



**Tiago Miguel Ramos  
Andrade**

**Desenvolvimento do sistema de controlo automático  
na tecnologia NDTech**

**Development of automatic control system in NDTech  
technology**

**Tese final com as correções  
efetuadas**



**Tiago Miguel Ramos  
Andrade**

**Desenvolvimento do sistema de controlo automático  
na tecnologia NDTech**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Manuel Silva, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Miguel Cabral, Diretor do I&D da Amorim Cork, S.A.

Dedico este trabalho à minha família, amigos e empresa.

## **o júri**

presidente

**Maria Inês Purcell de Portugal Branco**

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Manuel António Coimbra Rodrigues da Silva**

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor Miguel Freire de Albuquerque Ferreira Cabral**

Director do I&D da empresa Amorim Cork, S.A., e Professor Auxiliar da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto

## **agradecimentos**

Gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento especialmente:

Ao Professor Carlos Silva por me ter orientado durante este trabalho e por todo o conhecimento adquirido através do mesmo durante o percurso académico.

Ao Doutor Miguel Cabral por toda a disposição e orientação durante o meu percurso no interior da empresa Amorim Cork, S.A.

Ao Engenheiro Carlos Costa pela disponibilidade e conhecimento transmitido durante o meu percurso na empresa Amorim Cork, S.A.

Ao Engenheiro Pedro Silva pela disponibilidade e conhecimento transmitido durante o meu percurso na empresa Amorim Cork, S.A.

À minha família, em particular os meus pais e irmã, que sempre me apoiaram na ingressão do curso superior em questão.

Aos meus amigos (Cristiana, Fabrício, Dinis, Renato, Zé, Lucas) que sempre estiverem presentes em todas as etapas das nossas vidas.

Por fim, agradeço à empresa Amorim Cork, S.A., pela disponibilização de todos os meios e recursos à realização desta dissertação.

## palavras-chave

2,4,6-TCA, 2,3,6-TCA, controlo automático, rolha, temperatura, *heartcuts*.

## resumo

A rolha de cortiça natural é o principal vedante da indústria vinícola, como tal é importante garantir a extrema qualidade da mesma ao cliente final. Nos anos 80 a indústria da cortiça ultrapassou uma grande crise causada pelo principal contaminante da rolha, o 2,4,6-TCA. Para tal, foram desenvolvidas estratégias de prevenção, extração e controlo do 2,4,6-TCA. A Amorim Cork apresentou a principal tecnologia de deteção do contaminante, o NDTech. Foi neste sistema que foi desenvolvida a dissertação, sendo que o principal objetivo da mesma passa pela implementação de um sistema de controlo automático, alternativo ao controlo manual atualmente realizado. Foram testadas duas hipóteses, mas ambas se baseiam na contaminação do gás de arraste presente no sistema, o azoto, através de um reservatório onde no seu interior se encontra uma solução líquida com o padrão, o 2,3,6-TCA. A primeira hipótese, não necessitou de qualquer alteração do sistema atual e os resultados obtidos evidenciam a deteção do padrão e do contaminante, com temperaturas de reservatório de 100 °C e 110 °C e temperatura das colunas analíticas de 130 °C e 140 °C respetivamente. No entanto esta hipótese apresenta problemas de variabilidade da área detetada do padrão e de eluição, não sendo possível evidenciar uma clara distinção dos tempos de residência do padrão e do contaminante. Tentou-se ultrapassar este problema, variando parâmetros operatórios do sistema como temperatura das colunas analíticas, fluxo de gás de arraste, *heartcuts* e tempo de ciclo. Para a segunda hipótese procedeu-se a alteração da válvula de 6 portas por uma de 10 portas, onde é possível efetuar uma separação do 2,4,6-TCA e do 2,3,6-TCA através dos distintos tempos de injeção dos compostos nas colunas analíticas. O problema da eluição foi resolvido através desta válvula e foram testadas distintas concentrações de 2,3,6-TCA e temperaturas de reservatório de forma a diminuir a variabilidade da área detetada. Os melhores resultados foram obtidos para a experiência onde foram inseridos 80 mL de uma solução de 2,3,6-TCA no interior do reservatório com uma concentração de 125 ppb, uma temperatura de reservatório de 88 °C e um fluxo de gás de arraste do padrão de 100 ml/min. Os resultados obtidos para a segunda hipótese são promissores, no entanto necessitam de trabalho futuro que permita reduzir ainda mais a variabilidade da área do 2,3,6-TCA.

**keywords**

2,4,6-trichloroanisole, 2,3,6-trichloroanisole, automatic control, cork, temperature, *heartcuts*.

**abstract**

The natural cork stopper is the main stopper in the wine industry, so it is important to guarantee its extreme quality to the end customer. In the 1980s, the cork industry overcame a major crisis caused by the main contaminant in this type of stoppers, the 2,4,6-TCA. Strategies for prevention, extraction and control of 2,4,6-TCA were developed in order to overcome that problem. Amorim Cork presented the main contaminant detection technology - NDTech. This dissertation main objective was to implement an automatic control system, alternative to the current manual control carried out in this system. Two hypotheses were tested, both based on the contamination of the carrier gas present in the system, nitrogen, through a reservoir where the liquid solution with the internal standard, 2,3,6-TCA, is found. The first hypothesis did not require any changes to the current system and the results show the positive detection of the internal standard and the contaminant, with reservoir temperatures of 100 °C and 110 °C and temperature of the analytical columns of 130 °C and 140 °C, respectively. However, this hypothesis presents problems of variability in the detected area of the standard and elution, and it is not possible to show a clear distinction between the residence time of the standard and the contaminant. We tried to overcome this problem by varying operating parameters of the system such as temperature of the analytical columns, carrier gas flow, heartcuts and cycle time. For the second hypothesis, we changed the 6-port valve to a 10-port valve, where it is possible to separate the 2,4,6-TCA and 2,3,6-TCA through the different injection times of the compounds in the analytical columns. The elution problem was solved through this valve and different concentrations of 2,3,6-TCA and reservoir temperatures were tested in order to reduce the variability of the detected area. The best results were obtained for the experiment where 80 mL of a 2,3,6-TCA solution was inserted into the reservoir with a concentration of 125 ppb, a reservoir temperature of 88 °C and a standard carrier gas flow 100 ml / min. The results obtained for the second hypothesis are promising, however they need future work that allows to further reduce the variability of the 2,3,6-TCA area.

# Índice

Lista Figuras .....	ix
Lista Tabelas.....	xv
Nomenclatura.....	xvi
1.Introdução.....	1
1.1 Amorim Cork, S.A (AC) .....	1
1.2 2,4,6- Tricloroanisol: Extração e controlo.....	2
1.3 Organização da Tese.....	7
2. Estado da Arte .....	9
3. Análise dos pontos críticos do processo e definição do projeto de estudo.....	15
4. Contaminação do <i>carrier</i> : Primeira hipótese do sistema de controlo automático .....	21
4.1 Tecnologia NDTech 1.0 .....	21
4.2 Calibração do sistema de 6 portas para deteção de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA ..	21
5. Contaminação do <i>carrier</i> : Segunda hipótese do controlo automático .....	41
5.1 Calibração do sistema de 10 portas .....	41
5.2 Resultados dos Ensaios.....	42
6. Impacto industrial da implementação do sistema de controlo automático .....	47
7. Conclusões.....	49
8. Sugestões de trabalho futuro.....	53
9. Bibliografia.....	55
10. Anexo.....	57
10.1 Calibração do módulo na tecnologia NDTech 1.0 .....	57
10.2 Teste da contaminação do <i>carrier</i> da câmara no NDtech 1.0 .....	57
10.3 Estudo da influência da temperatura do forno, do caudal do <i>carrier</i> e dos <i>hearcuts</i> no NDtech 2.0 .....	60
10.4 Variação do caudal de <i>carrier</i> para diferentes tempos de análise .....	62
10.5 Reta de Calibração.....	64



10.6 Cromatogramas do teste de contaminação do <i>carrier</i> com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb .....	65
---	----

## Lista Figuras

Figura 1 - Mecanismo de formação do 2,4,6- tricloroanisol a partir do agente precursor fenol.....	5
Figura 2 - Funcionamento no interior do forno a partir da válvula CSV até ao detetor ECD.....	12
Figura 3 - Interior de um forno cromatográfico no sistema 2.0. ....	13
Figura 4 - Primeira hipótese de controlo automático: a) situação de <i>load</i> ; b) situação de <i>inject</i> . ....	17
Figura 5 - Segunda hipótese de controlo na fase normal: a) situação de <i>load</i> ; b) situação de <i>inject</i> .....	17
Figura 6 - Segunda hipótese de controlo na fase de controlo: a) situação de <i>load</i> ; b) situação de <i>inject</i> ; .....	18
Figura 7 - Terceira hipótese de controlo: a) situação de <i>load</i> ; b) situação de <i>inject</i> . ....	19
Figura 8 - Baixa resolução nos cromatogramas em relação ao 2,4,6-TCA (picos da esquerda) e ao 2,3,6-TCA (picos da direita). ....	22
Figura 9 – Calibração com uma temperatura de forno de 120 °C e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA .....	23
Figura 10 - Calibração com uma temperatura de forno de 130 °C e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA .....	23
Figura 11 - Calibração com uma temperatura de forno de 140 °C e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA .....	24
Figura 12 - Calibração com uma temperatura de forno de 150 °C e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA .....	24
Figura 13 - Calibração com um caudal de <i>carrier</i> de 8 ( 93 mL/min) e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA.	

Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA.....	25
Figura 14 - Calibração com um caudal de <i>carrier</i> de 10 (100 mL/min) e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA.....	26
Figura 15 - Calibração com um intervalo de <i>heartcut</i> 1-6 segundos e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA.....	26
Figura 16 - Calibração com um intervalo de <i>heartcut</i> 1-6.5 segundos e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA.....	27
Figura 17 - Calibração com um tempo de ciclo de 30 segundos e um caudal de <i>carrier</i> fixado em 10 com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os 3 primeiros picos referentes a pulsos da válvula de rotação. Os picos seguintes representam 2,4,6-TCA (pico da esquerda) e 2,3,6-TCA (pico da direita).....	28
Figura 18 - Calibração com um tempo de ciclo de 30 segundos e um <i>carrier</i> fixado em 12 com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os 2 primeiros picos referentes a pulsos da válvula de rotação. Os picos seguintes representam 2,4,6-TCA (pico da esquerda) e 2,3,6-TCA (pico da direita).....	29
Figura 19 - Evolução da área detetada para o <i>carrier</i> contaminado com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb e tempo de análise de 30 s. ....	30
Figura 20 – Retas de calibração obtidas em função do volume de 2,3,6-TCA injetado para um tempo de análise de 30 s.....	31
Figura 21 - Evolução da área detetada para o <i>carrier</i> contaminado com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb e um tempo de análise de 20 s. ....	32
Figura 22 – Retas de calibração obtidas em função do volume de 2,3,6-TCA injetado para um tempo de análise de 20 s.....	32
Figura 23 –Baixa resolução cromatográfica do pico de 2,3,6-TCA, começando a aparecer um segundo pico após o primeiro pico do 2,3,6-TCA.....	33

Figura 24 – Retas de calibração obtidas a partir das diferentes câmaras do equipamento, usando concentrações crescentes de 2,4,6–TCA. ....	34
Figura 25 - Retas de calibração obtidas a partir das diferentes câmaras do equipamento, usando concentrações crescentes de 2,3,6–TCA. ....	34
Figura 26 - Distribuição de mV.s de 2,3,6-TCA obtidos durante as 34 horas de operação do teste efetuado sem limpeza do reservatório. ....	35
Figura 27- Injeção de uma solução de 30 $\mu$ L de uma solução de 2,4,6-TCA com concentração 100 ppb e 2,3,6-TCA proveniente da solução com uma concentração de 1000 ppb que contamina o <i>carrier</i> . ....	36
Figura 28 - Utilização da purga como <i>carrier</i> na válvula de <i>load inject</i> , e alteração do caudal de 10 para 12 no software. Os picos de 12 apresentam um tempo de residência inferior aos de 10, o que é bem visível no início dos picos ....	37
Figura 29 - Utilização da purga como <i>carrier</i> na válvula de <i>load inject</i> , com um caudal de 18,5 definido no software. ....	37
Figura 30 - Evolução da área detetada para o <i>carrier</i> contaminado com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb após limpeza do reservatório com etanol. ....	38
Figura 31 - Variação da área durante as 24 horas da experiência. ....	39
Figura 32 – Cromatogramas obtidos nos testes de contaminação do <i>carrier</i> com 2,3,6-TCA. Os cromatogramas que apresentam dois picos perto dos 5 s, foram obtidos com um <i>carrier</i> contaminado com 2,3,6 -TCA e resultam da introdução de uma rolha contaminada com 2,4,6-TCA. Os cromatogramas com apenas um pico a 6 s foram obtidos apenas com o <i>carrier</i> contaminado ....	40
Figura 33 - Calibração do sistema com uma solução de concentração 50 ppb de 2,3,6-TCA e de 2,4,6–TCA. O pico da esquerda corresponde ao 2,4,6–TCA e o da direita 2,3,6-TCA ....	41
Figura 34 – Distribuição referente à contaminação do segundo loop com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 1000 ppb. ....	43
Figura 35 - Contaminação do primeiro <i>loop</i> com 30 $\mu$ L de uma solução de 2,4,6 –TCA com concentração 100 ppb e do segundo <i>loop</i> com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 1000 ppb. Os dois primeiros picos são referentes aos contaminantes, sendo o da esquerda do 2,4,6-TCA e o da direita do 2,3,6-TCA, enquanto o último pico é referente a um pulso de válvula. ....	43

Figura 36 - Distribuição referente à contaminação do segundo <i>loop</i> com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 250 ppb.....	44
Figura 37 - Contaminação do primeiro <i>loop</i> com 30 µL de uma solução de 2,4,6-TCA com concentração 100 ppb e do segundo <i>loop</i> com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 250 ppb. Os dois primeiros picos são referentes aos contaminantes, sendo o da esquerda do 2,4,6-TCA e o da direita do 2,3,6-TCA, enquanto o último pico é referente a um pulso de válvula.....	45
Figura 38 - Distribuição referente à contaminação do segundo <i>loop</i> com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 125 ppb.....	46
Figura 39 - Contaminação do primeiro <i>loop</i> com 30 µL de uma solução de 2,4,6-TCA com concentração 100 ppb e do segundo <i>loop</i> com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 125 ppb. Os dois primeiros picos são referentes aos contaminantes, sendo o da esquerda do 2,4,6-TCA e o da direita do 2,3,6-TCA, enquanto o último pico é referente a um pulso de válvula.....	46
Figura 40 – Primeira configuração para a definição de um <i>loop</i> por coluna analítica: a) situação de <i>load</i> ; b) situação de <i>inject</i> .....	53
Figura 41 - Segunda configuração para a definição de um <i>loop</i> por coluna analítica: a) situação de <i>load</i> ; b) situação de <i>inject</i> .....	54
Figura 42 - Calibração da solução 50 % (v/v) de 2,3,6-TCA com uma concentração de 50 ppb a 117 °C.....	57
Figura 43 – Primeiras 4 horas da experiência de contaminação do gás de arrasto das câmaras com uma solução com uma concentração de 500 ppb de 2,3,6-TCA e 500 ppb de 2,4,6-TCA.....	58
Figura 44 – Período entre 4 e 8 horas da experiência de contaminação do gás de arrasto das câmaras com uma solução com uma concentração de 500 ppb de 2,3,6-TCA e 500 ppb de 2,4,6-TCA.....	58
Figura 45 – Período entre 8 e 12 horas da experiência de contaminação do gás de arrasto das câmaras com uma solução com uma concentração de 500 ppb de 2,3,6-TCA e 500 ppb de 2,4,6-TCA.....	59
Figura 46 – Período entre as 12 e 16 horas da experiência de contaminação do gás de arrasto das câmaras com uma solução com uma concentração de 500 ppb de 2,3,6-TCA e 500 ppb de 2,4,6-TCA.....	59
Figura 47 - Calibração com um caudal de <i>carrier</i> de 12 e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA.....	60

Figura 48 - Calibração com um intervalo de <i>heartcut</i> 1.50-6.5 s e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA	61
Figura 49 - Calibração com um intervalo de <i>heartcut</i> 1.25-6.5 s e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA	61
Figura 50 – Calibração com um tempo de ciclo de 30 s e um <i>carrier a 8</i> (software) com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA	62
Figura 51 - Calibração com um tempo de ciclo de 40 segundos e um <i>carrier a 8</i> (software) com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA	63
Figura 52 - Calibração com um tempo de ciclo de 40 s e um <i>carrier a 10</i> (software) com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6- TCA e 1000 ppb de 2,4,6- TCA	63
Figura 53 - Calibração com um tempo de ciclo de 40 s e um <i>carrier a 12</i> (software) com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6- TCA e 1000 ppb de 2,4,6- TCA	64
Figura 54 - Variação do sinal em função da concentração de 2,4,6-TCA injetado por coluna analítica.	64
Figura 55 - Variação do sinal em função da concentração de 2,3,6-TCA injetado por coluna analítica.	65
Figura 56 - Primeiras 5 horas da experiência de contaminação do <i>carrier</i> com uma solução com uma concentração de 1000 ppb de 2,3,6-TCA.	66
Figura 57 - Período entre as 5 e 12 horas da experiência de contaminação do <i>carrier</i> com uma solução com uma concentração de 1000 ppb de 2,3,6-TCA.	66
Figura 58 - Período entre as 12 e 18 horas da experiência de contaminação do <i>carrier</i> com uma solução com uma concentração de 1000 ppb de 2,3,6-TCA.	67



## **Lista Tabelas**

Tabela 1 - Principais certificados detidos pela Amorim Cork.....	2
Tabela 2 - Principais contaminantes das rolhas de cortiça .....	3
Tabela 3 - Análise estatística dos resultados obtidos. ....	39



## Nomenclatura

Símbolo	Descrição
2,4,6 – TCA	2,4,6 – tricloroanisol
2,3,6 – TCA	2,3,6 – tricloroanisol
2,3,4,6-TeCA	2,3,4,6-tetracloroanisol
2,4,6-TBA	2,4,6 –tribromoanisol
2,4,6-TCP	2,4,6 –triclorofenol
2,4,6-TBP	2,4,6-tribromofenol
<i>Carriage</i>	Braço robótico responsável pela ligação das rolhas desde o pré-incubador até às câmaras de incubação e destas para o tapete de saída
<i>Carrier</i>	Gás de arrasto da amostra
<i>Carry-over</i>	Arrasto da amostra de uma câmara para a seguinte
<i>Checklist</i>	Lista com normas a seguir para validar a correta operação
CIPR	Código Internacional das Práticas Rolheiras
CSV	Válvula responsável pela escolha da coluna
DSV	Válvula do detetor responsável pela ligação da coluna ao detetor
ECD	Detetor por captura de eletrões
<i>Flowmeters</i>	Medidor de caudal
<i>headspace</i>	Fase gasosa livre presente no topo de um recipiente
<i>hearcuts</i>	Corte da amostra através da rotação da válvula das colunas
I&D	Investigação e Desenvolvimento
<i>load injet</i>	Válvula responsável pela injeção da amostra das câmaras
<i>Loop</i>	Tubo com volume de 500 µL que permite a acumulação da amostra das câmaras
<i>make-up</i>	Gás de arrasto adicionado no detetor
PCA	Pentacloroanisol
Solução G2	Solução com uma concentração de 2 ppb de 2,4,6-TCA
Solução G3	Solução com uma concentração de 100 ppb de 2,4,6- TCA
SSV	Válvula responsável pela seleção da <i>stream</i>
<i>stream</i>	Tubo responsável pela ligação da câmara à SSV
t	Tempo de experiência

# 1.Introdução

## 1.1 Amorim Cork, S.A (AC)

A cortiça é obtida a partir do sobreiro, *Quercus suber*, uma das árvores mais predominantes em Portugal. Esta árvore pode ser empregue em diversos fins para além da cortiça, como, por exemplo, as suas folhas podem ser aproveitadas para alimentos destinados aos animais ou como fertilizantes naturais, o seu fruto (bolota) pode ser utilizado na produção de óleos culinários, pão e produtos cosméticos e ainda alimento para animais [1]. No entanto, a extração da cortiça não afeta a árvore, pois esta consegue regenerar uma nova camada de casca com espessura idêntica a cada 9 anos, possuindo uma longevidade média de 200 anos. Sendo assim, a cortiça é um material 100 % natural, reciclável, reutilizável e renovável, tornando esta matéria-prima bastante atrativa para diversos usos. Em termos de propriedades físicas e químicas, é um tecido elástico, impermeável, isolante térmico, compressível e flexível [2]. As propriedades anteriormente apresentadas podem ser explicadas quando se efetua uma análise da composição química da cortiça virgem, onde se identificam como principais compostos a suberina (38.6 %), a lenhina (21.7 %) e polissacarídeos (18.2 %). A suberina é praticamente infusível, insolúvel em água, álcool ou ácido e impede a penetração da água e gases, contribuindo significativamente para alguma das propriedades da cortiça. [3]

Portugal representava em 2013 a maior área de produção mundial de sobreiro com 736 775 hectares, correspondendo a 34 % da área mundial. Desde dezembro de 2011 que o sobreiro é património nacional em Portugal e o seu abate é proibido. [2] Em 2018, 18 433 das empresas nacionais estão ligadas ao setor florestal, sendo que destas apenas 442 se dedicam à produção de rolhas de cortiça. Fizeram-se nesse ano 568 milhões de euros em exportações de rolhas de cortiça e 227 milhões de euros na produção de outros produtos de cortiça. [4]

Atualmente, a Corticeira Amorim é a maior empresa mundial de produtos de cortiça e está dividida em 5 áreas: matérias-primas, rolhas, revestimentos, aglomerados compósitos e isolamentos. A nível mundial possui 35 unidades industriais distribuídas por todos os continentes e 52 empresas de distribuição. A sua marca encontra-se presente em vinhos de reputação, artigos de desporto olímpico, obras de construção de referência mundial e naves espaciais. Em 2018 as vendas consolidadas atingiram o valor de 763 31 milhões de euros, sendo que a unidade de negócio das rolhas representava 69 % deste

valor. Em 2019 a Amorim Cork (AC) produziu 5 474 487 000 rolhas, acontecendo um crescimento de 29,3 % ao longo dos últimos 5 anos. A principal vantagem da empresa passa pelo investimento na investigação, inovação e design, desenvolvendo um portefólio de produtos e soluções de elevado valor acrescentado [5]. Sendo uma empresa de nível mundial, apresenta certificados a diversos níveis, estabelecendo garantias aos clientes na obtenção dos produtos desejados. A certificação inicia-se desde a etapa inicial da obtenção da matéria-prima, com uma gestão responsável das florestas, até ao controlo de qualidade do produto final. Na Tabela 1 apresentam-se algumas das atuais certificações detidas pela empresa [6]. Destas deve-se destacar o cumprimento do Código Internacional de Práticas Rolheiras, um documento onde se apresentam um conjunto de práticas obrigatórias desde a preparação da matéria-prima até a fase de fabricação e acabamento das rolhas.

Tabela 1 - Principais certificados detidos pela Amorim Cork.

Certificado	Garantias
FSC	Produção e consumo responsável de produtos florestais
SYSTECODE Premium/ Excellence	Cumprimento do CIPR
ISO 9001	Sistemas de Gestão de Qualidade
ISO 14001	Sistemas de Gestão do Ambiente
ISO 50001	Sistemas de Gestão de Energia
ISO 22000	Sistemas de Gestão da Segurança Alimentar
HACCP	Higiene e Segurança química e microbiológica dos alimentos

## 1.2 2,4,6- Tricloroanisol: Extração e controlo

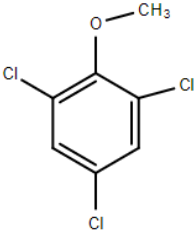
O vinho é uma bebida apreciada em termos da sua cor, doçura, acidez, taninos, álcool e corpo. Sendo assim, qualquer alteração destas características influenciará negativamente a indústria vitivinícola. Uma das principais fontes de contaminação está presente nas rolhas de cortiça. Desde que a cortiça é extraída até ser transformada numa rolha aplicada em garrafa, encontra-se sujeita a diferentes ambientes. A contaminação da rolha pode acontecer de forma direta através da absorção dos contaminantes por parte da cortiça na floresta, ou já mesmo na indústria transformadora. O principal defeito no vinho relaciona-se com defeitos sensoriais, provocados por atividades microbiológicas que

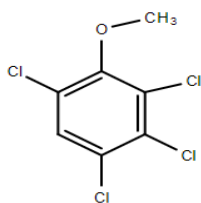
conduzem à formação de produtos indesejáveis. Estes, geralmente afetam o gosto do vinho, alterando a sua qualidade. Um dos principais contaminantes é o TCA (2,4,6 - Tricloroanisol). Este composto é responsável pelo aroma a mofo que, em concentração muito baixa, é capaz de arruinar o vinho.

A Associação Portuguesa da Cortiça (APCOR), juntamente com a Confederação Europeia da Cortiça, divulga e apoia a implementação do Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR). Este código apresenta um conjunto de medidas do controlo de qualidade da produção e o respetivo sistema de qualidade, o Systemcode. Desta forma aquela associação tenta reduzir os problemas associados ao gosto a mofo fruto da contaminação por TCA [7].

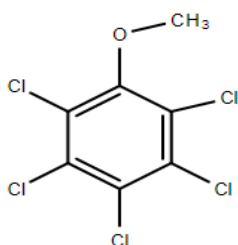
Os principais contaminantes das rolhas de cortiça são os haloanisóis, conferindo um aroma de mofo ao vinho. A sua deteção no olfato e paladar é possível a partir de uma determinada concentração. Por vezes, atribui-se este problema especificamente às rolhas de cortiça, no entanto a presença destes compostos verifica-se noutros alimentos, água e outras matrizes. Os principais contaminantes entre os haloanisóis e halofenóis são: o 2,4,6-tricloroanisol (TCA), o 2,3,4,6-tetracloroanisol (2,3,4,6-TeCA), o pentacloroanisol (PCA), o 2,4,6 –tribromoanisol (2,4,6-TBA), o 2,4,6 –triclorofenol (2,4,6-TCP) e o 2,4,6-tribromofenol (2,4,6-TBP) apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais contaminantes das rolhas de cortiça

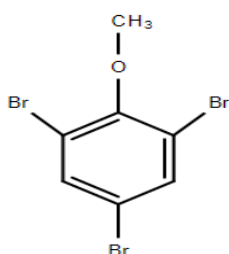
<i>Composto</i>	<i>Limite de deteção humano</i>	<i>Referência</i>
<p>2,4,6- tricloroanisol</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Água: 0.03 – 2 ng/L</li> <li>• Vinho branco: 4 ng/L</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• [8]</li> <li>• [8]</li> </ul>
2,3,4,6-tetracloroanisol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Água: 4 ng/L</li> <li>• Vinho: 10 ng/L</li> <li>• Vinhos espumantes: 5 ng/L</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• [9]</li> <li>• [9]</li> <li>• [9]</li> </ul>



*pentachloroanisol*



*2,4,6-tribromoanisol*



- Vinho: > 50  $\mu\text{g/L}$  • [10]
- Vinho: 4000  $\text{ng/L}$  • [8]

- Vinho: 4.0  $\text{ng/L}$  • [9]

O contaminante mais estudado e responsável por uma grande maioria da contaminação dos vinhos é o TCA. Este composto é volátil, com uma temperatura de ebulição de 140 °C a 0.0368 *atm*, podendo contaminar as rolhas de cortiça no processo de tratamento da cortiça mesmo quando presente em baixas concentrações [10] [11]. É bastante estável, não ocorrendo a sua degradação ao longo do tempo e pode contaminar o vinho mesmo presente em concentrações baixas. Durante diversos anos o tratamento da madeira era feito com recurso aos clorofenóis, que originavam o aparecimento dos respetivos cloroanisóis. Os clorofenóis são compostos sintéticos, que podem permanecer no ecossistema durante muito tempo, sendo obtidos a partir da coloração fenólica ou hidrólise de clorobenzenos. Para além de serem utilizados no tratamento da madeira a nível industrial, ainda foram utilizados como herbicidas, fungicidas e inseticidas na agricultura. Apesar de, atualmente, o seu uso ser proibido, estes continuam presentes em solos e alguns microrganismos desenvolveram sistemas de defesa destes compostos. Foram estes sistemas, que permitiram a formação de cloroanisóis a partir da O-metilação

do clorofenol. O 2,4,6-triclorofenol na presença de fungos filamentosos, produtores de clorofenol (o-metil transferase) originam o grupo metoxi a partir do grupo hidroxilo originando 2,4,6- tricloroanisol. O 2,4,6-TCP pode-se já encontrar presente devido aos pesticidas ou águas cloradas, ou pode ser formado a partir do seu precursor fenol, existente na lenhina, pelo mecanismo apresentado na Figura 1 . [10]

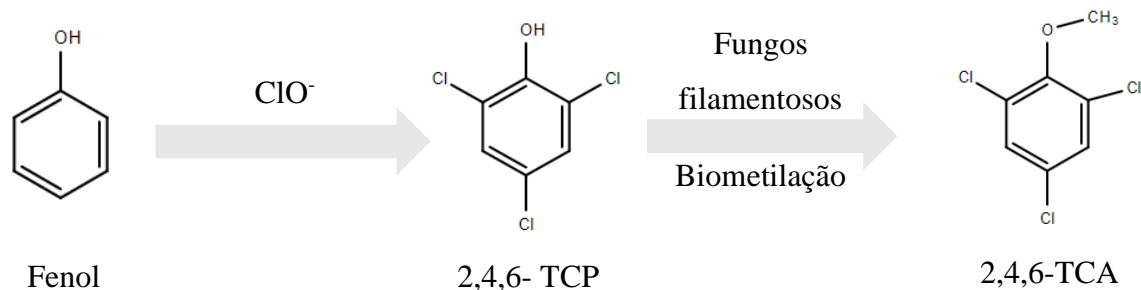


Figura 1 - Mecanismo de formação do 2,4,6- tricloroanisol a partir do agente precursor fenol.

Nos últimos anos as indústrias corticeiras optaram por diferentes abordagens e técnicas ao nível da prevenção, remoção e controlo do TCA. Em relação à prevenção, começa desde o momento em que se obtém a matéria-prima até que se produzem as rolhas. Estudos demonstram que a presença deste contaminante na base do tronco é superior, começando-se a extração da cortiça a partir dos 10 a 20 cm da base [12]. Durante a armazenagem da cortiça deve-se ter em atenção o arejamento, o escoamento das águas e evitar o contato direto das pranchas de cortiça com o solo ou paletes de madeira contaminadas, sendo recomendado o uso de paletes de metal que não acumulam o 2,4,6-tricloroanisol. As pranchas de cortiça devem passar por um processo de vaporização para a destilação por vapor de TCA e a lavagem das rolhas deve ser feita com peróxido de hidrogénio em vez de hipoclorito de sódio. Os calços da cortiça são uma zona com elevada incidência do contaminante, devendo-se proceder ao seu corte antes do início do processo produtivo.

Para além das normas apresentadas no CIPR, existem outras técnicas de prevenção como a ionização, na qual reduzimos a quantidade de microrganismos existentes na cortiça, e reduzimos a probabilidade de aparecimento do TCA. A utilização de microondas permite o aumento da temperatura interior, provocando fenómenos de evaporação de água que pode arrastar alguns dos microrganismos promotores da formação do 2,4,6-tricloroanisol. Podem-se ainda utilizar enzimas que promovam a polimerização do 2,4,6-

triclorofenol, impossibilitando que este forme o composto indesejado. Foi desenvolvido pelo Centro Tecnológico da Cortiça o processo Symbios no qual se promove o desenvolvimento de microrganismos benignos durante a fase da cozedura, impossibilitando o aparecimento de espécies precursoras do TCA. [13]

Em relação às técnicas de extração destacam-se a utilização de novos sistemas de cozedura nos quais a água circula constantemente, sendo descontaminada antes de voltar a entrar no sistema. A tecnologia INOS II utilizada na Amorim Cork consiste na utilização de água bombeada a 70 °C para o processo de lavagem hidrodinâmica realizado numa autoclave, com ciclos de pressurização e despressurização, permitindo a remoção de alguns dos contaminantes [14]. Para a remoção de compostos como TCA pode-se proceder à destilação dos produtos de cortiça com arrasto efetuado por uma corrente de vapor controlada. Um exemplo desta técnica é a tecnologia ROSA [15]. Pode-se utilizar um processo idêntico ao anterior no qual se utilizam valores de humidade e temperatura otimizados de forma a que ocorra a remoção do TCA, sem provocar a alteração das propriedades físico-mecânicas das rolhas. Um exemplo desta aplicação é a tecnologia ROSA Evolution aplicada em rolhas naturais [16]. Pode-se ainda recorrer a uma extração com dióxido carbono supercrítico, permitindo a remoção do TCA e de outros compostos voláteis.

Como a eficiência de remoção do composto indesejado não atinge os 100 % é necessário proceder a técnicas de controlo que permitam detetar a presença do mesmo. A técnica com mais anos de utilização é a análise sensorial, na qual o procedimento analítico se encontra descrito na norma ISO/PRF 22308. Esta técnica permite a identificação do TCA até uma determinada concentração como apresentada na Tabela 2 e, por vezes, os aromas presentes podem estar associados a outros compostos da rolha de cortiça. A análise sensorial para além de ser qualitativa, encontra-se sempre sujeita a erro humano. De forma a ultrapassar esta limitação, recorreu-se à cromatografia em fase gasosa, uma técnica de identificação e quantificação do 2,4,6-tricloroanisol descrita na norma ISSO 20752. Esta é utilizada diariamente no departamento de Investigação e Desenvolvimento, (I&D), segundo a qual se maceram um determinado número de rolhas representativo de cada lote numa solução hidroalcoólica a 12 % durante 24 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, retiram-se 10 mL para um tubo de cromatografia que já contém cloreto de sódio, que facilita a distribuição do TCA pela fase gasosa. Para extrair este composto recorre-se a uma microextração em fase sólida usando uma fibra de polidimetilsiloxano

(PDMS) com afinidade para o TCA presente no *headspace*, sendo que posteriormente esta fibra é inserida no injetor do cromatógrafo. Adiciona-se 100 µL do padrão de 2,3,6-tricloroanisol com uma concentração bem definida e a amostra é detetada por um detetador de captura de eletrões (ECD). O padrão apresenta um tempo de retenção superior ao contaminante, podendo-se assim correlacionar as áreas apresentadas no cromatograma para a obtenção da concentração de 2,4,6-tricloroanisol na rolha.

O processo anteriormente mencionado é eficaz, no entanto, o seu tempo de operação é longo para uma empresa que produz diariamente milhões de rolhas naturais e aglomerados. Para além disso, ainda possui a desvantagem de ser um processo destrutivo, pois a rolha que segue para análise já não pode ser comercializada. Como tal, foi necessário construir um sistema automático no qual fosse possível detetar a contaminação por TCA das rolhas em tempo útil. A AC (na altura A&I) construiu a primeira versão deste sistema que designou por MDI. Dois anos depois surge o MDI Evolution no qual foram otimizados os limites de deteção e tempo de análise. Atualmente o sistema em operação é o NDTech 1.0, um sistema idêntico ao MDI Evolution onde foram e continuam a ser implementadas diversas melhorias. Nova evolução levou ao aparecimento do NDTech 2.0, que foi o equipamento base para o desenvolvimento desta dissertação.

### **1.3 Organização da Tese**

A presente tese encontra-se dividida em 10 capítulos:

No capítulo 1 é feita uma introdução sobre a cortiça e a empresa Amorim Cork S.A, a principal empresa da indústria corticeira em Portugal. No resto do capítulo é apresentado o principal contaminante da rolha de cortiça natural, o 2,4,6-TCA e apresentadas técnicas de prevenção, extração e controlo.

No capítulo 2, o contexto e estado da arte, referencia-se a importância da rolha de cortiça natural, apresentam-se todas as técnicas de deteção e controlo do 2,4,6-TCA que foram testadas e operadas no interior da empresa até ao NDTech.

No capítulo 3 é efetuada uma apresentação das diferentes propostas de trabalho e a definição do projeto de estudo da tese, onde foram escolhidas duas hipóteses para serem alvo de estudo do projeto.



No capítulo 4 são apresentados os distintos procedimentos realizados para aplicação da primeira hipótese do projeto de tese na tecnologia NDTech 1.0 e os respetivos resultados, enquanto que o capítulo 5 segue a mesma abordagem, mas referente à tecnologia NDTech 2.0.

No capítulo 6 apresenta-se o procedimento experimental e os resultados obtidos para a segunda hipótese do projeto de teste testada na tecnologia NDTech 2.0.

Um breve estudo económico é apresentado no capítulo 7, onde se evidenciam as vantagens obtidas com a implementação do projeto de tese e o investimento necessário para a sua implementação.

No capítulo 8 tiram-se as conclusões do projeto, no capítulo 9 é apresentada a bibliografia usada para o desenvolvimento da tese e no capítulo 10 apresentam-se futuras propostas de melhoria.

## 2. Estado da Arte

A rolha de cortiça é o principal vedante utilizado na indústria vinícola, como tal tem de apresentar características que não afetem a qualidade do vinho. Nos anos 80 esta foi apresentada como a principal fonte de contaminação do vinho por intermédio do 2,4,6-tricloroanisol. Como tal, têm sido desenvolvidos esforços para encontrar novos sistemas de controlo e erradicação deste composto de forma a garantir o nível de fiabilidade desejado pelos fabricantes e consumidores. Este esforço foi fundamental para que a indústria corticeira conseguisse sobreviver pois ao mesmo tempo que apareceram estes problemas, outras indústrias começaram a apresentar soluções alternativas para vedantes, como por exemplo os vedantes de rosca (*screw cap*) já usados noutras bebidas e as rolhas de plástico.

A Amorim Cork tem implementados projetos de erradicação de TCA como as tecnologias INOS II, ROSA e ROSA Evolution. Ao nível de controlo, numa fase inicial o Departamento de I&D optou por análise sensorial de um dado número de rolhas de um lote, previamente maceradas em solução hidroalcoólica ou aquosa. Apesar de os testes serem realizados por pessoas especializadas, os resultados variam consoante a sua sensibilidade e o tipo de vinho em análise. Para aumentar a fiabilidade dos resultados optou-se por uma técnica de análise química, a cromatografia em fase gasosa.

O método de análise de rotina baseia-se na maceração de uma quantidade de rolhas representativa de um determinado lote, numa solução hidroalcoólica a 12 % à temperatura ambiente. Para a extração do contaminante optou-se por uma microextração em fase sólida por exposição no *headspace*. O procedimento efetuado passa por colocar a solução que esteve em contacto com a rolha num tubo de cromatografia com cloreto de sódio. O cloreto de sódio possui a função de saturar a solução líquida obrigando a migração do tricloroanisol para a fase gasosa, que é adsorvido por uma fibra inserida no *headspace* do tubo de cromatografia. O cloreto de sódio consegue executar tal função, pois altera o equilíbrio liquido-vapor, favorecendo a distribuição do TCA pela fase vapor. A fibra utilizada na extração possui um revestimento (polidimetilsiloxano (PDMS)) com afinidade para o TCA presente no *headspace*, sendo posteriormente esta fibra inserida no injetor do cromatógrafo. Adiciona-se o padrão 2,3,6-tricloroanisol de concentração bem definida, que segue juntamente com a amostra para o cromatógrafo.

O detetor por captura de eletrões possui o isótopo radioativo  $Ni^{63}$  que se encontra a emitir eletrões que colidem com os compostos eletronegativos presentes no gás de arrasto provocando uma alteração da corrente elétrica. Quando o tricloroanisol chega ao detetor, os átomos de cloro captam eletrões provocando um pico fruto da alteração da corrente elétrica. A quantificação do 2,4,6-tricloroanisol é feita através da correlação efetuada entre a área apresentada pelo pico de TCA e a área do padrão inserido com concentração bem definida.

O sistema apresentado é fiável, apesar dos erros de medição associados às pipetas utilizadas na preparação das macerações e do próprio cromatógrafo. No entanto não garante que a totalidade do lote de rolhas se apresente isento do contaminante pois a análise não é efetuada a todas as rolhas do lote.

Para obviar este problema, foi desenvolvido um sistema de análise individual das rolhas, com a mesma técnica de análise química que a anteriormente apresentada, exceto a microextração em fase sólida por exposição no *headspace*. Inicialmente apresentou-se um protótipo laboratorial antes do protótipo industrial, a Máquina de Detecção Individual (MDI). A otimização e validação do equipamento foram desenvolvidas no âmbito de um projeto de dissertação [17], permitindo detetar o 2,4,6-TCA para concentrações superiores a 5 ng/L com um tempo de análise de 20 segundos.

Nesta máquina a alimentação das rolhas era feita por elevador que efetuava o transporte até ao canal de alimentação. O canal era responsável por colocar as rolhas nas câmaras de incubação presentes num prato rotativo. Este servia como incubador pois aquecia as câmaras durante 10 minutos a 100 °C através de um fluido de aquecimento. A conexão entre as câmaras e as colunas cromatográficas era feita através de um amostrador, que possuía duas posições: a posição de recolha da amostra e a posição de espera que permitia a rotação do prato para a próxima câmara. A amostra era arrastada pelo azoto que permitia o arrasto do TCA desde as câmaras até ao injetor do cromatógrafo e ainda funcionava como agente de homogeneização da amostra. O canal que permitia a ligação entre as câmaras e a coluna cromatográfica denomina-se por linha de transferência ( *transfer-line* ) e encontrava-se aquecida, evitando a condensação dos restantes compostos presentes na amostra. O cromatógrafo possuía 8 colunas, sendo que era analisada apenas uma de cada vez com um ciclo de análise de 20 segundos, enquanto que as restantes colunas eram alimentadas por um caudal contínuo de azoto, permitindo

efetuar a sua limpeza. As colunas operavam todas em simultâneo, no entanto a seleção da coluna escolhida é feita por uma válvula de rotação. Após ser analisada, a amostra seguia para um detetor por captura de eletrões. Este sistema apresentava problemas de estanquicidade nas câmaras, provocando um aumento da quantidade de oxigénio na amostra que seguia para análise e acabando por bloquear o sinal apresentado pelo detetor.

O MDI Evolution [18] permitiu corrigir os problemas de estanquicidade no sistema anterior. Foram instalados sistemas de amostragem fixo, e tornou-se o sistema mais robusto, acabando por dar origem ao NDTech 1.0. As melhorias apresentadas permitiram diminuir o tempo de análise e o limite de deteção, pois quanto menor a quantidade de oxigénio presente maior a sensibilidade do detetor para o 2,4,6-TCA.

O NDTech 1.0 possui um elevador responsável pela alimentação das rolhas ao alimentador centrífugo. Segue-se um corredor central de alimentação com 6 martelos pneumáticos e 6 *buffers* responsáveis pela alimentação de cada pré-incubador presente no módulo. Este sistema é capaz de analisar diversos tipos e calibres de rolhas, procedendo-se apenas a um ajuste do *buffer*. A rolha aquece durante 5 minutos a 110 °C até ser recolhida pelo Festo (garra robótica responsável pelo transporte das rolhas do pré-incubador até as câmaras e destas para o tapete de saída) que a coloca numa das 8 câmaras de incubação presentes. Na câmara, encontra-se um caudal contínuo de azoto que permite efetuar a limpeza da câmara e injetar a amostra quando se encontra presente. O sistema de abertura e fecho das câmaras é feito através de sistemas pneumáticos. Na parte traseira do bloco, cada câmara encontra-se conectada à válvula *Stream Select Valve*, SSV, responsável por conduzir a amostra para a válvula de diafragma através da *transfer-line*.

A *transfer-line* encontra-se ligada a uma válvula de diafragma, que permite a ligação da amostra à pré-coluna. É efetuado um *heartcut* na *Column Select Valve*, CSV, que permite que as colunas analíticas (ímpares) analisem a fração correspondente à parte do 2,4,6- tricloroanisol. Esta válvula possui, um circuito de *carrier* que permite o arraste dos compostos indesejados e limpeza das colunas analíticas não utilizadas. Na saída da coluna, encontra-se uma outra válvula de rotação, a *Detetor Select Valve*, DSV, que permite estabelecer a ligação da coluna analítica ao detetor com captura de eletrões, ECD. Este encontra-se ligado a um *datalogger*, seguido por um amplificador e inversor de sinal, podendo-se aceder ao cromatograma a partir do *software* fornecido pela empresa (versão 7.3.0.94).

A amostra presente na coluna analítica é ligada à linha do detetor, através da válvula do detetor, sendo que no final do detetor é purgada para o exterior. Na Figura 2 apresenta-se o funcionamento das válvulas CSV e DSV.

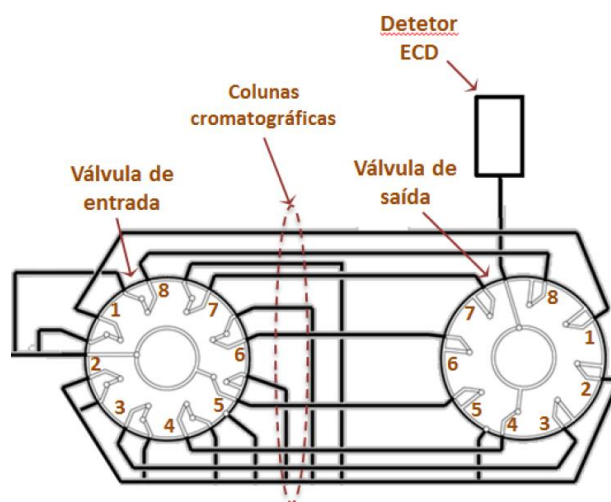


Figura 2 - Funcionamento no interior do forno a partir da válvula CSV até ao detetor ECD.

As rolhas no NDTech 2.0 são alimentadas a um tambor rotativo, que as coloca no elevador que permite estabelecer a ligação entre o exterior e o sistema de controlo de TCA. As rolhas são alimentadas ao pré-incubador previamente aquecido a 120 °C. O pré-incubador apresenta capacidade para 14 rolhas, sendo este alimentado verticalmente através de uma garra que insere verticalmente num cone de entrada para o revólver presente no interior. Numa primeira fase, o pré-incubador era constituído por dois revólveres, no entanto devido a problemas de encravamento, relacionados com a falta de alinhamento entre ambos, optou-se pela utilização de apenas um deles. As rolhas são recolhidas pelo *carriage* que se encontra responsável pelo transporte da rolha desde a saída do pré-incubador até ao tapete de saída. A rolha é inserida verticalmente na câmara previamente aquecida, permitindo volatilizar a amostra que segue para análise. Nesta fase, quando uma das câmaras se encontra a ser analisada, apenas 4 das câmaras anteriores a essa se encontram a receber o gás de arraste. Esta é uma das diferenças deste sistema para o NDTech 1.0, permitindo reduzir os custos em consumo de azoto e concentrar a amostra, pois a interrupção de caudal de azoto permite concentrar a câmara com amostra proveniente da rolha. A escolha da câmara em análise continua a ser feita por uma válvula SSV com rotor no centro, mas o seu atuador passa a ser controlado por um servomotor como as restantes 3 válvulas presentes no sistema de cromatografia. No

motor encontra-se conectado um eixo *cardan* ligado ao *driver* da válvula. Após esta válvula, encontra-se a válvula *load inject* de 6 portas, com as mesmas entradas que a válvula de diafragma, mudando também o atuador. A amostra depois de injetada segue para a válvula CSV, correspondente à válvula CSV no sistema 1.0, onde são efetuados os *heartcuts*, esta possui apenas 2 colunas analíticas e 2 colunas de lixo. A válvula seguinte (válvula do detetor) estabelece a ligação entre a coluna e o ECD sendo uma válvula de 6 portas, duas delas para as colunas analíticas, duas para as purgas correspondentes, uma para o detetor e uma sem qualquer efeito. Na Figura 3 é possível visualizar o interior de um forno no sistema NDtech 2.0.

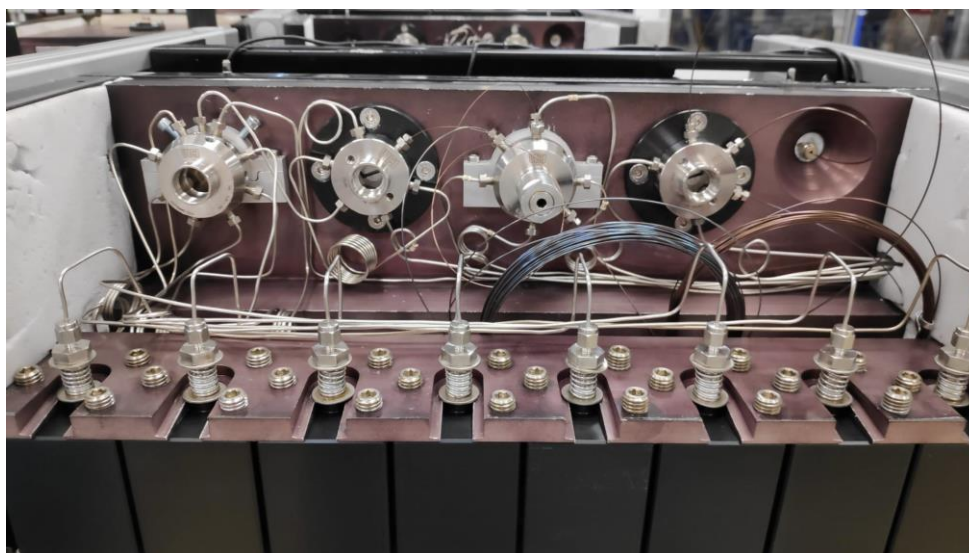


Figura 3 - Interior de um forno cromatográfico no sistema 2.0.



### **3. Análise dos pontos críticos do processo e definição do projeto de estudo**

Após um período de observação e análise do processo industrial em estudo, definiram-se alguns pontos críticos do mesmo, sujeitos a possíveis melhorias. O primeiro dos pontos críticos prende-se com a falta de estanquicidade das câmaras de incubação e respetivos problemas de encravamento. No entanto, este projeto já se encontra numa fase de melhoria com a instalação de novas câmaras e a instalação de uns medidores de caudais na purga da válvula de diafragma que permite detetar possíveis fugas. Um dos pontos cruciais deste processo passa pela fiabilidade da análise cromatográfica efetuada, garantindo aos clientes as especificações definidas em termos de concentração de 2,4,6-TCA. Após as rolhas serem analisadas no NDTech 1.0, são retiradas amostras do grupo G1 (rolha com concentração de 2,4,6-TCA inferior a 0.5 ng/L) que seguem para análise pelo método acima descrito (cromatografia em fase gasosa acoplado a extração em fase sólida) e caso a rolha tenha uma concentração superior ao valor anteriormente apresentado, a produção acaba por ser rejeitada. Este ponto encontra-se numa fase de melhoria através da construção de retas de calibração que permitem relacionar a quantidade de 2,4,6-TCA com o sinal ( $mV \cdot s$ ) registado pelo detetor. Esta medida é importante porque os módulos apesar de apresentarem uma constituição idêntica, o tempo de operação, o desgaste do material e a manutenção efetuada é distinta de módulo para módulo, conduzindo a respostas diferentes.

O controlo manual é o método implementado no processo industrial que permite identificar problemas com a análise cromatográfica. Este é um dos pontos críticos do processo no qual não se apresentavam quaisquer medidas de melhoria, e que caso estas sejam implementadas podem conduzir ao desenvolvimento tecnológico do processo. Atualmente, o controlo manual no sistema 1.0 é efetuado em 4 períodos distintos num turno de 12 horas. O primeiro controlo efetuado pelo operador é a injeção de 30  $\mu$ L de uma solução de 2,4,6-TCA com uma concentração de 2 ppb nas 8 câmaras de incubação. Este controlo permite identificar problemas de baixa sensibilidade, relacionadas com a deteção do 2,4,6-TCA e a resposta obtida no detetor que permite a sua identificação. O segundo controlo passa pela injeção de 15  $\mu$ L de uma solução de 2,4,6-TCA com uma concentração de 100 ppb em 8 câmaras alternadas que permite identificar problemas de *carry-over*, relacionados com o arraste do contaminante de uma câmara para a outra,



devido a uma possível acumulação na *transfer-line*. O terceiro controlo permite efetuar a calibração/ alinhamento dos picos resultantes da injeção de 15  $\mu\text{L}$  de uma solução de 2,4,6-TCA com uma concentração de 100 ppb em 4 câmaras seguidas, garantido a correta integração dos picos apresentados no cromatograma. No último controlo são injetados 30  $\mu\text{L}$  de uma solução de 2,4,6-TCA com uma concentração de 2 ppb em 4 câmaras, permitindo efetuar um novo ajuste da sensibilidade do módulo. O controlo no sistema 2.0 é efetuado das 4 vezes de forma idêntica com a injeção de 30  $\mu\text{L}$  de uma solução de 2,4,6-TCA com uma concentração de 10 ppb nas 8 câmaras, onde se ajustam limites de integração e fatores de sensibilidade.

Este tipo de controlo de forma manual exige recursos humanos consideráveis, pois o processo encontra-se equipado com 85 módulos operacionais. Um operador experiente pode ficar encarregue de 12 módulos, contabilizando-se assim pelo menos 7 operadores. No entanto, a realização dos controlos consome cerca de metade do tempo de trabalho de um operador por turno. Assim sendo, o operador encontra-se limitado para efetuar qualquer tipo de intervenção num módulo que se encontre parado. O controlo manual apresenta uma elevada variabilidade, relacionada com o facto de ser realizado por um ser humano. A quantidade injetada, o tempo de injeção, a posição da pipeta, a análise de resultados e a sensibilidade aos resultados obtidos é distinta de operador para operador. Este tipo de controlo apresenta ainda a desvantagem de não ser efetuado de forma contínua.

Com a análise dos pontos críticos anteriormente apresentada, definiu-se como projeto de dissertação a implementação de um sistema de controlo automático do NDtech que permite eliminar os problemas apresentados. Como tal, após um período de estudo, definiram-se três hipóteses para o controlo automático, que para além de melhorarem o controlo ainda permitem validar a injeção da amostra proveniente da câmara de incubação e validar a cromatografia.

A primeira consiste na contaminação do *carrier* presente na válvula de diafragma por uma solução do padrão 2,3,6-tricloroanisol a 1000 ppb. A contaminação é efetuada através de um reservatório aquecido com a solução padrão. Com esta hipótese é possível validar a cromatografia, não sendo possível validar a injeção das câmaras, pois a injeção da amostra é efetuada numa fase precedente ao sistema implementado. Na Figura 4 apresenta-se o esquema representativo da hipótese anteriormente descrita.

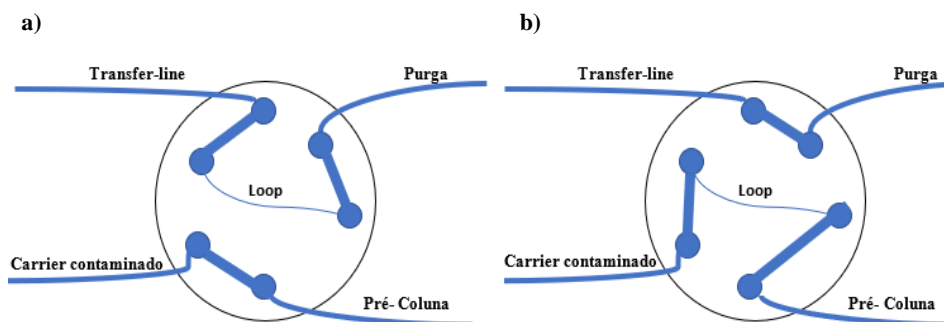


Figura 4 - Primeira hipótese de controlo automático: a) situação de *load*; b) situação de *inject*.

Para se garantir a injeção da amostra proveniente das câmaras, juntamente com a validação das câmaras, apresenta-se a segunda hipótese que consiste na adição de uma segunda válvula de diafragma no qual se introduz a solução de controlo 2,4,6-TCA proveniente de um reservatório aquecido e alimentado por azoto puro. Esta válvula encontra-se inativa durante a análise de rolhas efetuada pelo módulo, sendo apenas ativa na fase de *load* na situação de controlo do módulo. A válvula apresenta um *carrier* contaminado com a solução de 2,4,6-TCA a 1000 ppb que contamina o *loop*. Durante a operação normal do módulo, o *loop* encontra-se a ser contaminado, seguindo o excesso para a purga. Nesta fase a amostra proveniente das câmaras segue pela *transfer-line* até à nova válvula de diafragma que funciona apenas como sistema de transporte da amostra para a válvula de diafragma já presente no sistema. Esta apresenta a mesma operação descrita na hipótese anterior, tanto na fase de *load* como de *inject* como se encontra representado na Figura 5.

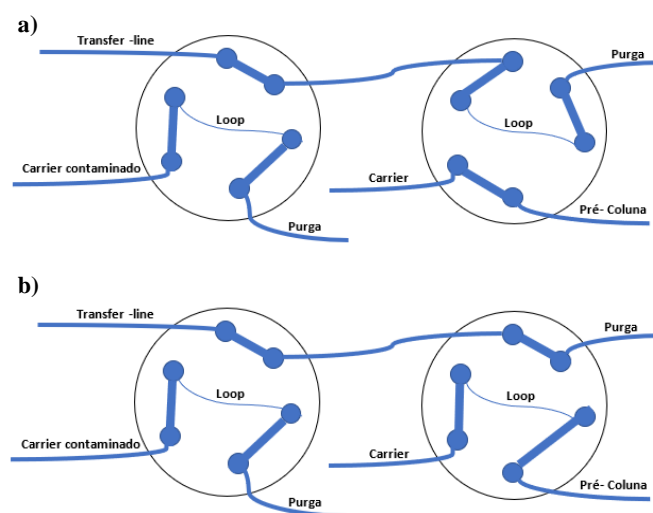


Figura 5 - Segunda hipótese de controlo na fase normal: a) situação de *load*; b) situação de *inject*.

Quando passamos para uma fase de controlo na posição de *load*, a válvula adicionada permite a contaminação da amostra transportada pela *transfer-line*, fazendo-a escoar pelo *loop* contaminado. Esta amostra segue para a primeira válvula onde se acumula no *loop*, enquanto que o *carrier* efetua a limpeza da pré-coluna. Na posição de *inject* do sistema de controlo automático, a segunda válvula torna a ficar inativa e o *loop* da primeira, injeta a amostra com 2,4,6-tricloroanisol na pré-coluna por arraste de um *carrier* não contaminado. Neste cenário apresentado na Figura 6 validam-se as câmaras e a cromatografia quando se ativa o sistema de controlo.

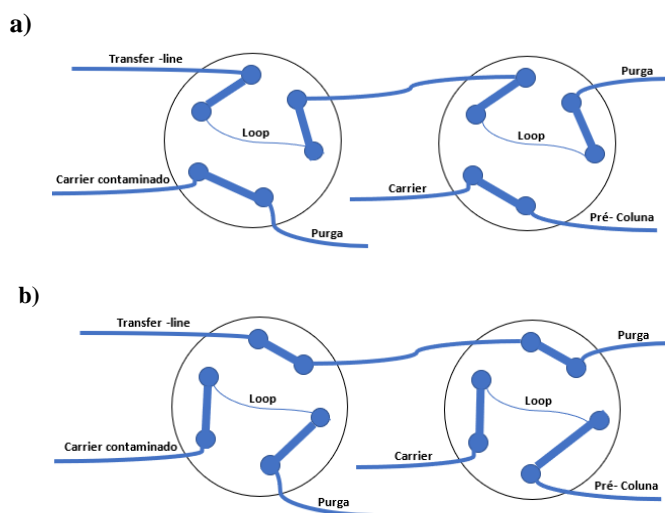


Figura 6 - Segunda hipótese de controlo na fase de controlo: a) situação de *load*; b) situação de *inject*;

O sistema anteriormente apresentado, em teoria mostra problemas de contrapressão devido ao elevado número de ligações estabelecidas e conexão e rotação das duas válvulas. No interior das conexões, a pressão deve ser mais elevada do que a resistência oferecida, para que ocorra um escoamento na direção pretendida. Como tal, apresenta-se a terceira hipótese que em teoria não apresenta problemas de contrapressão e que permite efetuar a validação da cromatografia e da injeção da amostra proveniente das câmaras de incubação. A hipótese consiste na substituição das válvulas de diafragma com 6 portas por uma com 10 portas no qual se encontram presentes 2 *loops*. Na posição de *load*, a amostra proveniente da *transfer-line* carrega o primeiro *loop* e na passagem para o segundo *loop* apresenta-se um sistema de contaminação por 2,3,6-TCA a 1000 ppb, chegando assim a amostra ao segundo *loop* já com o padrão presente, acabando por ser purgada. Na fase de *inject* esta amostra contaminada é arrastada pelo *carrier* até à pré-coluna. Esta é a tese que apresenta a validação das câmaras e da

cromatografia pois, para que a amostra contaminada chegue ao detetor é necessário que a amostra da câmara a arraste até ao segundo *loop*. O sistema de 10 portas encontra-se retratado na Figura 7.

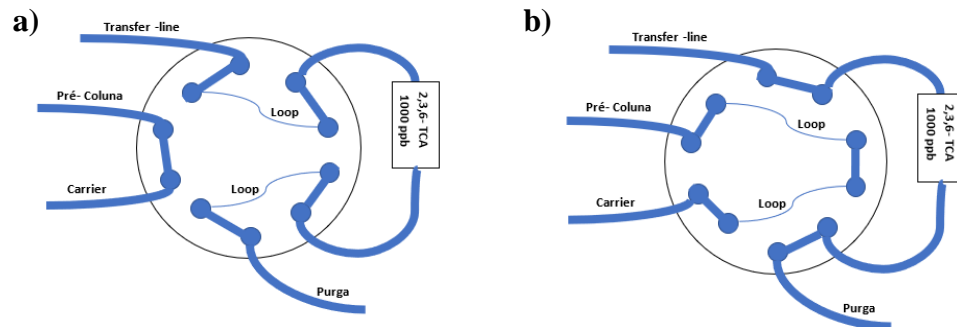


Figura 7 - Terceira hipótese de controlo: a) situação de *load*; b) situação de *inject*.

Para a primeira hipótese do sistema de controlo automático foram efetuados os testes iniciais de preparação e calibração do equipamento na tecnologia NDTech1.0. Infelizmente, devido à situação de pandemia do COVID-19, o estágio presencial foi interrompido e quando este foi retomado o equipamento de testes encontrava-se a ser utilizado pela empresa no setor de compras. Sendo assim, foi efetuada uma transição das hipóteses do sistema de controlo automático para a tecnologia NDTech 2.0. Como o sistema 2.0 não integra válvulas de diafragma, a segunda hipótese para o sistema de controlo automático não foi testada. A distinta atuação das válvulas no 2.0 não permite a adaptação da segunda hipótese do sistema de controlo automático. No entanto, foram testadas a primeira e terceira hipótese do sistema de controlo automático, apresentadas anteriormente, na tecnologia NDTech 2.0



## **4. Contaminação do *carrier*: Primeira hipótese do sistema de controlo automático**

### **4.1 Tecnologia NDTech 1.0**

Para se iniciarem os testes da primeira hipótese do sistema de controlo automático no NDTech 1.0 começou-se por efetuar uma avaliação geral do módulo, onde se valida a correta operação do equipamento de forma a que detete 2,4,6-TCA. Após terem sido realizadas as manutenções necessárias, procedeu-se à calibração do módulo onde se otimizam os distintos parâmetros do sistema de forma a que seja possível identificar claramente o 2,4,6-TCA e o 2,3,6-TCA, simultaneamente. No NDTech 1.0 foram apenas efetuados testes de contaminação do *carrier* das câmaras usando soluções de controlo com os dois contaminantes. Nos Anexos 10.1 e 10.2 apresentam-se alguns destes testes preliminares e as respetivas calibrações. Quando se encontrava tudo pronto, para iniciar os ensaios de contaminação do *carrier* da válvula de diafragma, o estágio presencial foi interrompido como anteriormente referido.

### **4.2 Calibração do sistema de 6 portas para deteção de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA**

Foi realizada a calibração no módulo da tecnologia NDTech 2.0, usando uma rolha contaminada com 2,4,6-TCA usando uma solução de concentração 1000 ppb, tendo o cuidado de manter o reservatório, que se encontra ligado ao sistema através do *carrier*, não contaminado. Uma vez o módulo calibrado, foi feita a otimização dos dois picos referentes ao 2,4,6-TCA e 2,3,6-TCA de forma a que aparecessem na janela de análise. Isto foi feito através de uma rolha contaminada com 2,4,6-TCA e 2,3,6-TCA provenientes de soluções com concentração de 1000 ppb. Os resultados de duas injeções mostram que os dois compostos exibem tempos de residência muito parecidos, causando baixa resolução no cromatograma ( Figura 8).

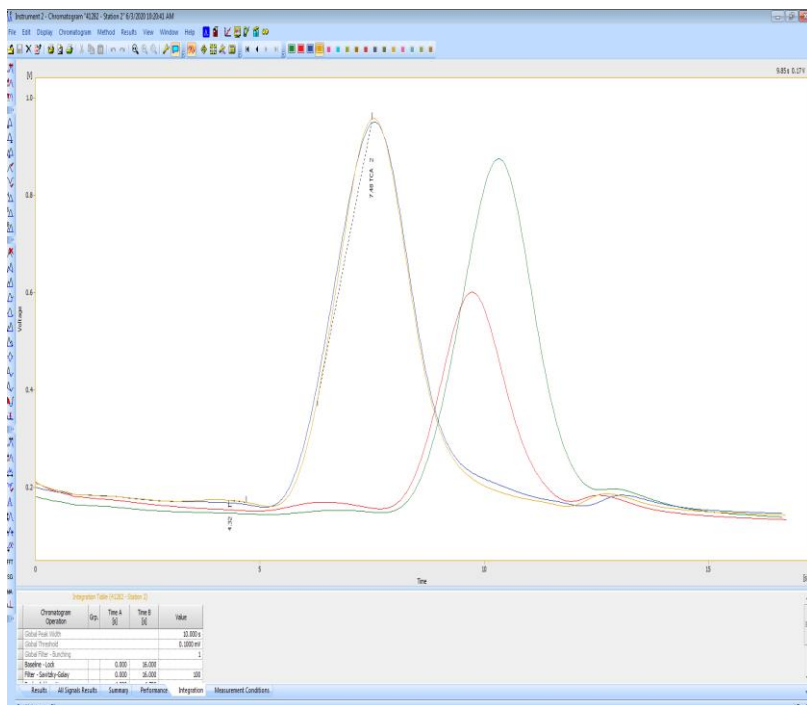


Figura 8 - Baixa resolução nos cromatogramas em relação ao 2,4,6-TCA (picos da esquerda) e ao 2,3,6-TCA (picos da direita).

As abordagens para corrigir este problema foram as seguintes: diminuição da temperatura do forno, permitindo uma separação mais definida dos compostos; diminuição do caudal do *carrier*, permitindo uma melhor separação, com uma distinção concreta dos tempos de retenção dos diferentes compostos; ajuste da quantidade de amostra injetada, efetuado através da definição dos valores do pré-*heartcut* e pós-*heartcut*.

Estudou-se a influência das três variáveis na resolução cromatográfica, variando apenas uma e deixando as restantes fixas. A temperatura do forno sofreu incrementos de 2 °C desde os 120 °C até aos 150 °C e os melhores resultados em termos de resolução observaram-se para a temperatura mais baixa como se pode ver nas Figuras 9-12. No entanto, com a diminuição da temperatura, o tempo de residência dos contaminantes aumenta e o pico do 2,3,6-TCA sofre um deslocamento para o mesmo tempo de residência de um pulso referente à rotação da válvula. Mantendo o intervalo de *heartcuts* constante, para a temperatura de 120 °C não existe a garantia que nos resultados obtidos esteja presente a totalidade do 2,3,6-TCA injetado, pois este diminuiu a sua velocidade de propagação em comparação com a temperatura máxima testada, 150 °C.

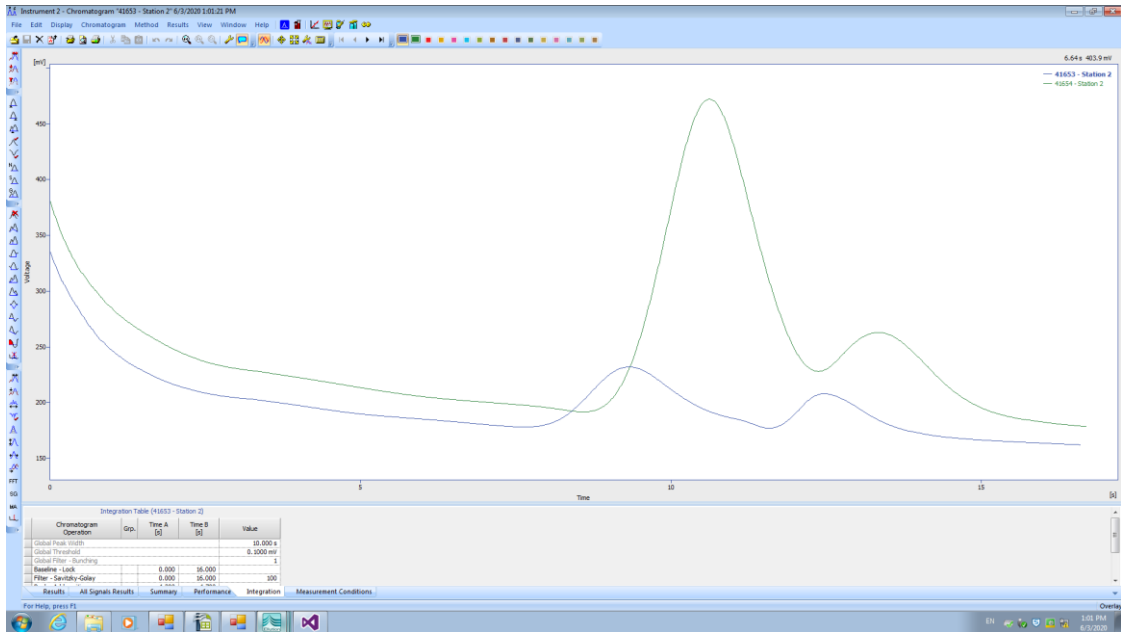


Figura 9 – Calibração com uma temperatura de forno de 120 °C e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA

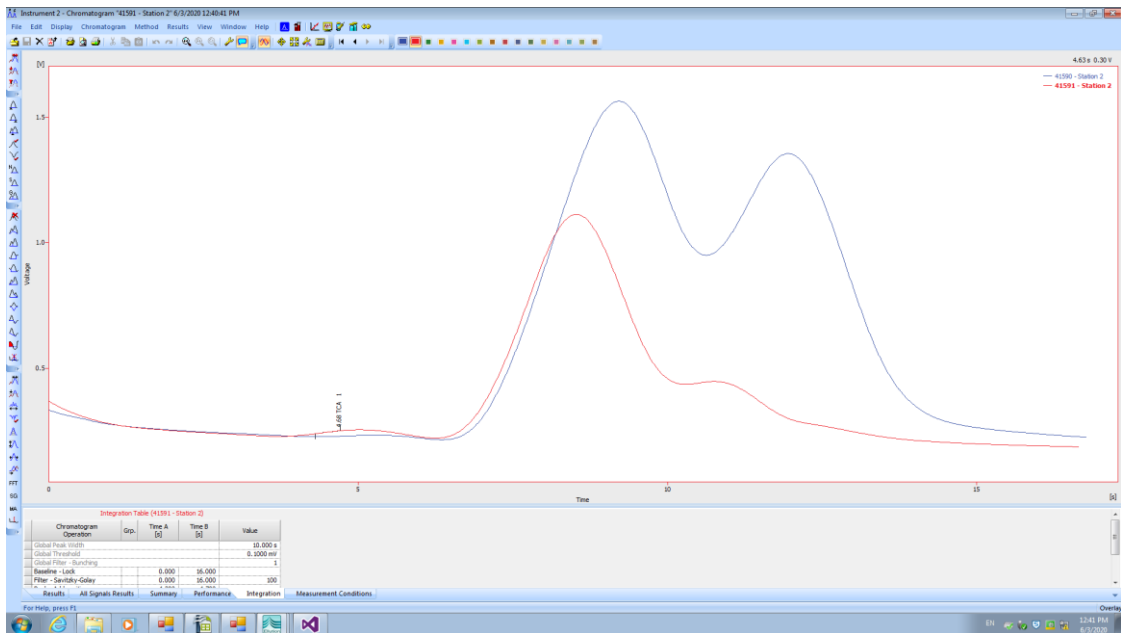


Figura 10 - Calibração com uma temperatura de forno de 130 °C e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA



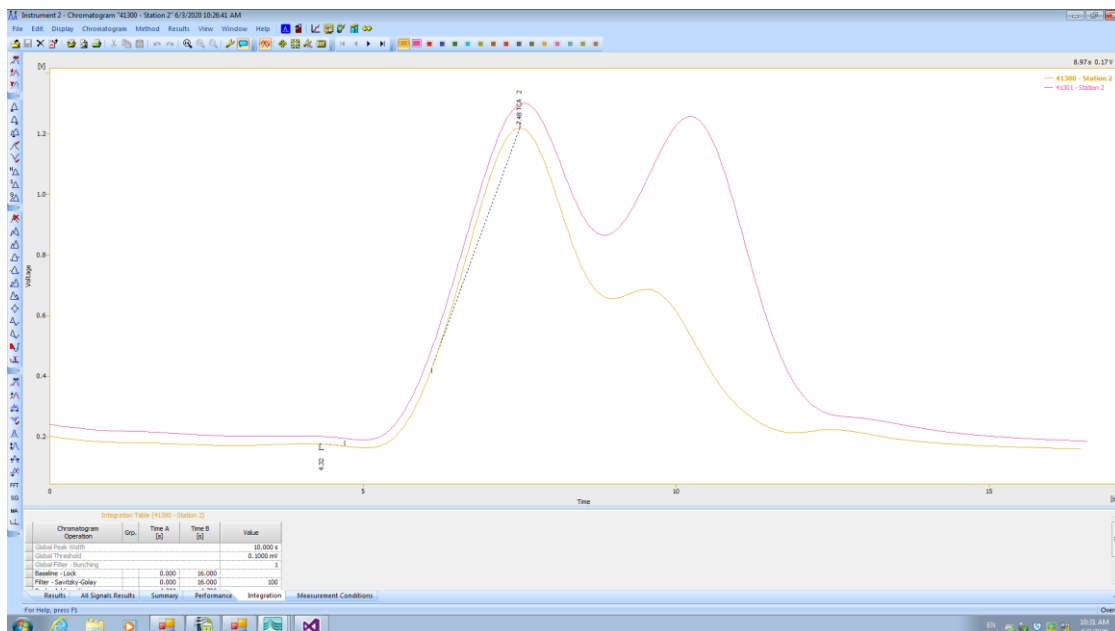


Figura 11 - Calibração com uma temperatura de forno de 140 °C e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA

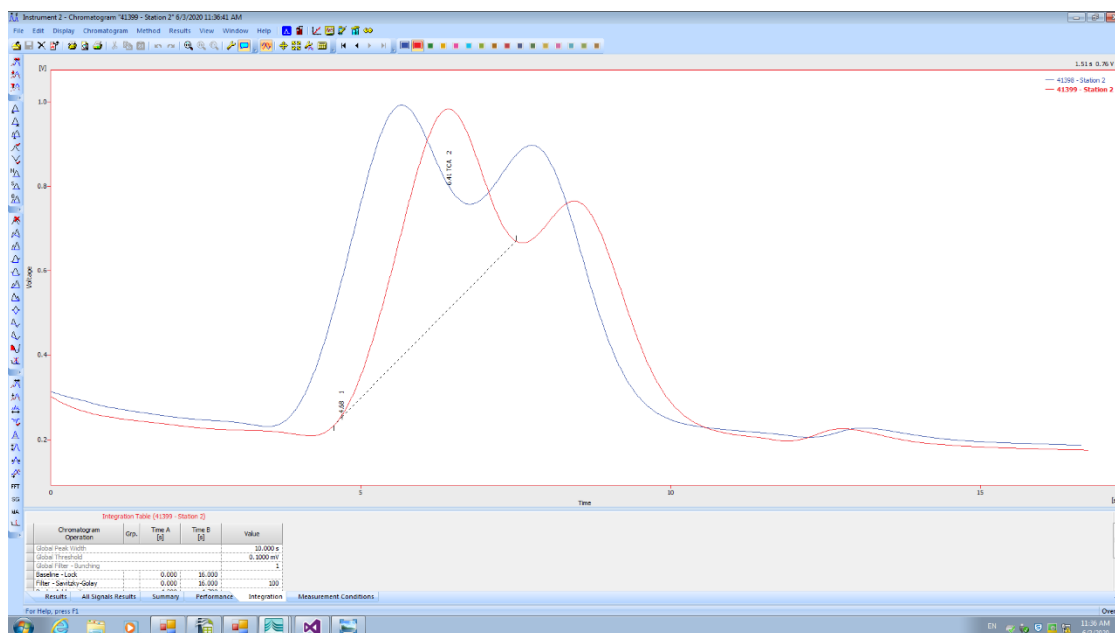


Figura 12 - Calibração com uma temperatura de forno de 150 °C e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA

O caudal do gás de arraste foi incrementado de 1 unidade *software* desde os 7 ( 89 mL/min) até 12 ( 110 mL/min) , não se tendo verificado qualquer tipo diferença entre os resultados obtidos. A variação do caudal gás de arrasto não é muito relevante, pois o tempo de análise da amostra injetada no detetor é sempre o mesmo, e se quisermos obter sempre a mesma janela de análise, o aumento da velocidade linear do gás é irrelevante. Os resultados para alguns dos valores de caudal testados apresentam-se nas Figuras 13-14.

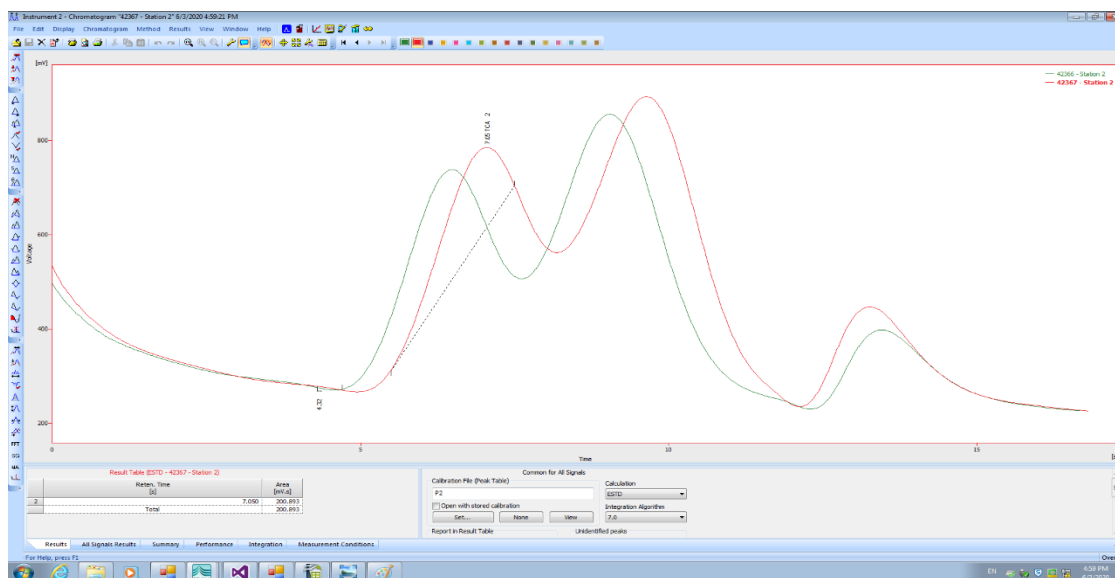


Figura 13 - Calibração com um caudal de *carrier* de 8 ( 93 mL/min) e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA

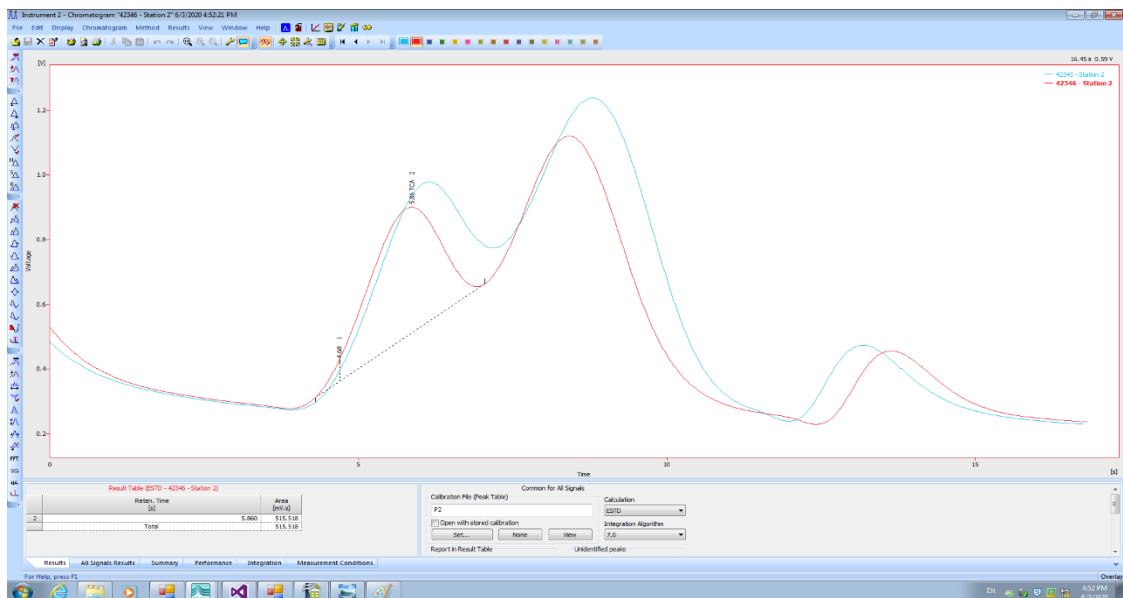


Figura 14 - Calibração com um caudal de *carrier* de 10 (100 mL/min) e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA

A variação do intervalo dos *heartcuts* permite alterar a altura e a área dos dois contaminantes. Nas Figuras 15-16 apresentam-se alguns dos *pré-heartcuts* e *pós-heartcuts* testados durante a calibração.

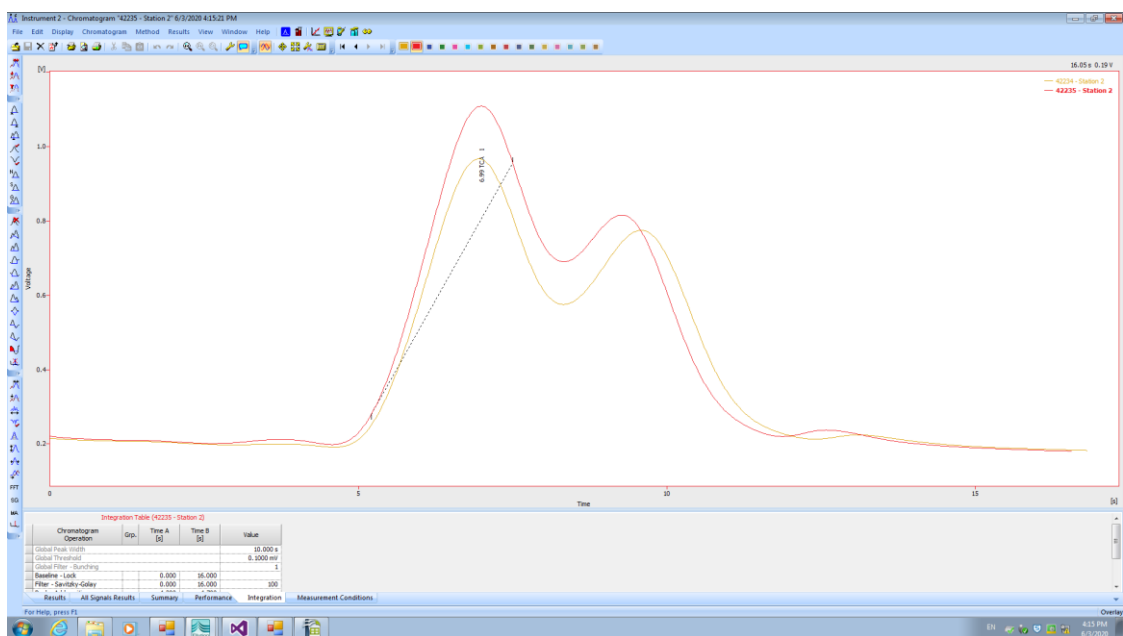


Figura 15 - Calibração com um intervalo de *heartcut* 1-6 segundos e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA

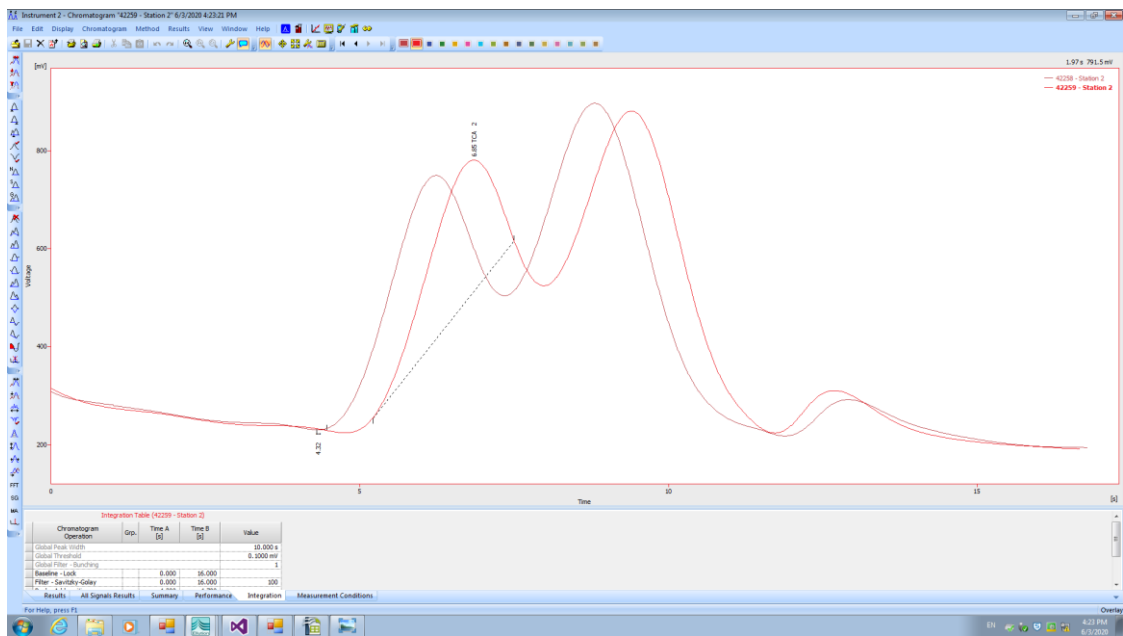


Figura 16 - Calibração com um intervalo de *heartcut* 1-6.5 segundos e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os picos da esquerda de 2,4,6-TCA e os da direita de 2,3,6-TCA

Com um intervalo de *heartcuts* de 100/600 ms, o pico do 2,3,6-TCA apresenta um sinal mais baixo numa das colunas analíticas (Figura 18, cromatograma 42234). Contudo, para um intervalo de 100/650 ms a diferença entre colunas é quase nula, pois a definição do intervalo deve ser feita tendo em conta as duas colunas (Figura 19). As colunas, apesar de terem a mesma origem, apresentam, após serem utilizadas, diferenças na sua estrutura e adsorvente o que origina uma separação distinta dos compostos em análise. Se pretendermos analisar os dois contaminantes, o pré-*heartcut* deve ser definido de forma a que toda a quantidade de 2,4,6-TCA na coluna com menor tempo de residência esteja presente no cromatograma, enquanto que o pós-*heartcut* deve ser definido de maneira a que todo o 2,3,6-TCA na coluna com maior tempo de residência esteja presente no cromatograma. No Anexo 10.3 apresentam-se outros resultados da calibração para distintos valores de caudal de carrier e intervalos de *heartcut*.

Como nenhum dos parâmetros operatórios anteriores solucionou o problema da fraca separação cromatográfica, investigou-se a influência do tempo de análise. Testaram-se então tempos de ciclo de 30 e 40 segundos e verificou-se que a eluição vai melhorando com o aumento deste tempo. Para cada um dos tempos de ciclo testou-se a influência do caudal do gás de arrasto e verificou-se que a eluição não depende deste quando o módulo se encontra a operar de forma automática (Figura 17 e 18). O caudal do *carrier* apresenta

efeitos significativos quando se efetuam injeções manuais, onde o tempo de análise não é fixo e onde a amostra é injetada na totalidade de uma coluna analítica. No Anexo 10.4 é possível consultar os restantes resultados referentes a um tempo de ciclo de 30 e 40 segundos.

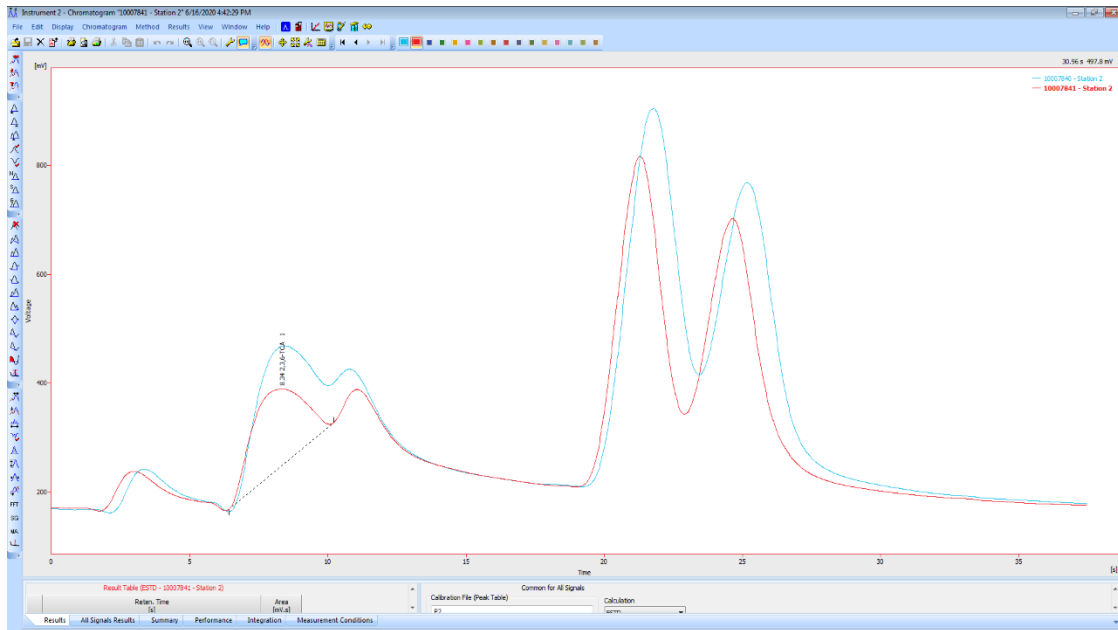


Figura 17 - Calibração com um tempo de ciclo de 30 segundos e um caudal de *carrier* fixado em 10 com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os 3 primeiros picos referentes a pulsos da válvula de rotação. Os picos seguintes representam 2,4,6-TCA (pico da esquerda) e 2,3,6-TCA (pico da direita).

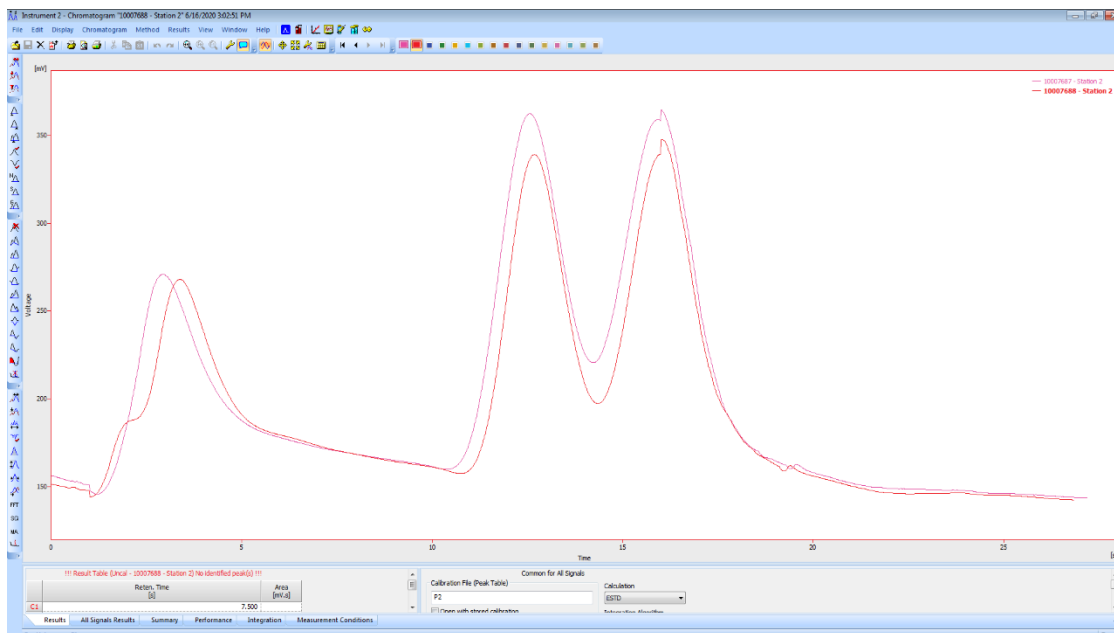


Figura 18 - Calibração com um tempo de ciclo de 30 segundos e um *carrier* fixado em 12 com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,4,6-TCA e de 2,3,6-TCA. Os cromatogramas referem-se a duas injeções, sendo os 2 primeiros picos referentes a pulsos da válvula de rotação. Os picos seguintes representam 2,4,6-TCA (pico da esquerda) e 2,3,6-TCA (pico da direita).

Foi executado um teste no qual se contaminou o *carrier* com o reservatório que continha 80 mL de uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb. O tempo de ciclo utilizado foi 30 s, a temperatura do forno e das câmaras foi de 140 °C, do detetor 230 °C e do reservatório 110 °C. Para obtenção de dados relativos a áreas utilizou-se um *pré-heartcut* de 1 s e um tempo de injeção de 2 s. Quando se colocou uma rolha contaminada com 2,4,6-TCA, o problema da baixa resolução mantém-se, pois, as áreas obtidas neste teste para o padrão são inferiores em determinados intervalos, como por exemplo a partir das 40 horas de ensaio. Com este ensaio foi possível identificar que o reservatório necessita de um tempo de aproximadamente 34 horas para uniformizar a temperatura, pressão, caudal e concentração de 2,3,6-TCA, sendo que, após este período, a deteção do padrão torna-se constante e com valores de áreas mais semelhantes ao longo do tempo. Na Figura 19 apresentam-se os resultados obtidos durante o teste anteriormente descrito e concluiu-se que durante as primeiras 34 horas a concentração detetada do padrão varia bastante. Com estes testes é possível concluir que a implementação do sistema em produção industrial necessita de um sistema de preparação dos reservatórios, para que estes possam ser os mais homogêneos possíveis

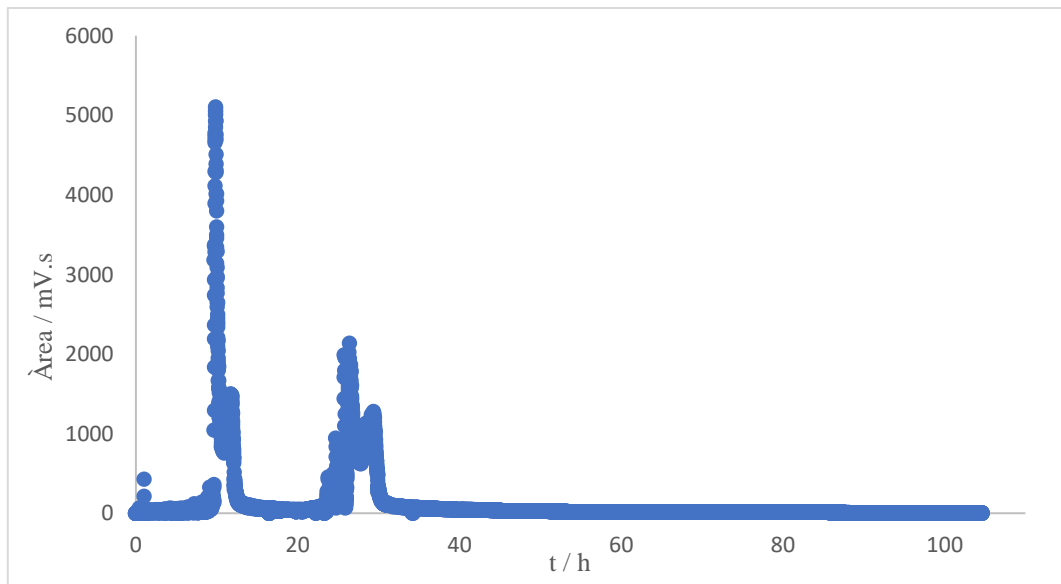


Figura 19 - Evolução da área detetada para o *carrier* contaminado com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb e tempo de análise de 30 s.

Construiu-se uma reta de calibração com o ensaio anterior, na tentativa de perceber a influência dos parâmetros de operação, o tempo de injeção e o caudal de injeção nas áreas obtidas. Para diferentes tempos de injeção, obtiveram-se diferentes áreas de integração do pico referente ao padrão, podendo-se construir uma reta de calibração que relaciona a área de integração e a quantidade de 2,3,6-TCA injetada. A medição do caudal de injeção foi efetuada durante o tempo de injeção de uma coluna analítica numa das purgas da válvula do detetor, utilizando-se uma média aritmética entre o valor mínimo e máximo registados ao longo do tempo. O volume injetado corresponde do produto do tempo de injeção pelo caudal de injeção. Na Figura 20 apresenta-se a reta de calibração obtida para tempos de injeção entre 2 e 4 s.

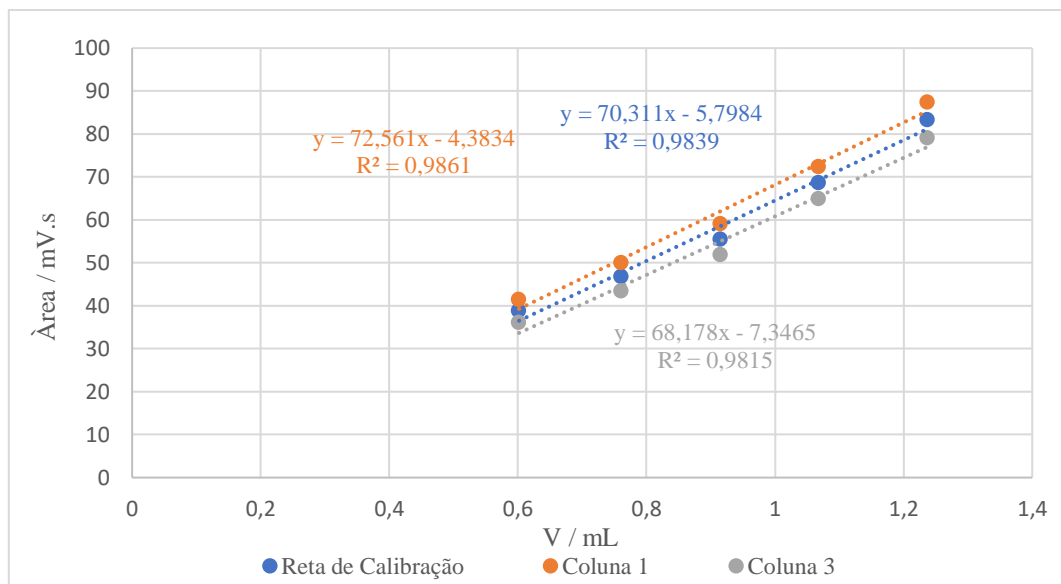


Figura 20 – Retas de calibração obtidas em função do volume de 2,3,6-TCA injetado para um tempo de análise de 30 s.

Efetuuou-se um teste nas mesmas condições do ensaio anterior, alterando apenas o tempo de ciclo para 20 s. Na Figura 21 é possível verificar que a detecção do padrão no reservatório prolongou-se durante cerca de 4 dias, contudo a resposta dada em termos de áreas é bastante variável nas primeiras 34 horas. A reta de calibração obtida apresenta-se na Figura 22, no entanto o tempo de análise de 30 s apresenta melhores resultados, que podem estar associados a uma maior dificuldade na medição do caudal de injeção devido aos pequenos tempos de injeção utilizados no teste a 20 s. A partir dos 2 s de tempo de injeção, o cromatograma obtido começa a evidenciar problemas de baixa resolução como apresentado na Figura 23.



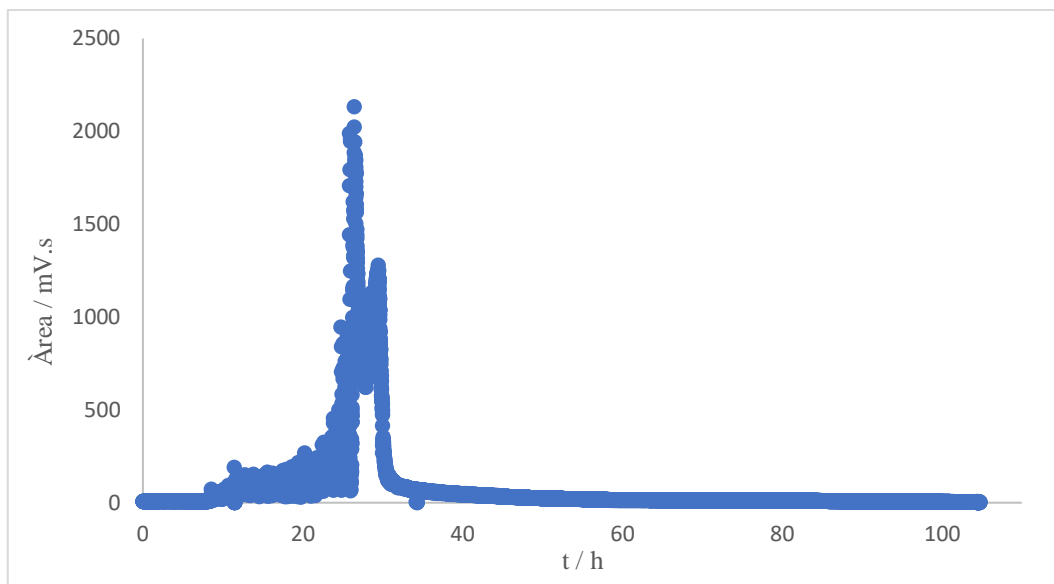


Figura 21 - Evolução da área detetada para o *carrier* contaminado com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb e um tempo de análise de 20 s.

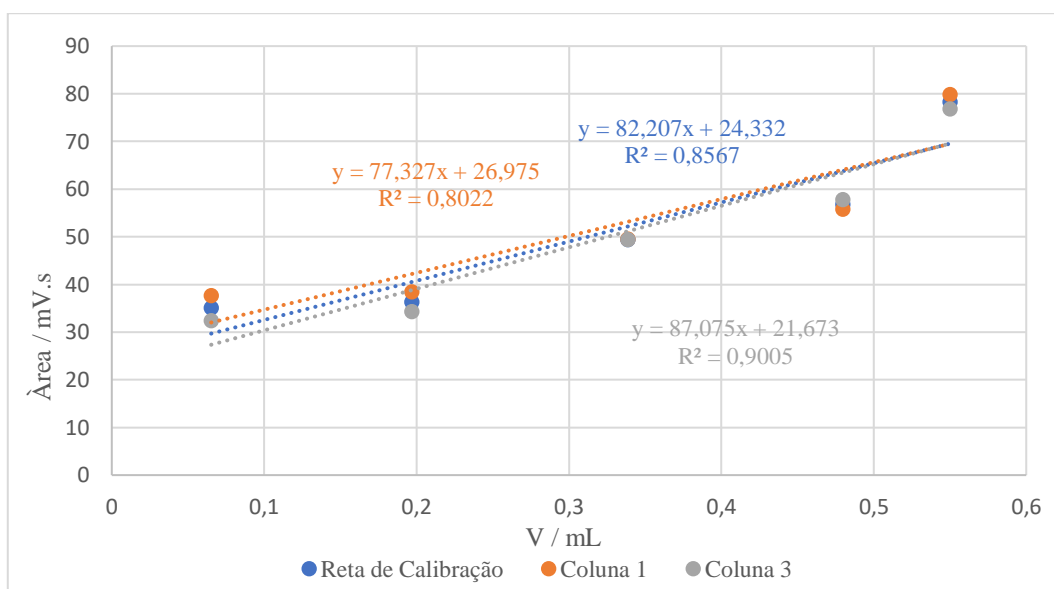


Figura 22 – Retas de calibração obtidas em função do volume de 2,3,6-TCA injetado para um tempo de análise de 20 s.

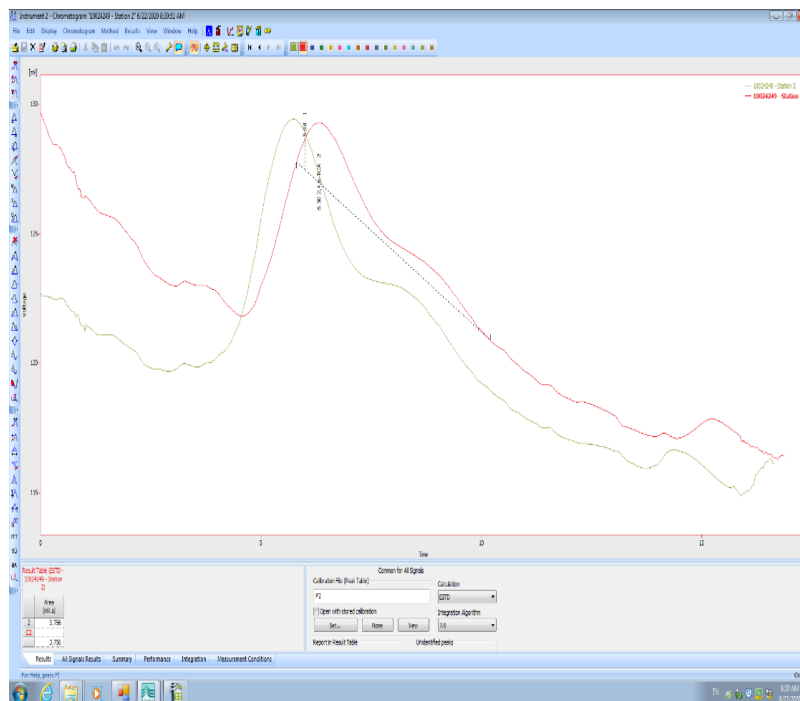


Figura 23 –Baixa resolução cromatográfica do pico de 2,3,6-TCA, começando a aparecer um segundo pico após o primeiro pico do 2,3,6-TCA.

Para termos comparativos com a reta de calibração apresentada na Figura 25, decidiu-se proceder à injeção de 25  $\mu$ L de diferentes concentrações de 2,4,6-TCA e 2,3,6-TCA (2, 5, 10, 25, 50 e 100 ppb) e registrar os valores dados pelas áreas no *software* nas diferentes câmaras de incubação. Nas Figura 24 e Figura 25, encontram-se representadas as variações das áreas obtidas pelas distintas câmaras numa dada concentração de 2,4,6-TCA e 2,3,6-TCA. No Anexo 10.5 apresentam-se os resultados respetivos por coluna analítica. Com estas retas de calibração é possível identificar problemas de câmaras, relacionados com a sua baixa sensibilidade, como se pode ver para a câmara 1 nas Figuras 24 e 25. No entanto não é possível efetuar qualquer tipo de comparação das retas de calibração destas figuras com as apresentadas nas Figuras 20 e 22, uma vez que nestas a concentração de analito não é mensurável dado que vem do reservatório contaminado.

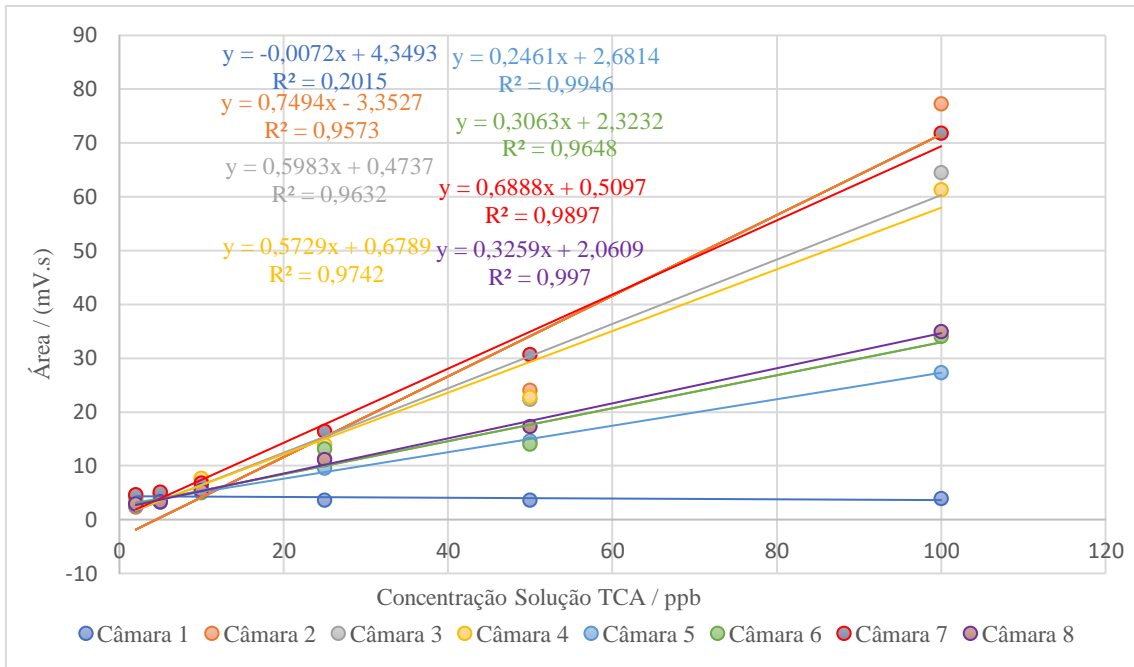


Figura 24 – Retas de calibração obtidas a partir das diferentes câmaras do equipamento, usando concentrações crescentes de 2,4,6-TCA.

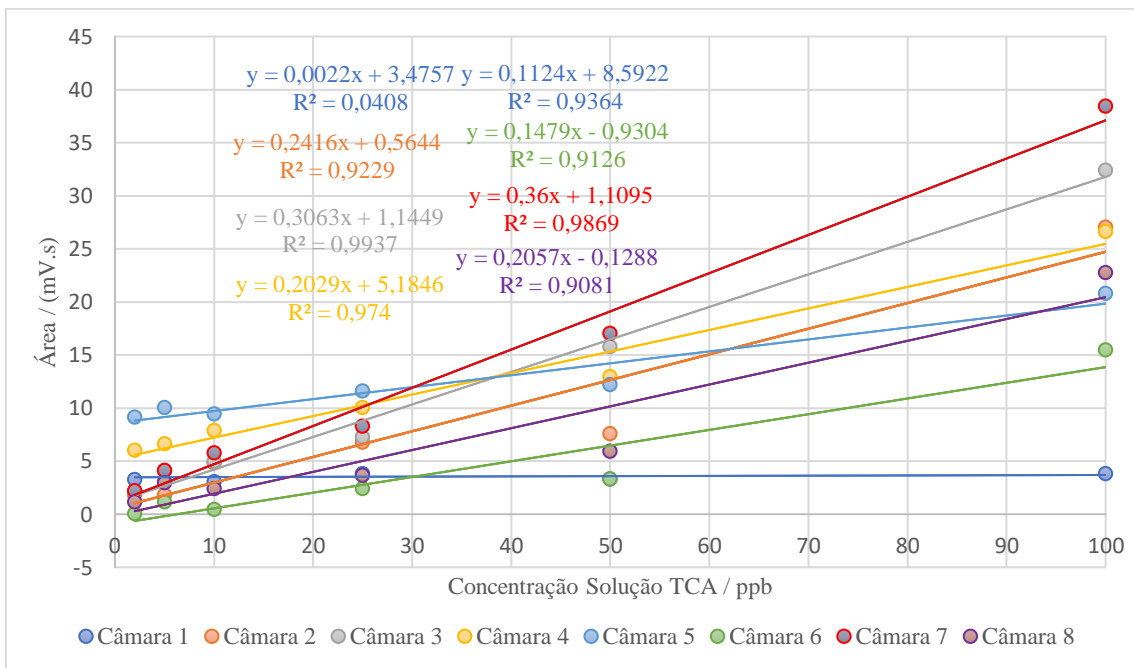


Figura 25 - Retas de calibração obtidas a partir das diferentes câmaras do equipamento, usando concentrações crescentes de 2,3,6-TCA.

Foi estudado o efeito da interferência da pré contaminação do reservatório no sistema de controlo automático do equipamento em teste. Para este fim foram testadas duas situações: na primeira não se efetuou qualquer limpeza do reservatório e na segunda o reservatório foi limpo com etanol a 96 % (v/v).

Para a 1.º teste, o reservatório foi aquecido a 110 °C com entrada de azoto puro durante 15 dias com o intuito de estudar a preparação necessária para o sistema de controlo automático. Após este período introduziram-se 80 mL de uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb. As condições de operação foram as seguintes: temperatura do forno e câmaras de 140 °C, temperatura do reservatório de 110 °C, temperatura do detetor de 230 °C, caudal do gás de arrasto de 12 (valor no *software* da Amorim) e um intervalo de *heartcuts* de 1.25 – 3.5 s. Na Figura 26 apresentam-se os resultados obtidos durante as 34 horas de operação.

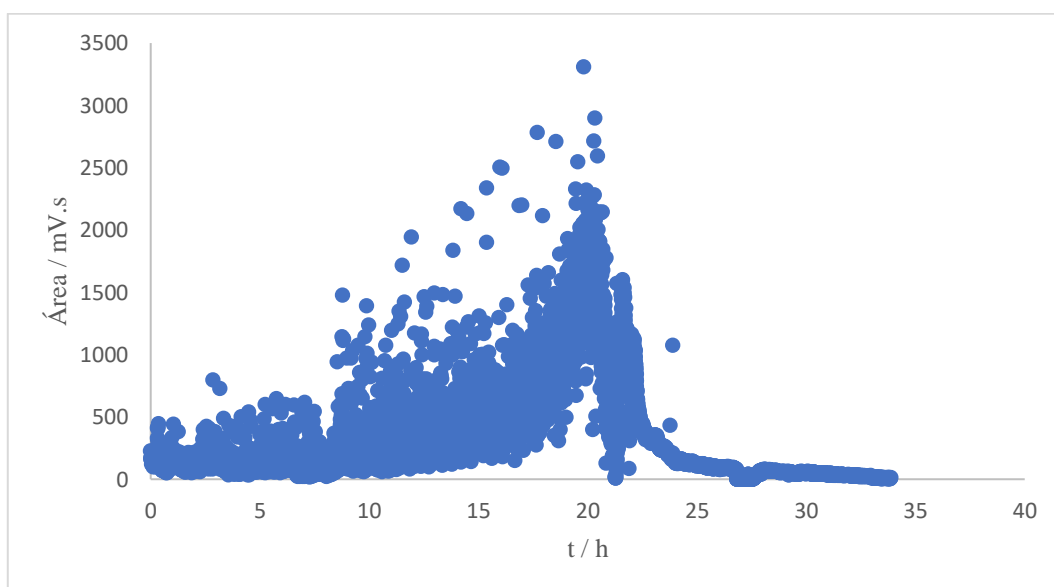


Figura 26 - Distribuição de mV.s de 2,3,6-TCA obtidos durante as 34 horas de operação do teste efetuado sem limpeza do reservatório.

A deteção do padrão neste teste foi instantânea e manteve-se variável durante 26 horas. Para efeitos comparativos o segundo teste foi realizado após a limpeza do reservatório com uma solução de etanol 96 % (v/v) e sem qualquer tipo de aquecimento prévio do reservatório ou entrada de azoto puro. Na Figura 27 apresenta-se o cromatograma para a a injeção de 30 µL de uma solução de 2,4,6-TCA com concentração 100 ppb, num período de teste referente a  $t = 6.67$  h. De notar, que o problema de baixa

resolução do cromatograma, que resulta na dificuldade de distinção do tempo de retenção do 2,4,6-TCAe do 2,3,6-TCA, ainda permanece.

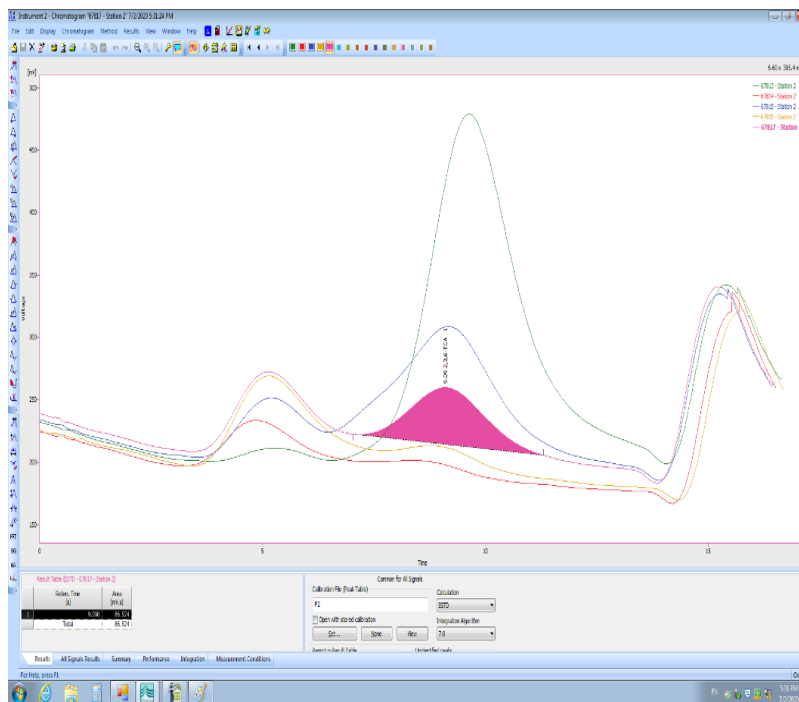


Figura 27- Injeção de uma solução de 30  $\mu\text{L}$  de uma solução de 2,4,6-TCA com concentração 100 ppb e 2,3,6-TCA proveniente da solução com uma concentração de 1000 ppb que contamina o *carrier*.

Foi ainda testada, a partir das 5 horas do ensaio, a utilização da purga da válvula CSV como *carrier* de entrada na válvula *load inject*. A purga da válvula CSV pode ser utilizada como *carrier* na válvula *load inject*, pois esta é sempre atravessada pelo caudal da coluna que se encontra a receber amostra. Com este sistema, existe a possibilidade de se tentar ajustar o caudal de *carrier* que entra em cada uma das colunas analíticas, usando os caudais de azoto das colunas de lixo. Com esta hipótese, pode-se definir os caudais de *carrier* em cada uma das colunas analíticas, permitindo assim contrariar a contrapressão que existe em cada uma delas. Esta hipótese permite uniformizar as duas colunas analíticas, para que as suas características de eluição e separação sejam idênticas. Foram testados diferentes valores para as pressões das colunas de lixo, que nesta fase atuam como gás de arrasto a partir da válvula *load inject*. Na Figura 28 e Figura 29 apresentam-se as mudanças das pressões de coluna de 10 para 12 e de 12 para 18.5, respetivamente (valores do software da Amorim).

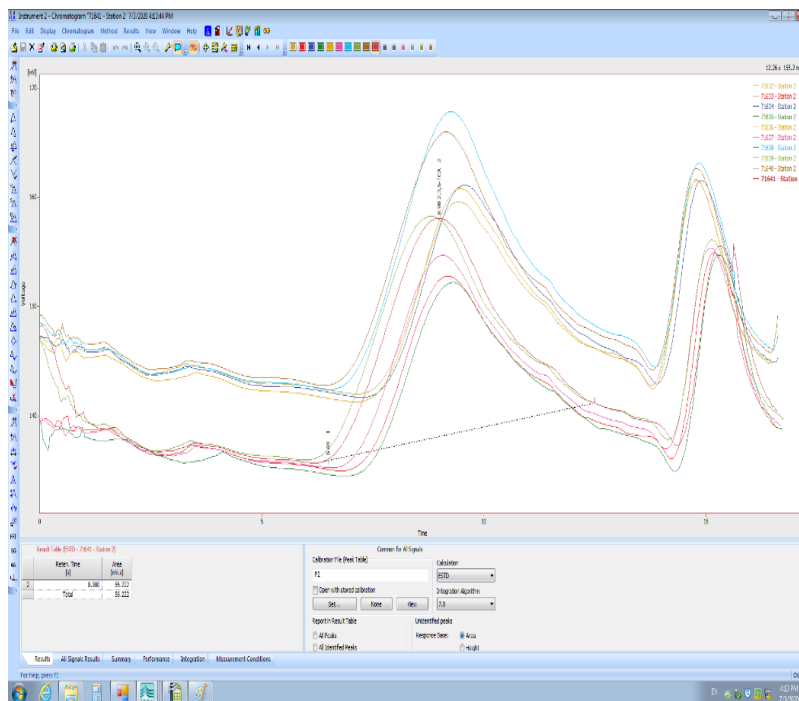


Figura 28 - Utilização da purga como *carrier* na válvula de *load inject*, e alteração do caudal de 10 para 12 no software. Os picos de 12 apresentam um tempo de residência inferior aos de 10, o que é bem visível no início dos picos

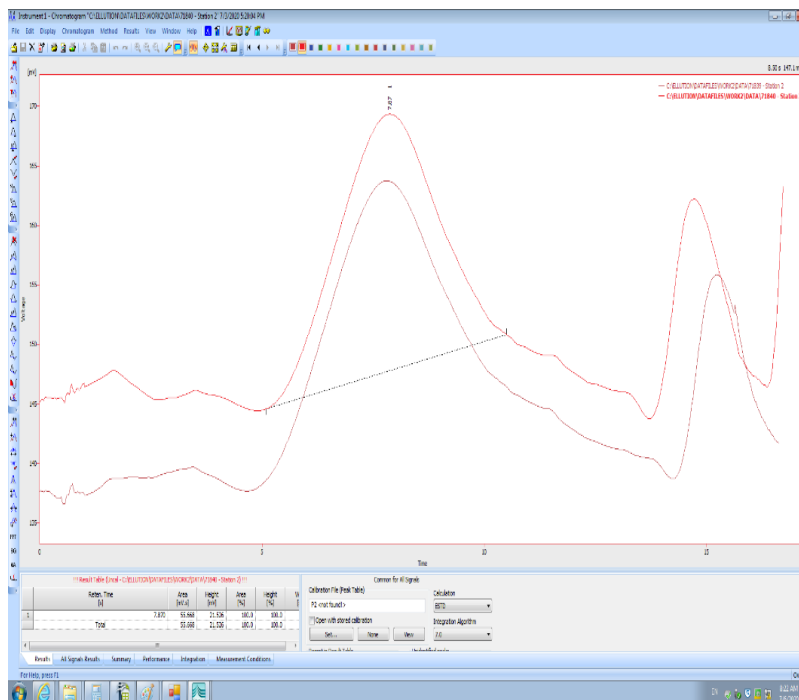


Figura 29 - Utilização da purga como *carrier* na válvula de *load inject*, com um caudal de 18,5 definido no software.

Após este teste, procedeu-se à limpeza do reservatório com etanol e repetiu-se o procedimento, obtendo-se a distribuição apresentada na Figura 30.

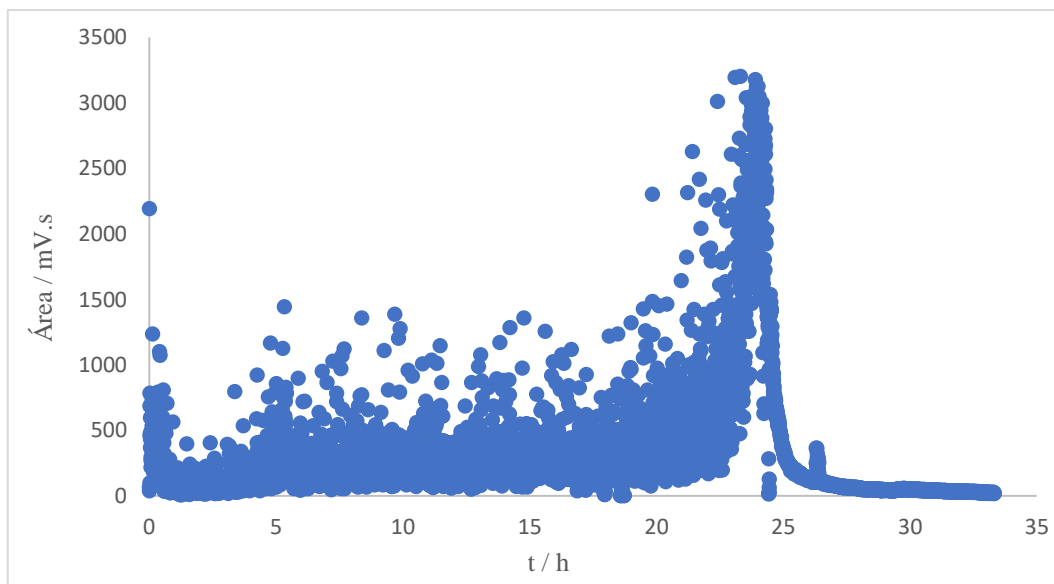


Figura 30 - Evolução da área detetada para o *carrier* contaminado com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb após limpeza do reservatório com etanol.

Comparando os resultados obtidos sem limpeza do reservatório (Figura 26) e com limpeza (Figura 30) vê-se que há detecção de 2,3,6-TCA em ambos os casos. O primeiro sistema de preparação apresenta uma acumulação de 2,3,6-TCA no reservatório após diversos testes, o que justifica que o valor médio das áreas do analito seja superior (338 mV. s), à obtida no 2º teste (316 mV. s), contudo esta diferença é pequena e por isso considerada irrelevante.

Foi efetuado um último teste onde se introduziu no reservatório, 70 mL de solução de 2,3,6-TCA com concentração de 1000 ppb. As condições operatórias neste teste foram as seguintes: temperatura do pré-incubador e do reservatório 100 °C; forno a 130 °C; detetor a 230 °C e as câmaras de incubação a 140 °C. O pré-*heartcut* definido foi de 2 s enquanto que o pós-*heartcut* tem o valor de 6 s. Na Figura 31 apresenta-se a variação das áreas ao longo das 24 horas deste teste, enquanto no Anexo 10.6 apresentam-se outros cromatograma desta experiência. Como é possível verificar durante as primeiras 6 horas os valores das áreas são elevados devido à elevada concentração de 2,3,6-TCA, a concentração do padrão vai diminuindo ao longo do tempo.

Realizando-se uma análise estatística aos resultados é possível definir um valor médio e um intervalo de confiança para os valores esperados. A análise estatística encontra-se na Tabela 3

Tabela 3 - Análise estatística dos resultados obtidos.

<i>Média (mV · s)</i>	241.274
<i>Desvio padrão (mV · s)</i>	451.676
<i>Intervalo de confiança a 95 % (mV · s)</i>	241.274 ± 13.469

Os valores apresentados numa fase inicial do controlo não se encontram dentro dos limites definidos pela análise estatística efetuada, fruto da enorme variabilidade apresentada pelo teste. A análise estatística de uma forma global talvez não seja a melhor forma de representar a variação da área ao longo do tempo

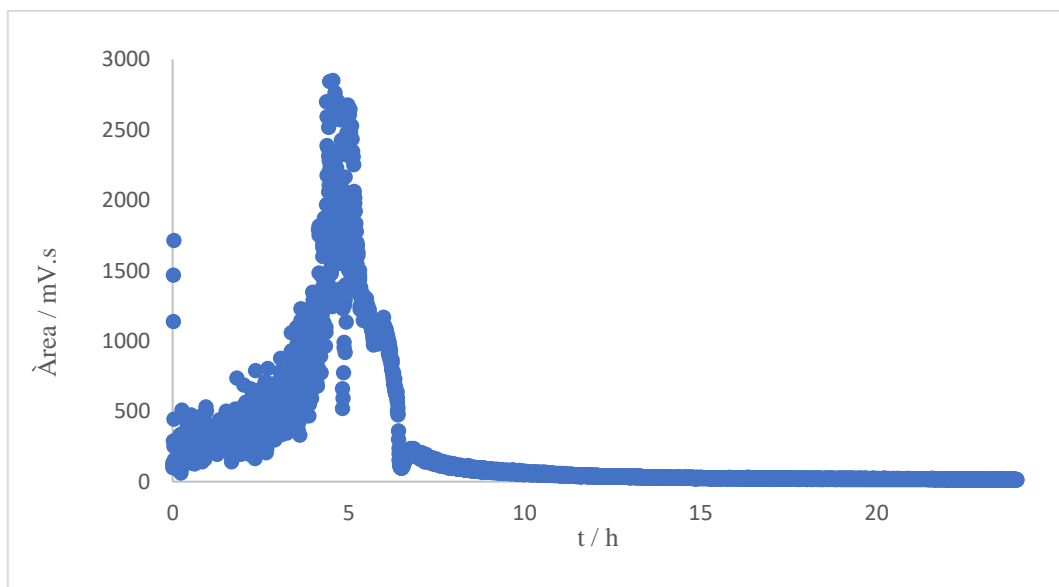


Figura 31 - Variação da área durante as 24 horas da experiência.

Para validar a deteção da amostra proveniente das câmaras com o sistema de controlo automático implementado, introduziu-se numa delas uma rolha contaminada com solução de 2,4,6-TCA com concentração de 1000 ppb. Os resultados apresentam-se na Figura 32. Os resultados indicam a presença do 2,4,6-TCA, no entanto com baixa resolução entre os dois picos cromatográficos. No novo sistema implementado, o gás de arrasto deixa de ser azoto puro, passando a ser utilizado azoto com 2,3,6-TCA, o que diminui a separação do pico de 2,4,6-TCA. Assim o 2,4,6-TCA apresenta um tempo de retenção mais próximo do 2,3,6-TCA, porque o gás de arrasto tem maior afinidade para o 2,4,6-TCA do que o azoto puro. Os cromatogramas 44935, 44936 e 44937 mostram a situação de contaminação de uma rolha com 2,4,6-TCA de uma solução de 100 ppb no



sistema de controlo automático com o *carrier* contaminado com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb.

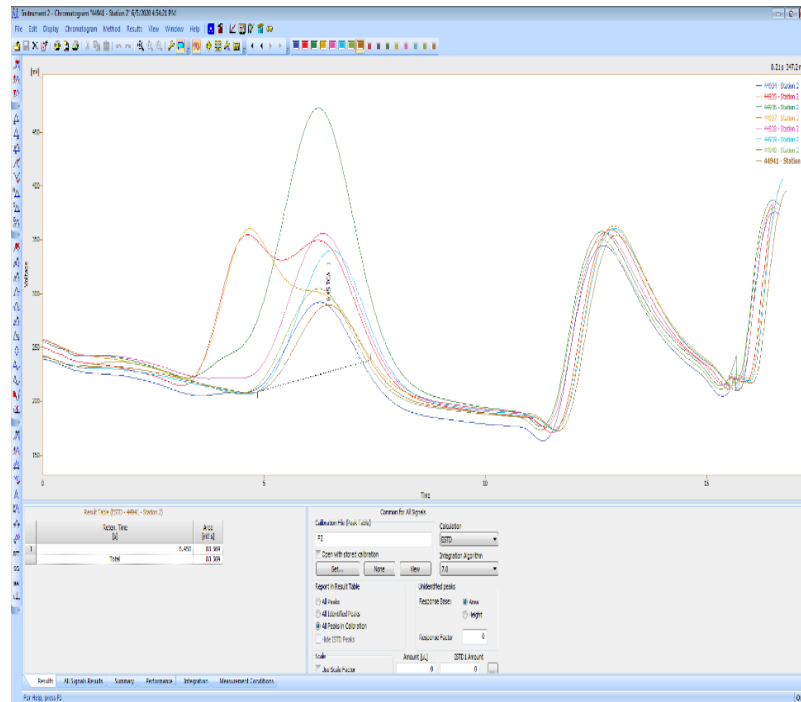


Figura 32 – Cromatogramas obtidos nos testes de contaminação do *carrier* com 2,3,6-TCA. Os cromatogramas que apresentam dois picos perto dos 5 s, foram obtidos com um *carrier* contaminado com 2,3,6 -TCA e resultam da introdução de uma rolha contaminada com 2,4,6-TCA. Os cromatogramas com apenas um pico a 6 s foram obtidos apenas com o *carrier* contaminado

## 5. Contaminação do carrier: Segunda hipótese do controlo automático

### 5.1 Calibração do sistema de 10 portas

Com a chegada da válvula de 10 portas de um novo fornecedor, a *Analytical Flow Products* (AFP), procedeu-se à sua instalação, substituindo a válvula de *load inject* de 6 portas. Utilizaram-se 2 *loops* com o mesmo volume, 500 µL. A saída do primeiro *loop* encontra-se conectada ao reservatório anteriormente utilizado nos testes, e este tem uma saída para a válvula, permitindo o carregamento do segundo *loop*.

Após o sistema se encontrar operacional, introduziu-se o reservatório sem solução e procedeu-se à calibração do módulo. Colocou-se numa rolha cerca de 30 µL de uma solução de concentração 50 ppb de 2,3,6-TCA e de 2,4,6-TCA. Na Figura 33 é possível verificar uma melhor distinção dos tempos de retenção dos compostos, comparativamente com a 1ª hipótese do sistema do controlo. Na fase de contaminação do reservatório espera-se uma melhor distinção entre os picos, pois o primeiro *loop* encontra-se carregado com a amostra proveniente da câmara (2,4,6-TCA) e o segundo *loop* com o padrão proveniente da solução inserida no reservatório. Esta utilização de dois *loops* permite um atraso na injeção do 2,3,6-TCA na coluna analítica, comparativamente ao 2,4,6-TCA.

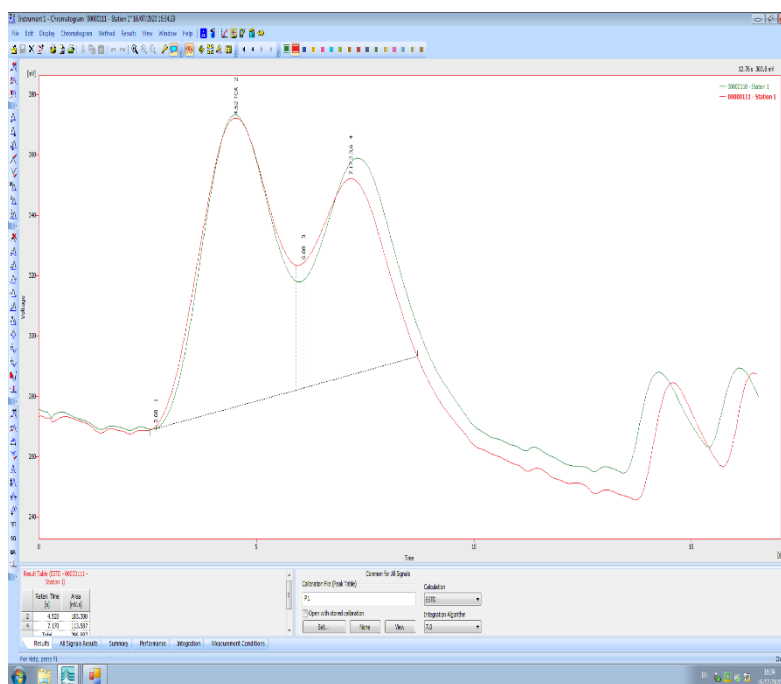


Figura 33 - Calibração do sistema com uma solução de concentração 50 ppb de 2,3,6-TCA e de 2,4,6-TCA. O pico da esquerda corresponde ao 2,4,6-TCA e o da direita 2,3,6-TCA

## 5.2 Resultados dos Ensaios

Colocou-se no reservatório 80 mL de uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 1000 ppb e as condições de operação utilizadas foram: temperatura do reservatório 110 °C, temperatura das câmaras e forno 140 °C, temperatura do detetor 230 °C e pré-*heartcut* aos 1.25 s e pós-*heartcut* aos 6.25 s. Um parâmetro importante nesta hipótese é o caudal nas câmaras, pois é este que entra no reservatório e permite o arrasto do padrão. Nesta experiência utilizou-se um caudal na câmara de 23 ml/min. A detecção do padrão foi instantânea, no entanto a sua duração foi demasiado curta, contabilizando 1 hora até que toda a solução se evaporasse do reservatório.

Para aumentar a duração da solução no reservatório diminuiu-se a sua temperatura para 88 °C e preparou-se a solução de uma maneira distinta. Decidiu-se preparar a solução de 2,3,6-TCA num solvente hidroalcoólico, para que a sua evaporação fosse mais lenta. Preparou-se o solvente hidroalcoólico a partir de etanol a 96 % (v/v), de onde se retiraram 5 mL e perfizeram-se 40 mL com água. A solução hidroalcoólica a 12 % (v/v) foi misturada com 40 mL de solução de 1000 ppb de 2,3,6-TCA. A solução de concentração 500 ppb de 2,3,6-TCA foi introduzida no reservatório e iniciaram-se os testes de detecção do padrão com as mesmas condições operatórias do teste anterior, exceto a temperatura de reservatório que foi alterada para 88 °C. Na Figura 34 apresenta-se a distribuição mV.s obtida para a experiência executada, onde se verificou um aumento do tempo de detecção do padrão presente na solução inserida no reservatório. Na Figura 35 apresenta-se a injeção de 30 µL de uma solução de 2,4,6-TCA enquanto se executava o teste anterior.

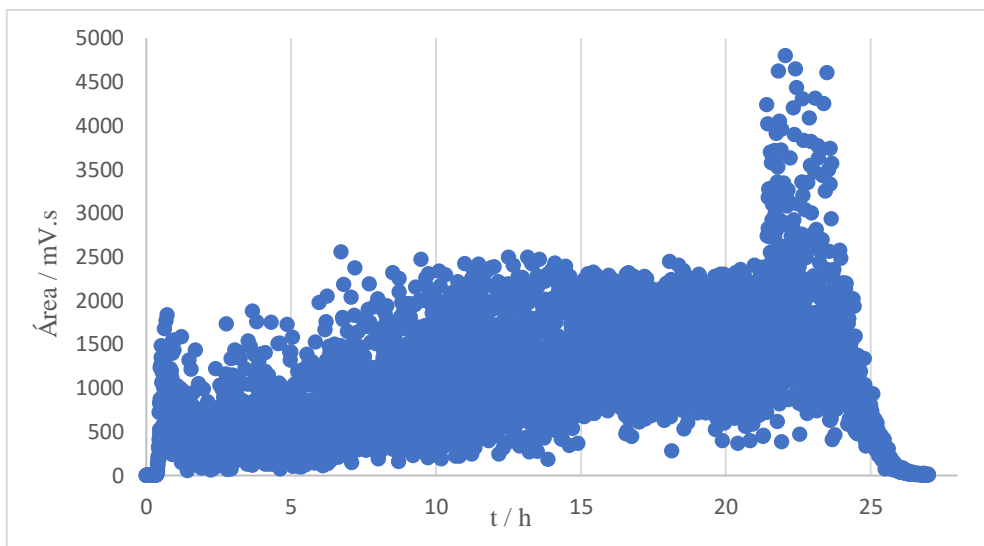


Figura 34 – Distribuição referente à contaminação do segundo loop com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 1000 ppb.

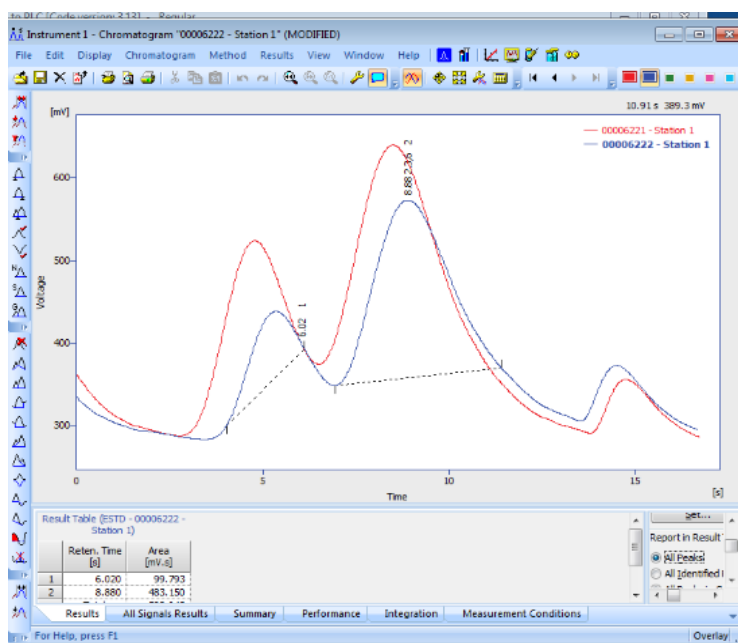


Figura 35 - Contaminação do primeiro loop com 30  $\mu\text{L}$  de uma solução de 2,4,6-TCA com concentração 100 ppb e do segundo loop com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 1000 ppb. Os dois primeiros picos são referentes aos contaminantes, sendo o da esquerda do 2,4,6-TCA e o da direita do 2,3,6-TCA, enquanto o último pico é referente a um pulso de válvula.

Dos resultados obtidos nesta experiência conclui-se que durante 25 h de funcionamento do equipamento foi sempre possível detetar 2,3,6-TCA, contudo as áreas dos picos foram muito variáveis, houve áreas de 5000 mV.s e áreas de 100 mV.s. A eluição do sistema em estudo é muito melhor do que a do sistema de controlo automático, pois existe uma clara distinção dos tempos de retenção dos contaminantes.

Como as áreas obtidas na experiência anterior foram demasiado elevadas, optou-se por preparar uma solução com uma concentração menor de 2,3,6-TCA. Misturaram-se 20 mL de uma solução de 1000 ppb de 2,3,6-TCA a 60 mL de uma solução hidroalcoólica com uma concentração de 12 % (v/v) previamente preparada a partir de etanol a 96 % (v/v). Os parâmetros de operação utilizados foram os mesmos da experiência anterior. Na Figura 36 apresenta-se a distribuição mV.s obtida para o reservatório contaminado com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 250 ppb, enquanto que na Figura 37 se mostra a eluição do sistema quando inserida uma rolha contaminada com 2,4,6-TCA.

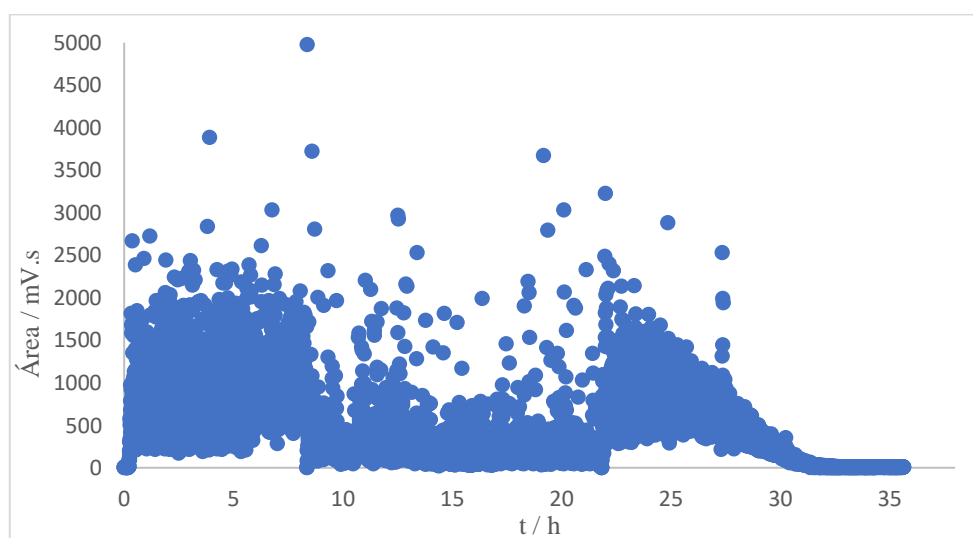


Figura 36 - Distribuição referente à contaminação do segundo *loop* com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 250 ppb.

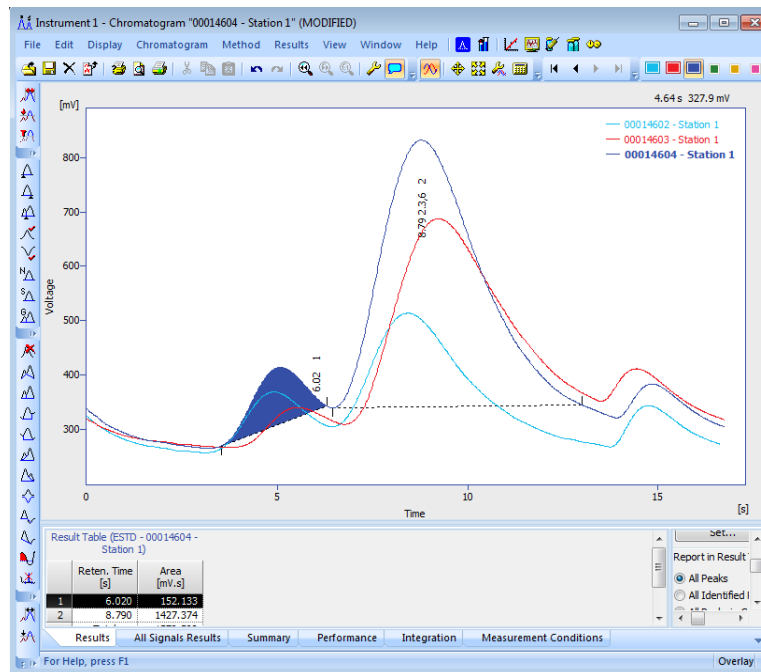


Figura 37 - Contaminação do primeiro *loop* com 30  $\mu$ L de uma solução de 2,4,6-TCA com concentração 100 ppb e do segundo *loop* com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 250 ppb. Os dois primeiros picos são referentes aos contaminantes, sendo o da esquerda do 2,4,6-TCA e o da direita do 2,3,6-TCA, enquanto o último pico é referente a um pulso de válvula.

Como resultado desta experiência conclui-se que houve uma muito menor variabilidade das áreas do 2,3,6-TCA, variando apenas entre 2500 mV. s e 100 mV. s.

Com o objetivo de reduzir ainda mais a variabilidade da experiência anterior, optou-se por reduzir para metade a concentração de 2,3,6-TCA e otimizar o seu caudal de arrasto. Numa primeira experiência optou-se por introduzir no interior do reservatório 80 mL de uma solução de 125 ppb de 2,3,6-TCA. O caudal de arrasto utilizado foi de 150 mL/min, mas os resultados obtidos não foram positivos. Como o caudal de arrasto era demasiado elevado, a durabilidade da deteção do 2,3,6-TCA foi bastante reduzida. Na experiência seguinte, optou-se por utilizar a mesma solução e reduzir o caudal na câmara selecionada para 100 mL/min. A distribuição dos picos de 2,3,6-TCA apresenta-se na Figura 38 e na Figura 39 apresenta-se a eluição obtida para o sistema testado. É possível verificar que a variabilidade de deteção do padrão baixou bastante, comparativamente com as experiências anteriores de ambas as hipóteses.

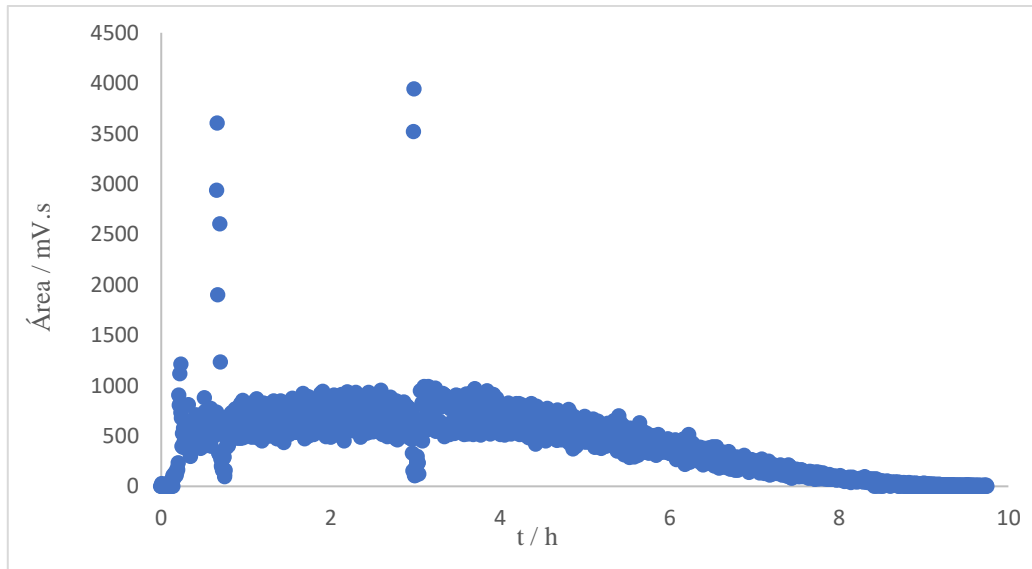


Figura 38 - Distribuição referente à contaminação do segundo loop com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 125 ppb.

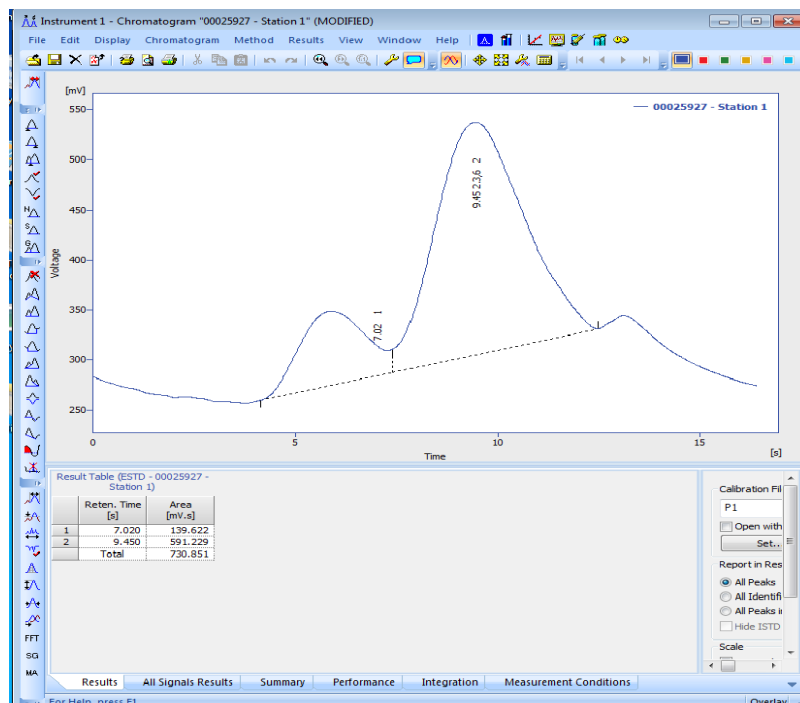


Figura 39 - Contaminação do primeiro loop com 30  $\mu$ L de uma solução de 2,4,6-TCA com concentração 100 ppb e do segundo loop com uma solução de 2,3,6-TCA com concentração 125 ppb. Os dois primeiros picos são referentes aos contaminantes, sendo o da esquerda do 2,4,6-TCA e o da direita do 2,3,6-TCA, enquanto o último pico é referente a um pulso de válvula.

## **6. Impacto industrial da implementação do sistema de controlo automático**

Com o controlo automático implementado é possível reduzir o tempo despendido pelos operadores no controlo manual, permitindo que tenham disponibilidade para efetuar intervenções nos módulos, diminuindo respetivamente o número e o tempo de paragens. Num turno de 12 horas são efetuados 4 controlos e cada operador fica responsável por 12 módulos. Um controlo no sistema NDTech 1.0, se tudo correr na perfeição, demora cerca de 8 minutos por módulo, porque 2 minutos são para a injeção da solução de controlo, 2 minutos para obtenção de resultados e cerca de 4 minutos para o registo do controlo. Estabelecendo 12 módulos por operador e 8 minutos para realizar o controlo num módulo, é possível definir um tempo de controlo de cerca de 6 horas e 24 minutos por turno e por operador. Com o controlo automático seria possível reduzir ao mínimo o tempo de controlo despendido, sendo apenas necessário efetuar a preparação do reservatório, a sua instalação, a verificação da deteção do padrão num período inicial de cerca de 10 minutos e um possível ajuste dos limites de integração dependentes da área apresentada pelo 2,3,6-TCA.

O controlo automático permite reduzir a variabilidade do lado humano, pois quando um operador se encontra a realizar controlo, a quantidade injetada, a análise de resultados e a sua sensibilidade para esta análise é distinta de um outro operador. O controlo automático permitiria que o controlo fosse realizado de forma contínua garantindo uma maior fiabilidade no sistema de deteção individual do 2,4,6-TCA.

Quando o controlo manual se encontra a ser realizado, deixam de ser analisadas no mínimo 16 rolhas por módulo. O NDTech conta com um total de 85 módulos, registando-se um total de 1 360 rolhas que deixam de ser analisadas. Num dia de trabalho, nos dois turnos são realizados 8 controlos, contabilizando um total de 10 880 rolhas que deixam de ser analisadas por dia, devido ao controlo manual.

Efetuando uma análise económica comparativa dos dois sistemas é possível evidenciar a melhoria económica da implementação de um sistema de controlo automático. Um operador custa para a Portocork cerca de 16 000 €/ano, enquanto que a implementação da 1.<sup>a</sup> hipótese do sistema de controlo automático apresenta: o custo de investimento inicial de 105 € por reservatório; o custo energético referente ao sistema de



aquecimento de preparação de reservatórios com a solução de 2,3,6-TCA e o custo referente à alteração do suporte onde se encontra o pré-incubador de forma a garantir a introdução do reservatório de contaminação. Com 85 módulos em operação, no mínimo são necessários 170 reservatórios para que metade deles se encontrem em preparação, enquanto os restantes se encontram a ser utilizados. Sendo assim o investimento para os reservatórios contabiliza-se nos 17 850 €. A implementação do primeiro sistema de controlo através da contaminação do gás de arrasto apresenta apenas custos de investimento inicial, pois em termos de manutenção, o único material suscetível de permuta são os conetores do reservatório, que apresentam um custo de 3€ /unidade .

O segundo sistema de controlo automático testado, com a introdução da válvula de 10 portas, apresenta os mesmos custos que o anterior sistema, em termos de reservatórios de contaminação. No entanto, temos de adicionar o custo da válvula que varia do sistema 1.0 para o 2.0 devido ao distinto modo de atuação. Para o NDTech 1.0 a válvula apresenta um custo aproximado de 900 €, enquanto que no sistema 2.0 o valor é aproximadamente 500 €. O custo de investimento inicial para o NDTech 1.0 seria de 56 700 € e para o sistema 2.0 seria 11 000 €. Contabilizando-se assim um total de investimento inicial de 85 500 €. No entanto, o tempo de vida das válvulas que deverá ser testado, é com certeza mais reduzido que o do reservatório.

A implementação do sistema de controlo automático permite que o operador concentre a maioria do seu tempo na resolução de problemas relacionados com módulos que necessitem de intervenção. Um módulo que esteja parado no mínimo 1 hora, no sistema 1.0 representa menos 300 rolhas que deixam de ser analisadas e no sistema 2.0 menos 180 rolhas. Já aconteceu um módulo estar 3 dias parado por falta de tempo para identificar e intervir no problema. Um módulo que se encontre parado durante este período representa menos 21 600 rolhas analisadas no sistema 1.0, correspondente a menos 2 160 € de lucro, enquanto no sistema 2.0 contabilizam-se menos 12 960 rolhas correspondentes a 1 296 €.

Para além das intervenções em módulos parados, registam-se ainda pequenas intervenções, tais como encravamentos nas câmaras e na alimentação, que por vezes não são realizadas de forma imediata devido a falta de tempo dos operadores e que ajudam à diminuição da produtividade global.

## 7. Conclusões

Esta dissertação focou a implementação de um sistema de controlo automático de forma a aumentar a produtividade do equipamento através da redução dos tempos atuais de controlo, permitindo que os operadores se foquem noutras ações necessárias e, para as quais, nem sempre têm tempo, fruto da obrigatoriedade do controlo manual

A primeira das abordagens estudada não implica qualquer alteração do sistema atual, sendo apenas necessário adicionar um reservatório com o padrão 2,3,6-TCA que irá contaminar o gás de arrasto. A segunda abordagem estudada necessita da alteração da válvula *load inject* de 6 portas por uma válvula de 10 portas com dois *loops*; sendo o primeiro preenchido com a amostra proveniente das câmaras e o segundo preenchido com o padrão proveniente do reservatório. De referir que todos os testes foram realizados apenas no equipamento NDtech 2.0.

As variáveis do processo como a temperatura das colunas analíticas e do reservatório, o caudal do gás de arraste, o tempo de injeção (definido pelo intervalo de *heartcuts*), a concentração de padrão no interior do reservatório e a concentração da solução etanolicaa utilizada na preparação da solução do reservatório foram testadas e otimizadas durante a implementação dos distintos sistemas de controlo automático.

A primeira hipótese foi implementada com temperaturas do forno de 140 °C e reservatório de 110 °C, enquanto a concentração otimizada para a solução padrão no interior do reservatório foi de 1 000 ppb. Os caudais do gás de arrasto e tempo de injeção variaram bastante consoante a deteção do padrão observada. Esta hipótese apresentou problemas de enorme variabilidade de áreas detetadas e fraca eluição. A baixa eluição foi possível de detetar quando se efetuou uma calibração com 2,4,6-TCA e 2,3,6-TCA onde existe uma clara sobreposição dos tempos de retenção. Tentou-se resolver este problema através das distintas variáveis anteriormente apresentadas, no entanto a única variável que solucionou o problema foi o tempo de análise do sistema. A baixa eluição deixa de ser apresentada para tempos de análise superiores a 40 s, mas a alteração desta variável não é viável para o processo, pois iríamos torná-lo no mínimo duas vezes mais lento. Foi ainda efetuado um teste da preparação do reservatório com e sem qualquer limpeza com etanol não se tendo observado qualquer diferença significativa entre os testes.

Para a segunda hipótese, a temperatura do reservatório foi otimizada para 88 °C e o tempo de injeção para 5 s. Começou-se com uma concentração da solução no interior do reservatório de 1000 ppb, no entanto a variabilidade foi enorme e a duração da experiência foi curta. Como tal, decidiu-se baixar a concentração progressivamente para reduzir a variabilidade até aos 125 ppb finais e optou-se por diluir a solução do reservatório em solução etanólica menos concentrada para aumentar a duração da experiência. Na experiência com a concentração mais baixa a variabilidade baixou e a eluição foi completamente distinta da primeira hipótese, não apresentando problemas de sobreposição de tempos de retenção. A duração da experiência reduziu porque o caudal do gás de arrasto das câmaras de incubação aumentou, comparativamente com as experiências de concentração mais elevada. A diferenciação é possível, porque a própria separação é feita na válvula de 10 portas, através de injeção prévia da solução proveniente das câmaras com 2,4,6-TCA e só depois o 2,3,6-TCA proveniente do reservatório.

Como trabalho adicional ainda foi implementada uma nova forma de fazer a reta de calibração, distinta da que é atualmente utilizada. A nova reta de calibração relaciona a área detetada em função do volume de amostra injetada enquanto que a atual relaciona a área detetada em função da concentração injetada. Durante uma das experiências, experimentou-se utilizar a purga da válvula CSV como *carrier* com o objetivo de uniformizar as duas colunas analíticas, tendo sido obtido uma homogeneização das áreas do analito e do perfil dos cromatogramas apresentados para ambas as colunas.

Numa fase inicial, ainda foram realizados alguns testes no sistema 1.0, onde a calibração evidenciou uma eluição clara do sistema. Uma das justificações para a distinção de eluição entre o sistema 1.0 e o 2.0 passa pela existência de maior contrapressão no segundo. O tempo de residência numa coluna analítica também é distinto, sendo que no NDTech 1.0 após a amostra ser analisada numa das colunas decorrem cerca de 55 segundos, até que se inicie uma nova análise, enquanto no sistema 2.0 decorrem apenas 40 segundos. Esta diferença de tempos permite uma melhor separação entre o 2,4,6-TCA e o 2,3,6-TCA em termos de eluição.





## 8. Sugestões de trabalho futuro

As principais variáveis a melhorar em trabalhos futuros são a variabilidade de detecção do padrão e a eluição do sistema. Podem-se testar diferentes colunas analíticas para tentar melhorar a eluição da primeira hipótese testada, enquanto que para reduzir a variabilidade de detecção têm de se otimizar variáveis como caudal de entrada de azoto no reservatório, temperatura do mesmo e temperatura das colunas analíticas. Para a válvula de 10 portas, pode-se optar por validar apenas a análise cromatográfica, utilizando-se um caudal de arrasto do padrão distinto do caudal nas câmaras de incubação. Finalmente, visto que o NDTech 1.0 não apresentou problemas de baixa eluição, poder-se-ia tentar adaptar os sistemas de controlo automático à tecnologia.

Uma das possíveis melhorias do sistema NDtech 2.0 passa pela implementação da válvula de 10 portas com uma configuração que permita diferenciar e definir um *loop* por coluna analítica. Esta diferenciação permite homogeneizar as colunas analíticas através do controlo do caudal do gás de arrasto. As configurações possíveis apresentam-se na Figura 40 e Figura 41. O funcionamento é idêntico em ambas configurações, sendo que numa fase de *load* um dos *loops* encontra-se a ser injetado na pré-coluna enquanto o outro se encontra a preencher a totalidade do seu volume e a ser devidamente purgado. Na fase de *inject* acontece o processo inverso, em termos de *loops*. A segunda configuração apresenta a necessidade de duas entradas de *carrier*, e tanto na fase de *load* como *inject* um dos *carriers* encontra-se conetado à purga, acabando por gerar um enorme desperdício de azoto e uma maior contrapressão no sistema devido às duas purgas.

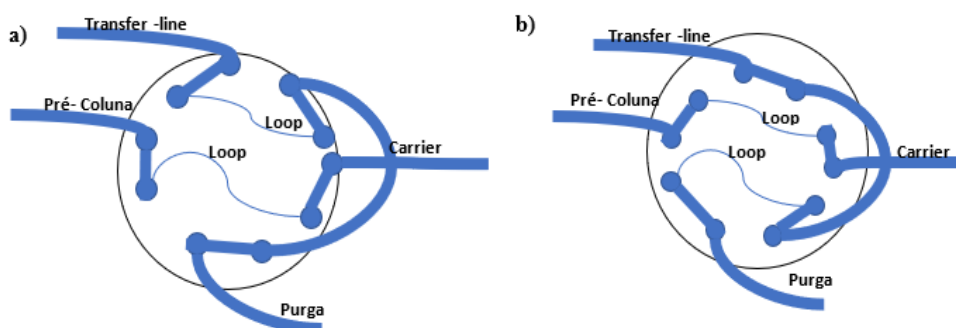


Figura 40 – Primeira configuração para a definição de um *loop* por coluna analítica: a) situação de *load* ; b) situação de *inject*.

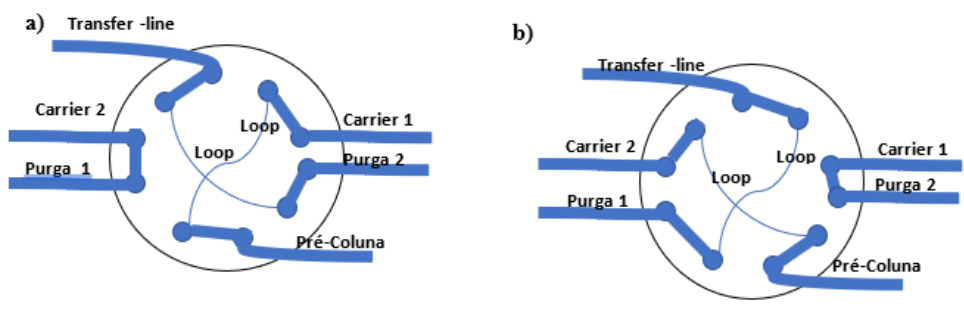


Figura 41 - Segunda configuração para a definição de um *loop* por coluna analítica: a) situação de *load* ; b) situação de *inject*.

## 9. Bibliografia

- [1] Amorim, “Amorim Cork Insulation,” [Online]. Available: <https://www.amorimcorkinsulation.com/a-cortica/caracteristicas-do-sobreiro/>. [Acedido em 13 02 2020].
- [2] “Associação Portuguesa da Cortiça,” [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/montado/sobreiro/>. [Acedido em 13 02 2020].
- [3] H.Pereira, “Chemical Composition and variability of cork from *Quercus suber* L.,” *Wood Science and Technology*, vol. 22, pp. 211-218, 1988.
- [4] B. d. Portugal, “Quadros do setor,” EUROSISTEMA, [Online]. Available: <https://www.bportugal.pt/QS/qsweb/Dashboards>. [Acedido em 03 07 2020].
- [5] Amorim Cork, “Relatório Anual Consolidado 2018”.
- [6] Amorim, “Sistema de Gestão Integrado,” [Online]. Available: <https://www.amorim.com/sustentabilidade/sistema-de-gestao-integrado/politicas-e-sistemas-de-gestao>. [Acedido em 29 02 2020].
- [7] European Cork Federation, C.E.Liege, “Código Internacional das Práticas Rolheiras Versão 6.06”, 12/06/2014
- [8] Maria Carla Cravero, “The sensory evaluation of 2,4,6-trichloroanisole,” Wiley Online Library, Londres, 1974.
- [9] Pascal Chatonnet, “Identification and Responsibility of 2,4,6-Tribromoanisole in Musty, Corked Odors in Wine,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n° 52, pp. 1255-1262, 2004.
- [10] H. T. Keith Grainger, “Wine Production and Quality,” Wiley, 2015, p. 202.
- [11] Sigma- Aldrich, [Online]. Available: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/235393?lang=pt&region=PT&gclid=EAIaIQobChMI49fap8aI6AIVw\\_ZRCh2eNgm5EAAYASAAEgKrG\\_D\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/235393?lang=pt&region=PT&gclid=EAIaIQobChMI49fap8aI6AIVw_ZRCh2eNgm5EAAYASAAEgKrG_D_BwE). [Acedido em 07 03 2020].



- [12] B. Duncan, R. Gibson e D. Obradovic, “2,4,6 - Trichloroanisole and Cork Production,” *Wine Industrial Journal*, vol. 12, pp. 180-184, 1997.
- [13] “Associação Portuguesa da Cortiça,” [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/combate-ao-tca-tricloroanisole/>. [Acedido em 09 03 2020].
- [14] Amorim & Irmãos. SA, “Method of solid-liquid exctration applied to cork products”. Portugal Patente EP1108507, 20 08 2001.
- [15] M. Cabral, “Cork Product Treatment System and apparatuses by exctration of compounds dragged in water vapour”. Portugal Patente EP1551463A1, 08 08 2003.
- [16] M. Cabral, “Dispositivo para a extração de compostos voláteis por vaporização de água em rolhas de cortiça e/ou em peças de coriticça utilizadas na produção de rolhas”. Portugal Patente PT103910A, 27 12 2007.
- [17] C. Costa, “Otimização de equipamento industrial para a quantificação de 2,4,6 - Tricloroanisol,” Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Química, FEUP, Portugal, 2012.
- [18] A. R. Silva, “Novos desenvolvimentos na deteção individual de 2,4,6-Tricloroanisol em rolhas de cortiça,” Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Química, FEUP, Portugal, 2014.

## 10. Anexo

### 10.1 Calibração do módulo na tecnologia NDTech 1.0

Neste anexo apresenta-se uma das calibrações efetuadas na tecnologia NDTech 1.0 com o 2,4,6-TCA e 2,3,6-TCA. Na Figura 42 apresenta-se a calibração de uma rolha contaminada com uma solução de concentração 50 ppb de 2,3,6-TCA e 50 ppb 2,4,6-TCA com uma temperatura de forno de 117 °C.

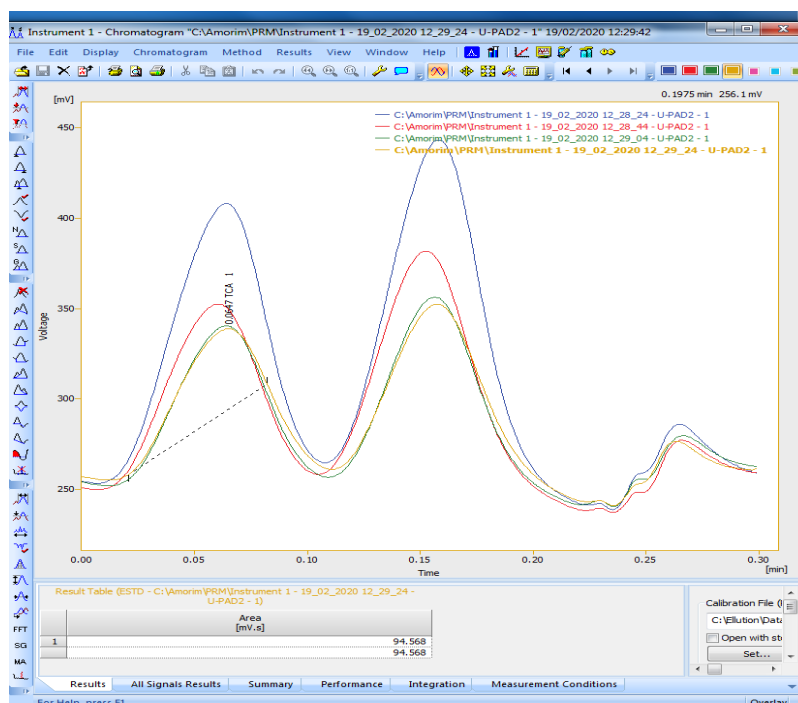


Figura 42 - Calibração da solução 50 % (v/v) de 2,3,6-TCA com uma concentração de 50 ppb a 117 °C.

### 10.2 Teste da contaminação do *carrier* da câmara no NDtech 1.0

Nas Figuras 43-46 apresenta-se a evolução das áreas obtidas para a contaminação do gás de arrasto das câmaras com uma solução de 500 ppb de cada um dos contaminantes.

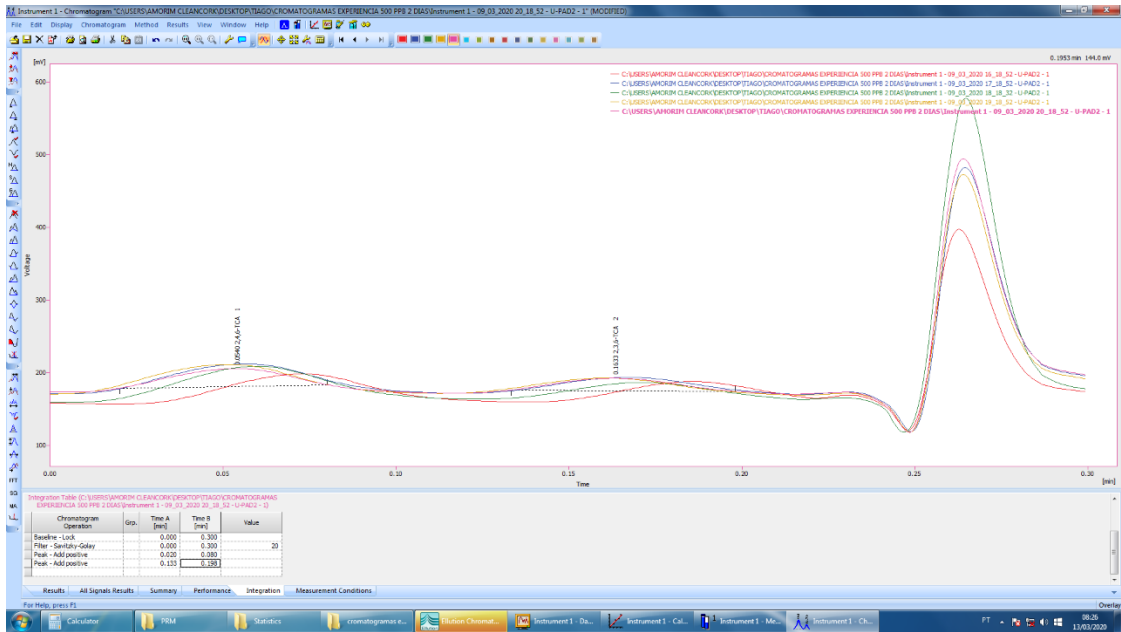


Figura 43 – Primeiras 4 horas da experiência de contaminação do gás de arrasto das câmaras com uma solução com uma concentração de 500 ppb de 2,3,6-TCA e 500 ppb de 2,4,6-TCA.

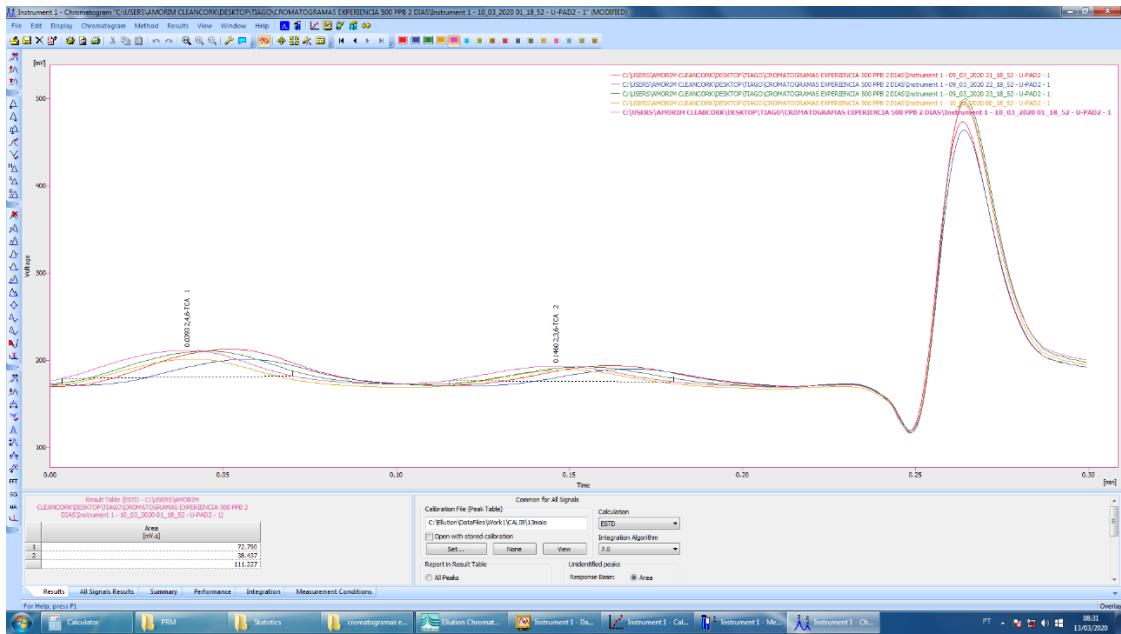


Figura 44 – Período entre 4 e 8 horas da experiência de contaminação do gás de arrasto das câmaras com uma solução com uma concentração de 500 ppb de 2,3,6-TCA e 500 ppb de 2,4,6-TCA.

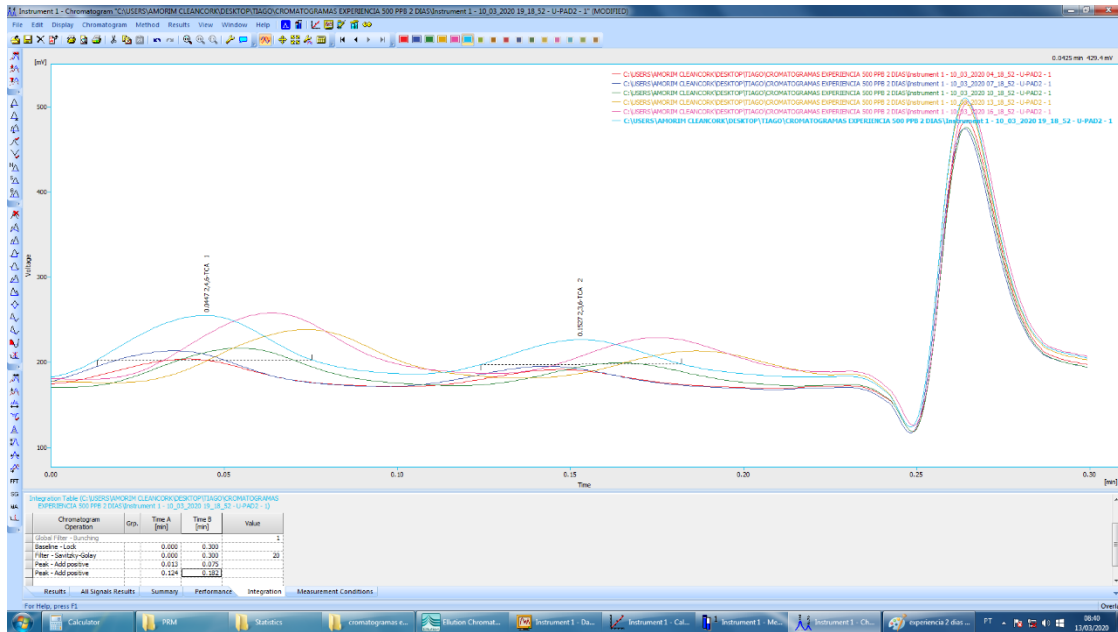


Figura 45 – Período entre 8 e 12 horas da experiência de contaminação do gás de arrasto das câmaras com uma solução com uma concentração de 500 ppb de 2,3,6-TCA e 500 ppb de 2,4,6-TCA.

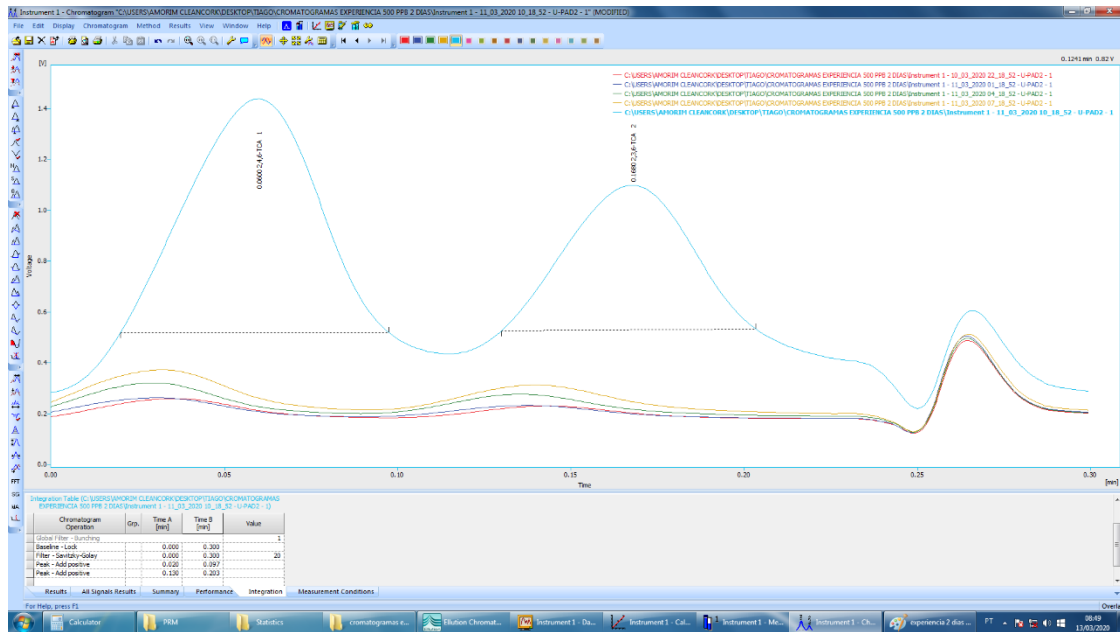


Figura 46 – Período entre as 12 e 16 horas da experiência de contaminação do gás de arrasto das câmaras com uma solução com uma concentração de 500 ppb de 2,3,6-TCA e 500 ppb de 2,4,6-TCA.

### 10.3 Estudo da influência da temperatura do forno, do caudal do *carrier* e dos *heartcuts* no NDtech 2.0

Nas Figuras 47-49 apresenta-se o estudo da variação de dois parâmetros, o caudal de *carrier* e o intervalo de *heartcut* sendo que quando um deles se encontra em estudo o outro encontra-se fixo, permitindo analisar a influência do parâmetro. Na Figura 47 manteve-se constante a temperatura de forno a 140 °C e o intervalo de *heartcut* a e 1.0 – 6.0 segundos, variando-se o caudal do gás de arrasto para o valor de 12. Na Figura 48 e Figura 49 mantiveram-se constantes a temperatura do forno a 140 °C e o caudal do gás de arrasto a 10 (software), alterando-se o intervalo de *heartcut* para 1.5 – 6.5 s e 1.25 – 6.5 segundos.

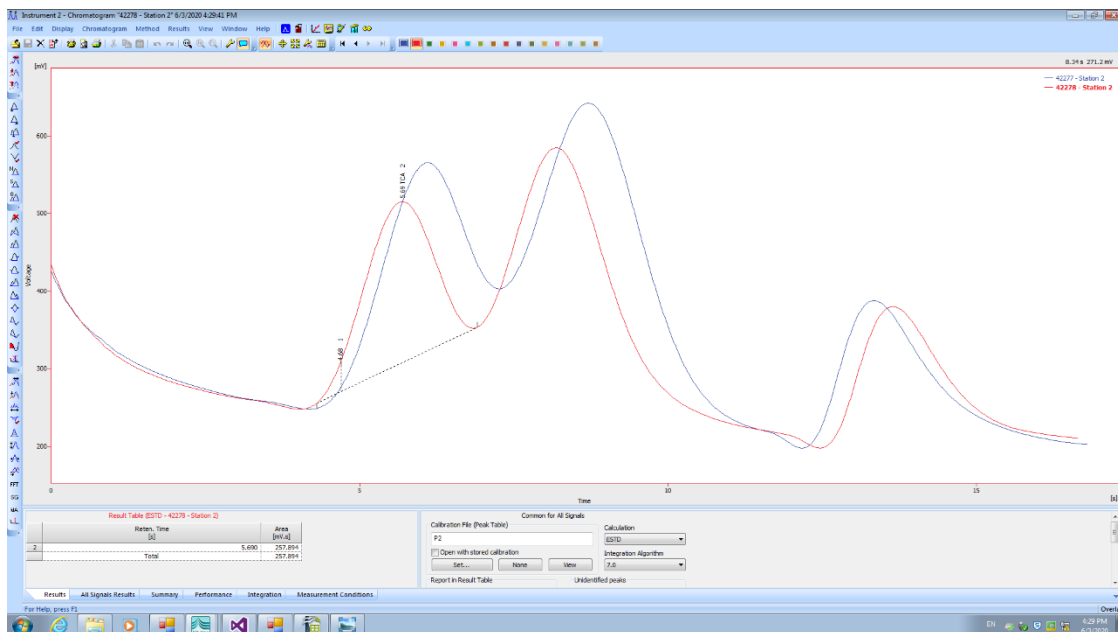


Figura 47 - Calibração com um caudal de *carrier* de 12 e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA

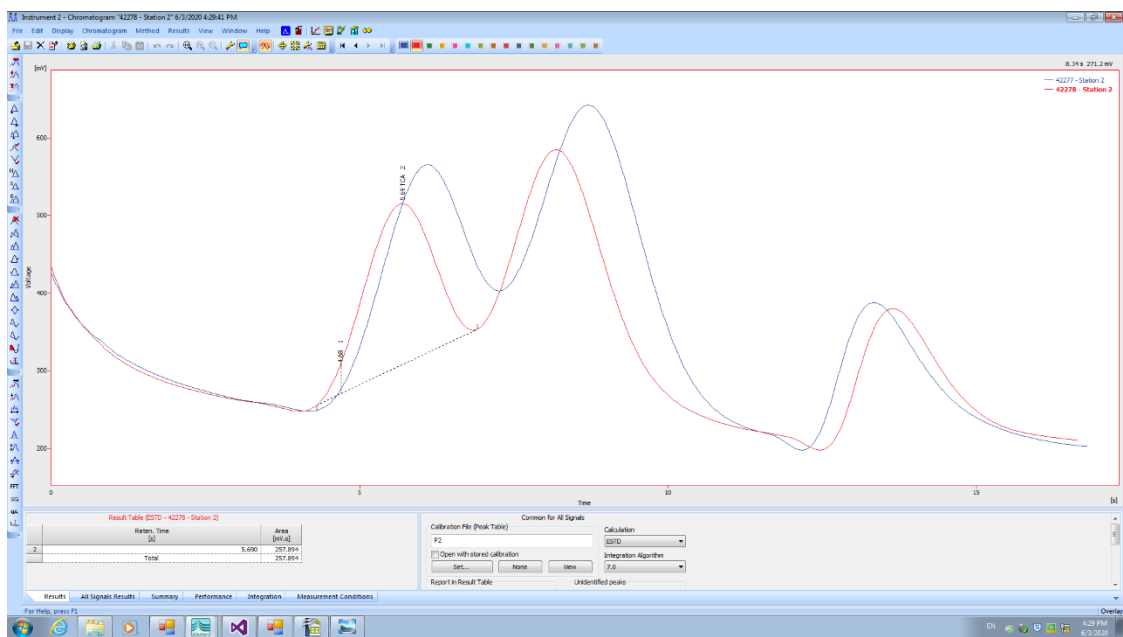


Figura 48 - Calibração com um intervalo de *heartcut* 1.50-6.5 s e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA

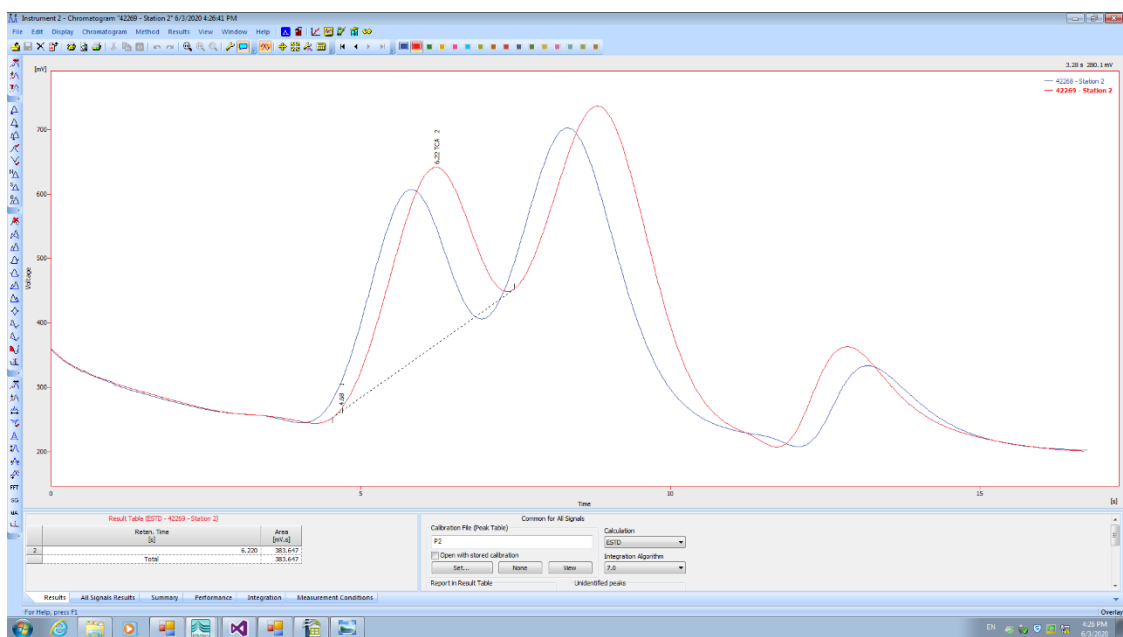


Figura 49 - Calibração com um intervalo de *heartcut* 1.25-6.5 s e uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA

## 10.4 Variação do caudal de *carrier* para diferentes tempos de análise

Nas Figuras 50-53 estudam-se distintos caudais de *carrier* para diferentes tempos de análise no estudo efetuado de forma a melhorar a eluição do 2,4,6-TCAe do 2,3,6-TCA. Na Figura 50 apresenta-se o teste efetuados com um tempo de análise de 30 s onde se utilizou o caudal de *carrier* a 8. Nas Figuras 51-53 apresentam-se os testes efetuados com um tempo de análise de 40 s onde se variou o caudal de *carrier* entre 8, 10 e 12 (valores do software).

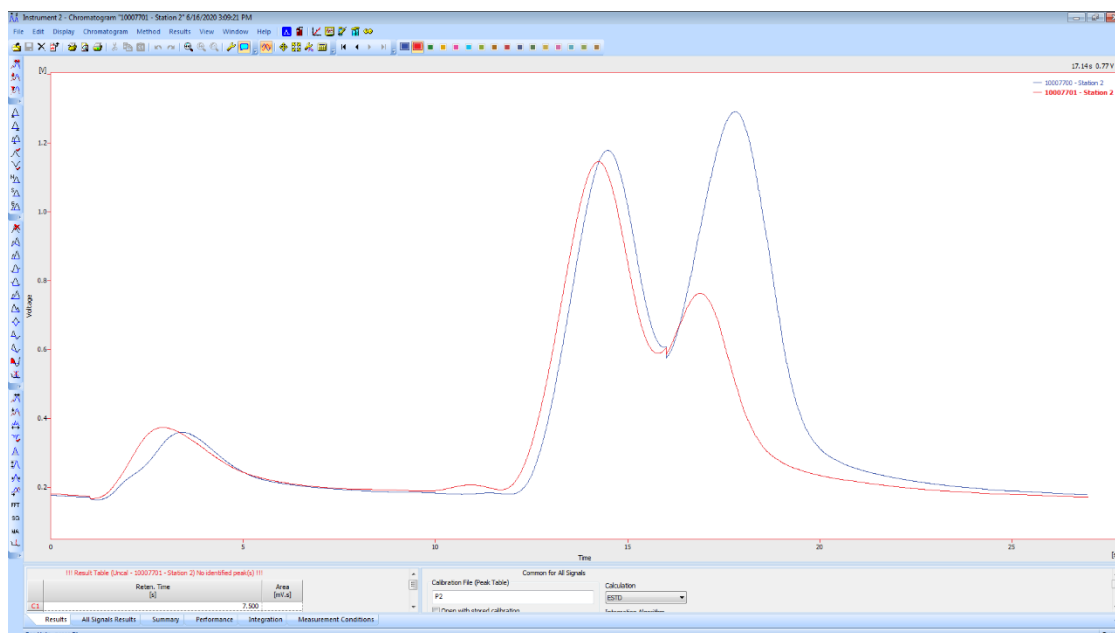


Figura 50 – Calibração com um tempo de ciclo de 30 s e um *carrier* a 8 (software) com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA

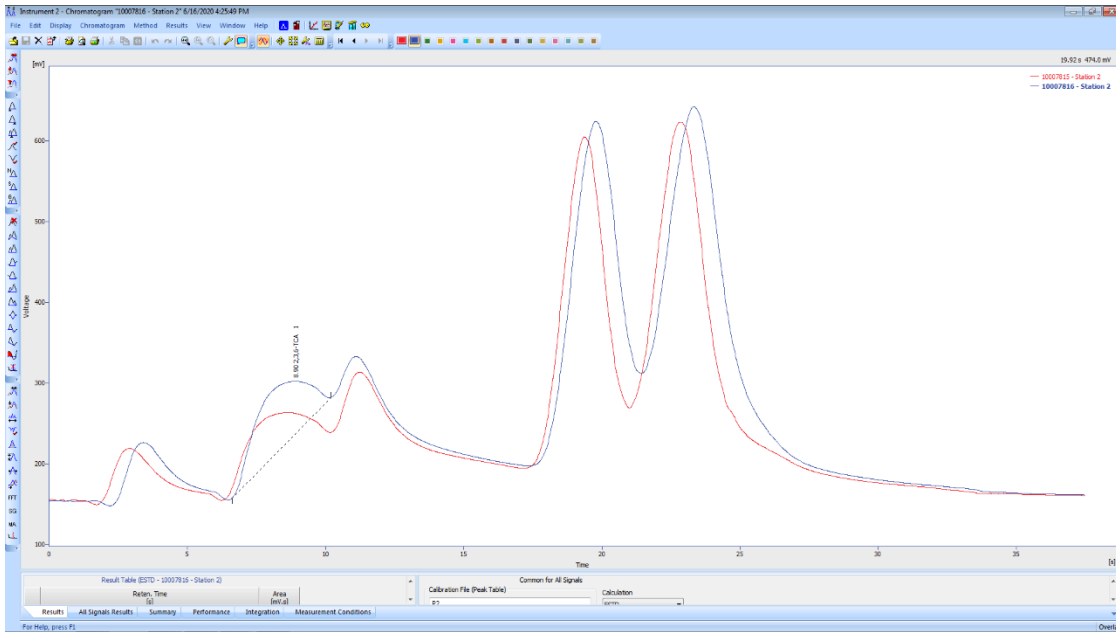


Figura 51 - Calibração com um tempo de ciclo de 40 segundos e *carrier a 8* (software) com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6-TCA e 1000 ppb de 2,4,6-TCA

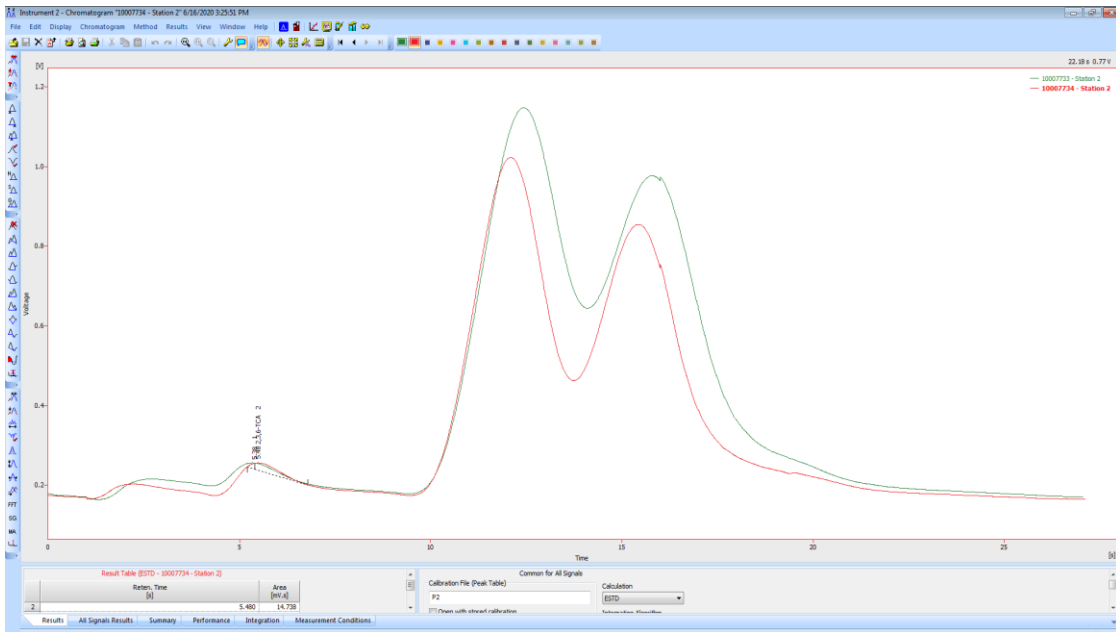


Figura 52 - Calibração com um tempo de ciclo de 40 s e *carrier a 10* (software) com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6- TCA e 1000 ppb de 2,4,6- TCA



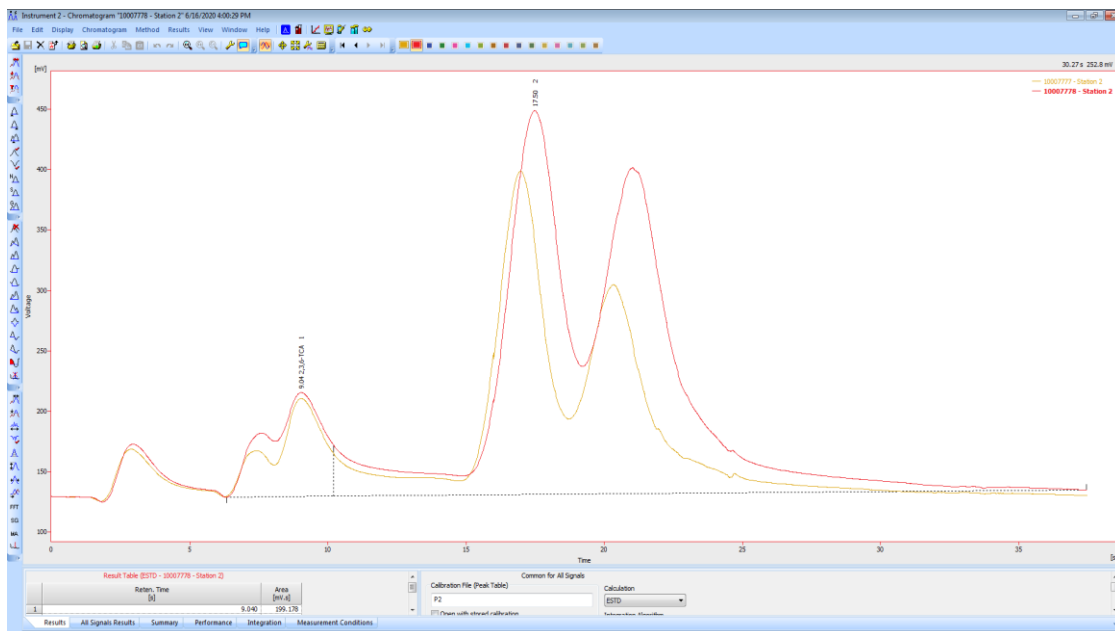


Figura 53 - Calibração com um tempo de ciclo de 40 s e um *carrier a 12* (software) com uma rolha contaminada com uma solução de concentração 1000 ppb de 2,3,6- TCA e 1000 ppb de 2,4,6- TCA

## 10.5 Retas de Calibração

Na Figura 54-55 encontram-se representadas as retas de calibração do 2,4,6-TCA e do 2,3,6-TCA para cada uma das colunas analíticas, respectivamente. De notar que a coluna analítica 3 do sistema corresponde à coluna 2 apresentada nas retas de calibração.

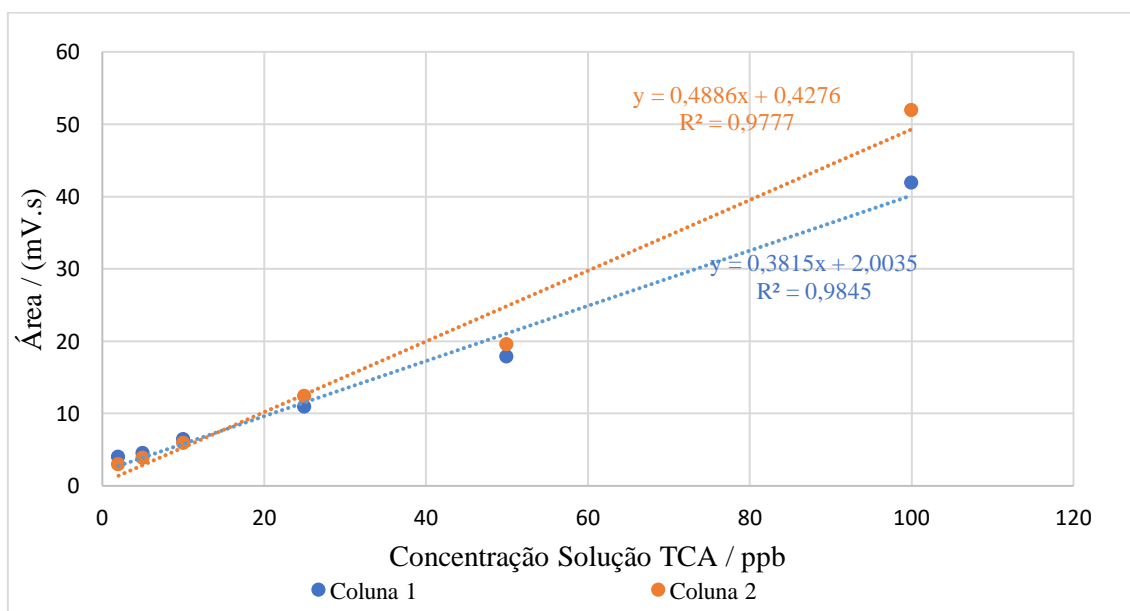


Figura 54 - Variação do sinal em função da concentração de 2,4,6-TCA injetado por coluna analítica.

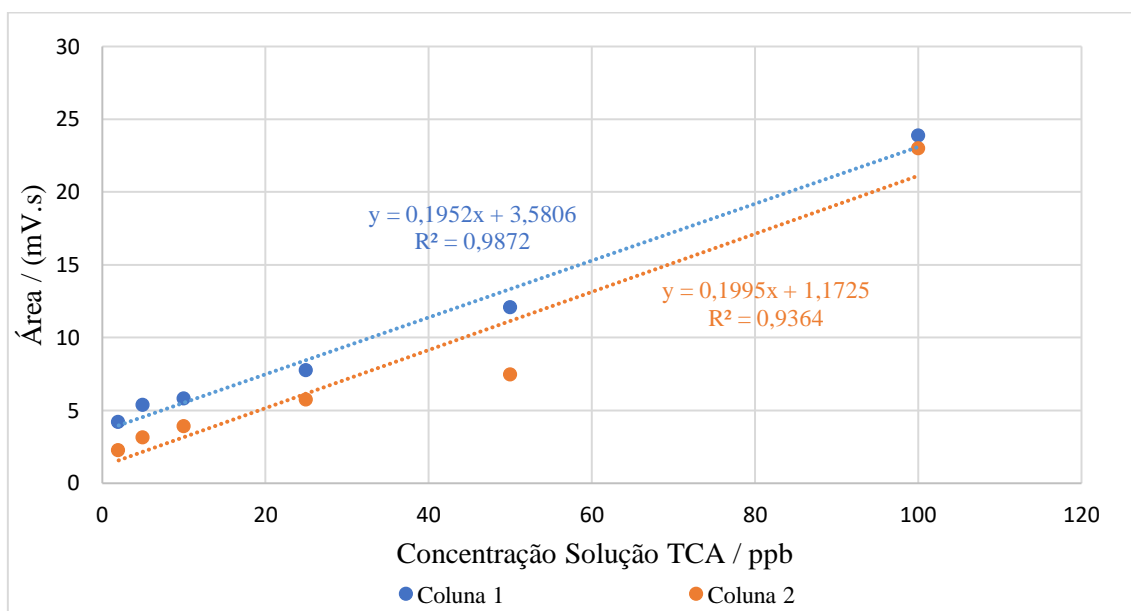


Figura 55 - Variação do sinal em função da concentração de 2,3,6-TCA injetado por coluna analítica.

## 10.6 Cromatogramas do teste de contaminação do *carrier* com uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb

Na Figura 56-58 apresentam-se os cromatogramas que representam a variação da concentração de 2,3,6-TCA detetada durante o teste no qual se introduziram 70 mL de uma solução de 2,3,6-TCA com uma concentração de 1000 ppb.

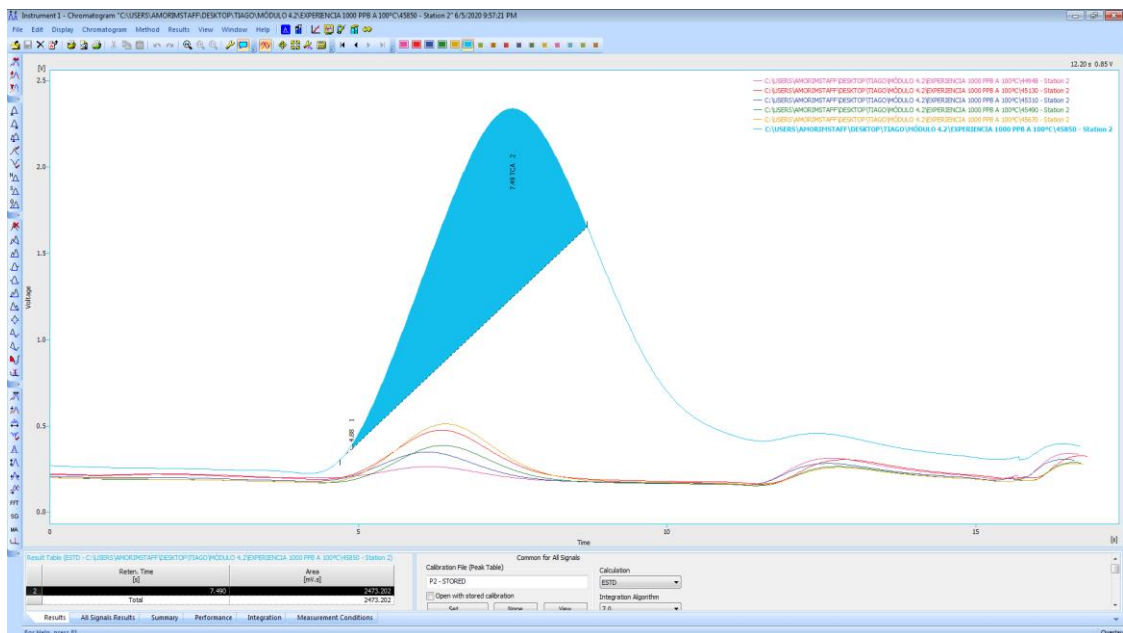


Figura 56 - Primeiras 5 horas da experiência de contaminação do *carrier* com uma solução com uma concentração de 1000 ppb de 2,3,6-TCA.

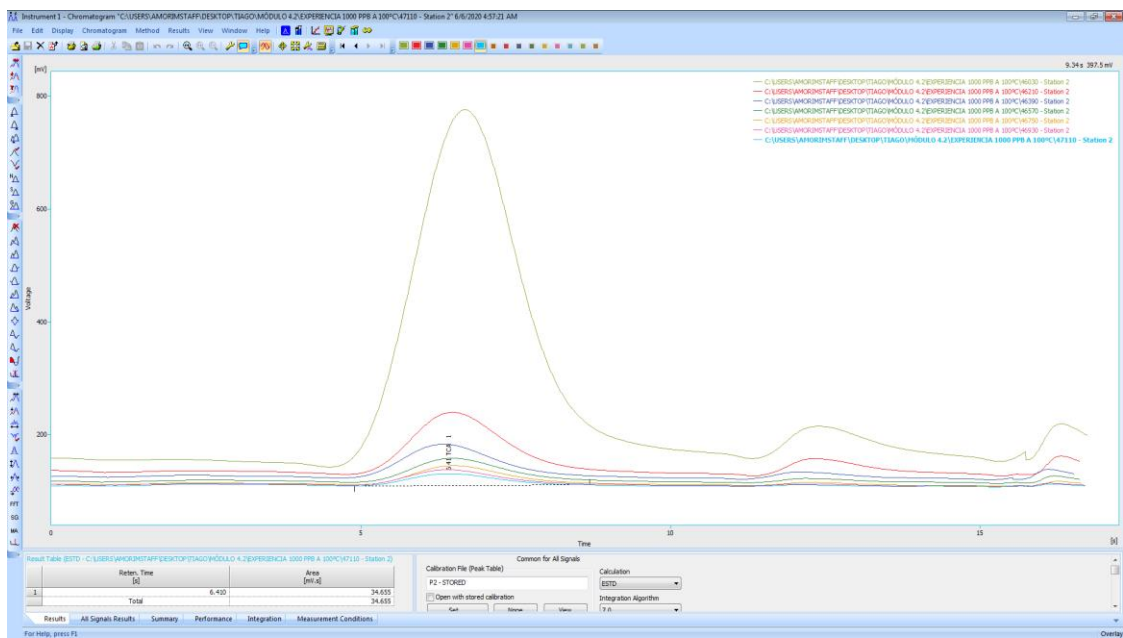


Figura 57 - Período entre as 5 e 12 horas da experiência de contaminação do *carrier* com uma solução com uma concentração de 1000 ppb de 2,3,6-TCA.

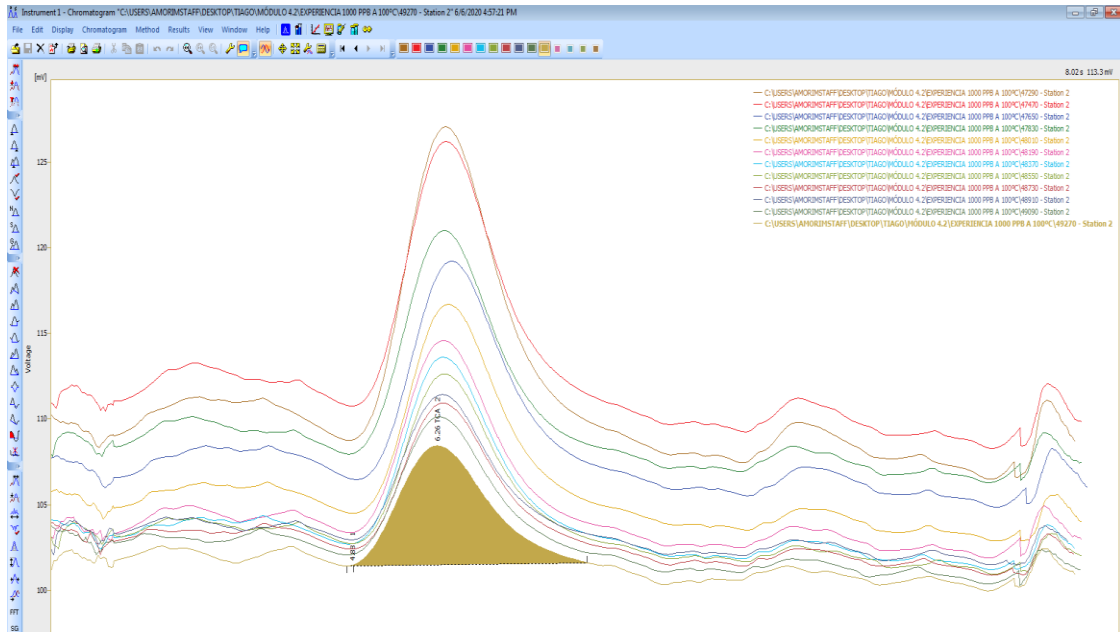


Figura 58 - Período entre as 12 e 18 horas da experiência de contaminação do carrier com uma solução com uma concentração de 1000 ppb de 2,3,6-TCA.