



**Universidade de
Aveiro
2020**

Departamento de Química

**Gabriela Andrade
Barbosa**

**Estudo da relação da recuperação e da relaxação nas
forças de extração de rolhas de cortiça**



**Gabriela Andrade
Barbosa**

**Estudo da relação da recuperação e da relaxação nas
forças de extração de rolhas de cortiça**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtuguin, Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e sob a orientação de João Vasco Almeida, responsável da Direção Técnica da Amorim Cork S.A.

Dedico este trabalho a toda a minha família e amigos.

o júri

Presidente

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

Orientador académico

Professor Doutor Dmitry Evtyugin
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Arguente

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

Agradecimentos

Gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento a todas as pessoas e entidades que tornaram possível a realização desta dissertação.

À Amorim Cork, S.A., por me terem concedido a oportunidade de estagiar nas suas instalações e a todas as pessoas que contribuíram para o meu processo de integração na empresa.

À Divisão de Engenharia de Produto da Amorim Cork, S.A., pelo excelente ambiente de trabalho e por todos os ensinamentos prestados. Ao meu orientador empresarial, João Vasco Almeida, pela confiança, por todo o apoio, pelo conhecimento que me transmitiu e pela orientação prestada ao longo do estágio.

Ao meu orientador académico, Professor Doutor Dmitry Evtugin, pela orientação e pela disponibilidade prestada ao longo de toda a dissertação.

Ao pessoal do laboratório da Amorim Distribuição por todos os ensinamentos e risadas.

Aos meus pais, um obrigado gigante, por me darem a oportunidade de tirar o curso que queria. Por sempre terem acreditado em mim, pela motivação e pela paciência. Ao meu irmão, pelo carinho que me deu sempre que estive mais em baixo. Aos meus avós pelo conforto e por sempre me terem ajudado com as suas palavras “vai correr tudo bem”.

Ao meu namorado pelo apoio e pela ajuda em todos os momentos mais complicados. Por sempre me manter com a cabeça erguida e por ter sempre uma palavra positiva e confiante para me dar.

Aos meus colegas de estágio, mais propriamente os Rolhinhos, pelo companheirismo, a entreaajuda, pelo excelente ambiente de trabalho e principalmente por todos os sorrisos.

Palavras-chave

Rolhas, cortiça, forças de extração, recuperação diametral, relaxação.

Resumo

A presente dissertação tem como principal objetivo estudar em que medida a força de extração das rolhas de cortiça é influenciada pela relaxação e pela recuperação diametral. Como objetivo adicional, estudar se estas relações entre as variáveis são diferentes nos diferentes tipos de rolhas. Surgiu também, a oportunidade de validar um novo processo ao qual as rolhas naturais são submetidas (processo V). Trata-se de um processo inovador de remoção de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) que se baseia na dessorção térmica, combinando diferentes condições de temperatura, pressão e tempo. De maneira a estudar a relação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas de cortiça realizaram-se ensaios de compressão/relaxação, de recuperação diametral e de forças de extração a diferentes tipos de rolhas (rolhas Naturais, rolhas Acquamark, rolhas Neutrocork e rolhas Neutrocork Bio). Em seguida, foi realizada uma análise multivariada de dados através de uma análise de componentes principais. Com o objetivo de confirmar se as rolhas do processo V têm a mesma performance do produto atual, foram programadas aberturas ao fim de um, três, seis e doze meses após engarrafamento. Para além disso, realizaram-se testes físico-mecânicos (teor de humidade, forças de extração, torção, capilaridade e vedação) às rolhas segundo o seu tempo em stock.

Em relação ao primeiro estudo verificou-se que as relações são diferentes nas diversas rolhas. A única relação que se mantém constante em todo o tipo de rolhas é a relação relaxação – recuperação diametral que é sempre positiva, ou seja, à medida que a relaxação aumenta a recuperação diametral aumenta também.

Relativamente ao segundo estudo, após os diferentes ensaios realizados, concluiu-se que de facto as rolhas resultantes do processo V apresentam uma performance idêntica e, em alguns casos, superior ao produto atual, podendo assim, este processo ser uma mais-valia para a indústria corticeira.

Keywords

Stoppers, cork, extraction force, dimensional recovery, relaxation

Abstract

The main goal of this work is to study how the extraction force of cork stoppers is influenced by relaxation and dimensional recovery. As an additional goal, study if the relations between the variables are different, in the different types of cork stoppers. Besides that, came up the opportunity to validate a new process to which natural stoppers are submitted (process V). It is an innovative process for removing 2,4,6-trichloroanisole (TCA) based on thermal desorption, combining different conditions of temperature, pressure, and time. To analyze the relation between the physical and mechanical properties of cork stoppers, compression/relaxation tests, dimensional recovery and extraction forces tests were performed on different types of stoppers (natural stoppers, Aquamark stoppers, Neutrocork stoppers and Neutrocork Bio stoppers). Afterwards, with Principal Component Analysis (PCA) was performed a multivariate data analysis. To validate if the stoppers of process V had the same performance as the current product, openings after bottling were programmed: after one, three, six and twelve months. Additionally, physical and mechanical tests (humidity content, extraction forces, torsion, capillarity, and sealing) were performed according to the stoppers time in stock. In the first study, it was found different relations, in the different types of stoppers. The only constant relation, in all of the stoppers, is the relaxation – dimensional recovery, and it is always positive, in other words, as relaxation increases the dimensional recovery, increases as well. Regarding the second study, after the different tests performed, it was concluded that in fact, the stoppers resulting from process V present an identical performance and, in some cases, higher comparing with the current product. In conclusion, this process can be of added value to the cork industry.

Índice

Índice	vi
Índice de Tabelas	viii
Índice de Figuras.....	x
1. Enquadramento	1
1.1 Enquadramento e Motivação	1
1.2 Grupo Américo Amorim, S.A	2
1.2.1 Tipo de Rolhas e Principais Características.....	3
2. Introdução	5
2.1 Cortiça.....	5
2.1.1 Estrutura Física	6
2.1.2 Composição Química.....	7
2.1.3 Propriedades Físico-Químicas	10
2.1.4 Tipos de Cortiça.....	12
2.1.5 Fluxo Produtivo das Rolhas de Cortiça	12
2.1.6 Controlo de qualidade da rolha.....	16
2.2 Tratamento de Superfície.....	16
2.2.1 Tipos de Tratamento de Superfície.....	17
2.3 Parâmetros Físico-Mecânicos	18
2.3.1 Forças de Extração.....	18
2.3.2 Compressão/Relaxação.....	18
2.3.3 Recuperação Dimensional	20
2.3.4 Capilaridade.....	20
2.3.5 Vedação/Estanquicidade ao Líquido	20
2.3.6 Absorção em garrafa.....	21
2.3.7 Teor de Humidade	21
2.3.8 Torção	21
3. Materiais e Métodos	23
3.1 Matérias-primas	23
3.2 Metodologias	23
3.2.1 Desempenho físico-mecânico de rolhas V	23
3.2.2 Relação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas de cortiça.....	27
4. Resultados e Discussão.....	31
4.1 Desempenho físico-mecânico de rolhas V	31
4.1.1 Ensaio V – H.....	31

4.1.2 Ensaio V – S.....	34
4.1.3 Testes a Rolhas V – S.....	38
4.2 Relação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas de cortiça.....	43
4.2.1 Rolha Natural V e Rolha Natural Padrão.....	43
4.2.2 Rolhas Acquamark.....	48
4.2.3 Rolhas Neutrocork.....	50
4.2.4 Rolhas Neutrocork Bio.....	52
5. Conclusões.....	55
6. Referências.....	57

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Tipos de rolhas produzidas na Corticeira Amorim [5].</i>	4
<i>Tabela 2 - Valores das propriedades mais relevantes da Cortiça [10].</i>	11
<i>Tabela 3 – Análise estatística ANOVA relativa às forças de extração das rolhas V (1 e 2) e das rolhas padrão.</i>	33
<i>Tabela 4 - Análise estatística ANOVA relativa ao teor de humidade das rolhas V (1 e 2) e das rolhas padrão.</i>	33
<i>Tabela 5 - Análise estatística ANOVA relativa à percentagem de absorção das rolhas V (1 e 2) e das rolhas padrão.</i>	34
<i>Tabela 6 - Análise estatística ANOVA relativa à progressão capilar das rolhas V (1 e 2) e das rolhas padrão.</i>	34
<i>Tabela 7 - Análise estatística ANOVA relativa às forças de extração das rolhas V (A e B) e das rolhas padrão.</i>	37
<i>Tabela 8 - Análise estatística ANOVA relativa ao teor de humidade das rolhas V (A e B) e das rolhas padrão.</i>	37
<i>Tabela 9 - Análise estatística ANOVA relativa à percentagem de absorção das rolhas V (A e B) e das rolhas padrão.</i>	37
<i>Tabela 10 - Análise estatística ANOVA relativa à progressão capilar das rolhas V (A e B) e das rolhas padrão.</i>	38
<i>Tabela 11 – Códigos correspondentes a cada tipo de rolha utilizada para os testes físico-mecânicos.</i>	38
<i>Tabela 12 - Análise estatística ANOVA relativa ao teor de humidade dos ensaios 1 a 6.</i>	41
<i>Tabela 13 - Análise estatística ANOVA relativa às forças de extração dos ensaios 1 a 6.</i>	41
<i>Tabela 14 - Análise estatística ANOVA relativa ao momento de torção dos ensaios 1 a 6.</i>	42
<i>Tabela 15 - Análise estatística ANOVA relativa ao ângulo de torção dos ensaios 1 a 6.</i>	42
<i>Tabela 16 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Extra A.</i>	43
<i>Tabela 17 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Extra B.</i>	43
<i>Tabela 18 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Extra Padrão.</i>	43
<i>Tabela 19 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Extra A, B e Padrão.</i>	44
<i>Tabela 20 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas 2º A.</i>	45
<i>Tabela 21 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas 2º B.</i>	46
<i>Tabela 22 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas 2º Padrão.</i>	46
<i>Tabela 23 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas 2º A, B e Padrão.</i>	46
<i>Tabela 24 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Acquamark.</i>	48
<i>Tabela 25 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Acquamark.</i>	49
<i>Tabela 26 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Neutrocork.</i>	50

Tabela 27 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Neutrocork. 51

Tabela 28 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Neutrocork Bio.52

Tabela 29 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Neutrocork Bio.
.....52

Índice de Figuras

Figura 1 - Áreas de Atividade do Grupo Américo Amorim, as Unidades de Negócio e as Unidades Industriais da Corticeira Amorim [4].	2
Figura 2 – Distribuição do montado do sobreiro na região Ocidental Mediterrânea [7].....	5
Figura 3 - Esquema representativo da estrutura celular da cortiça segundo diferentes direções e secções [10].	6
Figura 4 - Esquema dos componentes presentes na parede celular da cortiça e correspondente teor mássico [14].	7
Figura 5 - Álcoois constituintes da estrutura da lenhina [12].	9
Figura 6 - Estrutura química da celulose presente na cortiça [12].	9
Figura 7 – Fluxo Produtivo das Rolhas de Cortiça [18].....	13
Figura 8 - Curvas de Compressão das três principais direções: (—) radial; (- - -) axial; (· · ·) tangencial [27].	19
Figura 9 - Tipos de rolhas, calibres, lavações e classes utilizadas nos ensaios realizados.....	23
Figura 10 - Equipamento utilizado nos ensaios de forças de extração: Extralab da Egitron.	24
Figura 11 – Equipamento utilizado para medir a humidade - higrómero ou aqua-boy.	25
Figura 12 - Equipamento para realização do ensaio de torção - Torsilab.	26
Figura 13 - Ensaio da determinação da vedação ou estanquicidade ao líquido.	27
Figura 14 - Equipamento utilizado nos ensaios de Compressão/Relaxação.....	28
Figura 15 – Equipamento utilizado para o ensaio de recuperação diametral – Arrolhador.....	29
Figura 16 - Comparação das forças de extração (em daN) de rolhas V e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.....	31
Figura 17 - Comparação da percentagem de humidade de rolhas V e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.....	32
Figura 18 - Comparação da percentagem de absorção de rolhas V e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.....	32
Figura 19 - Comparação da progressão capilar (em mm) de rolhas V e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.....	32
Figura 20 - Comparação das forças de extração (em daN) de rolhas V A e B e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.....	35
Figura 21 - Comparação da percentagem de humidade de rolhas V A e B e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.....	35
Figura 22 - Comparação da percentagem de absorção de rolhas V A e B e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.....	36
Figura 23 - Comparação da progressão capilar de rolhas V A e B e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.....	36
Figura 24 – Teor de Humidade dos ensaios 1 a 6, nos diferentes períodos de stock.	39

Figura 25 - Força de Extração dos ensaios 1 a 6, nos diferentes períodos de stock.	39
Figura 26 – Momento de Torção dos ensaios 1 a 6, nos diferentes períodos de stock.	39
Figura 27 – Ângulo de Torção dos ensaios 1 a 6, nos diferentes períodos de stock.	40
Figura 28 - Análise de Componentes Principais às rolhas Extra A, B e Padrão.	45
Figura 29 - Análise de Componentes Principais às rolhas 2º A, B e Padrão.	47
Figura 30 - Análise de Componentes Principais às rolhas Aquamark.	50
Figura 31 - Análise de Componentes Principais às rolhas Neutrocork.	51
Figura 32 - Análise de Componentes Principais às rolhas Neutrocork Bio.	53

1. Enquadramento

1.1 Enquadramento e Motivação

Uma das indústrias que mais se destaca em Portugal é a indústria corticeira, onde a cortiça e o sobreiro são os protagonistas. Em Portugal, o setor corticeiro encontra-se em expansão, com uma área que representa, a nível mundial, cerca de 34%, ou seja, mais de 736 mil hectares de sobreiros, sendo o maior produtor e transformador de cortiça do mundo representando aproximadamente 49,6% e 100 mil toneladas anuais.

Atualmente o setor conta com 685 empresas a operar em Portugal, que produzem cerca de 40 milhões de rolhas por dia, 35 milhões dos quais no norte do país. Portugal também é líder mundial no que toca às exportações, sendo responsável por 62,4 % das exportações totais do setor. A indústria vinícola, sendo o principal destino dos produtos de cortiça, absorve cerca de 72 % de tudo o que é produzido [1].

Desde a extração da cortiça dos sobreiros até à sua transformação em produtos de valor acrescentado, como é o caso das rolhas, ocorrem múltiplos processos. Um dos processos finais da produção de rolhas é o tratamento de superfície, que consiste na aplicação de um revestimento lubrificante com o intuito de facilitar a inserção e extração da rolha da garrafa, bem como reforçar a sua capacidade de vedação. O tratamento de superfície é aplicado sobre as rolhas em *batch* ("tamborada") e o controlo da qualidade dos mesmos é realizado *a posteriori*, através do engarrafamento das rolhas tratadas e da medição das suas forças de extração, da taxa de recuperação e da relaxação. Como tal, a presente dissertação tem como foco principal o estudo dessas variáveis do processo de arrolhamento, uma vez que existem lacunas no conhecimento do impacto das características intrínsecas da cortiça e de variáveis de processo na qualidade do tratamento de superfície e na performance do produto (forças de extração).

O objetivo da dissertação é estudar a correlação entre a recuperação, a relaxação e as forças de extração. Para atingir este objetivo realizou-se ensaios de compressão/relaxação, recuperação diametral e forças de extração em vários tipos de rolhas de cortiça.

O presente trabalho foi realizado em ambiente empresarial na empresa Amorim Cork, S. A., entre fevereiro e setembro de 2020 no âmbito da unidade curricular de Dissertação do 5º ano do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Universidade de Aveiro.

1.2 Grupo Américo Amorim, S.A

O Grupo Américo Amorim é uma das maiores, mais empreendedoras e dinâmicas multinacionais de origem portuguesa. Foi fundado em 1870, sendo hoje líder destacado no setor da cortiça a nível mundial.

O Grupo apresenta uma visão de crescimento sustentado, e tem apostado na diversificação da sua atuação, através do investimento em setores e áreas geográficas com elevado potencial de rentabilidade [2]. É constituído por várias empresas, no qual administra e possui ações, formando assim uma *holding*. Atualmente, as suas Áreas de Atividade são: Energia, Cortiça, Floresta, Financeira, Imobiliária e Luxo [3].

Nos anos sessenta, fundou-se a Corticeira Amorim, o que levou à criação de um processo de verticalização do negócio da cortiça, sendo cinco as suas Unidades de Negócio: Matérias Primas, Rolhas, Revestimentos, Aglomerados compósitos e Isolamentos.

A Unidade de Negócio das Rolhas, a Amorim Cork S.A., localizada no concelho de Santa Maria da Feira, distrito de Aveiro, esta é a maior empresa mundial de produtos de cortiça.

Na **Figura 1**, encontram-se as Áreas de Atividade do Grupo Américo Amorim, as Unidades de Negócio e as Unidades Industriais resultantes da exploração da cortiça [4].

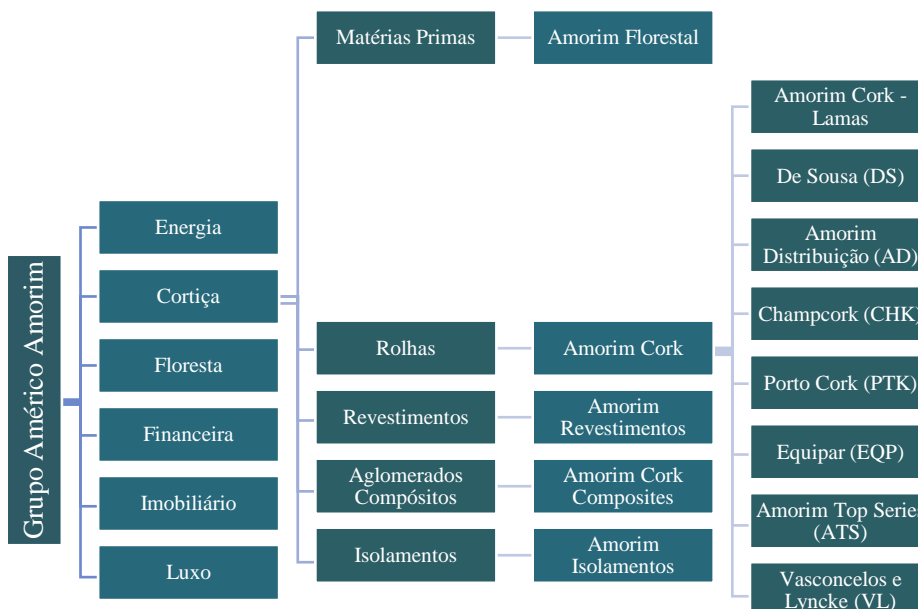








Figura 1 - Áreas de Atividade do Grupo Américo Amorim, as Unidades de Negócio e as Unidades Industriais da Corticeira Amorim [4].

1.2.1 Tipo de Rolhas e Principais Características

Atualmente, a Corticeira Amorim produz diversos tipos de rolhas, podendo adequar as características de cada uma, às exigências do cliente, tendo sempre presente uma noção de qualidade de excelência. Assim, a empresa apresenta uma elevada capacidade no fornecimento de rolhas apropriadas para qualquer tipo de bebidas. Na **Tabela 1** estão descritas as características e aplicações de cada uma das rolhas produzidas [5].

Tabela 1 - Tipos de rolhas produzidas na Corticeira Amorim [5].

Grupo	Tipo de Rolha	Características	Aplicação
Natural	 Natural	Rolha tradicional obtida pela perfuração da casca do sobreiro. Trata-se de um produto 100 % natural.	Recomendada para vinhos de reserva e que necessitem de um certo tempo de estágio na garrafa. Aplicável também em todo o tipo de vinhos.
	 Acquamark ®	Rolha natural revestida por ação de uma solução de base aquosa. Rolha reciclável e ecológica.	Garante uma performance técnica superior em termos de vedação e conservação do vinho.
Técnica	 Top Series ®	Rolhas de cortiça capsuladas pertencentes à gama de luxo <i>Amorim Luxury Unit.</i>	Existem quatro categorias consoante a cápsula da rolha: <i>Prestige</i> : materiais inovadores e de luxo; <i>Elegance</i> : materiais de cerâmica, madeira, metal ou plástico metalizado; <i>Premium</i> : rolhas personalizadas com logótipos ou relevos; <i>Classic Value</i> : rolha de diferentes cores e formas.
	 Spark ®	Rolha técnica composta por um corpo de granulado de cortiça e dois discos de cortiça natural no topo que está em contacto com o vinho.	Recomendada para vedar os melhores vinhos efervescentes.
	 Twin Top ®	Rolha técnica, cujo corpo é constituído por granulado de cortiça de 3-7 mm e um disco de cortiça em ambos os topos.	Recomendada para vinhos frutados e para vinhos que não necessitem de longos tempos de estágio.
	 Aglomerada	Rolha constituída por granulado de cortiça de 1-2 mm, 2-3 mm ou 3-7 mm.	Recomendado para vinhos de consumo rápido com elevada relação preço/desempenho.

2. Introdução

2.1 Cortiça

A cortiça, sendo uma matéria-prima 100% natural e totalmente renovável, é extraída da casca do sobreiro (*Quercus suber L*) [6].

O montado do sobreiro tem principal incidência na região Ocidental Mediterrânea, tal como se representa na **Figura 2** [7].

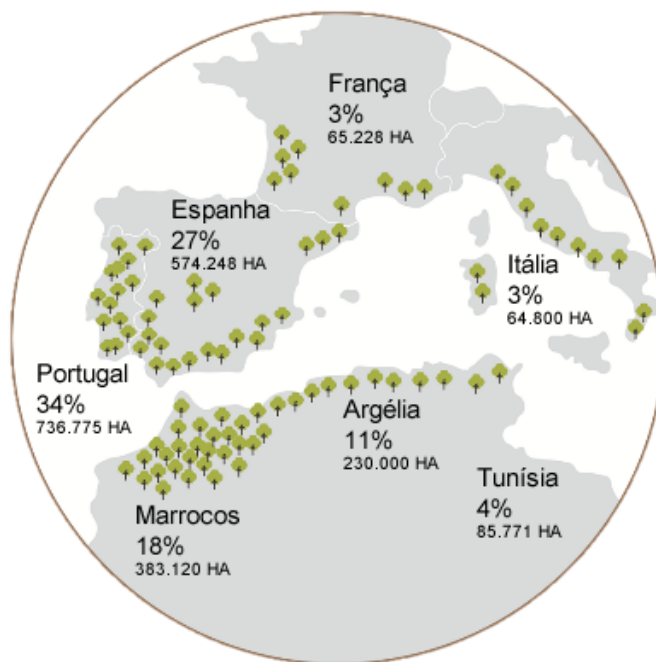


Figura 2 – Distribuição do montado do sobreiro na região Ocidental Mediterrânea [7].

Na extração, devido às suas propriedades únicas, a cortiça é aproveitada na totalidade. Seguidamente pode ser transformada, dando origem a uma infinidade de produtos, como rolhas, calçado, painéis de revestimento, entre outros.

A extração da cortiça do tronco do sobreiro, designada de descortiçamento, ocorre somente entre maio e agosto, durante a fase mais ativa do crescimento da árvore, de maneira, a retirar a cortiça do tronco, sem que haja ferimento do mesmo, uma vez que esta se encontra menos aderente ao tronco. A primeira extração ocorre quando o sobreiro atinge um perímetro de 70 cm e uma altura de 1,3 m, o que acontece em torno dos 25 anos de idade. Após a primeira extração, a cortiça é extraída, em períodos de nove anos, até aos 170-200 anos do sobreiro [8, 9].

2.1.1 Estrutura Física

A cortiça apresenta uma estrutura tridimensional (**Figura 3**) associada ao crescimento da árvore. As direções definidas são a axial (direção vertical na árvore), a radial (direção perpendicular à axial) e a tangencial (perpendicular às outras duas). As secções perpendiculares a estas três direções são designadas de transversal, tangencial e radial, respetivamente [10].

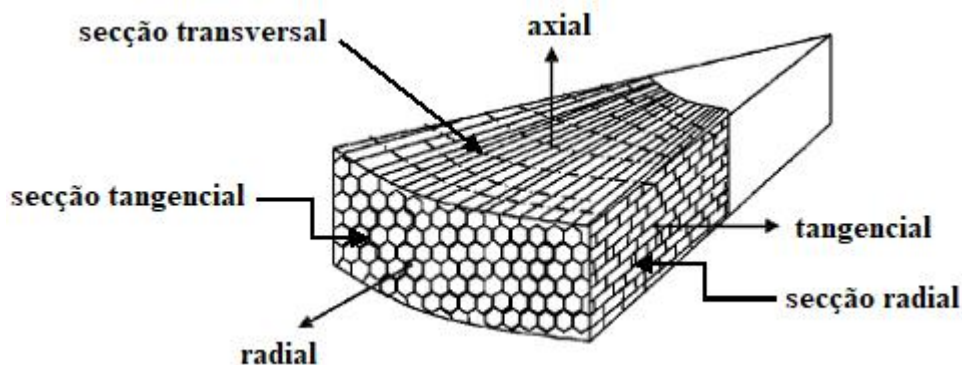


Figura 3 - Esquema representativo da estrutura celular da cortiça segundo diferentes direções e secções [10].

Microscopicamente a cortiça é um tecido homogêneo constituído por camadas consecutivas de células mortas preenchidas por uma mistura de gases semelhantes ao ar, sem espaços livres entre si e de forma regular [10]. As células da cortiça são germinadas por um meristema denominado felogénio, composto por um tipo de célula que possui a capacidade de divisão celular. Estas células encontram-se empacotadas em colunas paralelas à direção radial da árvore, apresentando a forma de prismas retangulares na secção transversal, e forma hexagonal na secção tangencial [11]. Além disso, quando o felogénio inicia a sua atividade meristemática, existem canais lenticulares - aglomerado de células - que crescem na direção radial, permitindo a extensão em perímetro e originando os anéis de crescimento [10].

As células, que formam os anéis de crescimento, produzidas no Outono/Inverno são diferentes das produzidas na Primavera/Verão, uma vez que possuem paredes celulares com diferentes dimensões e diferentes espessuras. As geradas na Primavera/Verão apresentam uma membrana celular com uma espessura mais fina do que as geradas no Outono/Inverno. O mesmo acontece com o tamanho das células, sendo que, as de Primavera/Verão são maiores do que as de Outono/Inverno. Deste modo, é possível delimitar os anéis de crescimento anual, uma vez que as células formadas na Primavera possuem uma tonalidade

mais clara do que as formadas no Outono. Assim, uma cortiça com nove anos exibe nove camadas completas de Outono e oito de Primavera [12].

Após a extração da cortiça das árvores, é possível verificar a nível macroscópico a distinção entre as diferentes partes. A parte interna, que se encontra em contacto com o tronco, designada de barriga, corresponde à última camada de crescimento anual. A parte externa, que permanece exposta ao ar, é chamada de raspa. Entre a raspa e a barriga é possível visualizar os anéis de crescimento anuais [13].

2.1.2 Composição Química

A parede celular da cortiça é quimicamente constituída por dois tipos de componentes: os estruturais e os não estruturais (**Figura 4**) [14].

Os componentes estruturais são macromoléculas de natureza polimérica, insolúveis e são responsáveis pelo suporte e estrutura da parede celular. É de notar que a remoção de um componente estrutural só é possível através de ataques químicos ou mecânicos que promovem a despolimerização parcial e solubilização, e altera as características das células. Os componentes estruturais da cortiça são a suberina, a lenhina e os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses).

Os componentes não estruturais classificam-se em extratáveis, componentes orgânicos de baixo peso molecular que podem ser solubilizados através de solventes apropriados, e minerais inorgânicos, não extratáveis, que fazem parte da cinza residual após incineração total. Os componentes extratáveis podem ser divididos em taninos e ceróides [15].

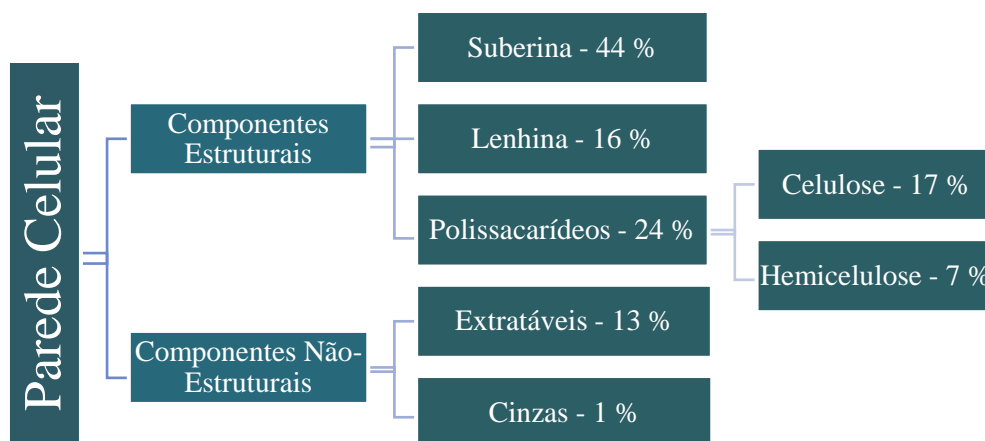


Figura 4 - Esquema dos componentes presentes na parede celular da cortiça e correspondente teor mássico [14].

Suberina

A suberina é o principal constituinte da cortiça, correspondendo a 44 % da sua constituição total. Trata-se de um poliéster natural com uma estrutura complexa, constituído por ácidos gordos de cadeia longa (18 a 30 átomos de carbono). É uma macromolécula lipofílica natural que envolve as paredes de cada célula, sendo responsável por conferir impermeabilidade a gases e líquidos, expondo o seu carácter hidrofóbico. As funções carboxílicas da macromolécula encontram-se esterificadas, de forma entrecruzada, por compostos fenólicos. A sua complexidade é devida ao seu duplo carácter aromático e alifático [15, 16].

Sendo um componente estrutural esta não pode ser removida sem prejudicar a integridade da parede e a forma da célula. Este composto para além de ser infusível, também é insolúvel em compostos orgânicos. Assim, a suberina, é obtida pela despolimerização, ocorrendo a quebra das ligações éster intermonoméricas, e solubilização dos resíduos obtidos [12]. A suberina é o principal responsável pela compressibilidade e viscoelasticidade.

Lenhina

A lenhina é o segundo componente mais importante na composição da cortiça, correspondendo a 16 % da sua constituição total. Trata-se de um polímero parcialmente aromático com estrutura entrecruzada, amorfa e irregular de elevado peso molecular. É formada pela polimerização dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico (**Figura 5**). A polimerização tem início na desidrogenação enzimática destes álcoois, dando origem a radicais fenólicos. A reação entre estes radicais pode ocorrer em diversas posições, sendo possível a formação de ligações éter e carbono-carbono de vários tipos, como β -O-4, α -O-4, β - β , β -5, 5-5, 4-O-5, β -1, formando então um dímero/oligómero. Posteriormente a reação prossegue de modo semelhante através de uma desidrogenação enzimática do dímero, que pode combinar-se com outro radical monómero ou dímero. Assim surge um processo de acoplamento que leva à formação de uma macromolécula estável com uma estrutura entrecruzada [15, 17]. Para se obter lenhina isolada de outros componentes, primeiro ocorre a extração de ceróides e taninos. Posteriormente, procede-se à despolimerização da suberina e hidrólise dos polissacarídeos.

A lenhina de cortiça é caracterizada pela alta grau de condensação (ligações alquil- arilo e aril-arilo) e fortemente estruturalmente associado com a cortiça no parede celular [17]. A lenhina é o principal responsável pela robustez de parte externa da célula de cortiça.

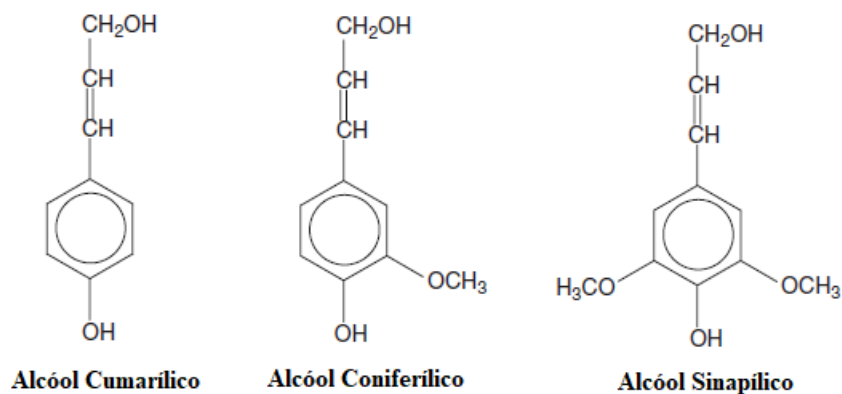


Figura 5 - Álcoois constituintes da estrutura da lenhina [12].

Polissacarídeos

Os polissacarídeos correspondem a aproximadamente 24 % da constituição total da cortiça e são os principais responsáveis pela estrutura e suporte da parede das células da cortiça. Estes podem ser de dois tipos: a celulose e a hemicelulose. Ambos são polímeros de elevado peso molecular [15, 17].

A celulose (**Figura 6**) é um homopolissacarídeo com elevado grau de polimerização, composto por unidades β -D-glucopirranose por ligações do tipo β (1 \rightarrow 4). As moléculas de celulose dispõem-se lado a lado, formando uma estrutura compactada e organizada com ligações de hidrogénio intramoleculares e ligadas entre si por ligações de hidrogénio intermoleculares. A estrutura da celulose é amorfo-cristalina [12].

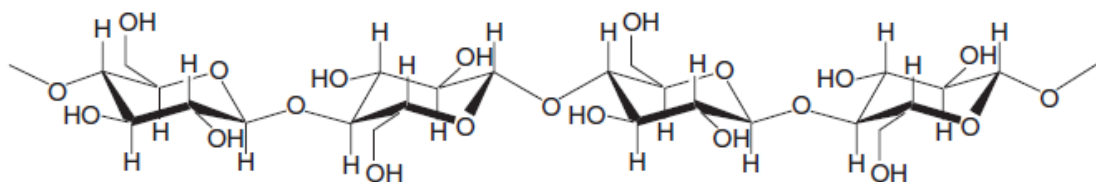


Figura 6 - Estrutura química da celulose presente na cortiça [12].

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo não celulósico com baixo grau de polimerização, com cadeias do menor peso molecular que a celulose e com estrutura linear

ou ramificada. Está associada à lenhina na parede das células, sendo facilmente hidrolisada por ácidos, originando os seus constituintes monométricos. Estes são solúveis parcialmente em água e em soluções fracamente alcalinas [15, 16].

Ceróides

Os ceróides são compostos alifáticos constituídos por alcanos, alcanóis e triterpenos, podendo ser obtidos através da extração com solventes orgânicos, seguida de uma separação e por fim de uma purificação. Estes possuem a capacidade de repelir a água e contribuir para a impermeabilidade da cortiça [16].

Taninos

Os taninos são compostos polifenólicos, que normalmente aparecem numa forma polimerizada e podem ser divididos em dois grupos: taninos condensados e hidrolisáveis.

Os taninos condensados são formados por policondensação de monómeros do tipo flavonóide, constituindo flavanóis e flavanodióis, enquanto que os taninos hidrolisáveis são constituídos por ésteres do ácido gálico e glicose. Os compostos fenólicos podem ser obtidos a partir da extração com solventes polares de baixo peso molecular, como a água [16].

Cinzas

Para além de todos os componentes referidos anteriormente, a cortiça possui ainda em pequenas quantidades componentes inorgânicos, impossíveis de extrair pela utilização direta de solventes. Os componentes inorgânicos estão geralmente incluídos no designado conteúdo de cinzas e através da sua análise elementar, verificou-se que o cálcio é o elemento mais abundante, contudo está presente ainda uma quantidade proporcionalmente importante de fósforo, sódio, potássio e magnésio [16].

2.1.3 Propriedades Físico-Químicas

As propriedades físico-químicas da cortiça têm sido alvo de estudo ao longo dos anos, uma vez que dependem de vários fatores, como a localização dos montados e das condições climáticas associadas. Para além de ser diferente de sobreiro para sobreiro, a cortiça também pode apresentar características diferentes em diversas secções do sobreiro.

Na **Tabela 2**, encontram-se os valores das propriedades mais relevantes da cortiça [10].

Tabela 2 - Valores das propriedades mais relevantes da Cortiça [10].

Propriedades	Valores
Densidade, kg m ⁻³	120 – 180 (amadia); 120 – 240 (virgem)
Condutividade térmica, W m ⁻¹ K ⁻¹	0,040 – 0,045
Condutividade elétrica, S m ⁻¹	1,20 · 10 ⁻¹⁰ (25 °C); 1,67 · 10 ⁻¹³ (50 °C)
Calor específico, J kg ⁻¹ K ⁻¹	350
Difusividade térmica, m ² s ⁻¹	10 ⁻⁷ – 1,50 · 10 ⁻⁷
Resistividade acústica, kg m ⁻² s ⁻¹	1,20 · 10 ⁵

A cortiça possui uma abrangência de aplicações e atributos que nenhuma tecnologia conseguiu, até hoje, imitar, igualar ou ultrapassar, uma vez que apresenta propriedades como [6]:

- **Leveza:** mais de 50 % do seu volume é ar, o que a torna leve;
- **Impermeabilidade a líquidos e gases:** em virtude da presença de suberina e ceróides nas paredes celulares, a cortiça é praticamente impermeável a líquidos e gases. A sua resistência à humidade permite que a cortiça dure anos sem se deteriorar;
- **Elasticidade e Compressão:** é o único material sólido que ao ser apertado num dos lados, o outro lado não aumenta o volume. Tem uma “memória elástica” que lhe permite adaptar-se às variações de temperatura e pressão;
- **Isolante térmico e acústico:** a cortiça tem baixa condutividade relativamente ao calor, ruído e vibração;
- **Excelente resistência ao fogo e a altas temperaturas:** a cortiça é um retardante natural de fogo: queima sem chama e não emite gases tóxicos durante a combustão;
- **Hipoalergénica:** como não absorve pó, a cortiça contribui para a proteção contra alergias;
- **Alta resistência à fricção:** a cortiça é extremamente resistente à abrasão e tem um elevado coeficiente de fricção.

2.1.4 Tipos de Cortiça

A cortiça pode ser classificada em três tipos: cortiça virgem, cortiça secundária e cortiça amadia. A cortiça virgem, é obtida no primeiro descortiçamento dos sobreiros, com cerca de 25 anos de idade. Esta cortiça, sendo bastante dura e irregular, é utilizada para pavimentos e isolamentos, entre outros.

A cortiça secundária, obtida no segundo descortiçamento, passado nove anos do primeiro, já é mais regular, menos dura e com menos sulcos, no entanto, ainda é imprópria para a produção de rolhas. A cortiça amadia, obtida no terceiro descortiçamento, e nos seguintes, é a que se utiliza na produção de rolhas. A partir deste descortiçamento, e de nove em nove anos, o sobreiro fornece sempre cortiça com qualidade para o fabrico de rolhas, durante cerca de 170-200 anos [8, 9].

2.1.5 Fluxo Produtivo das Rolhas de Cortiça

A **Figura 7** representa o fluxo produtivo de rolhas na Corticeira Amorim. O processo de produção inicia-se com o descortiçamento. A cortiça é extraída do sobreiro em porções aproximadamente retangulares, denominadas pranchas. Estas são enviadas para a Amorim Florestal.

Após a receção das pranchas, estas passam por um processo de estabilização, com duração de 6 meses, para que se oxidem alguns compostos, especialmente os fenólicos, de forma a ocorrer a maturação da matéria-prima [9]. De seguida dá-se o processo de cozedura, onde as pranchas são cozidas a uma temperatura média de 98 °C. Este processo tem como objetivo limpar a cortiça, extrair as substâncias hidrossolúveis, aumentar a espessura e consequentemente diminuir a massa volúmica e torná-la mais macia e elástica.

As pranchas são depois traçadas, as suas arestas aparadas para adquirirem uma forma retangular e, posteriormente são separadas. Esta separação baseia-se no calibre e na classe da prancha. Existe uma medida na indústria corticeira denominada linha, que permite classificar as pranchas consoante a sua espessura. No caso das pranchas com mais de 12 linhas, estas são classificadas como “cheio”; contrariamente, as pranchas com menos de 12 linhas são classificadas como “delgado”.

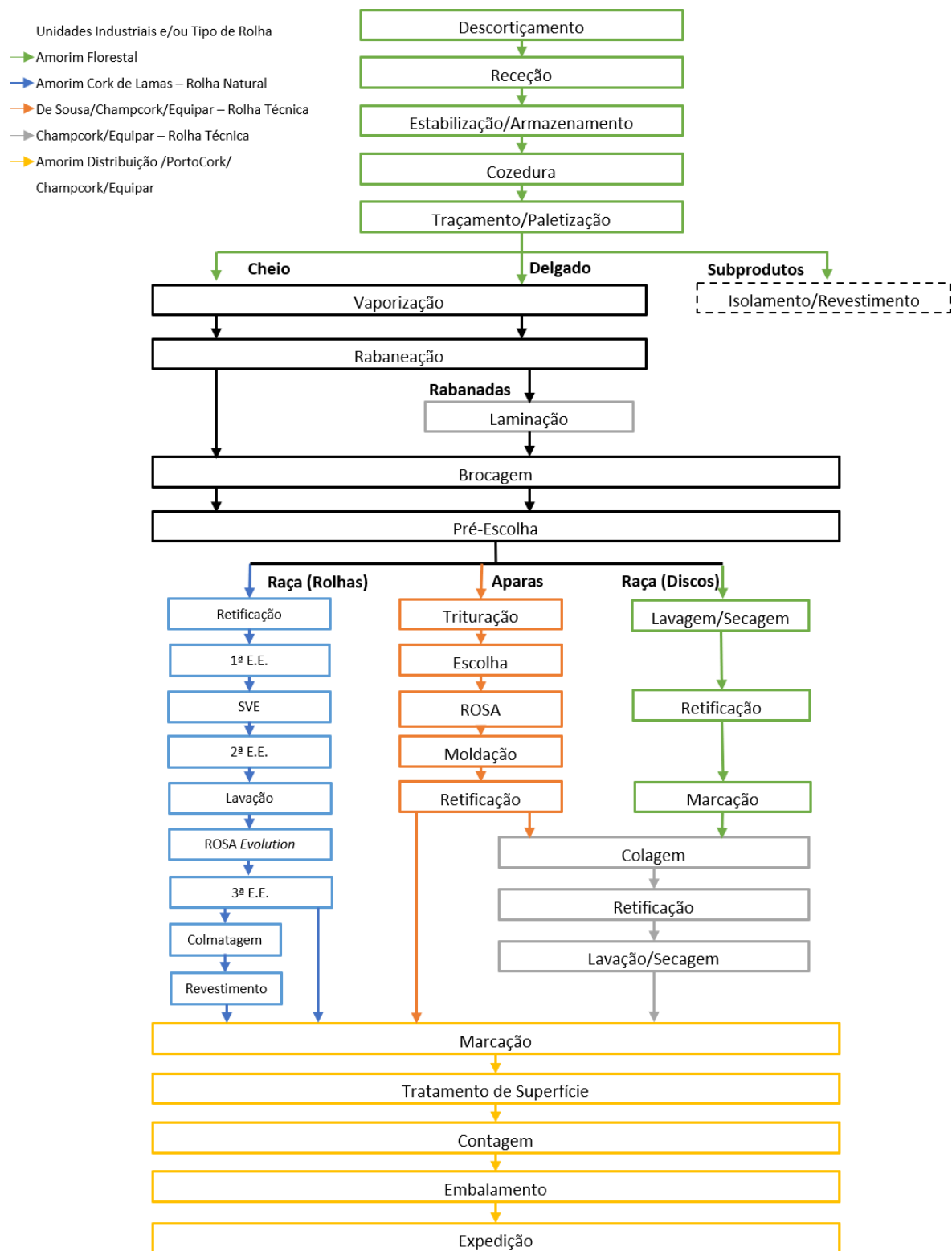


Figura 7 – Fluxo Produtivo das Rolhas de Cortiça [18].

Efetua-se uma separação entre as pranchas cheias, delgadas e subprodutos. Ambos os tipos de pranchas são direcionados para o fluxo produtivo de rolhas e os subprodutos são remetidos para a produção de isolamentos e revestimentos. Tendo em conta a aplicabilidade das pranchas, estas são enviadas para as diferentes unidades industriais da Amorim Cork, S.A., consoante as atividades das mesmas.

As pranchas cheias e delgadas são sujeitas a um processo de vaporização, que tem como finalidade tornar a cortiça mais flexível. As pranchas de cortiça são colocadas em tanques de vaporização e sujeitas a vapor. Posteriormente, dá-se a rabaneação, onde as pranchas são cortadas em tiras, formando rabanadas.

Antes do processo de brocagem, as pranchas delgadas são sujeitas ao processo de laminação, onde se formam palmilhas. O objetivo da laminação é cortar as tiras transversalmente. A brocagem consiste em perfurar as tiras de forma perpendicular aos anéis de crescimento. Surge em seguida a etapa de pré-escolha, onde se faz a seleção de raça e aparas. É de notar que a definição de raça é o conjunto de classes visuais formado por rolhas e discos. Por isso, existe uma separação entre a raça destinada a rolhas e a raça destinada a discos.

Após este passo, cada produto tem o seu próprio fluxo produtivo. A raça destinada a rolhas dá origem a rolhas naturais e as aparas a rolhas aglomeradas, às quais podem ser discos.

Rolha Natural

Após todas as etapas referidas segue-se a retificação, que permite que as rolhas adquiram as dimensões adequadas. A correção do diâmetro (corpo da rolha) é designada de ponçamento e a correção do comprimento (topos) de topejamento.

Posteriormente, existe a primeira escolha eletrónica, onde as rolhas são separadas de forma automática, a partir de aparelhos de leitura ótica automatizados, por classes industriais (AA, A, B, C).

Em seguida, verifica-se a capacidade de vedação das rolhas, SVE. O seu funcionamento passa pela inserção das rolhas numa câmara onde é aplicada pressão numa das extremidades da rolha.

As rolhas antes de serem lavadas são separadas eletronicamente, ou de forma manual por pessoas qualificadas, de maneira a ficarem divididas por classes comerciais: Flor, Extra, Superior e 1^a até 6^a.

A etapa de lavação consiste na lavagem de rolhas utilizando, principalmente, peróxido de hidrogénio. A sua finalidade é garantir a limpeza e desinfeção das rolhas, bem como branqueamento e despoeiramento.

O ROSA (*Rate of Optimal Steam Application*) *Evolution* trata-se de um processo de descontaminação, cujo principal objetivo é reduzir a concentração de TCA (2,4,6-tricloroanisol), bem como assegurar um teor de humidade adequado.

Em seguida, opcionalmente, realizam-se as operações colmatagem e o revestimento. A colmatagem é uma operação realizada em rolhas de classe baixa e consiste em obturar os poros das rolhas com uma mistura feita à base de cola e pó de cortiça. O revestimento consiste em revestir a superfície da rolha com uma camada de pigmento. A principal função desta etapa é homogeneizar a cor da superfície bem como aperfeiçoar a capacidade anti capilar das rolhas.

Rolha técnica

O processo das rolhas técnicas inicia-se pela trituração das aparas, dando origem ao granulado que constitui o corpo das rolhas. Posteriormente, existe uma separação do granulado de diferentes tamanhos, através de mesas densimétricas. A etapa seguinte é a moldação/extrusão que tem como objetivo formar uma mistura, através da aglutinação do granulado de cortiça, pela polimerização a quente. Utilizam-se agentes aglutinantes, tais como colas.

A retificação é semelhante ao que já foi referido anteriormente. É de notar que até este ponto formam-se as rolhas técnicas aglomeradas. As rolhas técnicas que contêm discos (em cada topo, ou num só) são formadas pela colagem dos discos ao corpo aglomerado. Salienta-se que os discos após brocagem, passam pela lavação, secagem, retificação e marcação. Este último processo consiste em marcar o lado do disco com pior qualidade, de modo a ser possível, posteriormente, orientá-lo para a colagem.

Personalização

As etapas seguintes ocorrem quando a rolha já está produzida e está pronta para entrar na parte final do processo, que é comum a todo o tipo de rolhas. Habitualmente as rolhas são marcadas, operação que consiste em imprimir na superfície da rolha um texto e/ou logotipo de acordo com as especificações do cliente. Pode ser efetuada a tinta, a laser e a fogo. Após a marcação ainda existe um passo de estabilização das rolhas.

Os tratamentos de superfície têm como objetivo lubrificar a superfície da rolha para que a inserção na garrafa e sua extração seja facilitada, bem como melhorar a vedação. Pode ser feita utilizando silicone e/ou parafina. Após o tratamento, as rolhas são direcionadas para um processo de contagem automática, sendo depois embaladas em sacos de plástico, aos quais é normalmente adicionado SO₂. Estes sacos são posteriormente colocados em caixas de cartão para serem transportados para o cliente.

Novo Processo

Recentemente, na Amorim Cork, foi introduzido um novo processo de produção de rolhas naturais, Processo V. Trata-se de um processo inovador de remoção do 2,4,6-tricloroanisol (TCA) que se baseia na dessorção térmica, combinando diferentes condições de temperatura, pressão e tempo.

2.1.6 Controlo de qualidade da rolha

O controlo do processo produtivo nas várias Unidades Industriais (UI) é feito num laboratório destinado ao controlo de qualidade, dentro de cada UI. Ao longo de todo o processo são realizados diversos ensaios para garantir a qualidade e o desempenho das rolhas. O tipo de ensaio depende da fase de produção em que as rolhas se encontram. Os métodos de ensaio de controlo de qualidade podem ser agrupados da seguinte forma:

- Ensaio Visuais: análise da classe visual e defeitos das rolhas;
- Ensaio Físico-Mecânicos: dimensões, teor de humidade, massa e peso específico, capilaridade, absorção em garrafa, vedação em tubo, força de extração, força de compressão/relaxação e torção;
- Ensaio Químicos: teor de tratamento, teor de peróxidos e quantificação de TCA (2,4,6-tricloroanisol);
- Ensaio Microbiológicos;
- Análise sensorial.

Os parâmetros físico-mecânicos são o foco principal da presente dissertação e por essa razão serão descritos de forma mais detalhada no ponto 2.3.

2.2 Tratamento de Superfície

O tratamento de superfície é uma das etapas finais do processo produtivo das rolhas de cortiça e é de extrema importância tanto para o utilizador como para o consumidor. A

quantidade e distribuição de tratamento de superfície está diretamente relacionada com as propriedades de inserção e extração da rolha, as quais têm impacto na percepção da experiência de utilizadores consumidores.

Para tal, as rolhas são revestidas com um componente lubrificante, cujo objetivo passa por reduzir o atrito entre a rolha e a garrafa. O coeficiente de atrito entre a cortiça e o vidro é bastante elevado, entre 0,6 e 0,7. Assim evidencia-se a necessidade de envolver a rolha num produto lubrificante para que a sua inserção ou extração do gargalo seja facilitada e que permita a funcionalidade do produto. Além disso, a adição destes componentes permite ainda uma melhor vedação, devido às suas propriedades tipicamente hidrofóbicas, reduzindo o fluxo de líquido entre a rolha e o gargalo [12, 19].

2.2.1 Tipos de Tratamento de Superfície

De um modo geral, o processo de tratamento de superfície das rolhas de cortiça consiste em adicionar às rolhas produtos à base de parafina e/ou silicone.

Parafina

A parafina é um produto branco e inodoro, resultante da destilação fracionada do petróleo que consiste numa mistura de hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n+2} , com n entre 20 a 50.

A aplicação da parafina visa a impermeabilizar a rolha impedindo assim a difusão de vinho através da mesma. No entanto, a utilização deste produto possui uma desvantagem, o seu baixo ponto de fusão (40-42 °C), o que impossibilita a sua aplicação em rolhas destinadas ao engarrafamento a quente (vinho é aquecido entre 55-60 °C) [20].

A parafina pode ser aplicada na superfície da rolha em diferentes formas: sólida, líquida, como emulsão, ou combinada com silicone. Atualmente, a aplicação mais utilizada é a parafina sob a forma de emulsão, devido à maior homogeneidade da sua aplicação sobre a rolha [21].

Silicone

Os silicones, de fórmula química $[R_2SiO]_n$, são polímeros constituídos por átomos de silício e oxigénio na sua cadeia principal. Podem ser aplicados na forma de óleo, em emulsão e em elastómero [22]. Os óleos de silicone são aplicados no tratamento de superfície, devido à sua baixa viscosidade, o que permite uma distribuição fácil e regular na superfície da rolha [23].

Os elastómeros resultam de associações entre as cadeias de silicones condensados que formam malhas sólidas e contínuas. São os mais estáveis termicamente, apresentando uma boa performance ao longo do tempo e um menor risco de migração para o vinho a longo prazo. As emulsões são constituídas pelo silicone uniformemente disperso em água com o auxílio de um emulsionante. As suas características dependem do peso molecular do polímero [23 24].

Os óleos e os elastómeros são aplicados à temperatura ambiente, enquanto que as emulsões são aplicadas a temperaturas superiores (45-50 °C), de maneira a possibilitar a evaporação da água e permitir que um melhor espalhamento do silicone na superfície das rolhas [23].

2.3 Parâmetros Físico-Mecânicos

A aplicabilidade das rolhas de cortiça como vedante de garrafas de vinho resulta das suas características de elasticidade, compressibilidade e constituição celular, sendo capaz de assegurar a conservação de qualquer tipo de vinho. À vista disso, é necessária uma avaliação rigorosa a nível físico-mecânico.

2.3.1 Forças de Extração

A determinação da força de extração, consiste em medir a força necessária para remover a rolha do gargalo de uma garrafa. A força a aplicar deve situar-se no intervalo de 15-45 decaNewton (daN). O tratamento aplicado às rolhas está diretamente relacionado com a força requerida para a sua extração. A aplicação da parafina permite impermeabilizar a rolha e o silicone reduz a aderência entre a superfície da garrafa e a rolha de cortiça, facilitando a extração [25].

2.3.2 Compressão/Relaxação

De maneira a estudar as propriedades elásticas da cortiça, recorre-se a ensaios de compressão/relaxação. A compressão é a força necessária para comprimir a rolha e a relaxação é a recuperação elástica após compressão, ou seja, a capacidade da rolha de voltar à sua forma inicial [26].

Como a cortiça é anisotrópica, as propriedades compressivas podem ser avaliadas nas três principais direções da cortiça, mas dada a sua estrutura é de esperar que as propriedades nas direções axial e tangencial sejam aproximadamente iguais, e é isso que se

tem verificado nos ensaios até à data realizados. Deste modo, pode considerar-se apenas a compressão na direção radial e numa qualquer não radial. Conhecendo o comportamento nestas direções, é possível deduzir o comportamento em qualquer outra direção, pelo menos no caso de pequenas deformações.

Qualquer que seja a direção de compressão, as curvas de compressão da cortiça (**Figura 8**) compreendem três regiões, às quais estão associados mecanismos de deformação distintos.

- Na primeira região, ocorre deformação elástica que resulta principalmente da flexão das paredes e arestas das células;
- Na segunda região, ocorre o colapso das células por curvatura das paredes celulares, acompanhada de deformação permanente;
- Na terceira região, as paredes celulares começam a ser comprimidas umas contra as outras, ocorrendo assim o esmagamento das células ou densificação [16, 27 28, 29].

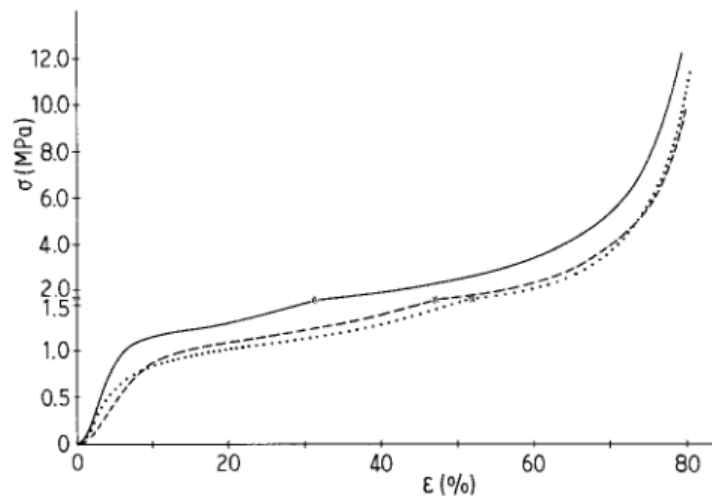


Figura 8 - Curvas de Compressão das três principais direções: (—) radial; (- - -) axial; (· · ·) tangencial [27].

As propriedades compressivas da cortiça podem ser afetadas pela composição química da parede celular, pelos anéis de crescimento e pela densidade. A lenhina é responsável pela resistência sob compressão, e a suberina contribui para as propriedades de elasticidade e relaxação. Quanto maior for a relação suberina/lenhina, menos força é necessária para ocorrer deformação. Relativamente aos anéis de crescimento, quanto mais pequenos estes forem, maior a resistência à compressão.

Na cortiça, a densidade varia com a geometria das células, a ondulação das paredes celulares e a presença de canais lenticulares ou outras descontinuidades, por isso, quanto maior a densidade maior a resistência à compressão [30, 31].

2.3.3 Recuperação Dimensional

Mesmo as pequenas deformações da cortiça não são completamente reversíveis devido à componente viscosa da deformação (viscoelasticidade). A irreversibilidade é, no entanto, mais evidente para grandes deformações. Por exemplo, uma rolha que é retirada do gargalo não recupera as dimensões iniciais, mas expande-se um pouco, de tal forma que poderá ser preciso voltar a comprimi-la para a reintroduzir no gargalo.

Para estudar quantitativamente a recuperação das dimensões das rolhas após terem sido submetidas a uma deformação específica (simulando o arrolhamento), é necessário medir as dimensões ao longo do tempo [16].

2.3.4 Capilaridade

As rolhas são sujeitas ao tratamento de superfícies com o objetivo de as tornar impermeáveis, impedindo a absorção de líquido por capilaridade. Porém a cortiça possui canais e lenticelas que favorecem a absorção de líquido. Desta forma, a determinação da capilaridade é um dos parâmetros avaliados e consiste em verificar a capacidade da rolha de absorver a solução hidroalcóolica à superfície [25, 32].

2.3.5 Vedação/Estanquicidade ao Líquido

A estanquicidade conferida por uma rolha resulta do contacto das paredes celulares da sua superfície lateral com a superfície do gargalo. As paredes das células funcionam como pequenos diques à passagem de líquido: as paredes que não estão em contacto permitem a passagem de líquido, enquanto as paredes em contacto a impedem, podendo ainda ocorrer situações intermédias em que o líquido é obstruído, mas não totalmente, por contactos incipientes [16].

A determinação da vedação/estanquicidade ao líquido avalia o comportamento das rolhas, simulando vedação em tubos, com aplicação de diferentes pressões internas.

2.3.6 Absorção em garrafa

O ensaio de absorção em garrafa tem como objetivo a quantificação de vinho que é absorvido pelas rolhas de cortiça durante um determinado período. Adicionalmente, este método permite também avaliar o comportamento à vedação em garrafa, a partir da progressão de líquido através das rolhas.

2.3.7 Teor de Humidade

As dimensões da cortiça podem ser alteradas devido ao teor de humidade [33]. Para que as dimensões pretendidas sejam alcançadas, o teor de humidade deve estar compreendido entre 4-9 % de forma a manter as propriedades elásticas adequadas e a minimizar o possível risco de desenvolvimento microbiológico.

2.3.8 Torção

No desrolhamento de uma garrafa, as rolhas são submetidas a esforços de torção, pelo que é importante o conhecimento do comportamento da cortiça e dos aglomerados de cortiça quando submetidos a este tipo de esforços.

Num ensaio de torção, aplica-se um momento torsor que origina uma deformação angular em consequência da qual, as geratrizes longitudinais sofrem distorção, inclinando-se em relação à posição inicial. O momento torsor origina no interior do material tensões de corte, que se opõem a ele e o equilibram [16].

Os ensaios de torção têm como objetivo determinar o momento e o ângulo de torção no ponto de rutura da rolha.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritas as matérias-primas, materiais, equipamentos, métodos e procedimentos necessários para a realização dos ensaios incluídos neste projeto.

3.1 Matérias-primas

Todas as rolhas de cortiça utilizadas na realização deste projeto foram fornecidas pela Corticeira Amorim. Devido às vastas combinações possíveis entre tipos de rolhas, lavações, calibres e classes, aquando do início da realização dos ensaios, foi necessário seleccionar o tipo de rolhas a utilizar tendo em conta as categorias já enunciadas.

Para os diversos ensaios foram utilizadas rolhas Naturais Padrão (referência) e submetidas a um novo tratamento designado por V, rolhas Acquamark®, rolhas Neutrocork e rolhas Neutrocork Bio. Através da **Figura 9** é possível observar todo o tipo de rolhas, calibres, lavações e classes utilizadas.

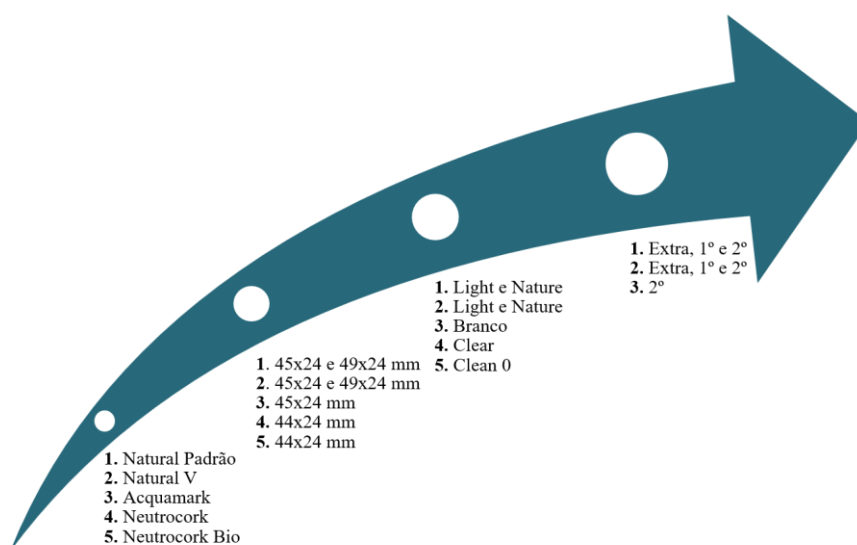


Figura 9 - Tipos de rolhas, calibres, lavações e classes utilizadas nos ensaios realizados.

3.2 Metodologias

3.2.1 Desempenho físico-mecânico de rolhas V

No âmbito do tema da tese, proporcionou-se a oportunidade de validar, através da realização de ensaios físico-mecânicos, rolhas naturais submetidas a um novo processo de

produção (Processo V) que tem como objetivo remover o 2,4,6-tricloroanisol (TCA) das rolhas.

O TCA é uma molécula que pode estar presente na cortiça, que confere à rolha um odor, tipicamente, a mofo, que em contacto com o vinho altera as suas características.

As rolhas utilizadas nos ensaios V podem ser do tipo H ou S, sendo que a diferença entre ambos é o tempo de tratamento (H tem mais tratamento).

Com o objetivo de confirmar se as rolhas do processo V têm a mesma performance do produto atual, foram programadas aberturas ao fim de um, três, seis e doze meses após engarrafamento. Para além disso, realizaram-se testes às rolhas segundo o seu tempo em stock (meio mês, um, três e seis meses).

Forças de Extração

Aplica-se o saca-rolhas, de modo a que a sua haste fique cerca de 3 mm fora da rolha. Regula-se a velocidade da prensa para 300 mm/min e fixa-se a garrafa com o saca-rolhas na base móvel da prensa. Em seguida, liga-se a cabeça do saca-rolhas ao sensor da prensa e coloca-se a prensa em movimento descendente para proceder à extração da rolha. Por fim, lê-se o valor máximo da força de extração da rolha (Fe). O equipamento utilizado para este ensaio está apresentado na **Figura 10**.

A força de extração da amostra é a média aritmética dos resultados obtidos para cada rolha ensaiada. O resultado é expresso em decaNewton (daN), arredondado à unidade.



Figura 10 - Equipamento utilizado nos ensaios de forças de extração: Extralab da Egitron.

Progressão de Capilaridade

Após a extração da rolha de cortiça, mede-se a capilaridade da rolha, ou seja, se se observar subida de líquido na superfície da rolha, mede-se o pico mais alto a partir da linha de contacto com o líquido. O resultado é dado pela média aritmética dos resultados individuais obtidos e expresso em mm.

Absorção

Antes da colocação do vinho nas garrafas, as rolhas são pesadas (m_i). Após a extração, volta-se a pesar a rolha (m_f). A absorção em garrafa é dada pela **Equação 1**, e o resultado é dado pela média aritmética dos resultados individuais obtidos e expresso em percentagem, arredondado à décima.

$$\text{Absorção} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Teor de Humidade

A humidade é medida utilizando um higrómetro (**Figura 11**), utilizando a norma interna ME.GR.DCQ.04/3. O higrómetro é um aparelho portátil, permitindo assim fácil manuseio e é operado por bateria. Esse medidor compacto fornece resultados instantâneos com precisão de 0,25%. O princípio de medição é baseado na condutividade elétrica do material a ser medido. Esta condutividade é uma função do teor de humidade.



Figura 11 – Equipamento utilizado para medir a humidade - higrómetro ou aqua-boy.

Testes de Capilaridade

Neste ensaio, caracterizado internamente como ME.GR.DCQ.28/4, começa-se por verter para um tabuleiro vinho tinto, de forma a atingir uma altura de, aproximadamente, 3 mm. Em seguida, coloca-se cuidadosamente as rolhas no tabuleiro, apoiadas sobre um dos topos. Aguarda-se 24 horas e observa-se as rolhas. Se se observar subida de líquido na superfície, mede-se o pico mais alto a partir da linha de contacto com o líquido. A capilaridade é expressa em milímetros arredondados às unidades.

Testes de Torção

Começa-se por ligar o torsilab (**Figura 12**). Coloca-se a rolha entre as maxilas e pressiona-se ao mesmo tempo nos dois botões “START” até que as maxilas prendam a rolha. Após a rutura, retira-se da maxila e observa-se o plano de rutura. No fim do ensaio, retira-se os dados do momento torsor, ângulo de torção e tensão de corte.



Figura 12 - Equipamento para realização do ensaio de torção - Torsilab.

Testes de Vedação/Estanquicidade ao Líquido

De acordo com a ISO 9727-6, começa-se por verificar o diâmetro das rolhas a ensaiar e procede-se ao seu arrolhamento em tubos seleccionados, previamente limpos com hexano. Introduce-se em cada tubo cerca de 2 mL de solução hidroalcolica corada, fixa-se os tubos ao suporte (**Figura 13**) e aguarda-se 1 hora, registando no final a progressão de solução corada para zero bar.

Em seguida, aplica-se uma pressão de 0,5 bar e aguarda-se 10 minutos. Verifica-se se ocorrem fugas de líquido e regista-se. Posteriormente, aumenta-se sucessivamente a pressão em patamares de 0,5 bar, de 10 em 10 minutos, até à pressão de 2 bar. Em cada patamar verifica-se a ocorrência de fugas de líquido e regista-se.

A percentagem de progressão (P) é dada através da **Equação 2**. Em que p corresponde à progressão de vinho na superfície da rolha, em mm e c corresponde ao comprimento da rolha expresso em mm.

$$P = \frac{p}{c} \cdot 100 \quad (2)$$



Figura 13 - Ensaio da determinação da vedação ou estanquicidade ao líquido.

3.2.2 Relação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas de cortiça

De maneira a estudar a relação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas de cortiça realizaram-se ensaios de compressão/relaxação, de recuperação diametral e de forças de extração. Em seguida, foi realizada uma análise multivariada de dados através de uma análise de componentes principais.

Compressão/Relaxação

De acordo com a NP 2803-3, começa-se por determinar o diâmetro médio da rolha. Em seguida, adapta-se o palpador ao sensor e desloca-se o comparador de modo a que o

palpador se apoie sobre a base móvel da prensa. Introduce-se a rolha sobre a peça de aço inoxidável colocada sobre a base móvel da prensa.

Posteriormente, coloca-se a prensa em movimento, de modo a que o comparador fique com o valor da diferença entre o diâmetro da rolha e 16,5 mm e lê-se no registador o valor da força de compressão. Faz-se mover a prensa no sentido inverso até que o valor no comparador seja a diferença entre o diâmetro inicial e 19,5 mm; mantém-se a rolha nesta condição durante 5 min. Ao fim deste tempo lê-se o valor do registador correspondente à força de relaxação da rolha.

O resultado é a média aritmética dos valores obtidos para a força de compressão e para a força de relaxação de cada rolha ensaiada. Este resultado exprime-se em daN e é arredondado às décimas.

O equipamento utilizado para este ensaio é apresentado na **Figura 14**.



Figura 14 - Equipamento utilizado nos ensaios de Compressão/Relaxação.

Recuperação Diametral

A Recuperação Diametral pode-se avaliar por dois métodos diferentes. O primeiro método é de acordo com a *ISO 9727-4*. Determina-se o diâmetro inicial (D_i) num ponto médio da rolha. Em seguida, passa-se as rolhas no arrolhador (**Figura 15**), reduzindo o seu

diâmetro até à compressão da maxila. Em seguida mede-se o diâmetro final (D_f), nas mesmas condições, depois do aperto, após 5 min, após 1 h e após 24 h.

O segundo método é após o ensaio de compressão/relaxação. Começa-se por determinar o diâmetro médio da rolha (D_i) e após o ensaio mede-se o diâmetro da rolha novamente (D_f).

Calcula-se então a taxa de recuperação (R) nos dois métodos através da **Equação 3**. O resultado é apresentado em percentagem.

$$R = \frac{D_f}{D_i} \cdot 100 \quad (3)$$



Figura 15 – Equipamento utilizado para o ensaio de recuperação diametral – Arrolhador.

Forças de Extração

De acordo com a *ISO 9727-5*, as rolhas depois de tratadas necessitam de um período de estabilização de 24 h. Antes de engarrafar, limpa-se o interior dos gargalos das garrafas com hexano, para remover quaisquer impurezas. Efetua-se então o arrolhamento e deixa-se estabilizar durante, no mínimo 1 hora. Posteriormente efetua-se a extração como já referido anteriormente.

Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (do inglês: *Principal Component Analysis* – PCA) é uma técnica estatística de análise multivariável, que consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão denominadas de componentes principais (CP). Cada CP é uma combinação de todas as variáveis originais e são independentes entre si. Estes são estimados de modo a manter o máximo de informação, em termos de variação total, contida nos dados. [34,35]

As variáveis localizadas no mesmo quadrante indicam uma correlação positiva, uma vez que contribuem positiva ou negativamente para os dois CP, e essa correlação é tanto mais forte quanto mais próximos eles estiverem. Quando localizadas em quadrantes opostos, as variáveis apresentam uma correlação negativa entre si, pois traduzem-se em efeitos opostos para os CP. Quando localizadas em quadrantes paralelos, as variáveis aparentemente têm a mesma contribuição para um CP e a contribuição oposta para o outro. No entanto, é necessário considerar a variação total que é explicada por cada um dos CP. [35]

A análise de CP foi realizada utilizando o software *JMP trial 15*.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados e respectiva discussão dos trabalhos pela ordem em que foram realizados.

4.1 Desempenho físico-mecânico de rolhas V

4.1.1 Ensaio V – H

Para a validação do tratamento V-H, com duração de período determinada **1 e 2**, foram utilizadas garrafas de vinho Boas Quintas e rolhas de calibre 49 x 24 mm, de classe 1ª e lavagem Nature.

Os valores médios referentes à comparação das forças de extração, do teor de humidade, da percentagem de absorção e da progressão capilar de rolhas naturais V (**1 e 2**) e padrão (referência), nos diferentes períodos de abertura, encontram-se nas **Figuras 16-19**.

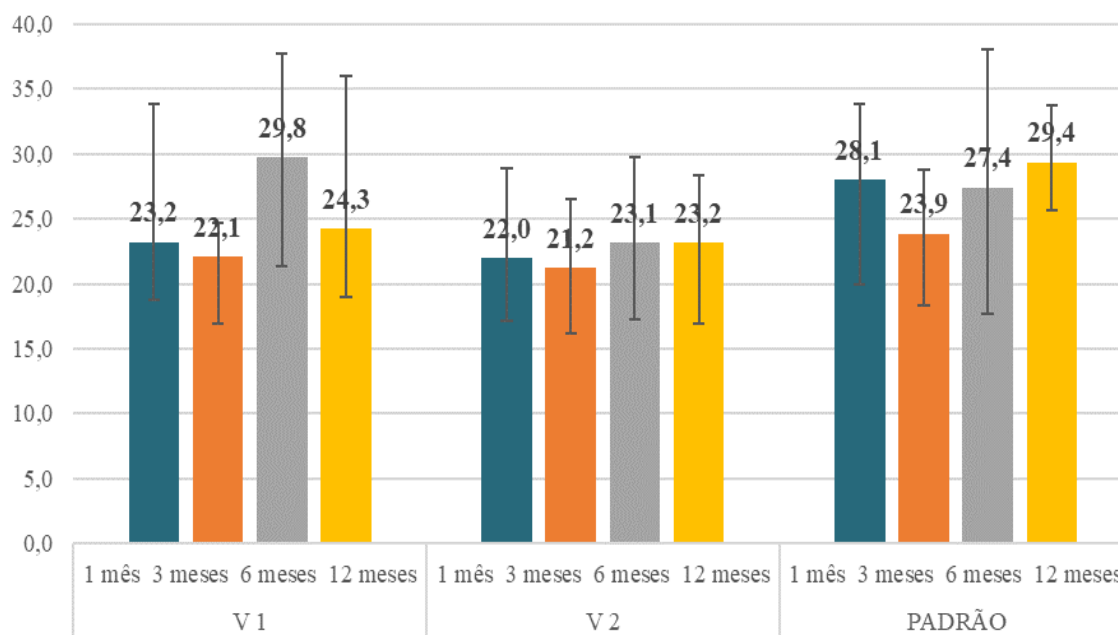


Figura 16 - Comparação das forças de extração (em daN) de rolhas V e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.

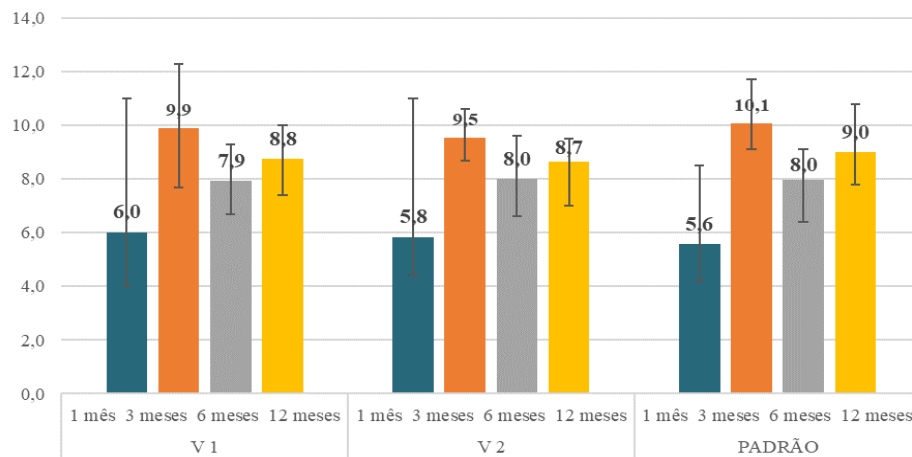


Figura 17 - Comparação da percentagem de humidade de rolas V e rolas padrão nos diferentes períodos de abertura.

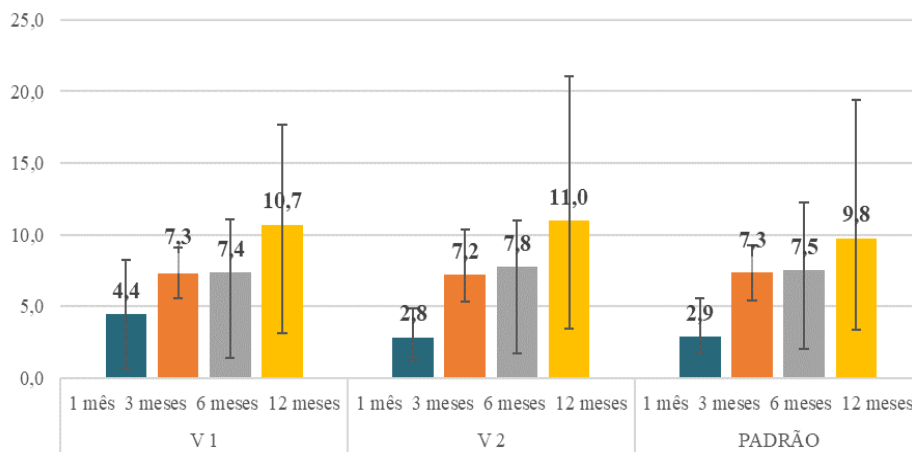


Figura 18 - Comparação da percentagem de absorção de rolas V e rolas padrão nos diferentes períodos de abertura.

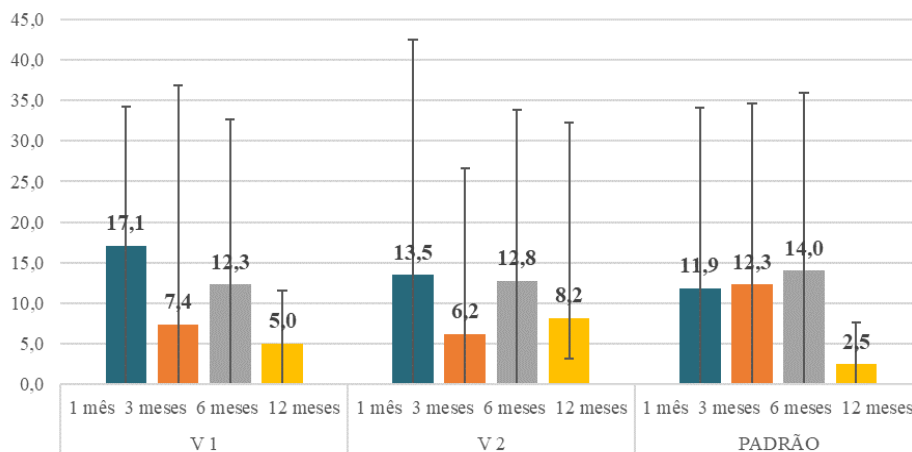


Figura 19 - Comparação da progressão capilar (em mm) de rolas V e rolas padrão nos diferentes períodos de abertura.

Na **Figura 16**, verifica-se que as forças de extração das rolhas V tendem a ser inferiores às forças de extração das rolhas padrão. Ao mesmo tempo, na **Figura 17**, observa-se que a percentagem de humidade é idêntica nos diferentes tipos de rolha natural. A partir da **Figura 18**, conclui-se que, apesar de as rolhas V apresentarem maiores absorções que as rolhas padrão, os valores apresentados são muito idênticos, não mostrando diferenças significativas. Por último, na **Figura 19** verifica-se que a progressão capilar nas diferentes rolhas diverge ao longo dos meses, e as rolhas V têm progressões ligeiramente superiores às rolhas padrão. De maneira a verificar se existem diferenças significativas entre as rolhas V e as rolhas padrão, efetuou-se uma análise estatística ANOVA. Realizou-se uma ANOVA de fator único para as diferentes propriedades físico-mecânicas. Nas **Tabelas 3-6** apresentam-se os resultados da análise às forças de extração, ao teor de humidade, à percentagem de absorção e à progressão capilar.

Tabela 3 – Análise estatística ANOVA relativa às forças de extração das rolhas V (1 e 2) e das rolhas padrão.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
V 1	4	99,3	24,8	11,7		
V 2	4	89,5	22,4	0,9		
Padrão	4	108,7	27,2	5,5		
ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	46,2	2	23,1	3,8	0,0627	4,3
Dentro dos grupos	54,3	9	6,0			
Total	100,5	11				

Tabela 4 - Análise estatística ANOVA relativa ao teor de humidade das rolhas V (1 e 2) e das rolhas padrão.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
V 1	4	32,6	8,2	2,7		
V 2	4	32,0	8,0	2,5		
Padrão	4	32,6	8,2	3,7		
ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	0,1	2	0,03	0,009	0,9908	4,3
Dentro dos grupos	26,6	9	2,96			
Total	26,7	11				

Tabela 5 - Análise estatística ANOVA relativa à percentagem de absorção das rolhas V (1 e 2) e das rolhas padrão.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
V 1	4	29,8	7,5	6,6		
V 2	4	28,7	7,2	11,3		
Padrão	4	27,5	6,9	8,3		
ANOVA						
Fonte de variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,7	2	0,3	0,0391	0,9618	4,3
Dentro dos grupos	78,3	9	8,7			
Total	79,0	11				

Tabela 6 - Análise estatística ANOVA relativa à progressão capilar das rolhas V (1 e 2) e das rolhas padrão.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
V 1	4	41,7	10,4	28,7		
V 2	4	40,6	10,2	12,3		
Padrão	4	40,7	10,2	27,0		
ANOVA						
Fonte de variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,2	2	0,1	0,0044	0,9956	4,3
Dentro dos grupos	204,3	9	22,7			
Total	204,5	11				

Analisando as **Tabelas 3 a 6**, observa-se que o valor de **F** é sempre inferior ao valor de **F crítico**. Isto significa que os valores das forças de extração, do teor de humidade, da percentagem de absorção e da progressão capilar das rolhas V não são estatisticamente diferentes dos valores das rolhas padrão. Podendo então concluir que o processo V-H não conduz alterações e, como tal, constitui uma alternativa válida para a indústria corticeira.

4.1.2 Ensaio V – S

Para a validação do tratamento V-S, que pode ser do tipo **A** e do tipo **B**, foram utilizadas garrafas de vinho Redondo e rolhas de calibre 49 x 24 mm, de classe Extra e lavagem Light. Os resultados referentes à comparação das forças de extração, do teor de humidade, da percentagem de absorção e da progressão capilar de rolhas naturais **V A** e **B** e

rolhas naturais padrão, nos diferentes períodos de abertura, encontram-se nas **Figuras 20-23**. Em relação aos ensaios de 12 meses após engarrafamento, estes ainda não foram realizados.

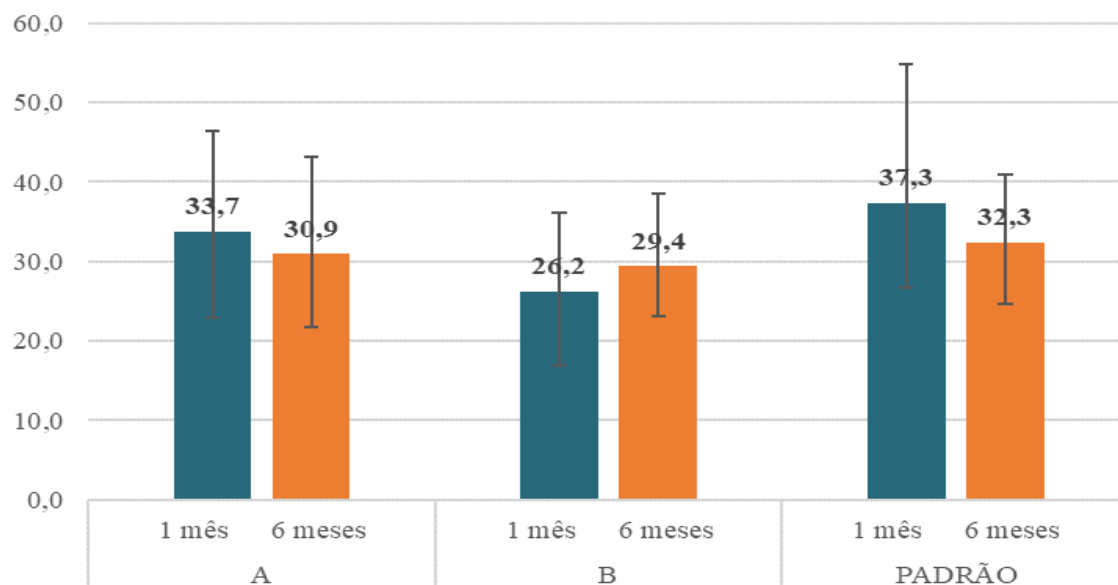


Figura 20 - Comparação das forças de extração (em daN) de rolhas VA e B e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.

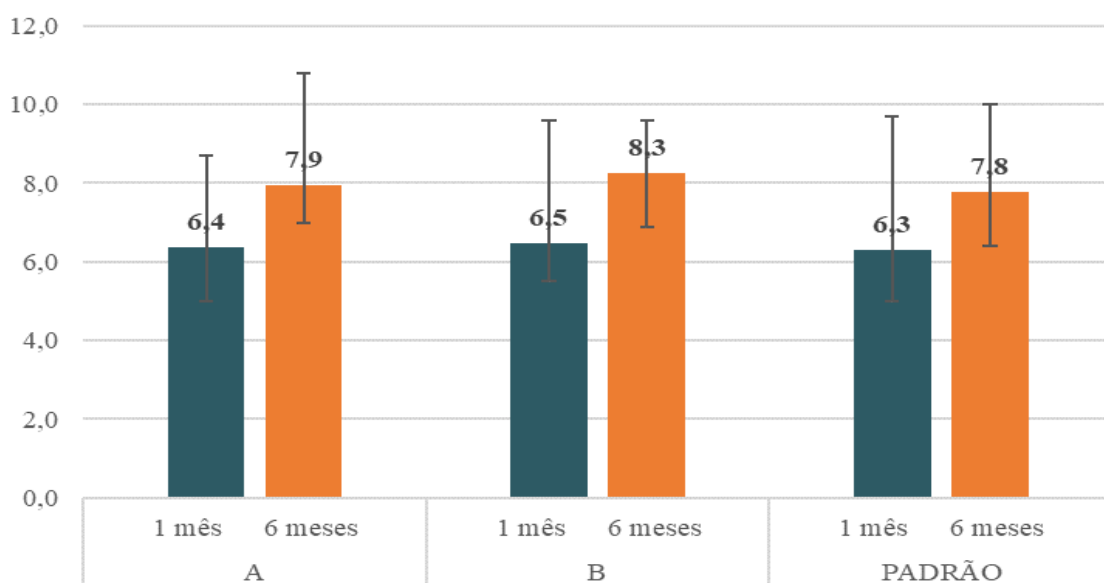


Figura 21 - Comparação da percentagem de humidade de rolhas VA e B e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.

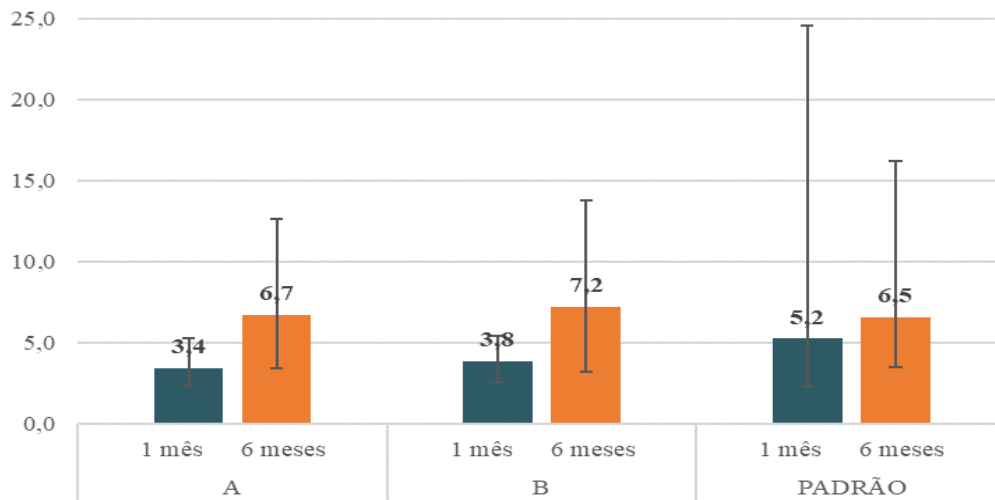


Figura 22 - Comparação da percentagem de absorção de rolhas V A e B e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.

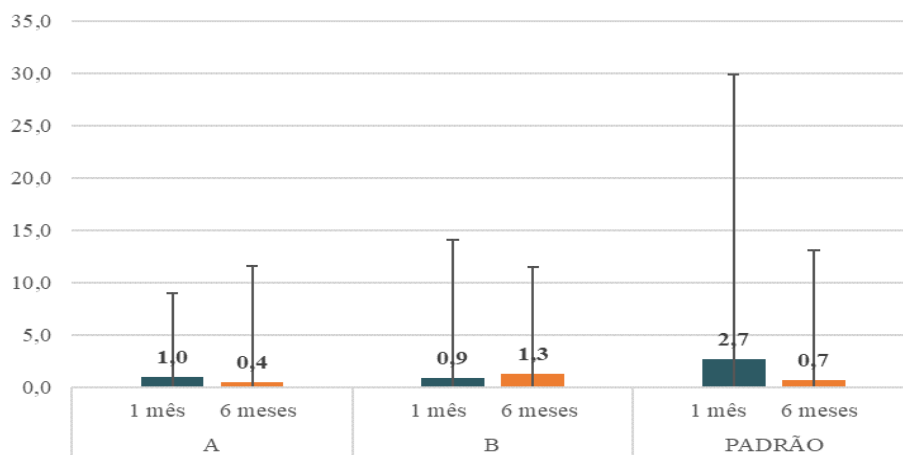


Figura 23 - Comparação da progressão capilar de rolhas V A e B e rolhas padrão nos diferentes períodos de abertura.

Na **Figura 20** verifica-se que, as forças de extração das rolhas padrão são superiores às forças de extração das rolhas V. Ao mesmo tempo, na **Figura 21** observa-se que o teor de humidade das rolhas V é superior ao das rolhas padrão, no entanto, esta diferença não é significativa dentro dos desvios observados. A partir da **Figura 22** pode-se concluir que, a percentagem de absorção é idêntica nos diferentes tipos de rolhas. Através dos dados da **Figura 23** verifica-se que apesar das médias de progressão capilar serem bastante idênticas, as rolhas padrão apresentam maiores erros relativos. Realizou-se uma ANOVA de fator único para as diferentes propriedades físico-mecânicas. Nas **Tabelas 7-10** apresentam-se os

resultados da análise às forças de extração, ao teor de humidade, à percentagem de absorção e à progressão capilar.

Tabela 7 - Análise estatística ANOVA relativa às forças de extração das rolhas V (A e B) e das rolhas padrão.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
V A	2	64,6	32,3	3,9		
V B	2	55,5	27,8	5,1		
Padrão	2	69,6	34,8	12,3		
ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	50,9	2	25,4	3,6	0,1600	9,6
Dentro dos grupos	21,3	3	7,1			
Total	72,1	5				

Tabela 8 - Análise estatística ANOVA relativa ao teor de humidade das rolhas V (A e B) e das rolhas padrão.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
V A	2	14,3	7,2	1,2		
V B	2	14,7	7,4	1,6		
Padrão	2	14,1	7,0	1,1		
ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	0,1	2	0,05	0,0399	0,9614	9,6
Dentro dos grupos	3,9	3	1,31			
Total	4,0	5				

Tabela 9 - Análise estatística ANOVA relativa à percentagem de absorção das rolhas V (A e B) e das rolhas padrão.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
V A	2	10,2	5,1	5,4		
V B	2	11,0	5,5	5,7		
Padrão	2	11,8	5,9	0,9		
ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor P	F crítico
Entre grupos	0,7	2	0,3	0,083	0,9221	9,6
Dentro dos grupos	12,0	3	4,0			
Total	12,6	5				

Tabela 10 - Análise estatística ANOVA relativa à progressão capilar das rolhas V (**A** e **B**) e das rolhas padrão.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
V A	2	1,4	0,7	0,2		
V B	2	2,2	1,1	0,1		
Padrão	2	3,3	1,7	2,0		
ANOVA						
Fonte de variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,9	2	0,5	0,611	0,5990	9,6
Dentro dos grupos	2,2	3	0,7			
Total	3,2	5				

Analisando as **Tabelas 7 a 10**, observa-se que o valor de **F** é sempre inferior ao valor de **F crítico**. Isto significa que os valores das forças de extração, do teor de humidade, da percentagem de absorção e da progressão capilar das rolhas V (**A** e **B**) não são estatisticamente diferentes dos valores das rolhas padrão. Pode-se concluir que o processo V-S não conduz alterações e, como tal, constitui uma alternativa válida para a indústria corticeira.

4.1.3 Testes a Rolhas V – S

Foram realizados os testes físico-mecânicos às rolhas naturais V-S, que podem ser de dois tipos: tipo **A** e tipo **B**, e às rolhas naturais padrão, segundo o seu tempo em stock – meio mês (S0,5T1), um mês (S1T1), três meses (S3T1) e seis meses (S6T1). Os testes foram realizados a diferentes tipos de rolha, na **Tabela 11** encontram-se os códigos correspondentes a cada tipo de rolha.

Tabela 11 – Códigos correspondentes a cada tipo de rolha utilizada para os testes físico-mecânicos.

Código	Tipo de Rolha	Versão V
Ensaio 1	49x24 Extra Light	A
Ensaio 2		B
Ensaio 3		Padrão
Ensaio 4	45x24 Extra Light	A
Ensaio 5		B
Ensaio 6		Padrão

Os resultados dos testes de humidade, forças de extração, momento e ângulo de torção nos diferentes ensaios, encontram-se nas **Figuras 24-27**.

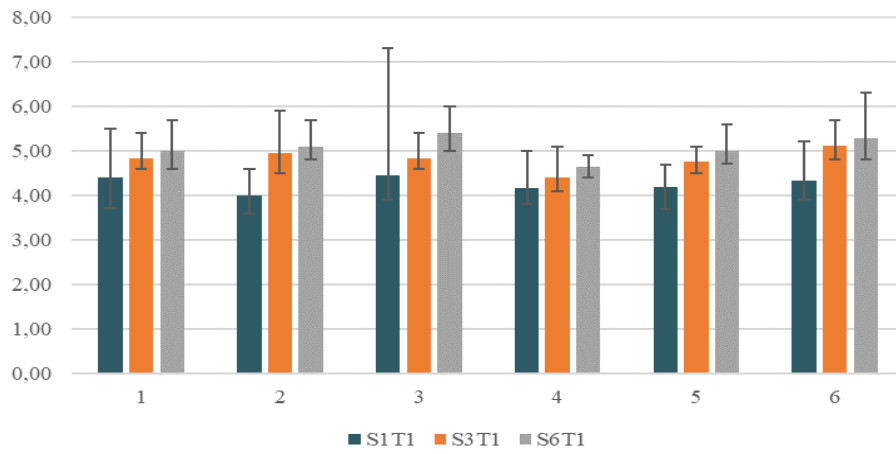


Figura 24 – Teor de Humidade dos ensaios 1 a 6, nos diferentes períodos de stock.

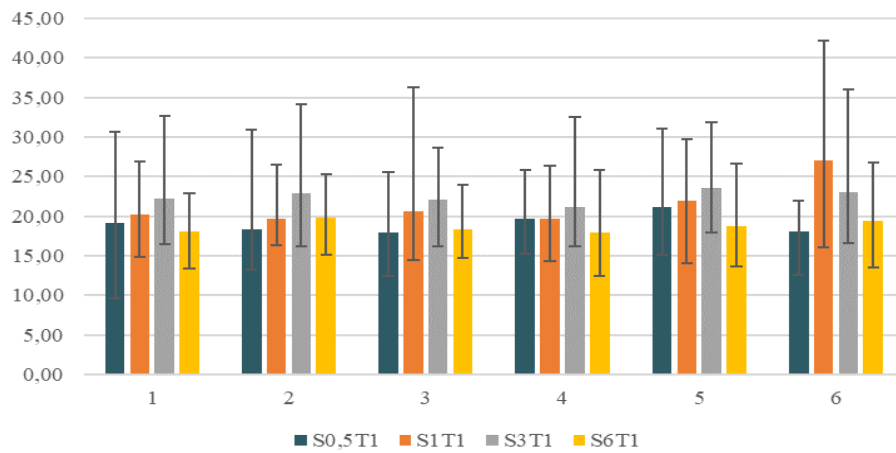


Figura 25 - Força de Extração dos ensaios 1 a 6, nos diferentes períodos de stock.

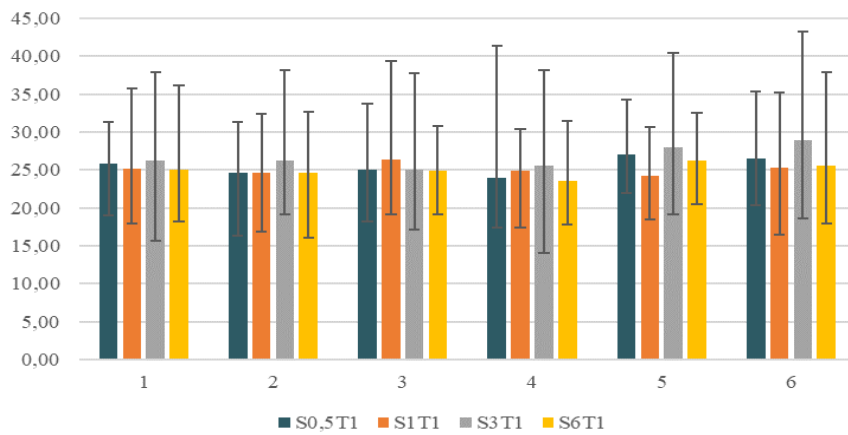


Figura 26 – Momento de Torção dos ensaios 1 a 6, nos diferentes períodos de stock.

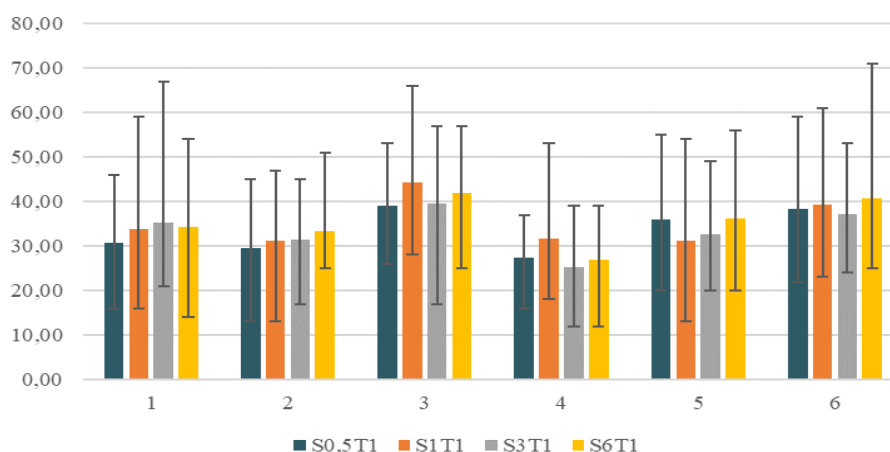


Figura 27 – Ângulo de Torção dos ensaios 1 a 6, nos diferentes períodos de stock.

Pela análise da **Figura 24**, podemos concluir que o teor de humidade é ligeiramente superior nas rolhas padrão (ensaio 3 e 6). Na **Figura 25**, verifica-se que as forças de extração são muito idênticas em todos os ensaios. Por sua vez, na **Figura 26** também todos os ensaios apresentam um momento de torção semelhante. Por último, na **Figura 27** observa-se que o ângulo de torção é superior nos ensaios com rolhas padrão (ensaio 3 e 6).

Relativamente aos testes de capilaridade, verificou-se que não havia migração de vinho pelas rolhas, em nenhum dos ensaios. Por último, nos testes de vedação/estanquicidade ao líquido realizados a todos os ensaios, não houve mudanças comportamentais evidentes que comprometessem a viabilidade da vedação. Realizou-se uma ANOVA de fator único para as diferentes propriedades físico-mecânicas. Nas **Tabelas 12-15** apresentam-se os resultados da análise ao teor de humidade, às forças de extração, ao momento e ao ângulo de torção.

Tabela 12 - Análise estatística ANOVA relativa ao teor de humidade dos ensaios 1 a 6.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Ensaio 1	3	14,2	4,7	0,1		
Ensaio 2	3	14,0	4,7	0,3		
Ensaio 3	3	14,7	4,9	0,2		
Ensaio 4	3	13,2	4,4	0,1		
Ensaio 5	3	14,0	4,7	0,2		
Ensaio 6	3	14,7	4,9	0,3		
ANOVA						
Fonte de variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,5	5	0,1	0,6	0,7353	3,1
Dentro dos grupos	2,3	12	0,2			
Total	2,8	17				

Tabela 13 - Análise estatística ANOVA relativa às forças de extração dos ensaios 1 a 6.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Ensaio 1	4	79,7	19,9	3,2		
Ensaio 2	4	80,9	20,2	3,8		
Ensaio 3	4	79,1	19,8	3,9		
Ensaio 4	4	78,6	19,6	1,8		
Ensaio 5	4	85,5	21,4	4,1		
Ensaio 6	4	87,4	21,9	17,1		
ANOVA						
Fonte de variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	17,0	5	3,4	0,6	0,6995	2,8
Dentro dos grupos	101,7	18	5,7			
Total	118,7	23				

Tabela 14 - Análise estatística ANOVA relativa ao momento de torção dos ensaios 1 a 6.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Ensaio 1	4	102,3	25,6	0,3		
Ensaio 2	4	98,5	24,6	0,0		
Ensaio 3	4	101,4	25,4	0,5		
Ensaio 4	4	97,9	24,5	0,8		
Ensaio 5	4	105,5	26,4	2,4		
Ensaio 6	4	106,3	26,6	2,7		
ANOVA						
Fonte de variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	15,0	5	3,0	2,6	0,0594	2,8
Dentro dos grupos	20,6	18	1,1			
Total	35,6	23				

Tabela 15 - Análise estatística ANOVA relativa ao ângulo de torção dos ensaios 1 a 6.

Sumário						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Ensaio 1	4	134,2	33,5	3,9		
Ensaio 2	4	125,2	31,3	2,4		
Ensaio 3	4	164,5	41,1	5,6		
Ensaio 4	4	111,2	27,8	7,3		
Ensaio 5	4	135,9	34,0	5,9		
Ensaio 6	4	155,4	38,9	2,1		
ANOVA						
Fonte de variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	476,7	5	95,3	21,0	$6,11 \times 10^{-7}$	2,8
Dentro dos grupos	81,7	18	4,5			
Total	558,3	23				

Analisando as **Tabelas 12 a 14**, observa-se que o valor de ***F*** é sempre inferior ao valor de ***F crítico***. Isto significa que os valores do teor de humidade, das forças de extração e do momento de torção das rolhas V (**A e B**) não são estatisticamente diferentes dos valores das rolhas padrão. No entanto na **Tabela 15**, valor de ***F*** é superior ao valor de ***F crítico***, isto significa que os valores do ângulo de torção das rolhas V são estatisticamente diferentes das rolhas padrão. Apesar desta diferença, o processo V-S continua a constituir uma alternativa válida para a indústria corticeira.

4.2 Relação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas de cortiça

4.2.1 Rolha Natural V e Rolha Natural Padrão

De maneira a estudar as relações entre as propriedades físico-mecânicas e também comparar as rolhas naturais V com as rolhas naturais padrão realizaram-se ensaios com rolhas de classe Extra e rolhas de classe 2°. Relativamente às rolhas V, estas podem ser de dois tipos: **A** e **B**.

As médias dos valores das propriedades físico-mecânicas nos diferentes ensaios das rolhas naturais Extra V e padrão são apresentados nas **Tabelas 16-18**.

Tabela 16 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Extra A.

Ensaio	Força de Extração (daN)	Força de Relaxação (daN)	Recuperação Diametral 1 (%)	Recuperação Diametral 2 (%)
1	18,1	9,5	96,6	92,4
2	21,2	5,5	96,4	91,5
3	17,9	7,6	96,6	92,4

Tabela 17 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Extra B.

Ensaio	Força de Extração (daN)	Força de Relaxação (daN)	Recuperação Diametral 1 (%)	Recuperação Diametral 2 (%)
1	19,8	9,4	96,4	92,7
2	23,6	5,4	96,2	91,8
3	18,8	9,9	96,4	92,5

Tabela 18 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Extra Padrão.

Ensaio	Força de Extração (daN)	Força de Relaxação (daN)	Recuperação Diametral 1 (%)	Recuperação Diametral 2 (%)
1	18,4	9,3	96,8	92,8
2	23,1	6,9	96,3	92,1
3	19,5	10,2	96,9	92,9

Pela análise das tabelas apresentadas anteriormente, é difícil entender de que forma as propriedades se relacionam entre si. Por isso, fez-se o estudo multivariável destas propriedades utilizando o método *multivariate* do software *JMP trial 15*. Na **Tabela 19** são apresentados os coeficientes de correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas naturais Extra V e Padrão. Os coeficientes de correlação foram determinados pelo método da linha (*Row-wise method*).

Tabela 19 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Extra **A**, **B** e Padrão.

Relações	A	B	Padrão
Força de Extração – Relaxação	-0,8537	-0,9948	-0,8816
Força de Extração – Recuperação Diametral 1	-0,9976	-0,9794	-0,9284
Força de Extração – Recuperação Diametral 2	-1,0000	-0,9145	-0,9749
Relaxação - Recuperação Diametral 1	0,8158	0,9948	0,9939
Relaxação - Recuperação Diametral 2	0,8511	0,9509	0,9646

Da análise da **Tabela 19** verifica-se que, a força de extração se relaciona negativamente com a relaxação, a recuperação diametral 1 e com a recuperação diametral 2. Assim constata-se que quanto maior for a relaxação e a recuperação diametral, menor será a força necessária para extrair a rolha. Através da **Tabela 19** também é possível verificar que a relaxação se relaciona positivamente com ambos os métodos de recuperação diametral, ou seja, quanto maior a relaxação, maior a recuperação diametral da rolha. Por fim, verifica-se que, quer seja uma rolha natural padrão ou uma rolha natural V do tipo **A** ou **B**, as relações entre as variáveis são idênticas.

Na **Figura 28**, encontram-se representados os gráficos da análise de componentes principais (PCA) de rolhas Extra V e Padrão. Pela análise da **Figura 28**, é possível observar que o primeiro componente principal (CP1) dos diferentes tipos de rolhas, explica mais de 90 % das variações totais. Por isso, as correlações entre as diferentes variáveis serão analisadas, principalmente em relação à sua contribuição para o CP1.

Verifica-se ainda que, nos três gráficos, as relações entre a relaxação e os dois métodos de recuperação são positivas. Por fim observa-se que, a força de extração se encontra sempre no mesmo quadrante, e que tem relações negativas com as restantes variáveis.

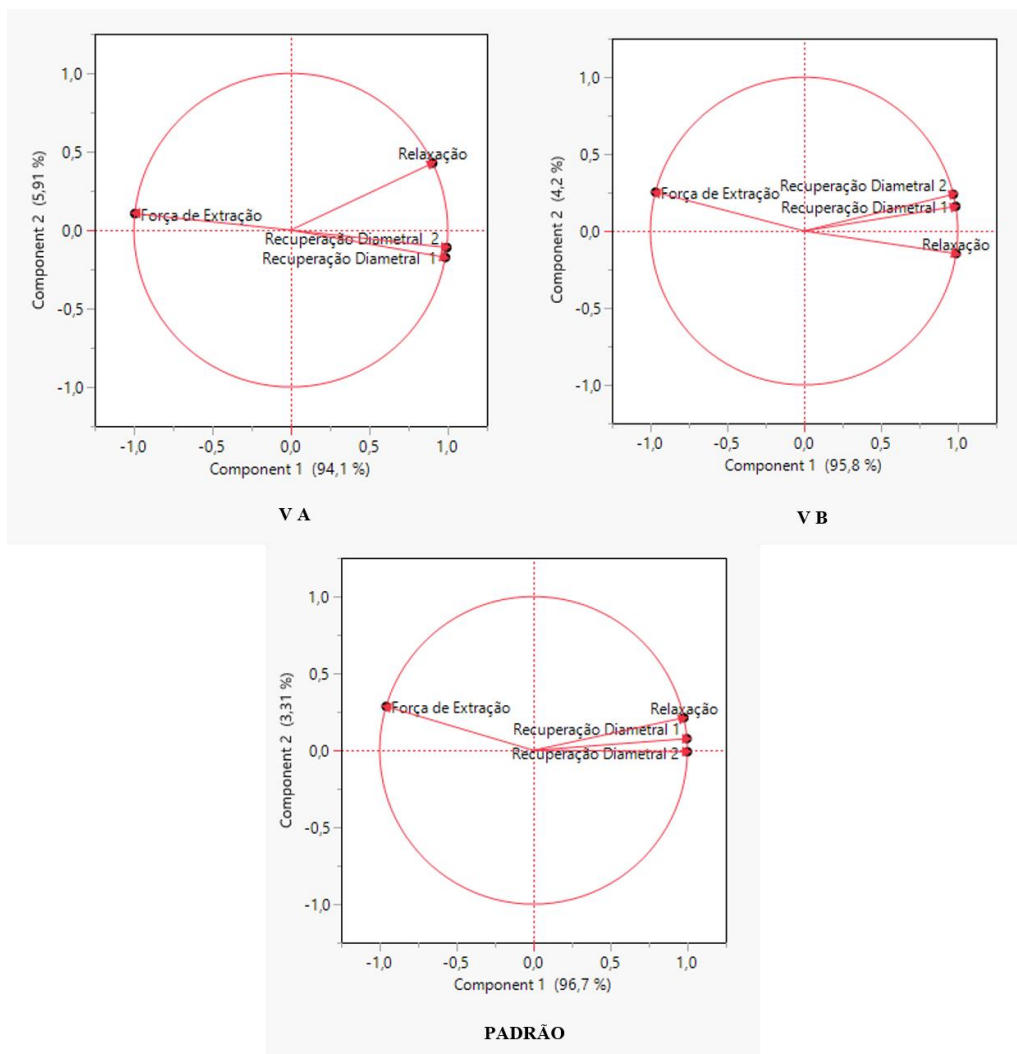


Figura 28 - Análise de Componentes Principais às rolhas Extra **A**, **B** e Padrão.

As médias dos valores das propriedades físico-mecânicas nos diferentes ensaios das rolhas naturais 2º V e Padrão estão apresentados nas **Tabelas 20-22**.

Tabela 20 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas 2º A.

Ensaio	Força de Extração (daN)	Força de Relaxação (daN)	Recuperação Diametral 1 (%)	Recuperação Diametral 2 (%)
1	20,0	10,5	96,2	92,7
2	23,1	8,9	95,5	91,5
3	20,9	9,0	95,6	92,7

Tabela 21 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas 2° B.

Ensaio	Força de Extração (daN)	Força de Relaxação (daN)	Recuperação Diametral 1 (%)	Recuperação Diametral 2 (%)
1	20,1	10,5	96,2	92,7
2	22,6	8,6	95,6	91,6
3	19,7	9,9	95,8	92,5

Tabela 22 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas 2° Padrão.

Ensaio	Força de Extração (daN)	Força de Relaxação (daN)	Recuperação Diametral 1 (%)	Recuperação Diametral 2 (%)
1	19,3	11,1	96,6	92,3
2	24,1	9,1	95,7	91,9
3	20,7	10,6	95,8	92,7

Realizou-se um estudo multivariável destas propriedades e na **Tabela 23** são apresentados os coeficientes de correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas naturais 2° V e Padrão.

Tabela 23 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas 2° A, B e Padrão.

Relações	A	B	Padrão
Força de Extração – Relaxação	-0,7583	-0,9047	-0,9983
Força de Extração – Recuperação Diametral 1	-0,7847	-0,6675	-0,8004
Força de Extração – Recuperação Diametral 2	-0,9589	-0,9765	-0,6597
Relaxação - Recuperação Diametral 1	0,9991	0,9212	0,7638
Relaxação - Recuperação Diametral 2	0,5422	0,9752	0,7028

Da análise da **Tabela 23** verifica-se que, a força de extração se relaciona negativamente com a relaxação, a recuperação diametral 1 e com a recuperação diametral 2. Assim constata-se que quanto maior for a relaxação e a recuperação diametral, menor será a força necessária para extrair a rolha. Através da **Tabela 23** também é possível verificar que, a relaxação se relaciona positivamente com ambos os métodos de recuperação diametral, ou seja, quanto maior a relaxação, maior a recuperação diametral da rolha. Por fim, verifica-se

que, quer seja uma rolha natural padrão ou uma rolha natural V do tipo **A** ou **B**, as relações entre as variáveis são idênticas.

Na **Figura 29**, encontram-se representados os gráficos da análise de componentes principais (PCA) de rolhas naturais 2° V e Padrão.

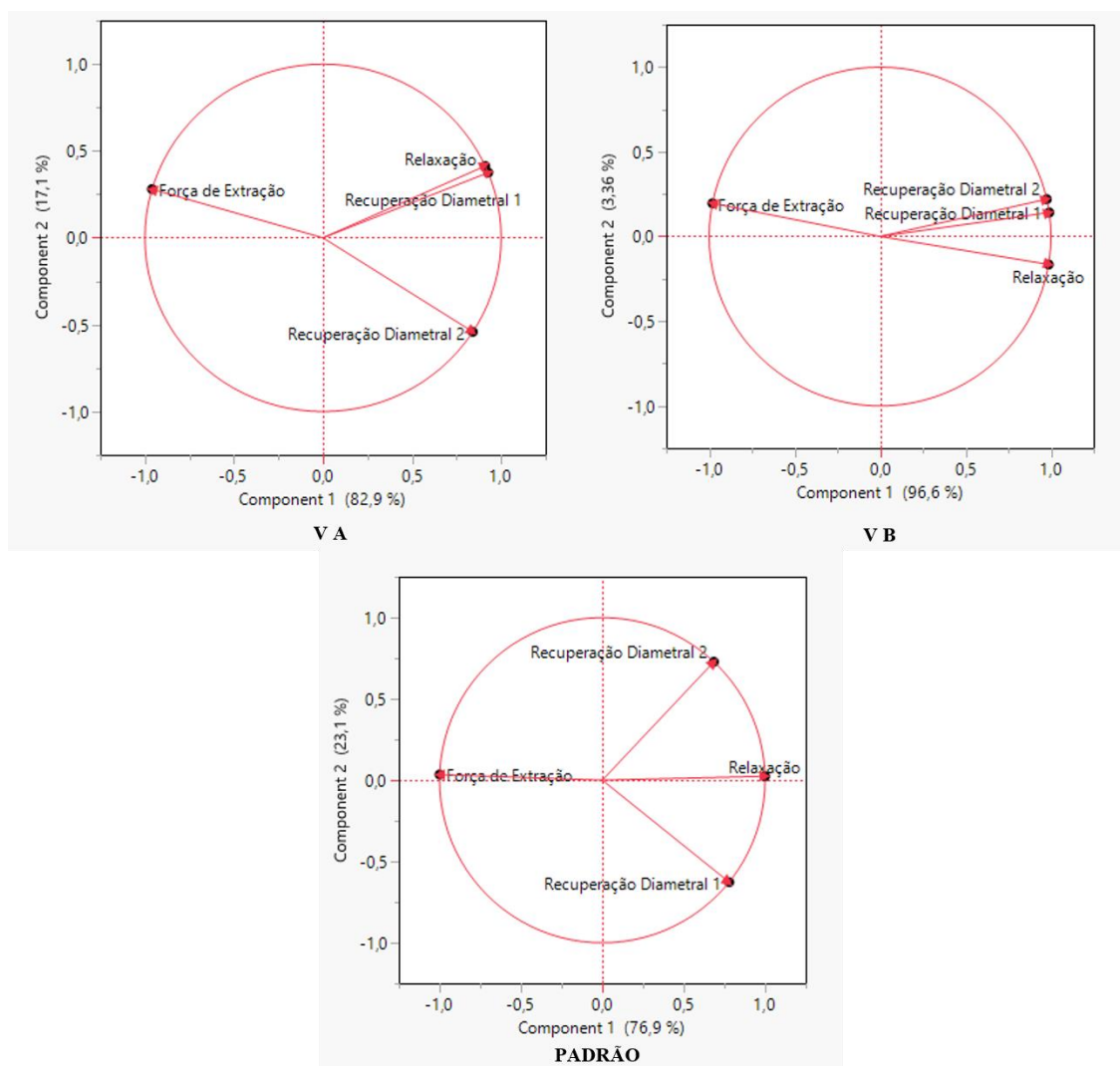


Figura 29 - Análise de Componentes Principais às rolhas 2° A, B e Padrão.

Analisando a **Figura 29**, apesar de ligeiras variações nos diferentes tipo de rolhas, é possível observar que o CP1 explica a maior parte das variações totais. Por isso, as correlações entre as diferentes variáveis serão analisadas, principalmente em relação à sua contribuição para o CP1.

No gráfico V **A**, podemos observar que a relaxação apresenta uma correlação positiva com ambos os métodos de recuperação, no entanto a relação relaxação -recuperação diametral 2 é mais fraca, uma vez que estas se encontram mais afastadas. No gráfico V **B**, verifica-se que a relaxação apresenta novamente uma correlação positiva com a recuperação diametral, no entanto, neste caso, ambos os métodos de recuperação apresentam uma relação forte com a relaxação. Relativamente ao gráfico PADRÃO, existe uma relação positiva entre a relaxação e a recuperação diametral, no entanto estas são ligeiramente mais fracas, uma vez que se encontram mais afastadas.

Por fim, em todos os gráficos da **Figura 29**, observa-se que a força de extração apresenta sempre uma relação negativa com todas as variáveis, sendo algumas ligeiramente mais fortes que outras. Com a análise das **Figuras 28 e 29** podemos observar que a força de extração está a ser influenciada por outros fatores que não estão a ser considerados. Seria necessário realizar um estudo mais pormenorizado em que se analisasse de que maneira o tratamento de superfície afeta a força de extração juntamente com as restantes propriedades físico-mecânicas. A maneira de tratamento está relacionada estritamente com a eficácia de cobertura da superfície das rolhas com agentes de formulação aplicada (mistura de parafina e de silicone), afetando assim os resultados de medição das forças de extração, independente dos valores de recuperação e relaxação. Este facto pode explicar melhor as dependências observadas neste trabalho.

4.2.2 Rolhas Acquamark

As médias dos valores das propriedades físico-mecânicas nos diferentes ensaios das rolhas Acquamark estão apresentados na **Tabela 24**.

Tabela 24 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Acquamark.

Ensaio	Força de Extração (daN)	Força de Relaxação (daN)	Recuperação Diametral 1 (%)	Recuperação Diametral 2 (%)
1	16,1	8,6	96,2	91,9
2	18,9	9,3	96,6	92,1
3	17,2	8,1	96,4	91,8
4	18,0	8,3	96,5	91,6

Realizou-se um estudo multivariável destas propriedades e na **Tabela 25** são apresentados os coeficientes de correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Acquamark.

Tabela 25 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Acquamark.

Relações	Coefficiente de Correlação
Força de Extração – Relaxação	0,4881
Força de Extração – Recuperação Diametral 1	0,9696
Força de Extração – Recuperação Diametral 2	<i>0,2194</i>
Relaxação - Recuperação Diametral 1	<i>0,3246</i>
Relaxação - Recuperação Diametral 2	0,9077

A **Tabela 25** indica que todas as correlações entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Acquamark são positivas. Ou seja, quanto maior a relaxação e a recuperação diametral da rolha maior é a força de extração.

As correlações apresentadas a negrito evidenciam as correlações fortes, enquanto as que estão apresentadas a itálico evidenciam as correlações desprezáveis, as restantes representam correlações fracas, mas que podem ser consideradas. Podemos então concluir que, a relação entre a força de extração e a recuperação diametral 2, e a relação entre a relaxação e a recuperação diametral 1 são desprezáveis. Por fim, a força de extração e a relaxação apresentam uma relação positiva, mas fraca entre si.

Na **Figura 30**, está apresentado o gráfico da análise de componentes principais (PCA), de rolhas Acquamark. Da análise da **Figura 30** verifica-se que existe uma correlação positiva forte entre a força de extração e a recuperação diametral 1 e entre a relaxação e a recuperação diametral 2. Por último, apesar de se situarem em quadrantes paralelos, a contribuição para a CP1 é mais significativa (63,2 %), pelo que se verifica que todas as propriedades contribuem positivamente para a CP1. É de salientar as diferenças entre as relações dos parâmetros nas rolhas naturais (**Figuras 28 e 29**) e nas rolhas Acquamark (**Figura 30**). Tudo isto relacionado com o efeito do tratamento de superfície, que afeta a força de extração independentemente (ou de maneira muito indireta) da relaxação/recuperação de rolha. Este relacionamento não foi abordado neste trabalho.

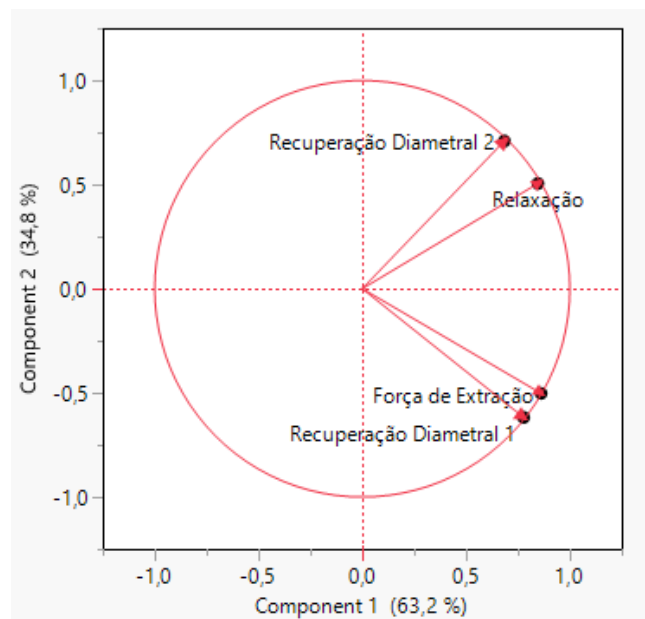


Figura 30 - Análise de Componentes Principais às rolhas Acquamark.

4.2.3 Rolhas Neutrocork

As médias dos valores das propriedades físico-mecânicas nos diferentes ensaios das rolhas técnicas Neutrocork são apresentadas na **Tabela 26**. Vale salientar que estas rolhas foram formadas por moldação a partir das partículas de cortiça com aplicação da cola de poliuretano (PU). Neste caso os parâmetros de relaxação e de recuperação tem sentido físico completamente diferente do que rolhas estudadas anteriormente.

Tabela 26 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Neutrocork.

Ensaio	Força de Extração (daN)	Força de Relaxação (daN)	Recuperação Diametral 1 (%)	Recuperação Diametral 2 (%)
1	18,0	11,5	96,2	93,0
2	16,4	10,3	96,1	92,2
3	18,9	11,5	96,3	93,0
4	19,2	10,5	96,1	92,6

Realizou-se um estudo multivariável destas propriedades e na **Tabela 27** são apresentados os coeficientes de correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Neutrocork.

Tabela 27 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Neutrocork.

Relações	Coefficiente de Correlação
Força de Extração – Relaxação	<i>0,3789</i>
Força de Extração – Recuperação Diametral 1	<i>0,2690</i>
Força de Extração – Recuperação Diametral 2	0,6701
Relaxação - Recuperação Diametral 1	0,9215
Relaxação - Recuperação Diametral 2	0,9259

A partir da **Tabela 27**, verifica-se que todas as correlações entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Neutrocork são positivas. Ou seja, quanto maior a relaxação e a recuperação diametral da rolha, maior a força de extração.

As correlações apresentadas a negrito evidenciam as correlações fortes, enquanto as que estão apresentadas a itálico evidenciam as correlações desprezáveis. Podemos então concluir que a força de extração só apresenta relação com a recuperação diametral 2, uma vez que as restantes relações são desprezáveis. Por fim, a relaxação e os dois métodos de recuperação apresentam uma relação positiva bastante forte.

Na **Figura 31**, está apresentado o gráfico da análise de componentes principais (PCA), de rolhas Neutrocork.

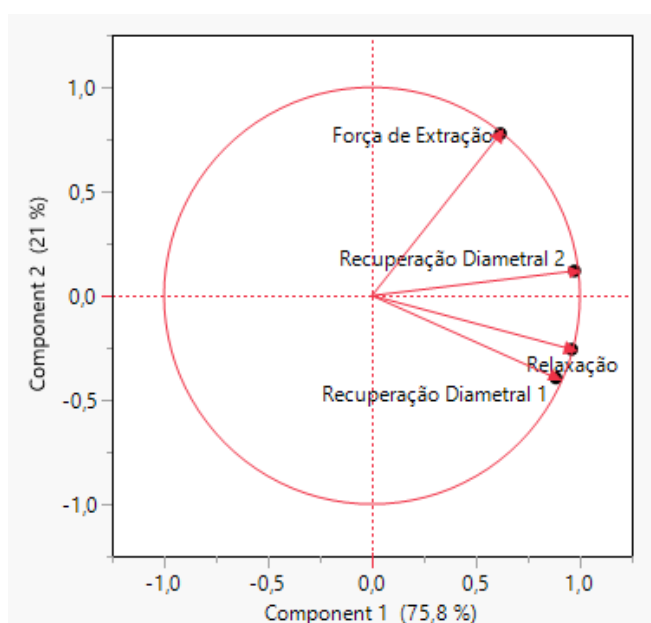


Figura 31 - Análise de Componentes Principais às rolhas Neutrocork.

Da análise da **Figura 31** conclui-se, novamente, que existe uma correlação positiva entre a relaxação e ambos os métodos de recuperação e entre a força de extração e a recuperação diametral 2. Por fim, apesar de se situarem em quadrantes paralelos, a contribuição para a CP1 é mais significativa (75,8 %), pelo que se verifica que todas as propriedades contribuem positivamente para a CP1. As rolhas de Neutrocork por sua natureza são mais isotrópicas do que as naturais, sendo assim as dependências observadas são incomparáveis com as mesmas das rolhas naturais, também tendo em conta que a cola utilizada contribui significativamente para o comportamento da rolha.

4.2.4 Rolhas Neutrocork Bio

As médias dos valores das propriedades físico-mecânicas nos diferentes ensaios das rolhas Neutrocork Bio são apresentadas na **Tabela 28**. É de notar a semelhança da natureza das rolhas Neutrocork e Neutrocork Bio, são rolhas técnicas sem revestimento. Realizou-se um estudo multivariável destas propriedades e na **Tabela 29** são apresentados os coeficientes de correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Neutrocork Bio.

Tabela 28 - Valores das Propriedades Físico-mecânicas das rolhas Neutrocork Bio.

Ensaio	Força de Extração (daN)	Força de Relaxação (daN)	Recuperação Diametral 1 (%)	Recuperação Diametral 2 (%)
1	20,9	10,9	95,4	92,5
2	20,2	12,9	95,6	92,6
3	21,4	13,3	95,8	92,8

Tabela 29 - Coeficientes de Correlação entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Neutrocork Bio.

Relações	Coefficiente de Correlação
Força de Extração – Relaxação	0,0595
Força de Extração – Recuperação Diametral 1	0,3622
Força de Extração – Recuperação Diametral 2	0,5956
Relaxação - Recuperação Diametral 1	0,9520
Relaxação - Recuperação Diametral 2	0,8373

A partir da **Tabela 29**, verifica-se que todas as correlações entre as propriedades físico-mecânicas das rolhas Neutrocork Bio são positivas. Ou seja, quanto maior a relaxação e a recuperação diametral da rolha, maior a força de extração.

As correlações apresentadas a **negrito** evidenciam as correlações fortes, enquanto as que estão apresentadas a **itálico** evidenciam as correlações desprezáveis, as restantes representam correlações fracas, mas que podem ser consideradas. Podemos então concluir que a força de extração apresenta uma relação fraca, mas considerável, com ambos os métodos de recuperação diametral e não apresenta qualquer relação com a relaxação. Por fim, a relaxação e os dois métodos de recuperação apresentam uma relação positiva bastante forte. Na **Figura 32**, está apresentado o gráfico da análise de componentes principais (PCA), de rolhas Neutrocork Bio que foi muito semelhante de rolhas Neutrocork (**Figura 31**).

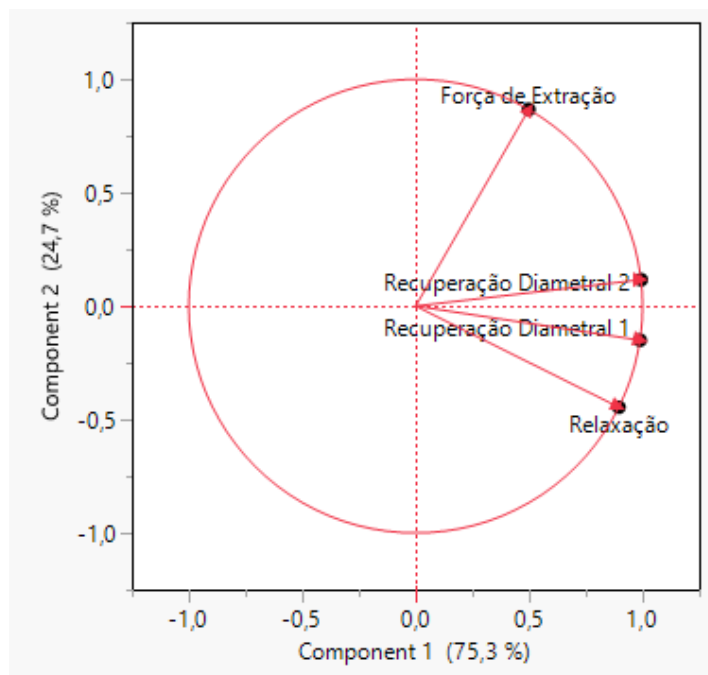


Figura 32 - Análise de Componentes Principais às rolhas Neutrocork Bio.

Da análise da **Figura 32** verifica-se que existe uma correlação positiva forte entre a relaxação e ambos os métodos de recuperação diametral. Verifica-se também que entre a força de extração e ambos os métodos de recuperação diametral existem correlações positivas mais fracas, uma vez que as retas se encontram mais afastadas. Por fim, apesar de se situarem em quadrantes paralelos, a contribuição para a CP1 é mais significativa (75,3%), pelo que se verifica que todas as propriedades contribuem positivamente para o CP1.

5. Conclusões

O tratamento de superfície é uma etapa crucial do processo de fabrico de rolhas, dado que a aplicação do revestimento contribui para a facilidade de inserção e extração da rolha. O controlo da qualidade das rolhas é realizado *a posteriori*, através do engarrafamento das rolhas tratadas e da medição das forças de extração, da recuperação diametral e das forças de relaxação.

Chegou-se à conclusão de que, nas rolhas naturais, sejam elas padrão ou tendo sido submetidas ao processo V, as correlações entre as variáveis são bastante fortes, e que quando a relaxação e a recuperação aumentam, a força de extração diminui. Por sua vez, nas rolhas Acquamark as correlações são todas positivas entre si, chegando mesmo a ser desprezível a relação entre a força de extração e a recuperação diametral 2, e a relação entre a relaxação e a recuperação diametral 1. Nas rolhas Neutrocork, todas as relações são também positivas, no entanto a força de extração só apresenta uma relação mais forte com a recuperação diametral 2. Por último, nas rolhas Neutrocork Bio, também todas as relações são positivas, no entanto a relação entre as forças de extração e a recuperação diametral é bastante fraca. Nas rolhas Neutrocork e Neutrocork Bio a relaxação possui uma relação positiva e forte com ambos os métodos de recuperação diametral. Podemos então concluir que, de facto, nos diferentes tipos de rolhas, existem relações diferentes entre as propriedades físico-mecânicas, também tendo em conta a estrutura física diferente das rolhas estudadas. No entanto, estas diferenças podem surgir pelo facto de que a mesma rolha não é utilizada para realizar todos os ensaios, ou seja, os ensaios são destrutivos.

Com este trabalho, foi-me ainda possível validar as rolhas naturais submetidas ao processo V, com o objetivo de confirmar se estas têm a mesma performance do produto atual para os parâmetros analisados. Após três ensaios diferentes (ensaios H, ensaios S e testes a rolhas), concluiu-se que de facto as rolhas resultantes do processo V apresentam uma performance idêntica e, em alguns casos, superior às rolhas padrão, podendo assim, ser uma mais-valia para a indústria corticeira.

6. Referências

- [1] APCOR, “Cork: Information Bureau - Cortiça em Números,” 2019. [Online]. Available: https://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2019/02/CORTI%C3%87A-em-n%C3%BAmeros_PT.pdf. [Acedido em 1 9 2020].
- [2] Amorim, “Corticeira Amorim , Grupo Amorim,” [Online]. Available: <https://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/>. [Acedido em 6 2 2020].
- [3] G. A. Amorim. [Online]. Available: <http://www.grupoamericoamorim.com/>. [Acedido em 6 2 2020].
- [4] Amorim, “Corticeira Amorim, Unidades de Negócio,” [Online]. Available: <http://www.amorim.com/>. [Acedido em 6 2 2020].
- [5] Amorim Cork, “Portfolio,” [Online]. Available: <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/>. [Acedido em 16 3 2020].
- [6] APCOR, “O que é a cortiça?,” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/cortica/o-que-e/>. [Acedido em 7 2 2020].
- [7] APCOR, “Montado da Floresta,” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/montado/floresta/>. [Acedido em 7 2 2020].
- [8] Amorim, *A Arte da Cortiça*, 2014.
- [9] APCOR, “Descortiçamento,” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/descorticamento/>.
- [10] Silva SP, Sabino MA, Fernandes EM, Correlo VM, Boesel LF, Reis RL, Cork: properties, capabilities and applications, vol. 50, *I. M. Rev., Ed.*, 2005, p. 345–365.
- [11] Pereira H, Rosa ME, Fortes MA, “The Cellular Structure of Cork from *Quercus Suber* L.,” *IAWA Bulletin*, vol. 8, pp. 213-278, 1987.
- [12] Pereira H, *Cork: Biology, Production and Uses*, Lisboa: Elsevier Science, 2007.
- [13] Gil L, “Repositório do LNEG - Cortiça: Cap 13,” [Online]. Available: <http://repositorio.lneg.pt/handle/10400.9/1582>. [Acedido em 23 10 2020].

- [14] Branco DG, Campos JR, Cabrita L, Evtuguin DV, “Structural features of macromolecular components of cork from *Quercus suber* L.,” *Holzforschung*, vol. 74, pp. 625-633, 2020.
- [15] Pereira H, Rosa ME, Fortes MA, *A cortiça*, Lisboa: IST PRESS, 2006.
- [16] Gil L, “A química da cortiça: ponto de situação,” *Química: Boletim da sociedade portuguesa de química*, nº 50, pp. 20-24, 1993.
- [17] Gil L, *A cortiça como material de construção*, Manual Técnico, Santa Maria de Lamas: APCOR, 2015.
- [18] Rebelo AR, “Desenvolvimento e validação de um método analítico de caracterização de tratamentos de superfície em rolhas de cortiça,” Universidade de Aveiro, 2019.
- [19] Fernández CO, Adrados JRG, Vallejo MCG, Haro RC, Esteban MJC, “Characterization of Surface Treatments of Cork Stoppers by FTIR-ATR,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, pp. 4932-4936, 2006.
- [20] Gervais JP, Labadie D, Ribolet JM, *Le Bouchon: Choix et contrôle*, P. I. Vigne Vin, Ed., 2002.
- [21] Jackson RS, *Wine Science: Principles and applications*, 3^a ed., Oxford: Elsevier, 2008.
- [22] Colas A, Curtis J, *Silicone Biomaterials: History and Chemistry Medical Applications of Silicones*, 2^a ed., 2004.
- [23] Lauer J, *Surface Coatings, Volume I: Raw Materials and Their Usage*, Springer-Science+Business Media, B.V..
- [24] Harper CA, *Handbook of plastics, elastomers and composites*, 3 ed., New York: Mc Graw-Hill Handbooks, 1996.
- [25] APCOR, “Manual técnico das rolhas,” [Online]. Available: http://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2016/01/ManualRolhas_PT_VF.pdf. [Acedido em 26 6 2020].
- [26] Giunchi A, Versari A, Parpinello GP, Galassi S, “Analysis of mechanical properties of cork stoppers and synthetic closures used for wine bottling,” *Journal of Food Engineering*, vol. 88, pp. 576-580, 2008.
- [27] Rosa ME, Fortes MA, “Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork,” *Journal of Materials Science*, vol. 23, pp. 879-885, 1988.

- [28] Oliveira V, Rosa ME, Pereira H, “Variability of the compression properties of cork,” *Wood Science and Technology*, vol. 48, pp. 937-948, 2014.
- [29] Anjos O, Pereira H, Rosa ME, “Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork,” *Holz Roh Werkst*, vol. 66, pp. 295-301, 2008.
- [30] R. M. Fortes MA, “Stress Relaxation and Creep of Cork,” *Journal of Materials Science*, vol. 23, pp. 35-42, 1988.
- [31] Tachon AL, Karbowski T, Champion D, Gougeon RD, Bellat JP, “How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers?,” *Journal of Materials Science*, vol. 51, pp. 4227-4237, 2016.
- [32] Fonseca AL, Brazinha C, Pereira H, Crespo JG, Teodoro OMND, “Permeability of Cork for Water and Ethanol,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 61, pp. 9672-9679, 2013.
- [33] Rosa ME, Fortes MA, “Water Absorption by Cork,” *Wood and Fiber Science*, vol. 25, pp. 339-348, 1993.
- [34] Johnson RA , Wichern DW, *Applied Multivariate Statistical Analysis*, New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2007.
- [35] Azevedo CA, Rebola SMC, Domingues EM, Figueiredo FML, Evtuguin DV, “Relationship between Surface Properties and Fiber Network Parameters of Eucalyptus Kraft Pulps and Their Absorption Capacity,” *Surfaces*, vol. 3, pp. 265-281, 2020.