.....	2
UI relacionadas com a produção de rolhas aglomeradas.....	3
1.1.3. Referenciais Normativos e Certificações	4
2. Introdução	5
2.1. Cortiça.....	5
2.1.1. Estrutura física e química.....	7
2.1.1.1. Suberina.....	8
2.1.1.2. Lenhina.....	9
2.1.1.3. Polissacarídeos	10
2.1.1.4. Extratáveis.....	10
2.1.2. Propriedades físico-químicas da cortiça e suas aplicações.....	10
2.2. Processo de produção de rolhas	11
2.2.1. Produção de rolhas aglomeradas	14
2.2.1.1. Extrusão.....	16
2.2.1.2. Moldação.....	17
2.2.1.3. Controlo.....	18
2.3. Matérias-primas.....	20
2.3.1. Granulados	20
2.3.2. Aglomerantes	20
2.3.2.1. Poliuretanos.....	20
2.3.2.2. Isocianatos.....	21
2.3.2.3. Polióis.....	22
2.3.3. Óleo Parafinado.....	22
3. Estado da arte	23
3.1. Aglomerantes testados.....	23
3.2. Possíveis alternativas.....	24
3.2.1. Resinas	24
3.2.2. Ceras.....	25

3.2.3. Óleos	25
3.2.4. Polissacarídeos	26
4. Materiais e métodos	27
4.1. Metodologia molde piloto	28
4.2. Metodologia escala semi-industrial.....	29
4.3. Metodologia escala industrial.....	32
4.4. Métodos de Controlo.....	32
Testes de controlo.....	33
5. Resultados e discussão	37
5.1. Molde Piloto.....	37
5.2. Escala Semi-Industrial.....	47
6. Conclusões	57
Referências.....	59
Anexo A	61
Anexo B	64

Índice de Figuras

Figura 1 – Estrutura do Grupo Amorim: Áreas de Atividade, Unidades de Negócio e Rolhas produzidas.	2
Figura 2 – Estrutura organizacional das Unidades Industriais que constituem a Corticeira Amorim.	3
Figura 3 – Distribuição geográfica do montado do <i>Quercus suber</i> L, adaptada.	5
Figura 4 – Representação da cortiça, corte transversal do tronco do sobreiro.	5
Figura 5 – Esquema dos três tipos de descortiçamento.	6
Figura 6 – Representação das partes que compõem a cortiça: barriga, anéis de crescimento e costa.	6
Figura 7 – Representação esquemática da parede celular da cortiça: 1 – lamela média; 2 – parede principal; 3 – parede secundária; 4 – parede terciária.	7
Figura 8 – Representação esquemática das secções encontradas aquando do corte da cortiça e respetivas imagens de microscopia eletrónica de varrimento de células de cortiça (20 µm = 1 cm): A – secção radial; B – secção axial; C – secção tangencial.	7
Figura 9 – Estrutura da suberina e respetivos domínios.	9
Figura 10 – Álcoois precursores da lenhina.	9
Figura 11 – Estrutura da celulose.	10
Figura 12 – Pranchas de cortiça de diversos calibres e tira-linhas (instrumento de medição).	12
Figura 13 – Esquema representativo da valorização da cortiça desde a tiradia até à obtenção do produto final (■ Domínio da Florestal; ■ Domínio da Amorim & Irmãos; ■ Domínio da De Sousa; ■ Domínio da Champcork; □ Domínio comum).	13
Figura 14 – Esquema do processo de produção de rolhas aglomeradas realizado na UI De Sousa.	16
Figura 15 – Imagens de extrusoras em produção.	17
Figura 16 – Entrada de cola no misturador da moldadora.	17
Figura 17 – Pistões móveis inseridos na moldadora, para realizar a compressão da mistura nos moldes.	18
Figura 18 – Equipamentos necessários ao controlo do granulado: A – Goniómetro (humidade); B – Cubo de 1 dm ³ e cone (densidade); C – Peneiros de granulometria (calibres e distribuição).	19
Figura 19 – Unidade de repetição característica dos poliuretanos.	20
Figura 20 – Reação de formação de um uretano.	20
Figura 21 – Representação genérica de isocianatos e respetivas estruturas de ressonância.	21
Figura 22 – Estrutura química dos isómeros 2,4 e 2,6 do TDI e do isómero 4,4' do composto MDI.	22
Figura 23 – Estrutura dos dois polióis mais comuns.	22

Figura 24 – Estrutura molecular da resina Shellac.....	24
Figura 26 – Tambor laboratorial de tratamento de superfície e o seu interior.	28
Figura 27 – Imagem de uma rolha em que foram marcados os 4 pontos de medição do diâmetro.	30
Figura 28 – Máquina de engarrafamento.	31
Figura 29 – Linha de engarrafamento em cave.	31
Figura 30 – Exemplo de um MedCork, vista de frente (à esquerda) e vista de cima (à direita). 33	
Figura 31 – Instrumento usado para o ensaio de torção (Torsiómetro).....	33
Figura 32 – Equipamento usado para realizar o teste de compressão/relaxação.....	34
Figura 33 – “Aquário” utilizado para o ensaio de vedação a gás.....	34
Figura 34 – Carrossel de vedação, usado no teste de vedação em tubo.	35
Figura 35 – Copos usados em testes sensoriais.....	36
Figura 36 – Valores de comprimento médio obtidos com o MedCork nas rolhas produzidas em molde piloto nos ensaios de 1 a 14 e R(referência).....	38
Figura 37 – Diâmetros médios obtidos pelo MedCork nas rolhas produzidas em molde piloto nos ensaios de 1 a 14 e R(referência) e respetivos desvios padrão.....	38
Figura 38 – Valores médios das massas obtidas através do MedCork nas rolhas produzidas em molde piloto nos ensaios de 1 a 14 e R(referência).....	39
Figura 39 – Valores médios de humidade obtidos no MedCork para os ensaios de 1 a 14 e referências, e limites de especificação.	40
Figura 40 – Densidades médias obtidas para as rolhas produzidas nos ensaios de 1 a 14 e respetivas referências, assim como os limites de especificação.....	40
Figura 41 – Resultados médios do valor do momento obtidos no teste de torção e respetivo limite inferior de especificação.....	41
Figura 42 – Valores médios obtidos para o ângulo de torção e respetivo limite inferior de especificação.	42
Figura 43 – Força média exercida pela rolha aquando da compressão da mesma e respetivos limites de especificação.....	43
Figura 44 – Força média exercida pela rolha aquando da relaxação da mesma e respetivos limites de especificação.	43
Figura 45 – Recuperação média das rolhas a cada ensaio e respetivo limite de especificação inferior.....	44
Figura 46 – Resultados médios de absorção e limite superior de especificação.	45
Figura 47 – Comprimentos médios obtidos com o MedCork nas rolhas produzidas em escala semi-industrial nos ensaios A, A+G e referências respetivas.	48
Figura 48 – Diâmetros médios obtidos através do MedCork para as rolhas produzidas em escala semi-industrial nos ensaios A, A+G e referências respetivas.	49

Figura 49 – Valores médios obtidos pelo MedCork para as massas das rolhas produzidas em escala semi-industrial nos ensaios A, A+G e respectivas referências.	49
Figura 50 – Valores médios de humidade obtidos no MedCork para as rolhas produzidas em escala semi-industrial nos ensaios identificados (A, A+G e referências) e respetivos limites de especificação.	50
Figura 51 – Valores médios de MVA a 6% obtidos com o auxílio do MedCork para as rolhas produzidas nos ensaios A e A+G e referências correspondentes, assim como limites de especificação.	50
Figura 52 – Momentos médios obtidos para cada ensaio realizado.	51
Figura 53 – Ângulos médios obtidos para cada ensaio e limite mínimo de especificação.....	52
Figura 54 – Forças de compressão médias obtidas para cada amostragem e limites de especificação correspondentes.	52
Figura 55 – Forças de relaxação média obtidas para cada ensaio e respetivos limites de especificação.	53
Figura 56 – Percentagens de recuperação médias obtidas para os ensaios realizados e limite mínimo de especificação.	54
Figura 57 – Absorções médias obtidas para os ensaios realizados e limite máximo de especificação.	54

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Certificações existentes na Amorim e as suas garantias.....	4
Tabela 2 – Composição de cortiça virgem e cortiça de reprodução (amadia).....	8
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas típicas da cortiça.	11
Tabela 4 – Calibres de pranchas de cortiça e respetivas espessuras.....	12
Tabela 5 – Grupo de rolhas existentes no universo Amorim.	14
Tabela 6 – Reações dos grupos isocianato, reagente e respetivos produtos.....	21
Tabela 7 – Histórico de colas testadas até ao momento do início de estágio.	23
Tabela 8 – Produtos de base biológica testados ao longo do estágio de dissertação, função do produto, percentagem de biomassa incorporada, família da base biológica e respetiva escala de teste.	27
Tabela 9 – Amostragem de cada teste de controlo de qualidade para rolhas produzidas no molde piloto.	29
Tabela 10 – Características da formulação aplicada na Moldadora 9 e temperaturas de fornos.	29
Tabela 11 – Amostragem de cada teste de controlo de qualidade para rolhas produzidas em escala semi-industrial.....	30
Tabela 12 – Parâmetros de testes e os seus limites de aplicabilidade.	36
Tabela 13 – Código dos ensaios e produtos incorporados nos mesmos, realizados em molde piloto.	37
Tabela 14 – Tabela resumo dos principais resultados.....	46
Tabela 15 – Percentagem de biomassa no produto final produzido em molde piloto, tendo em conta o produto em teste utilizado e a sua percentagem mássica incorporada na mistura.	47
Tabela 16 – Resumo dos resultados obtidos para os ensaios à escala semi-industrial.	55
Tabela 17 – Percentagens de biomassa no produto final tendo em conta o produto utilizado....	56

Siglas

AD	Alta Densidade
ADS	Alta Densidade para Sintéticos
ADT	Alta Densidade de Terras
BCP	Banco Comercial Português
BD	Baixa Densidade
BNC	Banco Nacional de Crédito
BPI	Banco Português de Investimento
CIPR	Concelho de Classe Profissional (do inglês, <i>Chartered Institute of Public Relations</i>)
FSC®	Conselho de Gestão Florestal (do inglês, <i>Forest Stewardship Council</i>)
HACCP	Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controlo (do inglês, <i>Hazard Analysis and Critical Control Point</i>)
ISO	Organização Internacional de Normalização (do inglês, <i>International Organization for Standardization</i>)
MD	Média Densidade
MDI	Diisocianato de metil difenilo
MVA	Massa Volúmica Aparente
PTK	PortoCork
PU	Poliuretano
RCT	Rolha de Champanhe e Técnica
RN	Rolha Neutrocork
ROSA®	<i>Rate of Optimal Steam Application</i>
SGPS	Sociedade Gestora de Participações Sociais
SPI	Sociedade Portuguesa de Investimentos
TCA	2,4,6 – Tricloroanisol
TDI	Diisocianato de tolueno
TS	Tratamento de Superfície
UI	Unidade Industrial

Nomenclatura

$Bio_{aditivo}$	Percentagem mássica de biomassa no aditivo	% (m/m)
Bio_{cola}	Percentagem mássica de biomassa na cola de aglomeração	% (m/m)
$Bio_{granulado}$	Percentagem mássica de biomassa no granulado	% (m/m)
$Bio_{óleo}$	Percentagem mássica de biomassa no óleo parafinado	% (m/m)
Bio_{TS}	Percentagem mássica de biomassa no tratamento de superfície	% (m/m)
d	Diâmetro da rolha	mm
$M_{aditivo}$	Massa de aditivo	kg
M_{cola}	Massa de cola de aglomeração	kg
$M_{granulado}$	Massa de granulado	kg
$M_{óleo}$	Massa de óleo parafinado	kg
M_{TS}	Massa de tratamento de superfície	kg
$Taxa_{comp}$	Taxa de compressão	mm
$Taxa_{relax}$	Taxa de relaxação	mm
$\%Bio$	Percentagem mássica de matéria biológica no produto final	% (m/m)

1. Enquadramento e Motivação

Atualmente, a preocupação com a segurança alimentar, o impacto ambiental e a procura de produtos e processos mais sustentáveis por parte dos consumidores têm vindo a aumentar, levando grandes empresas, como é o caso da Amorim & Irmãos, a inovar e a estar na frente destas iniciativas. De forma a acompanhar a evolução e a tecnologia no mercado da cortiça, a Amorim & Irmãos visou a criação de rolhas microaglomeradas 100% naturais, ou seja, em que os aglomerantes, aditivos e tratamentos de superfície utilizados são de base biológica.

Neste contexto, com o desenvolvimento deste projeto pretendeu-se testar e validar novas formulações de colas derivadas da biomassa, mantendo, ou melhorando, a qualidade e desempenho técnico das rolhas aglomeradas utilizadas no engarrafamento de vinhos tranquilos, vinhos espumosos e bebidas espirituosas.

Em linha com o projeto proposto pela empresa, e no âmbito da realização da Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, foi feito um estágio de 6 meses, com início a 11 de fevereiro e término a 31 de julho de 2019. O estágio foi acompanhado pela Divisão de Engenharia de Produto da Amorim & Irmãos.

Do trabalho realizado resultou a presente tese que está organizada em 6 capítulos: introdução, onde são abordados os conceitos teóricos necessários ao desenvolvimento do projeto, assim como a descrição do processo industrial, controlo de qualidade e respetivos métodos; estado da arte, em que são mencionados todos os produtos testados até ao início do presente estágio e ainda uma breve abordagem dos produtos propostos; materiais e métodos, em que é mencionada a metodologia aplicada e os produtos testados; apresentação dos resultados e sua discussão; e conclusões obtidas neste estudo.

1.1. Grupo Américo Amorim

O Grupo Américo Amorim foi fundado em 1870 por António Alves Amorim. Foi nesta data que surgiu a primeira Unidade Industrial de rolhas de cortiça, no Cais de Gaia. Mas tarde foi fundada a Corticeira Amorim (1963) e a Sociedade Portuguesa de Investimentos (SPI, 1981) que hoje se intitula de Banco Português de Investimento (BPI). Ainda na década de 80 foi criado o Banco Comercial Português (BCP, 1984) e, com alguns associados, adquiriram a Herdade do Peral (1987) e a Quinta do Mosteiro de Grijó (1989). A partir da década de 90, o Grupo Américo Amorim esteve envolvido em vários projetos de onde surgiram o Banco Nacional de Crédito (BNC), a Amorim Imobiliária, a Holding Natureza SGPS, a Amorim Energia, entre outros.^[1]

1.1.1. Estrutura da *holding*

O Grupo Américo Amorim, constituído por várias empresas, administra e possui ações das mesmas, constituindo assim uma *holding* (Figura 1). Encontra-se atualmente presente nos cinco continentes, sendo as suas Áreas de Atividade seis: Energia, Cortiça, Floresta, Financeira,

Imobiliária e Luxo. O seu sucesso mundial deve-se à sua estrutura sólida e à envolvimento em negócios distintos.^[2]

A Área de Atividade da Cortiça é o núcleo dos negócios do Grupo Amorim, tendo uma posição mundial sustentada na transformação da cortiça e posterior comercialização. Para possibilitar essa liderança, o Grupo detém áreas de floresta e montado de sobre superiores a 12000 hectares.^[3]

De facto, a Corticeira Amorim teve origem na Atividade da Cortiça, sendo atualmente as suas Unidades de Negócio as Matérias-primas, as Rolhas, os Revestimentos, os Aglomerados Compósitos e os Isolamentos. Focando apenas na Unidade de Negócio das Rolhas, a Amorim & Irmãos possui um vasto rol de produtos.^[4]

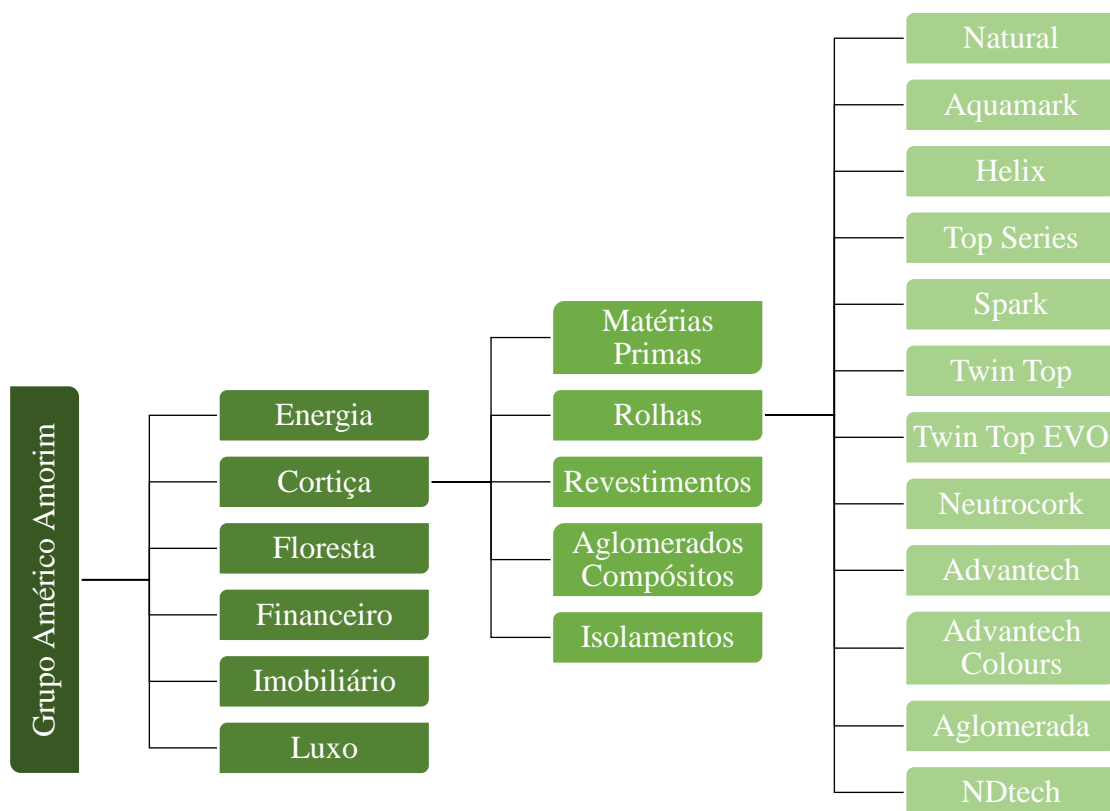


Figura 1 – Estrutura do Grupo Amorim: Áreas de Atividade, Unidades de Negócio e Rolhas produzidas.

1.1.2. Unidades Industriais

A Corticeira Amorim surge a propósito da Área de Atividade da Cortiça, sendo composta por várias Unidades Industriais que se organizam consoante a Unidade de Negócio a que estão agregadas. Na Figura 2 é descrita toda a *holding* da Corticeira Amorim, estando identificadas as Unidades de Negócios e as Unidades Industriais correspondentes.

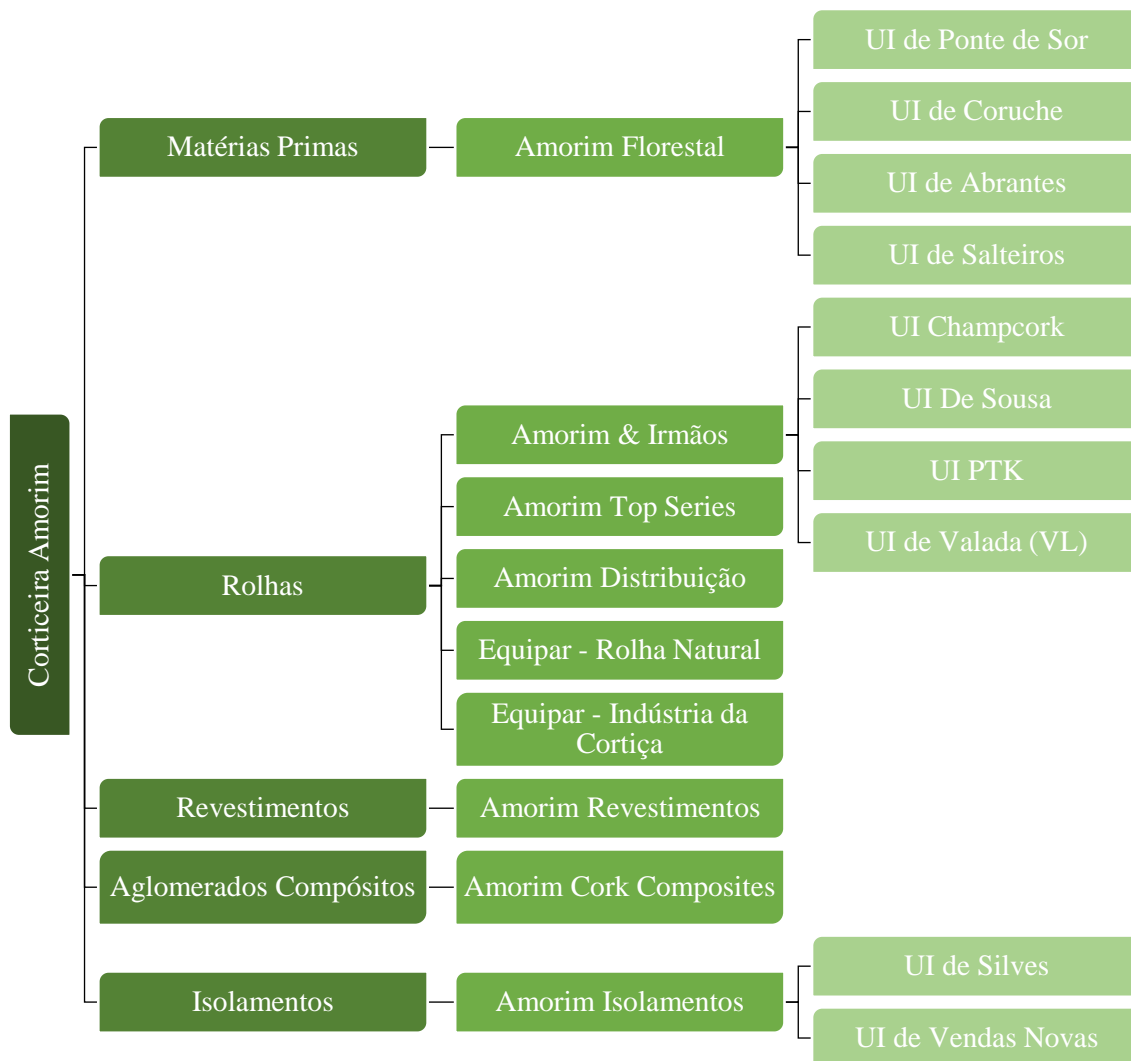


Figura 2 – Estrutura organizacional das Unidades Industriais que constituem a Corticeira Amorim.

UI relacionadas com a produção de rolhas aglomeradas

A Amorim & Irmãos está sediada em Santa Maria de Lamas e é uma das mais importantes multinacionais portuguesas, sendo uma empresa que está em constante crescimento desde a sua fundação em 1922.^[2] A empresa rege-se pelo lema "nem um só mercado, nem um só cliente, nem uma só divisa, nem um só produto", tendo demonstrado ao longo dos anos uma grande capacidade de crescimento sustentável e inovação, sempre honrando os seus valores: Orgulho, Ambição, Iniciativa, Sobriedade e Atitude.^[5]

As unidades da empresa que se encontram voltadas para a produção de rolhas aglomeradas são: a Unidade Industrial De Sousa, a Unidade Industrial Champcork e a Equipar. A Unidade Industrial De Sousa trabalha com granulados entre os 0,5 e 2 mm, os granulados para Rolhas Neutrocork (RN, de 1 a 2 mm) e os de Baixa Densidade (BD, com dimensões de 0,5 a 1 mm). A Unidade Industrial Champcork utiliza granulados de dimensões entre 3 a 7 mm, sendo denominados estes de granulados para Rolhas de Champanhe e Técnicas (RCT). A Equipar utiliza

granulados com dimensões entre 1 e 2 mm para a produção de Rolhas Técnicas. Note-se que tanto a Champcork como a Equipar utilizam granulados provenientes da Unidade Industrial De Sousa. A Equipar fornece também granulado às Unidades Industriais De Sousa e Champcork.

1.1.3.Referenciais Normativos e Certificações

A Amorim é uma empresa a nível mundial e, como tal, é importante ser certificada, demonstrando aos seus clientes a conformidade dos seus produtos assim como da sua origem. Uma das suas certificações é a FSC[®], esta assegura que as florestas de onde são recolhidas as matérias-primas são geridas de forma responsável e que, por isso, oferecem benefícios não só ambientais como sociais e económicos. Outros dos certificados que a empresa detém são relacionados com a qualidade dos seus produtos, nomeadamente rolhas, e segurança, garantindo a não contaminação dos vinhos nos quais as rolhas estão em contacto. Na Tabela 1 encontram-se os certificados atribuídos à Amorim e o seu fundamento.^[6]

Tabela 1 – Certificações existentes na Amorim e as suas garantias.^[6]

Certificado	Garantia de ...
FSC [®]	Produção e consumo responsável de produtos florestais; Valor do vinho
SYSTECODE Premium	Cumprimento do CIPR
ISO 9001	Sistemas de Gestão da Qualidade
ISO 14001	Sistemas de Gestão do Ambiente
ISO 22000	Sistemas de Gestão da Segurança Alimentar
HACCP	Higiene e segurança química e microbiológica dos alimentos

2. Introdução

Neste capítulo serão abordados conceitos importantes para o desenvolvimento do projeto, nomeadamente sobre a cortiça, a sua origem e constituição; o processo de produção de rolhas, tanto naturais como aglomeradas, estando neste subcapítulo descrito toda a valorização da cortiça desde a matéria prima ao produto final; e ainda, uma descrição das matérias primas utilizadas na produção de rolhas microaglomeradas de cortiça e alguns dos seus componentes.

2.1. Cortiça

A cortiça é um material biológico com propriedades únicas proveniente do sobreiro, *Quercus suber L.*, originário da Bacia do Mediterrâneo Ocidental. Os solos arenosos sem calcário e com baixo teor de azoto e fósforo que aí se encontram oferecem ao sobreiro algumas das condições ideais para o seu crescimento. Outras das condições propícias ao seu crescimento é o elevado teor de potássio e os valores de pH entre 4,8 e 7,0 que se encontram nos solos, a baixa precipitação ao longo do ano (400 a 800 mm por ano), as temperaturas que variam entre -5 °C e 40 °C, e ainda, a altitude da região (100 a 300 m). Na Figura 3 encontra-se a distribuição geográfica do *Quercus suber L.*, situando-se este maioritariamente no sul da Península Ibérica e no norte de África.^{[7],[8]}

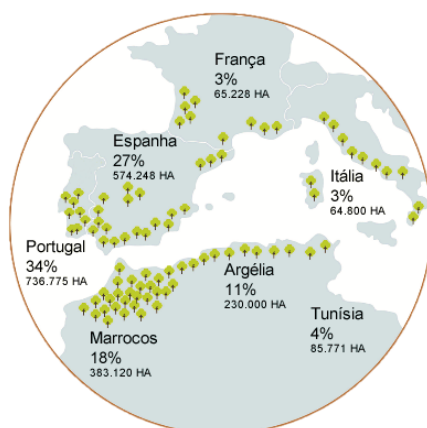


Figura 3 – Distribuição geográfica do montado do *Quercus suber L.*, adaptada.^[8]

Na Figura 4 é possível observar um corte transversal do tronco de um sobreiro, sendo identificada a cortiça, que corresponde à casca do sobreiro.^[9]

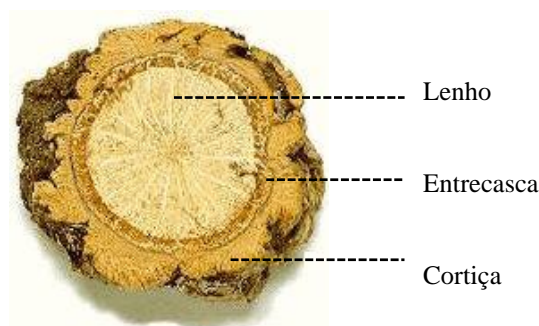


Figura 4 – Representação da cortiça, corte transversal do tronco do sobreiro.^[9]

O ciclo de vida da cortiça tem início aquando do primeiro descortiçamento, realizado geralmente aos 25 anos de vida do sobreiro, quando são atingidos valores de perímetro do tronco de cerca de 70 cm (medidos a 1,3 m do chão). Os seguintes descortiçamentos são espaçados de 9 anos entre si. Este processo é realizado de forma manual, ocorrendo entre os meses de maio e agosto, altura em que a árvore atinge o seu pico (quando o ritmo de crescimento do felogénio é mais elevado e a cortiça se separa do entrecasco), sendo mais fácil realizar o descortiçamento sem ferir o tronco. Após o descortiçamento é obtida então a cortiça, sendo esta classificada de acordo com a sua qualidade.^[10]

A cortiça proveniente do primeiro descortiçamento é a cortiça *virgem* ou *desboia*, apresenta uma estrutura irregular e dureza elevada. Devido à sua qualidade reduzida para a produção de rolhas, é usada como matéria-prima para a produção de pavimentos e isolamentos. A cortiça *secundeira*, proveniente do segundo descortiçamento, tem um fim semelhante apesar da sua estrutura ser mais regular e de apresentar uma dureza inferior. A partir do terceiro descortiçamento, geralmente aos 43 anos de vida do sobreiro, é obtida a cortiça de reprodução ou *amadia*, que apresenta as características ideais para a produção de rolhas. Na Figura 5 é possível verificar as características e diferenças dos três descortiçamentos, descritos anteriormente.^[10]

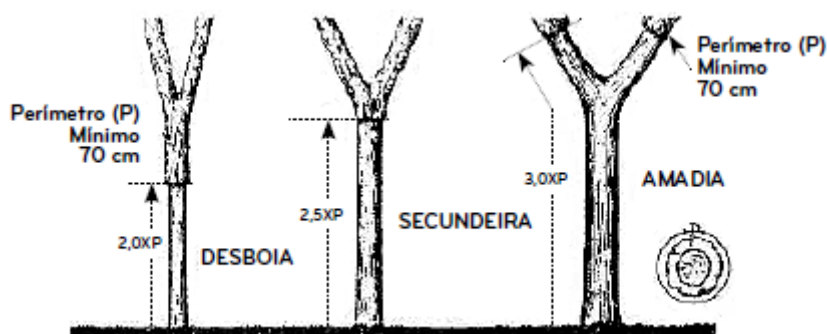


Figura 5 – Esquema dos três tipos de descortiçamento.^[10]

Aquando do descortiçamento é possível identificar na cortiça a costa, a barriga e ainda os anéis de crescimento (Figura 6), onde as linhas mais escuras correspondem aos meses de inverno e as mais claras aos meses de verão. Portanto, cada dois anéis correspondem a um ano de vida do sobreiro.^[11]

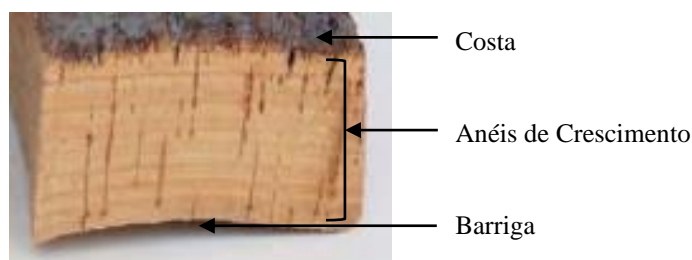


Figura 6 – Representação das partes que compõem a cortiça: barriga, anéis de crescimento e costa.^[11]

2.1.1. Estrutura física e química

A parede celular das células de cortiça não é uniforme, podendo ser consideradas 4 partes principais (Figura 7): a lamela média (parte mais externa da parede, contendo celulose e lenhina), a parede principal ou primária (que contém uma grande percentagem de celulose), a parede secundária (camada de suberia) e a parede terciária (parede mais interior, em contacto com o lumen).^{[7],[12]}

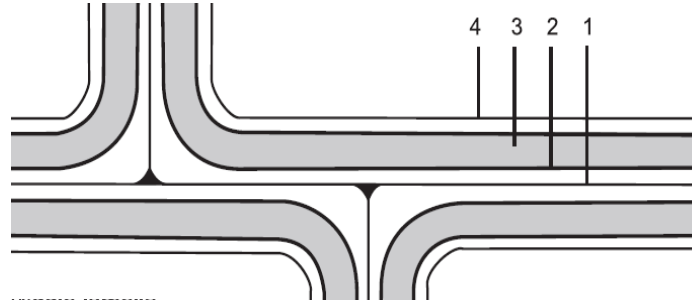


Figura 7 – Representação esquemática da parede celular da cortiça: 1 – lamela média; 2 – parede principal; 3 – parede secundária; 4 – parede terciária.^[7]

Na Figura 8 é possível visualizar a estrutura de várias células de cortiça nas três secções: axial, radial e tangencial.^{[7],[13]}

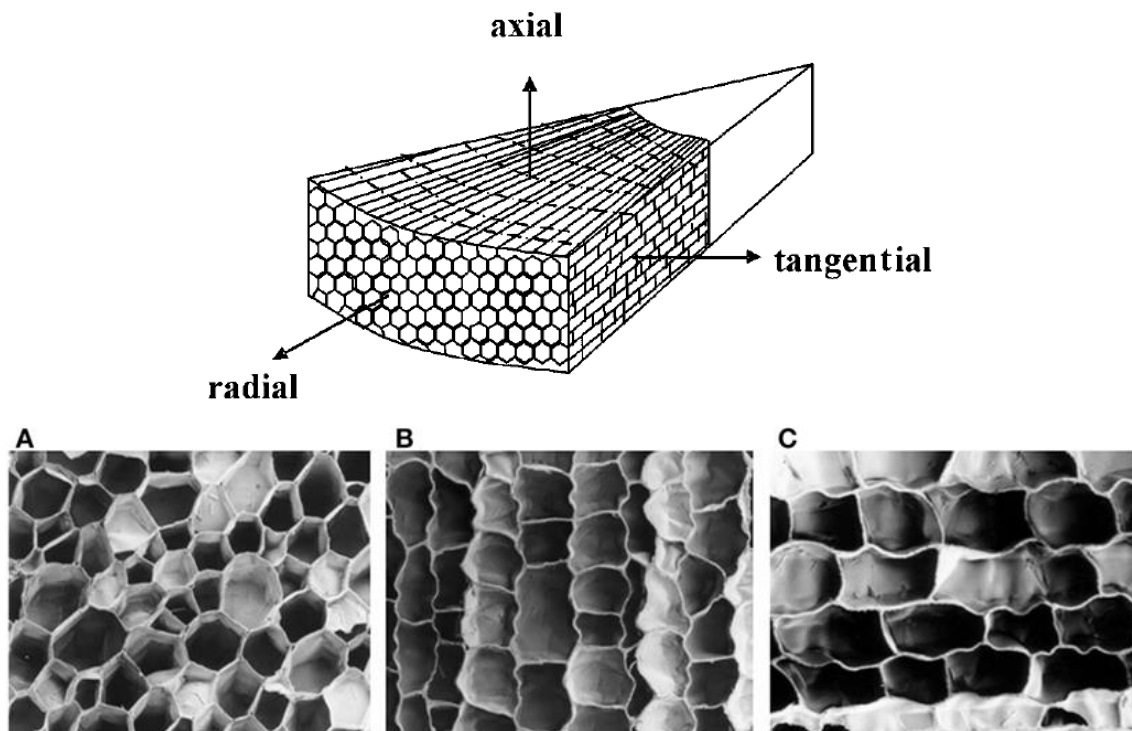


Figura 8 – Representação esquemática das secções encontradas aquando do corte da cortiça e respectivas imagens de microscopia eletrônica de varrimento de células de cortiça ($20 \mu\text{m} = 1 \text{cm}$): A – secção radial; B – secção axial; C – secção tangencial.^{[7],[13]}

A parede celular da cortiça é quimicamente formada por dois tipos de componentes: estruturais, como macromoléculas naturais, que, como o nome indica, definem a estrutura da célula; e não estruturais, como componentes orgânicos de peso molecular baixo (extratáveis) ou inorgânicos (cinzas, após incineração).

Os componentes estruturais mais relevantes são a suberina (45%), a lenhina (27%) e os polissacarídeos, celulose e hemiceluloses (12%). Os extratáveis estão presentes em quantidades ainda consideráveis (12%) e incluem essencialmente compostos fenólicos, mais concretamente, taninos.

Note-se que a composição da cortiça varia com a sua localização e idade. A cortiça *virgem*, em média, contém maior teor de suberina e extratáveis que a cortiça regenerada (que cresce após o primeiro descortiçamento).^[13] Na Tabela 2 é possível verificar as diferenças na composição da cortiça *virgem* e de *amadia*.^[13]

Tabela 2 – Composição de cortiça *virgem* e cortiça de reprodução (*amadia*).^[13]

Componente	Cortiça Virgem	Amadia
Suberina	≈ 45%	33 – 50%
Lenhina	21 – 27%	13 – 29%
Polissacarídeos	12 – 13%	6 – 25%
Extratáveis	10 – 19%	8,5 – 24%
Cinzas	1,2 – 5%	1,2 – 3%
Outros	≈ 0,8%	6 – 7%

2.1.1.1. Suberina

A estrutura da suberina na cortiça não é totalmente conhecida, é considerada um poliéster composto por cadeiras longas de ácidos gordos (saturados e insaturados), hidroxiácidos e ácidos fenólicos, ligados por ligações éster. A suberina apresenta assim dois domínios: um domínio aromático onde se encontram os componentes aromáticos que a constituem e ao qual corresponde a parte polar da molécula; e um domínio alifático, composto por cadeias de ácidos gordos saturados e insaturados, que representam a parte apolar da molécula.^{[7],[13]} Na Figura 9 está representada uma das estruturas propostas para a suberina onde estão identificados os domínios aromático e alifático.

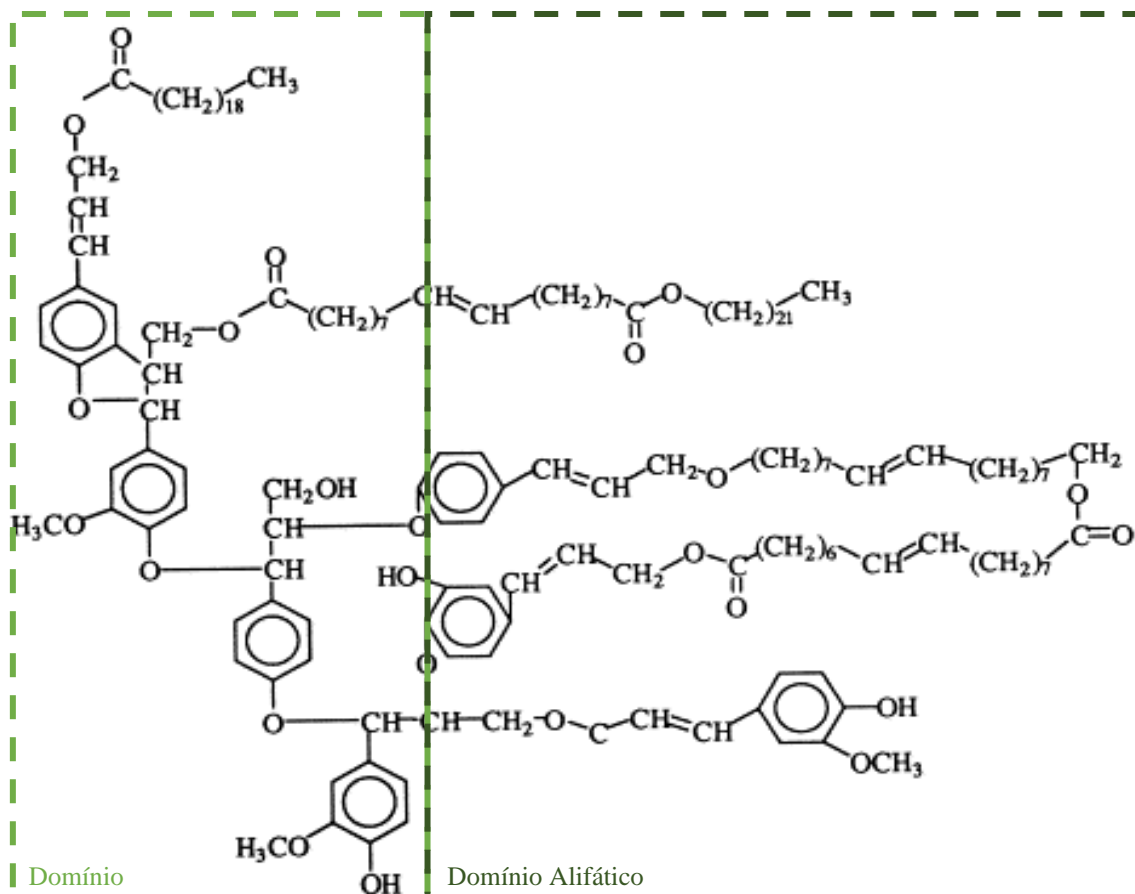


Figura 9 – Estrutura da suberina e respetivos domínios.^[35]

2.1.1.2. Lenhina

A lenhina é o segundo componente mais abundante na cortiça e está presente na parede celular da mesma. A estrutura deste composto não foi ainda totalmente estabelecida, apresentando-se como um polímero reticulado de natureza aromática, que tem como precursores os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, representados na Figura 10.^[7]

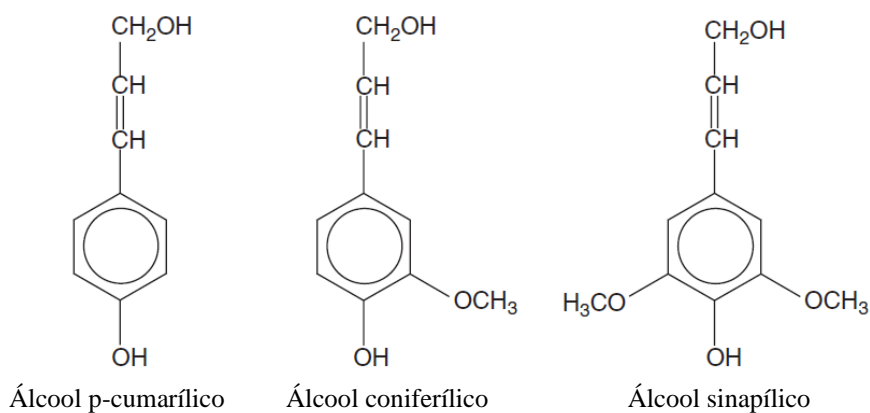


Figura 10 – Álcoois precursores da lenhina.^[7]

Este composto tem uma estrutura química reticulada que contribui para a rigidez característica da mesma. É, portanto, a lenhina, um dos componentes que concede à cortiça a resistência, a força mecânica e a durabilidade características. Na Figura A. 1, presente no Anexo A, é possível verificar uma possível estrutura da lenhina encontrada na cortiça.

2.1.1.3. Polissacarídeos

A quantidade total de polissacarídeos na cortiça é muito inferior à presente na madeira (70 a 80%). A celulose, um dos polissacarídeos presentes na cortiça, é um polímero linear constituído por moléculas de glucose ligadas entre si por ligações β -1-4. Esta estrutura compacta contribui para a baixa densidade característica da cortiça e para a sua resistência mecânica. A celulose é insolúvel em água e as interações com a mesma só ocorrem nas regiões amorfas da molécula.^[7]

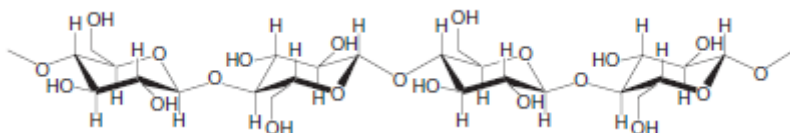


Figura 11 – Estrutura da celulose.^[7]

As hemiceluloses são heteropolímeros constituídos por diferentes monossacarídeos e a sua composição varia com as espécies e o tipo de célula em que estão presentes. As hemiceluloses presentes na cortiça são maioritariamente da família das xilanas, podendo encontrar-se nas suas estruturas pentoses, hexoses, ácidos urónicos e desoxihexoses (Figura A. 2, presente no Anexo A). Estas diferenciam-se da celulose pelo seu grau de polimerização reduzido, pela sua estrutura linear ramificada e ainda pela sua constituição monomérica.^{[7],[12]}

2.1.1.4. Extratáveis

Os extratáveis podem ser de baixo ou médio peso molecular. Estes podem ser removidos das células de cortiça por extração com diversos solventes sem afetar estruturalmente a mesma ou as suas propriedades. Na cortiça, os extratáveis podem ser alcanos, álcoois, ceras, triterpenos, ácidos gordos, esteróis, fenóis e polifenóis (taninos), sendo os mais abundantes as ceras e os taninos. Os extratáveis podem ainda ser classificados como compostos alifáticos, solúveis em solventes de baixa polaridade, e fenólicos, que são removidos com solventes polares.^[7]

2.1.2. Propriedades físico-químicas da cortiça e suas aplicações

A cortiça é um material composto por células fechadas, derivadas de células felodérmicas, e cresce na direção radial cobrindo todo o perímetro do tronco. A cada célula fechada da cortiça está alocada uma mistura de gases que a preenche, dando-lhe a leveza característica. A baixa densidade da cortiça faz com que esta flutue em contacto com diversos

líquidos. A cortiça apresenta ainda uma estrutura maleável, de baixa condutividade térmica, resistente ao fogo, e com capacidade de isolamento térmico e acústico.

Na Tabela 3 encontram-se sumariadas as propriedades físico-químicas mais relevantes que caracterizam a cortiça.^[13]

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas típicas da cortiça.

Propriedade	Valor característico	Unidades
Densidade	120 – 180 (<i>amadia</i>) 160 – 240 (<i>virgem</i>)	kg m ⁻³
Condutividade Térmica ^[12]	0,040 – 0,045	W m ⁻¹ K ⁻¹
Condutividade Elétrica	1,2×10 ⁻¹⁰ (25 °C) 1,67×10 ⁻¹³ (50 °C)	S m ⁻¹
Resistência Acústica	1,2×10 ⁵	kg m ⁻² s ⁻¹
Calor Específico	350	J kg ⁻¹ K ⁻¹
Difusividade Térmica ^[12]	1×10 ⁻⁷ – 1,5×10 ⁻⁷	m ² s ⁻¹

Todas estas características fazem com que a cortiça seja a principal escolha para vedantes de bebidas tranquilas, espirituosas e espumosas. Sendo que vedar não é a única finalidade da cortiça, esta tem outras aplicações, nomeadamente em revestimentos, pavimentos e isolamentos.^[7]

2.2. Processo de produção de rolhas

Como referido anteriormente, a produção de rolhas é uma das principais aplicações da cortiça. De seguida é descrito sumariamente todo o processo da cortiça, desde o seu estado em bruto aos produtos comerciais.

O processo inicia-se com a tiradia, seguindo-se a receção das pranchas de cortiça na Amorim Florestal. Após o descortiçamento dá-se a estabilização da cortiça. Este processo ocorre ao ar livre e durante um período igual ou superior a 6 meses. As pranchas de cortiça são então cozidas e, após a cozedura, são submetidas a um processo de traçamento, escolha e paletização. Nesta fase, a matéria-prima é sujeita a uma primeira escolha, onde são separadas as pranchas *delgadas* das *cheias*, ou seja, as pranchas com menos de 12 *linhas* e as pranchas com 12 ou mais *linhas*. Note-se que a *linha* é a medida usada na seleção das pranchas, estando relacionada com a espessura das mesmas. O número de *linhas* presente na prancha define o seu calibre, Tabela 4 e Figura 12.^[11] Nesta escolha ocorre ainda a seleção de subprodutos e aparas, que são encaminhados para a produção de isolamentos e revestimentos.

Tabela 4 – Calibres de pranchas de cortiça e respectivas espessuras.^[11]

Tipo de Cortiça	Espessura (mm)	Espessura (linhas)
Delgada	14 a 18	6 a 8
	18 a 22	8 a 10
	22 a 27	10 a 12
Cheia/Rolhável	27 a 32	12 a 14
	32 a 40	14 a 18
	> 40	> 18



Figura 12 – Pranchas de cortiça de diversos calibres e tira-linhas (instrumento de medição).^[11]

Separadas as pranchas em *delgadas* e *cheias* estas são sujeitas a um processo de vaporização seguida de *rabaneação*, obtendo-se as *rabanadas* (ou *traços*) prontas a serem brocadas. Antes da brocagem as pranchas *delgadas* sofrem laminação. Após a brocagem são obtidos três tipos de produtos: a *raça* (peça em bruto que dá origem à rolha), proveniente das pranchas *cheias*; os *discos*, provenientes das pranchas *delgadas*; e, as *aparas*, constituídas pelos subprodutos da brocagem. A partir daqui cada produto segue um caminho distinto.

Cada um dos produtos referidos dá origem a um produto final diferente. A *raça* dá origem a rolhas naturais, a *apara* dá origem a rolhas aglomeradas e, a algumas destas rolhas são adicionados *discos*, obtendo-se outro tipo de rolhas técnicas. Depois de obtidos os produtos finais, estes são submetidos a um processo de marcação e tratamento de superfície. Findos estes processos é feito o embalamento dos produtos e a sua expedição.

O percurso da matéria-prima até à obtenção dos produtos finais é ilustrado na Figura 13. Nesta pode visualizar-se o fluxo de valor, ou seja, a valorização da cortiça à medida que vai sendo processada.

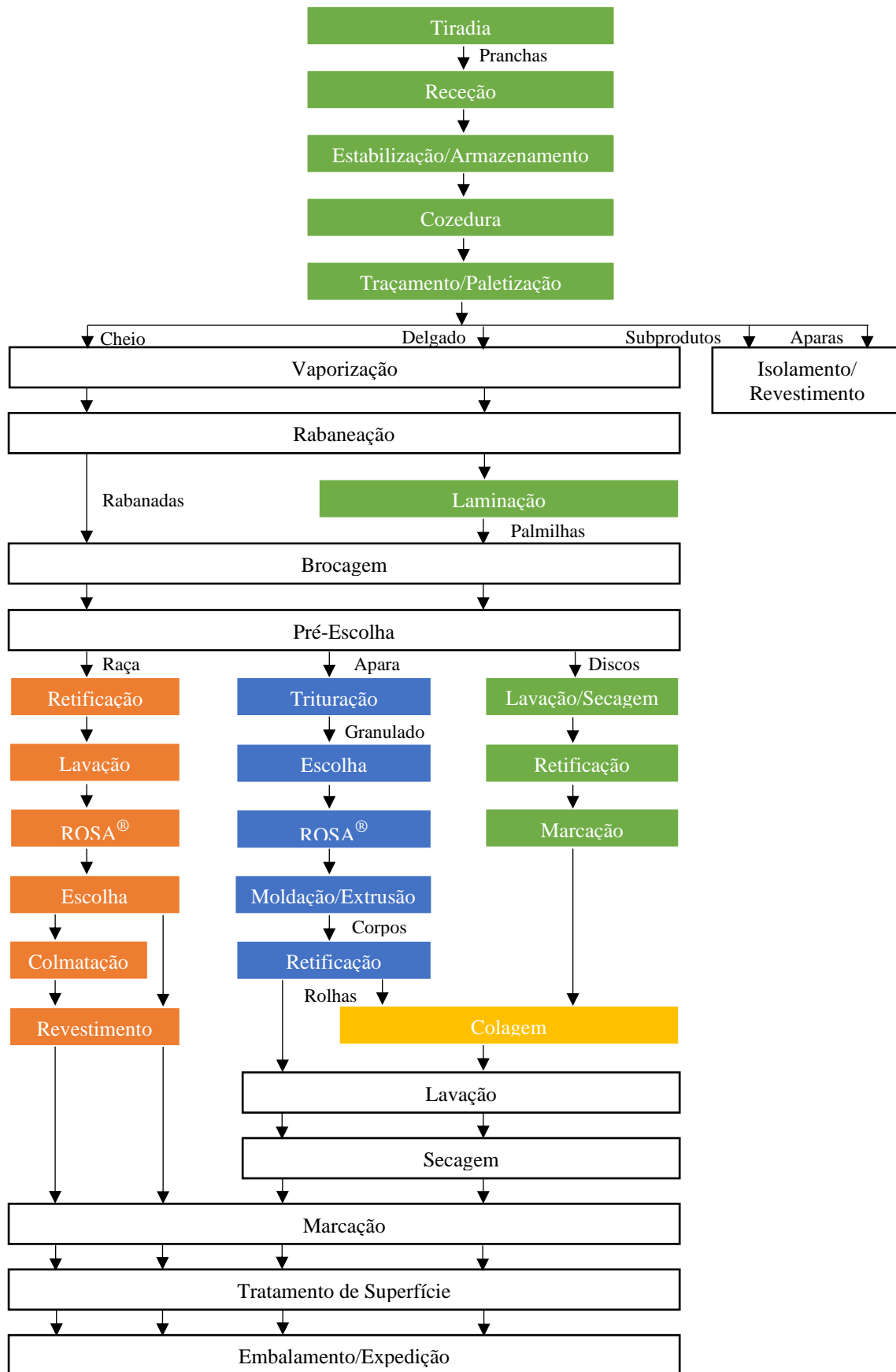







Figura 13 – Esquema representativo da valorização da cortiça desde a tiradia até à obtenção do produto final (■ Domínio da Florestal; ■ Domínio da Amorim & Irmãos; ■ Domínio da De Sousa; ■ Domínio da Champcork; □ Domínio comum).

No universo Amorim as rolhas são essencialmente divididas em dois grandes grupos: naturais e técnicas. Na Tabela 5 é possível compreender em que consiste cada um dos grupos e quais as rolhas que neles se inserem.^[14]

Tabela 5 – Grupo de rolhas existentes no universo Amorim.^[17]

Grupo	Tipo de Rolha	Caracterização	Aspetto Visual
Natural	Natural	Extraída de um único traço de cortiça	
	Colmatada	Rolha natural com revestimento à base de solução aquosa e pó de cortiça	
Técnica	Aglomerada	Composta por granulado de cortiça natural e produtos aglomerantes	
	Técnica	Rolha aglomerada contendo um disco de cortiça natural em cada topo	
	Champanhe	Rolha aglomerada com granulado de maiores dimensões e com dois discos naturais no topo inferior	

2.2.1. Produção de rolhas aglomeradas

Como referido anteriormente, as rolhas aglomeradas são produzidas nas Unidades Industriais De Sousa, Champcork e Equipar; sendo o processo abordado neste trabalho o da UI De Sousa. Note-se que a marcação e tratamento de superfície da rolha são realizados numa UI diferente.

A produção de rolhas aglomeradas envolve inúmeras fases (Figura 14), sendo de realçar a Trituração, o ROSA[®], a Aglomeração, a Retificação e a Lavação.

- **Receção das Aparas:** as aparas provenientes de outros processos, como o de produção de rolhas naturais, são recebidas e armazenadas;
- **Trituração:** nesta etapa as aparas de cortiça são trituradas, formando o granulado em bruto (*broken*);

- **Secagem:** nesta fase, o granulado triturado grosseiramente atinge uma humidade mais reduzida; este processo ocorre em tambores rotativos;
- **Retrituração:** este processo consiste na retrituração do granulado de forma a obter mais gamas de grão;
- **Crivagem:** promove a calibração dos granulados através de crivos ou peneiros, seguida de separação por massa volúmica em mesas densimétricas, obtendo-se granulados de várias dimensões *standard* (0,5 a 1 mm, 1 a 2 mm, 3 a 5 mm e 5 a 7 mm);
- **ROSA®:** o granulado é tratado termicamente por injeção de vapor sob pressão; este tem como objetivo reduzir a quantidade de 2,4,6 – tricloroanisol (TCA) presente na cortiça;
- **Secagem:** após o ROSA®, o granulado tem de secar pois o processo anterior aumenta significativamente a sua humidade; este processo é feito em tambores rotativos que estão a uma temperatura entre 60 °C e 90 °C; à saída da secagem o granulado tem uma humidade próxima dos 8%;
- **Estabilização do granulado:** esta fase tem como objetivo estabilizar a humidade do granulado entre 10 a 12%, por um período de 12 horas;
- **Aglomeração:** é o processo de formação de corpos aglomerados, em que o granulado é misturado com cola e comprimido; este processo ocorre por moldação ou extrusão; à saída os corpos devem ter massas volúmicas dentro dos limites especificados, tendo em conta o tipo de rolhas e calibre;
- **Estabilização dos corpos:** os corpos aglomerados estabilizam durante um período mínimo de 36 horas durante o qual o processo de reticulação da cola termina, originando uma retração dimensional e conseqüente aumento da massa volúmica final;
- **Retificação:** após estabilização, são realizados os acabamentos mecânicos, ou seja, aos corpos adquirem o comprimento e diâmetro adequado tendo em conta o calibre desejado; esta etapa consiste em três ações: ponçar (correção do diâmetro, feito através de lixas), topejar (correção do comprimento, corte feito com lâminas) e chanfrar (onde é feito o chanfre, com o auxílio de dois discos de polimento);
- **Lavação:** nesta etapa, é feita uma lavação com peróxido de hidrogénio, soda cáustica (hidróxido de sódio) ou outros compostos químicos; as rolhas adquirem uma determinada cor consoante a lavação a que são sujeitas;
- **Secagem:** esta fase tem uma duração de aproximadamente 30 minutos, e é realizada em estufa a uma temperatura entre 70°C e 90°C;

- **Escolha:** são separadas as rolhas “boas” das rolhas com defeitos; esta escolha é feita de forma eletrónica ou manual, sendo analisados os topos e a superfície lateral das rolhas; são detetados defeitos como rolha curta, presença de cola, existência de fendas ou ainda cor não conforme; as rolhas com defeitos são encaminhadas para rebaxe (produção de rolhas de calibre inferior) ou para *apara*;
- **Embalagem e Expedição:** o processo termina com o embalamento das rolhas escolhidas, realizado por máquinas de contar e embalar, e na sua venda.

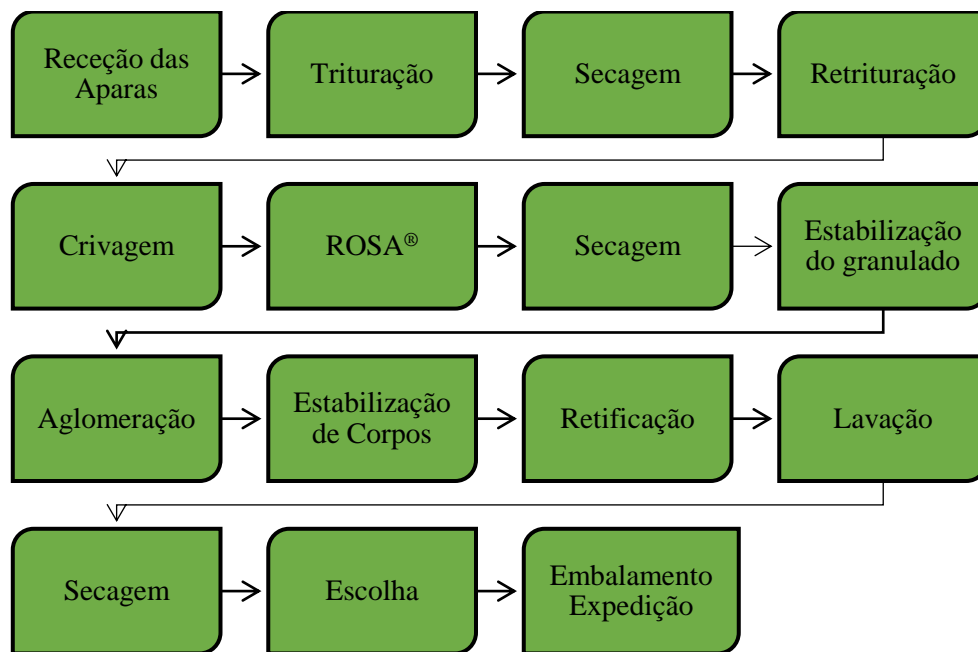


Figura 14 – Esquema do processo de produção de rolhas aglomeradas realizado na UI De Sousa.

Como referido, o processo de aglomeração pode ser feito por extrusão (predominante na Equipar) ou moldação (predominante na De Sousa e Champcork).

2.2.1.1. Extrusão

No processo de extrusão estão envolvidos componentes como os granulados, cola, latex, parafina e água (como correção da humidade do granulado), que são misturados segundo proporções pré-estabelecidas. Inicialmente é adicionado o latex ao granulado, de seguida adiciona-se a cola e posteriormente a parafina, a cada adição o conjunto é misturado. A humidade desejada da mistura é de cerca de 11%.

Após a preparação da mistura, esta cai numa tremonha que alimenta dois conjuntos de tubos (um de cada lado da extrusora) sendo distribuída por gravidade e comprimida por um pistão no interior de cada tubo. O conjunto de tubos é aquecido a $120^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ promovendo a reticulação da cola e formando-se um bastão à medida que a mistura inicial vai entrando nos tubos e sendo comprimida. Cada extrusora é composta por 25 tubos de crescimento de ambos os lados – Figura

15. A velocidade com que cada bastão é formado depende do diâmetro dos tubos da extrusora, rondando os 4 cm/min.

À medida que o bastão se vai formando, este é cortado em corpos aglomerados por uma serra móvel. Após formação dos corpos, estes estabilizam durante cerca de 24 horas para que a reticulação termine.



Figura 15 – Imagens de extrusoras em produção.

2.2.1.2. Moldação

A moldação é o processo mais utilizado na indústria produtora de rolhas técnicas. Esta processo permite uma maior uniformidade das características dos corpos aglomerados em comparação com a extrusão. A moldação utiliza granulado, cola e óleo parafinado. A água é adicionada à mistura quando existe a necessidade de corrigir a humidade do granulado para valores adequados.

Inicialmente é pesado o granulado na balança do silo de alimentação, sendo enviado para o misturador da moldadora onde é adicionada a cola, que é igualmente pesada na mesma – Figura 16. A cola é previamente acondicionada a uma temperatura que ronda os 25 °C, de forma a facilitar o seu escoamento até à moldadora e a distribuição por todo o granulado. O misturador promove o envolvimento da cola com o granulado através de duas hélices rotativas, as quais, após a adição de óleo parafinado uniformizam a mistura de todos os componentes durante um tempo determinado.



Figura 16 – Entrada de cola no misturador da moldadora.

A mistura é então distribuída volumetricamente por moldes individuais de uma forma contínua. Após o enchimento dos moldes, é compactada por pistões móveis (Figura 17) sendo os moldes posteriormente fechados. A taxa de compressão usada é de 4 para 1. O conjunto dos moldes fechados (tabuleiros) segue para uma estufa incorporada na moldadora, atravessando um forno quente e um forno frio, que estão a temperaturas entre 110 °C e 130 °C e entre 60 °C e 80 °C, respetivamente. No fim do percurso, os corpos são desmoldados, ou seja, os moldes abrem e os pistões empurram os corpos para fora dos moldes.



Figura 17 – Pistões móveis inseridos na moldadora, para realizar a compressão da mistura nos moldes.

O processo de moldação demora cerca de 40 ± 5 min, dependendo da moldadora. Assim como o tempo de moldação, a formulação (ou *receita*) utilizada também depende da moldadora utilizada, existindo na Unidade Industrial De Sousa 13 moldadoras.

2.2.1.3. Controlo

Ao longo do processo produtivo e de forma a ser possível a sua otimização, é realizado um controlo às matérias-primas, no processo propriamente dito e ao produto acabado. O controlo durante o processo é feito no terreno de forma a permitir a correção imediata de situações não conformes em tempo real. O controlo feito em laboratório tem como objetivo aprovar (ou não), tanto as matérias-primas à receção como o produto final acabado na sua expedição. Posto isto, pode dividir-se o controlo em três partes:

a) Controlo de matérias-primas

As matérias-primas necessárias à produção de rolhas aglomeradas, como dito anteriormente, são essencialmente o granulado e o aglomerante. Em termos de controlo do granulado são analisadas a humidade, a densidade, a granulometria e respetiva distribuição, e ainda analisada a presença de TCA. Os equipamentos usados neste controlo encontram-se identificados na Figura 18. O controlo de todos os produtos químicos incorporados na produção de rolhas é realizado pelo Laboratório Central do Grupo Amorim, que procede à recolha de amostras e execução das análises químicas e/ou físicas adequadas a cada matéria-prima adquirida.

No caso das colas, as variáveis controladas são a viscosidade, o teor de NCO (entre 2 e 5 %), o teor de TDI livre (inferior a 1,5 %) e ainda o teor de extratáveis a 105 °C (inferior a 15 %).

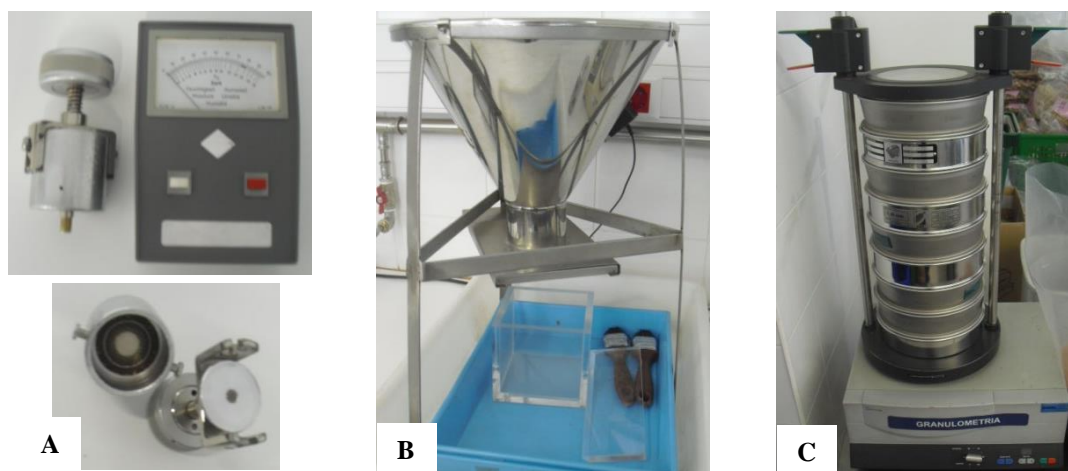


Figura 18 – Equipamentos necessários ao controlo do granulado: A – Goniómetro (humidade); B – Cubo de 1 dm³ e cone (densidade); C – Peneiros de granulometria (calibres e distribuição).

b) Controlo do processo

No terreno são controlados essencialmente os fatores que caracterizam o granulado (humidade, densidade) e os corpos produzidos por moldação (comprimento, diâmetro, massa, densidade, humidade, presença de fugas).

Ao longo do processo são controladas variáveis específicas de cada etapa. No ROSA[®] são controlados os caudais de vapor, a temperatura (que não deve exceder os 90°C), a pressão de entrada e a humidade de saída do granulado. Na Moldação é controlado o número médio de tabuleiros vazios em cada moldadora e por ciclo, a temperatura dos fornos, os ventiladores e a densidade dos corpos. No seguimento do processo, é feito o controlo na zona de Retificação, sendo verificadas as dimensões (diâmetro e comprimento) e a qualidade do chanfre. Numa fase posterior é controlada a Escolha, onde são verificados os calibres, a qualidade visual (i.e., é feito um levantamento dos defeitos existentes) e a percentagem dos defeitos (a sua frequência). Na última fase do processo, na Embalagem, é controlada a presença de metais.

c) Controlo do produto acabado

Para que as rolhas produzidas na UI De Sousa sejam expedidas é essencial garantir a qualidade das mesmas, respeitando as especificações previamente definidas para cada tipo de rolha e acordadas com o cliente. Assim, são recolhidas amostras de cada lote de acordo com o plano de amostragem definido para cada dimensão de lote. As rolhas produzidas por Moldação (Neutrocork e Neutrotop) são primeiramente caracterizadas no MedCork (em termos de diâmetro, comprimento, ovalidade, massa, densidade, humidade) e, posteriormente, submetidas a testes físico-mecânicos, como: torção, compressão e relaxação, vedação a gás e absorção. Note-se que

é ainda feito um levantamento de defeitos à amostragem, sendo assim verificada a classe visual das rolhas.

Os equipamentos e testes utilizados para caracterização das rolhas serão descritos em pormenor no subcapítulo Métodos de Controlo, inserido no capítulo de Materiais e métodos.

2.3. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento deste projeto englobam os granulados de cortiça, as colas (aglomerantes), estando considerados isocianatos e polióis, e ainda o óleo parafinado.

2.3.1. Granulados

Os granulados advêm da trituração dos subprodutos da produção de rolhas, e são classificados tendo em conta a sua granulometria e densidade. De acordo com a sua dimensão são utilizados em diferentes aplicações (Tabela A. 1, no Anexo A).

2.3.2. Aglomerantes

A aglomeração dos granulados é um ponto crucial na qualidade dos produtos finais, sendo necessário adequar os aglomerantes utilizados à sua finalidade. Os aglomerantes utilizados na aglomeração de rolhas são pré-polímeros de poliuretano, sendo a forma como estes interatuam com os constituintes da cortiça fundamental.

2.3.2.1. Poliuretanos

Os poliuretanos representam todos os polímeros que contêm unidades de repetição ligadas por ligações uretano, Figura 19. Na cadeia principal do poliuretano podem encontrar-se grupos funcionais ésteres, éteres, ureia e anéis aromáticos, ligados por ligações uretano. ^{[15],[16]}

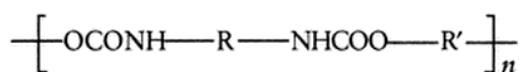


Figura 19 – Unidade de repetição característica dos poliuretanos. ^[17]

A formação de ligações uretano é possível através de vários métodos, sendo o mais conhecido a reação entre um isocianato e um álcool – Figura 20. O grau de polimerização depende das condições de reação como a temperatura, a presença de catalisadores, e a estrutura do isocianato, do álcool ou da amina envolvida. ^{[15],[17]}

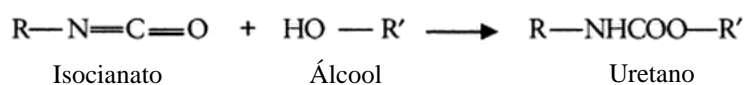


Figura 20 – Reação de formação de um uretano. ^[17]

2.3.2.2. Isocianatos

Os isocianatos são compostos cujo grupo funcional é o -NCO (-N=C=O), sendo essenciais para a síntese de poliuretanos. Esta classe de compostos químicos é caracterizada pela sua elevada reatividade e versatilidade, resultante da presença do grupo isocianato. Este grupo funcional tem um carbono eletrofílico e um azoto nucleofílico – Figura 21 – possibilitando o ataque de espécies nucleofílicas ao carbono e de espécies eletrofílicas ao oxigénio e ao azoto. Daqui resulta a formação de uretanos, ureias e outras estruturas.^{[18],[16]}

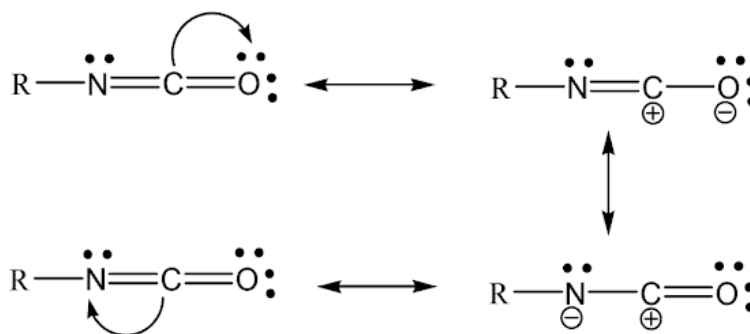


Figura 21 – Representação genérica de isocianatos e respetivas estruturas de ressonância.^[16]

Para além da reação de formação de uretano, em que um isocianato reage com um álcool, os isocianatos podem reagir com outros componentes dando origem a outros produtos, como ureias, aminas, amidas entre outros. Na Tabela 6 podem verificar-se os reagentes com os quais um isocianato pode reagir assim como os produtos a que dão origem.^[16]

Tabela 6 – Reações dos grupos isocianato, reagente e respetivos produtos.^[16]

Reagente	Reação	Produto
Amina	$R-N=C=O + R'-NH_2 \longrightarrow \begin{array}{c} H \quad \quad HN-R' \\ \diagdown \quad / \\ N-C \\ / \quad \quad \backslash \\ R \quad \quad \quad O \end{array}$	Ureia
Água	$R-N=C=O + HO-H \longrightarrow \begin{array}{c} H \quad \quad OH \\ \diagdown \quad / \\ N-C \\ / \quad \quad \backslash \\ R \quad \quad \quad O \end{array}$ <p style="text-align: center;">Ácido carbâmico</p> <p style="text-align: center;"> $\xrightarrow{R-NH_2} R-NH_2 + CO_2 \uparrow$ (Amina) $\xrightarrow{R'-NH_2} R-NH-C(=O)-NH-R' + CO_2 \uparrow$ (Ureia) </p>	Amina Ureia
Álcool	$R-N=C=O + R'-OH \longrightarrow \begin{array}{c} H \quad \quad \quad O-R' \\ \diagdown \quad / \\ N-C \\ / \quad \quad \backslash \\ R \quad \quad \quad O \end{array}$	Uretano

Os isocianatos podem ser de base aromática ou alifática. Os mais relevantes neste contexto são o diisocianato de tolueno (TDI) e o diisocianato de metil difenilo (MDI), sendo estes

isocianatos aromáticos. Estes compostos integram a base das colas usadas em produção atualmente.

O TDI pode apresentar-se na forma de dois isómeros (2,4-TDI e 2,6-TDI). O diisocianato de metil difenilo encontra-se comumente nas formas 2,2'-MDI, 2,4'-MDI e 4,4'-MDI. Na Figura 22 encontram-se algumas estruturas dos isocianatos referidos.^[16]

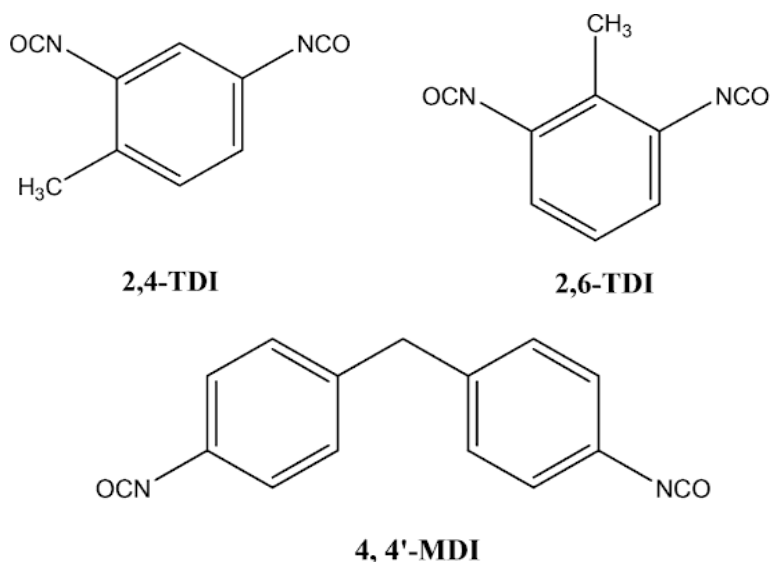


Figura 22 – Estrutura química dos isómeros 2,4 e 2,6 do TDI e do isómero 4,4' do composto MDI. ^[16]

2.3.2.3. Polióis

Os polióis são polímeros constituídos por grupos hidroxilo. A matéria-prima mais usada na produção dos polióis são os éteres e ésteres, sendo os polióis mais comuns identificados na Figura 23. Os polióis integram a formação de poliuretanos, dando-lhe leveza e flexibilidade.^[18] Dependendo do comprimento da cadeia, as propriedades dos poliuretanos variam: para polióis com pesos moleculares baixos são obtidos polímeros duros; para polióis de peso moleculares elevados obtêm-se elastómeros flexíveis.^[15]

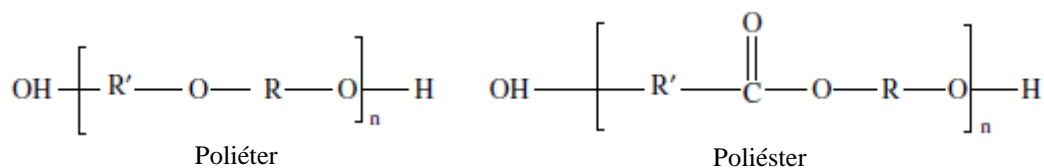


Figura 23 – Estrutura dos dois polióis mais comuns. ^[18]

2.3.3. Óleo Parafinado

O óleo parafinado é um líquido incolor e inodoro obtido no processo de destilação do petróleo. É um composto constituído maioritariamente por alcanos, insolúvel em água e de baixa reatividade. O óleo parafinado tem inúmeras aplicações, sendo neste contexto aplicado às misturas de granulado e cola para que o desmolde seja facilitado, após o processo de cura.^[19]

3. Estado da arte

Neste capítulo são apresentados os aglomerantes e produtos testados até ao início do estágio de dissertação, pela Amorim & Irmãos, no que toca ao desenvolvimento e aplicação de aglomerantes 100% naturais para rolhas microaglomeradas de cortiça. Ainda nesta secção são apresentados alguns produtos de origem biológica que podem ser usadas como aglomerantes ou aditivos neste projeto.

3.1. Aglomerantes testados

A preocupação com a incorporação de colas de base biológica nas rolhas microaglomeradas e a procura por essas alternativas começou em 2004, pelo que muitos aglomerantes já foram testados na Amorim & Irmãos desde essa data. Na Tabela 7 encontram-se os produtos testados até ao momento, englobando colas de base biológica e ainda alternativas às usadas em produção.

Tabela 7 – Histórico de colas testadas até ao momento do início de estágio.

Cola/Aditivo	Caracterização do produto	Situação
Cola de referência (1)	TDI > 1%	Aprovada
Alternativa às referências (1)	TDI < 1%	Aprovada
Cola de referência (2)	TDI > 1%	Aprovada
Alternativa às referências (2)	TDI < 1%	Aprovada
Cola de referência (3)	TDI < 1%	Aprovada
Alternativa às referências (3)	TDI > 1%	Aprovada
Alternativa às referências (4)	resistente T baixas	Aprovada
Alternativa às referências (5)	base MDI	Aprovada
Alternativa às referências (6)	cera incorporada	Aprovada
Alternativa às referências (7)	base TDI	Fase Industrial
Alternativa Bio 2 componentes	PU alifático + poliálcool vegetal	Fase Industrial
Alternativa Bio 1 componente	PU alifático + poliálcool vegetal	Fase Piloto

A importância do trabalho desenvolvido até então serviu como base para o desenvolvimento do projeto em questão. Até atingirem a aprovação, os aglomerantes são sujeitos a um protocolo de validação. Este consiste num conjunto de várias etapas, incluindo: aquisição e validação dos produtos consoante normas alimentares; realização de ensaios em molde piloto e respetivos testes de controlo; realização de ensaios à escala semi-industrial e posterior engarrafamento (testes sensoriais); e, finalmente, realização de ensaios à escala industrial.

3.2. Possíveis alternativas

No âmbito deste projeto foram então encontradas e testadas algumas alternativas aos aglomerantes e aditivos usados em produção, avaliando-se não só a performance físico-química e mecânica do produto final (rolha), mas também a performance sensorial.

Neste contexto surgiu a necessidade de pesquisar possíveis produtos que possam servir como aglomerantes ou aditivos. Estas alternativas focam-se principalmente em resinas, ceras, polissacarídeos e ainda óleos.

3.2.1. Resinas

Shellac

Proveniente da Índia e Tailândia, a resina Shellac, tem inúmeras aplicações industriais, no entanto apresenta uma estabilidade térmica baixa e uma elevada resistência à humidade. A resina *Shellac* (Figura 24) é produzida pela larva *Kérria Lacca* com o objetivo de proteger os seus ovos das condições externas. Esta resina é um polímero biodegradável consistindo numa mistura de componentes polares e apolares, como os ácidos aleurítico e shelólico. Os componentes encontrados na sua estrutura podem ser divididos em três grupos: resinas pesadas, resinas leves e ceras. Na sua estrutura podem ser encontrados grupos hidroxilo, carboxilo e carbonilos. Pode ser amolecida a temperaturas entre 65 e 70 °C e fundida a temperaturas entre 75 e 80 °C. Esta resina é insolúvel em água, glicerol, hidrocarbonetos e ésteres; sendo solúvel em álcool, ácidos orgânicos e cetonas. [20],[21],[22]

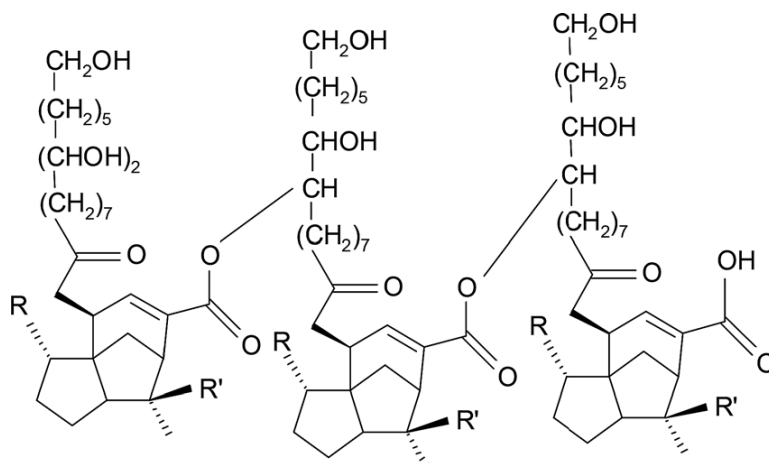


Figura 24 – Estrutura molecular da resina Shellac. [22]

As características da resina *Shellac* tornam-na uma boa opção para aglomerantes de cortiça, aliando a sua hidrofobicidade com o poder aglomerante típico das resinas.

Colofónia

A colofónia é a denominação dada ao resíduo não volátil obtido após destilação da resina exsudada de espécies coníferas. Independentemente da sua origem a colofónia é maioritariamente

composta por ácidos monocarboxílicos diterpênicos, conhecidos comumente por ácidos resínicos. A principal fonte deste composto é o *Pinus* (denominado de Pinheiro na gíria comum), da família das *Pinaceae*, não só porque se encontra disperso em todo o hemisfério norte, como também pelo seu elevado uso na indústria de pasta e papel. [23]

Goma Arábica

A aplicação da Goma Arábica vem das antiguidades, era usada como um suavizador da dor e como cola pelos egípcios. Esta deriva da *Acacia seyal* ou da *Acacia senegal*, e é composta por uma mistura complexa de polissacarídeos, oligossacarídeos e glicoproteínas. A sua composição varia consoante a sua fonte, o solo e o clima. Esta mistura é facilmente dissolvida em água, e tem sido usada como espessante, emulsionante e estabilizador, tanto na indústria alimentar como farmacêutica. [24]

Krasol®

As resinas de Krasol® são dióis de baixo peso molecular baseados em homopolímeros de butadieno, sendo os grupos hidroxilo terminais. Estas têm um baixo conteúdo volátil, baixas temperaturas de transição vítrea e têm funcionalidades altamente reativas. À semelhança das restantes resinas, esta apresenta uma excelente hidrofobicidade. [25]

3.2.2. Ceras

Cera de abelha

A cera de abelha é usualmente utilizada em cosméticos, na indústria farmacêutica, na produção de velas, podendo ser aplicada em muitos outros casos. Esta é obtida pelo processo de fusão de “pentas”, um processo que se divide em dois passos. Inicialmente a cera é extraída e limpa, sendo posteriormente purificada. A cera é um material extremamente complexo, contendo mais de 300 substâncias diferentes, sendo maioritariamente ésteres de ácidos gordos. Em quantidades menores contém hidrocarbonatos, ácidos e álcoois. A composição da cera de abelha difere consoante a raça da abelha do qual é recolhida, esta diferença baseia-se principalmente em diferentes proporções. [26]

3.2.3. Óleos

Rícino

O óleo de rícino é uma gordura heterodimérica (molécula em que o dímero tem duas subunidades diferentes) encontrado nas sementes da planta *Ricinus communis*, tendo aplicação como lubrificante na medicina. O óleo de rícino é constituído por triglicerídeos, nomeadamente o ácido ricinoleico. Algumas das suas propriedades tornam-no útil ainda na indústria química. O óleo tem uma boa capacidade adesiva, a temperaturas elevadas mantém a sua viscosidade e ainda a sua humidade. [27],[28],[29]

Esqualano e Hemiesqualano

O esqualano é sintetizado pela hidrogenação completa do esqualeno, um produto derivado do óleo de fígado do tubarão. O esqualano é assim um hidrocarboneto saturado muito conhecido na indústria cosmética devido às suas propriedades como emoliente. O óleo de esqualano é normalmente emulsificado e só depois aplicado em formulações com outros produtos. Não é apenas a sua versatilidade que o tornam interessante, mas também a sua resistência à oxidação.^[30]

O hemiesqualano equivale a meia molécula de esqualano, e este funciona também como emoliente na indústria cosmética. É um composto natural derivado da cana do açúcar.^[31]

3.2.4. Polissacarídeos

Quitosano

O quitosano é um polímero semicristalino que apresenta polimorfismo e contém grupos amina primários presentes na sua cadeia principal. Estas propriedades podem alterar consoante as condições de reação de formação, ou seja, das condições a que é realizada a desacetilação da quitina. A quitina é um constituinte do exoesqueleto de insetos, crustáceos e da parede celular de fungos. O quitosano apresenta-se em forma de flocos sem cor e sem odor, sendo facilmente solúvel em solução aquosa ácida. Tem uma solubilidade baixa a pH fisiológico (7,4), precipitando a 7,5.^[32]

4. Materiais e métodos

Neste capítulo são referidos os produtos utilizados para a produção de rolhas microaglomeradas de cortiça, assim como os procedimentos e protocolos aplicados no decorrer do projeto. São ainda descritos os testes de controlo de qualidade, utilizados para avaliar a performance das rolhas produzidas, tanto em molde piloto como em escala semi-industrial.

Cada produto tem um propósito e uma razão para a sua utilização. Os produtos de base biológica foram então testados em função do objetivo principal, ou seja, a produção de rolhas microaglomeradas 100% naturais. Para além de produtos com capacidade aglomerante foram igualmente testados alguns óleos de natureza diversa como potenciais substitutos para o óleo parafinado usado atualmente em produção.

Como referido anteriormente, para a produção de rolhas microaglomeradas pelo processo de moldação é necessário ter granulado, aglomerante e um óleo lubrificante. Neste projeto foram utilizados os granulados para Rolhas Neutrocork (RN), que têm granulometria entre 1 e 2 mm. A densidade encontrada neste tipo de granulado é cerca de 60 kg m^{-3} , e a sua humidade não deve ser inferior a 6%. A humidade do granulado influencia não só a forma como a mistura se comporta, como a reticulação do aglomerante.

Com este objetivo em mente foram então testados os produtos enumerados na Tabela 8. Os produtos foram inicialmente testados em molde piloto, sendo alguns testados a uma escala semi-industrial. Até ao momento nenhum foi testado a uma escala industrial.

Tabela 8 – Produtos de base biológica testados ao longo do estágio de dissertação, função do produto, percentagem de biomassa incorporada, família da base biológica e respetiva escala de teste.

Produto	Função do produto	% (m/m) Biomassa	Tipo de Base Biológica	Escala de teste	
				Piloto	Semi-Industrial
A	Aglomerante	65	Não disponível	X	X
B	Aditivo	100	Cera	X	
C	Aglomerante	Não disponível	Não disponível	X	
D	Aglomerante	Não disponível	Não disponível	X	
E	Aditivo	100	Óleo	X	
F	Aditivo	100	Óleo	X	
G	Aditivo	100	Óleo	X	X
H	Aditivo	100	Não disponível	X	
I	Tratamento Superfície	100	Cera		X

4.1. Metodologia molde piloto

O protocolo de validação de novos aglomerantes e aditivos de aglomeração preconiza que a primeira fase de ensaios seja em molde piloto, sendo testado cada produto seguindo um protocolo *standard* que se encontra descrito no Anexo B. Para cada ensaio são feitas no mínimo 2 misturas, uma contendo a cola de referência (usada em produção) e outra contendo o produto em teste. Geralmente é preparada uma mistura *standard* em modo manual constituída por 80 g de granulado RN e 28 g de aglomerante, da qual se produzem 12 corpos aglomerados. Quando são testados aditivos, estes são incorporados na mistura na quantidade de 8 g (como primeira abordagem). Note-se que estas misturas não contemplam a incorporação de óleo parafinado pois a sua percentagem de incorporação (< 1% (m/m)) quando convertida em massa nestas quantidades não teria qualquer impacto na mistura ou no desmolde.

Os corpos aglomerados obtidos são deixados a estabilizar, à temperatura e humidade ambientes, durante cerca de 36 horas, e posteriormente retificados para um calibre de 38×24 mm. As rolhas são caracterizadas com o auxílio do MedCork, obtendo-se assim o comprimento, diâmetro, massa, densidade e humidade de cada rolha.

Posteriormente as rolhas são tratadas em tambor laboratorial – Figura 25 – com o tratamento de superfície *standard* para rolhas aglomeradas, ou seja, um elastómero de silicone, sendo deixadas a estabilizar durante 24 horas. O tratamento é aplicado à temperatura ambiente com uma dosagem de 12 g/ML¹ a uma velocidade de rotação de cerca de 50 rpm.



Figura 25 – Tambor laboratorial de tratamento de superfície e o seu interior.

Após estabilização dá-se início ao controlo de qualidade, sendo as 12 rolhas produzidas, divididas pelos 5 testes, como descrito na Tabela 9.

¹ 12 g/ML: 12 g por milheiro, ou seja, 1000 rolhas

Tabela 9 – Amostragem de cada teste de controlo de qualidade para rolhas produzidas no molde piloto.

Teste	Amostragem (nº de rolhas)
Vedação em tubo	3
Absorção	3
Torção	3
Compressão/Relaxação	2
Ebulição	1

Após realização dos diferentes testes os resultados são analisados de duas formas: primeiro é verificada a conformidade com os parâmetros de aplicabilidade (descritos na secção de Métodos de Controlo) e, de seguida, são comparados os resultados obtidos para as rolhas de referência e as rolhas produzidas com o produto em teste (aglomerante ou aditivo).

4.2. Metodologia escala semi-industrial

Seguindo-se o protocolo de validação de novos aglomerantes e aditivos de aglomeração, este determina que os produtos cujas rolhas produzidas durante a primeira fase de ensaios (molde piloto) estão dentro dos parâmetros de controlo aplicados, podem passar à segunda fase de ensaios, em moldadora industrial com alimentação manual.

Numa moldadora industrial, cada ensaio consiste na realização de três misturas consecutivas com cola e/ou aditivo em teste e de acordo com a formulação em testes, e três misturas com a formulação de referência. A moldadora utilizada em todos os ensaios semi-industriais foi a Moldadora 9, estando as condições da mesma descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Características da formulação aplicada na Moldadora 9 e temperaturas de fornos.

Massa de granulado (kg)	13,000
Tempo de mistura (s)	8
Massa de granulado (kg)	2,990
Tempo de mistura (s)	180
Massa de óleo (kg)	0,950
Tempo de mistura (s)	60
Temperatura de forno quente (°C)	120
Temperatura de forno frio (°C)	60

Após realização das três misturas e respetiva produção, são recolhidas duas amostras de cerca de 300 corpos cada, das misturas de referência e das misturas com os produtos em teste.

Todos os corpos ficam a estabilizar durante pelo menos 36 horas, à temperatura e humidade ambientes e em cestos, sendo depois retificados. As rolhas produzidas, de ambas as amostras, são tratadas em tambor laboratorial usando-se o tratamento *standard* e a dosagem de

12 g/ML¹. Das 300 rolhas de cada amostra são numeradas 60 rolhas e caracterizadas no MedCork. Após caracterização as rolhas são divididas pelos testes segundo a Tabela 11.

Tabela 11 – Amostragem de cada teste de controlo de qualidade para rolhas produzidas em escala semi-industrial.

Teste	Amostragem (nº de rolhas)
Vedação em tubo	10
Absorção	20
Torção	10
Compressão/Relaxação	10
Ebulição	10

Depois de realizados os testes acima descritos, são analisados todos os parâmetros e a concordância com os limites de especificação para cada teste.

Nesta fase são também preparadas rolhas destinadas a dois ensaios de engarrafamento:

- **engarrafamento interno** em vinho branco ou tinto sem gás com o objetivo de avaliar o desempenho físico-mecânico das rolhas ao longo do tempo em garrafa, nomeadamente facilidade de extração, absorção e/ou migração de vinho e expansão diametral após extração das rolhas

Para a realização deste ensaio são pesadas 30 rolhas de cada tipo (referência e produto em estudo) e são medidos 4 valores de diâmetro: são marcadas duas linhas ao longo do comprimento de cada rolha, fazendo um ângulo de 90° entre si, em cada linha são marcados dois pontos, dando 4 pontos de medição – Figura 26. A importância destes pontos previamente marcados é permitir avaliar a recuperação diametral da rolha de forma exata, após ter permanecido em garrafa durante o tempo previsto de 3, 6 e 12 meses.



Figura 26 – Imagem de uma rolha em que foram marcados os 4 pontos de medição do diâmetro.

As rolhas são depois engarrafadas numa máquina laboratorial, semelhante à da Figura 27. É importante salientar que todas as rolhas são numeradas num dos topos e ainda que todas as garrafas apresentam o mesmo design, ou seja, de igual diâmetro de gargalo e conicidade, garantindo uma comparação lógica.



Figura 27 – Máquina de engarrafamento.

Após engarrafamento, as garrafas são armazenadas em pé, sendo deitadas depois de 24 horas, isto para que a rolha tenha tempo de se adaptar ao gargalo da garrafa e garantir que não há fugas posteriores.

- **engarrafamento em cave**, em situação real de utilização ficando as garrafas armazenadas em posição “horizontal” até 12 meses; os principais objetivos são a verificação do comportamento físico-mecânico da rolha (fugas, migração, absorção, alongamento) e ainda a validação sensorial da cola

Para este ensaio são pesadas 30 rolhas (individualmente) sendo cada uma identificada lateralmente para que ao engarrafar a tinta da caneta ou marcador não migre para o vinho, deste modo evita-se que esta influencie o resultado sensorial dos testes. Posteriormente, as rolhas são levadas para uma linha de engarrafamento externa, ou seja, linhas industriais – Figura 28. Estas são engarrafadas em garrafas *standard* e todas iguais, preferencialmente com vinho branco, pois facilita a eventual deteção e distinção de defeitos e desvios sensoriais.



Figura 28 – Linha de engarrafamento em cave.

As garrafas engarrafadas tanto internamente como externamente, são abertas aos 3 meses, 6 meses e um ano, sendo abertas 10 garrafas a cada momento (de cada ensaio e de cada engarrafamento). Cada rolha é identificada pela sua numeração, é pesada e são medidos os diâmetros nos 4 pontos, para o engarrafamento interno, e o comprimento e o diâmetro, no caso

do engarrafamento externo. Após desengarrafamento, é realizado o teste sensorial ao vinho contido nas garrafas.

Depois de recolhidos todos os resultados, os dados são analisados e é avaliada a viabilidade e o comportamento da cola em teste.

4.3. Metodologia escala industrial

Numa fase final de validação da cola, é feito o ensaio à escala industrial. Neste ensaio é utilizada uma quantidade significativa do produto em validação (2 a 3 toneladas no mínimo) que é aplicada de forma contínua e em modo automático, numa ou várias moldadoras, tendo como principal objetivo avaliar a maquinação da cola, detetar potenciais problemas de funcionamento tanto na moldação como nas operações a jusante (retificação, desgaste de lixas, etc.) e avaliar rentabilidade do produto, entre outros.

Os corpos produzidos seguem o percurso normal de produção sendo analisados todos os parâmetros já referidos nas fases anteriores. Como referido anteriormente, durante este estágio não se chegou a atingir este ponto do protocolo de validação.

4.4. Métodos de Controlo

Como referido anteriormente, de forma a garantir a qualidade do produto final produzido durante os testes, e a sua conformidade com os parâmetros definidos pela empresa, é feita uma caracterização com o auxílio do MedCork e ainda aplicados testes físico-mecânicos (torção, compressão e relaxação, vedação a gás e absorção).

O MedCork, representado na Figura 29, é um equipamento desenvolvido especificamente para a indústria da cortiça que permitiu agilizar a avaliação dimensional e física de rolhas, tornando-se por isso, indispensável ao controlo de qualidade. O facto de possuir um conjunto de tubos-armazém, onde as rolhas podem ser colocadas previamente, e o facto de funcionar de forma automática facilitam a realização do ensaio, economizando tempo e conferindo maior rigor de resultados.^{[33],[34]}

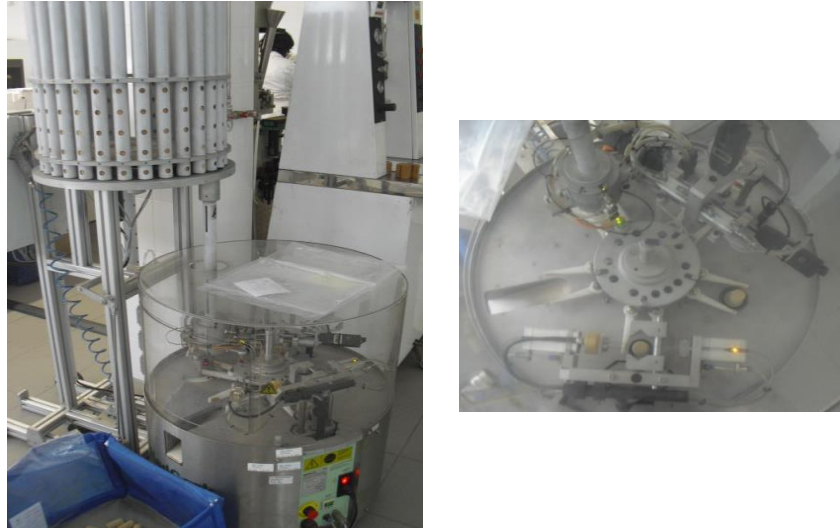


Figura 29 – Exemplo de um MedCork, vista de frente (à esquerda) e vista de cima (à direita).

Testes de controlo

Como mencionado anteriormente, os testes realizados aos produtos acabados são:

Torção: permite medir a resistência da rolha quando submetida a uma força de torção; a rolha é posicionada no prato do equipamento sendo presa por duas garras colocadas uma em cada topo da rolha, sendo torcida até à rotura; neste teste são obtidos os valores do momento torsor (binário máximo suportado), do ângulo de torção e ainda da tensão de corte; na Figura 30 é possível visualizar o equipamento usado para o ensaio de torção (Torsiómetro).^[35]



Figura 30 – Instrumento usado para o ensaio de torção (Torsiómetro).

Compressão/Relaxação: neste teste é medido o diâmetro e calculada a taxa de compressão e de relaxação, segundo as Equações 1 e 2;

$$\text{Taxa}_{\text{comp}} = d - 16,5 \quad (1)$$

$$\text{Taxa}_{\text{relax}} = d - 19,5 \quad (2)$$

A rolha é comprimida até ao valor da taxa de compressão ($Taxa_{comp}$) e é recolhido o valor da força de compressão; de seguida a rolha é descomprimida até à taxa de relaxação ($Taxa_{relax}$), após 5 minutos é recolhido o valor da força de reação; na Figura 31 é possível visualizar o equipamento usado para este ensaio; este teste simula a compressão necessária à inserção da rolha na garrafa e à sua posterior adaptação ao gargalo.^[36]

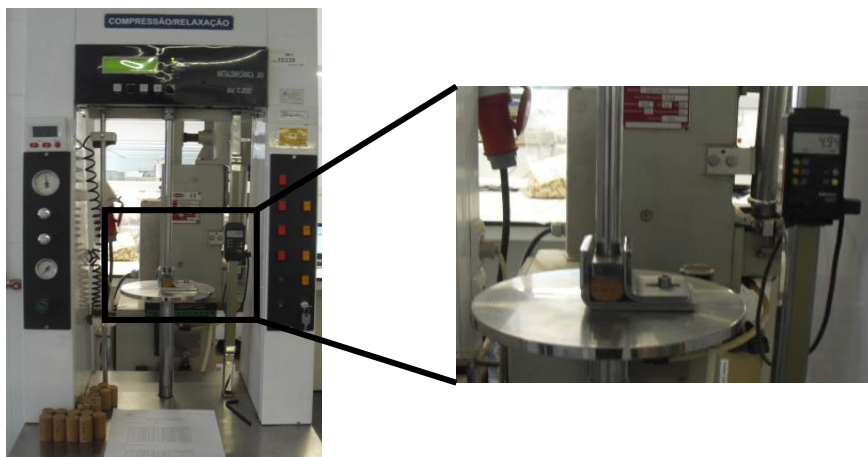


Figura 31 – Equipamento usado para realizar o teste de compressão/relaxação.

Taxa de Recuperação: é analisada a capacidade que a rolha tem de recuperar a elasticidade original; é simulada a vedação e medido o diâmetro imediatamente a seguir, após 5 minutos, uma hora e 24 horas; a medição do diâmetro é feita sempre no mesmo sítio, sendo este marcado.

Vedação a gás: efetuado por rotina no controlo da produção e também no controlo do produto acabado com o objetivo de verificar a presença de fugas de ar pelo centro ou superfície lateral das rolhas; realizado num “aquário” como o da Figura 32, onde as rolhas são colocadas em suportes submersos e fixadas por pistões; é injetado ar a pressões de 1, 2 e 3 bar, sendo este incremento feito de 5 em 5 minutos.^[37]

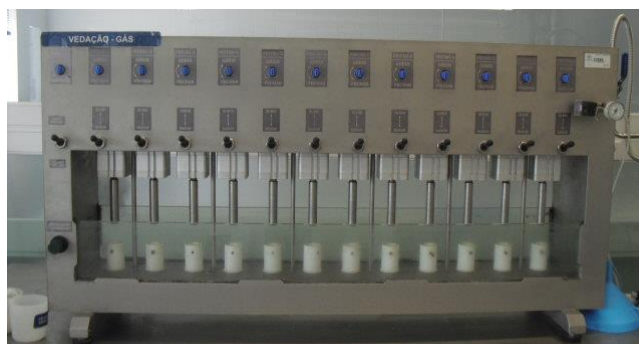


Figura 32 – “Aquário” utilizado para o ensaio de vedação a gás.

Num controlo para as rolhas produzidas com aglomerantes em teste, a realização do ensaio de Vedação a gás é substituído pela realização do ensaio de Vedação em tubo.

Vedação em tubo: as rolhas, previamente tratadas, são engarrafadas em tubos que simulam o gargalo de uma garrafa, ficam a repousar no mínimo 1 hora para que a rolha se adapte ao interior do tubo; em cada tubo é colocada uma porção de solução de azul metileno; os tubos são colocados num sistema de injeção de ar (Figura 33); é distribuído ar a uma pressão de 0,5 bar a cada tubo durante 10 minutos; esta pressão aumenta de 0,5 em 0,5 bar, a cada 10 minutos, até aos 2 bar; neste teste é controlada a presença de fugas internas ou externas e ainda a progressão, que é possível detetar devido à presença do azul metileno.^[37]



Figura 33 – Carrossel de vedação, usado no teste de vedação em tubo.

Absorção: as rolhas são previamente pesadas e submersas em solução hidroalcoólica (20 % (v/v)) por 48 horas ou em água por 72 horas; sendo colocados em estufa a 50 °C; após esse período são retiradas dos frascos e ficam em repouso durante 30 minutos; posteriormente é feita a sua pesagem e calculada a massa de líquido absorvida.

Outros dos ensaios aplicados é o de Ebulição e o Sensorial, sendo este último aplicado aquando dos engarrafamentos.

Ebulição: ensaio normalizado que consiste em colocar a rolha totalmente submersa em água a ferver durante 1 hora, avaliando a sua resistência em termos de agregação. A desintegração da rolha com separação dos grânulos de cortiça indica má qualidade de aglomeração.^[38]

Sensorial: avaliação do desempenho sensorial das rolhas produzidas com os produtos alternativos em estudo, por comparação com rolhas produzidas com os produtos em uso (rolhas referência). Após engarrafamento em cave são efetuadas aberturas de garrafas, programadas no tempo, tendo em vista verificar se há diferenças sensoriais significativas nos vinhos que possam ser imputadas ao produto em estudo. Assim, aquando dos desengarrafamentos, são realizados os chamados testes triangulares; são recolhidas garrafas de cada ensaio, referência e cola em teste, e preparadas séries de três copos de prova, específicos para o teste sensorial (Figura 34); em cada série de 3 copos há sempre 1 amostra repetida em 2 dos copos e 1 diferente no terceiro copo,

sendo que cada série tem uma chave de codificação. Em cada copo deve ser colocado um volume mínimo de 40 cL de vinho para melhor percepção dos aromas; no entanto, as provas sensoriais são realizadas às cegas, ou seja, os provadores não sabem o que está em cada copo, identificando apenas a diferença; são chamados no mínimo 5 provadores, treinados para realizar testes sensoriais, a cada um é pedido que identifique a diferença e porquê; no fim dos testes são somadas as respostas certas de cada provador, tendo em conta a chave definida.



Figura 34 – Copos usados em testes sensoriais.

Na Tabela 12 encontram-se parâmetros dos testes realizados assim como os limites de aplicabilidade correspondentes. Após aprovação pelo laboratório, as rolhas produzidas estão prontas a serem expeditas.

Tabela 12 – Parâmetros de testes e os seus limites de aplicabilidade.

Controlo/Teste	Parâmetro	Limite de aplicabilidade
MedCork	Comprimento	$C^{(1)} \pm 0,5 \text{ mm}$
	Diâmetro	$D^{(2)} \pm 0,3 \text{ mm}$
	Ovalidade	0 a 0,3 mm
	Densidade	240 a 320 kg m^{-3}
	Humidade	4 a 9 %
Torção	Momento de torção	$\geq 16 \text{ daN cm}$
	Ângulo de torção	$\geq 30^\circ$
	Tensão de corte	$\geq 6 \text{ daN cm}^{-2}$
Compressão/Relaxação	Compressão	$75 \pm 5 \text{ daN}$
	Relaxação	$10 \pm 5 \text{ daN}$
Absorção	Absorção	$\leq 25 \%$

⁽¹⁾ C é o valor do comprimento, sendo este dependente do lote

⁽²⁾ D é o valor do comprimento, sendo este também dependente do lote

5. Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para os produtos de base biológica testados na produção de rolhas microaglomeradas de cortiça. Os resultados que aqui se apresentam são referentes às rolhas microaglomeradas produzidas com cada produto de base biológica selecionados, tendo sido analisados os resultados para a caracterização das rolhas, valores obtidos pelo MedCork, e os resultados dos testes de controlo de qualidade anteriormente referidos. Os resultados da análise das rolhas produzidas em escala semi-industrial e engarrafadas só estarão disponíveis após conclusão desta tese

De modo a facilitar a leitura e análise dos resultados foi criado um código para os ensaios realizados em molde piloto, tendo em conta os produtos utilizados e as percentagens incorporadas na produção de rolhas microaglomeradas. Este código encontra-se descrito na Tabela 13.

Tabela 13 – Código dos ensaios e produtos incorporados nos mesmos, realizados em molde piloto.

Ensaio	Tipo de produto	Produtos utilizados
R	Aglomerante	Cola de referência (utilizada em produção)
1	Aglomerante	A
2	Aglomerante	C
3	Aglomerante	D
4	Aditivo	15 % B (m/m) com 6,6 g/cavidade do molde
5	Aditivo	15 % B (m/m) com 6,8 g/cavidade do molde
6	Aditivo	31 % B (m/m) com 6,8 g/cavidade do molde
7	Aditivo	21 % B (m/m) com 6,8 g/cavidade do molde
8	Aditivo	E
9	Aditivo	F
10	Aditivo	G
11	Aditivo	H
12	Aditivo	H com aplicação de UV
13	Aglomerante + Aditivo	18 % A (m/m) + 21 % B (m/m)
14	Aglomerante + Aditivo	24 % A (m/m) + 15 % B (m/m)

5.1. Molde Piloto

Após moldação em molde piloto, a estabilização dos corpos e a sua retificação, as rolhas foram caracterizadas com o auxílio do MedCork. O primeiro parâmetro a ser verificado é o comprimento da rolha, que deve ter um valor de $38,0 \pm 0,5$ mm. Na Figura 35 podem observar-se os valores médios relativamente aos comprimentos obtidos para os ensaios em molde piloto.

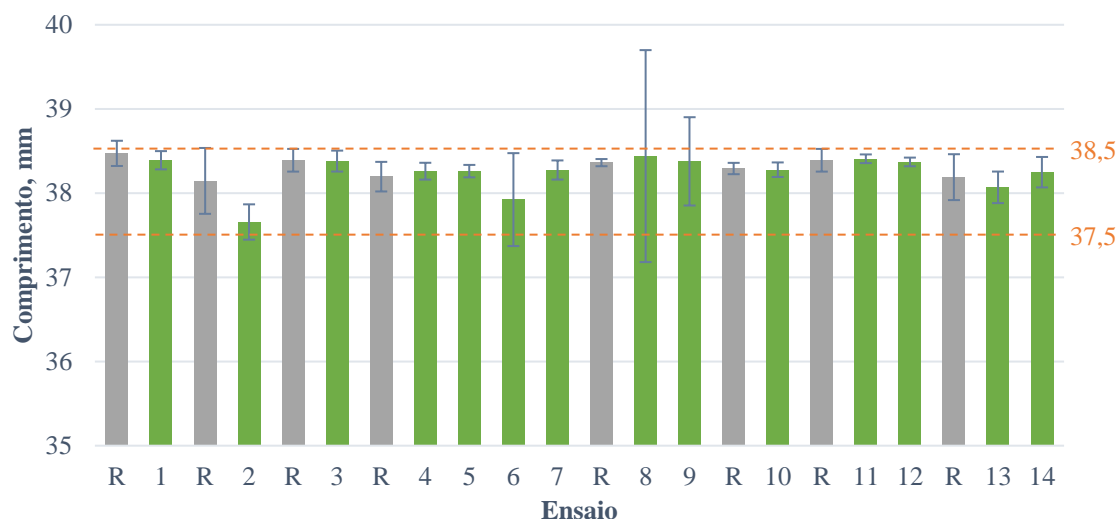


Figura 35 – Valores de comprimento médio obtidos com o MedCork nas rolhas produzidas em molde piloto nos ensaios de 1 a 14 e R(referência).

De acordo com os resultados obtidos verifica-se que o comprimento das rolhas é relativamente semelhante entre todos os ensaios, e que a sua variabilidade é em geral reduzida em relação aos valores médios. Os valores de comprimento obtidos nos ensaios de teste (novas formulações) são equivalentes aos obtidos nos respectivos ensaios de referência, respetivos, ou ligeiramente inferiores.

Após medição do comprimento foi obtido o diâmetro médio, sendo o valor de referência de $24,0 \pm 0,3$ mm. Na Figura 36 estão representados os valores médios obtidos para o diâmetro, e os respetivos desvios padrão, obtidos para cada ensaio.

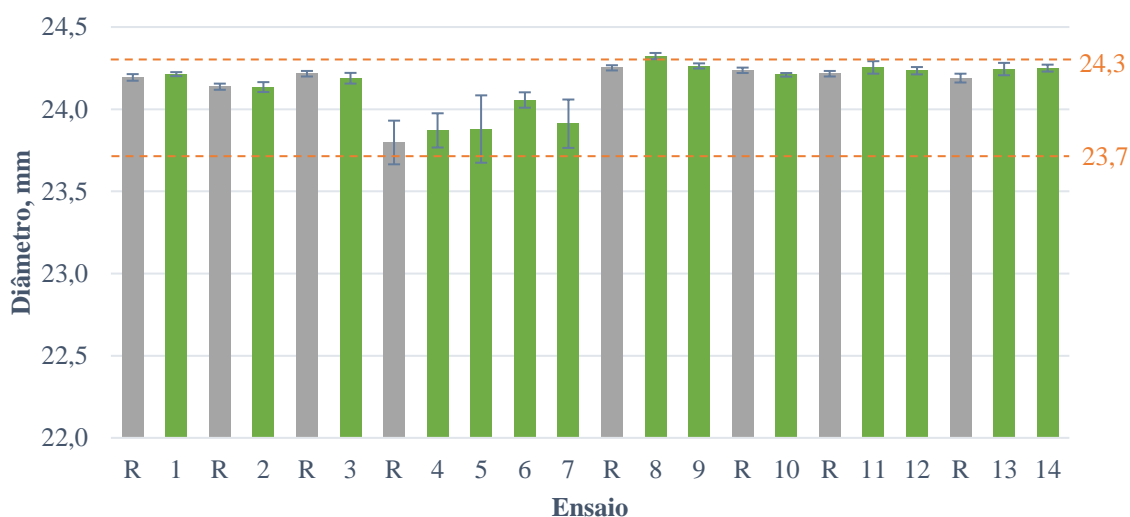


Figura 36 – Diâmetros médios obtidos pelo MedCork nas rolhas produzidas em molde piloto nos ensaios de 1 a 14 e R(referência) e respetivos desvios padrão.

Tal como para o comprimento, os valores médios obtidos para o diâmetro das rolhas produzidas com produtos biológicos são semelhantes ou ligeiramente inferiores aos valores de referência.

Em suma, analisando os valores de comprimento e diâmetro obtidos verifica-se que, de uma forma geral, as rolhas obtidas nos ensaios com produtos biológicos tendem a ter uma maior retração face às rolhas de referência.

Os fatores dimensionais são importantes já que para obter um produto final com iguais dimensões poderá ser necessário produzir *corpos* com dimensões superiores, para que, aquando da estabilização, os *corpos* produzidos com produtos de base biológica tenham iguais dimensões aos produzidos com os produtos de referência.

No seguimento da caracterização de cada rolha produzida, foi feita a sua pesagem, obtendo-se a massa média das rolhas. Na Figura 37 estão representadas as massas médias obtidas para cada ensaio e os desvios padrões associados.

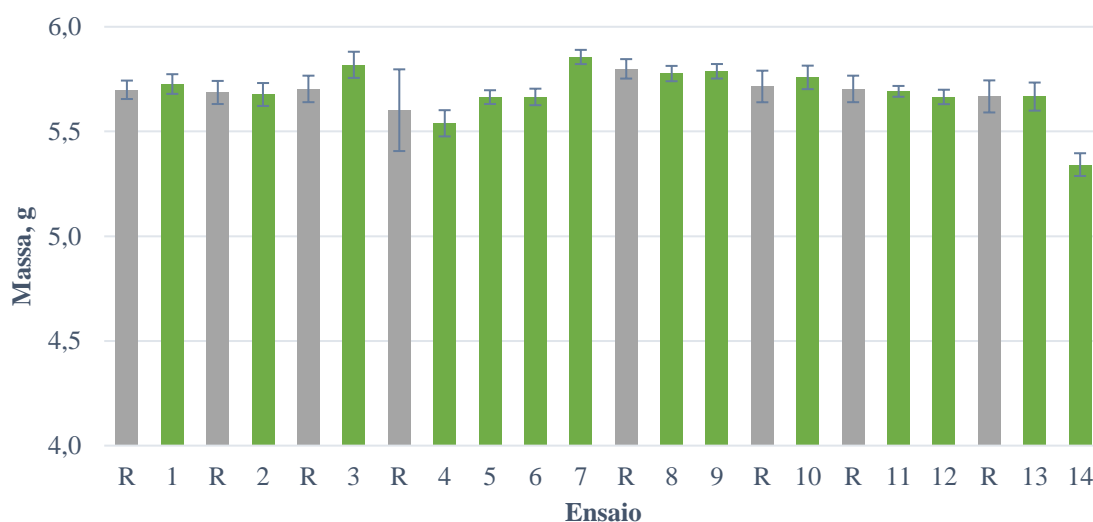


Figura 37 – Valores médios das massas obtidas através do MedCork nas rolhas produzidas em molde piloto nos ensaios de 1 a 14 e R(referência).

Tendo em conta os resultados obtidos, verifica-se que, em média, os valores se encontram entre 5 e 6 g, sendo que os valores obtidos para as colas em teste não se distanciam muito da referência. A massa média obtida para cada ensaio reflete também os valores dimensionais, já que, uma maior retração corresponde uma maior massa volúmica.

Outros parâmetros essenciais na caracterização das rolhas são a humidade e a massa volúmica aparente. Tendo em conta os resultados obtidos para a humidade – Figura 38 – verifica-se que de uma forma geral todos os produtos se encontram dentro de especificação, entre 4% e 9% (percentagens mássicas), com a exceção do ensaio 8.

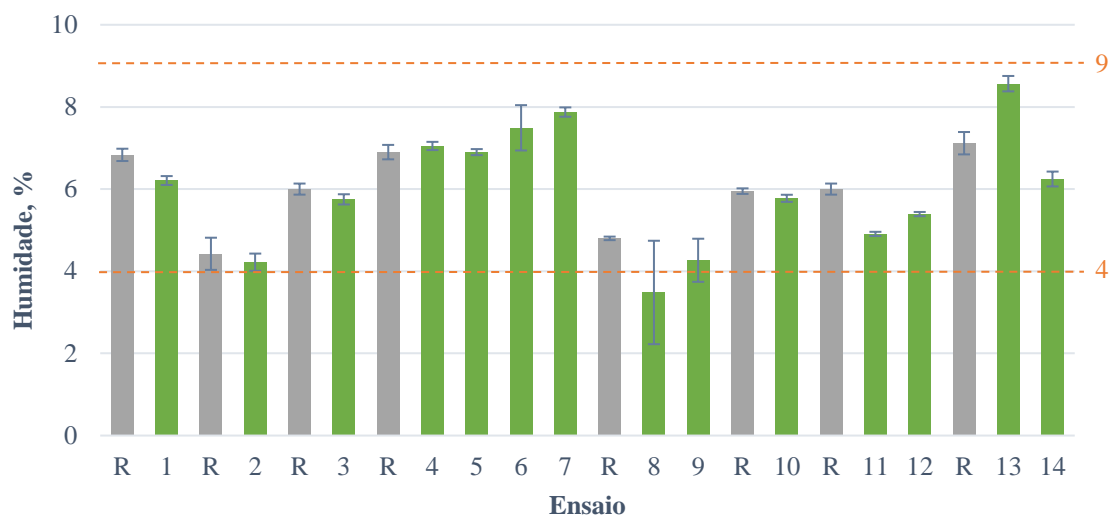


Figura 38 – Valores médios de humidade obtidos no MedCork para os ensaios de 1 a 14 e referências, e limites de especificação.

Contudo, a cola de referência normalmente resulta numa humidade média superior à dos produtos em teste, com exceção dos ensaios 4 a 7 e 13. Este resultado seria de esperar já que as rolhas produzidas contêm na sua formulação o produto B, que consiste numa emulsão, acrescentando assim uma percentagem de humidade à mistura aquando da sua adição.

O valor de massa volúmica aparente a 6 % de humidade, reflete a densidade corrigida a 6% de humidade, de forma a tornar a análise e a comparação das rolhas produzidas mais lógica e correta. Os valores médios obtidos para este parâmetro encontram-se na Figura 39.

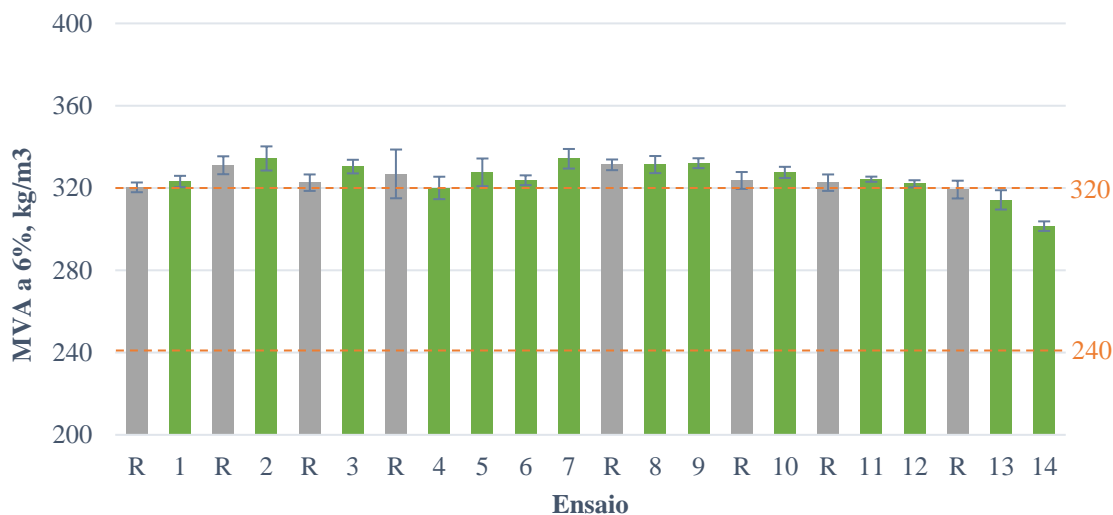


Figura 39 – Densidades médias obtidas para as rolhas produzidas nos ensaios de 1 a 14 e respetivas referências, assim como os limites de especificação.

A análise dos resultados apresentados na Figura 39 permite verificar que geralmente os valores se encontram no limite ou mesmo fora de especificação. No entanto, observa-se o mesmo comportamento nas rolhas de referência. Tendo em consideração que estes ensaios foram

realizados em molde piloto, e que tanto a referência como a amostra em teste foram afetadas de igual forma por variáveis inerentes ao sistema, e atendendo a que o desvio à especificação é relativamente aceitável (até 4,5% do valor máximo de especificação), decidiu-se derregar os resultados não conformes em massa volúmica aparente. É importante salientar que a massa volúmica aparente reflete o grau de retração assim como a humidade encontrada nas rolhas produzidas.

Caracterizadas as rolhas obtidas em cada ensaio, foi realizado o teste de ebulição. É geralmente um teste crítico. Em que se faz a primeira seleção dos produtos com potencial ou não. Os resultados de seguida apresentados relativos aos testes físico-mecânicos referem-se apenas aos produtos cujas rolhas não se desintegraram no teste de ebulição. São apresentados os resultados obtidos para cada parâmetro analisado em cada teste, assim como os limites de especificação impostos e aplicados aquando da aprovação dos lotes.

Como referido no capítulo Materiais e Métodos, a análise do comportamento físico-mecânico das rolhas considera 5 parâmetros obtidos nos testes de torção e compressão/relaxação, nomeadamente o momento de torção (momentos tursor), o ângulo de torção, as forças de compressão e relaxação e a taxa de recuperação.

Considerando o parâmetro do ensaio de torção denominado momento tursor e os resultados presentes na Figura 40, verifica-se uma concordância com os limites de especificação, sendo o limite inferior aceitável de 16 daN cm. Comparando os resultados médios obtidos para as colas em teste e a respetiva referência, verifica-se um aumento nos ensaios 1, 3, 13 e 14, e uma diminuição no valor médio nos restantes ensaios.

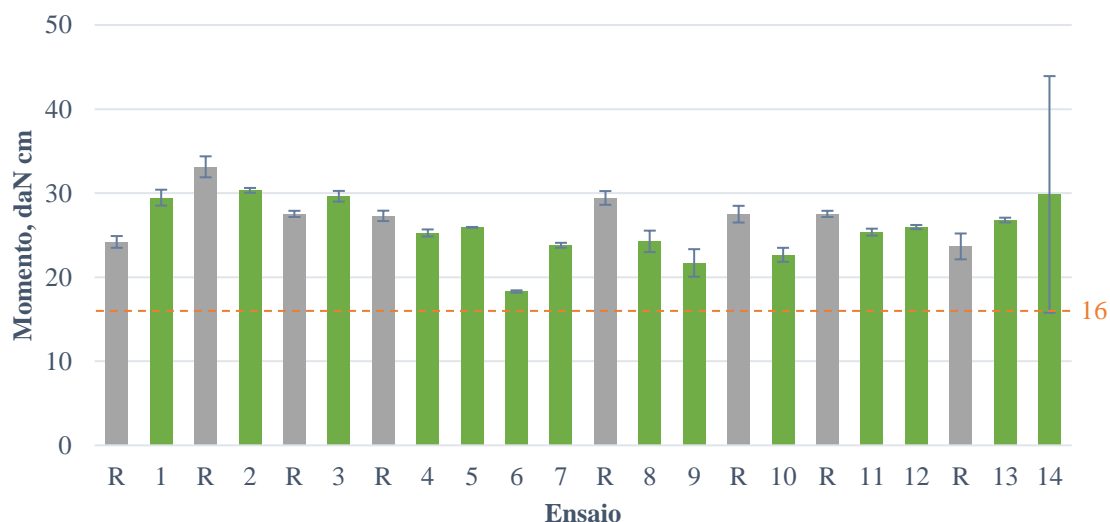


Figura 40 – Resultados médios do valor do momento obtidos no teste de torção e respetivo limite inferior de especificação.

Os resultados obtidos no ensaio 13 e 14 seriam de esperar, já que utilizam o mesmo aglomerante usado no ensaio 1 (aglomerante A). Um maior momento tursor significa uma maior força da rolha produzida aquando da rotura, pelo que os produtos utilizados nos ensaios referidos

(1, 3, 13 e 14) conferem ao produto final uma maior resistência. A diminuição do momento torsor nos ensaios 4 a 7 devem-se ao facto de estes incluírem na sua formulação um produto com maior incorporação de água, o que torna as rolhas menos rígidas e, portanto, com menor força aquando da rotura.

Outro dos parâmetros obtidos no teste de torção é o ângulo aquando da rutura das rolhas, tendo um valor mínimo de 30°. Analisando a Figura 41 verifica-se uma conformidade em relação ao limite de especificação.

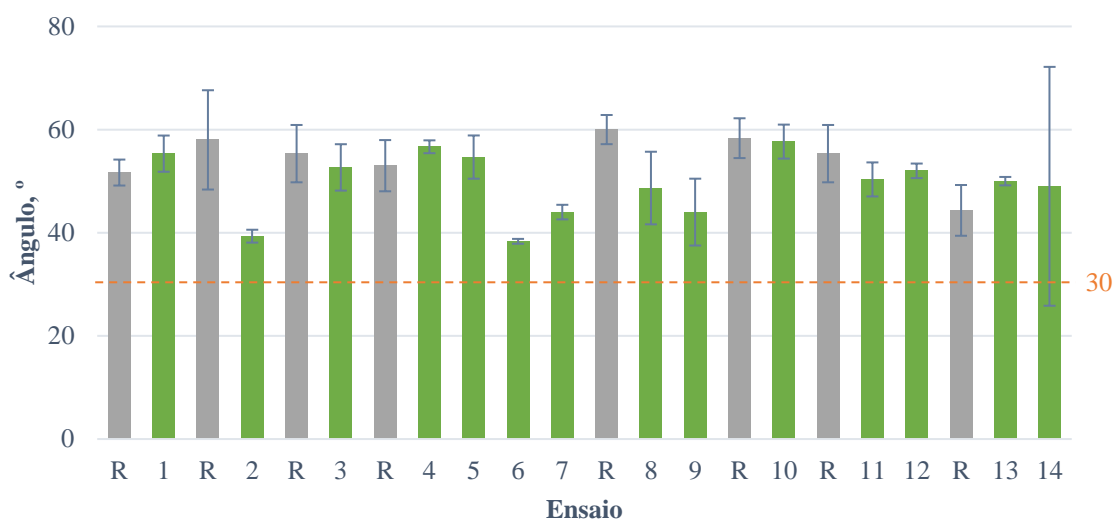


Figura 41 – Valores médios obtidos para o ângulo de torção e respetivo limite inferior de especificação.

De uma forma geral, todos os ensaios apresentam um menor ângulo médio de rutura, ou seja, para os produtos em teste a rutura da rolha quando aplicada torção ocorre mais cedo do que a respetiva referência. Isto significa que as rolhas microaglomeradas produzidas com os produtos de referência apresentam uma maior elasticidade quando comparados com os produtos em teste. No entanto, nos ensaios 1, 4, 5, 13 e 14 o mesmo não se verifica, sendo o ângulo de torção mais elevado que a referência respetiva.

É importante salientar que, face aos resultados apresentados, um maior momento de torção não significa necessariamente um menor ângulo de torção. Ou seja, seria de esperar que uma rolha com uma maior força no momento de rotura fosse uma rolha com maior rigidez e, portanto, com menor ângulo de torção.

Num primeiro momento e analisando os resultados médios obtidos nos parâmetros do ensaio de torção verifica-se que o produto que confere às rolhas microaglomeradas maior resistência à torção e também maior rigidez é o produto A, sendo este usado nos ensaios 1, 13 e 14.

No teste de compressão e relaxação são controlados três parâmetros: compressão, relaxação e recuperação.

Analisando os resultados médios obtidos para a resistência que a rolha oferece quando da compressão (Figura 42) e considerando os limites de especificação impostos (70 a 80 daN), verifica-se uma grande oscilação nos mesmos.

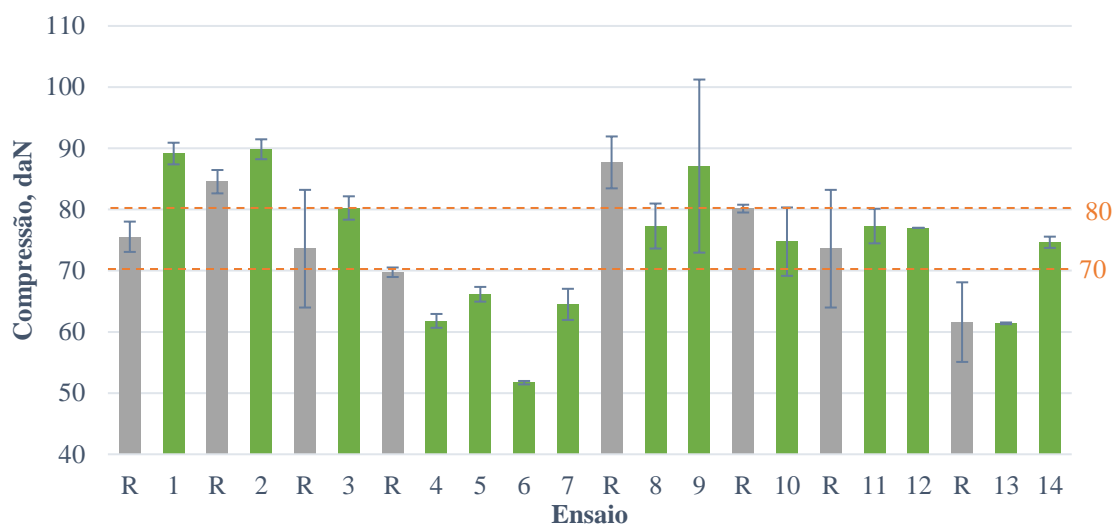


Figura 42 – Força média exercida pela rolha quando da compressão da mesma e respectivos limites de especificação.

De acordo com a Figura 42, apenas nos ensaios 8, 10, 11, 12 e 14 são obtidas rolhas que cumprem a especificação relativa a este parâmetro. De acordo com os resultados, verifica-se que as rolhas produzidas nos ensaios 1, 2, 3, 11, 12 e 14 apresentam uma maior dureza, visto que estas oferecem uma maior resistência quando da compressão em relação à respectiva referência. Nos ensaios 4 a 10, os produtos utilizados conferem às rolhas menos dureza que a referência.

Posteriormente, foi analisada a força de relaxação, estando os resultados obtidos para este parâmetro sumariados na Figura 43. De uma forma geral, os resultados obtidos encontram-se entre 5 e 15 daN, sendo estes os limites de especificação aplicados.

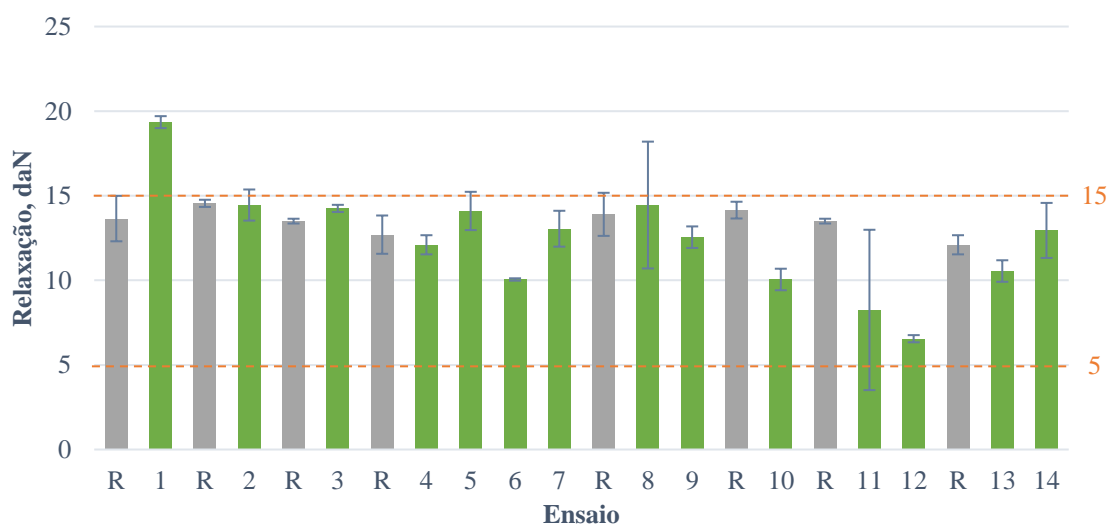


Figura 43 – Força média exercida pela rolha quando da relaxação da mesma e respectivos limites de especificação.

Em geral, todos os ensaios deram resultados dentro de especificação, exceto o ensaio 1. Nos ensaios 1, 3, 5, 8 e 14 verifica-se um aumento do valor médio de relaxação face à referência respectiva. Este resultado demonstra que as rolhas produzidas nestes ensaios apresentam uma maior resiliência e elasticidade, em relação à referência. Segundo os resultados médios obtidos para a relaxação, para os ensaios 4, 6, 9 a 14 verifica-se que os produtos utilizados conferem às rolhas menor resiliência e elasticidade em relação à referência.

Após analisar as forças de compressão e relaxação obtidas para cada ensaio, é essencial analisar os resultados obtidos para a taxa de recuperação, sendo este um parâmetro representativo da elasticidade característica de cada rolha e da sua memória física, ou seja, a capacidade que tem de voltar à sua forma inicial.

Considerando assim a Figura 44 verifica-se uma concordância com o limite de especificação de 95 %.

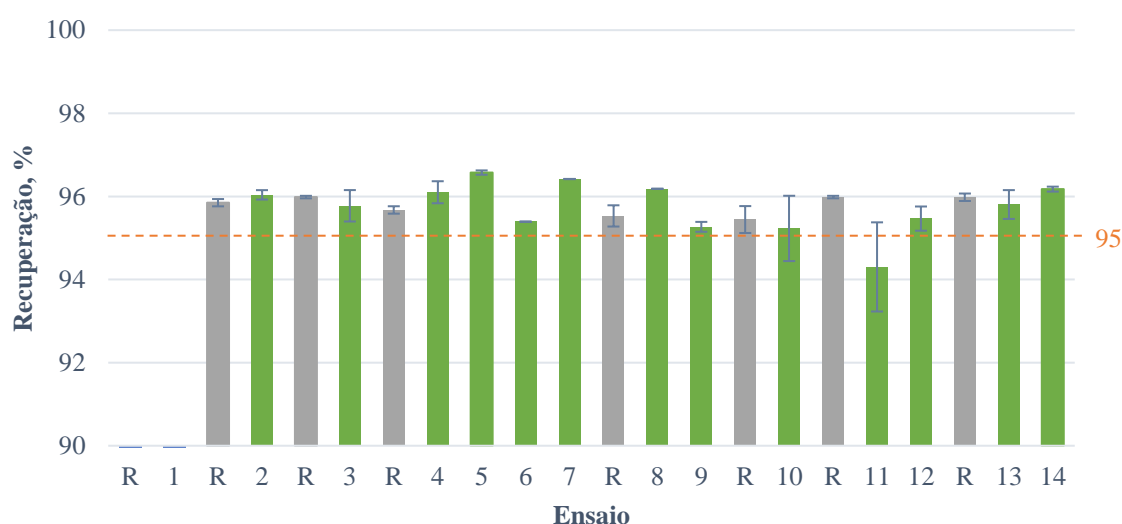


Figura 44 – Recuperação média das rolhas a cada ensaio e respetivo limite de especificação inferior.

De acordo com os resultados demonstrados, verifica-se que todos se encontram dentro de especificação, com a exceção do ensaio 11, que se encontra com uma percentagem de recuperação inferior a 95%. Comparando os ensaios e a respetiva referência, observa-se que nos ensaios 4, 5, 7, 8 e 14 as rolhas produzidas apresentam em média uma maior elasticidade. No entanto a diminuição dos valores médios para restantes ensaios face às referências correspondentes não é considerável, com exceção do ensaio 11.

No ensaio 11 foi utilizado o produto H não tendo sido aplicada cura UV, este facto demonstra assim que este produto precisa efetivamente de cura UV (ensaio 12) para que a sua performance seja equivalente à da referência.

Após a análise do comportamento físico-mecânico das rolhas produzidas em cada ensaio, foram analisados os resultados obtidos para o teste de absorção, um parâmetro físico-químico de

enorme relevância. Na Figura 45 estão representadas as percentagens (em massa) de água absorvida aquando do teste de absorção, assim como o limite de especificação superior de 25%.

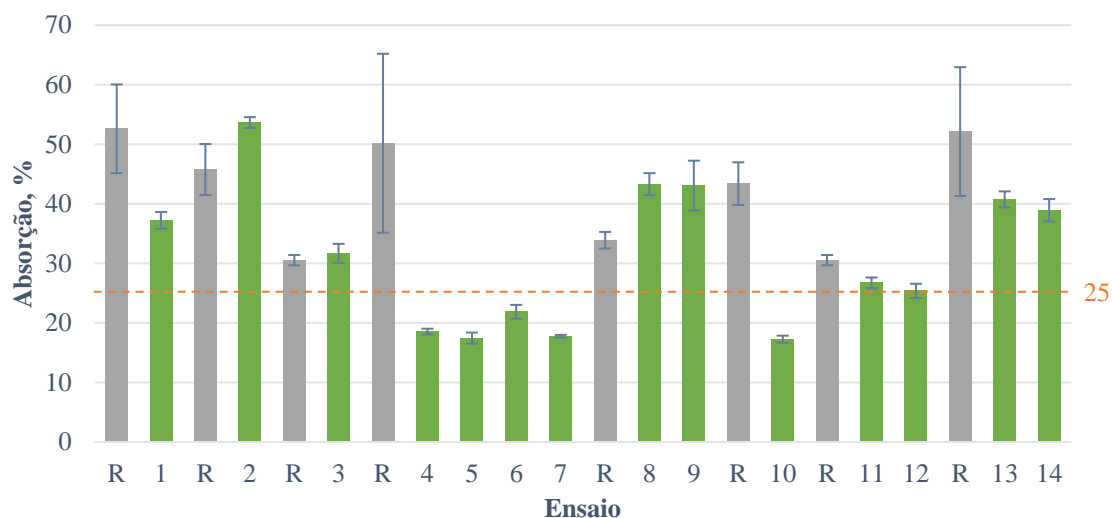


Figura 45 – Resultados médios de absorção e limite superior de especificação.

De uma forma geral, os resultados obtidos para cada ensaio encontram-se fora de especificação com exceção dos ensaios 4 a 7 e 10. No entanto é importante salientar que, assim como os produtos em teste, as respetivas referências se encontram igualmente fora de especificação. Verifica-se que nos ensaios 1, 4 a 7 e 10 a 14, os produtos utilizados conferem às rolhas uma maior hidrofobicidade quando comparadas com a referência. Já nos ensaios 2, 3, 8 e 9 os produtos usados na produção de rolhas microaglomeradas conferem-lhes uma menor hidrofobicidade quando comparados com a referência.

É importante referir que o produto B cumpre com o objetivo da sua aplicação, ou seja, a diminuição da absorção nas rolhas microaglomeradas, sendo o resultado destacado nos ensaios 4 a 7. O produto G, utilizado no ensaio 10, sendo um óleo, apresenta-se como um potencial substituto para o óleo parafinado, já que o resultado neste teste é bastante satisfatório. Nos ensaios 8 e 9 os resultados vão de encontro ao esperado, já que os produtos neles testados são óleos e deveriam apresentar uma maior hidrofobicidade quando em contacto com a água.

Em resumo, e face ao apresentado na Tabela 14, os produtos que apresentam melhor desempenho na produção de rolhas microaglomeradas de cortiça foram o B e G, incorporados nos ensaios 4 a 7 e 10, respetivamente. É importante salientar que, apesar de as rolhas produzidas com o produto A terem um desempenho à partida fora de especificação, quando é incorporado o produto B na formulação das mesmas, estas passam a apresentar um bom desempenho (ensaios 13 e 14).

Tabela 14 – Tabela resumo dos principais resultados.

Teste (limite)	A	B	C	D	E	F	G	H	A+B
Humidade (4 a 9 %)	OK	OK	OK	OK	↓	OK	OK	OK	OK
MVA a 6% (240 a 320 kg m ⁻³)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	OK
Momento (≥ 16 daN cm)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Ângulo (≥ 30°)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
F. Compressão (70 a 80 daN cm ⁻²)	↑	↓	↑	↑	OK	↑	OK	OK	↓
F. Relaxação (5 a 15 daN cm ⁻²)	↑	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Recuperação (≥ 95 %)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	↓	OK
Absorção (≤ 25 %)	↑	OK	↑	↑	↑	↑	OK	↑	↑
Vedação em tubo	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Contagem (n° OK)	5	7	6	6	6	6	8	6	7

OK = dentro de especificação

↑ = acima de especificação

↓ = abaixo de especificação

Analisando o resumo dos resultados obtidos em molde piloto verifica-se que o produto E tende a conferir menor humidade às rolhas microaglomeradas de cortiça. Em termos de força de compressão, os produtos A, C, D e F conferem às rolhas maior força quando comprimidas, sendo que apenas o produto A confere às rolhas uma maior força aquando da relaxação. Rolhas produzidas com o produto H apresentam uma menor recuperação após simulação de engarrafamento.

Tendo em conta as percentagens de matéria biológica em cada produto e as formulações utilizadas no molde piloto em cada ensaio foi possível determinar a percentagem de biomassa no produto final, segundo a Equação 3.

$$\% \text{ Bio} = \frac{M_{\text{granulado}} \times \text{Bio}_{\text{granulado}} + M_{\text{cola}} \times \text{Bio}_{\text{cola}} + M_{\text{aditivo}} \times \text{Bio}_{\text{aditivo}} + M_{\text{TS}} \times \text{Bio}_{\text{TS}}}{M_{\text{granulado}} + M_{\text{cola}} + M_{\text{aditivo}} + M_{\text{TS}}} \quad (3)$$

Obtiveram-se então os resultados presentes na Tabela 15. Note-se que a percentagem de biomassa do granulado de cortiça é de 100%, pois é um produto completamente natural. Foram ainda consideradas percentagens nulas de biomassa para os produtos de base petroquímica, ou seja, cola de referência, óleo parafinado e o tratamento de superfície *standard*.

Tabela 15 – Percentagem de biomassa no produto final produzido em molde piloto, tendo em conta o produto em teste utilizado e a sua percentagem mássica incorporada na mistura.

Ensaio	% Biomassa no produto final
Ref. ^a	74,07
1 (A)	92,21
2 (C)	Sem informação
3 (D)	Sem informação
4 e 5 (15% B)	75,75
6 (31% B)	78,57
7 (21% B)	81,81
8 (E)	75,85
9 (F)	75,85
10 (G)	75,85
11 e 12 (H)	75,85
13 (18% A + 21% B)	94,54
14 (24% A + 15% B)	92,72

De acordo com os resultados obtidos, as alternativas de base biológica encontradas são satisfatórias já que representam um aumento de incorporação de biomassa face à referência, podendo esse aumento ir até cerca de 20% A melhor alternativa, ou seja, com maior incorporação de biomassa é a que combina a utilização do produto A como cola de aglomeração e o produto B como aditivo, representando um aumento de cerca de 20% em biomassa relativamente à referência. Esta é também uma boa alternativa em termos de desempenho físico-químico e mecânico como verificado anteriormente.

5.2. Escala Semi-Industrial

Com o intuito de aprimorar a análise do comportamento físico-químico e mecânico e avaliar o desempenho sensorial das rolhas produzidas com produtos de base biológica foram realizados ensaios à escala semi-industrial. Os ensaios realizados tiveram em conta os recursos disponíveis e a disponibilidade da Moldadora 9, já que esta é uma moldadora utilizada para produção diária.

Foram então testadas duas formulações, uma com o produto A e outra com a junção do produto A e G. No tratamento das rolhas produzidas com o produto A como cola de aglomeração e o produto G em substituição do óleo parafinado, foi ainda incorporado um terceiro produto, produto I, que consiste num produto aplicado no tratamento de superfície. Note-se que este teste em escala semi-industrial é o mais próximo de uma formulação com 100% de biomassa incorporada em rolhas microaglomeradas de cortiça realizado até à data.

À semelhança do que foi feito à escala piloto, também à escala semi-industrial foi realizado o controlo com o auxílio do MedCork, para caracterizar as rolhas produzidas, tendo de seguida sido aplicados os testes de controlo de qualidade.

Considerando a caracterização das rolhas produzidas verifica-se que a nível de comprimento a concordância de valores em relação às referências é claramente visível – Figura 46. Note-se que as rolhas produzidas no ensaio com produto A foram retificadas para um calibre de 44×24 mm, sendo as rolhas produzidas no ensaio com os produtos A e G para um calibre de 38×24 mm.

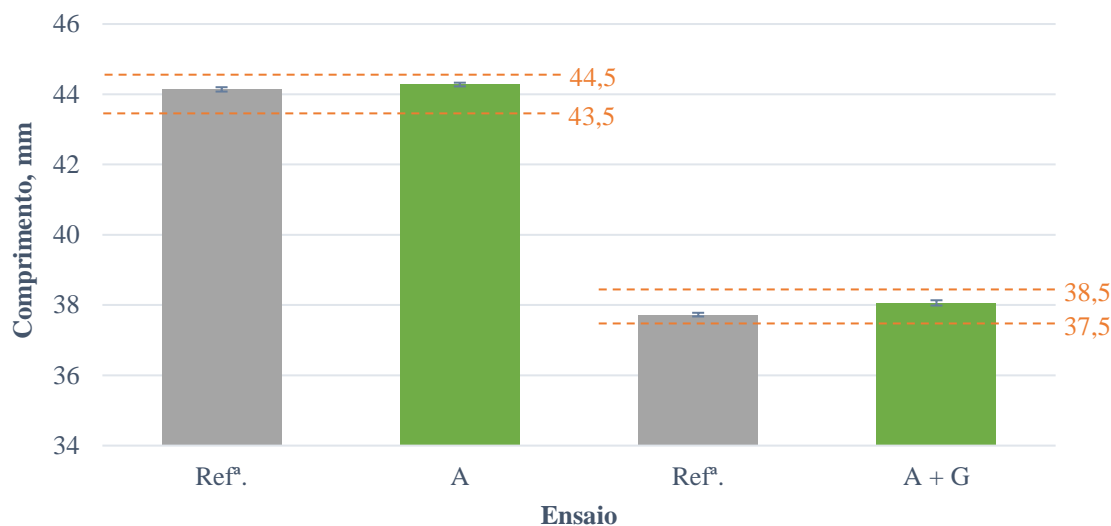


Figura 46 – Comprimentos médios obtidos com o MedCork nas rolhas produzidas em escala semi-industrial nos ensaios A, A+G e referências respetivas.

Como referido, o comprimento médio obtido para as rolhas do ensaio com os dois produtos de base biológica (A + G) foi inferior ao anterior (A) pois aquando da moldação e estabilização, os corpos produzidos com os produtos A e G apresentavam uma retração considerável, impedindo a retificação para um calibre de 44×24 mm.

Posteriormente, foi obtido o diâmetro de cada rolha, estando apresentados na Figura 47 os resultados médios obtidos para cada ensaio. Analisando a Figura 47, verifica-se também uma concordância entre referências e produtos em teste.

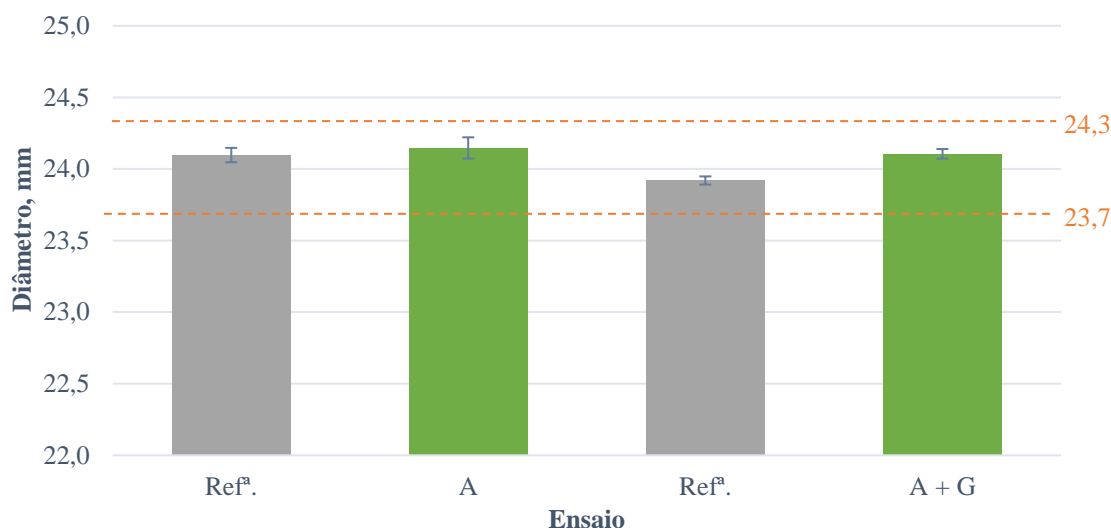


Figura 47 – Diâmetros médios obtidos através do MedCork para as rolhas produzidas em escala semi-industrial nos ensaios A, A+G e referências respetivas.

Os resultados obtidos para o comprimento e diâmetro médios estão de acordo com os obtidos anteriormente em escala piloto (Figura 35 e Figura 36).

Outro dos parâmetros caracterizador das rolhas é a sua massa, estando os resultados obtidos nestes ensaios representados na Figura 48. Face aos resultados, verifica-se um ligeiro aumento de massa nas rolhas produzidas com os produtos de base biológica face às respetivas referências.

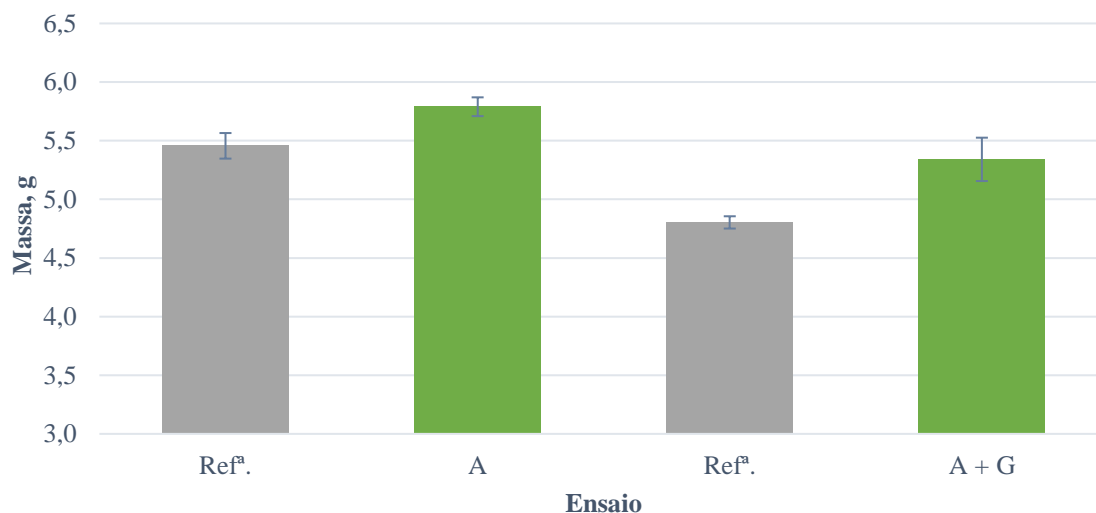


Figura 48 – Valores médios obtidos pelo MedCork para as massas das rolhas produzidas em escala semi-industrial nos ensaios A, A+G e respetivas referências.

Assim como os parâmetros dimensionais, também a massa se encontra dentro do esperado relativamente aos ensaios em molde piloto (Figura 37).

Tal como referido anteriormente, a humidade é outro dos parâmetros caracterizador das rolhas produzidas. Os valores médios obtidos para a percentagem de humidade nas rolhas de cada

ensaio, assim como os desvios padrões associados a cada amostra, encontram-se representados na Figura 49.

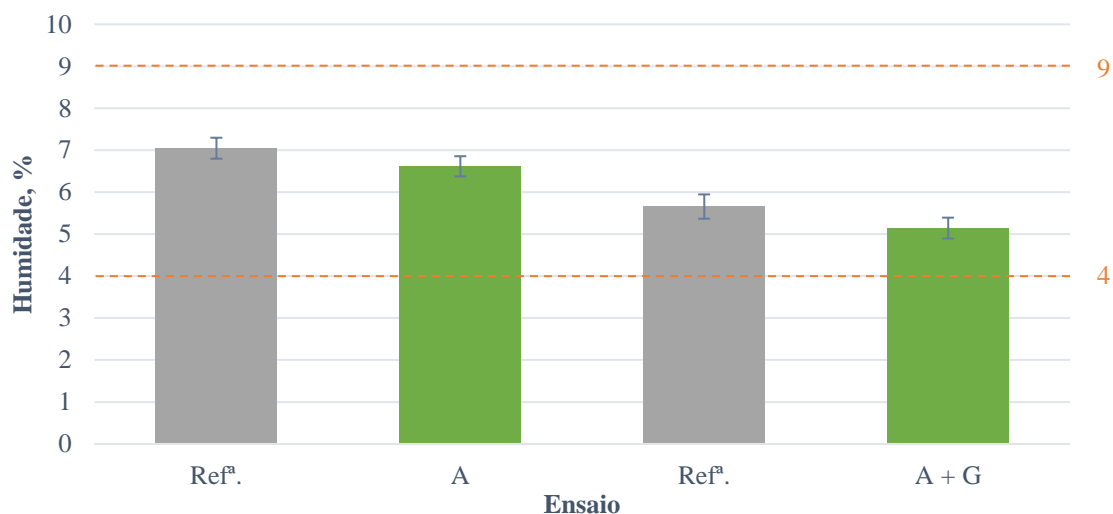


Figura 49 – Valores médios de humidade obtidos no MedCork para as rolhas produzidas em escala semi-industrial nos ensaios identificados (A, A+G e referências) e respetivos limites de especificação.

De acordo com os resultados, verifica-se que a humidade das rolhas produzidas com produtos de base biológica tem tendência a diminuir quando comparados com a respetiva referência, como verificado anteriormente em escala piloto (Figura 38). Apesar dessa diminuição, os resultados encontram-se dentro de especificação.

Considerando o último parâmetro caracterizador das rolhas (massa volúmica aparente corrigida a 6 % de humidade) e os resultados apresentados na Figura 50, verifica-se um aumento da massa volúmica aparente das rolhas produzidas com os novos produtos perante as respetivas referências. De acordo com os limites de especificação impostos (240 a 320 kg m⁻³), verifica-se que foram obtidas rolhas dentro de especificação para os dois ensaios.

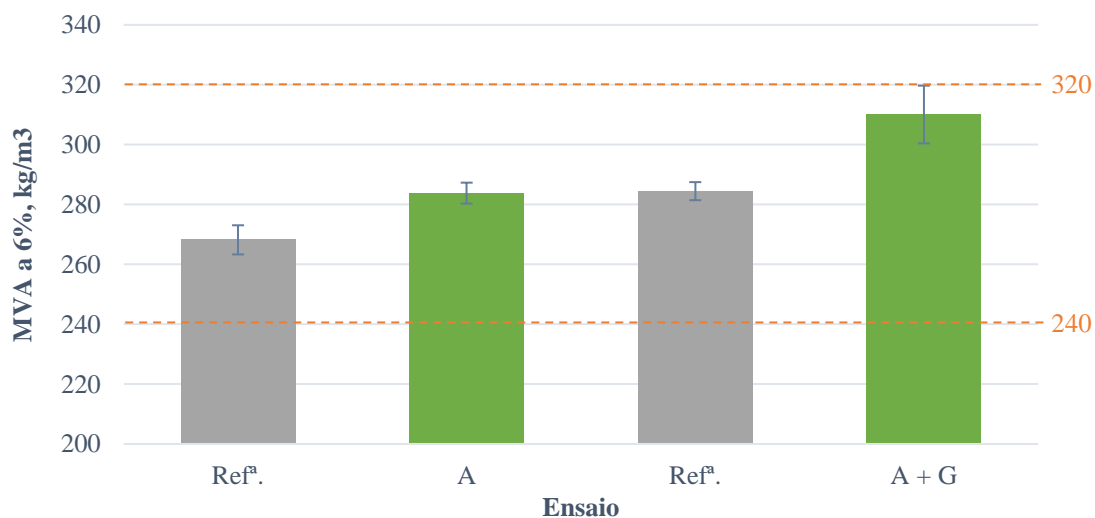


Figura 50 – Valores médios de MVA a 6% obtidos com o auxílio do MedCork para as rolhas produzidas nos ensaios A e A+G e referências correspondentes, assim como limites de especificação.

Na Figura 50 é ainda possível verificar que as alternativas de base biológica apresentam um ligeiro aumento na massa volúmica aparente face às referências respetivas, o que poderá ser justificado pela maior massa apresentada. Este aumento foi também verificado nos ensaios preliminares realizados em escala piloto (Figura 39).

Feita a caracterização dimensional das rolhas produzidas em cada ensaio foi feito o estudo do desempenho físico-químico e mecânico das rolhas produzidas. É importante ainda referir que, internamente, a experiência mostra que, em geral, os resultados à escala semi-industrial são melhores e mais realistas e representativos do que o molde piloto, já que a esse estão associados mais erros experimentais.

Primeiramente, foram analisados os resultados do comportamento físico-mecânico das rolhas de cada ensaio, estando na Figura 51 apresentados os resultados do momento de torção, adquiridos no ensaio de torção.

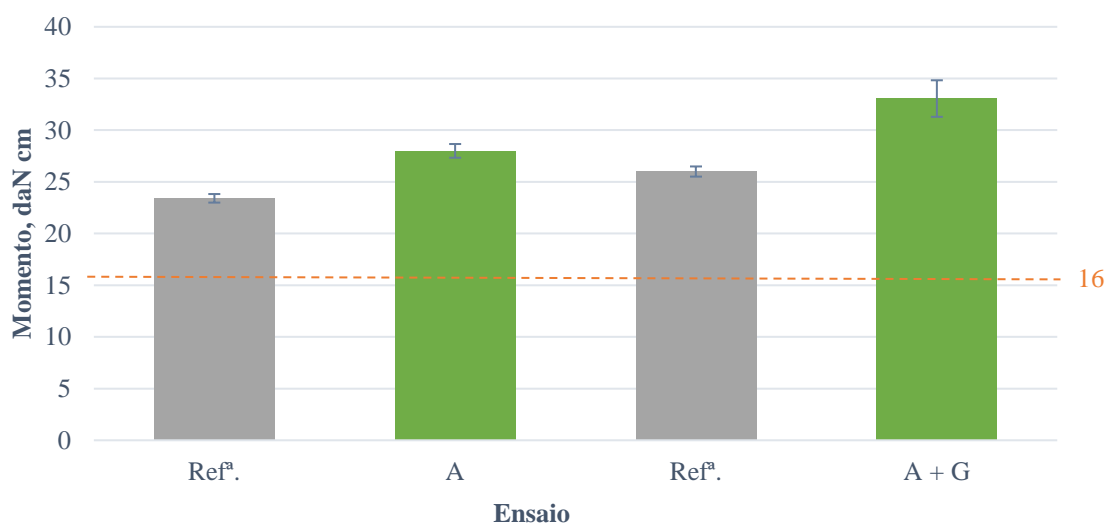


Figura 51 – Momentos médios obtidos para cada ensaio realizado.

De acordo com o observado na Figura 51 verifica-se um aumento do valor médio do momento de torção das rolhas produzidas com os produtos alternativos, face à respetiva referência. Então, os novos produtos oferecem uma maior resistência mecânica, visto que aquando da rutura, a força exercida é superior.

Outro parâmetro dado pelo teste de torção é o ângulo de torção, os resultados obtidos apresentam-se na Figura 52.

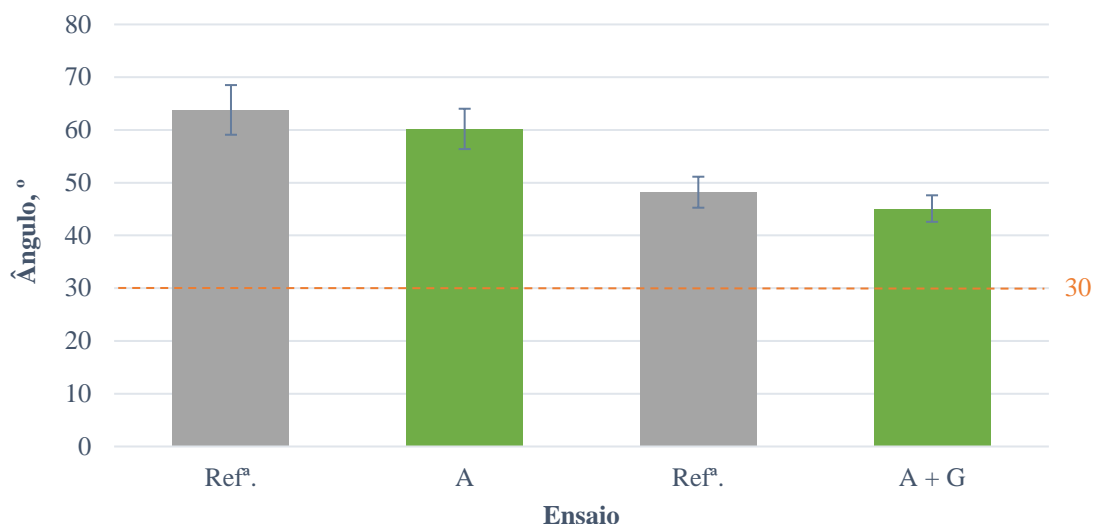


Figura 52 – Ângulos médios obtidos para cada ensaio e limite mínimo de especificação.

Analisando o gráfico acima, verifica-se que os novos produtos conferem às rolhas menor elasticidade, ou seja, que o valor do ângulo aquando da rutura diminui em relação à respetiva referência. No entanto, os valores encontram-se dentro de especificação e a diminuição é pouco significativa.

Para o produto A, o mesmo foi verificado anteriormente, sendo que para o produto G seria de esperar uma diminuição tanto no momento de torção como no ângulo, face à referência (Figura 40 e Figura 41). Verifica-se então que o produto A tem um maior impacto na formulação que o produto G.

Outro parâmetro que nos dá o parecer quanto ao comportamento físico-mecânico das rolhas é a força de compressão, obtida no teste de compressão e relaxação. Na Figura 53 é possível verificar os valores médios obtidos para a força de compressão obtida para cada ensaio.

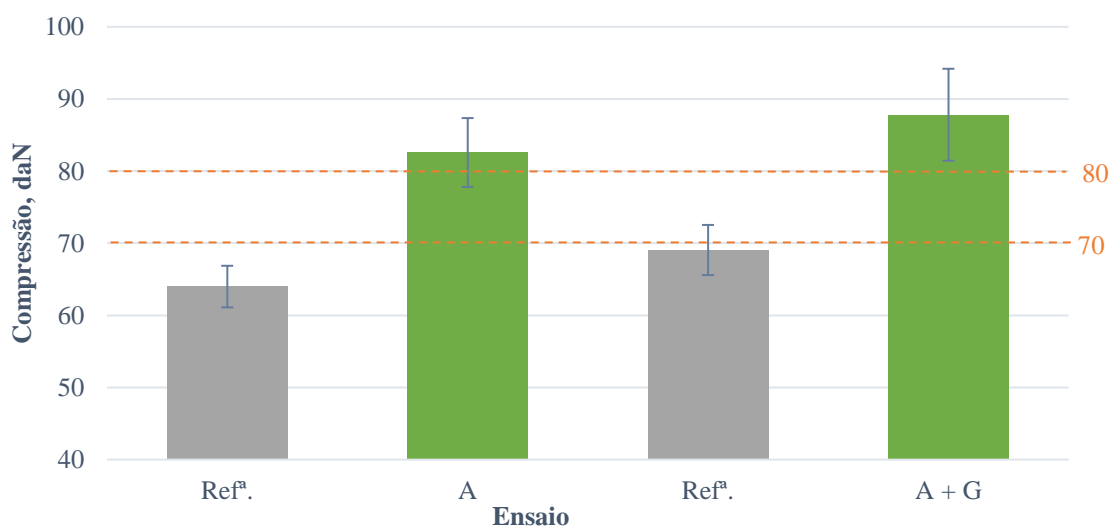


Figura 53 – Forças de compressão médias obtidas para cada amostragem e limites de especificação correspondentes.

De acordo com os resultados obtidos neste teste, verifica-se que os valores se encontram fora de especificação. Comparando os produtos em teste com as referências correspondentes, verifica-se um aumento no valor da força aquando da compressão, isto significa rolhas mais robustas. Este resultado pode dever-se aos valores obtidos para as massas médias, sendo também superiores à referência, pois um produto mais denso oferece maior resistência a uma força que o comprime.

Analisando os resultados obtidos para a força de relaxação – Figura 54 – verifica-se que estes se encontram dentro de especificação.

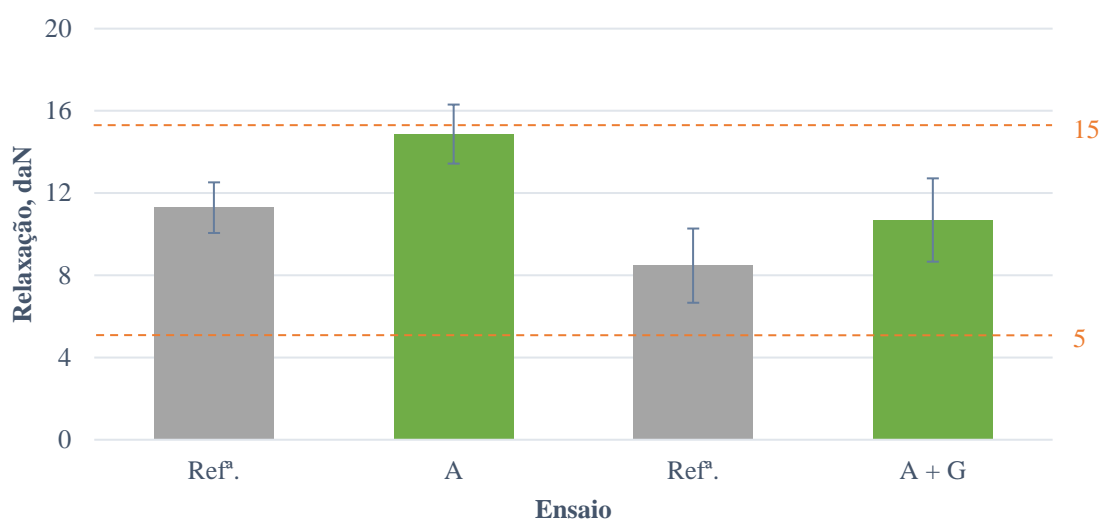


Figura 54 – Forças de relaxação média obtidas para cada ensaio e respetivos limites de especificação.

À semelhança dos resultados obtidos para a força de compressão, as forças médias de compressão obtidas para as rolhas com os produtos em teste são superiores às respetivas referências. Este resultado vem sublinhar o anteriormente afirmado, ou seja, que as rolhas com os produtos em teste são mais resilientes e robustas.

Tal como no teste de torção, os parâmetros analisados no teste de compressão/relaxação coincidem com o esperado face aos resultados obtidos em molde piloto relativamente ao produto A; sendo esperada uma diminuição nos parâmetros quando aplicado o produto G (Figura 42 e Figura 43).

A percentagem de recuperação da rolha é outro dos parâmetros que descrevem a performance físico-mecânica da mesma. Os resultados para este parâmetro podem ser observados na Figura 55.

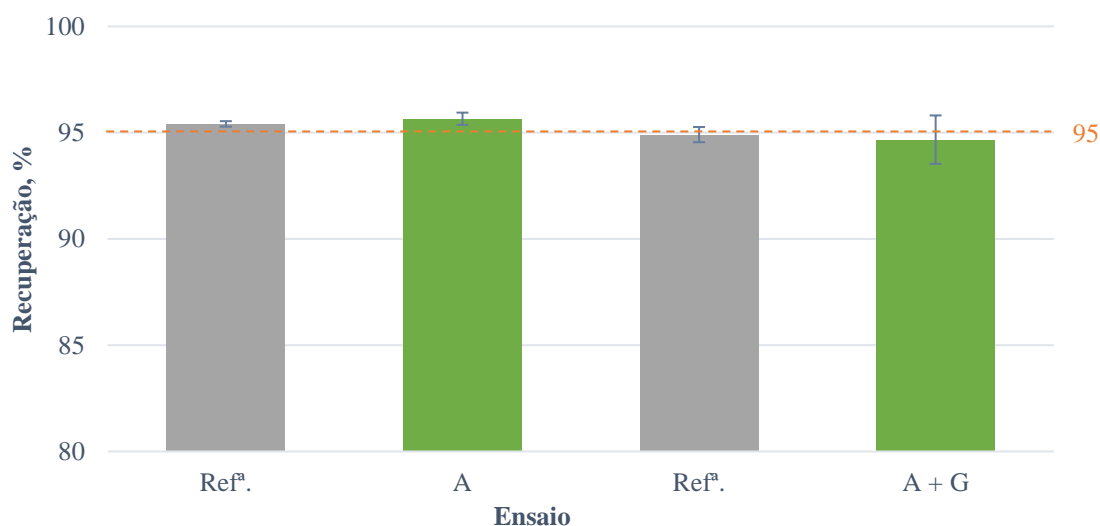


Figura 55 – Percentagens de recuperação médias obtidas para os ensaios realizados e limite mínimo de especificação.

Analisando estes dados, verifica-se um aumento ligeiro da percentagem de recuperação média face à referência no primeiro ensaio, ou seja, rolhas produzidas com o produto A em escala semi-industrial apresentam uma elasticidade superior e uma memória física também superior. No segundo ensaio é visível uma diminuição ligeira na percentagem de recuperação média das rolhas produzidas com os produtos A e G comparativamente à referência correspondente. Este resultado poderá significar que o produto G confere uma menor elasticidade ao produto final, como se verificou nos ensaios à escala piloto (Figura 44, ensaio 10).

Considerando agora o comportamento físico-químico das rolhas, foram analisados os resultados obtidos para o teste de absorção (Figura 56). Verifica-se uma concordância dos resultados com o limite superior de especificação (25% em massa de água), com exceção do ensaio com o produto A e G, que se encontra ligeiramente acima do limite.

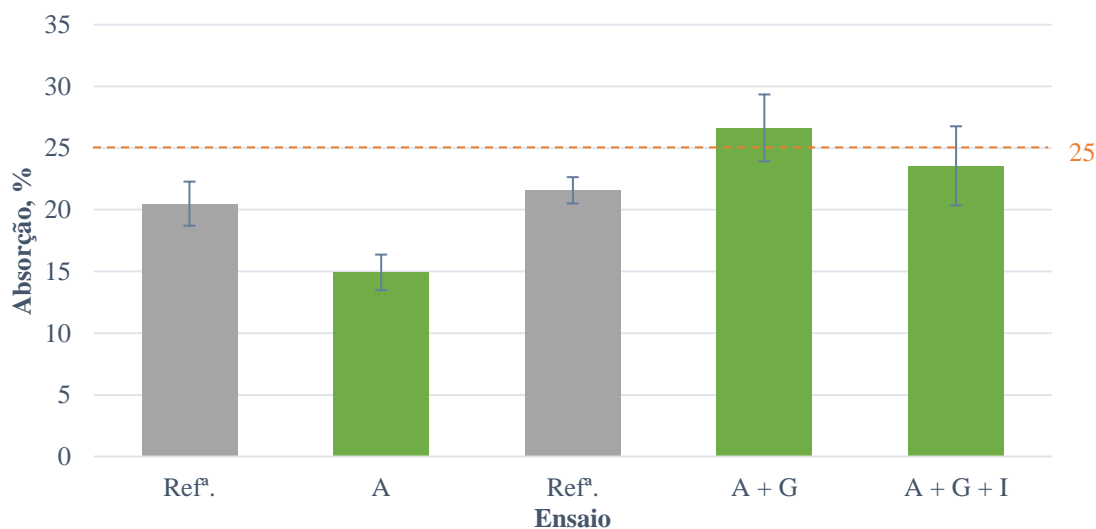


Figura 56 – Absorções médias obtidas para os ensaios realizados e limite máximo de especificação.

Perante os resultados obtidos para as referências, no primeiro caso, ocorre uma diminuição do valor médio de absorção, sendo que no segundo caso ocorre um aumento significativo. Os resultados obtidos para o produto G não eram esperados já que em escala piloto o valor médio de absorção obtido é bastante inferior à referência (Figura 45).

No segundo ensaio, como referido anteriormente, foi realizado o tratamento de superfície com o produto I. Comparando as rolhas produzidas com os produtos A e G, com tratamento *standard* e com tratamento com o produto I, observa-se uma diminuição no valor médio obtido para a absorção. De acordo com este resultado é possível referir que o tratamento de base biológica (produto I) apresenta vantagens na absorção comparativamente ao tratamento *standard*.

Em suma, são apresentados na Tabela 16 os resultados mais relevantes para os ensaios realizados à escala semi-industrial. Face aos resultados demonstrados verifica-se que o produto A tem uma boa performance como aglomerante, o produto G é um bom potencial substituto do óleo parafinado e ainda que o produto de tratamento I é uma alternativa viável ao tratamento *standard*.

Tabela 16 – Resumo dos resultados obtidos para os ensaios à escala semi-industrial.

Teste (limite)	A	A + G	A + G + I
Humidade (4 a 9 %)	OK	OK	OK
MVA a 6% (240 a 320 kg m ⁻³)	OK	OK	OK
Momento (≥ 16 daN cm)	OK	OK	OK
Ângulo (≥ 30°)	OK	OK	OK
F. Compressão (70 a 80 daN cm ⁻²)	↑	↑	↑
F. Relaxação (5 a 15 daN cm ⁻²)	OK	OK	OK
Recuperação (≥ 95 %)	OK	↓	↓
Absorção (≤ 25 %)	OK	↑	OK
Vedação em tubo	OK	OK	OK
Contagem (n° OK)	8	6	7

OK = dentro de especificação

↑ = acima de especificação

↓ = abaixo de especificação

Posto isto, e considerando a formulação aplicada em escala semi-industrial e as percentagens de matéria biológica contidas em cada produto utilizado (Tabela 8), é possível proceder à determinação da percentagem de biomassa contida no produto final utilizando-se a Equação 4.

$$\% \text{ Bio} = \frac{M_{\text{granulado}} \times \text{Bio}_{\text{granulado}} + M_{\text{cola}} \times \text{Bio}_{\text{cola}} + M_{\text{óleo}} \times \text{Bio}_{\text{óleo}} + M_{\text{aditivo}} \times \text{Bio}_{\text{aditivo}} + M_{\text{TS}} \times \text{Bio}_{\text{TS}}}{M_{\text{granulado}} + M_{\text{cola}} + M_{\text{óleo}} + M_{\text{aditivo}} + M_{\text{TS}}} \quad (4)$$

Foram então obtidas as percentagens de biomassa no produto final que se encontram sumariadas na Tabela 17. Note-se que, tal como anteriormente, a percentagem de biomassa do granulado de cortiça foi considerada de 100%, sendo as percentagens de biomassa para os produtos de base petroquímica nulas.

Tabela 17 – Percentagens de biomassa no produto final tendo em conta o produto utilizado.

Produto	% Biomassa no produto final
Ref. ^a	80,32
A	93,25
A + G	94,46
A + G + I	94,46

De acordo com as percentagens obtidas, verifica-se que houve um avanço excelente no que se refere à incorporação de produtos de base biológica, passando-se de 80,32% para 94,46%, representando um aumento de cerca de 14% em matéria biológica. É de salientar que este aumento foi conseguido mantendo-se o desempenho da rolha microaglomeradas que se encontra atualmente em produção. As rolhas produzidas já foram engarrafadas, no entanto ainda não foram obtidos resultados, sendo esses obtidos em outubro de 2019.

6. Conclusões

Como resposta às necessidades e tendências do mercado, ou seja, a crescente preocupação com a segurança alimentar, o impacto ambiental e a procura de processos e produtos mais sustentáveis, foram testadas várias colas de aglomeração e aditivos de base biológica. Os produtos foram testados em molde piloto, e à escala semi-industrial, seguindo o protocolo de validação de novas colas de aglomeração da empresa.

Os produtos que se revelaram com maior potencial quando submetidos a ensaios em molde piloto foram a cola A e o aditivo B. Quando combinados numa percentagem de 18% e de 21%, respetivamente, originaram rolhas microaglomeradas com 94,5% de incorporação de biomassa. Estas possuem uma percentagem de incorporação de biomassa cerca de 20% superior às rolhas microaglomeradas de cortiça atualmente produzidas pela Amorim & Irmãos, e ainda uma diminuição significativa na percentagem mássica de água absorvida, no que diz respeito ao ensaio de absorção.

Em escala piloto verificou-se que rolhas produzidas com o produto E têm por norma menores humidades. Concluiu-se que os produtos A, C, D e F conferem às rolhas maiores forças de compressão, e que rolhas produzidas com o produto A apresentam maiores forças de relaxação. Concluiu-se que a utilização do produto H na produção de rolhas microaglomeradas de cortiça confere às mesmas uma baixa recuperação da forma original após simulação de engarrafamento.

À escala semi-industrial os resultados foram também promissores, tendo sido produzidas rolhas com 94,5% de biomassa. Estas são constituídas por cola A, aditivo G e ainda tratamento de superfície I. É de salientar que estas são as primeiras rolhas a serem produzidas em moldadora industrial com uma incorporação de biomassa superior a 80%. Quando comparadas do ponto de vista mecânico com as de referência, verificou-se uma semelhança de comportamentos na maior parte dos parâmetros, no entanto apresentaram uma maior dureza e uma menor elasticidade, sendo, contudo, estas diferenças pouco significativas.

De forma a realizar uma análise sensorial foi planeado e executado um engarrafamento em cave com vinho branco, do qual se aguardam os primeiros resultados em outubro de 2019. Esta análise tem como objetivo perceber se algum dos componentes constituintes das rolhas *bio* alteram as características olfativas e gustativas do vinho, e também avaliar o comportamento físico-mecânico da rolha após contacto prolongado com o vinho.

No futuro, pretende-se dar continuidade ao ensaio realizado em molde piloto com a cola A e o aditivo B, sendo esta uma formulação com grande potencialidade a nível de incorporação de biomassa.

Referências

- [1] Grupo Américo Amorim, “Mais de 140 anos de história,” 2011. [Online]. Available: <http://www.grupoamericoamorim.com/grupo-americo-amorim/historia/>. [Accessed: 15-Feb-2019].
- [2] AMORIM, “Corticeira Amorim - Grupo Amorim,” 2015. [Online]. Available: <https://www.corticeiraamorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/>. [Accessed: 18-Feb-2019].
- [3] Grupo Américo Amorim, “Grupo Américo Amorim - Home,” 2011. [Online]. Available: <http://www.grupoamericoamorim.com/>. [Accessed: 25-Feb-2019].
- [4] AMORIM, “Corticeira Amorim,” 2015. [Online]. Available: <https://www.amorim.com/>. [Accessed: 20-Feb-2019].
- [5] AMORIM, “Missão, Visão e Valores - Corticeira Amorim,” 2015. [Online]. Available: <https://www.corticeiraamorim.com/corticeira-amorim/missao-visao-e-valores/>. [Accessed: 16-Feb-2019].
- [6] Amorim, “Certificação,” 2016. [Online]. Available: <https://www.amorimcork.com/pt/products/certification/>. [Accessed: 04-Jul-2019].
- [7] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*, First edit. Oxford: Elsevier, 2007.
- [8] APOR, “APCOR – Floresta,” 2018. [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/montado/floresta/>. [Accessed: 30-Jun-2019].
- [9] “Portugal’s Cork Industry,” *Scientific American*, 2015. [Online]. Available: <https://people.uwec.edu/ivogeler/travel/Portugal/cork-article3.htm>. [Accessed: 07-Mar-2019].
- [10] Amorim, *A Arte da Cortiça*. 2014.
- [11] U.-U. da F. Mediterrânica, “Guia de Comercialização de Cortiça no Campo,” Lisboa, Oct-2013.
- [12] M. A. Fortes, M. E. Rosa, and H. Pereira, *A Cortiça*. Lisboa, 2004.
- [13] V. M. Correlo, R. L. Reis, E. M. Fernandes, L. F. Boesel, S. P. Silva, and M. A. Sabino, “Cork: properties, capabilities and applications,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no. 6, pp. 345–365, 2005.
- [14] Amorim, “Amorim Cork - Produtos,” 2016. [Online]. Available: <https://www.amorimcork.com/pt/products/catalogue/>. [Accessed: 13-Mar-2019].
- [15] M. Szycher, *Szycher’s Handbook of Polyurethanes*, Second Edi. New York: Choice Reviews Online, 2013.
- [16] F. Zafar and E. Sharmin, Eds., *Polyurethane*. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.
- [17] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, First. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2005.

- [18] M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes Science, Technology, Markets, and Trends*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [19] James G. Speight PhD and DSc, “Pharmaceuticals - Paraffin Oil,” in *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, First Edit., Oxford, UK: Elsevier, 2011, pp. 467–498.
- [20] M. Niaounakis, *Biopolymers: Applications and Trends*. Oxford, UK: Matthew Deans, 2015.
- [21] S. K. Sharma, S. K. Shukla, and D. N. Vaid, “Shellac - Structure, Characteristics & Modification.,” *Def. Sci. J.*, vol. 33, no. 3, pp. 261–271, 1983.
- [22] K. Ma, Y. Qiu, Y. Fu, and Q.-Q. Ni, “Improved shellac mediated nanoscale application drug release effect in a gastric-site drug delivery system.,” *RSC Advances*, no. 7, pp. 53401–53406, 2017.
- [23] C. A. Peniche Covas, W. Argüelles-Monal, and F. M. Goycoolea, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, First edit. Oxford: Elsevier, 2008.
- [24] A. A. Mariod, Ed., *Gum Arabic - Structure, Properties, Application and Economics*. London: Andre Gerhard Wolff, 2018.
- [25] C. Valley, “Krasol | Cray Valley,” 2012. [Online]. Available: <http://www.crayvalley.com/products/krasol->. [Accessed: 22-Jul-2019].
- [26] S. Bogdanov, “Quality and standards of pollen and beeswax,” Bern, Switzerland, 2004.
- [27] M. J. Lord *et al.*, “Ricin,” *Toxicol. Rev.*, vol. 22, no. 1, pp. 53–64, 2003.
- [28] N. El Bassam, *Energy Plant Species*. London: James & James, 1998.
- [29] J. Lord, L. Roberts, and J. Robertus, “Ricin: Structure, mode of action, and some current applications.,” *FASEB J.*, no. 8, 1994.
- [30] R. Ciriminna, V. Pandarus, F. Beland, and M. Pagliaro, “Catalytic Hydrogenation of Squalene to Squalane,” *ChemInform*, vol. 45, no. 50, p. no-no, 2014.
- [31] CenterChem, “Neossance® Hemisqualane,” 2019. [Online]. Available: <https://www.centerchem.com/Products/neossance174-hemisqualane/>. [Accessed: 27-Jul-2019].
- [32] R. Jayakumar, M. Prabakaran, and R. A. A. Muzzarelli, Eds., *Chitosan for Biomaterials I*. Berlin: Springer, 2011.
- [33] APCOR, “Norma Portuguesa 2803-1: Determinação de dimensões e MVA,” 2013.
- [34] APCOR, “Norma Portuguesa 2803-2: Determinação de humidade,” 2013.
- [35] APCOR, “Norma Portuguesa 2803-6: Ensaio de torção,” 2013.
- [36] APCOR, “Norma Portuguesa 2803-3: Ensaio de relaxação,” 2013.
- [37] APCOR, “Norma Portuguesa 2803-5: Ensaio de vedação,” 2013.
- [38] APCOR, “Norma Portuguesa 2803-7: Determinação da resistência à água fervente,” 2013.

Anexo A

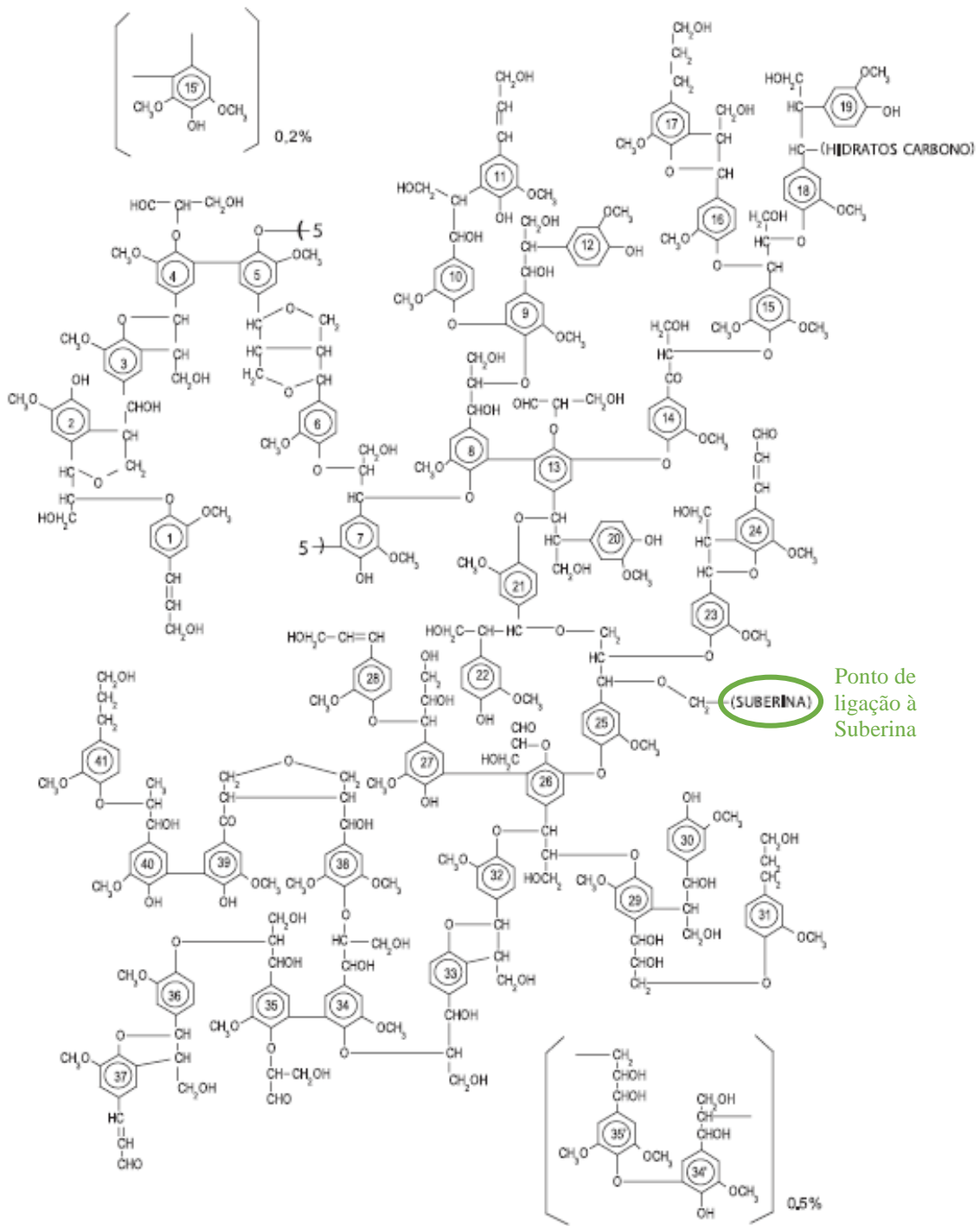


Figura A. 1 – Possível estrutura de lenhina.

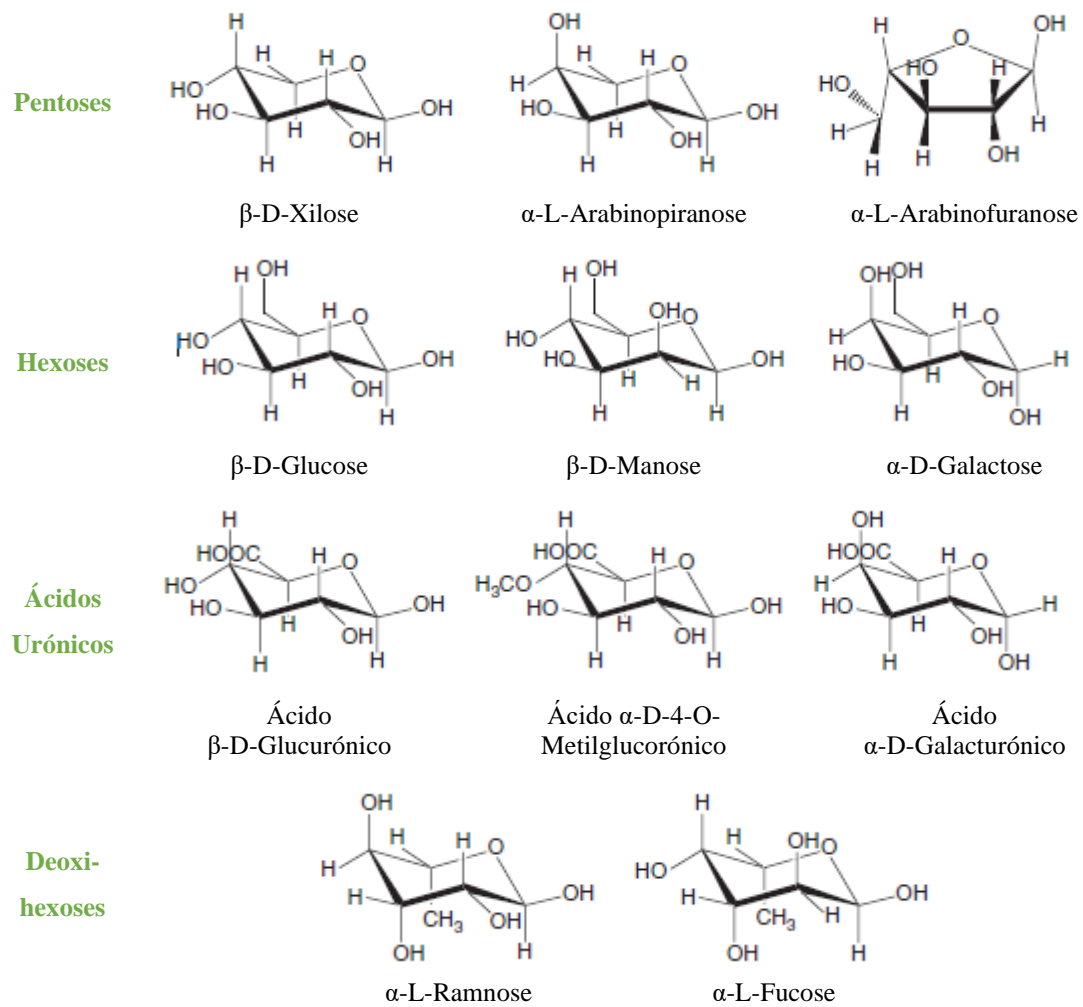


Figura A. 2 – Estrutura de alguns açúcares encontrados na estrutura das hemiceluloses presentes na cortiça.

Tabela A. 1 – Tipos de aglomerados existentes e respetivas dimensões, densidades e aplicações.

Tipo de Aglomerado	Dimensão (mm)	Densidade (kg m⁻³)	Aplicação
RCT	3 a 7	70 ± 2	Rolhas de Champanhe Rolhas Twin-Top Rolhas Aglomeradas Rolhas 0 + 1 Rolhas 0 + 2
RN	1 a 2	60 ± 2	Rolhas Neutrocork Rolhas Neutrotop Rolhas Twin-Top EVO
AD ADS ADT	1 a 2	110 ± 10 190 ± 20 205 ± 45	Isolamento Pavimentos Peças Mobiliário Calçado Juntas Automóveis
BD	0,5 a 1	54 ± 3	Isolamento Pavimentos Peças Mobiliário Calçado Juntas Automóveis
MD	0,5 a 1	70 ± 5	Isolamento Pavimentos Peças Mobiliário Calçado Juntas Automóveis
AD ADT	0,5 a 1	110 ± 10 250 ± 20	Isolamento Pavimentos Peças Mobiliário Calçado Juntas Automóveis
Pó	< 0,5	≈ 62	Queima (produção de energia)

Anexo B

Protocolo do molde piloto

1. Ligar todos os equipamentos (moldadora, estufa, balança e bateadeira).
2. Programar a temperatura pretendida na estufa (por defeito, 130 °C).
3. Pesar o granulado no copo da bateadeira.
4. Pesar a quantidade de cola (por norma 25% (p/p) no total da mistura).
5. Adicionar a cola “em fio” ao granulado com a bateadeira ligada e usando a espátula para revolver o granulado, durante ± 5 minutos.
6. Colocar a quantidade de mistura em copos de plástico (6,6 g/copo).
7. Inserir o molde na máquina piloto nas calhas inferiores e ativar o botão preto de forma a descer o dispositivo (armazéns), para acomodar a mistura.
8. Colocar no interior de cada “molde” (cavidade do molde) as quantidades previamente pesadas.
9. Empurrar o conjunto até ao fundo das calhas e acionar o botão verde “start” depois de ter carregado no botão amarelo “rearme”.
10. O molde fechado é retirado da máquina e colocado na estufa pré-aquecida durante o tempo pretendido (45 minutos).
11. Após saída da estufa deixar o molde arrefecer durante 30 minutos (no mínimo).
12. Desmoldar os corpos colocando o molde nas calhas superiores da máquina piloto e repetir o ponto 9 acima descrito.

