



**Ana Rita Teixeira de  
Oliveira**

**Desenvolvimento de vedantes alternativos para  
bebidas espirituosas**



**Ana Rita Teixeira de  
Oliveira**

**Desenvolvimento de vedantes alternativos para  
bebidas espirituosas**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Carmen Sofia Rocha Freire, Investigadora Principal com agregação do CICECO/Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Sarah Pontes, Diretora do Departamento de Desenvolvimento de Produto e Inovação da Amorim Top Series.

À minha mãe e irmã.  
Ao Tiago.

“Creativity is contagious, pass it on”  
Albert Einstein

## **o júri**

presidente

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

**Doutora Carla Andreia Cunha Vilela**  
Equiparada a Investigadora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutora Sarah Lagorsse**  
Responsável pelo Departamento de Desenvolvimento de Produto e Inovação - Amorim Top Series

## **agradecimentos**

Em primeiro lugar gostaria de expressar algumas palavras de agradecimento à minha família, ao meu pai, à minha irmã e, em especial à minha mãe pelo seu apoio incondicional que me permitiu chegar onde estou hoje, sem ela nada disto seria possível.

Às minhas orientadoras, Doutora Sarah Pontes por todo o apoio, disponibilidade e conhecimento partilhado no decorrer deste trabalho, e Doutora Carmen Freire por todo o tempo e apoio disponibilizado durante a execução deste trabalho.

A todos os colaboradores da Amorim Top Series, que me ajudaram ao longo deste tempo, em especial à Ângela Dias, Lúcia Loureiro, Catarina Sá, Hugo Duarte, Cristiana Santos, agradeço todo o apoio e colaboração prestada.

Às minhas colegas e amigas de trabalho Joana Canelha e Patrícia Filipe, pelo suporte incondicional e paciência, e por toda a ajuda que me concederam neste percurso.

Às minhas amigas, Joana, Melissa e Rita, por todos os momentos de gargalhadas e pelas conversas infinitas a meio da noite que me ajudaram durante todo o meu percurso académico.

Queria por fim deixar um especial agradecimento ao meu namorado por todo o apoio e incentivo em alturas de desmotivação, dando-me forças para este período difícil de qualquer percurso académico, e porque nunca deixou de acreditar em mim.

## palavras-chave

Cortiça, colas de origem natural, bebidas espirituosas, rolhas microaglomeradas

## resumo

O desenvolvimento de produtos com cortiça aglomerada é uma estratégia muito vantajosa no que respeita à reutilização de resíduos de cortiça produzidos durante o processo de produção de rolhas naturais, havendo uma grande variedade de produtos disponíveis, como as rolhas microaglomeradas.

Atualmente, a Amorim Top Series visa o desenvolvimento de soluções inovadoras que respondam às necessidades e às tendências do mercado, isto é, soluções que permitam atingir um elevado nível de sustentabilidade. A utilização de recursos naturais, como óleo de girassol ou ricínio, para a produção de aglomerantes com conteúdo natural elevado é uma boa alternativa para a eliminação de aglomerantes de poliuretano (PU) sintetizados com polióis derivadas do petróleo.

Neste contexto o presente trabalho teve como primeiro objetivo a otimização do produto Neutrotop Standard, tendo sido realizados vários testes de controlo de qualidade, para seleccionar o melhor conjunto de características (como o calibre ou o tratamento superfície das rolhas) para melhorar a vedação das rolhas.

O segundo objetivo consistiu na caracterização detalhada de vários aglomerantes (três aglomerantes de origem natural, dois aglomerantes já utilizados na empresa e oito aglomerantes alternativos aos de referência, sintetizados com diisocianato de tolueno (TDI)). A caracterização dos aglomerantes foi feita usando filmes, tendo sido realizada uma análise da variação de massa e volume, durante cinco semanas, com filmes húmidos (submersos em frascos com uma solução etanólica 50 % (v/v)) e filmes secos (deixados na estufa durante 24 horas). Esta caracterização permitiu a avaliação da estabilidade das colas em contacto com uma solução com uma elevada percentagem de etanol que permite simular o contacto com bebidas espirituosas. Foi também produzido e validado um novo produto "Neutrotop Bio". Quanto à otimização do produto standard, os melhores resultados, em todos os testes realizados, foram conseguidos com o aumento do calibre, mais especificamente de um diâmetro de 19.5 mm para 19.7 mm. Com o aumento do diâmetro das rolhas, conseguiu-se encontrar uma solução com melhor capacidade de vedação, em comparação com o produto atual.

No que respeita à caracterização dos aglomerantes, obtiveram-se resultados favoráveis, em filme, para os três aglomerantes de base biológica testados, que demonstraram uma boa estabilidade em contacto com a solução de etanol, tanto a nível de variação de massa como a nível dimensional. Para além do estudo em filmes, os aglomerantes também foram testados na produção de rolhas, realizando-se vários testes de controlo de qualidade (testes de densidade, absorção e envelhecimento) para validação do produto Neutrotop Bio.

Este novo produto apresenta características semelhantes ao produto standard da empresa e, cumpriu as especificações necessárias para aprovação nos vários testes de qualidade.

**keywords**

Cork, bio-glues, spirits, microagglomerated stoppers

**abstract**

The development of products with agglomerated cork is an advantageous strategy regarding the reuse of cork wastes produced during the production process of natural corks, with a wide variety of products available, such as micro-agglomerated stoppers.

Currently, Amorim Top Series aims to develop solutions that respond to the trends of the market, such as, solutions that allow reaching a high level of sustainability. The conversion of natural resources, such as sunflower oil or castor oil, to produce binders with a high natural content is a promising alternative solution for replacing polyurethane (PU) binders synthesized with petroleum-derived polyols.

In this context, the first objective of the present work was the optimization of the Neutrotop Standard product, where several quality control tests were carried out, to select the best set of characteristics (such as the caliber or the surface treatment of the stoppers) to improve the sealing of the micro-agglomerated stoppers.

The second objective was the characterization of several binders (three bio-based binders, two binders already used in the company and eight alternative binders, in respect to the reference ones, synthesized with toluene diisocyanate (TDI)). The characterization of the binders was made on films, following an analysis of the variation of mass and volume, for five weeks, on wet films (submerged in flasks with 50% (v/v) EtOH solution) and dry films (left in the oven for 24 hours). This characterization allowed the evaluation of the stability of the glues in contact with a solution with a high percentage of ethanol that allows simulating the contact with spirits. Then, a new product, "Neutrotop Bio" was also produced and validated.

As for the optimization of the standard product, the best results, were achieved with the increase of the caliber, more specifically from a diameter of 19.5 mm to 19.7 mm. With the increase in the diameter of the stoppers, it was possible to find a solution with superior sealing ability, compared to the current product.

Regarding the characterization of the binders, in the form of film, favorable results were obtained, for the three bio-based binders tested, which demonstrated better stability in contact with the ethanolic solution, both in terms of mass variation and dimensional level. In addition, the binders were also tested in the production of stoppers, being carried out several quality tests (density, absorption, and aging tests) to validate the Neutrotop Bio product.

This new product, has characteristics similar to the company's standard product and fulfils the necessary specifications for approval in the various quality tests.



## Índice

<b>Índice</b> .....	<b>i</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>iii</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>v</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	<b>vi</b>
<b>1. Contextualização</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Apresentação da Empresa</b> .....	<b>2</b>
1.1.1. Amorim Top Series .....	2
<b>2. Introdução</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. O Sobreiro e a Cortiça</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2. Produção de rolhas de cortiça</b> .....	<b>10</b>
2.2.1. Produção de rolhas naturais.....	10
2.2.2. Produção de rolhas microaglomeradas.....	11
<b>2.3. Colas em uso na Produção</b> .....	<b>13</b>
2.3.1. Poliuretanos.....	13
2.3.1.1. Produção de Poliuretanos .....	14
2.3.1.2. Interação com a cortiça.....	17
2.3.2. Pré-Polímeros de Poliuretano.....	17
<b>2.4. Colas de Base Natural</b> .....	<b>18</b>
2.4.1. Óleos Vegetais .....	19
<b>2.5. Objetivos do trabalho</b> .....	<b>20</b>
<b>3. Materiais e Métodos</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1. Materiais</b> .....	<b>21</b>
3.1.1. Rolhas estudadas nos ensaios de otimização do NTTop Standard.....	21
3.1.2. Materiais utilizados no desenvolvimento do NTTop Bio .....	21
<b>3.2. Métodos</b> .....	<b>22</b>
3.2.1. Método de produção do NTTop Standard.....	22
3.2.2. Métodos para caracterização do NTTop Standard .....	23
3.2.2.1. Estabilidade Dimensional (ao longo do tempo).....	23
3.2.2.2. Teste de Fugas .....	23
3.2.2.3. Forças de inserção e extração .....	24
3.2.2.4. Envelhecimento .....	24
3.2.3. Métodos utilizados no desenvolvimento do novo produto NTTop Bio .....	25

3.2.3.1. Preparação e caracterização dos filmes de cola.....	25
3.2.3.2. Produção de rolhas de base natural à escala piloto.....	26
3.2.3.3. Ensaio de caracterização do novo produto NTTop Bio .....	27
1. Densidade .....	27
2. Absorção.....	27
3. Envelhecimento .....	27
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>29</b>
<b>4.1. Otimização do produto NTTop Standard .....</b>	<b>29</b>
4.1.1. Estabilidade Dimensional.....	29
4.1.2. Estanticidade das rolhas .....	33
4.1.3. Forças de inserção e extração.....	35
4.1.4. Envelhecimento.....	36
<b>4.2. Desenvolvimento do produto NTTop Bio.....</b>	<b>39</b>
4.2.1. Preparação dos Filmes de Cola .....	39
4.2.2. Caracterização dos filmes das colas .....	40
4.2.2.1 Estabilidade dos filmes.....	41
4.2.3. Caracterização do produto NTTop Bio .....	47
4.2.3.1 Massa Volúmica .....	47
4.2.3.2 Absorção.....	48
4.2.3.3 Envelhecimento .....	48
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>51</b>
<b>Referências.....</b>	<b>53</b>
<b>Anexo A - Otimização do produto NTTop Standard.....</b>	<b>57</b>
Anexo A.1 – Estabilidade Dimensional .....	57
Anexo A.2 – Ensaio de Envelhecimento.....	60
<b>Anexo B - Desenvolvimento do produto NTTop Bio.....</b>	<b>63</b>

## Lista de Figuras

Figura 1.1 - Rolhas capsuladas produzidas na ATS [2].	3
Figura 2.1 - Secção transversal do troco do sobreiro [4].	5
Figura 2.2 - Aspeto da cortiça observada no microscópio [3].	6
Figura 2.3 - Monómeros da suberina. [A] glicerol [B] diácido (ácido octadec-9-eno-1,18-dióico) [C] hidroxiácido (ácido 18-hidroxiocetadec-9-enóico), e [D] ácido ferúlico. Adaptado de [7]	7
Figura 2.4 - Monómeros da lenhina. [A] álcool p-hidroxicinamílico [B] álcool sinapílico, e [C] álcool coniferílico. Adaptado de [7].	7
Figura 2.5 - Fluxograma do processo da análise química da cortiça [7].	8
Figura 2.6 – Exemplos das várias aplicações da cortiça.	9
Figura 2.7 - Esquema do processo de produção de rolhas Naturais. Adaptado de [13]	11
Figura 2.8 - Moldadora utilizada na produção de rolhas microaglomeradas.	12
Figura 2.9 - Reação de um isocianato com um poliól (em proporções adequadas) para formar um pré-polímero de poliuretano, com terminais reativos. Adaptado de [21]	14
Figura 2.10 - Isómeros de MDI monomérico (em cima) e TDI monomérico (em baixo). Adaptado de [26]	15
Figura 2.11 - Estrutura molecular de um poliól de base poliéter, poli(oxipropileno glicol) [19].	16
Figura 2.12 - Estrutura molecular de um poliól de base poliéster, poli(adipato de etileno) [19].	16
Figura 2.13 - Polimerização do pré-polímero de poliuretano iniciada pela água [33] (adaptado)	18
Figura 2.14 - Estrutura molecular de um triglicerídeo existente no óleo de girassol [37].	19
Figura 2.15 - Reação de epoxidação (formação do grupo epóxido).	20
Figura 2.16 - Reação de abertura do anel epóxido na presença de água.	20
Figura 2.17 - Reação de abertura do anel epóxido na presença de peróxido de hidrogénio.	20
Figura 3.1 - Tubos de acrílico e Carrossel utilizado para os testes de fugas.	23
Figura 3.2 - Exemplo de um filme de cola, B1, usado para a caracterização.	25
Figura 3.3 - Misturador (A) e moldadora piloto utilizados (B na produção de rolhas microaglomeradas).	26
Figura 4.1 - Esquema representativo dos dois objetivos da dissertação.	29
Figura 4.2 - Resultados das medições do (a) diâmetro médio e do (b) comprimento realizadas ao conjunto de rolhas boleadas com calibre 26,5x19,5 mm.	30
Figura 4.3 - Resultados das medições do (a) diâmetro médio e do (b) comprimento realizadas ao conjunto de rolhas chanfradas com calibre 27x19,5 mm.	31
Figura 4.4 - Resultados das medições da massa volúmica (aparente) realizadas ao conjunto rolhas (a) boleadas com calibre 26.5x19.5 mm e (b) chanfradas com calibre 27x19.5 mm.	31
Figura 4.5 - Resultados das medições do (a) diâmetro médio e do (b) comprimento realizadas ao conjunto de rolhas chanfradas com calibre 27x20 mm.	32
Figura 4.6 - Resultados das medições do (a) diâmetro médio e do (b) comprimento realizadas ao conjunto de rolhas boleadas com calibre 26.5x19.5 mm.	32
Figura 4.7 - Resultados das medições da massa volúmica (aparente) realizadas ao conjunto de rolhas (a) boleadas com calibre 26.5x19.5 mm e (b) chanfradas com calibre 27x20 mm.	33
Figura 4.8 - Demonstração do nível 5 na escala de fugas usada para estes ensaios.	33
Figura 4.9 - Resultado do teste de fugas para verificar o impacto do diâmetro 19.7 (rolhas de 1 a 13) vs. 19.4 mm (rolhas de 14 a 24).	34
Figura 4.10 - Resultado do teste de fugas para verificar o impacto do diâmetro 19.4 mm (rolhas de 1 a 24).	34

Figura 4.11 - Resultado do teste de fugas para verificar o efeito da estabilização das rolhas nos tubos de acrílico. ....	35
Figura 4.12 - Resultado das (a) forças de inserção e (b) forças de extração para as garrafas V e X.	36
Figura 4.13 - Aspetto final das rolhas após o ensaio de envelhecimento (I) rolhas de referência (II) rolhas com diâmetro superior (19.7 mm). ....	37
Figura 4.14 - Resultados das forças de extração das rolhas após o estudo de envelhecimento. ....	38
Figura 4.15 - Resultados da absorção das rolhas após o estudo de envelhecimento. ....	38
Figura 4.16 - Resultados da preparação dos filmes de cola TDI3 e TDI5 para temperaturas de reticulação de 130 °C e 105 °C. ....	39
Figura 4.17 - Filmes das colas de origem natural (B1, B2 e B3), de referência (rTDI1 e rTDI2) e colas alternativas sintetizadas com TDI (TDI1, TDI2, TDI3, TDI4, TDI5, TDI6, TDI7 e TDI8) utilizadas na caracterização. ....	40
Figura 4.18 - Esquema representativo da forma de medição das dimensões dos filmes, onde t=0 dias representa o início do ensaio, t=7 dias após 7 dias imersos em solução, t=8 dias secos na estufa. ....	41
Figura 4.19 - Filmes das colas (a) rTDI1 e (b) B1 antes da caracterização (t = 0 dias), após 7 dias imersos na solução de etanol (t = 7 dias) e após secagem de 24 horas (t =8 dias). ....	42
Figura 4.20 - Resultados da variação de massa (%) dos filmes de cola, ao longo das 5 semanas de ensaio; (a) filmes húmidos (b) filmes secos (cada conjunto de barras representa uma cola em estudo e cada barra individual representa a semana do ensaio). ....	44
Figura 4.21 - Resultados da variação de volume (%) dos filmes de cola, ao longo das 5 semanas de ensaio; (a) filmes húmidos (b) filmes secos (cada conjunto de barras representa uma cola em estudo e cada barra individual representa a semana do ensaio). ....	44
Figura 4.22 – Medição do tamanho dos filmes de cola após 7 dias na solução de etanol. Da esquerda para a direita, TDI3, rTTDI1 e rTDI2. ....	45
Figura 4.23 - Resultados da variação de massa dos filmes (húmidos) de cola ao longo das 5 semanas de ensaio. ....	46
Figura 4.24 - Resultados da variação de massa dos filmes (secos) de cola ao longo das 5 semanas de ensaio. ....	46
Figura 4.25 - Valores da Massa Volúmica das rolhas produzidas com diferentes colas. ....	47
Figura 4.26 - Valores de absorção obtidos para as rolhas produzidas com colas Bio (B1,B2 e B3), com a cola TDI8 e com as colas de referência (rTDI1 e rTDI2). ....	48
Figura 4.27 - Aspetto final das rolhas após o ensaio de envelhecimento (I) rolhas produzidas com a cola B1 (II) rolhas produzidas com a cola rTDI2. ....	49
Figura 4.28 - Resultados das forças de extração (eixo yy) das rolhas após o estudo de envelhecimento. ....	50
Figura 4.29 - Resultados da absorção (eixo yy) das rolhas após o estudo de envelhecimento. ....	50

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Descrição dos produtos químicos usados no tratamento de superfície das rolhas. ....	21
Tabela 3.2 – Identificação e principais características das colas utilizadas neste estudo.....	22
Tabela 3.3 - Escala de avaliação do nível de fugas. ....	24
Tabela 4.1 - Valores de diâmetro das rolhas antes e após o estudo de envelhecimento.....	37
Tabela 4.2 - Dados obtidos no MedCork do comprimento, diâmetro e massa volúmica das rolhas em estudo. ....	47
Tabela 4.3 - Resultados da variação do diâmetro das rolhas durante o ensaio de envelhecimento..	49
Tabela A.1 – Dimensões, massa, massa volúmica e humidade das rolhas analisadas seis dias após tratamento de superfície. ....	57
Tabela A.2 - Diâmetro e massa obtidos antes e após o ensaio de envelhecimento e, forças de extração obtidas findo o ensaio. ....	60
Tabela B.1 - Massa e tamanho inicial dos filmes de cola reticulados. ....	63
Tabela B.2 - Massa e tamanho dos filmes de cola após sete semanas imersos na solução de etanol. ....	64
Tabela B.3 - Resultados da variação de massa e volume dos filmes após sete dias em solução. ....	66

## Lista de Abreviaturas

ATS	Amorim Top Series
DS	DeSousa
HDMI	Diisocianato de hexametileno
IPDI	Diisocianato de isoforona
MDI	Diisocianato de difenil metileno
NC	Neutrocork
NDI	Naftaleno diisocianato
NDtech	Equipamento que analisa o desempenho de TCA não detetável
NFC	Near Field Communication
NT / NTTop	Neutrotop
NTTop Bio	Neutrotop Bio
PU	Poliuretano
PWS	Tratamento de superfície com elastómero de silicone
ROSA	do inglês Rate of Optimal Steam Application
S0	Tratamento de superfície com parafina
S2	Tratamento de superfície misto de parafina + silicone
S4	Tratamento de superfície com silicone
TS	Tratamento de superfície
TCA	2,4,6-Tricloroanisol
TDI	Diisocianato de tolueno
TFQ	Temperatura do forno quente
TMXDI	Diisocianato de m-tetrametilxileno
UI - DS	Unidade Industrial DeSousa

d	Diâmetro	mm
L	Comprimento	mm
m/m	Percentagem mássica	% (m/m)
V	Volume	mm <sup>3</sup>
v/v	Percentagem volúmica	% (v/v)
$\rho$	Densidade	kg/m <sup>3</sup>

## 1. Contextualização

A crescente consciencialização do consumidor, as políticas governamentais e as tendências ecológicas mundiais estão a impulsionar a indústria no sentido de oferecer alternativas às atuais soluções do mercado e que passam, normalmente, pela reciclagem, entre outras soluções ecologicamente ‘amigas do Ambiente’. As rolhas de cortiça 100% naturais já oferecem todas estas qualidades e, adicionalmente, todos os subprodutos obtidos na sua produção são reaproveitados ou reutilizados. Por exemplo, o granulado de cortiça é um subproduto da produção de rolhas naturais que é usado para a produção de isolamentos, revestimentos e rolhas aglomeradas.

No grupo Amorim, para além das rolhas naturais, são produzidos vários tipos de produtos microaglomerados. Um exemplo é o Neutrocork, um produto microaglomerado para vinhos de consumo rápido que consegue uma conciliação favorável entre os fatores preço e desempenho; e, ainda, as rolhas Neutrotop, que são produtos recomendados para a vedação de bebidas espirituosas.

A Amorim Top Series (ATS), bem como todo o grupo Amorim, está constantemente à procura de novas soluções, ou soluções melhoradas, que respondam às necessidades e às tendências do mercado nomeadamente, soluções inovadoras que permitam atingir um elevado nível de sustentabilidade, sendo a remoção de aglomerantes de poliuretano derivadas do petróleo, uma estratégia importante na produção de rolhas microaglomeradas. Um dos principais desafios consiste no desenvolvimento de rolhas microaglomeradas produzidas com aglomerantes de base natural, derivados exclusivamente de fontes renováveis ou biodegradáveis elevando, assim, o conteúdo natural das rolhas. Para além do desenvolvimento de novos produtos naturais e, tendo em conta a elevada procura de um excelente desempenho dos produtos já oferecidos pela ATS, é necessário desenvolver soluções otimizadas dos produtos existentes, como o Neutrotop, com o intuito de reduzir o impacto do elevado teor de etanol presente nas bebidas espirituosas no desempenho das rolhas.

Neste contexto, esta dissertação encontra-se dividida de acordo com dois objetivos distintos. O primeiro objetivo centrou-se na otimização do produto Neutrotop Standard, onde se realizou uma análise deste produto, estudando o impacto dos vários parâmetros processuais nas propriedades das rolhas, nomeadamente diferentes calibres, acabamentos e ainda tratamentos de superfície, para analisar qual o conjunto ideal das características que melhor se adequam, para garantir uma vedação correta das rolhas. Foi também realizado um estudo da estabilidade dimensional de rolhas retiradas da produção, com o intuito de verificar o comportamento destas rolhas ao longo do tempo, nas condições normais, prévias ao engarrafamento.

O segundo objetivo desta dissertação consistiu no estudo e caracterização de vários aglomerantes, para o desenvolvimento de um novo produto NTTop Bio, com vista a aumentar o conteúdo natural das rolhas e ainda eliminar a utilização de aglomerantes de poliuretano derivados do petróleo na sua produção. Para além do estudo destes aglomerantes de base natural, foram também estudados aglomerantes alternativos, sintetizados com diisocianato de tolueno (TDI), para, posteriormente, selecionar o que apresenta melhores propriedades. Por último, foram realizados vários ensaios de qualidade e validação do produto, para avaliar o comportamento dos aglomerantes de origem natural em rolhas microaglomeradas produzidas na moldadora piloto.

Normalmente, existem várias designações para substâncias que tem como função unir e consolidar materiais, como aglomerante, cola, adesivo, resina, entre outros. Assim, a partir deste ponto, todos os aglomerantes mencionados anteriormente vão ser denominados por “colas”. A designação de “cola Bio” presente nesta dissertação, corresponde a colas com um conteúdo natural elevado, obtidas por exemplo a partir de óleos vegetais.

A dissertação encontra-se organizada em quatro capítulos, sendo que, no primeiro, são descritos os fundamentos teóricos relevantes para a compreensão do trabalho desenvolvido; no segundo, são apresentados os materiais e os métodos utilizados na execução do trabalho; no terceiro, são descritos e discutidos os resultados obtidos; e, por fim, no último capítulo, são sumariadas as principais conclusões do estudo efetuado e apresentadas propostas de trabalho futuro.

## 1.1. Apresentação da Empresa

Considerado como líder mundial no setor da cortiça, o Grupo Amorim é uma das maiores e mais empreendedoras multinacionais de origem portuguesa, sob o lema “Nem um só mercado, nem um só cliente, nem uma só divisa, nem um só produto” e com a missão de acrescentar valor à cortiça, de forma competitiva, diferenciada e inovadora, em perfeita harmonia com a Natureza.

O Grupo Amorim conhece a cortiça como ninguém, contribuindo para a inovação e para a economia nacional de forma singular [1]. Detém um portfólio de soluções que está presente em diversos mercados e abrange vastas áreas, como o imobiliário e o turismo. Assim, a cortiça tem conquistado distintas indústrias, como é o caso da indústria aeroespacial e dos transportes de última geração, com soluções de alta eficiência e versatilidade, sendo a indústria rolheira a mais tradicional cujo setor principal é a produção de rolhas naturais.

Com 150 anos de história, o Grupo Amorim é um exemplo único de economia verde, viabilizando a cortiça de forma singular e, conseqüentemente, a conservação do montado de sobro. Desde o início, o Grupo visualizou o potencial infinito desta matéria-prima 100% natural, transformando-a em objeto de eleição, no contexto de uma sociedade informada e desperta para os problemas ambientais que advêm das suas opções.

A Amorim é responsável por 35% do mercado mundial de cortiça e assenta num forte investimento em I&D, usando tecnologias avançadas (como as premiadas NDtech e ROSA), possibilitando uma produção elevada, que ultrapassa os 5 mil milhões de rolhas por ano [2].

### 1.1.1. Amorim Top Series

Fundada em 2010 e dedicada à produção de bar tops (rolhas com cápsula acoplada), a Amorim Top Series é uma unidade especializada, para as mais valorizadas marcas, que, simultaneamente, oferece um design diferenciador. Estas rolhas capsuladas são o melhor e mais prestigiante vedante natural, testado e recomendado para bebidas licorosas ou espirituosas conceituadas. Além de possuírem todas as características da cortiça em termos de performance técnica, têm a vantagem de permitir uma reutilização fácil, uma mais-valia para garrafas cujo conteúdo não é consumido de uma só vez. Alguns exemplos dos bar tops mais inovadores na produção da ATS são as *Sense Stops*, cápsulas que contêm medalhas com diversos cheiros impregnados, e as *Tap Series*, que com o uso da tecnologia NFC (*Near Field Communication*), as cápsulas fornecem ao consumidor informações exclusivas, através de um link para uma página na internet, como data de produção ou número de série [2].

Disponível para quatro segmentos de mercado distintos – *Prestige*, *Elegance*, *Premium* e *Classic Value* (Figura 1.1), a ATS exporta para mais de 100 países em todo o mundo, e está na vanguarda da tecnologia e da sustentabilidade, disponibilizando, ao seu cliente, um aconselhamento técnico personalizado e um serviço de prototipagem de referência.

O segmento *Classic Value* oferece cápsulas simples, sem personalização, com um preço competitivo, sendo estas as cápsulas mais básicas, tendo, contudo, sempre presente uma variedade de cor e formato. No segmento *Premium*, existe uma melhoria, comparativamente ao segmento anterior, que consiste na personalização das cápsulas, com altos e baixos-relevos, gravação a laser ou por tampografia. Relativamente ao segmento *Elegance*, os materiais usados para a criação das cápsulas são a cerâmica, a madeira, o metal ou, ainda, o plástico metalizado. Com cápsulas desenvolvidas a partir de matérias nobres e metais preciosos, a Top Series *Prestige* possibilita uma diferenciação elevada do seu portefólio. Com garantia de um design único, os produtos são diferenciadores e elegantes.

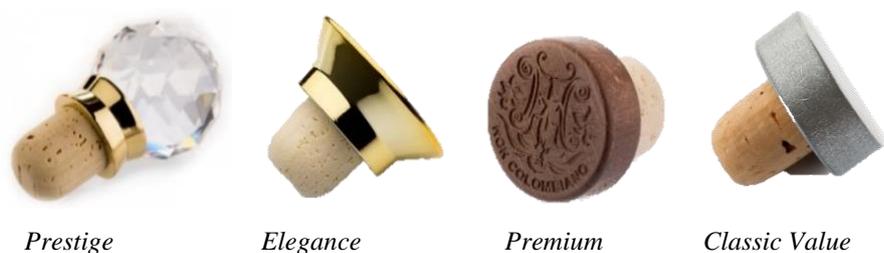


Figura 1.1 - Rolhas capsuladas produzidas na ATS [2].



## 2. Introdução

### 2.1. O Sobreiro e a Cortiça

O sobreiro (*Quercus Suber L*) pertence a um subgrupo no qual estão incluídas mais de 600 espécies de desenvolvimento lento, com origem na Bacia Mediterrânea. Com um tempo de vida de 200 anos, o sobreiro necessita de um conjunto de condições ideais ao seu crescimento, que afetam diretamente a qualidade da cortiça [3]. Assim, esta árvore requer uma elevada quantidade de luz solar e uma combinação de baixa precipitação com uma humidade elevada. Por ser uma árvore de grande longevidade, o sobreiro promove o armazenamento de carbono durante longos períodos, tornando o montado num aliado ao combate das emissões de gases com efeito de estufa, conseguindo absorver 14.7 toneladas de carbono por hectare. Considerado como a segunda espécie florestal dominante em Portugal, o sobreiro é capaz de prevenir a degradação dos solos, combater a desertificação e gerar altos níveis de biodiversidade [4].

O sobreiro apresenta um tronco largo, com ramos que crescem horizontalmente, a poucos metros acima do solo, e que, posteriormente, dão origem a novos ramos que crescem profusamente. É caracterizado por três áreas distintas: o xilema, parte mais central, seguido de uma casca interna e, por fim, a cortiça (Figura 2.1). O xilema representa a maior parte do volume do sobreiro e não tem grandes diferenças das restantes árvores. A casca interna é composta, maioritariamente, por floema que corresponde a uma camada fina, de cor escura, presente em volta do xilema. Por último, a cortiça corresponde à camada exterior do tronco, também conhecido como a casca externa do sobreiro [4].

Apesar de ser uma árvore de folha persistente, o sobreiro não cresce durante todo o ano. No inverno, o crescimento é reduzido, devido às baixas temperaturas, não havendo formação de xilema. No início da primavera, com o aumento da temperatura, o crescimento recomeça. Assim, as diferenças, na cortiça, entre a camada primavera/verão e a camada outono/inverno são visíveis no felogénio, sendo que as linhas mais escuras se formam nos meses de inverno e, nos meses de verão, as linhas são mais claras. Esta diferença no crescimento é usada para determinar a idade exata do sobreiro [5].

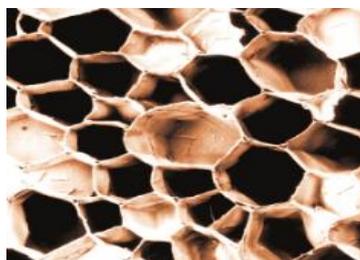


Figura 2.1 - Secção transversal do tronco do sobreiro [4].

Com uma área mundial de 2.123 mil hectares, o montado é crucial tanto para a economia como para a ecologia de vários países do Mediterrâneo entre os quais, Portugal, que reúne 34 % desta área mundial, o que corresponde a 720 mil hectares [6]. Neste caso, o montado é um ecossistema particular, característico da região do Alentejo, sendo abrigo de mais de 160 espécies de aves, 37 espécies de mamíferos e de 24 répteis e anfíbios, alguns deles em perigo de extinção; e detém, ainda uma elevada diversidade de outras plantas, existindo cerca de 135 espécies distintas por cada 1000 m<sup>2</sup>, com fins aromáticos, culinários e medicinais [3].

Numa plantação de sobreiros, o principal objetivo é a quantidade e qualidade da cortiça, para ser possível obter um elevado rendimento; isto, porque a cortiça é uma matéria-prima com uma ampla variedade de aplicações em vários setores, como é o caso da indústria vinícola. Como mencionado, a cortiça é o nome que é normalmente usado para designar a casca do sobreiro, que é uma camada protetora e atua como a epiderme da árvore.

A cortiça é um tecido vegetal formado por células microscópicas, com a forma de poliedros, encaixadas entre elas e preenchidas com um gás semelhante ao ar. Cada célula pode medir entre 10 e 50 milésimos de milímetro, e cada centímetro cúbico de cortiça contém cerca de 40 milhões de células, que se apresentam em fiadas perpendiculares ao tronco do sobreiro [4]. Idêntica a um prisma hexagonal com aproximadamente 14 faces, a organização celular da cortiça aparenta semelhanças com um favo de mel (as células agrupam-se numa estrutura alveolar característica), como se pode verificar na Figura 2.2 [3].



*Figura 2.2 - Aspeto da cortiça observada no microscópio [3].*

A composição química da cortiça inclui dois tipos de componentes, estruturais e não-estruturais [7]. Os componentes estruturais da cortiça são a suberina, a lenhina e os polissacarídeos, que são macromoléculas de natureza polimérica e representam cerca de 85% (m/m) da sua constituição. A abundância destes componentes é relativa e pode variar consoante a origem geográfica do sobreiro, as condições climáticas, as dimensões da árvore, a idade e as condições de crescimento [8].

A suberina representa cerca de 50 % (m/m) do total dos componentes da parede celular da cortiça e é constituída por uma mistura de monómeros alifáticos de cadeias longas, cujo tamanho varia entre 16 e 26 carbonos. Os monómeros da suberina (Figura 2.3) são normalmente diácidos, hidroxiácidos, glicerol e também alguns compostos aromáticos, como o ácido ferúlico, e são obtidos por despolimerização da suberina, realizada quando ocorre quebra de ligações éster, durante a sua hidrólise. Contudo, a estrutura da suberina ainda não é totalmente conhecida [9].

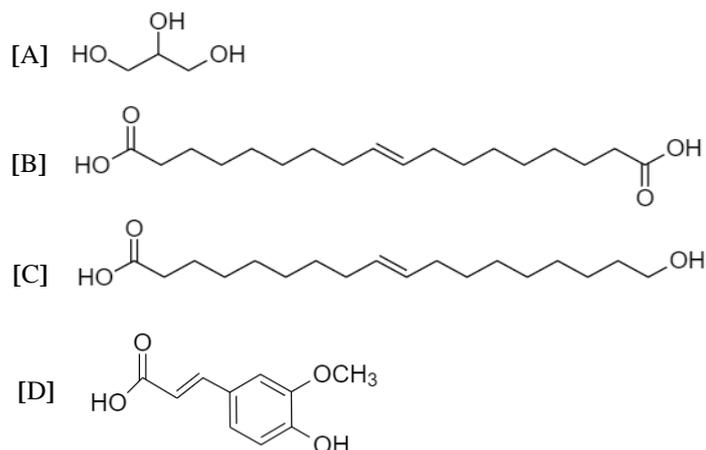


Figura 2.3 - Monómeros da suberina. [A] glicerol [B] diácido (ácido octadec-9-eno-1,18-diácido) [C] hidroxiácido (ácido 18-hidroxiocetadec-9-enóico), e [D] ácido ferúlico. Adaptado de [7]

A lenhina é um polímero aromático reticulado, que representa entre 20 e 25 % (m/m) da parede celular sendo, assim, o segundo componente mais importante da cortiça. A sua formação ocorre através da polimerização de três monómeros distintos, o álcool p-hidroxicinamílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico, como é ilustrado na Figura 2.4 [7].

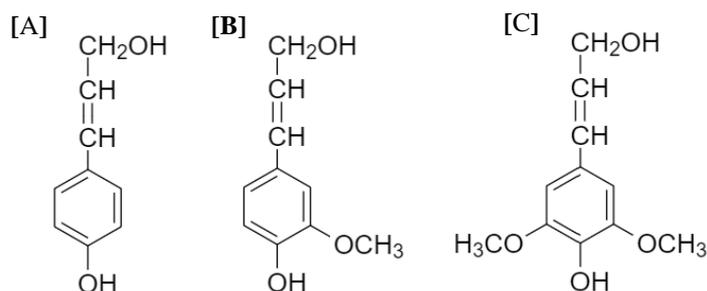


Figura 2.4 - Monómeros da lenhina. [A] álcool p-hidroxicinamílico [B] álcool sinapílico, e [C] álcool coniferílico. Adaptado de [7]

Relativamente aos polissacarídeos, estes são constituídos maioritariamente por celulose e hemiceluloses e, representam cerca de 20 % (m/m) da cortiça. A celulose é um polímero linear constituído por unidades de glucose ligadas entre si através de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, cujas cadeias estão alinhadas paralelamente umas às outras, formando uma estrutura densa e compacta [7]. Comparadas com a celulose, as hemiceluloses são heteropolímeros ramificados, amorfos e mais reativos, e englobam compostos com diferentes composições químicas e diferentes estruturas moleculares (ex. pentoses, hexoses e ácidos urânicos).

Os componentes estruturais atrás mencionados conferem rigidez às células da cortiça e não podem ser removidos sem comprometer a integridade da sua estrutura.

A restante fração da cortiça, 15% (m/m), é respeitante aos componentes não estruturais, maioritariamente componentes extratáveis e componentes inorgânicos, que podem ser removidos da cortiça, com auxílio de solventes apropriados, sem danificar a sua estrutura. Os componentes extratáveis da cortiça incluem n-alcanos, ceras, triterpenos, ácidos gordos, glicerol, esteróis, fenóis e polifenóis [10]. Estes podem ainda ser classificados como extratáveis alifáticos, solúveis em solventes com polaridade reduzida (ex. hexano ou clorofórmio), e extratáveis fenólicos, que podem

ser extraídos com solventes polares (ex. etanol ou água). Os componentes inorgânicos, também conhecidos como não-extratáveis, representam as cinzas, ou seja, o resíduo sólido após combustão total e correspondem a 1 ou 2 % (m/m) da cortiça. Na sua constituição, as cinzas incluem cálcio (elemento mais abundante), sódio, potássio e magnésio [7].

Na Figura 2.5, está ilustrado um fluxograma representativo da análise química da cortiça, que é inicializado com a trituração da mesma com o intuito de obter um granulado com partículas de dimensões entre 0.25 e 0.42 mm. É importante, na análise química, garantir que o tamanho do granulado seja uniforme, para não influenciar os resultados da análise [7].

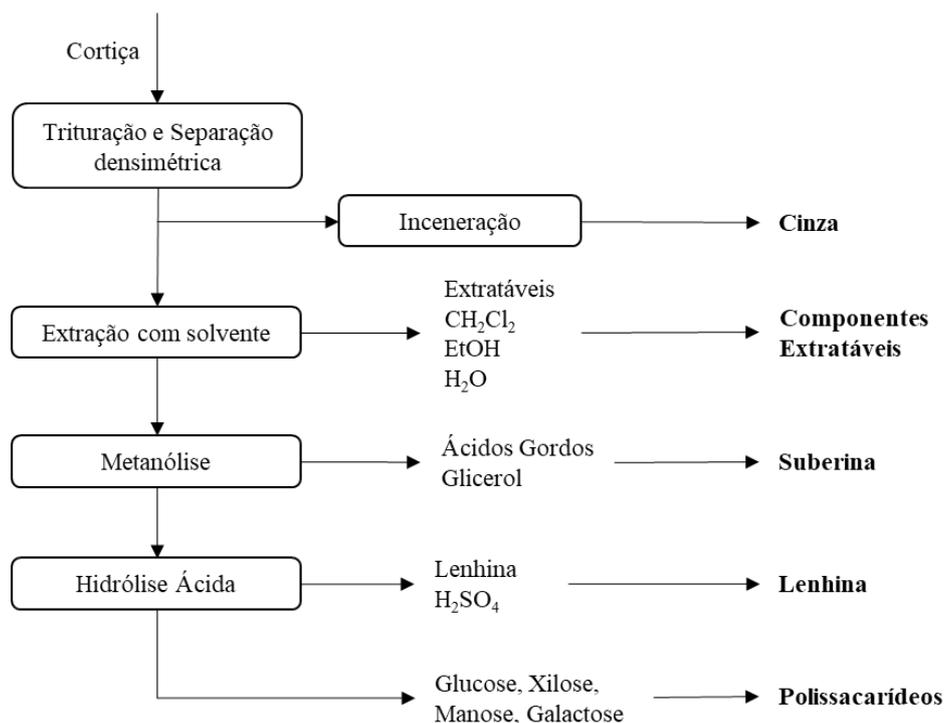


Figura 2.5 - Fluxograma do processo da análise química da cortiça [7].

A cortiça apresenta uma vasta gama de propriedades físicas, que a torna num material único. É um material flutuante (89.7 % consiste em matéria gasosa), impermeável (tanto a líquidos como a gases), com elevada elasticidade e compressibilidade, é suave ao toque e hipoalergénica; apresenta uma condutividade térmica baixa, cerca de 0.045 W/mK (excelente capacidade de isolamento térmico), e uma elevada resistência ao atrito. Adicionalmente, a cortiça é um material 100 % natural, reutilizável e reciclável [3],[5].

A extração da cortiça é possível através do processo de descortiçamento do sobreiro, sendo que este deve ser realizado entre maio e agosto, num intervalo de tempo de nove anos. Este processo, como ainda é essencialmente manual, deve ser realizado por especialistas, por forma a não danificar nem a casca nem a árvore. Ao longo da sua vida, o sobreiro pode ser descortiçado 15 a 18 vezes, sendo que o primeiro descortiçamento ocorre após 25 anos de vida do sobreiro [3],[10].

Durante o ciclo de vida do sobreiro, são produzidos três tipos/qualidades de cortiça, nomeadamente a cortiça virgem, obtida a partir do primeiro descortiçamento (não apresenta a qualidade ideal para a produção de rolhas, pelo que é transformada em aglomerados, para a produção de pavimentos e isolamentos), a cortiça secundária, obtida no segundo descortiçamento (é também transformada em aglomerados para utilização em diferentes aplicações), e a cortiça amadia ou de

reprodução, conseguida a partir do terceiro descortiçamento (já exibe as propriedades ideais para a produção de rolhas de qualidade) [3].

A utilização da cortiça é antiquíssima, sendo utilizada em equipamentos de pesca, em rolhas para vasos ou para simples uso doméstico. Porém, a utilização da cortiça como vedante para garrafas surgiu apenas no ano 1680, quando o monge francês Dom Pierre Pérignon encontrou a solução ideal para vedar garrafas de champanhe. Foi a partir desta data que as rolhas, ainda que lentamente, começaram a ser inseridas no mercado [4].

Atualmente, a produção mundial de cortiça é de 201 mil toneladas, sendo que Portugal se destaca como líder na produção, com 49.6 % da produção total [6]. O principal setor, que utiliza cerca de 70 % da cortiça produzida, é a indústria vinícola. Porém, a construção civil, a indústria aeronáutica, e o desporto são áreas importantes onde o uso da cortiça se encontra em crescimento.

Adicionalmente, a cortiça também é usada em objetos simples do dia-a-dia, como em carteiras, cadernos, ou até, mesmo, em calçado. Por exemplo, a cortiça foi utilizada na criação de uma sola inovadora, “Sola de cortiça versátil e robusta, que dá resposta aos desafios de um modelo de Inverno”. Esta coleção, idealizada por Pedro Abrantes, da marca ASPORTUGUESAS foi lançada após o sucesso do seu modelo de Verão, *flipflops* de cortiça. Estes sapatos apresentam onze modelos diferentes com um design contemporâneo, com diversas conjugações de cores e uma ergonomia não necessita do uso de elásticos, fechos ou atacadores [11].

Um outro exemplo da utilização da cortiça em indústrias inovadoras foi o projeto “*Cork House*”, realizado em *Berkshire*, Reino Unido, que consistiu na construção de uma casa moderna, construída inteiramente a partir de cortiça (aglomerado de cortiça expandida), que se distingue devido à sua arquitetura emergente. Este protótipo foi submetido a sofisticados testes laboratoriais com o intuito de “avaliar a *performance* estrutural e penetração de chuva e fogo” [12].

Na Figura 2.6 estão ilustradas algumas das muitas aplicações da cortiça [3].



Figura 2.6 – Exemplos das várias aplicações da cortiça.

## 2.2. Produção de rolhas de cortiça

Contudo, a área de maior importância na Corticeira Amorim é o fabrico de rolhas. Estas podem ser divididas em Rolhas Naturais, Rolhas Aglomeradas, Acquamark, NDtech, Spark, Twin Top, Neutrocork, Advantec, Helix e Top Series. A sua produção anual é de milhares de milhões de rolhas, o que assegura a dimensão de um portfólio variado e cumpre os padrões de desempenho em todos os tipos de vinho, champanhes e bebidas espirituosas [1].

A rolha Natural é composta apenas por cortiça, e é recomendada para vinhos de reserva e vinhos tranquilos, que exijam estágio em garrafa. A sua capacidade de vedação é irrepreensível, o que torna perfeita a evolução e a maturação do vinho. Por outro lado, as rolhas Top Series, rolhas às quais é acoplada, no topo, uma cápsula, são geralmente usadas para a vedação de bebidas espirituosas ou vinhos licorosos. Este bar top (rolha capsulada), tanto pode ser constituído por uma rolha natural como uma rolha microaglomerada, dependendo da necessidade e/ou exigência do cliente.

### 2.2.1. Produção de rolhas naturais

O esquema da Figura 2.7 representa o processo de produção de rolhas naturais, que se inicia aquando o descortiçamento do sobreiro [13]. Assim que são recebidas, as placas de cortiça são escolhidas para que, depois de empilhadas, possam ficar a estabilizar. Após a estabilização, a cortiça é cozida, com o intuito de extrair as substâncias hidrossolúveis, aumentar a elasticidade e amaciar as pranchas. Depois da cozedura, é feita uma nova estabilização das pranchas, durante algumas semanas, para atingir uma humidade de 8-16 % (m/m). Posteriormente, as pranchas são escolhidas e separadas, consoante o seu aspeto visual e a sua espessura. As mais espessas são cortadas em diversas secções transversais (rabaneação), seguindo para a operação subsequente, a preparação de quadros/brocagem. A brocagem é a forma mais comum para a fabricação das rolhas naturais, donde se obtém uma rolha sem deformação nos limites dimensionais. As rolhas seguem, então, para a retificação dimensional, onde ocorrem operações mecânicas de polimento e/ou ponçagem, para garantir as especificações necessárias e, por fim, são escolhidas de acordo com o seu aspeto visual e divididas por classes. As aparas da broca seguem para trituração, para serem usadas na produção das rolhas microaglomeradas, revestimentos e isolamentos [13].

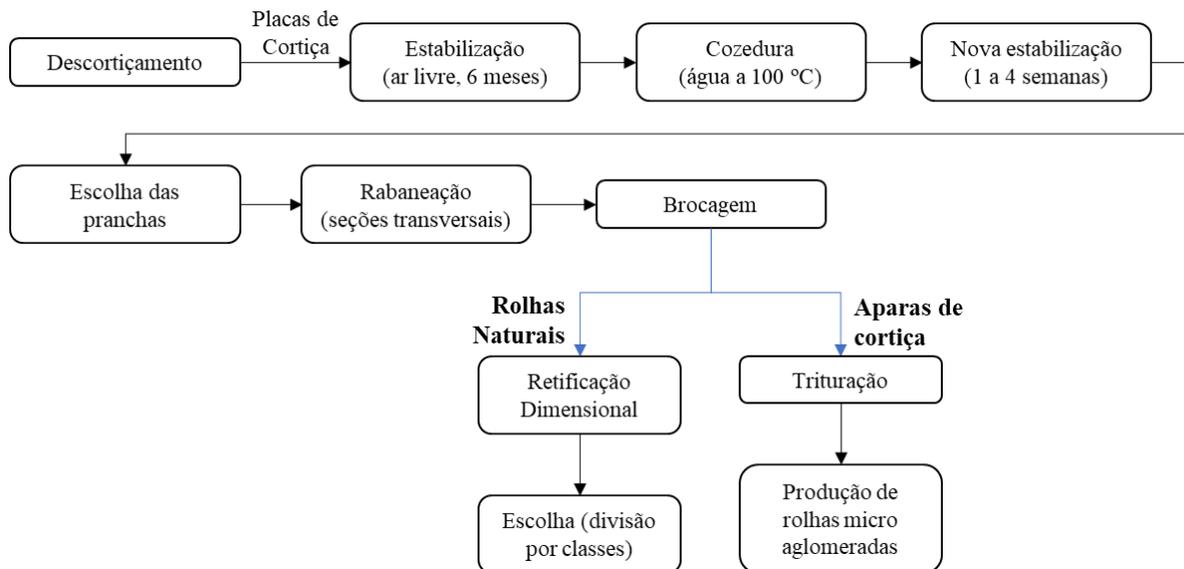


Figura 2.7 - Esquema do processo de produção de rolhas Naturais. Adaptado de [13]

### 2.2.2. Produção de rolhas microaglomeradas

Anualmente, a indústria corticeira gera cerca de 68 a 85 mil toneladas de resíduos de cortiça resultante da produção de rolhas naturais (aparas das placas de cortiça) e ainda de rolhas que não reúnem as características necessárias para aprovação no processo de controlo (rolhas com defeito), o que corresponde a aproximadamente 75 % da cortiça colhida. Com o intuito de valorizar e explorar o potencial destes resíduos foram procuradas novas aplicações, sendo a principal estratégia de reutilização destes resíduos a sua trituração para produção do granulado de cortiça. O granulado é utilizado na produção de novos e variados produtos, como por exemplo a produção de rolhas microaglomeradas. Para além desta aplicação, uma parte dos resíduos é queimada para gerar calor, contudo, ainda existe uma elevada percentagem de resíduos que se encontra subutilizada e que é enviada para aterros [14].

As rolhas microaglomeradas podem ser produzidas por dois processos distintos, extrusão ou moldação. Na Unidade Industrial De Sousa (DS), são produzidos dois tipos de rolhas aglomeradas Neutrocork (NC) e Neutrotop (NT), ambas obtidas por moldação, onde é usado granulado com dimensões entre 0.5 a 2 mm. A diferença entre estes dois tipos de rolhas Neutro é apenas a taxa de compressão aplicada aquando da sua formação. Assim, as rolhas NT sofrem compressão axial e radial, que provoca uma maior taxa de compressão global, causando uma densidade mais elevada ( $310 \pm 40 \text{ kg/m}^3$ ). No caso das rolhas NC, como a compressão é apenas radial, as rolhas apresentam uma densidade inferior ( $280 \pm 40 \text{ kg/m}^3$ ).

A produção de rolhas microaglomeradas na UI-DS inicia-se com a receção das aparas obtidas na produção de rolhas naturais ou de outros resíduos de cortiça. O segundo passo do processo é a trituração de todo o material rececionado, seguido de um controlo do granulado para aprovação do lote. Este controlo consiste na avaliação de variados parâmetros, como a humidade, a massa volúmica, a granulometria e conteúdo de 2,4,6-tricloroanisol (TCA). Se o lote for aprovado, segue para um processo de separação densimétrica, de acordo com a sua massa volúmica ( $60 \pm 2 \text{ kg/m}^3$ ), para obter granulados específicos para a fabricação de rolhas. Posteriormente é submetido a um tratamento térmico com vapor, denominado de ROSA, que promove a remoção de aromas indesejáveis e odores desagradáveis presentes na cortiça, e também de TCA, sem qualquer adição de

outros produtos químicos [8]. Após este tratamento, o granulado passa por um secador, para reduzir a humidade, visto que, na etapa anterior, observa-se um aumento do valor deste parâmetro devido ao uso de vapor de água e, nas condições ótimas de processamento o teor de humidade deve ser de  $8 \pm 3$  % (m/m).

No processo de moldação, o granulado (cerca de 75 % (m/m)) é misturado com uma cola de poliuretano e com óleo parafínico que lubrifica os moldes, prevenindo o seu desgaste e facilitando a remoção dos corpos, finda a prensagem e reticulação da cola. A mistura é alimentada a moldes individuais através de um único silo, que fornece todas as moldadoras da fábrica, como ilustrado na Figura 2.8 [13].



*Figura 2.8 - Moldadora utilizada na produção de rolhas microaglomeradas.*

Depois desta mistura ser compactada nos moldes, passa por fornos onde ocorre a reticulação (cura) da cola. Esta etapa pode ser realizada de duas formas, único forno com temperaturas entre 115 e 130 °C, ou gradualmente, ou seja, com recurso a uma passadeira que desloca os moldes por dois fornos distintos, para promover uma reticulação mais gradual.

Na unidade industrial DS, esta etapa é feita gradualmente, a mistura é aquecida num primeiro forno, que se encontra entre 50 °C e 90 °C, “forno frio”; depois passa para outro forno onde as temperaturas variam entre 115 °C e 130 °C, “forno quente”. Por fim, para evitar um choque térmico, os tabuleiros voltam a passar pelo forno frio, antes de serem colocados à temperatura ambiente. Todo este processo demora cerca de 30 minutos.

Os corpos das rolhas ficam a estabilizar durante 36 horas, e para uma amostra escolhida aleatoriamente, é feito um novo controlo de qualidade para avaliar parâmetros como as dimensões, a massa volúmica, humidade e permeabilidade. Após o período de estabilização, os corpos seguem para os acabamentos mecânicos, onde são retificados, tanto em termos de comprimento, como de diâmetro. Esta retificação de tamanho é feita recorrendo a três equipamentos diferentes, nomeadamente as ponçadeiras, que corrigem o diâmetro, as topejadeiras que corrigem o comprimento e as chanfradeiras que fazem o chanfrado nas rolhas. Seguidamente, as rolhas seguem para a lavação, uma etapa que permite desinfetar e homogeneizar a cor das rolhas. Por fim, as rolhas são embaladas e expedidas para os clientes [13].

Quando recebidas na ATS, as rolhas são submetidas a uma série de procedimentos, que se inicia com a retificação do tamanho, para ajustar as dimensões ao calibre pretendido. Posteriormente, as rolhas seguem para os acabamentos mecânicos (chanfradas ou boleadas). Depois deste ajuste, é necessário realizar uma nova lavação às rolhas retificadas, que visa a remoção das impurezas, seguida de um tratamento de superfície, que consiste no revestimento da rolha com produtos específicos, como parafina (sólida ou fundida) e silicone, de modo a uniformizar a superfície da rolha e ajudar na lubrificação, para uma melhor inserção e vedação na garrafa. Estes revestimentos são usados em diferentes quantidades e são aplicados a diferentes temperaturas, consoante o tipo de tratamento de

superfície requerido. Por fim, as rolhas passam pelo setor da capsulagem, onde são acopladas às cápsulas, que podem ter várias cores e tamanhos, e, depois, são embaladas para expedição.

### 2.3. Colas em uso na Produção

Na produção de rolhas microaglomeradas, é necessário o uso de colas, que permitem consolidar os materiais, bem como preencher os espaços vazios entre cada grânulo. Desta forma, a quantidade de cola necessária depende diretamente do tamanho do granulado. Considerando 100 g de granulado, são necessárias 10 a 20 g de cola para granulados com dimensões entre 2 a 8 mm, e 20 a 30 g para granulados com dimensões entre 0.5 a 2 mm (dimensões utilizadas na produção de rolhas na UI- DS) [15].

O uso de cortiça aglomerada foi iniciado nos Estados Unidos da América, em 1891 [4]. De acordo com a finalidade do aglomerado, diferentes produtos também eram usados como agentes aglomerantes (como o asfalto, a borracha ou o gesso), não sendo obviamente apropriados para o uso alimentar, e conseqüentemente para a produção de rolhas aglomeradas.

Atualmente, são usadas resinas de poliuretano (PU), devido às propriedades que apresentam e que satisfazem os requisitos necessários, por serem certificadas para contacto alimentar. Apesar dos isocianatos após o processo da cura, não existirem livres, o seu manuseamento pode causar vários problemas devido à sua elevada toxicidade, sendo uma principal consequência a asma ocupacional, além de irritação nos olhos, nariz e pele [16].

A adesão das colas ao granulado de cortiça desempenha um papel importante na produção industrial de rolhas microaglomeradas. Sabendo-se que a adesão é uma etapa limitante deste processo é importante garantir que a cola se espalhe na superfície do granulado, para conseguir uma boa aglomeração, e conseqüentemente um corpo microaglomerado bem aglutinado. Para avaliar a capacidade de adesão das colas, é normalmente determinada a molhabilidade da cortiça pela cola, que é conseguida através da medição do ângulo de contacto formado por uma gota de cola na superfície dos grânulos de cortiça [17]. Através da equação de Young-Dupré, é possível verificar que ao diminuir a tensão superficial da cortiça, o ângulo de contacto é reduzido, melhorando, assim a molhabilidade e garantindo, desta forma, uma boa adesão à cola [18].

#### 2.3.1. Poliuretanos

A produção de resinas de poliuretano teve início em 1940, quando Otto Bayer combinou um poliól com um poliisocianato [19]. Desde então, o desenvolvimento destes produtos cresceu exponencialmente, sendo que atualmente são usados em combinação com diversos materiais, desde vidro a madeira, plásticos e cerâmica. Conhecidos pela sua adesão, flexibilidade, boa performance a baixas temperaturas, elasticidade, e elevadas forças coesivas, os PUs constituem uma família de polímeros muito versáteis. São vulgarmente usados como espumas flexíveis, semirrígidas e rígidas, e como elastómeros em tintas, adesivos e revestimentos [20].

A síntese da maior parte dos poliuretanos ocorre pelo processo de poliadição, baseada na reação entre um grupo isocianato ( $R-NCO$ ) e um grupo hidróxilo ( $R-OH$ ). Esta reação de poliadição é exotérmica, e pode ocorrer à temperatura ambiente [21]. A formação de um polímero de PU pode ser ajustada consoante as propriedades desejadas, onde parâmetros como a composição e a massa molecular dos reagentes usados podem ser adaptados para permitir compatibilidade com a aplicação pretendida.

Como referido anteriormente, as colas de PU apresentam características diversas e ajustáveis, sendo, por isso, usados numa vasta gama de aplicações. Para a aglutinação do granulado de cortiça, na produção de rolhas microaglomeradas, as colas usadas são pré-polímeros de poliuretanos que contêm grupos isocianatos com terminais reativos (-NCO), como representado na Figura 2.9.

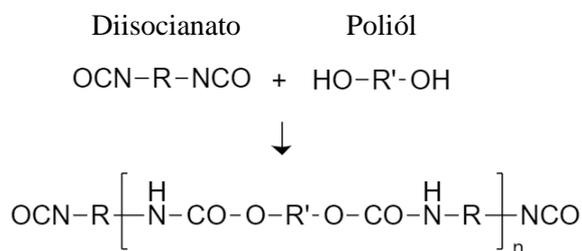


Figura 2.9 - Reação de um isocianato com um poliól (em proporções adequadas) para formar um pré-polímero de poliuretano, com terminais reativos. Adaptado de [21]

Variando a composição molecular dos PUs, características como a rigidez, a elasticidade, e a ramificação, podem ser ajustadas consoante as especificações necessárias [22]. Estes apresentam várias vantagens, principalmente o seu baixo custo, baixa temperatura de transição vítrea, elevada rapidez de cura (ajustável com catalisador) e elevada resistência (devido a formação de ligações cruzadas).

Embora os PUs apresentem inúmeras vantagens, como enumerado acima, também têm algumas limitações, como, por exemplo, a sensibilidade à hidrólise e a degradação térmica.

As ligações de uretano, tornam os poliuretanos suscetíveis à hidrólise, principalmente quando são expostos a humidades elevadas, dando origem a aminas e dióxido de carbono [23]. Assim, a estabilidade hidrolítica depende de algumas propriedades do polímero, como o grau de reticulação ou a sua cristalinidade. Os PUs com segmentos bem definidos, rígidos e cristalinos, apresentam uma estabilidade hidrolítica superior [24].

A degradação térmica dos PUs é principalmente devida à decomposição das ligações de uretano, que pode ocorrer de formas distintas. Esta estabilidade depende da funcionalidade do poliól, da quantidade de grupos uretanos e, ainda, da posição destes grupos na cadeia polimérica. Esta é superior quanto maior for o grau de reticulação do polímero [23],[25].

### 2.3.1.1. Produção de Poliuretanos

As principais matérias-primas usadas na produção de poliuretanos, para a indústria corticeira são, como visto anteriormente, os isocianatos e os polióis.

Na produção de rolhas microaglomeradas, os isocianatos mais comuns são o diisocianato de difenil metileno (MDI) e o diisocianato de tolueno (TDI). Estes dois tipos de isocianatos apresentam diferentes isómeros, ilustrados na Figura 2.10, e no geral constituem, 90 % do mercado total de isocianatos [26].

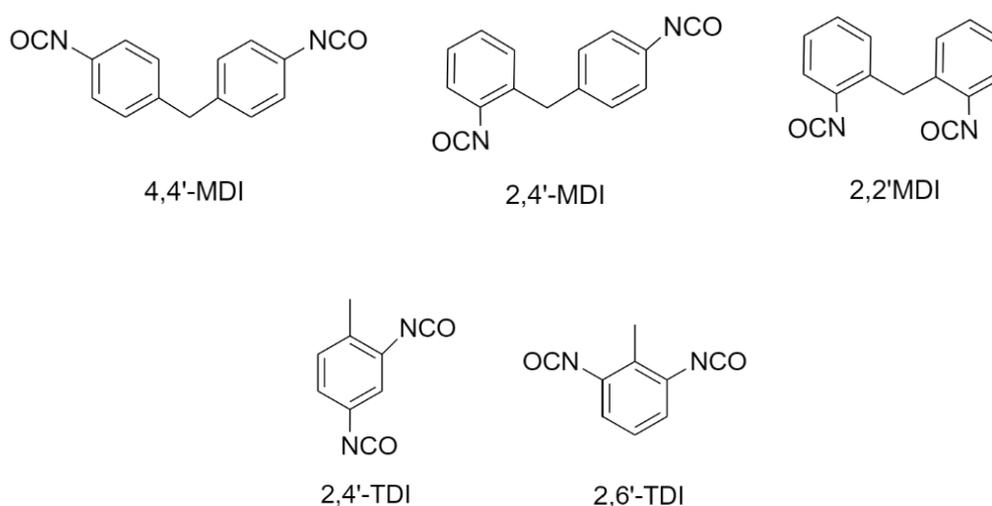


Figura 2.10 - Isômeros de MDI monomérico (em cima) e TDI monomérico (em baixo). Adaptado de [26]

Os isocianatos de TDI são utilizados para o fabrico de espumas flexíveis, visto que as estruturas dos isómeros permitem uma mobilidade elevada das ligações, comparativamente aos isómeros de MDI. Devido à presença de dois anéis aromáticos nos isómeros de MDI, a mobilidade das cadeias formadas é menor, originando poliuretanos mais rígidos. O TDI apresenta uma maior pressão de vapor e uma maior toxicidade do que o MDI, o que requer medidas de precaução especiais durante o seu manuseamento [19].

Tanto o MDI como o TDI são isocianatos aromáticos e pertencem a um vasto grupo, onde estão incluídos outros compostos, tais como naftaleno diisocianato (NDI) ou diisocianato de m-tetrametilxileno (TMXDI), que não são tão relevantes na indústria corticeira. Para além dos isocianatos aromáticos, também existem os isocianatos alifáticos, como, por exemplo, diisocianato de hexametileno (HDMI) ou diisocianato de isoforona (IPDI), usados maioritariamente para revestimentos, mas também em rolhas microaglomeradas [20].

Entre os isocianatos aromáticos e os alifáticos, existem algumas diferenças. Enquanto que os isocianatos aromáticos originam PUs com segmentos bem definidos, rígidos e cristalinos, os isocianatos alifáticos produzem segmentos amorfos ou semi-cristalinos. Estas diferenças são evidentes nas propriedades de tração, isto é, na resistência mecânica dos polímeros à rutura. Assim, os PU sintetizados com MDI são mais fortes e resistentes do que os sintetizados com HDMI [19].

Normalmente, os isocianatos aromáticos são mais reativos devido à presença de grupos substituintes recetores de eletrões no seu anel, enquanto que, nos isocianatos alifáticos, existem dadores de eletrões que diminuem a sua reatividade. Os isocianatos alifáticos, apresentam, como vantagem, a sua estabilidade em termos de cor, bem como a resistência ao amarelecimento quando expostos à luz. Por outro lado, apresentam como desvantagem, uma baixa resistência a solventes orgânicos e a óleos [27].

Relativamente aos polióis, estes conferem aos PUs uma vasta gama de propriedades, que são maioritariamente determinadas pela sua composição química, grau de ramificação e massa molecular. Os polióis apresentam valores de massa molecular que variam entre 200 a 10000 g/mol e podem ser divididos em dois tipos, os de base poliéter, o grupo com maior uso comercial, e os de base poliéster [22]. O uso desta matéria-prima permite a fabricação de uma gama de produtos com um custo relativamente baixo [20].

Os polióis de base poliéter (Figura 2.11) são produzidos a partir da adição de éteres cíclicos, especialmente óxido de propileno e óxido de etileno a moléculas “iniciadoras”, como o glicol, a água

ou a glicerina. Dependendo da sua estrutura, podem ser obtidos dois grupos de poliéteres: polióis de cadeia longa, utilizados maioritariamente para PU flexíveis, e polióis de cadeia curta, utilizados para PU rígidos [20]. Uma desvantagem associada ao uso de polióis do tipo poliéter é a degradação termo-oxidativa que pode ser provocada pela exposição ao calor e oxigénio mas, que pode ser evitada com o uso de antioxidantes [28].

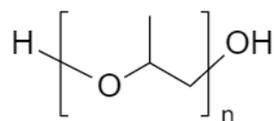


Figura 2.11 - Estrutura molecular de um poliól de base poliéter, poli(oxipropileno glicol) [19].

Os polióis de base poliéster (Figura 2.12) foram os primeiros a ser aplicados no desenvolvimento de espumas de poliuretano e são produzidos por policondensação de polióis di- e tri- funcionais com ácidos carboxílicos [20]. A unidade de repetição na cadeia do poliéster é o grupo éster (-O-CO). Tipicamente, estes polióis apresentam um menor custo, oferecem resistência à abrasão e, ainda, promovem a adesão [22].

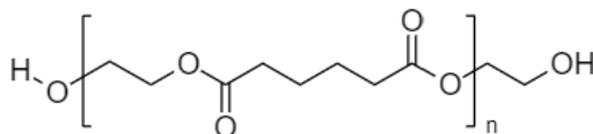


Figura 2.12 - Estrutura molecular de um poliól de base poliéster, poli(adipato de etileno) [19].

Para além dos principais constituintes usados na formulação de colas de PU, outros componentes são normalmente adicionados, como, por exemplo, os catalisadores, reticulantes, solventes, plastificantes, entre outros [19], com o intuito de garantir qualidade e variedade nos produtos de PU que são comercializados.

Os **catalisadores** são usados para obter uma velocidade de reação de cura específica, e os mais utilizados na síntese de poliuretanos são aminas terciárias, que promovem as reações dos isocianatos quando estas ocorrem a temperaturas moderadas, como as reações com etanol e água. Por outro lado, quando as reações ocorrem a temperaturas elevadas os catalisadores que melhor se adequam são bases fortes, como o hidróxido de sódio (NaOH) [22]. Catalisadores como metais também são utilizados, ainda que em menor quantidade.

Em relação aos **solventes**, estes são usados maioritariamente para reduzir a viscosidade das formulações ou para melhorar a sua capacidade de adesão. Estes devem ser usados em pequenas quantidades para evitar quebras nas ligações cruzadas, após a cura do PU. Os solventes utilizados são, normalmente, cetonas e acetatos, cloreto de metileno ou xileno [22].

Com o intuito de aumentar a flexibilidade do PU produzido, são adicionados **plastificantes**, que são substâncias orgânicas inertes com baixas pressões de vapor, maioritariamente ésteres. Ao adicionar um plastificante, este ocupa o espaço entre as cadeias do polímero, reduzindo a temperatura de transição vítrea e, por sua vez, as interações moleculares entre as cadeias, aumentando a flexibilidade do polímero [29].

Os **reticulantes** são compostos químicos que apresentam extremidades reativas para grupos funcionais específicos (aminas, sulfidrilos, entre outros). O uso de reticulantes na síntese de um polímero permite a união das cadeias através de ligações covalentes, dando origem a polímeros

reticulados [30]. Uma vasta gama de reticulantes com diferentes reatividades, como por exemplo as diaminas, são responsáveis pela formação destes polímeros reticulados [29].

Relativamente aos **aditivos**, estes são de vários tipos e são usados para adaptar as características do PU a diversas aplicações. Podem ser promotores de adesão, pigmentos e corantes, antioxidantes, agentes de estabilização, tensioativos, extensores de cadeia, entre outros [22]. Por exemplo, os **extensores de cadeia** são reagentes de baixo peso molecular que garantem a resiliência e flexibilidade dos PUs, através da formação de cadeias longas. Estes podem ser classificados consoante a sua composição, isto é, podem incluir grupos terminais hidróxilo, como o 1,4-butanodiol, ou grupos terminais amina, como a etilenodiamina [31]. Os extensores de cadeia que contêm grupos hidróxilo reagem mais devagar do que os que contem grupos amina, sendo por vezes necessário adicionar catalisadores.

#### 2.3.1.2. Interação com a cortiça

As colas de poliuretano permitem obter uma boa coesão do granulado de cortiça e garantem boas propriedades, tanto físicas como mecânicas, para a rolha microaglomerada. A interação estabelecida entre estas colas e os componentes da cortiça, torna as colas de poliuretano uma excelente escolha para esta aplicação. Estas interações ocorrem através da formação de ligações entre os grupos (-OH) presentes na cortiça e os terminais reativos (-NCO) do pré-polímero do PU, durante a mistura dos componentes das rolhas e a sua compressão nos moldes [32]. Estas interações conferem às rolhas as propriedades mecânicas necessárias (como a elasticidade, e resiliência interna), uma baixa porosidade, e conferem também impermeabilidade e homogeneidade [15].

Durante o processo de produção das rolhas aglomeradas, devemos utilizar um granulado com alguma humidade residual (além da humidade ideal do granulado) para facilitar o estabelecimento das ligações entre a cortiça e a cola. Esta mistura é, então, colocada em moldes, que irão ser colocados dentro de um forno quente, por forma a acelerar o processo de cura, até obter a forma desejada. O processo de cura termina quando expomos as rolhas à temperatura ambiente, ficando posteriormente a estabilizar.

#### 2.3.2. Pré-Polímeros de Poliuretano

A cola usada normalmente na produção de rolhas é um pré-polímero de poliuretano, sintetizado com MDI, pois fornece à rolha uma boa elasticidade e flexibilidade, e é compatível com o contacto alimentar [33]. Porém, os pré-polímeros de poliuretanos à base de TDI são normalmente mais flexíveis e, sendo a flexibilidade uma das características cruciais para as rolhas de cortiça, a substituição do MDI pelo TDI encontra-se em crescimento. Assim, na unidade industrial DS estão a ser usadas, na produção de rolhas, colas de poliuretano sintetizadas com TDI.

No transporte e armazenamento dos pré-polímeros de TDI é necessário tomar diversas precauções para evitar reações secundárias visto que, na presença de vestígios de água, os terminais reativos podem reagir e alterar as propriedades do pré-polímero de poliuretano.

A polimerização dos pré-polímeros de base de TDI é iniciada pela reação entre a água e um terminal reativo do isocianato (-NCO), havendo formação de ácido carbâmico, que se decompõe num terminal reativo de amina. A amina reage posteriormente com outro terminal reativo -NCO formando um polímero de poliuretano, como ilustrado na Figura 2.13.

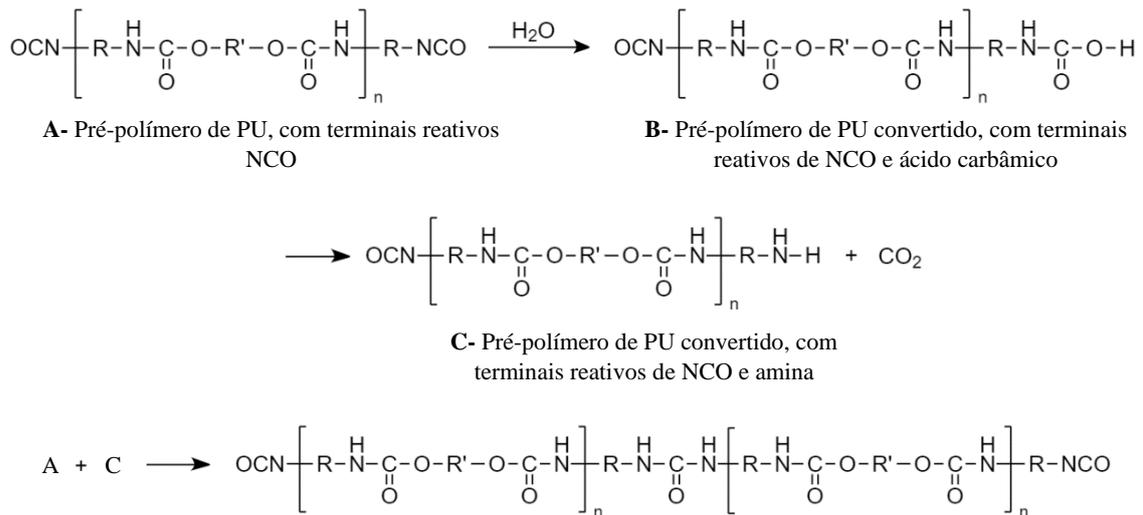


Figura 2.13 - Polimerização do pré-polímero de poliuretano iniciada pela água [33] (adaptado)

Para além da reação da cura dos pré-polímeros, exemplificada na Figura 2.13, entre os grupos isocianatos dos pré-polímeros também podem reagir com os grupos hidróxilo da cortiça. A presença de alguma humidade residual na cortiça facilita a sua ligação com o polímero aumentando a rapidez de cura do poliuretano, devido ao efeito catalítico da água.

A resiliência e flexibilidade das rolhas dependem de características como o tamanho do granulado, a quantidade de cola, entre outros. O tempo necessário para o processamento das rolhas aglomeradas é condicionado pela duração de reação da cura da cola, após a mistura com o granulado [15].

As colas sintetizadas com TDI são líquidas transparentes, apresentam um aspeto incolor ou ligeiramente amarelado; geralmente não contém matérias sólidas em suspensão e podem, ou não, conter óleos na sua composição. Um dos parâmetros principais a ter em conta quando se produzem rolhas microaglomeradas é a temperatura de reticulação, isto é, a temperatura favorável para que a cura das colas ocorra na totalidade, sendo que esta depende de duas variáveis: o tempo e a temperatura. Outro parâmetro importante para obter uma boa aglomeração da cortiça, é o teor de NCO, sendo necessário que o pré-polímero tenha um teor de NCO compreendido entre 2.5 a 3.5 % [15].

## 2.4. Colas de Base Natural

Atualmente, existe uma grande urgência em desenvolver novos produtos, produtos de base natural, com o intuito de ir ao encontro das tendências ecológicas mundiais e para impulsionar a indústria a oferecer soluções ‘amigas do Ambiente’ e reduzir a dependência da indústria corticeira em recursos fósseis. Um produto de base natural é um produto sintetizado a partir de recursos renováveis, agrícolas ou florestais, incluindo a madeira e alguns dos seus resíduos colheitas e resíduos agrícolas [34].

As colas de origem natural são importantes para que seja possível substituir as resinas de PU derivadas do petróleo, minimizando os riscos que estas apresentam, e para responder à elevada pressão do mercado para implementação de soluções viáveis [35]. Para aumentar o conteúdo vegetal renovável dos poliuretanos, foi, inicialmente, substituído o poliól regularmente usado por um poliól de base natural sintetizado a partir da sacarose (um dissacarídeo composto por glucose e frutose);

porém, o PU resultante, apresenta um conteúdo renovável muito baixo. Outra forma seria através da síntese de poliésteres de base natural por condensação de ácidos di-carboxílicos de base natural (como ácido adípico e succínico) com pólios [36].

Assim, a solução alternativa que melhor se enquadra neste contexto será o uso de pólios de base natural, sintetizados com óleos de ricínio e de girassol na síntese de poliuretanos, visto que estes representam 60 a 70 % da sua constituição.

O desenvolvimento de novas colas sintetizados a partir de polióis de base vegetal provoca uma diferença significativa nas suas propriedades, tanto químicas, como físicas, e mecânicas e permite aumentar o conteúdo natural da cola em comparação às colas standard usadas na empresa.

#### 2.4.1. Óleos Vegetais

Os óleos vegetais constituem uma família de compostos, que é capaz de competir com produtos derivados de petróleo. As colas derivadas dos óleos vegetais podem ser sintetizados de uma forma análoga aos polímeros derivados do petróleo, apresentando características idênticas, como as propriedades e os custos de produção [25]. Os óleos vegetais apresentam várias características como baixo custo, disponibilidade elevada e não toxicidade e, permitem obviamente a produção de polióis de base natural.

Estes óleos são maioritariamente obtidos a partir das sementes ou grãos de variadas plantas, como a soja, a palma, a colza ou o girassol, e contém maioritariamente moléculas de triglicerídeos, que possuem vários grupos reativos, nomeadamente os grupos éster ou as ligações duplas, que permitem diversas reações químicas (Figura 2.14). A sua composição pode variar consoante a área geográfica, o tipo de semente usado, as condições climáticas e o tipo de solo [23].

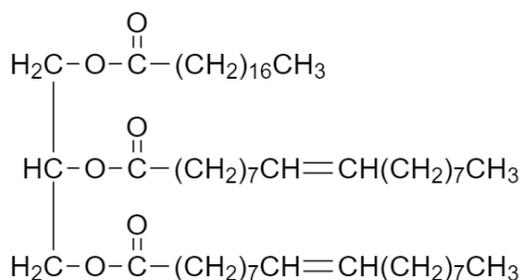


Figura 2.14 - Estrutura molecular de um triglicerídeo existente no óleo de girassol [37].

As propriedades dos poliuretanos variam consoante o tipo de óleo vegetal utilizado e dependem do número de grupos hidróxilo presente no poliól e, na sua distribuição. A composição dos ácidos gordos determina o grau de saturação do óleo; estes podem ser saturados com cadeias alifáticas não reativas ou insaturados com cadeias alifáticas que contém ligações duplas [38].

Como mencionado anteriormente, as moléculas de triglicerídeos possuem várias posições reativas úteis para reações de polimerização. Uma possível reação para a transformação dos óleos vegetais envolve a conversão das ligações duplas em grupos epóxidos, tornado, assim, possível a sua polimerização. Neste caso, a polimerização pode ocorrer por reações de policondensação, abertura do anel, ou polimerização radicalar [35].

A epoxidação é um processo de transformação dos óleos vegetais em polióis, que se encontra em crescimento na indústria. Esta consiste na conversão das ligações duplas presentes nos triglicerídeos em epóxidos. A reação de epoxidação, mais especificamente, a reação principal que envolve a

formação do grupo epóxido, é uma reação não catalisada onde estão envolvidos um alceno (contém uma ligação dupla) e o ácido peracético (contém um grupo -OOH), como está apresentada na Figura 2.15 [39],[40].



Figura 2.15 - Reação de epoxidação (formação do grupo epóxido).

Por último, a transformação do grupo epóxido num diol, ocorre através da abertura do anel epóxido formado com a adição de H<sub>2</sub>O (Figura 2.16) ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 2.17), por exemplo [40].

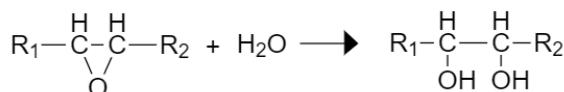


Figura 2.16 - Reação de abertura do anel epóxido na presença de água.

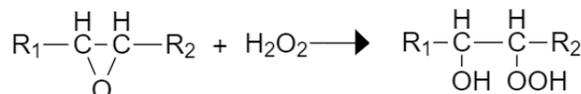


Figura 2.17 - Reação de abertura do anel epóxido na presença de peróxido de hidrogénio.

## 2.5. Objetivos do trabalho

Neste contexto, o primeiro objetivo desta dissertação foi direcionado para o estudo de vários parâmetros processuais para a otimização do produto Neutrotop Standard, com o intuito de melhorar o desempenho físico e mecânico destas rolhas.

O outro o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de rolhas microaglomeradas de origem natural, Neutrotop Bio, na unidade industrial DS. Esta inovação está baseada na substituição das colas das rolhas por uma cola com um conteúdo natural superior, proveniente do uso de polióis sintetizados com óleos vegetais, como mencionado anteriormente. Estas colas foram inicialmente testadas na forma de filme, sendo posteriormente selecionadas as mais promissoras para ensaios de qualidade e validação do produto, nomeadamente para avaliar o comportamento das colas de origem natural em rolhas microaglomeradas produzidas na moldadora piloto.

### 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os materiais e produtos químicos usados ao longo do trabalho experimental, assim como os procedimentos experimentais e equipamentos utilizados.

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Rolhas estudadas nos ensaios de otimização do NTTop Standard

Foram realizados vários ensaios com o objetivo de melhorar o desempenho físico e mecânico das rolhas microaglomeradas na garrafa, onde foram estudados parâmetros como o calibre, o tratamento de superfície, ou até mesmo, o acabamento, de rolhas retiradas da produção na ATS.

Todas as rolhas utilizadas nestes ensaios foram produzidas na unidade industrial DS pelo processo de moldação. De acordo com a informação fornecida pela DS, o granulado de cortiça usado apresenta uma densidade de  $60 \pm 2 \text{ kg/m}^3$ , humidade de  $8 \pm 3 \%$  (m/m), granulometria de 0.5 - 2 mm e a cola usada foi a rTDI1 (base de TDI). Os diferentes tipos de tratamento de superfície utilizados (Tabela 3.1) são aplicados consoante o tipo de rolha utilizado e consoante a necessidade do cliente.

Para o estudo da estabilidade dimensional, foram usados quatro conjuntos de 100 rolhas microaglomeradas cada (rolhas chanfradas com calibres de 27x19.5 mm e de 27x20 mm, e rolhas boleadas com calibre de 26.5x19.5 mm).

Para os ensaios de envelhecimento, os calibres usados foram 26.5x19.5 mm com tratamento de superfície (TS) S0 e PWS, e rolhas com calibre 27x19.7 mm com tratamento de superfície S0. Para o teste de fugas, os calibres estudados variaram entre 26.5x19.5 mm, 27x19.5 mm e, 27x19.7 mm e os TS considerados foram S0, S2 e S4 (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Descrição dos produtos químicos usados no tratamento de superfície das rolhas.

<i>Tipo de TS</i>	<i>Composição</i>
S0	Parafina
S2	Misto de Parafina + Silicose
S4	Silicose
PWS	Elastómero de Silicose

##### 3.1.2. Materiais utilizados no desenvolvimento do NTTop Bio

As colas de origem natural estudadas para o desenvolvimento do novo produto (NTTop Bio) encontram-se sumariadas na Tabela 3.2. Para além destas colas, foram também utilizadas colas já usadas no processo de moldação da unidade industrial DS, sintetizadas com TDI.

Neste trabalho, as colas de origem natural estudadas, são a cola B2, que resulta da reação de polióis de base natural com diisocianato de tolueno (TDI), e as colas B1 e B3, que resultam da reação de polióis de base natural com isocianatos alifáticos. Estas (B1 e B3) são colas inovadoras, visto que estão isentas de isocianatos aromáticos e apresentam um conteúdo natural de  $67 \pm 2 \%$ .

Como referência usaram-se as colas rTDI1 e a rTDI2, porque são estas que se encontram em uso na produção da unidade industrial DS. Para além destas colas de referência, foram estudadas colas alternativas com uma base química semelhante, sintetizadas com TDI, com o intuito de avaliar as que apresentam melhores características. As colas rTDI2, TDI8, rTDI1 e TDI6 contêm óleo parafínico na sua composição, para prevenir o desgaste dos moldes.

Tabela 3.2 – Identificação e principais características das colas utilizadas neste estudo.

<b>Cola</b>	<b>Base química (isocianato + poliól)</b>	<b>Temperatura reticulação (°C)</b>	<b>Viscosidade a 25 °C (cP)</b>	<b>% NCO</b>
B1	Alifático + polióis vegetais	115 a 135	5000±1500	9 ± 1,5
B2	TDI + polióis vegetais	120 a 140	8000 - 13000	2,0 - 4,0
B3	Alifático + polióis vegetais	115 a 135	5000±1500	9 ± 1,5
rTDI1	TDI + polióis	120 a 140	3000 - 8000	2,5 - 3,5
rTDI2	TDI + polióis	105	3000 - 8000	2,0 - 3,5
TDI1	TDI + polióis	125 a 135	5000 - 9000	3,0 - 5,0
TDI2	TDI + polióis	130 a 140	6000 - 10000	2,5 - 3,5
TDI3	*	130 a 140	4000 - 7000	2,0 - 3,0
TDI4	TDI + polióis	*	7000 - 13000	*
TDI5	TDI + polióis	125 a 135	5000 - 12500	2,2 - 3,2
TDI6	Aromático + poliéter	*	6000 ± 2000	3,8 - 4,6
TDI7	*	*	*	*
TDI8	*	*	*	*

\*sem ficha técnica ou ficha técnica que não apresenta valores

A produção de rolhas à escala piloto foi realizada na moldadora piloto da unidade industrial DS, onde o granulado de cortiça utilizado apresenta uma humidade de 12 % e granulometria entre 0.5 e 2 mm. A escolha das colas para a produção das rolhas na moldadora piloto foi baseada nos resultados obtidos na caracterização prévia das colas na forma de filmes.

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Método de produção do NTTop Standard

Todas as rolhas utilizadas nestes ensaios foram produzidas na unidade industrial DS pelo processo de moldação. Resumidamente, o processo consiste na mistura do granulado com a cola, que é posteriormente colocada em moldes individuais e passa por dois fornos para garantir a cura completa da cola. De seguida, as rolhas passam por vários processos, inicialmente pelo processo de retificação de tamanho, para obter o calibre desejado, e depois por uma etapa de lavagem seguida de uma etapa de tratamento de superfície.

### 3.2.2. Métodos para caracterização do NTTop Standard

#### 3.2.2.1. Estabilidade Dimensional (ao longo do tempo)

Com o intuito de estudar o comportamento de rolhas retiradas da produção, em termos de estabilidade, ao longo do tempo e do processo, foram realizados vários ensaios de estabilidade dimensional em diferentes estágios de produção. Foram avaliados vários conjuntos de rolhas com diferentes calibres e acabamentos mecânicos, sendo que cada conjunto analisado contém 100 rolhas. Para esta análise as rolhas foram deixadas à temperatura ambiente dentro de sacos de plástico abertos, e, recorrendo ao MedCork, foram efetuadas medições dimensionais, de massa volúmica e de humidade de cada rolha.

Para estudar o efeito da lavação foram analisados dois conjuntos de rolhas, rolhas boleadas com calibre de 26.5x19.5 mm e rolhas chanfradas com calibre de 27x19.5 mm. As medições foram realizadas antes e após a lavação, e posteriormente com um espaçamento de dois dias, durante 95 dias. Relativamente ao estudo do efeito do tratamento de superfície, também foram analisados dois conjuntos de rolhas, rolhas boleadas com calibre de 26.5x19.5 mm e rolhas chanfradas com calibre de 27x20 mm. Similarmente ao estudo do efeito da lavação, estes conjuntos de rolhas foram também analisados antes e após a lavação, antes e após o tratamento de superfície e, novamente, feitas medições de dois em dois dias, durante 69 dias.

#### 3.2.2.2. Teste de Fugas

Este teste teve como objetivo verificar se a rolha consegue vedar corretamente a garrafa, impedindo fugas, ou seja, perdas de líquido. Para isso, com auxílio do carrossel (equipamento cilíndrico com três patamares, ilustrado na Figura 3.1), inserimos as rolhas a analisar em tubos de acrílico (vinte e quatro) de 18 mm, que simulam o gargalo da garrafa.

Os parâmetros analisados neste teste foram o diâmetro (19.4, 19.5 e 19.7 mm), o comprimento (23 e 27 mm) e o tratamento de superfície das rolhas (S0, S2 e S4). Para facilitar a comparação de alguns destes parâmetros analisados e com o intuito de visualizar mais facilmente as diferenças, dividimos os tubos do carrossel em dois, podendo, assim, analisar, por exemplo, dois calibres diferentes. Com este teste podemos verificar dois tipos de fugas: fuga central ou interna (a rolha tem pequenos orifícios por onde pode passar ar) e fuga lateral (onde a fuga ocorre entre a rolha e o gargalo da garrafa).



Figura 3.1 - Tubos de acrílico e Carrossel utilizado para os testes de fugas.

Os tubos de acrílico, já com as rolhas inseridas, foram submersos em copos com água ou cognac, de acordo com a Figura 3.1, tornando, assim, possível verificar o efeito da pressão em cada rolha, individualmente, para diferentes pressões, nomeadamente 0.3, 0.6, 0.9 e 1 bar. Os resultados são apresentados qualitativamente e baseiam-se numa escala com 5 níveis (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Escala de avaliação do nível de fugas.

<i>Nível</i>	<i>Fugas</i>
0	Sem fugas
1	Poucas bolhas (1 a 3) e de tamanho reduzido
2	Nível intermédio, bolhas pouco maiores e em maior quantidade
3	Muitas bolhas e com tamanhos relativamente grandes
4	Observa-se borbulhar na superfície da rolha (entre a rolha e o tubo)
5	Observa-se borbulhar que sobe até à superfície do líquido (faz um fiozinho de bolhas)

### 3.2.2.3. Forças de inserção e extração

Os testes de medição das forças de inserção e extração são ensaios de controlo de qualidade realizados na empresa, com a finalidade da aprovação do produto. O parâmetro estudado neste ensaio foi o calibre das rolhas (mais especificamente 27x19.7 mm) em garrafas específicas utilizadas nos ensaios laboratoriais da empresa (garrafas V e X, que têm formatos distintos e apresentam capacidades diferentes, 70 cl e 75 cl, respetivamente).

Recorrendo ao ExtraLab Plus (sistema de medição de forças de inserção e extração), é possível medir as forças necessárias para inserir e extrair uma rolha capsulada da garrafa. O valor das forças de inserção é retirado diretamente do equipamento e encontra-se expresso em daN (decanewtons). Para estes ensaios as garrafas são preenchidas com uma solução de etanol a 40 % (v/v) e permanecem na vertical durante 24 horas. Após a inserção, as rolhas permanecem na garrafa durante 24 horas para garantir a adaptação correta ao perfil do gargalo, sendo depois feita a extração e o registo das respetivas forças. Os valores admitidos para a força de inserção estão compreendidos entre 15 e 20 daN, e, no caso da força de extração, aceitam-se valores entre 5 e 11 daN.

### 3.2.2.4. Envelhecimento

Na ATS, as rolhas são usadas para vedar garrafas com bebidas espirituosas, ou seja, bebidas com uma elevada percentagem de etanol e que têm um consumo prolongado. Assim, realizámos o estudo de envelhecimento com o intuito de simular o comportamento da rolha e estudar as variáveis (parâmetros processuais) que afetam o envelhecimento da mesma. Para cada variável estudada foram utilizadas 10 garrafas laboratoriais, sendo os resultados obtidos uma média desses dez valores.

Este estudo foi realizado com o intuito de simular o comportamento da rolha capsulada quando inserida numa garrafa com solução de etanol a 40 % (v/v). As garrafas foram colocadas verticalmente numa câmara climatizada a 40 °C durante 4 semanas, para submeter as rolhas a condições extremas de temperatura.

Assim, as variáveis estudadas neste trabalho foram o efeito da TFQ (temperatura do forno quente), do diâmetro, do tratamento de superfície (tratamento alternativo ao usado) e, ainda, o efeito da massa volúmica. Antes e depois das 4 semanas, foram medidos o peso da rolha (para determinar a absorção) e a massa da garrafa (para calcular o *leakage*) e, no fim do ensaio, foi medida a força de extração e analisado a presença/ausência de *push-up*.

### 3.2.3. Métodos utilizados no desenvolvimento do novo produto NTop Bio

#### 3.2.3.1. Preparação e caracterização dos filmes de cola

De forma a ser possível estudar o comportamento e a evolução das colas quando em contato com uma solução de etanol a 50 % (v/v), foram preparados diversos filmes com as amostras de todas as colas fornecidas por diversas empresas (Tabela 3.2). A metodologia usada para a preparação destes filmes consistiu na adição de 1 grama de água a 10 gramas de cola, agitando continuamente até obter uma solução homogênea. Após a homogeneização completa da mistura, esta ficou a repousar até que as bolhas de ar no interior do copo já não fossem visíveis.

Com o auxílio do aplicador (0.5 mm), espalhámos, então, as diferentes amostras em várias lâminas de vidro cobertas com uma película de teflon (para facilitar o destacamento dos filmes), sendo estas colocadas na câmara climatizada. Depois da reticulação completa do filme, cada um deles foi cortado, por forma a obter 3 filmes de cada amostra (Figura 3.2), iguais em tamanho e semelhantes a uma lâmina de vidro, para assegurar a reprodutibilidade do ensaio.

Na preparação destes filmes foram estudados três parâmetros diferentes: a temperatura de reticulação dos filmes (105° C ou 130 °C), o tempo de reticulação (24 horas ou 3 dias) e a espessura (0.5 mm ou 1 mm). Este estudo teve como finalidade adequar estes parâmetros ao processo de moldação da UI-DS.



Figura 3.2 - Exemplo de um filme de cola, B1, usado para a caracterização.

Antes de iniciar a caracterização dos filmes, ou seja, antes de estes serem colocados nos frascos com solução de 50 % (v/v) de EtOH (percentagem que permite simular o contacto com bebidas espirituosas), foi realizada uma análise visual e uma caracterização base, que incluiu pesagem e medição do tamanho dos filmes, para obter dados de referência que nos permitam avaliar o efeito do tratamento com a solução etanólica.

Semanalmente, os filmes foram retirados da solução, e após a absorção do excesso de líquido, os mesmos foram pesados, medido o tamanho (comprimento, largura e espessura), e deixados na estufa durante 24 horas. A seguir ao registo dos dados necessários os filmes foram novamente mergulhados na respetiva solução.

Assim, foi possível, através da equação 3, determinar a variação de massa de cada filme em dois momentos diferentes, depois de retirados da solução (filme húmido) e depois de secos na estufa (filme seco). Estas variações são calculadas através da variação do valor obtido em cada semana, relativamente ao valor inicial (uma média dos valores obtidos, de massa e tamanho do filme, antes de serem iniciados os testes). Na equação 3,  $m$  (g) representa o valor da massa obtida em cada semana de ensaio e  $m_{inicial}$  (g) o valor da massa do filme da caracterização base.

$$\text{Variação de massa (\%)} = \frac{m_{filme} - m_{filme\ inicial}}{m_{filme\ inicial}} \times 100 \quad (3)$$

De forma análoga, a variação de volume de cada filme foi obtida através da equação 4, onde  $V$  ( $\text{mm}^3$ ) representa o volume do filme em cada semana de ensaio e  $V_{\text{inicial}}$  ( $\text{mm}^3$ ) o volume inicial do filme antes do início dos testes.

$$\text{Variação de Volume (\%)} = \frac{V_{\text{filme}} - V_{\text{filme inicial}}}{V_{\text{filme inicial}}} \times 100 \quad (4)$$

Estas percentagens (variação de massa e variação de volume) representam uma média dos três valores obtidos semanalmente, isto é, para cada análise são analisadas três amostras (três filmes de cada cola). No Anexo B encontra-se um exemplo de cálculo relativo a esta análise.

O cálculo do volume dos filmes foi realizado de acordo com a equação 5. Para facilitar as medições do comprimento e largura, o filme foi colocado numa folha de papel para registar os cantos, e, para a espessura, foram realizadas três medições distintas: nas duas extremidades e ao centro do filme (sendo, depois, feita uma média dos três valores).

$$V = \text{comprimento} \times \text{largura} \times \text{espessura}_{\text{média}} \quad (5)$$

#### 3.2.3.2. Produção de rolhas de base natural à escala piloto

Concluída a caracterização dos filmes das várias colas, foram selecionadas as mais promissoras, com base no comportamento que estas apresentaram em contacto com solução de etanol a 50 % (v/v), para realizar o estudo do comportamento destas como aglomerantes de cortiça.

Para a produção destas rolhas microaglomeradas à escala piloto, inicialmente, procedemos à mistura dos componentes, granulado e cola, com auxílio de uma batedeira (Figura 3.3 (I)), numa proporção de 80/28 g. Após a homogeneização, a mistura foi transferida para os moldes (Figura 3.3 (II)), onde foi comprimida, e posteriormente colocada na estufa a 130 °C durante 45 minutos. Findo o tempo, as rolhas ficaram a estabilizar durante 30 min à temperatura ambiente, ainda dentro dos moldes, e, depois de retirados, os corpos foram estabilizados durante 36 horas antes de serem utilizados nos ensaios. Os corpos finais passaram posteriormente pelos acabamentos mecânicos para serem retificados para um calibre 26.5x19.5 mm e, depois, foram submetidos ao tratamento de superfície S0, usado pela empresa. Posteriormente, foram efetuados vários ensaios de caracterização com as rolhas NTTop Bio produzidas na moldadora piloto, como o estudo da densidade, da absorção das rolhas e do efeito de envelhecimento.



Figura 3.3 - Misturador (A) e moldadora piloto utilizados (B na produção de rolhas microaglomeradas).

### 3.2.3.3. Ensaios de caracterização do novo produto NTTop Bio

#### 1. Densidade

Para as rolhas produzidas na moldadora piloto (12 rolhas por amostra), foi determinada a densidade do corpo inicial e a densidade aparente da rolha (com os acabamentos mecânicos), após a lavagem e após o tratamento de superfície. A densidade foi calculada através da equação 6, onde  $\rho$  ( $\text{kg/m}^3$ ) representa a densidade,  $m$  (g) a massa da rolha,  $d$  (mm) o diâmetro médio da rolha e  $L$  (mm) o comprimento da rolha. A designação de densidade aparente é utilizada quando o volume é calculado, desprezando os acabamentos mecânicos das rolhas, isto é, são consideradas como um cilindro completo.

$$\rho = \frac{m}{\pi \times (d/2)^2 \times L} \quad (6)$$

Os corpos das rolhas produzidas na moldadora piloto apresentam um calibre incompatível com o MedCork, sendo necessário fazer o cálculo da densidade manualmente, ou seja, para cada um, foi medida a sua massa (em gramas) na balança analítica, o comprimento e o diâmetro (em milímetros), para calcular o valor médio. Por outro lado, as outras medições, já com o calibre correto, foram feitas com o auxílio do MedCork.

#### 2. Absorção

O teste de absorção pode ser realizado seguindo vários procedimentos que consistem sempre na determinação da percentagem de solução absorvida pelas rolhas. De uma maneira geral, a metodologia consiste em submergir um conjunto de 4 rolhas previamente pesadas, num frasco com uma solução, que pode variar entre água, solução de etanol a 40 % (v/v), ou cognac, e, as rolhas podem ou não ser colocadas na estufa (a 50 °C, durante 72 horas). No teste realizado para a caracterização do novo produto, utilizou-se uma solução de etanol a 40 % (v/v). Após este período, as rolhas são deixadas em papel absorvente durante 30 minutos e pesadas novamente para se poder calcular a absorção. O cálculo da absorção foi realizado de acordo com a equação 7, onde  $m_{\text{final}}$  (g) representa o valor da massa (do conjunto de quatro rolhas) após o teste, e  $m_{\text{inicial}}$  (g) o valor da massa do mesmo antes do teste.

$$\text{Absorção (\%)} = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (7)$$

#### 3. Envelhecimento

Para estudar o efeito de envelhecimento nas rolhas NTTop Bio, produzidas na moldadora piloto, foi seguido o procedimento do ensaio realizado anteriormente para as rolhas standard e descrito na secção 3.2.2.4. A variável estudada neste ensaio foi a cola usada na produção das rolhas microaglomeradas. Este estudo foi realizado com rolhas capsuladas, em garrafas cheias com solução de etanol a 40 % (v/v), que foram colocadas verticalmente numa câmara climatizada a 40 °C durante 4 semanas, para submeter as rolhas a condições extremas visto que normalmente as garrafas não se encontram a temperaturas tão elevadas.



## 4. Resultados e Discussão

Neste trabalho, começámos por estudar o produto Neutrotop Standard produzido na ATS com o intuito de otimizar vários parâmetros processuais, por forma a obter rolhas com um melhor desempenho (Figura 4.1). Assim, foi analisada a estabilidade dimensional, ao longo do tempo, de vários conjuntos de rolhas retiradas da produção. Posteriormente, foram realizados vários testes de controlo de qualidade, também a rolhas retiradas da produção (fugas, inserção e extração, absorção, envelhecimento), para avaliar o impacto de várias variáveis, como o calibre, boleado ou chanfrado e tratamentos de superfície, no desempenho das rolhas.

O segundo objetivo deste trabalho, centrou-se no desenvolvimento de um produto inovador – rolhas microaglomeradas com uma nova cola de origem natural (Figura 4.1). O trabalho iniciou-se com a produção de filmes com as diferentes colas em estudo, e procedeu-se à avaliação do seu comportamento em contacto com uma solução de etanol a 50 % (v/v). Por último, foi estudada a utilização das colas mais promissoras como aglomerante na produção de um microaglomerado mais sustentável o “Neutrotop Bio”. Este produto foi produzido na moldadora piloto, e posteriormente foram realizados diversos testes para avaliar a sua capacidade de vedação em garrafa.



Figura 4.1 - Esquema representativo dos dois objetivos da dissertação.

### 4.1. Otimização do produto NTTop Standard

#### 4.1.1. Estabilidade Dimensional

Para estudar o comportamento das rolhas Neutrotop retiradas do processo de produção, principalmente a sua estabilidade ao longo do tempo, foi analisada a evolução dos seguintes parâmetros: dimensões (diâmetro e comprimento), massa volúmica e humidade, com recurso aos resultados fornecidos pelo MedCork.

A análise das rolhas foi feita em dois estágios de produção diferentes, antes e após a lavagem (para o estudo do efeito da lavagem), e depois antes e após o tratamento de superfície (para o estudo do efeito do TS). Posteriormente as medições foram feitas com um espaçamento de dois dias. Contudo, verificou-se que, os resultados obtidos nos primeiros dias não apresentaram grandes variações, o que levou a uma análise das rolhas mais espaçada no tempo. Os valores da evolução da dimensão e massa volúmica do Neutrotop Standard não estão incluídos no corpo deste trabalho, mas encontram-se registados no Anexo A.1.

Inicialmente, o foco do estudo da estabilidade dimensional centrou-se na análise do efeito da lavagem nas rolhas boleadas com calibre de 26.5x19.5 mm antes e após a lavagem, tendo o estudo

decorrido durante 95 dias. Os limites de especificação considerados pela empresa encontram-se representados na Figura 4.2 pelas linhas a laranja, e correspondem a 19.2 mm e 19.8 mm (mínimo e máximo para o diâmetro) e 26.2 mm e 26.8 mm (mínimo e máximo para o comprimento).

Podemos verificar um aumento do diâmetro Figura 4.2 (a) e do comprimento Figura 4.2 (b), logo após a lavação, que se deve certamente à utilização de água nesta etapa. Posteriormente, observa-se um decréscimo dos valores destes parâmetros ao longo do tempo (diminuição de 0.20 mm no diâmetro). Esta diminuição não ultrapassa o limite mínimo, contudo, após a retificação, apesar do comprimento não ser afetado, as rolhas ficam com um diâmetro inferior ao valor nominal estabelecido, normalmente 19.4 mm ou até 19.35 mm. Esta redução inicial do diâmetro (na retificação), juntamente com a instabilidade prevista das rolhas (redução de tamanho verificado anteriormente), permite-nos concluir que, com o passar do tempo, o limite mínimo de especificação poderá ser ultrapassado, o que constitui um problema. A retração observada, deverá assim ser compensada no diâmetro inicial do corpo antes dos acabamentos mecânicos para ser possível obter um diâmetro final dentro da especificação.

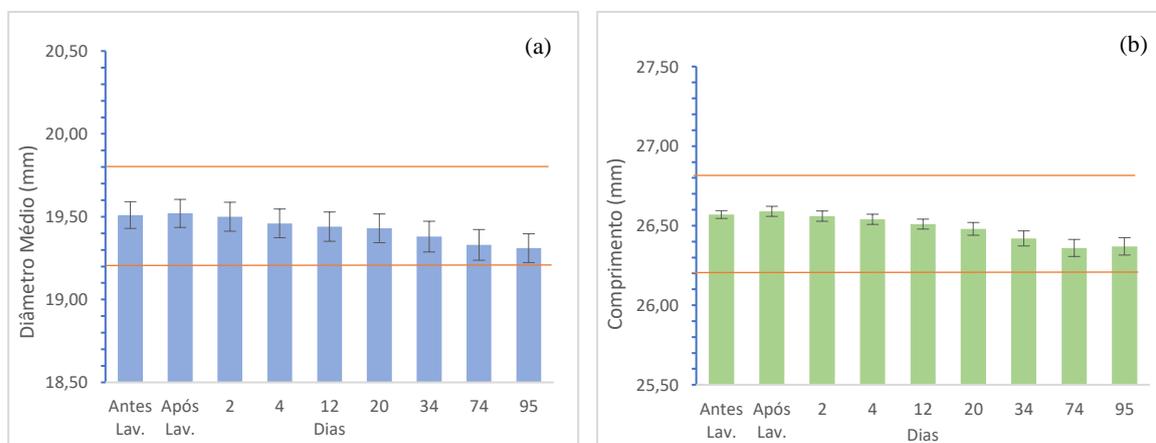


Figura 4.2 - Resultados das medições do (a) diâmetro médio e do (b) comprimento realizadas ao conjunto de rolhas boleadas com calibre 26,5x19,5 mm.

Seguidamente, ainda dentro do estudo do efeito da lavação, foi analisado um novo conjunto de rolhas chanfradas com calibre de 27x19.5 mm, e a medição dos parâmetros também decorreu durante 95 dias. Similarmente aos resultados anteriores, os limites de especificação encontram-se representados na Figura 4.3 pelas linhas a laranja e correspondem a 19.2 mm e 19.8 mm (mínimo e máximo para o diâmetro) e 26.8 mm e 27.3 mm (mínimo e máximo para o comprimento).

Os valores obtidos para este conjunto foram semelhantes aos apresentados previamente, sendo que também foi possível visualizar uma diminuição do tamanho das rolhas, ainda que ligeiramente inferior (diminuição de 0.13 mm no diâmetro e 0.16 mm no comprimento). A retração das rolhas pode ser explicada pela redução da humidade (ou seja, pela diminuição do teor de água) ou, ainda, pela retração da cola usada. Relativamente à retração das rolhas, pela redução de humidade, esta advém do fenómeno de dessorção que ocorre aquando da desidratação da cortiça.

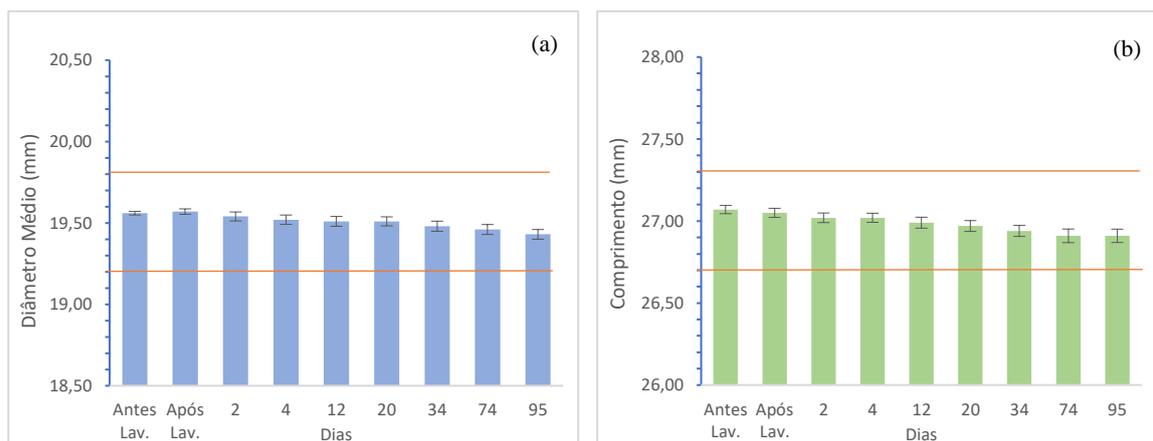


Figura 4.3 - Resultados das medições do (a) diâmetro médio e do (b) comprimento realizadas ao conjunto de rolhas chanfradas com calibre 27x19,5 mm.

Em relação à massa volúmica das rolhas analisadas, podemos observar, através da análise da Figura 4.4, que em ambos os casos, os valores não sofrem variações significativas ao longo do ensaio. E, enquanto que os valores das massas volúmicas do conjunto de rolhas com calibre 26.5x19.5 mm (Figura 4.4 (a)) estão ligeiramente abaixo do valor de especificação da empresa, os valores para o conjunto de rolhas com calibre 27x19.5 mm (Figura 4.4 (b)) são análogos ao valor de referência (310 kg/m<sup>3</sup>, representado na figura pela linha azul). As linhas a laranja, apresentadas na figura, correspondem aos limites máximo e mínimo considerados pela empresa.

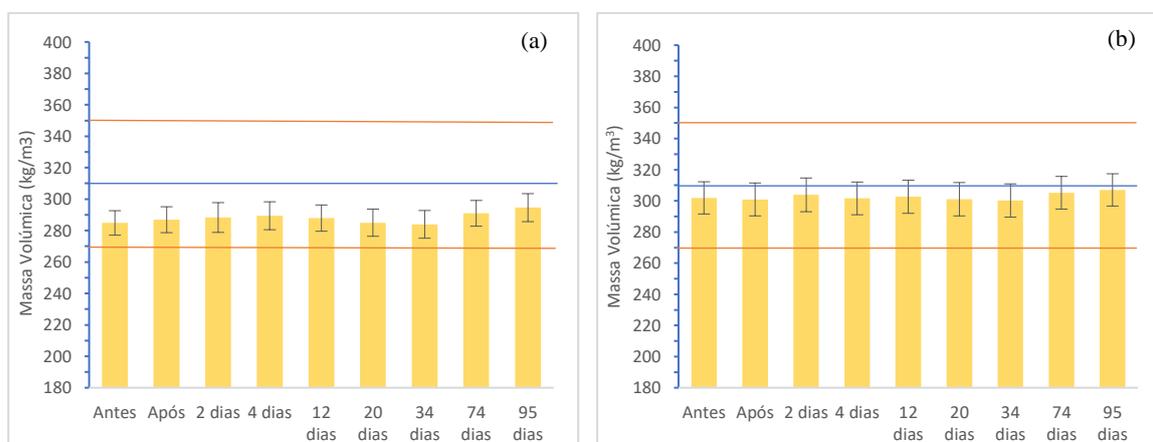


Figura 4.4 - Resultados das medições da massa volúmica (aparente) realizadas ao conjunto rolhas (a) boleadas com calibre 26.5x19.5 mm e (b) chanfradas com calibre 27x19.5 mm.

Posteriormente, foi avaliado o efeito do tratamento de superfície. As rolhas analisadas foram rolhas chanfradas com calibre de 27x20 mm, e as medições foram realizadas antes e após a lavagem, após a aplicação do tratamento de superfície e, depois durante 69 dias. Verificou-se um comportamento idêntico ao observado para os conjuntos de rolhas analisados anteriormente (apenas com lavagem).

Portanto, observou-se uma diminuição, tanto do diâmetro como do comprimento ao longo do tempo (Figura 4.5), nomeadamente de 0.18 mm no diâmetro e 0.75 mm no comprimento. A variação mais visível observa-se no comprimento, visto que o comprimento inicial das rolhas apresenta valores muito superiores, 27.5 mm. Como foi verificado anteriormente, após a lavagem, existe um ligeiro aumento do tamanho das rolhas; todavia, após o tratamento de superfície este diminui e,

posteriormente, há um decréscimo constante. O processo de tratamento das rolhas realiza-se através de pulverização de parafina, usando temperaturas por volta dos 52 °C, o que diminui a humidade percentual das rolhas, provocando uma retração no tamanho das mesmas [13].

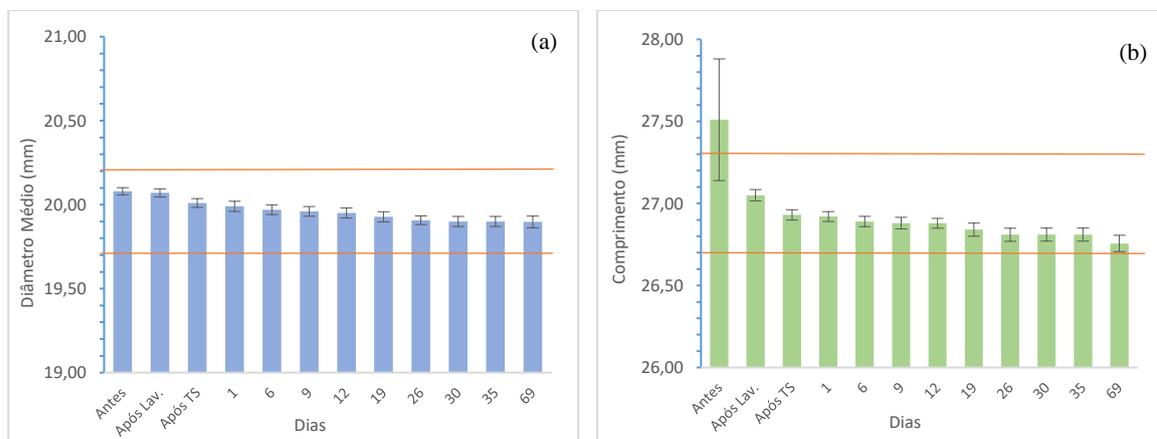


Figura 4.5 - Resultados das medições do (a) diâmetro médio e do (b) comprimento realizadas ao conjunto de rolhas chanfradas com calibre 27x20 mm.

Por último, foi analisado um novo conjunto de rolhas boleadas com calibre de 26.5x19.5 mm (Figura 4.6), também para estudar o efeito do tratamento de superfície, tendo-se verificado igualmente um decréscimo no tamanho com o passar dos dias, mas mais acentuado do que no conjunto de rolhas chanfradas, visto que a diminuição de diâmetro foi de 0.33 mm.

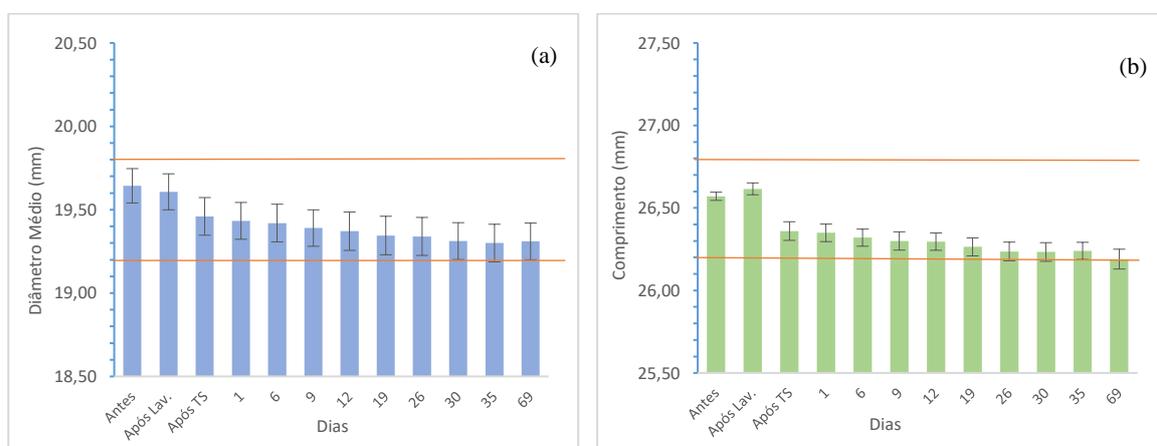


Figura 4.6 - Resultados das medições do (a) diâmetro médio e do (b) comprimento realizadas ao conjunto de rolhas boleadas com calibre 26.5x19.5 mm.

Quanto aos valores da massa volúmica, analogamente ao verificado para o estudo do efeito da lavação, os valores obtidos ao longo do ensaio (após a aplicação do tratamento de superfície), para as rolhas boleadas com calibre 26.5x19.5 mm (Figura 4.7 (a)) e para as rolhas chanfradas com calibre 27x20 mm (Figura 4.7 (b)) não variam sensitivamente, sendo portanto bastante semelhantes.

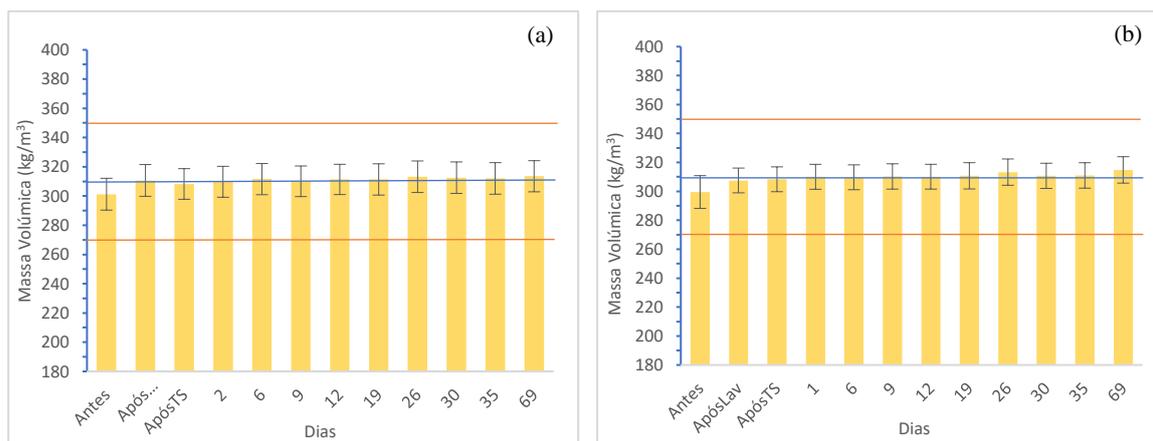


Figura 4.7 - Resultados das medições da massa volúmica (aparente) realizadas ao conjunto de rolhas (a) boleadas com calibre 26.5x19.5 mm e (b) chanfradas com calibre 27x20 mm.

#### 4.1.2. Estanquicidade das rolhas

No estudo da estanquicidade das rolhas, foi avaliado o efeito de diversos parâmetros processuais, como o diâmetro (19.4, 19.5 e 19.7 mm), o comprimento (23 e 27 mm), o tratamento de superfície (S0, S2 e S4) das rolhas, e ainda, o tipo de acabamento mecânico (chanfrada ou boleada). Numa primeira análise, foram usadas rolhas com um calibre 26.5x19.5 mm, o tipo de rolhas mais comuns no mercado, com o intuito de determinar a possível existência fugas laterais.

Normalmente, este teste é realizado em água, o que apresenta resultados relativamente bons; porém, para esta dissertação, a solução utilizada foi o cognac (bebida espirituosa com teor de etanol de 40 % (v/v)) para conseguir uma melhor simulação das fugas nas garrafas. À pressão de 0.3 bar, verificou-se que o nível de fugas predominante é do tipo 2 (Tabela 3.3), não sendo visível o rebentamento de bolhas. Com o aumento de pressão, e de acordo com o ilustrado na Figura 4.8, observa-se um aumento de fugas laterais, onde é visível uma linha de bolhas na superfície do líquido que está associado com um borbulhar constante (nível 5).



Figura 4.8 - Demonstração do nível 5 na escala de fugas usada para estes ensaios.

Para tentar eliminar o aparecimento de fugas presentes no teste anterior, aumentou-se o diâmetro das rolhas para 19.7 mm. Assim, foram testadas rolhas com diâmetro de 19.7 mm e 19.4 mm, que foram selecionadas de duas amostras de rolhas (com calibre 27x19.7 mm e 26.5x19.5 mm, respetivamente), para perceber o impacto do diâmetro, 19.7 vs. 19.4 mm (limite mínimo da especificação do diâmetro), e da compressão da rolha no gargalo, no aparecimento de fugas. Os resultados obtidos (Figura 4.9) permitem confirmar que, ao aumentar o diâmetro, é conseguida uma redução das fugas, visto que estas rolhas, com diâmetro 19.7 mm, quase não apresentam fugas (da rolha 1 à rolha 13). Contudo, com o diâmetro mínimo da especificação, os resultados são negativos,

principalmente quando realizados a 1.0 bar (do número 14 ao 24), verificando-se que estão entre o nível de fuga 3 e 4, maioritariamente no nível 4.

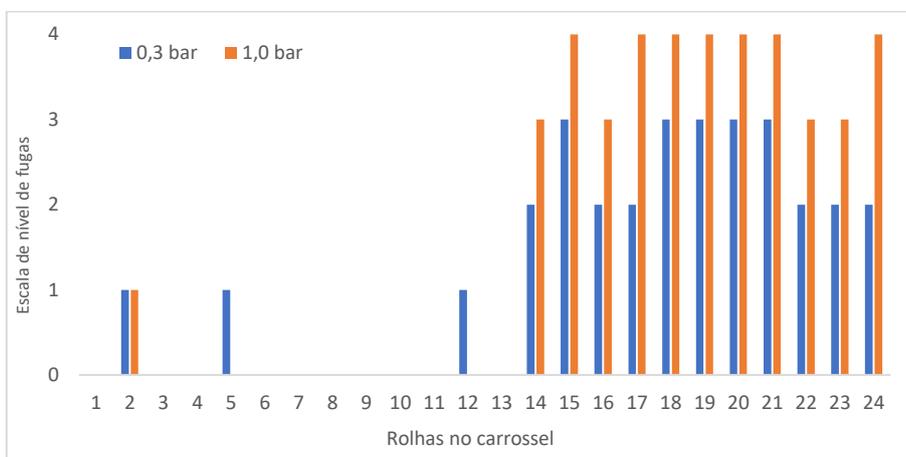


Figura 4.9 - Resultado do teste de fugas para verificar o impacto do diâmetro 19.7 (rolhas de 1 a 13) vs. 19.4 mm (rolhas de 14 a 24).

Com o intuito de remover a variabilidade da tolerância diametral, foram escolhidas rolhas com exatamente 19.40 mm de diâmetro e foi realizado um novo teste, para avaliar a estanquicidade destas rolhas. Tendo-se verificado, como ilustrado na Figura 4.10, que os níveis de fugas obtidos variam maioritariamente entre 3 e 4 a 0.6 bar, e a uma pressão mais elevada as fugas atingem o nível 5, como observado anteriormente.

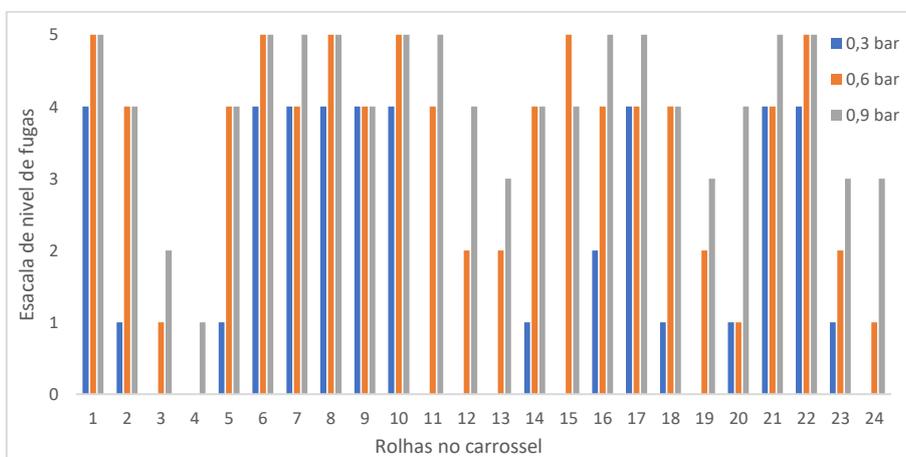


Figura 4.10 - Resultado do teste de fugas para verificar o impacto do diâmetro 19.4 mm (rolhas de 1 a 24).

Em alguns casos, foi possível verificar que uma estabilização de 24 horas, das rolhas nos tubos de acrílico usados na realização do ensaio, melhora a estanquicidade, como verificado na Figura 4.11, isto porque a rolha tem tempo de se adaptar e moldar ao formato do gargalo, permitindo assim, uma melhor vedação.

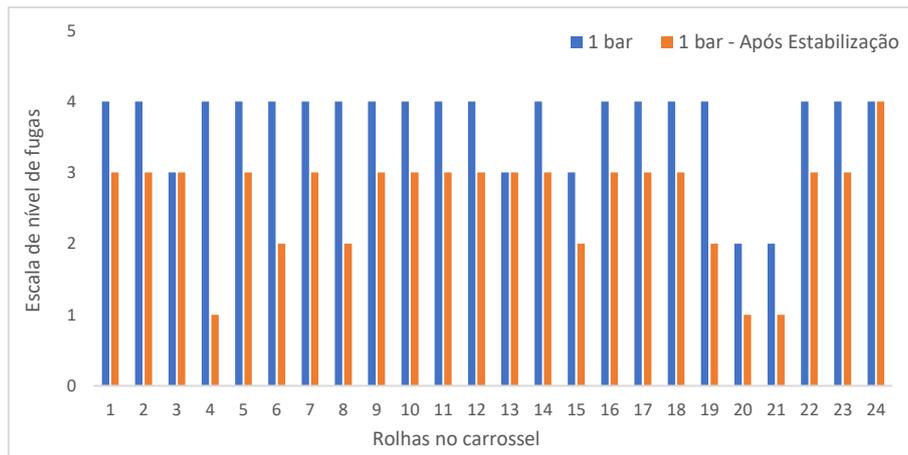


Figura 4.11 - Resultado do teste de fugas para verificar o efeito da estabilização das rolhas nos tubos de acrílico.

Quanto ao comprimento, foram analisados dois tamanhos distintos, 27 mm e 23 mm, obtendo-se resultados semelhantes. Em ambos os casos, verificou-se que o nível de fugas predominante é o 0, o que indica que os comprimentos das rolhas (acima de 23 mm) não influenciam a vedação correta da garrafa.

Para avaliar o impacto do tratamento de superfície na estanquicidade das rolhas, foi realizado o teste com dois tratamentos usados internamente pela empresa. Assim, em metade do carrossel, foram colocadas rolhas tratadas com S0 e, a outra metade, com S4. Verificou-se que as rolhas tratadas com S4 não apresentam fugas (nível 0), enquanto que as tratadas com S0 apresentam (fugas entre os níveis 3 e 4). Contudo, este resultado não permite extrair conclusões em relação à influência do tratamento de superfície na estanquicidade das rolhas, visto que o diâmetro das rolhas tratadas não era constante, o que leva a uma análise incorreta. Por último, foi realizado um novo teste com os diferentes tratamentos de superfície, em rolhas com o mesmo diâmetro (19.4 mm), onde foi possível verificar que em nenhum dos casos se observaram fugas para níveis acima do tipo 1, e concluindo-se que nestas condições o tratamento de superfície não afeta a estanquicidade das rolhas.

Adicionalmente, em todos os testes de estanquicidade realizados neste trabalho, os resultados demonstraram apenas a presença de fugas laterais, fugas que ocorrem entre a rolha e o gargalo da garrafa, o que significa que as rolhas produzidas não apresentam porosidade, isto é, exibem uma aglomeração compacta, não havendo espaços vazios entre a cola e o granulado da cortiça. As rolhas não são permeáveis ao gás, pelo que não há passagem de ar.

#### 4.1.3. Forças de inserção e extração

De acordo com o exposto acima, foi possível concluir que um aumento do calibre das rolhas, mais especificamente do diâmetro, é favorável e permite obter melhores resultados na estanquicidade e na estabilidade das rolhas. Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar se o aumento do calibre das rolhas compromete ou não a facilidade de inserção e extração da rolha.

Neste ensaio, foram usados dois tipos de garrafas distintos, V e X (com capacidades distintas), e rolhas com um calibre de 27x19.7 mm. No caso das garrafas V, cujos resultados estão ilustrados na Figura 4.12 (a), verifica-se que as forças de inserção cumprem, na maioria dos casos, os limites de referência. Por outro lado, nas garrafas X (Figura 4.12 (a)), as forças de inserção encontram-se ligeiramente acima do limite. Esta diferença nos valores das forças de inserção deve-se ao aumento dos diâmetros das rolhas inseridas em cada garrafa, para 19.7 mm, ou seja, quanto maior é o diâmetro da rolha mais difícil é a sua inserção na garrafa.

Quanto às forças de extração, em ambos os casos, os valores ultrapassam o limite superior definido (Figura 4.12 (b)). Este aumento dos valores é devido ao aumento da compressão das rolhas no gargalo da garrafa, isto é, para rolhas com diâmetro de 19.5 mm, inseridas num gargalo de 18.5 mm, a compressão é de 1 mm. Ao aumentar o diâmetro da rolha para 19.7 mm, com o mesmo tamanho do gargalo, a compressão aumenta para 1.2 mm. Quanto mais comprimida está a rolha, mais difícil será a sua extração do gargalo, resultando num aumento das forças de extração.

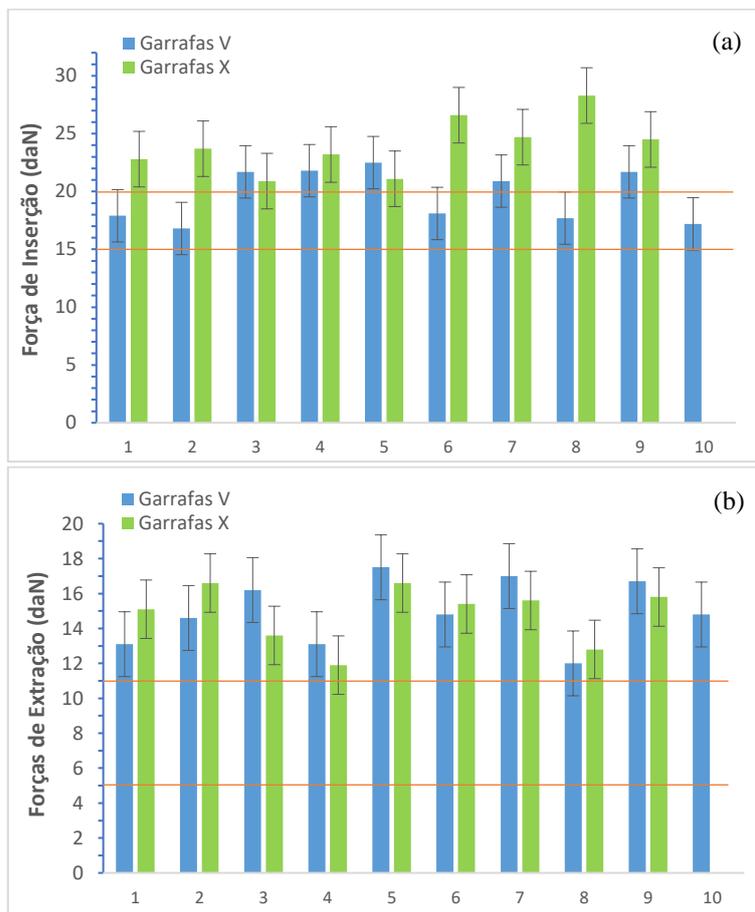


Figura 4.12 - Resultado das (a) forças de inserção e (b) forças de extração para as garrafas V e X.

#### 4.1.4. Envelhecimento

Este estudo foi realizado em garrafas contendo uma solução de etanol a 40 % (v/v), com rolhas capsuladas, e colocadas numa câmara climatizada a 40 °C durante 4 semanas, com o intuito de estudar o efeito do envelhecimento nas rolhas standard. As variáveis estudadas neste trabalho foram o efeito da temperatura do forno quente (TFQ), do diâmetro (D - aumento para 19.7 mm), do tratamento de superfície (TS – ¾ de PWS) e o efeito da densidade ( $\rho$  elevada - 315 kg/m<sup>3</sup> e  $\rho$  baixa - 280 kg/m<sup>3</sup>). Os dados obtidos para este ensaio encontram-se registados no Anexo A.2.

Um dos aspetos importantes para qualquer cliente é o aspeto visual da rolha. Com o ensaio de envelhecimento, conseguimos perceber que, após largos meses em prateleira, as rolhas, ficam com uma marca alaranjada paralela à cápsula da rolha, como demonstrado na Figura 4.13 (I). Esta marca advém da migração de compostos não voláteis presentes na constituição da cortiça, como compostos fenólicos, da cortiça para a bebida. A migração destes compostos é um processo extremamente lento,

uma vez que a absorção pelo álcool é dificultada pela impermeabilidade do material [41]. Porém, ao aumentar o diâmetro para 19.7 mm, é possível reduzir este fenómeno, minimizando a marca visível nas rolhas, que podemos observar na Figura 4.13 (II).



Figura 4.13 - Aspeto final das rolhas após o ensaio de envelhecimento (I) rolhas de referência (II) rolhas com diâmetro superior (19.7 mm).

Para estudar o comportamento das rolhas quando submetidas ao envelhecimento, foram também efetuadas medições de diâmetro antes e após o ensaio de envelhecimento. Findo o ensaio, foi possível verificar em todos os casos uma diminuição do diâmetro das rolhas. Após a inserção das rolhas na garrafa, estas moldam-se ao gargalo, mas a seguir à extração (valores após envelhecimento), seria de esperar que as rolhas voltassem ao diâmetro original (antes do teste). Contudo, os resultados exibidos na Tabela 4.1 mostram que a retração dimensional em todos os parâmetros em estudo situa-se entre 0.66 e 0.93 mm, o que significa que as rolhas perdem elasticidade. Como as bebidas espirituosas não são de consumo rápido, esta retração constitui um problema. Esta redução do diâmetro das rolhas irá provocar uma redução na capacidade de vedação na garrafa quando novamente inserida.

Tabela 4.1 - Valores de diâmetro das rolhas antes e após o estudo de envelhecimento.

	Antes do teste	Após envelhecimento	Retração Dimensional
<i>Referência</i>	19,48	18,82	0,66
<i>TFQ</i>	19,51	18,81	0,70
<i>D</i>	19,70	18,80	0,90
<i>TS</i>	19,51	18,58	0,93
<i>ρ baixa</i>	19,53	18,82	0,71
<i>ρ elevada</i>	19,54	18,86	0,68

As forças de extração foram igualmente avaliadas findo o tempo na câmara climatizada e, foram obtidas com auxílio do ExtraLab Plus, tendo-se verificado que os valores se encontram abaixo do limite mínimo, representado na figura pela linha laranja (Figura 4.14). Apenas o valor referente ao ensaio de envelhecimento com rolhas com um diâmetro superior (D) está acima do limite mínimo, porque, como a rolha é maior, provoca um aumento nas forças de extração.

As rolhas com o tratamento de superfície de  $\frac{3}{4}$  PWS não apresentam valores de forças de extração na figura porque os valores obtidos encontram-se abaixo do valor mínimo detetado pelo equipamento (inferior a 2 daN). Este tratamento de superfície consiste num elastómero, que provoca um aumento na elasticidade das rolhas e reduz o atrito entre a rolha e o gargalo da garrafa facilitando a sua extração.

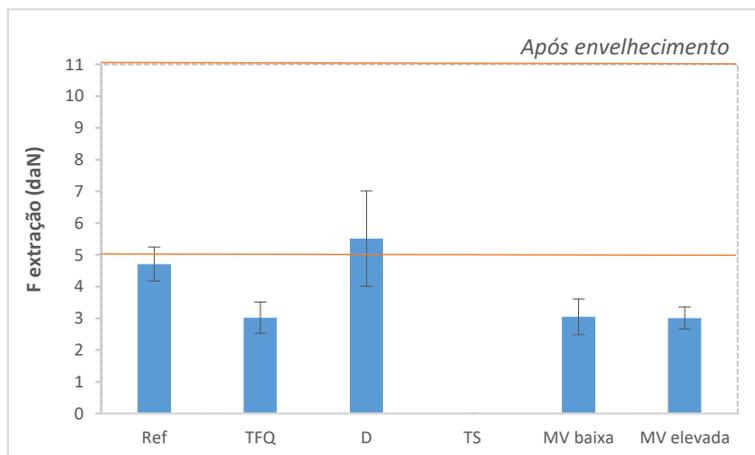


Figura 4.14 - Resultados das forças de extração das rolhas após o estudo de envelhecimento.

A absorção também foi um parâmetro avaliado neste trabalho e idealmente, os valores esperados deveriam ser próximos de zero. Contudo, verificou-se que estes valores são elevados, como ilustrado na Figura 4.15, situando-se entre 3 % e 5 % (m/m), o que demonstra que a rolha está a absorver uma elevada quantidade de etanol e água. Esta absorção pode alterar o comportamento e as propriedades da cortiça, visto que, uma rolha húmida pode quebrar ao ser removida do gargalo da garrafa.

De um ponto de vista físico-mecânico, a absorção apresenta dois efeitos opostos, por um lado aumenta o volume da rolha, aumentando a pressão no gargalo da garrafa, e por outro lado provoca um aumento da humidade na rolha. Este aumento do teor de humidade nas rolhas provoca um aumento no coeficiente de difusão, facilitando assim as trocas moleculares entre a cortiça e o líquido presente na garrafa [41]. Estas trocas moleculares advêm da difusão do fluido, que é resultado de um gradiente de concentração entre as duas extremidades da rolha de cortiça regulado pela lei de Fick (que representa a relação entre o fluxo e o gradiente de concentração (humidade) em estado estacionário por meio do coeficiente de difusão) [42].

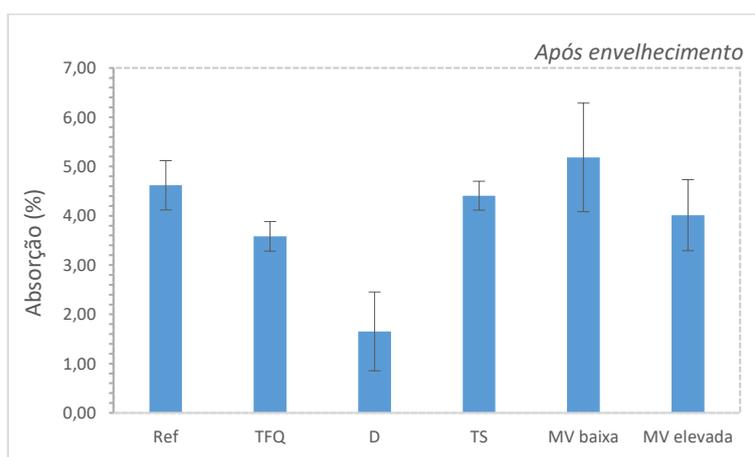


Figura 4.15 - Resultados da absorção das rolhas após o estudo de envelhecimento.

## 4.2. Desenvolvimento do produto NTTop Bio

O desenvolvimento deste produto inovador, iniciou-se com a produção de filmes com as diferentes colas em estudo (Tabela 3.2), com vista a analisar o comportamento destas em contacto com uma solução de etanol a 50 % (v/v) e selecionar as mais promissoras. Posteriormente, produziu-se o NTTop Bio, na moldadora piloto, tendo-se realizado diversos testes de controlo para validação do produto.

### 4.2.1. Preparação dos Filmes de Cola

A preparação de filmes com as amostras das colas fornecidas pela unidade industrial DS, foi feita com o intuito de avaliar qual a melhor combinação dos parâmetros em estudo (temperatura, tempo e espessura dos filmes) para posterior avaliação da sua interação com uma solução de etanol.

Nos processos de moldação é comum usar uma temperatura de reticulação elevada para conseguir um tempo de produção reduzido, garantindo sempre a cura completa da cola. Assim, o tempo de reticulação escolhido para a preparação dos filmes foi de 24 horas. A escolha da temperatura foi feita conciliando as temperaturas de reticulação recomendadas pelos fornecedores (descritas na Tabela 3.2 do ponto 3.1.1) e a temperatura a que se encontra o forno por onde passam os corpos de rolhas, para que ocorra a reticulação completa da cola (130 °C).

Neste contexto, a câmara climatizada foi programada a 130 °C, para a produção dos filmes das colas B2, TDI2, rTDI1, TDI3 e TDI5, e as restantes colas, B1, B3, TDI7, TDI8, TDI6, TDI4 e rTDI2, foram reticuladas a 105 °C (temperatura usada como referência), devido à falta de informação nas fichas técnicas.

Verificou-se que, para uma temperatura de reticulação de 130 °C, as colas B2, TDI2, rTDI1 apresentaram reticulação completa. Contudo, as colas TDI3 e TDI5 não reticularam, para esta temperatura mais elevada (130 °C). Estas ficaram líquidas, com uma cor mais escura do que o esperado, como podemos verificar na Figura 4.16. Ao refazer estes filmes, com uma temperatura mais baixa, 105 °C, as películas reticulam corretamente e ficam com a cor inicialmente prevista pelas fichas técnicas fornecidas, esbranquiçada.

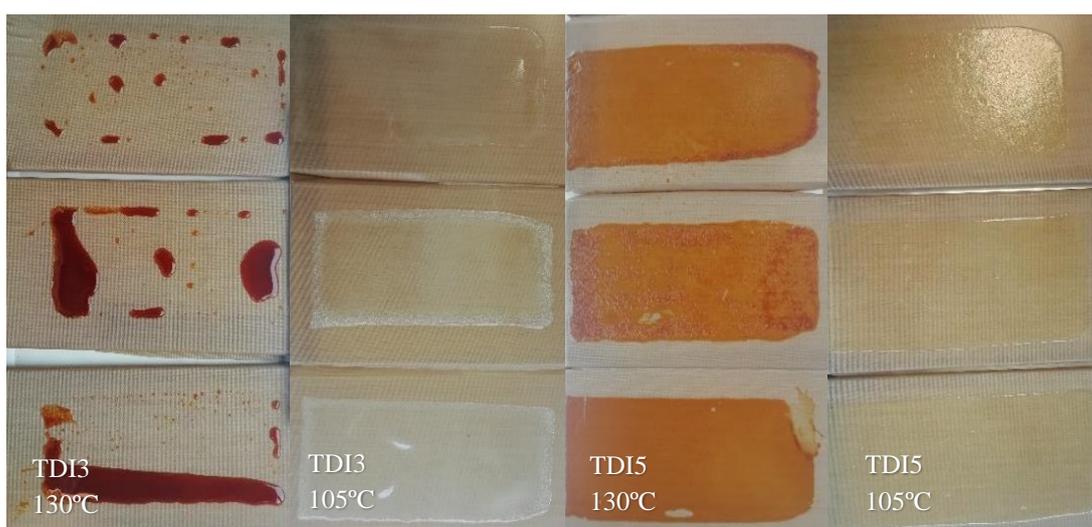


Figura 4.16 - Resultados da preparação dos filmes de cola TDI3 e TDI5 para temperaturas de reticulação de 130 °C e 105 °C.

Apesar do uso de uma temperatura elevada (130 °C) ser benéfico, porque permite o uso de um tempo de produção mais reduzido, os resultados obtidos anteriormente demonstraram que algumas colas não reticularam corretamente. Assim, a temperatura de reticulação utilizada na produção de todos os filmes de cola foi de 105 °C.

Por fim, as espessuras escolhidas para a preparação dos filmes foram de 1 mm e 0.5 mm. A aplicação dos filmes de cola nas placas de vidro foi realizada sempre da mesma maneira e usando sempre o mesmo aplicador, por forma a garantir a uniformidade dos filmes em termos de massa e tamanho, e minimizar o efeito desta variável nos resultados.

#### 4.2.2. Caracterização dos filmes das colas

Numa primeira etapa, foi realizada uma análise visual dos filmes de cola das diferentes colas, tendo-se verificado que os filmes das colas de origem natural são em geral homogêneos e ligeiramente mais alaranjados do que os filmes das colas de poliuretano sintetizado com TDI. Estes apresentam uma diversidade elevada, em termos de cor (esbranquiçado, amarelado, transparente), rugosidade e homogeneidade, tal como se pode verificar na Figura 4.17. Não foi possível garantir o mesmo tamanho nos filmes das diferentes colas, tendo-se verificado variações entre 55 e 76 mm de comprimento e 26 e 27 mm de largura. O tamanho dos filmes após a cura variou de amostra para amostra, certamente devido a diferenças nos processos de cura das amostras. Porém, foi garantido o mesmo tamanho nos três filmes de cada amostra de cola analisada e os dados são relativos, isto é, todos os cálculos posteriores são relativos ao tamanho original de cada filme.

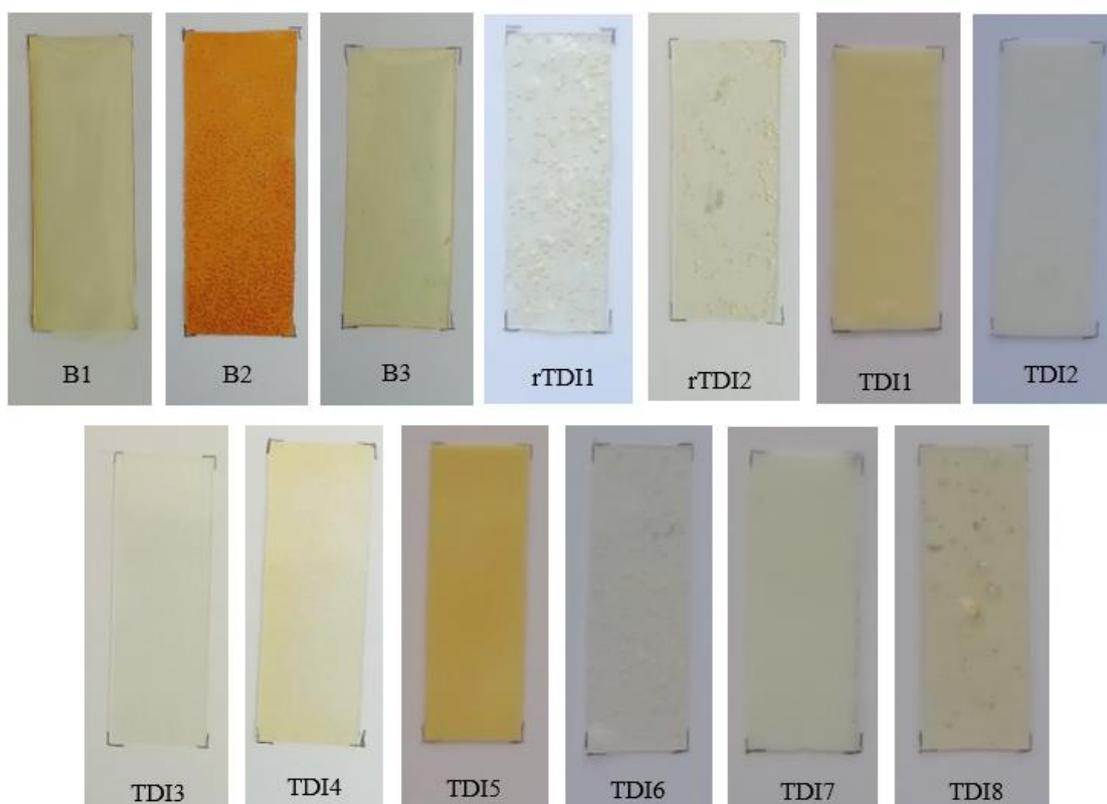


Figura 4.17 - Filmes das colas de origem natural (B1, B2 e B3), de referência (rTDI1 e rTDI2) e colas alternativas sintetizadas com TDI (TDI1, TDI2, TDI3, TDI4, TDI5, TDI6, TDI7 e TDI8) utilizadas na caracterização.

#### 4.2.2.1 Estabilidade dos filmes

Para simular o comportamento e a estabilidade das colas em contacto com as bebidas espirituosas, os filmes das colas, com 1 mm de espessura, foram mergulhados numa solução de etanol a 50 % (v/v). Este estudo foi realizado para as colas de origem natural (colas Bio), para as colas alternativas propostas por diferentes fornecedores e também para as colas já em uso na produção da empresa (valores de referência).

A caracterização dos filmes consistiu na análise da variação de massa e de volume dos filmes após sete dias submersos na solução etanólica, e após secagem na estufa durante um dia, filmes húmidos e secos, respetivamente. Para facilitar as medições de tamanho dos filmes húmidos e secos, foram feitas as marcas iniciais dos quatro cantos de cada filme, numa folha A4 plastificada para cada tipo de cola, como está esquematizado na Figura 4.18. Assim, torna-se mais fácil a medição da largura e comprimento após cada etapa do ensaio (filmes húmidos e secos), onde fica perceptível qualquer diferença de tamanho.

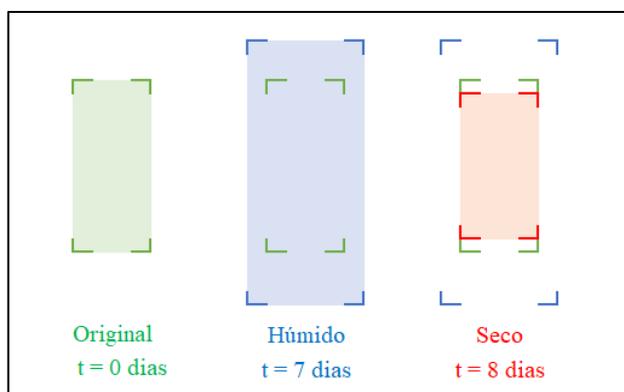


Figura 4.18 - Esquema representativo da forma de medição das dimensões dos filmes, onde  $t=0$  dias representa o início do ensaio,  $t=7$  dias após 7 dias imersos em solução,  $t=8$  dias secos na estufa.

O ensaio da caracterização dos filmes de cola decorreu durante cinco semanas. Ao longo deste tempo o aspeto visual (cor, variação de volume, deformação do filme) não sofreu grandes alterações após imersão na solução de etanol, isto é, os filmes mantiveram-se estáveis e com aspeto semelhante ao original. Apenas na última semana de ensaio, foi possível observar alguns rasgões/quebras nas pontas dos filmes.

Verificaram-se logo na primeira semana de ensaio, variações no tamanho dos filmes em estudo, ou seja, todos os filmes absorvem solução, o que resulta num aumento do seu tamanho. Ao retirar os filmes da solução de etanol e ao colocá-los sobre a folha para registar as dimensões, observou-se que os filmes das colas de origem natural (colas Bio) absorvem menos quantidade de solução do que os filmes das colas sintetizadas com TDI. Estas variações estão ilustradas na Figura 4.19, onde se pode verificar que os filmes expandem após 7 dias na solução de etanol ( $t = 7$  dias), devido à absorção da solução, e que depois de serem colocados na estufa durante 24 horas ( $t = 8$  dias) regressam ao seu tamanho original.

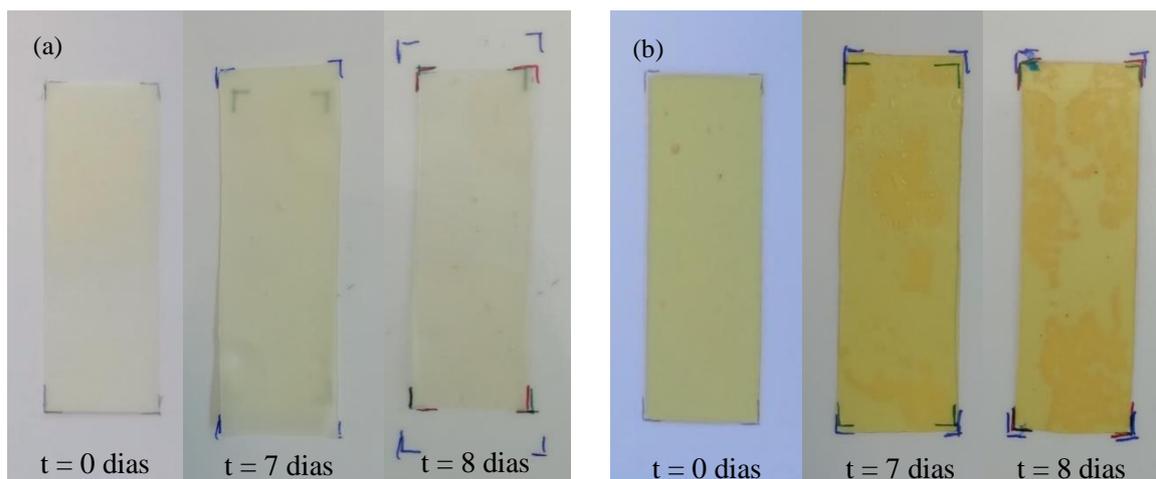


Figura 4.19 - Filmes das colas (a) rTDI1 e (b) B1 antes da caracterização ( $t = 0$  dias), após 7 dias imersos na solução de etanol ( $t = 7$  dias) e após secagem de 24 horas ( $t = 8$  dias).

Com o intuito de comparar o comportamento de todos os filmes (com 1 mm de espessura) ao longo do tempo e para facilitar a análise dos dados experimentais obtidos durante as cinco semanas de ensaio, o tratamento destes resultados foi realizado de forma global. Na Figura 4.20, os resultados são referentes à variação de massa, em percentagem, de cada filme (a) húmido e (b) seco, sempre em relação ao peso original do filme antes do início do ensaio. Na Figura 4.21, os valores referem-se à variação de volume, em percentagem, de cada filme (a) húmido e (b) seco, também calculados em relação ao valor original.

Quanto às colas Bio, verifica-se que cola B2 tem uma menor capacidade de absorção do que as restantes mais especificamente, 9 % (m/m) de variação de massa em relação ao valor inicial. Quando mergulhadas numa solução de 50 % (v/v) de etanol, as outras duas colas, B1 e B3, apresentam valores de variação de massa de aproximadamente de 12 % (m/m). Após a secagem dos filmes das colas Bio, podemos afirmar que a cola mais estável é a B1, visto que a variação de massa é praticamente inexistente.

A cola testada como referência, a rTDI1 apresentou uma percentagem de variação de massa de 70 % (m/m), bastante alto, quando comparando com os valores obtidos para as colas Bio. Adicionalmente, as colas estudadas em alternativa à cola de referência, todas sintetizadas com TDI, apresentam um valor aproximado de variação de massa de 130 % (m/m), valor muito superior comparativamente à cola de referência, com exceção das colas TDI6 e TDI8, que exibem um comportamento semelhante à cola de referência.

De uma forma geral, observou-se que todos os filmes das colas em estudo absorvem solução, porém os filmes de cola Bio absorvem menos do que os filmes sintetizados com TDI. A capacidade de absorção de um polímero é tanto maior quanto maior for a semelhança entre o solvente e o polímero. Como o etanol é uma molécula polar, quanto maior for a polaridade do poliuretano, maior será a sua capacidade de absorção [43]. A polaridade dos filmes de colas Bio é inferior à dos filmes sintetizados com TDI, devido à presença de hidrocarbonetos na composição de óleos vegetais, o que significa que a capacidade de absorção do solvente polar é menor [23].

Na Figura 4.20 (b), podemos observar que, em todos os filmes de colas de base TDI, existe uma perda de massa que varia entre os 2 e 5 % (m/m) do valor inicial.

Ao longo das cinco semanas de ensaio, as várias colas sintetizadas com TDI apresentaram uma variedade nos resultados superior às colas Bio, quer nos filmes húmidos, quer nos filmes secos,

devido à menor homogeneidade existente nas várias amostras das colas de TDI. Contudo, de semana para semana existem variações dos valores, para a mesma cola, sendo possível concluir que estes são mais instáveis na presença de uma percentagem elevada de etanol.

Relativamente à variação dimensional, é possível notar, na Figura 4.21 (a), uma menor expansão dos filmes das colas Bio relativamente aos filmes das colas de base TDI.

A cola B1 e a cola B3 são sintetizadas com isocianatos alifáticos, ao contrário da cola B2 que é sintetizada com isocianatos aromáticos. Os isocianatos alifáticos formam poliuretanos com segmentos amorfos, garantindo uma melhor resistência mecânica à rutura. Esta resistência é visível na Figura 4.21, onde podemos verificar que os filmes secos das colas B1 e B3 apresentam uma variação de volume menor, conseguindo regressar ao seu tamanho inicial.

Os filmes das colas sintetizados com TDI apresentam uma expansão em volume de, sensivelmente, metade do seu tamanho original. Esta expansão está associada à elevada capacidade de absorção dos filmes sintetizados com TDI, referida anteriormente. Após os filmes permanecerem na estufa, também foi estudada a sua variação de volume, sendo possível observar que estes retraem cerca de 3 % (m/m) em relação ao seu tamanho inicial.

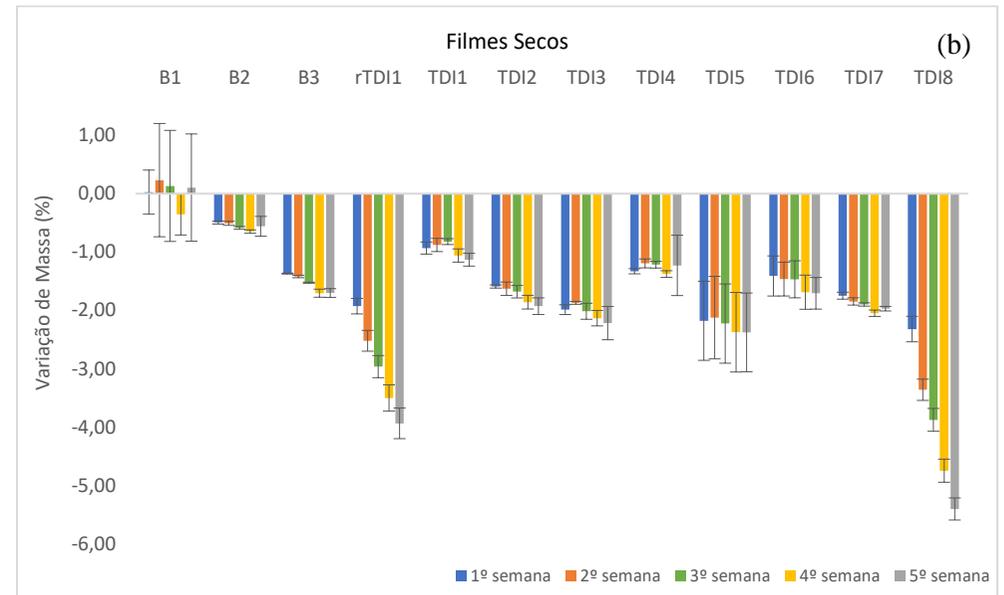
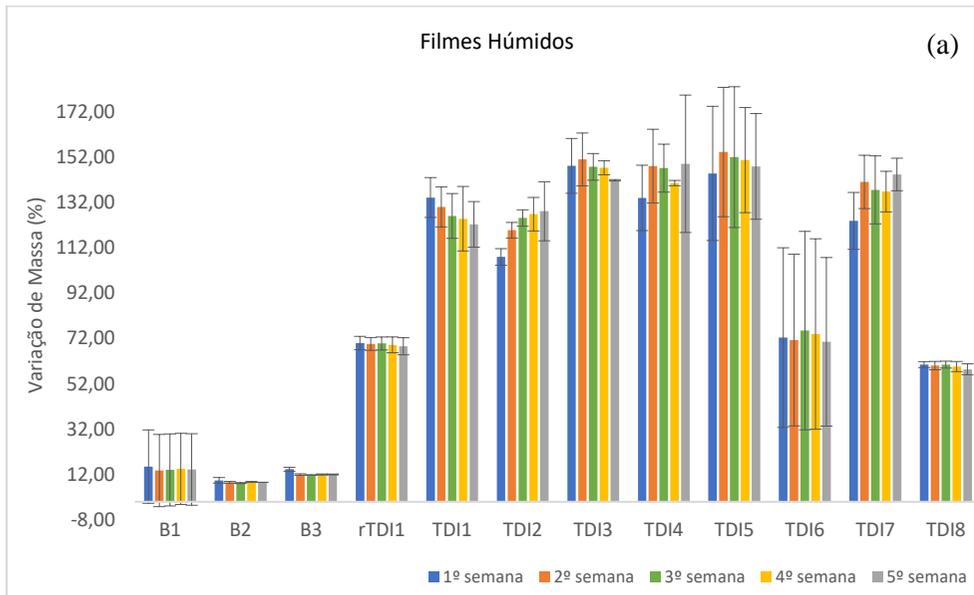


Figura 4.20 - Resultados da variação de massa (%) dos filmes de cola, ao longo das 5 semanas de ensaio; (a) filmes húmidos (b) filmes secos (cada conjunto de barras representa uma cola em estudo e cada barra individual representa a semana do ensaio).

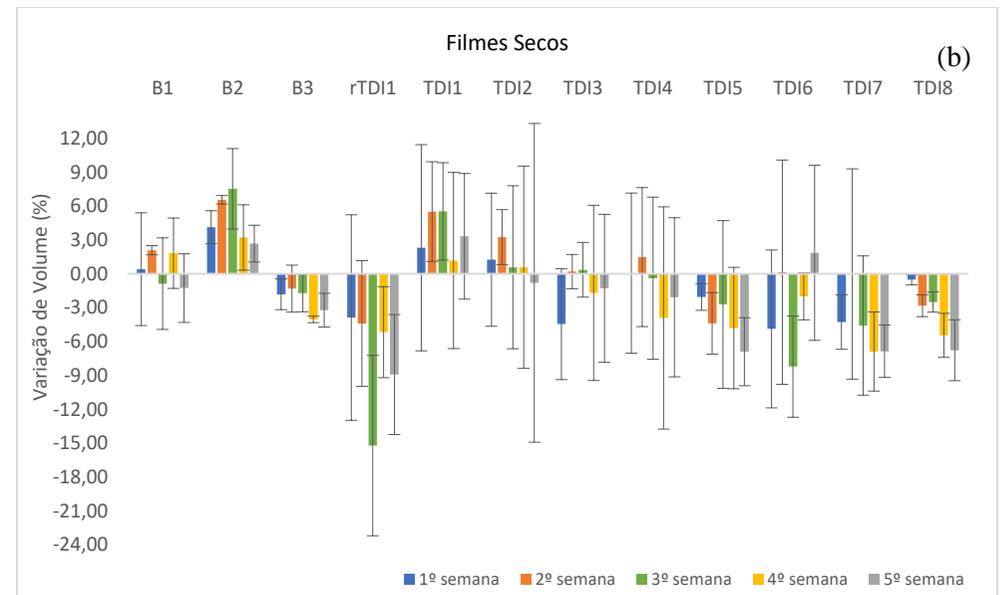
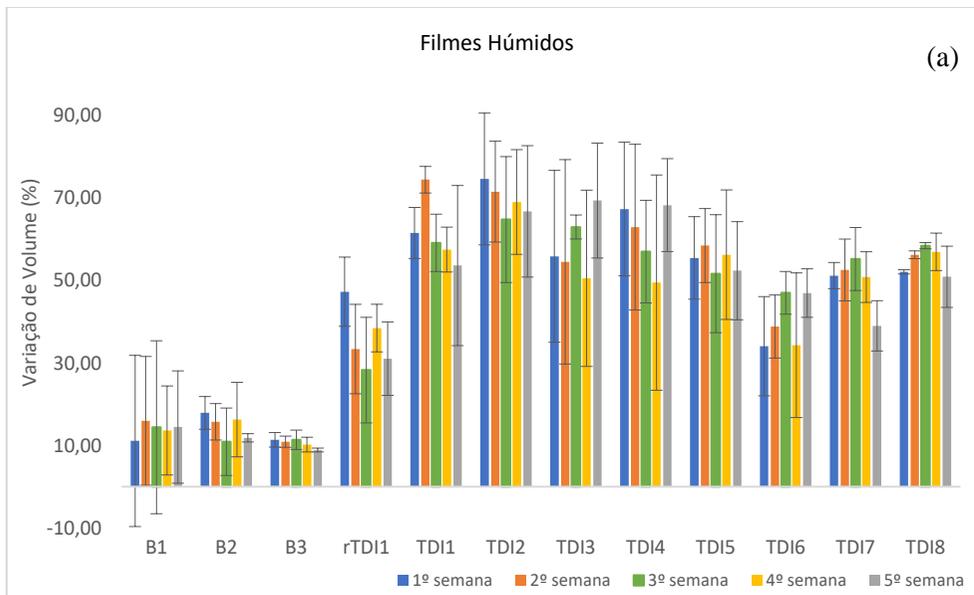


Figura 4.21 - Resultados da variação de volume (%) dos filmes de cola, ao longo das 5 semanas de ensaio; (a) filmes húmidos (b) filmes secos (cada conjunto de barras representa uma cola em estudo e cada barra individual representa a semana do ensaio).

A variabilidade nos valores do volume está relacionada com o tamanho dos filmes, e com a dificuldade de uma medição precisa da largura e do comprimento na folha A4 usada, visto que, ao retirar os filmes da solução, principalmente os filmes sintetizados com TDI, estes enrolam sobre si próprios, como se pode verificar na Figura 4.22.

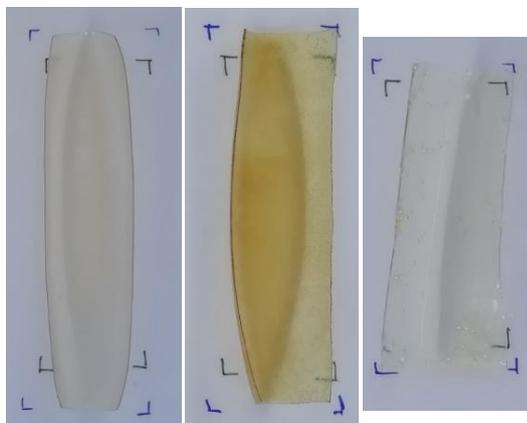


Figura 4.22 – Medição do tamanho dos filmes de cola após 7 dias na solução de etanol. Da esquerda para a direita, TDI3, rTTDI1 e rTDI2.

Através da análise destes resultados, é possível concluir que as colas Bio são as que demonstram maior estabilidade, comparativamente às restantes colas testadas, visto que, os filmes das colas húmidos, apresentam uma variação de massa média de apenas 12 % (m/m) e não apresentam uma variação de volume elevada.

Posteriormente foi realizado um novo ensaio de estabilidade, para filmes com uma espessura de 0.5 mm, com a finalidade de avaliar o efeito deste parâmetro na absorção da solução de etanol a 50 % (v/v). Neste ensaio apenas foi analisada a variação de massa dos filmes húmidos e secos, também durante 5 semanas. Para além de todas as colas analisadas anteriormente, foi ainda estudada uma nova cola de referência, rTDI2, usada na produção da unidade industrial DS.

Ao longo das cinco semanas do ensaio, notou-se uma perda de óleo parafínico presente em algumas colas, quando estas estavam em contacto com a solução de etanol de 50 % (v/v), como, por exemplo, nas colas rTDI2 e TDI6. Nos frascos onde estas colas se encontravam submersas, eram visíveis, na superfície, pequenas gotas de óleo.

Relativamente aos filmes das colas Bio, quando mergulhados na solução de etanol, estes apresentam uma variação de massa média de, aproximadamente, 10 % (m/m). Este valor não sofre grandes alterações quando comparados com os valores obtidos anteriormente. Contrariamente, à semelhança de valores dos filmes das colas Bio com diferentes espessuras, quando estudamos os filmes das colas alternativas sintetizadas com TDI, verifica-se uma redução da variação de massa nos filmes mais finos (espessura 0.5 mm). Quanto menor a espessura dos filmes, menor o espaço entre as cadeias poliméricas e, portanto, menor a absorção de etanol.

A cola de referência rTDI1 apresenta um valor variação mássica de 60 % (m/m). Contudo, a outra cola de referência, rTDI2, apresenta um valor de variação de massa ligeiramente inferior à rTDI1, aproximadamente 50 % (m/m). Quanto aos filmes secos das colas de referência, observou-se (na Figura 4.24), que ambas as colas apresentam perdas de massa, apesar de não se ter verificado quebra ou rasgos nos filmes ao longo das cinco semanas.

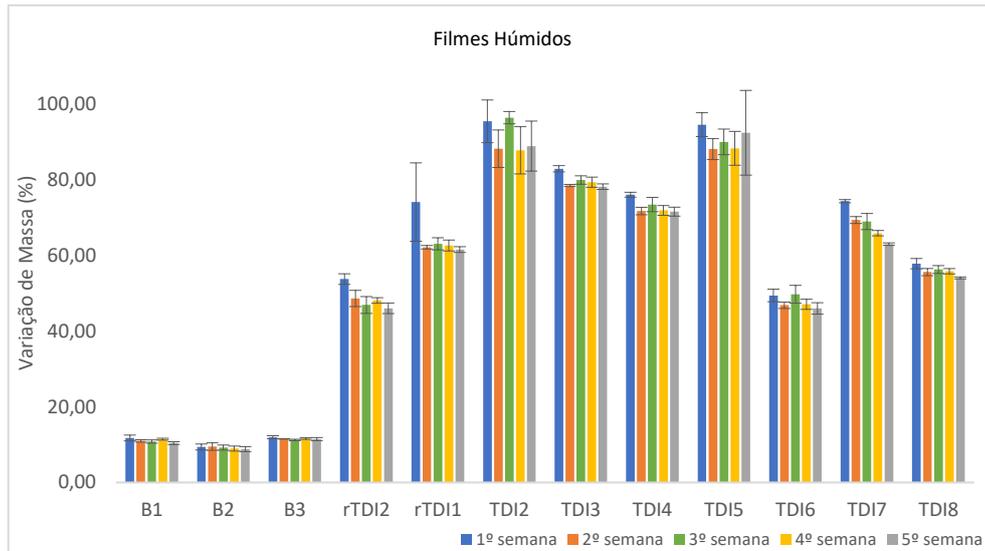


Figura 4.23 - Resultados da variação de massa dos filmes (húmidos) de cola ao longo das 5 semanas de ensaio.

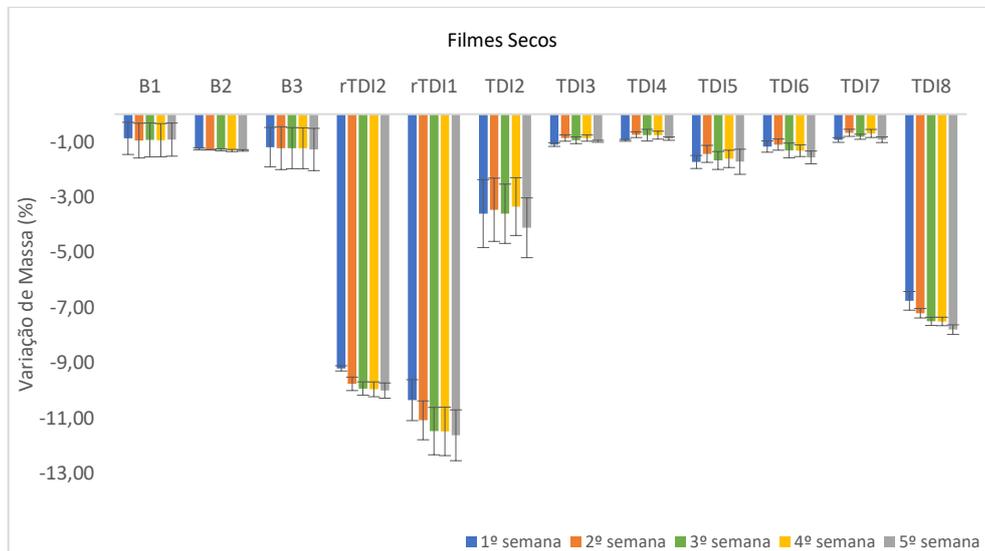


Figura 4.24 - Resultados da variação de massa dos filmes (secos) de cola ao longo das 5 semanas de ensaio.

Estes resultados permitiram selecionar o conjunto de colas mais promissoras para a produção do NTTop Bio na moldadora piloto, nomeadamente as três colas Bio estudadas, e as duas colas alternativas sintetizadas com TDI, TDI6 e TDI8, que demonstraram maior estabilidade e menor capacidade de absorção da solução etanólica para comparação. As rolhas produzidas com estas colas foram caracterizadas com vários ensaios, por forma a avaliar o comportamento das colas nas rolhas microglomeradas.

### 4.2.3. Caracterização do produto NTTop Bio

#### 4.2.3.1 Massa Volúmica

A massa volúmica é um valor obtido diretamente através do MedCork, sendo este calculado considerando que a rolha é um cilindro completo, ignorando o acabamento mecânico que esta apresenta (chanfrada ou boleada), o que faz com que os valores determinados sejam uma massa volúmica aparente. Assim, o valor considerado para a análise dos dados é de  $310 \text{ kg/m}^3$ . Os limites de especificação considerados pela empresa encontram-se representados na escala da Figura 4.25 pelas linhas a laranja e correspondem a  $270 \text{ kg/m}^3$  e  $350 \text{ kg/m}^3$ , mínimo e máximo, respetivamente.

A variação da massa volúmica observada na Figura 4.25, para as rolhas microaglomeradas obtidas com as diferentes colas, pode ser justificada pela variação da massa das rolhas. As colas B3 e rTDI1 apresentam valores de massa volúmica muito abaixo do valor mínimo de referência, porque a sua massa é reduzida, nomeadamente 2.07 e 1.99 gramas, como apresentado na Tabela 4.2. Por outro lado, quando as massas das rolhas são semelhantes, como é o caso das rolhas produzidas com as colas rTDI2 e B2, a massa volúmica da rolha produzida com a cola Bio é inferior à da massa volúmica da rolha de referência rTDI2.

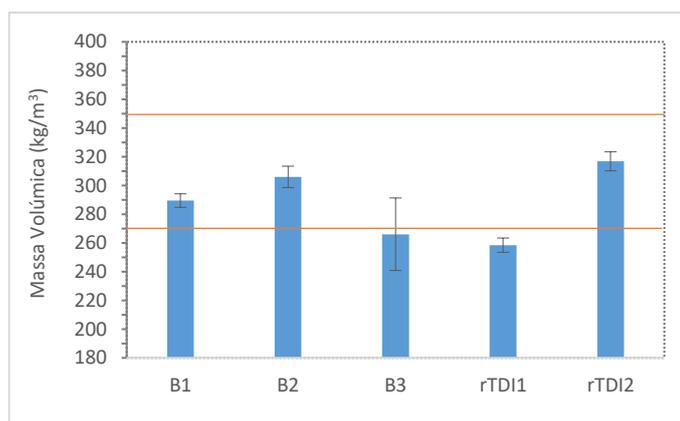


Figura 4.25 - Valores da Massa Volúmica das rolhas produzidas com diferentes colas.

Tabela 4.2 - Dados obtidos no MedCork do comprimento, diâmetro e massa volúmica das rolhas em estudo.

	Comprimento (mm)	Diâmetro Médio (mm)	Massa Volúmica (kg/m³)	Massa (g)
B1	26,39	19,56	289,50	2,30
B2	26,44	19,67	306,02	2,46
B3	26,23	19,39	267,09	2,07
rTDI1	26,25	19,31	258,48	1,99
rTDI2	26,32	19,41	316,83	2,47

#### 4.2.3.2 Absorção

O ensaio de absorção foi realizado com o intuito de estudar a capacidade de absorção do novo produto NTTop, isto é, das rolhas produzidas com as colas Bio estudadas anteriormente. Portanto, neste ensaio as rolhas microaglomeradas foram mergulhadas numa solução de etanol a 40 % (v/v), com o intuito de simular o elevado teor alcoólico das bebidas espirituosas.

Os resultados obtidos para este ensaio de absorção das rolhas produzidas na moldadora piloto, estão apresentados na Figura 4.26. Os valores obtidos para as rolhas produzidas com as colas Bio são semelhantes ao valor de referência, ou seja, próximos de 40 % (m/m). Por outro lado, a cola TDI8, alternativa à referência (que foi escolhida para este estudo por apresentar um valor de variação de massa em filme reduzido) apresenta um valor de absorção em rolha muito elevado (57 % (m/m)), o que demonstra que a cola alternativa não é um bom aglomerante para as rolhas microaglomeradas.

Como descrito anteriormente, as colas Bio em filme, apresentam uma variação de massa muito inferior às restantes, isto é, uma menor capacidade de absorção. Contudo, verificou-se que o comportamento dos filmes das colas em solução não se reflete linearmente no comportamento das rolhas microaglomeradas correspondentes, sendo que as colas B1, B2 e B3 exibem um melhor desempenho em filme do que em rolha.

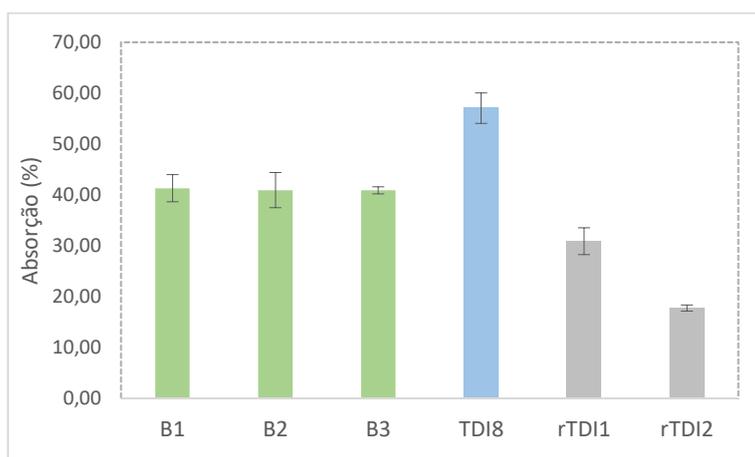


Figura 4.26 - Valores de absorção obtidos para as rolhas produzidas com colas Bio (B1, B2 e B3), com a cola TDI8 e com as colas de referência (rTDI1 e rTDI2).

#### 4.2.3.3 Envelhecimento

Este estudo foi realizado em garrafas com solução de etanol a 40 % (v/v), com rolhas capsuladas, colocadas numa câmara climatizada a 40 °C, durante 4 semanas, com o intuito de estudar o efeito do envelhecimento nas rolhas produzidas, ou seja, no novo produto NTTop Bio. Normalmente, as garrafas não se encontram em condições tão extremas, ou seja, temperaturas tão elevadas, mas, assim, torna-se possível simular o efeito de envelhecimento num curto período. A variável estudada neste ensaio foi a cola usada na aglomeração das rolhas, e foram preparadas dez garrafas para cada parâmetro diferente, para avaliação da reprodutibilidade. Os resultados apresentados para cada cola avaliada representam uma média dos valores obtidos nas diferentes repetições.

Visualmente, não se verificaram diferenças significativas no aspeto das rolhas estudadas (rolhas Bio e rolhas de referência) após o ensaio de envelhecimento, apesar do tom mais amarelado visível

nas amostras das colas Bio. Na Figura 4.27 estão apresentadas as rolhas com a cola B1 e as rolhas com a cola rTDI2, respetivamente, onde é perceptível, em ambos os casos, a existência de uma marca que se forma através da capilaridade (migração de compostos), e que prejudica o aspeto visual das rolhas.



Figura 4.27 - Aspeto final das rolhas após o ensaio de envelhecimento (I) rolhas produzidas com a cola B1 (II) rolhas produzidas com a cola rTDI2.

Com o intuito de estudar o comportamento da rolha quando submetida ao envelhecimento, foram também efetuadas medições de diâmetro antes e após o ensaio de envelhecimento, tendo-se observado uma diminuição deste parâmetro em todos os casos. A retração dimensional observada situa-se entre 0,79 e 0,93 mm (Tabela 4.3), o que significa que a rolha perde elasticidade. Contudo, a retração das rolhas Bio, é ligeiramente inferior à das referências, mas era esperada uma diferença mais significativa, tendo em conta os resultados preliminares obtidos na estabilidade dos filmes das colas. Estes resultados levam-nos a concluir que esta retração dimensional presente no ensaio de envelhecimento também poderá estar relacionada com o granulado de cortiça e a sua estabilidade.

Tabela 4.3 - Resultados da variação do diâmetro das rolhas durante o ensaio de envelhecimento.

	Antes do teste D (mm)	Após envelhecimento D (mm)	Retração Dimensional (mm)
B1	19,55	18,69	0,87
B2	19,55	18,75	0,79
B3	19,35	18,55	0,81
rTDI1	19,34	18,40	0,93
rTDI2	19,38	18,52	0,86

Após o ensaio de envelhecimento foram também medidas as forças de extração, que foram medidas findo o tempo do ensaio, com o auxílio do ExtraLab Plus. É possível verificar, através da Figura 4.28, que os valores das forças de extração das rolhas produzidas com as colas B1 e B2 se encontram acima do limite mínimo estabelecido, representado na figura pela linha laranja. Por outro lado, a cola sintetizada com TDI, utilizada como referência neste ensaio (rTDI2) e ainda a terceira cola Bio (B3) apresentam valores inferiores ao limite mínimo, o que pode estar relacionado com o baixo valor do diâmetro das rolhas (Tabela 4.3). Como este é menor do que os valores de diâmetro normalmente usados pela empresa, isto leva a uma diminuição nas forças de extração. As forças de extração da cola rTDI1 não estão apresentadas na figura porque os valores se encontram abaixo do valor mínimo detetado pelo equipamento (valores inferiores a 2 daN).

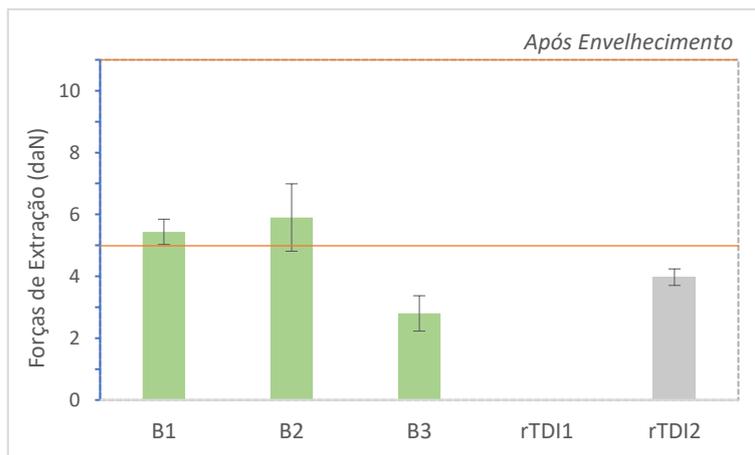


Figura 4.28 - Resultados das forças de extração (eixo yy) das rolhas após o estudo de envelhecimento.

Para terminar, a outra variável estudada após o ensaio de envelhecimento foi a absorção em garrafa das rolhas, onde podemos verificar (Figura 4.29), que as rolhas produzidas com as colas Bio apresentam uma absorção semelhante aos valores obtidos para as colas de referência. Estes valores são superiores ao esperado e não estão em concordância com a análise dos filmes destas colas, onde a absorção dos filmes das colas Bio é muito inferior aos filmes da cola de referência. Verificou-se que o comportamento dos filmes das colas em solução não se reflete no comportamento em rolha, visto que a reticulação da cola ocorre de forma diferente na presença do granulado da cortiça. Para além da absorção das colas, outros fatores influenciam a absorção da rolha microaglomerada, como por exemplo a porosidade da mesma e a presença do granulado de cortiça.

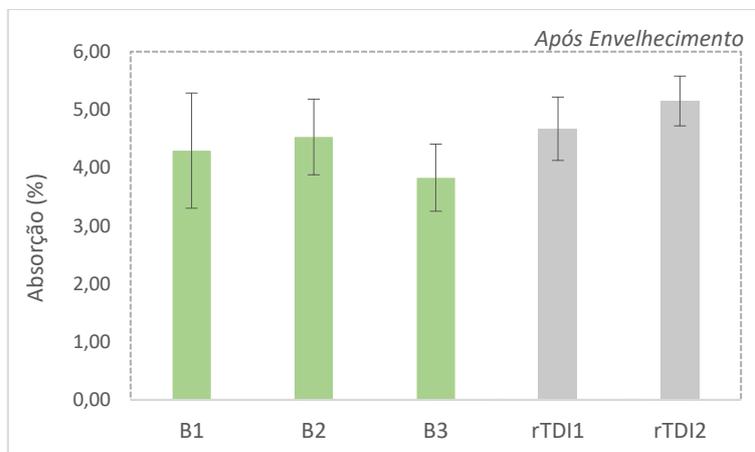


Figura 4.29 - Resultados da absorção (eixo yy) das rolhas após o estudo de envelhecimento.

## 5. Conclusões

O primeiro objetivo desta dissertação foi a otimização do produto NTTop Standard, de maneira a melhorar o desempenho das rolhas de microaglomeradas capsuladas. Este estudo abrangeu a análise da estabilidade dimensional e a realização de vários testes de controlo de qualidade. O outro objetivo, consistiu no desenvolvimento de um novo produto, NTTop Bio, de maneira a aumentar o conteúdo natural das rolhas microaglomeradas, eliminando o uso de polióis derivados de petróleo, que foi possível com uso de polióis sintetizados com óleos vegetais.

Quanto à análise da estabilidade do NTTop Standard, verificou-se que ao longo do ensaio, houve uma diminuição quer no diâmetro quer no comprimento das rolhas, que, para os calibres estudados, não ultrapassa o limite mínimo. A retração das rolhas está relacionada com redução da humidade do granulado de cortiça e com a retração das colas utilizadas. Esta instabilidade das rolhas com o passar do tempo, juntamente com a redução do diâmetro, que ocorre aquando a retificação das rolhas pode levar à rejeição das rolhas. De maneira a impedir que o diâmetro das rolhas esteja fora da especificação, o calibre inicial do corpo antes dos acabamentos mecânicos deverá ser aumentado, para compensar a retração que ocorre nesta fase do processo de produção das rolhas, tornando possível obter um diâmetro final dentro das especificações.

Posteriormente, efetuou-se uma análise comparativa a rolhas com diferentes calibres, com a finalidade de determinar a existência de fugas laterais nas garrafas. Ao utilizar um diâmetro entre 19.4 e 19.5 mm, verificou-se um borbulhar contante na superfície dos copos de cognac, principalmente a uma pressão de 1 bar, concluindo-se a existência de fugas laterais. Com o aumento do diâmetro para 19.7 mm foi possível eliminar o aparecimento destas fugas, garantindo assim a estanquicidade das rolhas e a vedação correta da garrafa. Verificou-se que, a estabilização das rolhas nos tubos de acrílico, durante 24 horas, melhora a estanquicidade das rolhas, porque garante a sua adaptação ao formato do gargalo. Foram também analisadas variáveis como, o tratamento de superfície e o comprimento das rolhas, onde se verificou que estas não afetam a estanquicidade das rolhas.

Relativamente ao estudo do efeito do envelhecimento, verificou-se que ao aumentar o diâmetro das rolhas, o fenómeno de capilaridade é reduzido, melhorando o aspeto visual da rolha após contacto com a solução de etanol. Foi analisada a variação do diâmetro após o ensaio, onde foi possível verificar a retração dimensional em todos os parâmetros, que se situa entre 0.6 e 1 mm. Esta retração irá provocar uma redução na capacidade de vedação da garrafa quando a rolha for novamente inserida. Verificou-se que, a força de extração das rolhas com o diâmetro maior, se encontra dentro do limite de especificação da empresa e, que o tratamento de superfície com elastómero (como provoca um aumento na elasticidade das rolhas e reduz o atrito entre a rolha e o gargalo), diminui as forças de extração.

Como conclusão da primeira parte da dissertação, em todos os ensaios realizados verificou-se que um aumento do calibre das rolhas é vantajoso, no sentido em que permite obter melhores resultados no desempenho do produto standard da empresa. Foi então possível encontrar uma melhoria que permite um melhor desempenho das rolhas, em comparação com o produto atual.

A segunda parte do trabalho iniciou-se com um estudo preliminar, da estabilidade das diferentes colas (colas Bio (colas de origem natural), colas alternativas, sintetizadas com TDI e colas de referência) na forma de filme, em contacto com uma solução etanólica, com o intuito de selecionar as mais promissoras para produção do produto NTTop Bio. Quanto ao aspeto visual dos filmes de cola, este não sofreu grandes alterações em contacto com a solução de 50 % (v/v) de etanol.

Verificou-se que existe uma diferença elevada no comportamento e na estabilidade dos filmes das colas Bio quando comparadas com as colas de referência já em uso na empresa (rTDI1 e rTDI2). Estas apresentam valores de variação de massa de aproximadamente 15 % (m/m), enquanto que as colas de referência apresentam valores de cerca de 50 % (m/m). Isto significa que as colas Bio apresentam uma capacidade de absorção inferior às restantes. No que respeita às colas alternativas também sintetizadas com TDI, verificou-se uma instabilidade superior, com um valor de variação de massa aproximado de 130 % (m/m).

Para além do estudo dos filmes das colas, foram também realizados vários ensaios de qualidade para validação do produto NTTop Bio, como o estudo da massa volúmica, da absorção e, do envelhecimento. No que respeita à massa volúmica observou-se que, para massas semelhantes, a massa volúmica das rolhas produzidas com as colas Bio é inferior à das rolhas de referência.

Seguidamente, avaliou-se a influência das colas Bio na absorção das rolhas. Contrariamente ao esperado, com base no comportamento dos filmes das diferentes colas, as rolhas Bio não apresentam uma absorção menor do que as rolhas produzidas na ATS, mas sim valores próximos de 40 % (m/m), sendo que o comportamento dos filmes das colas em solução não se reflete linearmente no comportamento das rolhas correspondentes.

No ensaio de envelhecimento, verificou-se que o aspeto visual das rolhas Bio não sofreu nenhuma alteração, isto é, a cor mais amarelada das colas Bio não afetou a cor final do produto aglomerado. Observou-se uma retração das rolhas Bio que embora ligeiramente inferior à das rolhas de referência, não é significativa. Verificou-se também que os valores das forças de extração apresentam valores abaixo do limite mínimo de especificação, que pode ser explicado pelo baixo diâmetro das rolhas.

Futuramente, seria interessante avaliar as propriedades mecânicas dos filmes de cola Bio, por exemplo por meio de testes de tração, de compressão e relaxação, e realizar um estudo mais aprofundado do comportamento das colas na produção de rolhas microaglomeradas, e produzir uma cola com um conteúdo 100 % natural, sendo que o conteúdo natural das colas Bio estudadas é aproximadamente 67 %.

Embora a caracterização do produto NTTop Bio, tenha sido possível, a produção de rolhas foi bastante limitada, visto que, apenas estavam disponíveis dois moldes, o que obrigou a uma produção limitada de rolhas com cada cola distinta, condicionando a repetição dos ensaios.

## Referências

- [1] C. Amorim, “Corticeira Amorim - Apresentação.” [Online]. Available: <https://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/>. [Accessed: 05-Feb-2020].
- [2] C. Amorim, “Top Series,” 2020. [Online]. Available: <https://www.amorimtopseries.com/>. [Accessed: 11-Feb-2020].
- [3] C. Amorim, “A Arte da Cortiça,” *Amorim*, no. 2, p. 96, 2014.
- [4] M. A. de Oliveira and L. de Oliveira, *The Cork*. Grupo Amorim, 1991.
- [5] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, and R. L. Reis, “Cork: Properties, capabilities and applications,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no. 6, pp. 345–365, 2005.
- [6] APCOR, “Cork,” *Bol. Estatístico*, pp. 1–18, 2019.
- [7] H. Pereira, “The chemical composition of cork,” in *Cork: Biology, Production and Uses*, 1st ed., Lisboa: Elsevier Ltd, 2007, pp. 55–99.
- [8] E. Silva, “Controlo de Qualidade de Rolhas de Cortiça Microaglomeradas,” Dissertação Mestrado, Universidade do Porto, 2014.
- [9] J. Graça and S. Santos, “Suberin: A biopolyester of plants’ skin,” *Macromol. Biosci.*, vol. 7, pp. 128–135, 2007.
- [10] P. Jové, M. À. Olivella, and L. Cano, “Study of the Variability in Chemical Composition of Bark Layers of *Quercus Suber* L. From Different Production Areas,” *BioResources*, vol. 6, no. 2, pp. 1806–1815, 2011.
- [11] C. Amorim, “ASPORTUGUESAS lançam o seu 1º modelo de sapato Outono/ Inverno,” 2018. [Online]. Available: <https://www.amorim.com/media/noticias/ASPORTUGUESAS-lancam-o-seu-1-modelo-de-sapato-Outono-Inverno/1826/>. [Accessed: 08-Sep-2020].
- [12] C. Amorim, “Cork House: Uma Casa de Cortiça Premiada,” 2020. [Online]. Available: <https://www.amorim.com/media/noticias/Cork-House-Uma-Casa-de-Cortica-Premiada/2020/>. [Accessed: 08-Sep-2020].
- [13] CIPR, “Código Internacional das Práticas Rolheiras,” *Confédération Eur. du Liège*, vol. 6, 2013.
- [14] S. R. Karade, M. Irle, and K. Maher, “Influence of granule properties and concentration on cork-cement compatibility,” *Holz als Roh - und Werkst.*, vol. 64, no. 4, pp. 281–286, 2006, doi: 10.1007/s00107-006-0103-2.
- [15] L. Moreira, V. A. F. Costa, and F. Neto da Silva, “Effect of moisture content on curing kinetics of agglomerate cork,” *Mater. Des.*, pp. 312–316, 2015.
- [16] OSHA, “Safety and Health Topics: Isocyanates.” [Online]. Available: <https://www.osha.gov/SLTC/isocyanates/>. [Accessed: 19-Mar-2020].
- [17] H. Pereira, “Surface, thermal and other properties,” in *Cork: Biology, Production and Uses*, 1st ed., Elsevier Ltd, 2007, pp. 227–239.
- [18] D. P. Subedi, “Contact Angle Measurement for The Surface Characterization of Solids,” *Himal. Phys.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–4, 2011.
- [19] M. Szycher, “Polyurethane Adhesives,” in *Szychers Handbook of Polyurethanes*, 2012, pp. 393–416.

- [20] N. O. A. Dam, B. M. Ag, F. Republic, and H. E. B. Lankenheim, "Polyurethanes," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, pp. 546–600.
- [21] I. F. Raza and R. D. Walther, "Process for manufacturing polyurethane products," 5,643,516, 1997.
- [22] P. Cognard, "Chemistry of Polyurethane Adhesives and Sealants," in *Handbook of Adhesives and Sealants: Basic Concepts and High Tech Bonding*, 1st ed., Versailles: Elsevier Ltd, 2005, pp. 101–159.
- [23] Z. S. Petrovic, "Polyurethanes from vegetable oils," *Polym. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 109–155, 2008.
- [24] B. S. Kim and B. K. Kim, "Enhancement of Hydrolytic Stability and Adhesion of Waterborne Polyurethanes," *Wiley Intersci.*, no. January, pp. 1–2, 2005.
- [25] I. Javni, Z. S. Petrović, A. Guo, and R. Fuller, "Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 8, pp. 1723–1734, 2000.
- [26] D. C. Allport, D. S. Gilbert, and S. M. Outterside, "MDI, TDI and the Polyurethane Industry," *MDI TDI Safety, Heal. Environ.*, pp. 11–23, 2003.
- [27] J. O. Hollinger, "Biomedical Polyurethanes," in *An Introduction to Biomaterials, Second Edition*, 2nd ed., CRC Press, 2012, pp. 281–286.
- [28] G. Botelho, A. Queirós, and P. Gijssman, "A comparative study on the thermo-oxidative degradation of poly(ether-esters)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 73, pp. 431–435, 2001.
- [29] D. F. Cadogan and C. J. Howick, "Plasticizers," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 599–617.
- [30] Thermo Fisher, "Crosslinking technology: Reactivity chemistries, applications and structure references," *Crosslink. Tech. Handb. easy*, 2012.
- [31] M. Szycher, "Chain extenders," in *Szychers Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed., 2012, pp. 155–180.
- [32] R. E. King, "Granular Cork-Polyurethane composition and products thereof," 3,821,135, 1974.
- [33] T. Six and A. Feigenbaum, "Mechanism of migration from agglomerated cork stoppers. Part 2: Safety assessment criteria of agglomerated cork stoppers for champagne wine cork producers, for users and for control laboratories," *Food Addit. Contam.*, vol. 20, no. 10, pp. 960–971, 2003.
- [34] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, "Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world," *J. Polym. Environ.*, vol. 10, pp. 19–26, 2002.
- [35] R. Wool and X. S. Sun, "Overview of plant polymers: Resources, demands, and sustainability," in *Bio-Based Polymers and Composites*, Elsevier Ltd, 2005, pp. 1–14.
- [36] M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, and B. Boutevin, "From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products," *Polym. Rev.*, vol. 52, no. 1, pp. 38–79, 2012.
- [37] T. Saurabh, M. Patnaik, S. L. Bhagst, and V. . Renge, "Epoxidation of Vegetable Oils: a Review," *Int. J. Adv. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 459–501, 2011.
- [38] A. Zlatanić, C. Lava, W. Zhang, and Z. S. Petrović, "Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 5, pp. 809–819, 2004.

- [39] S. Sinadinovic-Fiser, M. Jankovic, and Z. S. Petrovic, "Kinetics of in situ Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin," *JAOCS*, vol. 78, no. 7, pp. 725–731, 2001.
- [40] R. E. Parker and N. S. Isaacs, "Mechanisms of epoxide reactions," *Chem. Rev.*, vol. 59, pp. 737–799, 1959.
- [41] J. R. Gonzalez-Adrados, F. Gonzalez-Hernandez, J. L. Garcia De Ceca, M. J. Caceres-Esteban, and M. C. García-Vallejo, "Cork-wine interaction studies: Liquid absorption and non-volatile compound migration," *J. Int. des Sci. la Vigne du Vin*, vol. 42, no. 3, pp. 163–168, 2008.
- [42] D. B. Jaynes and A. S. RoowsKi, "Applicability of Pick's Law to Gas Diffusion," *SOIL SCI. SOC. AM. J.*, vol. 47, pp. 425–430, 1983.
- [43] M. V. de S. Seixas, "Materiais poliméricos para contato com etanol em condições agressivas," *Dissertação Mestrado*, 2013.



## Anexo A - Otimização do produto NTTop Standard

### Anexo A.1 – Estabilidade Dimensional

Para o estudo da estabilidade das rolhas ao longo do tempo, foi registada a evolução da densidade e dimensão do Neutrotop Standard. A medição da massa e dimensão de 100 rolhas (com calibres distintos) foi realizada, com o auxílio do MedCork, antes e depois da lavação, antes e depois do tratamento de superfície e posteriormente uma análise espaçada no tempo.

Na Tabela A.1 encontram-se os valores obtidos para o tamanho, massa, massa volúmica e humidade, na parte II do estudo, isto é, para 100 rolhas boleadas, com calibre de 26.5x19.5 mm, sendo alusivos à medição realizada seis dias após o tratamento de superfície.

*Tabela A.1 – Dimensões, massa, massa volúmica e humidade das rolhas analisadas seis dias após tratamento de superfície.*

<b>Rolha</b>	<b>L (mm)</b>	<b>d<sub>médio</sub> (mm)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>M.Volúmica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Humidade (%)</b>
1	26,25	19,59	2,27	293,76	5,2
2	26,36	19,65	2,28	294,43	5,2
3	26,28	19,45	2,41	302,09	5,3
4	26,39	19,65	2,45	310,86	5,2
5	26,44	19,62	2,58	326,74	5,3
6	26,27	19,52	2,33	305,38	5,3
7	26,34	19,46	2,49	318,82	5,1
8	26,27	19,7	2,42	314,88	5,1
9	26,33	19,6	2,32	299,94	5,3
10	26,29	19,54	2,39	310,74	5,3
11	26,34	19,6	2,43	312,75	5,3
12	26,32	19,58	2,34	302,64	5,1
13	26,24	19,52	2,42	316,88	5
14	26,39	19,9	2,36	299,44	5,2
15	26,33	19,59	2,43	313,19	5,2
16	26,34	19,42	2,35	300,59	5,1
17	26,29	19,62	2,42	312,05	5,2
18	26,29	19,6	2,45	306,99	5,3
19	26,3	19,84	2,44	313,22	5,2
20	26,32	19,87	2,34	301,70	5,1
21	26,33	19,62	2,38	305,17	5,1
22	26,39	19,7	2,31	294,00	5,1
23	26,25	19,66	2,45	314,45	5,1
24	26,27	19,56	2,42	311,00	5,1
25	26,39	19,52	2,29	290,56	5,2
26	26,33	19,66	2,42	310,30	5,1
27	26,37	19,57	2,4	310,45	5,1
28	26,3	19,56	2,52	316,28	5,1
29	26,21	19,56	2,44	312,36	5,1
30	26,34	19,8	2,46	320,57	5,1
31	26,26	19,65	2,41	313,70	5,1

32	26,32	19,45	2,3	294,11	5,1
33	26,36	19,66	2,24	288,07	5,2
34	26,29	19,57	2,46	318,52	5,1
35	26,29	19,52	2,3	302,17	5,1
36	26,28	19,85	2,58	329,40	5,1
37	26,39	19,48	2,42	310,23	5,2
38	26,31	19,62	2,25	293,53	5,2
39	26,29	19,59	2,38	308,80	5,1
40	26,32	19,54	2,45	312,01	5,1
41	26,24	19,55	2,39	311,98	5,2
42	26,32	19,59	2,53	326,54	5,2
43	26,33	19,65	2,6	329,97	5,3
44	26,4	19,56	2,47	318,82	5,2
45	26,39	19,51	2,46	311,81	5,1
46	26,35	19,69	2,59	328,45	5,0
47	26,27	19,84	2,53	317,90	5,3
48	26,36	19,69	2,45	315,41	5,1
49	26,3	19,59	2,65	330,57	5,3
50	26,33	19,6	2,33	302,48	5,3
51	26,24	19,58	2,39	312,31	5,2
52	26,36	19,7	2,37	305,11	5,2
53	26,29	19,6	2,38	305,63	5,3
54	26,32	19,5	2,48	318,11	5,2
55	26,39	19,58	2,49	316,26	5,2
56	26,36	19,53	2,53	324,03	5,2
57	26,25	19,9	2,41	309,32	5,1
58	26,33	19,49	2,27	296,53	5,2
59	26,39	19,53	2,42	306,74	5,2
60	26,32	19,59	2,56	327,70	5,1
61	26,35	19,48	2,55	328,74	5,1
62	26,29	19,82	2,49	313,27	5,2
63	26,29	19,6	2,34	302,67	5,2
64	26,35	19,6	2,48	317,75	5,2
65	26,37	19,57	2,48	314,26	5,2
66	26,35	19,58	2,47	318,76	5,2
67	26,3	19,44	2,39	308,07	5,1
68	26,36	19,65	2,26	290,65	5,1
69	26,29	19,54	2,55	325,78	5,2
70	26,32	19,62	2,6	332,82	5,3
71	26,5	19,7	2,6	330,22	4,9
72	26,44	19,52	2,36	302,59	5,2
73	26,22	19,51	2,46	319,04	5,1
74	26,35	19,64	2,3	288,41	5,3
75	26,36	19,65	2,5	321,18	5,1
76	26,3	19,82	2,38	309,33	5,3
77	26,33	19,46	2,46	314,13	5,3

<b>78</b>	26,38	19,66	2,47	309,06	5,4
<b>79</b>	26,33	19,49	2,42	313,19	5,1
<b>80</b>	26,31	19,48	2,44	315,69	5,3
<b>81</b>	26,3	19,6	2,54	324,38	5,2
<b>82</b>	26,33	19,65	2,47	317,36	5,2
<b>83</b>	26,32	19,65	2,33	302,91	5,0
<b>84</b>	26,31	19,56	2,44	317,99	5,2
<b>85</b>	26,25	19,47	2,47	311,23	5,1
<b>86</b>	26,27	19,54	2,56	326,30	5,1
<b>87</b>	26,35	19,58	2,47	321,08	5,2
<b>88</b>	26,25	19,67	2,38	311,20	5,2
<b>89</b>	26,36	19,64	2,55	318,67	5,3
<b>90</b>	26,22	19,83	2,37	312,84	5,0
<b>91</b>	26,27	19,45	2,52	317,29	5,2
<b>92</b>	26,41	19,86	2,31	294,08	5,3
<b>93</b>	26,25	19,6	2,29	295,13	5,1
<b>94</b>	26,36	19,6	2,57	325,12	5,2
<b>95</b>	26,35	19,54	2,4	305,92	5,3
<b>96</b>	26,28	19,58	2,39	307,67	5,2
<b>97</b>	26,29	19,63	2,5	321,70	5,2
<b>98</b>	26,34	19,67	2,28	292,84	5,3
<b>99</b>	26,28	19,48	2,39	307,35	5,3
<b>100</b>	26,36	19,58	2,49	321,88	5,2
<b>Média</b>	<b>26,32</b>	<b>19,61</b>		<b>311,57</b>	
<b>Desvio</b>	<b>0,05</b>	<b>0,11</b>		<b>10,66</b>	
<b>Max</b>	<b>26,50</b>	<b>19,90</b>		<b>332,82</b>	
<b>Min</b>	<b>26,21</b>	<b>19,42</b>		<b>288,07</b>	

## Anexo A.2 – Ensaio de Envelhecimento

Na Tabela A.2 encontram-se os valores obtidos para os diâmetros das rolhas antes e após o ensaio de envelhecimento, dados necessários para analisar a retração dimensional das rolhas. Similarmente, estão apresentados os valores obtidos das massas do conjunto rolha + cápsula utilizados para o cálculo da absorção. Ainda se encontram apresentados os valores das forças de extração obtidos findo o ensaio.

Tabela A.2 - Diâmetro e massa obtidos antes e após o ensaio de envelhecimento e, forças de extração obtidas findo o ensaio.

Ensaio		Inicial		Final		Após 2 meses		$m_{rolha+cápsula\ i}$	$m_{rolha+cápsula\ f}$	$m_{garrafa\ i}$	$m_{garrafa\ f}$	Fext (daN)
		D1	D2	D1	D2	D1	D2					
Referência	1	19,46	19,53	19,04	19,07	18,91	19,00	6,2160	6,2833	662,4	662,10	4,9
	2	19,47	19,50	18,50	18,52	18,49	18,51	6,3810	6,7292	635,5	635,10	5,4
	3	19,50	19,44	18,51	18,60	18,82	18,87	6,3446	6,6926	658,9	658,10	4,9
	4	19,48	19,45	18,76	18,88	18,57	18,61	6,5133	6,7307	634,2	633,90	4,4
	5	19,43	19,48	18,56	18,55	18,71	18,79	6,4719	6,9289	662,5	662,00	4,5
	6	19,46	19,51	18,88	18,80	18,80	18,75	6,2652	6,7568	661,4	660,70	4,6
	7	19,53	19,43	18,88	18,84	19,01	19,12	6,2879	6,6657	665,3	664,60	3,5
	8	19,50	19,48	19,19	19,06	18,49	18,41	6,5773	6,8900	636,3	636,00	5,1
	9	19,45	19,52	18,65	18,61	19,06	19,08	6,4638	6,6447	659,9	659,30	4,4
	10	19,51	19,46	19,22	19,26	18,53	18,56	6,5564	6,7152	633,5	633,00	5,4
	Média	19,48		18,82		18,75		6,4077	6,7037	651,0	650,48	4,7
Desvio	0,03		0,25		0,22		0,1206	0,1648	13,3	13,17	0,5	
TFQ (130°C)	11	19,49	19,51	18,90	18,91	18,70	18,79	6,2690	6,6140	663,6	663,00	2,6
	12	19,48	19,54	18,77	18,82	18,80	18,81	6,3186	6,5730	666,9	666,20	2,6
	13	19,59	19,55	18,62	18,62	18,80	18,85	6,3896	6,5003	664,6	664,20	3,3
	14	19,50	19,53	18,60	18,55	18,50	18,51	6,2604	6,6263	633,9	633,50	4,2
	15	19,49	19,50	18,58	18,56	18,54	18,60	6,3918	6,5408	633,6	633,20	3,5
	16	19,53	19,56	18,80	18,85	18,63	18,65	6,2818	6,6160	665,0	664,60	3,0
	17	19,52	19,44	19,10	19,04	19,00	18,98	6,3927	6,4960	661,8	661,20	2,5

	<b>18</b>	19,58	19,50	18,72	18,67	18,67	18,73	6,4414	6,7095	660,9	660,00	2,8
	<b>19</b>	19,50	19,51	18,83	18,86	18,77	18,72	6,4094	6,6080	665,8	665,30	2,8
	<b>20</b>	19,49	19,45	19,30	19,10	19,05	19,08	6,4225	6,5710	657,2	657,00	2,9
	<b>Média</b>	<b>19,51</b>		<b>18,81</b>		<b>18,76</b>		<b>6,3577</b>	<b>6,5855</b>	<b>657,3</b>	<b>656,82</b>	<b>3,0</b>
	<b>Desvio</b>	<b>0,04</b>		<b>0,20</b>		<b>0,17</b>		<b>0,0647</b>	<b>0,0608</b>	<b>12,1</b>	<b>12,02</b>	<b>0,5</b>
<b>Diâmetro maior (19,7mm)</b>	<b>21</b>	19,65	19,67	18,60	18,67	18,57	18,61	6,4446	6,4162	635,0	634,50	6,4
	<b>22</b>	19,73	19,69	18,53	18,56	18,82	18,79	6,7237	6,8457	633,7	633,20	7,2
	<b>23</b>	19,69	19,72	18,58	18,61	18,63	18,62	6,6630	6,6232	652,9	652,00	6,3
	<b>24</b>	19,72	19,68	18,80	18,88	18,87	19,00	6,6765	6,6807	665,2	665,00	2,4
	<b>25</b>	19,68	19,74	18,93	18,90	18,96	18,89	6,5536	6,7138	661,4	660,80	6,7
	<b>26</b>	19,70	19,76	19,01	19,15	18,91	18,85	6,6334	6,7146	658,6	658,10	4,2
	<b>27</b>	19,68	19,71	19,31	19,12	19,25	19,13	6,5684	6,9504	664,8	664,20	4,8
	<b>28</b>	19,69	19,74	18,60	18,63	18,61	18,68	6,6603	6,6798	634,1	633,60	6,8
	<b>29</b>	19,62	19,70	18,90	19,04	18,99	19,04	6,4367	6,7774	659,7	659,20	3,9
	<b>30</b>	19,71	19,67	18,66	18,55	18,66	18,69	6,4084	6,4546	660,5	660,20	6,4
	<b>Média</b>	<b>19,70</b>		<b>18,80</b>		<b>18,83</b>		<b>6,5769</b>	<b>6,6856</b>	<b>652,6</b>	<b>652,08</b>	<b>5,5</b>
<b>Desvio</b>	<b>0,03</b>		<b>0,23</b>		<b>0,19</b>		<b>0,1073</b>	<b>0,1535</b>	<b>12,4</b>	<b>12,45</b>	<b>1,5</b>	
<b>Tratamento de Superfície (S0)</b>	<b>31</b>	19,53	19,56	18,42	18,44	18,36	18,40	6,2457	6,4853	634,5	634,20	nulo
	<b>32</b>	19,48	19,55	18,49	18,54	18,56	18,52	6,3678	6,6552	634,7	634,20	nulo
	<b>33</b>	19,54	19,48	19,09	19,09	18,99	18,93	6,2483	6,4970	662,6	662,30	nulo
	<b>34</b>	19,48	19,51	18,50	18,62	18,52	18,49	6,2245	6,5119	633,3	633,00	nulo
	<b>35</b>	19,45	19,49	18,60	18,64	18,52	18,50	6,4623	6,7591	634,0	633,60	nulo
	<b>36</b>	19,50	19,53	18,51	18,50	18,50	18,55	6,2451	6,5432	634,1	634,00	nulo
	<b>37</b>	19,48	19,52	18,46	18,57	18,57	18,55	6,3716	6,6557	634,4	634,10	nulo
	<b>38</b>	19,49	19,52	18,53	18,51	18,56	18,55	6,2610	6,5562	634,5	634,00	nulo
	<b>39</b>	19,48	19,52	18,46	18,52	18,67	18,62	6,2838	6,5501	635,8	635,50	nulo
	<b>40</b>	19,57	19,53	18,58	18,53	18,63	18,61	6,4033	6,6822	634,9	634,30	nulo
	<b>Média</b>	<b>19,51</b>		<b>18,58</b>		<b>18,58</b>		<b>6,3113</b>	<b>6,5896</b>	<b>637,3</b>	<b>636,92</b>	<b>nulo</b>
	<b>Desvio</b>	<b>0,03</b>		<b>0,18</b>		<b>0,14</b>		<b>0,0785</b>	<b>0,0873</b>	<b>8,5</b>	<b>8,48</b>	<b>nulo</b>

<b>Massa Volúmica Baixa</b>	<b>51</b>	19,49	19,53	19,13	19,10	18,97	18,99	6,1924	6,4765	662,4	662,00	2,8
	<b>52</b>	19,55	19,52	18,60	18,75	18,61	18,66	6,2426	6,4805	662,9	662,60	nulo
	<b>53</b>	19,60	19,55	18,50	18,55	18,53	18,59	6,2494	6,4723	633,8	633,40	3,9
	<b>54</b>	19,56	19,52	18,44	18,70	18,53		18,57	6,2115	6,4537	661,3	661,00
	<b>55</b>	19,53	19,57	18,58	18,65	18,61	18,65	6,3029	6,5385	634,3	634,00	nulo
	<b>56</b>	19,54	19,46	18,50	18,53	18,46	18,57	6,2819	6,5615	634,5	634,40	3,5
	<b>57</b>	19,47	19,55	19,22	19,14	19,09	19,04	6,3268	6,5866	657,9	657,50	2,4
	<b>58</b>	19,53	19,48	19,22	19,18	18,86	18,95	6,2733	6,5441	658,8	658,60	2,4
	<b>59</b>	19,52	19,54	18,96	18,95	18,77	18,80	6,2006	6,4559	663,4	663,30	3,3
	<b>60</b>	19,56	19,55	18,88	18,88	18,55	18,56	6,0666	6,0992	636,1	635,60	nulo
	<b>Média</b>	19,53		<b>18,82</b>		<b>18,72</b>		6,2348	<b>6,4669</b>	650,5	<b>650,24</b>	<b>3,1</b>
<b>Desvio</b>	0,03		<b>0,27</b>		<b>0,19</b>		0,0699	<b>0,1304</b>	13,1	<b>13,09</b>	<b>0,6</b>	
<b>Massa Volúmica Elevada</b>	<b>61</b>	19,58	19,60	19,16	19,12	19,08	19,10	6,4244	6,7147	663,0	662,70	3,5
	<b>62</b>	19,51	19,46	19,16	19,02	18,99	19,07	6,6243	6,8980	666,7	666,50	3,3
	<b>63</b>	19,46	19,52	18,70	18,73	18,72	18,77	6,3976	6,6463	662,6	662,40	2,6
	<b>64</b>	19,56	19,47	18,48	18,47	18,66	18,62	6,5195	6,8636	657,9	657,40	3,5
	<b>65</b>	19,57	19,50	18,47	18,58	18,53	18,56	6,4856	6,7334	636,2	636,00	2,7
	<b>66</b>	19,59	19,52	18,53	18,58	18,60	18,54	6,5088	6,7649	637,7	637,40	2,7
	<b>67</b>	19,51	19,58	19,33	19,39	19,13	19,11	6,4226	6,6735	660,8	660,40	2,9
	<b>68</b>	19,54	19,58	18,94	18,91	18,77	18,82	6,4471	6,7220	664,7	664,50	3,4
	<b>69</b>	19,55	19,51	19,10	19,10	18,97	19,04	6,5130	6,7829	663,3	663,00	2,8
	<b>70</b>	19,58	19,54	18,75	18,71	18,57	18,64	6,5801	6,7269	664,0	663,60	2,7
	<b>Média</b>	19,54		<b>18,86</b>		<b>18,79</b>		6,4923	<b>6,7526</b>	657,7	<b>657,39</b>	<b>3,0</b>
<b>Desvio</b>	0,04		<b>0,29</b>		<b>0,22</b>		0,0686	<b>0,0745</b>	10,6	<b>10,60</b>	<b>0,4</b>	

## Anexo B - Desenvolvimento do produto NTop Bio

Na Tabela B.1 encontram-se os valores de massa e tamanho inicial para os filmes das colas (com espessura de 1 mm).

Tabela B.1 - Massa e tamanho inicial dos filmes de cola reticulados.

Colas	L (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)			Peso (g)
B1	77,03	26,84	0,33	0,61	0,62	1,1890
	76,37	27,35	0,37	0,82	0,73	1,3315
	76,55	26,69	0,37	0,65	0,77	1,1461
B2	77,15	26,09	0,80	0,81	0,98	2,0530
	76,93	26,32	0,89	0,88	0,90	2,1067
	-	-	-	-	-	-
B3	77,62	26,62	0,56	0,53	0,41	1,0765
	77,23	26,3	0,57	0,53	0,44	1,1097
	77,07	26,55	0,57	0,51	0,41	1,0927
TDI1	76,54	27,23	1,11	1,35	1,32	1,5205
	76,55	27,25	1,10	1,22	1,06	1,5050
	76,85	27,51	1,26	0,80	1,62	1,7336
TDI2	77,33	26,89	0,65	0,54	0,77	1,3205
	77,13	27,17	0,78	0,53	0,52	1,3603
	76,39	27,23	0,73	0,72	0,52	1,2605
rTDI1	75,92	27,42	0,86	0,87	0,86	1,8469
	76,59	27,27	0,73	0,68	0,75	1,6679
	77,35	26,58	0,52	0,53	0,53	1,3603
TDI3	77,25	27,7	0,66	0,81	0,84	1,5266
	76,67	26,14	0,90	0,88	0,65	1,5422
	77,31	27,02	0,65	0,68	0,60	1,3390
TDI4	77,48	27,27	0,91	0,72	0,85	1,4875
	76,93	28,32	1,10	0,76	0,87	1,6289
	76,93	27,6	0,87	0,98	1,06	1,7727
TDI5	77,34	27,36	0,82	0,98	0,79	1,4192
	77,71	26,3	0,78	0,88	0,80	1,3741
	77,36	27,21	0,80	1,14	1,16	1,5819
TDI6	76,74	27,19	0,67	0,72	0,75	1,5530
	77,1	27,42	0,66	0,71	0,72	1,5654
	76,2	27,3	0,76	0,80	1,10	1,5868
TDI7	76,28	27,31	0,60	0,72	0,66	1,2876
	77,52	27,3	0,75	0,80	0,70	1,4025
	77,26	27,56	0,96	1,02	0,83	1,7618
TDI8	76,92	27,98	0,61	0,66	0,69	1,5061
	77,05	27,1	0,65	0,70	0,69	1,5395
	77,71	27,97	0,66	0,65	0,55	1,4146

Na Tabela B.2 encontram-se os valores de massa e tamanho dos filmes das colas após 7 dias imersos numa solução de etanol (com espessura de 1 mm).

*Tabela B.2 - Massa e tamanho dos filmes de cola após sete semanas imersos na solução de etanol.*

Colas	L (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)			Peso (g)
B1	80,72	29,13	0,35	0,56	0,78	1,3258
	81,30	28,46	0,31	0,66	0,54	1,3547
	81,00	28,92	0,39	0,81	0,72	1,5282
B2	79,88	28,78	0,85	0,83	0,93	2,2656
	80,10	28,79	0,80	1,18	0,85	2,2883
	-	-	-	-	-	-
B3	80,66	28,99	0,55	0,50	0,40	1,2208
	81,35	27,99	0,58	0,53	0,44	1,2706
	80,67	28,38	0,59	0,50	0,40	1,2578
TDI1	92,40	33,15	1,05	1,36	1,23	3,6550
	92,38	32,8	1,19	1,21	1,18	3,5833
	93,11	33,01	1,30	0,86	1,55	3,8856
TDI2	94,72	33,09	0,69	0,54	0,84	2,6940
	95,07	33,51	0,65	0,62	0,88	2,8411
	95,57	33,15	0,83	0,57	0,50	2,6615
rTDI1	93,01	33,43	1,00	0,95	1,02	3,1964
	91,70	33,56	0,78	0,82	0,87	2,8315
	94,22	33,08	0,63	0,64	0,65	2,2740
TDI3	94,83	33,93	0,92	0,70	0,61	3,9871
	95,21	33,59	0,69	1,02	1,03	3,7942
	96,81	33,94	0,52	0,60	0,63	3,1771
TDI4	95,31	33,62	0,97	0,71	1,00	3,2655
	94,18	34,8	1,12	0,73	0,93	3,8152
	95,15	34,14	1,01	1,33	1,18	4,4026
TDI5	95,22	33,43	0,92	1,06	0,83	3,2745
	96,22	33,26	0,76	0,96	0,78	3,0913
	95,86	34,56	0,73	1,01	1,10	4,4113
TDI6	88,84	32,11	0,69	0,74	0,78	2,3246
	87,97	31,73	0,71	0,75	0,77	2,3386
	88,20	31,55	0,84	0,60	0,95	3,4619
TDI7	94,67	32,76	0,66	0,75	0,65	2,7116
	95,41	32,98	0,73	0,76	0,77	3,1643
	96,06	33,97	1,06	0,92	0,76	4,1489
TDI8	91,13	32,7	0,67	0,73	0,76	2,4064
	91,60	32,03	0,77	0,76	0,68	2,4589
	91,80	32,72	0,71	0,70	0,63	2,2919

A partir dos valores descritos na Tabela B.2 é possível calcular o valor do volume de cada filme (Equação B.1). Os valores de espessura utilizados no cálculo do volume correspondem a uma média dos três valores de espessura medidos (nas duas extremidade e no centro do filme). Tomando a cola B1 como exemplo para os cálculos que se seguem, tem-se:

$$\begin{aligned} V_{\text{filme inicial}} &= \text{comprimento} \times \text{largura} \times \text{espessura}_{\text{média}} \\ &= 77.03 \times 26.84 \times \left( \frac{0.33 + 0.61 + 0.62}{3} \right) \\ &= 1075.09 \text{ mm}^3 \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Na Tabela B.3 encontram-se os valores de variação de massa (Equação B.2) e de volume (Equação B.3) dos filmes da cola após 7 dias imersos numa solução de etanol (com espessura de 1 mm), calculados com recurso aos valores obtidos para a cola B1.

$$\text{Variação de Massa (\%)} = \frac{1.3258 - 1.1890}{1.1890} \times 100 = 11.5055 \% \quad (\text{B.2})$$

$$\text{Variação de Volume (\%)} = \frac{1324.61 - 1075.09}{1075.09} \times 100 = 23.21 \% \quad (\text{B.3})$$

Por fim, é feita uma média aritmética dos três filmes mergulhados em solução, tanto para a variação de massa (Equação B.4) como para a variação de volume (Equação B.5), calculando também o respetivo desvio.

$$\text{Variação de Massa}_{\text{médio}} (\%) = \frac{11.5055 + 1.7424 + 33.3392}{3} = 11.10 \% \quad (\text{B.4})$$

$$\text{Variação de Volume}_{\text{médio}} (\%) = \frac{23.21 + 12.88 + 22.98}{3} = 15.53 \% \quad (\text{B.5})$$

Tabela B.3 - Resultados da variação de massa e volume dos filmes após sete dias em solução.

Colas	Inicial		Após 7 dias		Variação Massa (%)	Variação Volume (%)	V. Vol. Médio (%)	V. Massa Médio (%)
	Peso (g)	V (mm <sup>3</sup> )	Peso (g)	V (mm <sup>3</sup> )				
B1	1,189	1075,09	1,3258	1324,61	11,5055	23,21	11,10	15,53
	1,3315	1336,78	1,3547	1164,61	1,7424	-12,88		
	1,1461	1219,06	1,5282	1499,21	33,3392	22,98		
B2	2,053	1737,75	2,2656	2000,08	10,3556	15,10	17,91	9,49
	2,1067	1802,07	2,2883	2175,40	8,6201	20,72		
	-	-	-	-	-	-		
B3	1,0765	1033,12	1,2208	1130,19	13,4046	9,40	11,37	14,34
	1,1097	1042,66	1,2706	1176,44	14,4994	12,83		
	1,0927	1016,28	1,2578	1137,08	15,1094	11,89		
TDI1	1,5205	2626,07	3,655	3716,51	140,3815	41,52	47,31	134,20
	1,505	2350,21	3,5833	3615,88	138,0930	53,85		
	1,7336	2593,35	3,8856	3800,97	124,1347	46,57		
TDI2	1,3205	1358,54	2,694	2162,66	104,0136	59,19	61,56	108,01
	1,3603	1278,33	2,8411	2283,15	108,8583	78,60		
	1,2605	1365,93	2,6615	2006,49	111,1464	46,90		
rTDI1	1,8469	1797,22	3,1964	3078,23	73,0684	71,28	74,66	70,00
	1,6679	1503,80	2,8315	2533,77	69,7644	68,49		
	1,3603	1082,81	2,274	1994,75	67,1690	84,22		
TDI3	1,5266	1647,67	3,9871	2391,74	161,1752	45,16	55,90	148,16
	1,5422	1623,36	3,7942	2920,93	146,0252	79,93		
	1,339	1343,87	3,1771	1916,68	137,2741	42,62		
TDI4	1,4875	1746,65	3,2655	2862,53	119,5294	63,89	67,38	134,03
	1,6289	1982,58	3,8152	3037,12	134,2194	53,19		
	1,7727	2059,57	4,4026	3811,48	148,3556	85,06		
TDI5	1,4192	1826,83	3,2745	2981,60	130,7286	63,21	55,51	144,85
	1,3741	1675,89	3,0913	2666,90	124,9691	59,13		
	1,5819	2175,13	4,4113	3136,23	178,8609	44,19		
TDI6	1,553	1488,41	2,3246	2101,45	49,6845	41,19	34,08	72,42
	1,5654	1472,81	2,3386	2074,86	49,3931	40,88		
	1,5868	1844,50	3,4619	2216,89	118,1686	20,19		
TDI7	1,2876	1374,92	2,7116	2129,62	110,5934	54,89	51,22	123,90
	1,4025	1587,22	3,1643	2370,46	125,6185	49,35		
	1,7618	1994,43	4,1489	2980,35	135,4921	49,43		
TDI8	1,5061	1406,12	2,4064	2145,56	59,7769	52,59	52,12	60,51
	1,5395	1419,88	2,4589	2161,34	59,7207	52,22		
	1,4146	1347,60	2,2919	2042,51	62,0175	51,57		