



Universidade de Aveiro Departamento de Química

Ano 2012

**Marta Cristina
Soares Carvalho**

**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO
TRATAMENTO SUPERFICIAL DE ROLHAS DE
CORTIÇA**



Universidade de Aveiro Departamento de Química

Ano 2012

**Marta Cristina
Soares Carvalho**

**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO
TRATAMENTO SUPERFICIAL DE ROLHAS DE
CORTIÇA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia Industrial e Ambiental, realizada sob a orientação científica do Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família pelo incansável apoio e à memória dos meus avós.

o júri

presidente

Doutora Ivonne Delgadillo Giraldo
professora associada com agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Doutora Paula Cristina Oliveira Rodrigues Pinto
investigadora auxiliar do Laboratório Associado LSRE/LCM da Universidade do Porto

Engenheiro Paulo Fernando da Silva Gil
diretor da Engenharia de Produto e Tecnologia da Amorim & Irmãos, S.A.

agradecimentos

Gostaria iniciar a presente dissertação por expressar o meu reconhecimento a algumas entidades e a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a sua realização:

Ao meu orientador na UA, o Professor Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre pela orientação e apoio concedido ao longo do trabalho.

Ao meu orientador na empresa Amorim & Irmãos, S.A., Diretor da Engenharia do Produto, o Engenheiro Paulo Gil, pelo apoio prestado desde o início da realização deste trabalho. Pela disponibilidade, bom ambiente de trabalho e todos os conhecimentos transmitidos.

À Amorim & Irmãos, S.A. pela oportunidade concedida e a todos aqueles que contribuíram para o meu processo de integração na empresa.

Ao Diretor da Qualidade da Unidade Industrial Amorim Distribuição, o Mestre João Almeida por todo o apoio e bom ambiente de trabalho que, mesmo não tendo formalmente qualquer função de orientação, sempre se disponibilizou para tudo o que fosse preciso, nomeadamente, o esclarecimento de dúvidas e partilha de conhecimentos.

À D^a. Josefina, D^a. Emília, Teresa e Sr. José Carlos, equipa do Laboratório de Controlo de Qualidade da Unidade Industrial Amorim Distribuição, agradeço o apoio, bom ambiente de trabalho, conhecimentos partilhados e incentivo ao longo dos dias.

Ao Paulo Santos por todo o apoio, conhecimentos partilhados e bom ambiente de trabalho.

Ao Departamento de Química e ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro pela cedência dos equipamentos para a realização de ensaios.

À Mestre Belinda Soares e à Mestre Carina Carvalho por todo o apoio prestado para a realização das análises FTIR-ATR e medição de ângulos de contacto.

À Mestre Marta Ferro por toda a disponibilidade e ajuda na realização e interpretação das análises SEM.

Àos meus colegas de curso Carlota, Sílvia e Diogo pelo apoio e boa disposição.

Aos meus pais que me proporcionaram a oportunidade de chegar até aqui. Agradeço todo o apoio que sempre me deram.

Ao André Guimarães, por toda a ajuda e paciência e, sobretudo por me fazer acreditar que tudo é possível.

palavras-chave

Rolhas, cortiça, tratamento de superfície, silicone, parafina, espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR), microscopia electrónica de varrimento (SEM)

resumo

O presente trabalho, realizado durante o estágio na empresa Amorim & Irmãos, S.A., teve como principais objetivos a caracterização de produtos utilizados no tratamento de superfície de rolhas de cortiça, a seleção dos produtos adequados aos diferentes tipos de rolha, bem como, testar metodologias para uma possível aplicação como método de controlo da distribuição de produto na superfície das rolhas. O tratamento de superfície é uma das etapas finais do processo de produção de rolhas de cortiça e consiste na aplicação de produtos à base de parafina e silicone ou misturas de ambos para lubrificar a rolha, facilitando a sua inserção e extração na garrafa. A caracterização físico-química dos produtos à base de silicone, parafina e das misturas de ambos e os resultados de forças de extração obtidas em ensaios de engarrafamento em cave, permitiram escolher o produto de tratamento mais adequado aos diferentes tipos de rolha. Para rolhas Naturais a melhor solução é a aplicação de dois produtos: uma emulsão de parafina (EP) seguida de um óleo de silicone (OS). Para rolhas Colmatadas, Acquamark[®] e Advantec[®], o produto mais indicado é uma formulação à base de silicone e politetrafluoroetileno (F3). Finalmente para rolhas Neutrocork[®], Twin-Top[®] e Aglomeradas, a melhor solução é um elastómero de silicone (ELS). Na segunda parte do trabalho, a eficiência do tratamento de superfície foi avaliada com base em: análises de Espectroscopia de Infra Vermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), medição de ângulos de contacto e realização de testes de controlo de qualidade utilizados na empresa. Da forma como foi aplicada, a técnica FTIR-ATR não permitiu obter informação acerca da distribuição dos produtos de tratamento na superfície das rolhas. No entanto, a possibilidade de medir a absorvância *on-line* com maior grau de cobertura da superfície, comparando as diferenças de absorvância do sinal da cortiça e dos produtos de tratamento parece ser uma boa opção. Por outro lado, com a análise de SEM foi possível avaliar a distribuição dos produtos de tratamento, uma vez que se teve uma boa visualização da superfície das rolhas. A medição de ângulos de contacto com solventes polares (água e solução hidroalcoólica 14% (V/V)) em rolhas de cortiça com e sem tratamento permitiu verificar que a aplicação dos produtos de tratamento torna a superfície da rolha hidrofóbica. Os ensaios de controlo de qualidade normalmente usados na empresa não permitiram obter qualquer informação acerca da distribuição do produto de tratamento na superfície da rolha.

keywords

Stoppers, cork, surface treatment, silicone, paraffin, Fourier transformed infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM)

abstract

This work was carried out during the internship in Amorim & Irmãos, S.A having as main objectives the characterization of products used in the surface treatment of cork stoppers, the selection of the best product to treat the different types of stoppers, as well to test several methodologies for a possible application as a method for controlling the distribution of the product in the cork stopper surface. The surface treatment is one of the final steps of cork stoppers production which involves the application of paraffin or silicone based products and mixtures of both, to lubricate the stoppers and to facilitate its insertion into and extraction from the bottle. A physical and chemical characterization of paraffin and silicone based products and mixtures that combined with the test results of extraction forces from wineries, allowed to choose the most suitable product to treat different types of stoppers. For natural stoppers the best choice is the application of two products: a paraffin emulsion (EP) followed by a silicone oil (OS). For Colmated, Acquamark[®] and Advantec[®] stoppers, the most suitable product is a formulation (F3) based on silicone and polytetrafluoroethylene. Finally, for Neutrocork[®], Twin-Top[®] and Agglomerated stoppers, the best solution is a silicone elastomer (ELS).

In the second part of this work, the efficiency of the surface treatment was evaluated using Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM), measurement of contact angle and tests of quality control used in the company. FTIR-ATR did not allowed to obtain information about the efficiency of products distribution on stoppers surface. However, the possibility of on-line measuring FTIR-ATR with higher degree of surface coverage comparing the differences between cork signals and products signals seems to be a promising option. On the other hand, SEM analysis allowed to evaluate treatment products distribution on stoppers surface since it was possible to have a direct visualization of stoppers surface coverage. Contact angle measurement with polar solvents (water and a hydroalcoholic solution 14% (V/V) in cork stoppers with and without treatment showed that the treatment products application make the stopper surface hydrophobic. With quality control tests normally used in the mills it was not possible to obtain any valuable information about treatment products distribution on stoppers surface.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XVII
ABREVIATURAS	XX
PREÂMBULO	XXII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. A empresa Amorim & Irmãos, S.A.	1
1.2. A cortiça.....	6
1.2.1. Estrutura física.....	6
1.2.2. Composição química	7
1.2.3. Tipos de cortiça	14
1.2.4. Propriedades físicas e químicas da cortiça	15
1.2.5. Aplicações da cortiça em diferentes áreas.....	17
1.2.6. Processo de preparação da cortiça.....	19
1.2.7. Produção de rolhas naturais.....	21
1.2.8. Produção de rolhas técnicas aglomeradas	24
1.2.9. Controlo da qualidade das rolhas.....	25
1.3. Tratamentos de superfície de rolhas de cortiça.....	26
1.3.1. Tipos de tratamento de superfície.....	27
1.3.2. Seleção do tratamento de superfície	29
1.3.3. Controlo da distribuição de tratamento na superfície da rolha.....	31
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Amostras	39
3.2. Metodologias e equipamentos	41
3.2.1. FTIR-ATR (Espectroscopia de Infra Vermelho com Transformada de Fourier e Refletância Atenuada Total).....	41
3.2.2. SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento).....	41
3.2.3. Medição de ângulos de contacto.....	41
3.2.4. Métodos de controlo de qualidade.....	42
3.2.5. Engarrafamento em cave – forças de extração	45
3.3. Diagrama resumo das amostras e análises realizadas.....	45

4.	APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	47
4.1.	Caracterização dos produtos de tratamento de superfície.....	47
4.2.	Tratamentos de superfície adequados a cada tipo de rolha.....	54
4.3.	Controlo da distribuição dos produtos de tratamento na superfície das rolhas.....	59
4.3.1.	Análises FTIR-ATR e medição de ângulos de contacto.....	59
4.3.2.	Análise SEM e medição de ângulos de contacto.....	71
4.3.3.	Resultados dos testes de controlo de qualidade.....	82
5.	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO.....	99
6.	BIBLIOGRAFIA.....	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema da estrutura da empresa Corticeira Amorim SGPS, S.A. [1].	1
Figura 1.2 – Tipos de rolhas produzidos na empresa Amorim & Irmãos, S.A. [2, 3].	4
Figura 1.3 – Imagem SEM de cortiça natural (após cozedura): a – secção radial, b – secção tangencial (A) e representação esquemática da disposição celular na secção de crescimento da cortiça (B) [17].	6
Figura 1.4 – Representação esquemática da formação de camadas da cortiça [26].	7
Figura 1.5 – Camadas da parede celular das células de cortiça [26].	8
Figura 1.6 – Proposta de modelo da estrutura da suberina da epiderme do tomate (<i>Solanum tuberosum</i>) [43].	9
Figura 1.7 – Modelo da estrutura da lenhina na cortiça, proposto por Marques, em 1998 [51].	11
Figura 1.8 – Estrutura da celulose (adaptado de [54]).	11
Figura 1.9 – Triterpenos mais abundantes encontrados na cortiça natural.	13
Figura 1.10 – Principais compostos fenólicos identificados na cortiça (adaptado de [56]).	13
Figura 1.11 – Secção tangencial de amostras de cortiça com diferentes porosidades.	16
Figura 1.12 – Descortiçamento do sobreiro.	20
Figura 1.13 – Produção de rolhas de cortiça: rabaneação (A) e brocagem (B).	21
Figura 1.14 - Produção de rolhas de cortiça: escolha automática/eletrónica (A) e escolha manual(B).	22
Figura 1.15 - Produção de rolhas de cortiça: marcação a tinta.	23
Figura 1.16 – Equipamento utilizado no tratamento de superfície de rolhas de cortiça.	24
Figura 1.17 – Estrutura química repetitiva de um polidimetilsiloxano.	28
Figura 1.18 – Estrutura química repetitiva do politetrafluoroetileno.	29
Figura 1.19 – Espetro de FTIR de uma amostra de cortiça amadia de qualidade extra [49].	32
Figura 1.20 – Espetro FTIR-ATR de silicone (–) sem solventes orgânicos e parafina (---) [84].	33
Figura 1.21 – Representação esquemática do método de gota séssil num sistema de ângulos de contacto [88].	35
Figura 3.1 – Equipamentos utilizados nos ensaios de forças de extração: <i>Extralab</i> da <i>Egitron</i> (A) e Rolhadora <i>Epsilon R/S</i> , da <i>Bertolaso</i> (B). Legenda: a - cabeça de	

extração, b – saca-rolhas, c /g – suporte para a garrafa, d – comandos de controlo, e – pistão, f – câmara da maxila.....	43
Figura 3.2 – Equipamento utilizado nos ensaios de vedação em tubo. Legenda: a - manómetro, b – suporte para fixação dos tubos, c – tubo com amostra, d – sistema de circulação de ar comprimido.	45
Figura 3.3 – Diagrama resumo das amostras e análises realizadas no controlo da distribuição dos produtos de tratamento na superfície da rolha.	46
Figura 4.1 – Resultados de forças de extração de rolhas naturais ao fim de 6 meses de engarrafamento.....	55
Figura 4.2 - Resultados de forças de extração de rolhas colmatadas ao fim de 9 meses de engarrafamento.....	56
Figura 4.3 - Resultados de forças de extração de rolhas Acquamark [®] ao fim de 9 meses de engarrafamento.....	57
Figura 4.4 - Resultados de forças de extração de rolhas Advantec [®] ao fim de 3 meses de engarrafamento.....	58
Figura 4.5 - Resultados de forças de extração de rolhas aglomeradas ao fim de 9 meses de engarrafamento.....	59
Figura 4.6 – Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 1, pertencente a uma rolha natural classe 2 ^o sem tratamento de superfície.....	60
Figura 4.7 - Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 2, pertencente a uma rolha natural classe 2 ^o sem tratamento de superfície.....	60
Figura 4.8 – Imagem das gotas de H ₂ O (A) e SH (B) na superfície da rolha, após 5 segundos da estabilização.....	62
Figura 4.9 - Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 5, pertencente a uma rolha natural classe 2 ^o tratada com EP+OS.	62
Figura 4.10 - Espectros FTIR-ATR de 3 pontos diferentes da tira 4, pertencente a uma rolha natural classe extra sem tratamento de superfície.	65
Figura 4.11 – Fotografias de rolhas das amostras E, classe extra (A) e 2, classe 2 ^o (B)....	65
Figura 4.12 - Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 5, pertencente a uma rolha natural classe extra tratada com emulsão de parafina e óleo de silicone.	66
Figura 4.13 - Espectros FTIR-ATR de 3 pontos diferentes da tira 2, pertencente a uma rolha Neutrocork [®] sem tratamento de superfície.....	67

Figura 4.14 – Reação entre um grupo isocianato e um álcool, com formação de um grupo uretano (adaptado de [91]).	68
Figura 4.15 - Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 1, pertencente a uma rolha Neutrocork [®] tratada com elastômero de silicone.	69
Figura 4.16 – Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra D com ampliação x30 (A.1) e x150 (A.2) e de uma rolha Neutrocork [®] , amostra A com ampliação x30 (B.1) e x150 (B.2), ambas sem tratamento de superfície.	71
Figura 4.17 - Imagens SEM da superfície de uma rolha Neutrocork [®] , amostra A com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2) e de uma rolha Neutrocork [®] , amostra TA tratada com ELS com ampliação x150 (B.1) e x1000 (B.2).	72
Figura 4.18 – Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra B com revestimento Clean C com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2) e de uma rolha natural, amostra TB tratada com F3 com ampliação x150 (B.1) e x1000 (B.2).	73
Figura 4.19 - Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra C com revestimento Clean C com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2) e de uma rolha natural, amostra TC tratada com EP+OS com ampliação x150 (B.1) e x1000 (B.2). ...	75
Figura 4.20 - Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra D com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2) e de uma rolha natural, amostra TD tratada com PS+OS com ampliação x150 (B.1) e x1000 (B.2).	77
Figura 4.21 - Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra TD tratada com PS+OS com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2).	78
Figura 4.22 - Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra TD tratada com PS+OS com ampliação x150 (A) e de uma rolha natural, amostra TC tratada com EP+OS com ampliação x150 (B).	78
Figura 4.23 – Imagens SEM de um ponto da superfície de uma rolha natural, amostra TH tratada com EP+OS com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2).	80
Figura 4.24 - Imagens SEM de dois pontos da superfície de uma rolha natural, amostra TH tratada com EP+OS com ampliação x150 (A.1 e A.2) e de uma rolha natural, amostra TC tratada com EP+OS com ampliação x150 (B.1 e B.2).	81
Figura 4.25 – Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com EP+OS.	82

Figura 4.26 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS.....	83
Figura 4.27 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com EP+OS.....	83
Figura 4.28 – Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com EP+OS.	84
Figura 4.29 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras Neutrocork [®] , tratadas com ELS.....	85
Figura 4.30 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras Neutrocork [®] , tratadas com ELS.	85
Figura 4.31 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras Neutrocork [®] , tratadas com ELS.	86
Figura 4.32 – Rolhas Neutrocork [®] submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com ELS.....	86
Figura 4.33 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com F3.	87
Figura 4.34 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com F3.....	88
Figura 4.35 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com F3.....	88
Figura 4.36 – Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com F3.	89
Figura 4.37 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com EP+OS.....	90
Figura 4.38 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS.....	91
Figura 4.39 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com EP+OS.....	91
Figura 4.40 – Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com EP+OS.	91
Figura 4.41 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com PS+OS.....	93

Figura 4.42 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com PS+OS.	93
Figura 4.43 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com PS+OS.	94
Figura 4.44- Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com PS+OS.	94
Figura 4.45 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.....	95
Figura 4.46 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.....	96
Figura 4.47 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.	96
Figura 4.48 – Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.....	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Atividades das Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S.A.	2
Tabela 1.2– Tipos de rolhas produzidas na Amorim & Irmãos, S.A.	3
Tabela 1.3 – Abundância relativa dos monómeros alifáticos mais abundantes na suberina de <i>Quercus suber</i> (adaptado de [44]).	10
Tabela 3.1 - Caracterização das amostras de rolhas de cortiça utilizadas nos ensaios de engarrafamento em cave.....	39
Tabela 3.2 - Caracterização das amostras de rolhas de cortiça analisadas por FTIR-ATR.	40
Tabela 3.3 - Caracterização das amostras de rolhas de cortiça analisadas por SEM.	40
Tabela 4.1 – Relação de algumas propriedades que caracterizam os produtos com o processo de tratamento.	47
Tabela 4.2 - Caracterização dos produtos de tratamento de superfície: ELS, OS, ES, PS e EP.	50
Tabela 4.3 - Caracterização de produtos de tratamento de superfície: formulações que podem conter os vários produtos - silicone, parafina, politetrafluoretileno e polietileno.	52
Tabela 4.4 – Tratamento de superfície mais adequado a cada tipo de rolha.	54
Tabela 4.5 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas naturais tratadas com EP+OS e ELS, ao fim de 6 meses de engarrafamento.	54
Tabela 4.6 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas colmatadas tratadas com F3 e F5, ao fim de 9 meses de engarrafamento. ...	55
Tabela 4.7 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas Acquamark [®] tratadas com EP+OS e F3, ao fim de 9 meses de engarrafamento.	56
Tabela 4.8 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas Advantec [®] tratadas com F5 e F3, ao fim de 3 meses de engarrafamento.....	57
Tabela 4.9 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas Aglomeradas tratadas com ELS e F5, ao fim de 9 meses de engarrafamento.	58
Tabela 4.10 – Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente água destilada, em amostras de classe 2º, sem tratamento de superfície.	61

Tabela 4.11 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente solução hidroalcoólica 14%, em amostras de classe 2º, sem tratamento de superfície.	61
Tabela 4.12 – Correspondência das frequências das bandas detetadas nos espectros da Figura 4.9.	63
Tabela 4.13 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os solventes água destilada e solução hidroalcoólica 14%, em amostras classe 2º, com tratamento de superfície.	64
Tabela 4.14 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente água destilada, em amostras de classe extra, sem tratamento de superfície.	66
Tabela 4.15 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente solução hidroalcoólica 14%, em amostras de classe extra, sem tratamento de superfície.	66
Tabela 4.16 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os solventes água destilada e solução hidroalcoólica 14%, em amostras classe extra, com tratamento de superfície.	67
Tabela 4.17 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras Neutrocork [®] , sem tratamento de superfície.	69
Tabela 4.18 - Correspondência das frequências das bandas detetadas nos espectros da Figura 4.15.	70
Tabela 4.19 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras Neutrocork [®] , com tratamento de superfície.	70
Tabela 4.20 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras naturais com revestimento Clean C, sem tratamento de superfície.	74
Tabela 4.21 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras naturais com revestimento Clean C, tratadas com F3.	74
Tabela 4.22 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, nas amostras C, naturais com revestimento Clean C, sem tratamento de superfície.	76
Tabela 4.23 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras naturais com revestimento Clean C e tratadas com EP+OS.	76
Tabela 4.24 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente água destilada nas amostras D, sem tratamento de superfície.	79
Tabela 4.25 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente solução hidroalcoólica 14%, nas amostras D, sem tratamento de superfície.	79

Tabela 4.26 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, nas amostras TD, tratadas com PS+OS.	79
Tabela 4.27 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, nas amostras TH, tratadas com EP+OS.	81
Tabela 4.28 – Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS.	83
Tabela 4.29 – Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com EP+OS.	84
Tabela 4.30 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras Neutrocork [®] , tratadas com ELS.	85
Tabela 4.31 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras Neutrocork [®] , tratadas com EP+OS.	87
Tabela 4.32 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com F3.	88
Tabela 4.33 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com F3.	89
Tabela 4.34 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS.	90
Tabela 4.35 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com EP+OS.	92
Tabela 4.36 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com PS+OS.	93
Tabela 4.37 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com EP+OS.	94
Tabela 4.38 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.	96
Tabela 4.39 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.	97

ABREVIATURAS

AD – Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial Amorim Distribuição

AI – Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial de Lamas

ATR - Refletância Total Atenuada

CHK – Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial Champcork

CIPR - Código Internacional das Práticas Rolheiras

DS – Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial de Sousa

ELS – Elastómero de silicone

EP – Emulsão de parafina

EQP – Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial Equipar

ES – Emulsão de silicone

FE – Forças de Extração

FSP – Formulação que contém silicone e parafina

FTIR – *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy* - Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IC – Intervalo de confiança

I&D – Amorim & Irmãos, S.A.- Departamento de Investigação & Desenvolvimento

Max. – Valor máximo

Min. - Valor mínimo

OS – Óleo de silicone

PDMS - Polidimetilsiloxano

PE - Polietileno

PS – Parafina sólida

PTFE – Politetrafluoroetileno

PTK – Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial PTK

RA – Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial Raro

ROSA - *Rate of Optimal Steam Application* – Taxa de Aplicação de Vapor Otimizada

SEM – *Scanning Electron Microscopy* - Microscopia Eletrónica de Varrimento

SH 14% - Solução Hidroalcoólica 14% (V/V)

TCA – 2,4,6-tricloroanisol

UI – Unidade Industrial

VL – Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial Vasconcelos & Lincke

PREÂMBULO

O presente trabalho foi realizado durante o estágio curricular no Departamento de Engenharia de Produto, na empresa Amorim & Irmãos, S.A. No decorrer do estágio cumpriram-se todos os objetivos inicialmente propostos, nomeadamente:

- Caracterização de produtos de tratamento de superfície à base de silicone, parafina e formulações com mistura de ambos e outros polímeros, tais como polietileno e politetrafluoroetileno;
- Seleção dos produtos mais adequados ao tratamento de diferentes tipos de rolha de cortiça;
- Identificação de um método adequado que permita realizar o controlo da distribuição do produto de tratamento na superfície da rolha:
 - Espectroscopia de Infra Vermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR);
 - Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).

Além disso, foram ainda acompanhados e concretizados outros projetos ao abrigo de confidencialidade interna da empresa. Assim, os resultados obtidos nesses projetos não constam na presente dissertação. Os projetos referidos estão relacionados com a marcação e tratamento de superfície de rolhas de cortiça, dos quais se destacam:

- Validação de novas tintas para a marcação de rolhas de cortiça que inclui as seguintes tarefas:
 - Acompanhamento dos pré-testes, ensaios semi-industriais e industriais;
 - Análise visual e interpretação dos resultados;
 - Elaboração de relatórios de validação;
- Validação de novos produtos de tratamento de superfície para diferentes tipos de rolha, que inclui:
 - Planeamento e execução de ensaios laboratoriais, semi-industriais e industriais;
 - Interpretação de resultados;
 - Elaboração de relatórios de validação;

- Comparação de produtos de tratamento de superfície para otimização das linhas de aplicação dos produtos nas diferentes unidades industriais, que inclui:
 - Caracterização físico-química dos produtos;
 - Avaliação da *performance* dos produtos em rolhas – ensaios laboratoriais de controlo de qualidade;
 - Elaboração de relatórios.
- Atualização dos programas de tratamento de superfície em utilização nas várias unidades industriais.

1. INTRODUÇÃO

1.1. A empresa Amorim & Irmãos, S.A.

A Amorim & Irmãos, sediada no concelho de Santa Maria da Feira, foi criada em 1820 e faz parte do Grupo Corticeira Amorim SGPS, S.A. (Figura 1.1). Esta última é a maior empresa mundial de produtos de cortiça e uma das empresas portuguesas de maior reconhecimento internacional, com operações em dezenas de países, de todos os continentes. Além disso, a Corticeira Amorim apresenta um vasto leque de aplicações de cortiça que incluem não apenas produtos tradicionais de alto valor acrescentado, como é o caso da rolha na indústria vinícola, mas também produtos que incorporam avançada tecnologia de fabrico e elevados padrões de Investigação & Desenvolvimento, como são os produtos destinados à indústria aeronáutica e de construção [1].

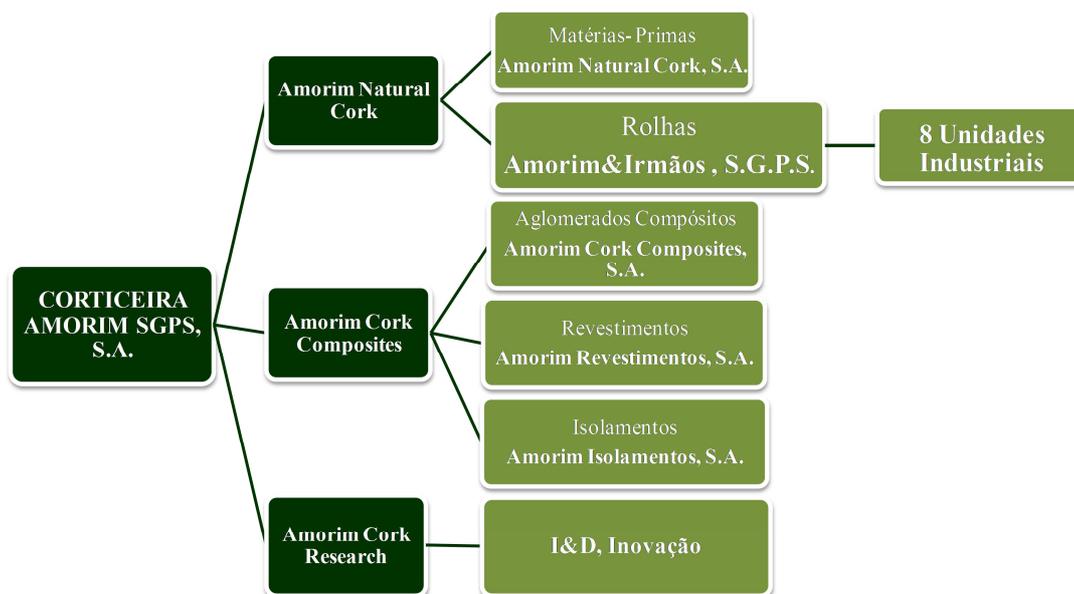


Figura 1.1 – Esquema da estrutura da empresa Corticeira Amorim SGPS, S.A. [1].

A Amorim & Irmãos esteve em constante crescimento ao longo dos anos, encontrando-se neste momento, estruturada em 8 Unidades Industriais (Tabela 1.1), sendo cada uma delas especializada em diferentes atividades.

A Amorim & Irmãos - Unidade de Negócios de Rolhas da Corticeira Amorim SGPS– é o maior produtor e fornecedor de rolhas de cortiça a nível mundial, registando uma produção anual de cerca de três mil milhões de unidades, o que lhe confere cerca de 30% da quota do mercado global da cortiça. Assim, confiando nas vantagens de uma relação direta com os principais produtores, foram criadas subsidiárias da Amorim & Irmãos nos principais países produtores de vinho (empresas do grupo criadas noutros países e que são designadas por *Sales Companies*), desde a Europa aos mercados da África do Sul, Austrália, América do Sul e Estados Unidos da América. [1].

Tabela 1.1 – Atividades das Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S.A.

Amorim & Irmãos, S.A.	
Unidade Industrial (UI)	Atividades
Amorim & Irmãos – Lamas (AI)	Produção de Rolhas Naturais e Colmatadas
Amorim Distribuição (AD)	Marcação e Tratamento de Rolhas Naturais, Colmatadas, Aglomeradas, Neutrocork®, Advantec®, Twin Top® e Champanhe
Champcork (CHK)	Produção de Rolhas de Champanhe e Aglomeradas
Raro (RA)	Produção de Rolhas Capsuladas e Especialidades
Vasconcelos & Lincke (VL)	Escolhas de Rolhas Naturais e Colmatadas
PTK	Escolha, Lavação e Tratamento de Rolhas Naturais
De Sousa (DS)	Produção de Rolhas Aglomeradas Neutrocork®
Equipar (EQP)	Produção de Rolhas Twin Top® e Aglomeradas

Atualmente, a empresa produz diversas espécies de rolhas, podendo adequar sempre as características de cada uma (calibre, cor e marcas) às exigências do cliente. A tabela 1.2 descreve as várias categorias de rolhas, bem como as vantagens e aplicações de cada uma delas [2, 3].

Tabela 1.2– Tipos de rolhas produzidas na Amorim & Irmãos, S.A.

Tipos de Rolha	Vantagens e/ou Aplicação
<p>Natural</p> <p>Rolha tradicional perfurada a partir da casca.</p>	<p>Recomendada para vinhos de reserva e de elevado tempo de estágio. Produto 100% natural.</p>
<p>Twin Top®</p> <p>Rolha técnica com o corpo constituído por granulado de cortiça de 3-7 mm (Aglomerado RCT) e um disco de cortiça de elevada qualidade em cada topo.</p>	<p>Ideal para vinhos frutados e vinhos de curto período de estágio em garrafa. Mantém todas as propriedades benéficas da rolha natural.</p>
<p>Neutrocork®</p> <p>Rolha técnica de nova geração, constituída por granulado de cortiça de 1-2 mm (Aglomerado RN).</p>	<p>Aconselhada para vinhos com alguma complexidade e de consumo rápido. Apresenta grande estabilidade estrutural.</p>
<p>T-Cork®</p> <p>Pequena rolha natural com cápsulas variadas em plástico, madeira e outros materiais.</p>	<p>Ideal para engarrafamentos de vinhos fortificados e bebidas espirituosas. Possui uma vedação eficiente, extração manual fácil, podendo ser reutilizada posteriormente.</p>
<p>Colmatada</p> <p>Rolha natural de maior porosidade (qualidade inferior), cujos poros são preenchidos com pó de cortiça e um aglomerante, o que melhora o desempenho e aparência da rolha.</p>	<p>Sofre processo de colmatagem para melhorar a estética da rolha. Possui uma boa relação preço/qualidade.</p>
<p>Aglomerada</p> <p>Rolha constituída por granulado de cortiça de 2-3mm (Aglomerado RA) ou 3-7 mm (Aglomerado RCT)</p>	<p>Ideal para vinhos de consumo rápido. Boa solução económica.</p>
<p>Advantec®</p> <p>Rolha técnica constituída por granulado de cortiça de 2-3 mm (Aglomerado RA) com um revestimento de cor branca ou creme.</p>	<p>Concebida para vinhos de grande rotação, apresentando uma relação preço/<i>performance</i> técnica e sensorial imbatível.</p>
<p>Acquamark®</p> <p>Rolha natural com um revestimento de base aquosa.</p>	<p>Rolha reciclável, biodegradável e ecológica com excelente capacidade de vedação.</p>
<p>Top-Series®</p> <p>Rolhas de cortiça capsuladas que pertencem à gama de luxo <i>Amorim Luxury Unit</i>.</p>	<p>De acordo com os materiais que constituem a cápsula da rolha existem quatro categorias: <i>Prestige</i>: materiais inovadores e de luxo, com formas ousadas; <i>Elegance</i>: materiais de cerâmica, madeira e metal; <i>Premium</i>: rolhas personalizadas com logótipos ou relevos; <i>Classic Value</i>: rolhas com diferentes cores e moldes.</p>

A Amorim & Irmãos não produz apenas rolhas para vinhos, mas também rolhas para bebidas gaseificadas como Cerveja ou Champanhe, licores e ainda uma gama de rolhas de luxo designada por *Top-Series*[®] (Figura 1.2). Desta forma, a empresa pretende satisfazer vários segmentos de mercado, primando pela qualidade e excelência.



Figura 1.2 – Tipos de rolhas produzidos na empresa Amorim & Irmãos, S.A. [2, 3].

Após a sua fundação em 1870, a Amorim & Irmãos tem um amplo historial que acompanhou a sua evolução e reestruturação ao longo dos anos. Um dos marcos cronológicos mais importantes foi a criação do Departamento de Investigação & Desenvolvimento (I&D) que teve como principais objetivos a resolução da questão da eliminação de um dos principais contaminantes da cortiça, o 2,4,6-tricloroanisol (TCA), a melhoria da performance do produto, o aumento do conhecimento do produto, bem como a otimização dos processos produtivos e o desenvolvimento de novos tipos de rolhas de cortiça [1].

O TCA é apontado como o principal responsável pela contaminação das rolhas de cortiça em vinho, sendo facilmente detetável devido ao característico odor a mofo que confere ao vinho. O TCA possui um limite de perceção sensorial muito baixo, cerca de 1,4-10,0 ng/L [4]. O limite de deteção por SBSE-GC/MS (*Stir Bar Sorptive Extraction* combinada com Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa) é muito baixo, cerca de 0,5 ng/L [5]. A origem dos tricloroanisóis nas rolhas de cortiça é explicada por um processo de transformação microbiana de clorofenóis que consiste essencialmente num mecanismo de biometilação destes compostos, levado a cabo por microrganismos, na sua maioria fungos [4]. Alguns estudos já realizados com recurso à microscopia electrónica demonstraram a presença de uma numerosa microflora (fungos, leveduras e bactérias) nas rolhas de cortiça. Apesar disso, os microrganismos em maior abundância eram os fungos, tendo sido registado valores como 10^8 e $5,7 \times 10^4$ fungos por grama de cortiça em dois estudos [6, 7]. Durante o processo de produção de rolhas de cortiça ocorre uma diminuição

da população microbiana devido aos tratamentos a temperaturas elevadas. No entanto, os microrganismos mais resistentes são os fungos, capazes de sobreviver em condições extremas [4]. Assim, estes microrganismos são considerados como os principais responsáveis pela contaminação da cortiça, pois é a sua ação que leva à formação do TCA.

Uma das principais soluções desenvolvida no departamento de I&D, designada por *Rate of Optimal Steam Application (ROSA®)*[1], é um sistema baseado na destilação por arrastamento de vapor, no qual os compostos voláteis são levados numa corrente de vapor de água e, desta forma, retirados dos produtos de cortiça [8]. No entanto, sendo uma medida que ajuda na redução do teor do composto, o método não elimina definitivamente o TCA da rolha [1]. Perante os bons resultados obtidos em rolhas naturais, procedeu-se à instalação do primeiro equipamento industrial para rolhas aglomeradas em 2004 [8, 9] e, desde então, têm-se estudado e implementado melhorias.

Além deste sistema desenvolvido para resolver o problema do TCA, a Amorim & Irmãos adotou uma estratégia de prevenção, da qual faz parte a introdução de melhorias em todas as etapas de produção e nos sistemas já desenvolvidos [8, 9], nomeadamente:

- Novos procedimentos de aquisição e seleção da cortiça;
- Controlo rigoroso dos sistemas de armazenagem e secagem da cortiça em bruto;
- Desenvolvimento de novas tecnologias como os sistemas de cozedura CONVEX® e de lavagem INOS II® ;
- Desenvolvimento de um sistema de vaporização das pranchas de cortiça;
- Introdução de melhorias no sistema ROSA®, como por exemplo, o ROSA® Evolution para rolhas naturais;
- Utilização de sistemas sofisticados de análise Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS) e Cromatografia Gasosa com Detetor de Captura eletrónica (GC-ECD), ambas com Microextração em Fase Sólida (SPME).

Além disso, a empresa criou novos laboratórios de controlo de qualidade e a análise do TCA foi centrada no departamento de I&D, pelo que todo o trabalho e esforço por ele desenvolvido se tem traduzido em diversas publicações [10-16]:

- Estudos da migração do TCA a partir do interior da rolha para o vinho;
- Técnicas cromatográficas para deteção do TCA;
- Estudos da exposição do vinho engarrafado a compostos contaminantes durante o armazenamento.

1.2. A cortiça

A cortiça é uma matéria-prima natural, renovável e sustentável que tem vindo a ser utilizada ao longo dos séculos [17]. É um tecido celular suberizado, constantemente produzido pelo felogeno do Sobreiro (*Quercus suber* L.), uma espécie nativa da região Mediterrânica Ocidental (Portugal, Espanha, Sul de França, parte de Itália e Norte de África) e que também pode ser encontrada na China. Devido às suas propriedades únicas, a cortiça é utilizada em diversas áreas, no entanto, o seu produto mais notável é a produção de rolhas para garrafas de vinho [18]. Assim, a Europa possui cerca de 60% da área total de produção (florestas de sobreiro) e produz mais de 80% da cortiça mundial [19]. Por seu lado, Portugal é o maior produtor e processa cerca de três quartos de toda a cortiça produzida mundialmente. A qualidade e espessura da cortiça variam de acordo com as condições específicas de crescimento da árvore [20, 21].

1.2.1. Estrutura física

A estrutura celular da cortiça é bem conhecida [22-25] e Hooke [25] foi o primeiro a examinar a cortiça ao microscópio, tendo revelado a sua estrutura celular. Em 1987, a cortiça foi observada por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) [22].

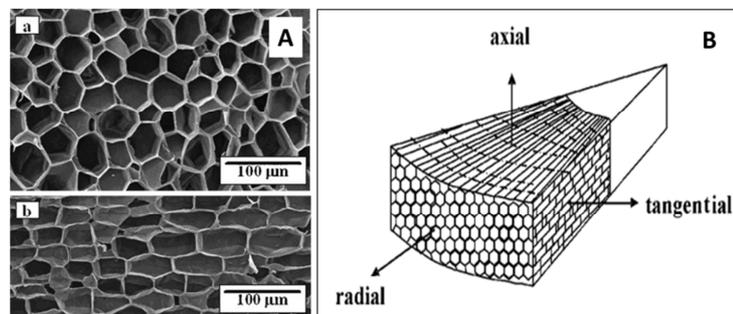


Figura 1.3 – Imagem SEM de cortiça natural (após cozedura): a – secção radial, b – secção tangencial (A) e representação esquemática da disposição celular na secção de crescimento da cortiça (B) [17].

Ao nível microscópico (Figura 1.3 - A), a cortiça é um tecido homogéneo constituído por células, dispostas de modo compacto, sem espaços livres, de uma forma regular, cujo conteúdo desapareceu durante o crescimento, sofrendo um posterior processo de suberificação (impermeabilização) das membranas celulares [26].

As células da cortiça possuem a forma de um prisma retangular e apresentam-se empacotadas em colunas paralelas à direção radial da árvore (Figura 1.3- B). Além disso, a cortiça possui sempre canais lenticulares que crescem na direção radial. Estes canais são

aproximadamente cilíndricos e a sua fração de volume varia consideravelmente com o tipo de cortiça, o que está diretamente relacionado com a sua qualidade industrial [23, 27].

Conforme ilustrado na Figura 1.4 é possível verificar que após a extração da cortiça das árvores, a parte exterior do entrecasco fica exposta. Esta última é depois “empurrada” pelas sucessivas camadas de novas células que se vão formando no interior, proporcionando a formação da “raspa”, que é o principal constituinte da “costa” (parte externa) da cortiça, que seca, contrai e endurece, abrindo algumas fendas, devido ao crescimento. Por sua vez, a parte interna do tecido suberoso, que corresponde à última camada de crescimento anual, é designada por “barriga” possui menor elasticidade do que as outras camadas e apresenta orifícios dos canais lenticulares (poros) [28].

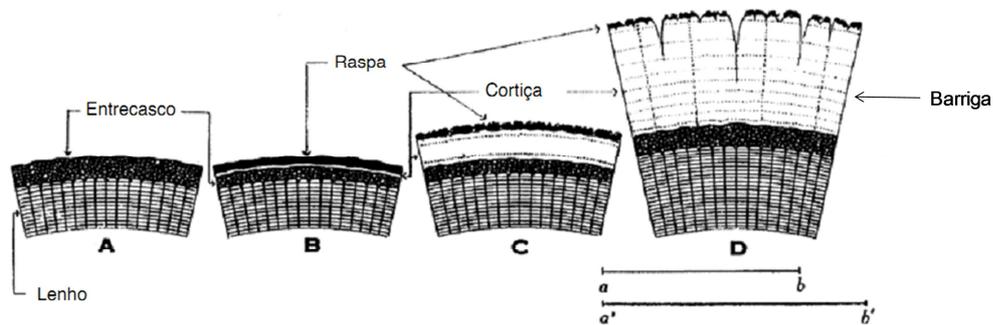


Figura 1.4 – Representação esquemática da formação de camadas da cortiça [26].

1.2.2. Composição química

A composição química da cortiça despertou interesse nos químicos desde o século XVIII, quando esta foi estudada pela primeira vez por Brugnatelli [29]. Depois dele, também Chevreul apresentou duas monografias sobre a composição química da cortiça [30, 31]. Este químico foi o primeiro a afirmar que a suberina é o principal constituinte da cortiça, bem como o componente responsável pela especificidade de algumas das suas propriedades. Com o passar dos anos, muitos outros trabalhos foram publicados e foi no século XX, mais precisamente em 1927, que Zetsche e Rosenthal provaram a presença da celulose como composto individualizado da constituição da cortiça [32].

Assim, a estrutura química global da cortiça tem sido alvo de um estudo intensivo [28, 33-41], tendo-se verificado que esta depende de fatores tais como, a origem geográfica, a qualidade da árvore e ainda das diferentes zonas do sobreiro, da qual a cortiça é recolhida [33, 40, 41].

Em 1988, Pereira [33] verificou que a cortiça natural era composta essencialmente por suberina, lenhina, polissacarídeos (hemicelulose e celulose) e componentes extratáveis. Anos mais tarde, Gil [28] confirmou os resultados anteriores, mencionando as proporções da composição química da cortiça: a suberina corresponde a 45% da constituição total da cortiça, lenhina a 27%, polissacarídeos a 12%, extratáveis a 6% e cinzas a 4%.

Por sua vez, os componentes extratáveis incluem compostos como lípidos e compostos fenólicos, entre outros, que conferem à cortiça propriedades específicas.

Assim, a parede das células de cortiça possui uma base estrutural de lenhina e celulose com suberina e polifenóis e ainda extratáveis, organizada em cinco camadas (Figura 1.5) [28]:

- Duas camadas exteriores de natureza celulósica que formam as cavidades celulares;
- Uma camada média lenhificada que confere rigidez;
- Duas camadas interiores suberificadas (suberina e ceras) que conferem impermeabilidade.

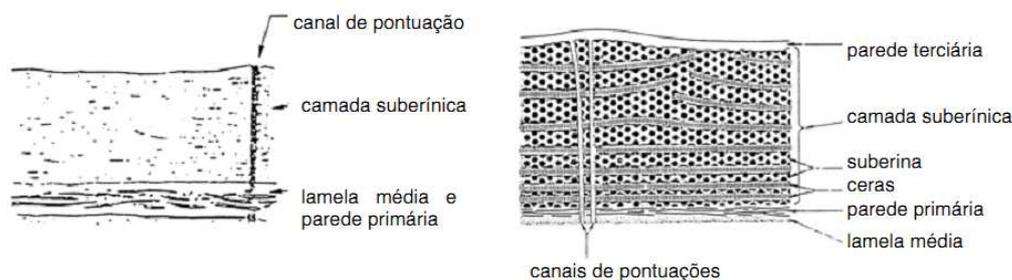


Figura 1.5 – Camadas da parede celular das células de cortiça [26].

Suberina

A estrutura da suberina na cortiça não está totalmente esclarecida, no entanto, estudos já realizados apontam para que esta possua uma estrutura complexa de poliéster baseada em glicerol, α,ω – diácidos e ω - hidroxiácidos de cadeia longa, podendo estes dois últimos ser insaturados ou apresentar grupos funcionais no meio da cadeia, como por exemplo, grupos hidroxilo ou epóxido (Figura 1.6) [35, 42-44].

Ao longo das últimas décadas foram propostos vários modelos na tentativa de descrever a estrutura macromolecular da suberina, bem como a interação dos seus componentes macromoleculares nas paredes das células suberizadas [36, 43, 45-47]. Dos modelos anteriormente referidos, o mais recente é o de Bernards, proposto em 2002, para a suberina da epiderme do tomate, que se encontra representada na Figura 1.6 [43].

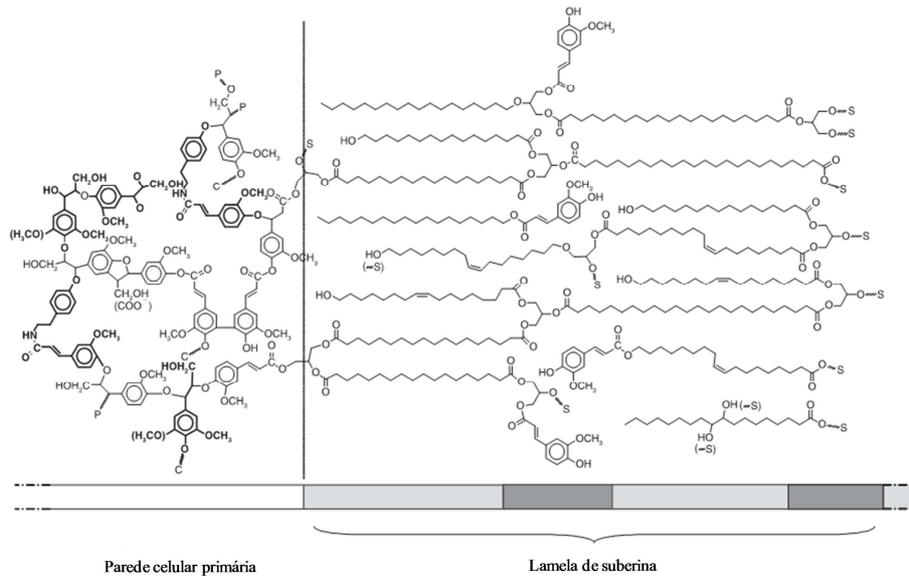


Figura 1.6 – Proposta de modelo da estrutura da suberina da epiderme do tomate (*Solanum tuberosum*) [43].

É possível verificar que as células vegetais suberizadas apresentam parede secundária com uma estrutura lamelar típica, onde os domínios aromático e alifático da suberina estão distribuídos de forma heterogénea [44].

Em 2006, Gandini *et. al* , reuniram resultados quantitativos de estudos da distribuição dos monómeros constituintes da suberina publicados ao longo dos últimos anos [44]. Assim, na tabela 1.3 são apresentados os resultados da distribuição de alguns dos monómeros mais abundantes na suberina da cortiça de *Quercus suber*.

Pela análise da tabela 1.3 é possível verificar que, de um modo geral, as famílias de compostos mais abundantes na constituição da suberina são os ω -hidroxiácidos (36,0-61,7%), seguido dos α,ω -diácidos (6,1-53,3%) e de pequenas quantidades de ácidos gordos (2,5-14,9%), álcoois alifáticos (inferior a 5%), bem como compostos aromáticos (0,1-7,9%). Além destes compostos, também é importante referir o glicerol que foi reconhecido como componente abundante da suberina da cortiça de *Quercus suber*, podendo representar até cerca de 14% da sua massa [48] .

Tabela 1.3 – Abundância relativa dos monómeros alifáticos mais abundantes na suberina de *Quercus suber* (adaptado de [44]).

<i>Quercus suber</i>	
Álcoois alifáticos	0,4-4,7
Ácidos gordos	2,5-14,9
9,10-epoxi-C(18:0)	0-2,2
C(20:0)	0-0,3
di-OH-C(20:0)	0-10,1
C(22:0)	0-2,5
ω-Hidroxiácidos	36,0-61,7
C(18:1)	0-18,2
9,10-di(OH)-C(18:0)	0-12,7
C(22:0)	0-28,6
C(26:0)	0-4,4
α,ω-Diácidos	6,1 -53,3
9,10-epoxi-C(18:0)	0-37,8
9,10-di(OH)-C(18:0)	0-7,7
9,10-(OH,OMe)-C(18:0)	0-20
C(22:0)	0-7,1
Compostos aromáticos	0,1-7,9
Ácido ferúlico	0,1-7,9

Lenhina

A lenhina é um polímero aromático irregular e insolúvel, formado por polimerização de monómeros do tipo fenilpropano, nomeadamente os álcoois aromáticos *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico. As proporções destes monómeros precursores da lenhina dependem das espécies vegetais em causa [49].

Os primeiros estudos sobre a composição química da lenhina da cortiça foram realizados por Marques, a partir de 1994 [50], que mais tarde apresentou um modelo para a lenhina da cortiça (Figura 1.7) [51].

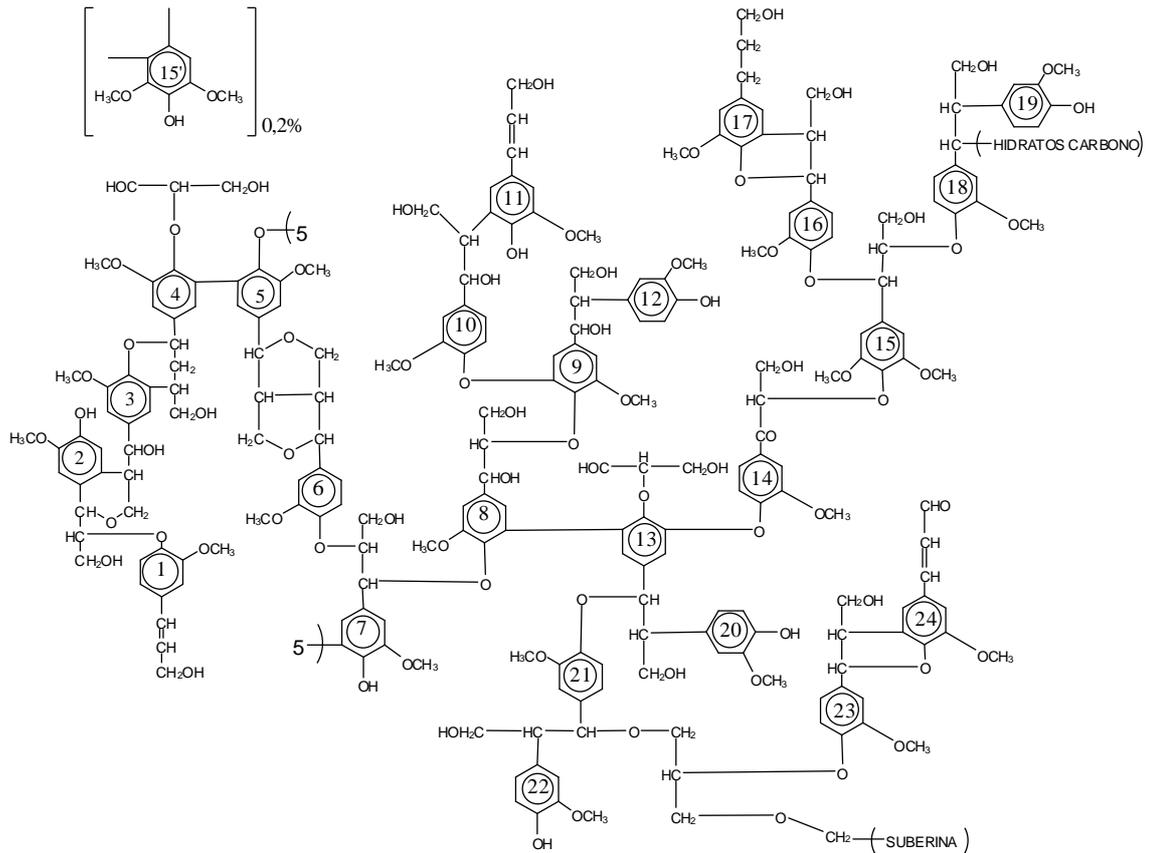


Figura 1.7 – Modelo da estrutura da lenhina na cortiça, proposto por Marques, em 1998 [51].

Polissacarídeos (celulose e hemiceluloses)

A celulose (Figura 1.8) é um homopolímero linear constituído por unidades de β -D-glucose, ligadas entre si por ligações β -(1,4). Normalmente, este polímero, encontra-se arranjado sob a forma de estruturas microcristalinas devido à sua estrutura linear, que permite a formação de ligações por pontes de hidrogénio intra e intermoleculares [52, 53].

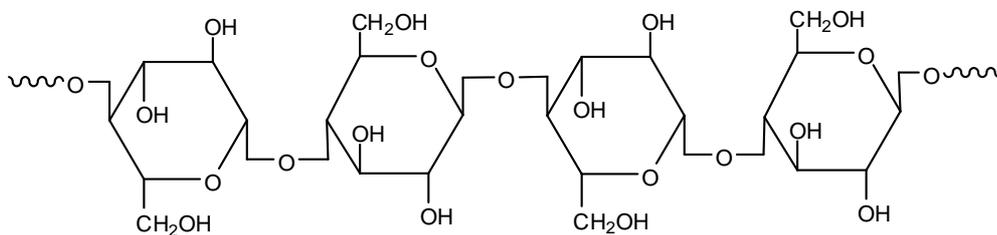


Figura 1.8 – Estrutura da celulose (adaptado de [54]).

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos frequentemente acetilados compostos por diferentes monómeros, nomeadamente, D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabionse, D-ácido glucorónico e ácido 4-O-metil-D- glucorónico. Estes polissacarídeos

são considerados irregulares, uma vez que, podem ser constituídos por diferentes monómeros e, além disso, porque podem possuir ramificações, sendo classificados de acordo com o açúcar mais abundante. As hemiceluloses diferem da celulose em vários aspetos, nomeadamente na massa molecular e grau de polimerização, contendo no máximo cerca de 200 monómeros [52].

Extratáveis

Os extratáveis são a fração de componentes de baixo peso molecular que pode ser extraída da cortiça com recurso a solventes de diferente polaridade.

Esta fração da cortiça inclui diversas famílias de compostos, tais como: *n*-alcanos, *n*-alcanóis, ceras, triterpenos, ácidos gordos, gliceróis, esteróis, fenóis e polifenóis. No entanto, os extratáveis podem ser divididos em dois grupos de acordo com a sua solubilidade [49]:

- Fração lipofílica que contém compostos que são solubilizados por solventes de baixa polaridade como por exemplo, o diclorometano;
- Compostos fenólicos e açúcares simples que podem ser extraídos com solventes polares como por exemplo, o álcool e a água.

Fração lipofílica

Este grupo de compostos corresponde a cerca de um terço do total de extratáveis da cortiça e os seus principais componentes são triterpenos (cerina, fridolina, betulina e ácido betulínico) (Figura 1.9), que representam aproximadamente metade da fração lipofílica. Além disso, esta fração inclui ainda *n*-alcanos, com cadeias pares e ímpares entre C-16 e C-34, ácidos, diácidos e hidroxiácidos alifáticos, bem como esteróis [49].

Em 2006, Sousa *et. al* [55] analisaram a composição química da fração lipofílica dos extratáveis da cortiça e de subprodutos de cortiça resultantes do processamento industrial. Assim, a composição de triterpenos varia nas duas situações, pois no caso das amostras de cortiça natural os triterpenos mais abundantes identificados foram a cerina, a fridolina seguidos do ácido betulínico, enquanto que no pó de cortiça o triterpeno mais abundante era o ácido betulínico e nos condensados negros a fridolina. Além disso, também foram identificados compostos alifáticos nos condensados negros, em particular, ω -hidroxiácidos e α,ω -diácidos (constituintes da suberina já mencionados anteriormente).

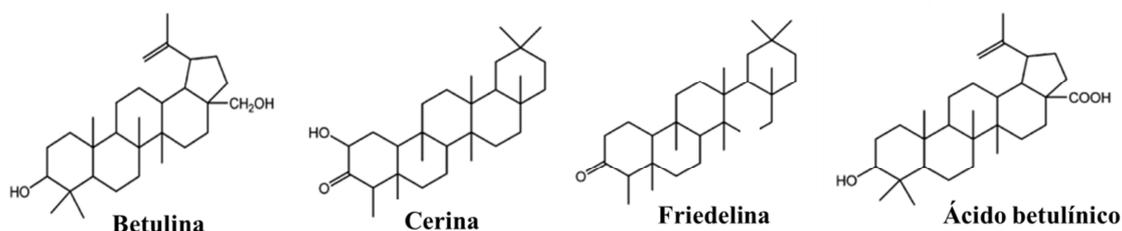


Figura 1.9 – Triterpenos mais abundantes encontrados na cortiça natural.

Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos representam apenas a 6-9% da massa de cortiça e incluem compostos fenólicos simples, tais como fenóis, derivados do ácido benzóico e do ácido cinâmico (Figura 1.10). No entanto, nesta fração de extratáveis, os compostos que predominam são os polifenóis conhecidos como taninos, que correspondem a mais de 90% do total [49].

Em 2010, Santos *et. al* [56] estudaram os compostos fenólicos da cortiça de *Quercus suber*, sendo o ácido elágico, seguido do ácido gálico e do ácido protocatecuico, os componentes mais abundantes detetados. Além disso, entre os compostos identificados, encontravam-se alguns que foram mencionados pela primeira vez como componentes da cortiça, nomeadamente, o ácido salicílico, erioditiol, a naringenina, o ácido quínico e o ácido hidroxifenil-lático (Figura 1.10).

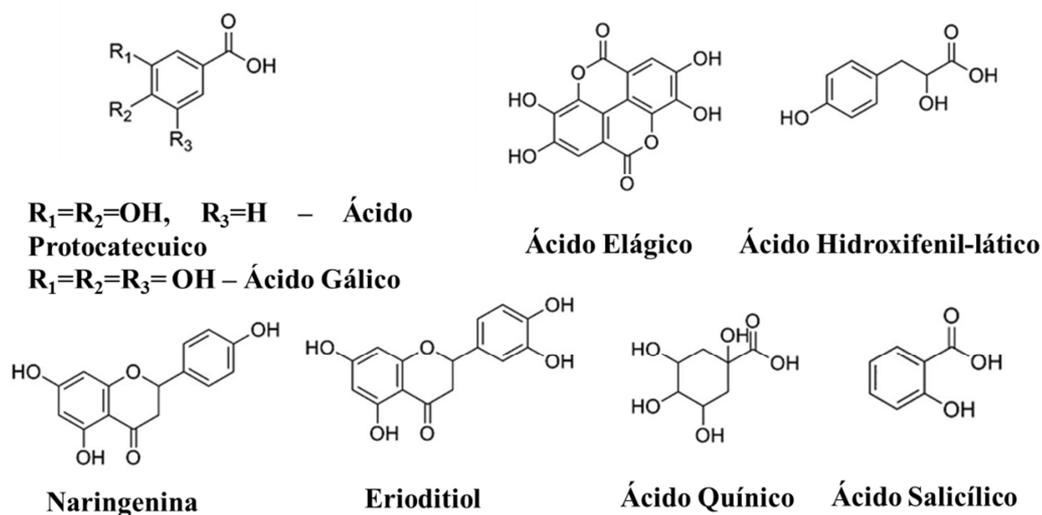


Figura 1.10 – Principais compostos fenólicos identificados na cortiça (adaptado de [56]).

Outros componentes

Além dos componentes já referidos, a cortiça possui ainda componentes inorgânicos em pequenas proporções [57], nomeadamente, catiões cálcio que representa mais de 60%, bem como fósforo, sódio, potássio e magnésio [49].

A conjugação de todos os componentes referidos anteriormente confere à cortiça as suas características específicas. No entanto, alguns componentes contibuem mais para umas propriedades do que outras:

- a natureza alifática da suberina da cortiça, faz com que esta seja a principal responsável pelo seu carácter hidrofóbico [58];
- a lenhina é o principal responsável pela compressibilidade e viscoelasticidade [28];
- os polissacarídeos são os principais responsáveis pela estrutura de suporte da parede das células da cortiça [49].

1.2.3. Tipos de cortiça

Segundo Graça [59], podem distinguir-se três tipos de cortiça: a cortiça virgem, a cortiça segundeira e a cortiça amadia.

A cortiça **virgem** é aquela que se pode obter no primeiro descortiçamento dos sobreiros com 25 anos de idade, ou seja, é a primeira cortiça produzida pelo tronco do sobreiro. No entanto, este tipo de cortiça é atravessada por sulcos profundos, o que inviabiliza a sua utilização na produção de peças de cortiça natural, como é o caso da rolha, pelo que é aproveitada para produzir produtos de valor acrescentado relativamente baixo [59].

Por sua vez a cortiça **segundeira**, tal como o próprio nome sugere, é a segunda cortiça produzida pelo sobreiro, ou seja, é a cortiça extraída nove anos após o primeiro descortiçamento. Este tipo de cortiça, tal como o anterior, possui os mesmos problemas, logo tem os mesmos destinos industriais também [59].

Por último, a cortiça **amadia** é aquela que é extraída nos descortiçamentos posteriores, de 9 em 9 anos, sendo a única que possui homogeneidade e características físico-mecânicas (após a sua cozedura) apropriadas ao fabrico de produtos de cortiça natural e em especial da rolha. Este tipo de cortiça é a base da produção florestal do

montado de sobreiro, sendo os produtos de cortiça natural dela obtidos, os mais valiosos da indústria corticeira [59].

1.2.4. Propriedades físicas e químicas da cortiça

A cortiça é uma matéria-prima de propriedades únicas, por isso este subcapítulo irá abordar algumas dessas propriedades consideradas como as mais relevantes.

Densidade

A cortiça é um material celular que apresenta uma densidade muito variável, uma vez que esta propriedade depende de fatores tais como o tipo de cortiça (virgem ou amadia), a cozedura à qual a cortiça é submetida antes de ser processada industrialmente, as dimensões das células e os canais lenticulares presentes na sua estrutura. Contudo, a densidade da cortiça amadia cozida é cerca de 200 a 250 kg.m⁻³, podendo variar de acordo com os fatores acima referidos [49].

A geometria das células depende significativamente do tipo de cortiça, pelo que a cortiça virgem apresenta normalmente densidades que são cerca de 15 a 20% superiores às da cortiça amadia produzida pela mesma árvore. Isto acontece, pois a cortiça virgem tem as paredes celulares fortemente onduladas devido às maiores tensões de crescimento que são geradas durante os primeiros anos de vida da árvore [49].

Durante a preparação da cortiça, esta passa por um processo de cozedura, durante o qual sofre expansão, proveniente de um aumento de dimensões, pelo que a densidade da cortiça antes da cozedura é maior (com um fator aproximadamente 1,3) do que a densidade da mesma cortiça cozida e com o mesmo teor de humidade [49].

Como já foi referido anteriormente, a cortiça possui canais lenticulares orientados segundo a direção radial e cujos diâmetros são bastante variáveis. O número de canais lenticulares da cortiça é variável, pelo que é comum encontrar-se cortiças com diferentes graus de porosidade. No entanto, um aumento de porosidade não reflete uma diminuição da densidade, pois os canais lenticulares apresentam-se, geralmente, repletos de um material pulverulento, logo não provocam forçosamente uma diminuição da densidade. Além disso, os canais lenticulares possuem ainda à sua volta, células esclerificadas que têm paredes celulares muito espessas e de densidade superior à da cortiça, pelo que a sua presença leva a um aumento da densidade da cortiça [49].

Porosidade

A porosidade é uma das propriedades mais importantes da cortiça, pois trata-se de um fator determinante para a sua qualidade.

A porosidade da cortiça é definida pela fração de volume ocupada pelos canais lenticulares e é frequentemente avaliada na secção tangencial das pranchas de cortiça (Figura 1.11). Existe uma grande variabilidade de porosidades entre cortiças, desde valores inferiores a 1%, no caso de cortiças com poucos canais lenticulares e muito finos (cortiça de boa qualidade), até valores da ordem de 30%, em cortiças com canais lenticulares de grandes dimensões (cortiça de má qualidade). Contudo, as cortiças utilizadas no fabrico de rolhas possuem porosidades de valor inferior a 10% [49].

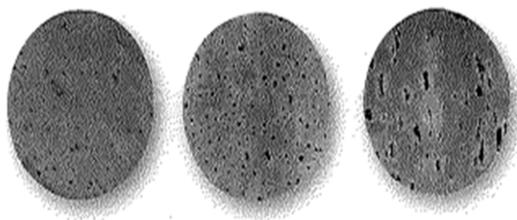


Figura 1.11 – Secção tangencial de amostras de cortiça com diferentes porosidades.

Impermeabilidade

A impermeabilidade da cortiça é uma propriedade que lhe é conferida pela presença da suberina, constituinte da parede celular, uma vez que este componente é hidrófobo, tornando assim, a cortiça um material pouco permeável a líquidos e gases [60].

Apesar disso, durante o tratamento industrial, a cortiça está sujeita a processos, como por exemplo, a cozedura, durante os quais as suas células absorvem água, o que resulta em alterações de massa, volume e dimensões lineares. Antes da cozedura, as células da cortiça apresentam-se frágeis e enrugadas. Porém, após o processo de cozedura, o gás existente nas células expande-se, criando uma estrutura celular muito densa e mais uniforme. Este processo de água quente aumenta o volume da cortiça em aproximadamente 20%, tornando-a mais lisa e macia [60].

Segundo Rosa e Fortes, o processo de absorção de água pela cortiça ocorre em duas etapas distintas: num período inicial dá-se uma alteração de dimensões que parece cessar quando as paredes celulares ficam saturadas e só depois a água penetra no interior da célula, aparentemente através de mecanismos de evaporação-condensação, resultando na expansão da cortiça [61].

Compressibilidade e viscoelasticidade

A compressibilidade da cortiça depende de fatores tais como, a temperatura e a velocidade com que se efetua a compressão. Quando sujeita a compressão, a cortiça passa por três fases distintas que correspondem, sucessivamente [49]:

1. à deformação elástica (viscoelástica);
2. ao colapso das células;
3. ao esmagamento das células (ou densificação).

A deformação elástica, que ocorre inicialmente, resulta da flexão das paredes e arestas das células, sendo praticamente reversível e uniforme, isto é, não há regiões mais deformadas do que outras. Seguidamente, quando se atinge a tensão de colapso, tal como o próprio nome indica, as células colapsam, uma vez que as paredes celulares se encontram curvadas e onduladas. Esta deformação é irreversível, no entanto poderá haver alguma recuperação parcial na descarga devido à viscoelasticidade da cortiça, mas a célula não volta à sua forma inicial. Por viscoelasticidade entende-se o comportamento de elasticidade retardada, isto é, quando uma tensão é imposta, os movimentos moleculares por ela desencadeados, e que vão dar origem a deformação, não ocorrem instantaneamente. Estes movimentos têm o seu ritmo próprio. Finalmente, ocorre esmagamento das células, pois as paredes que sofreram colapso continuam a ser comprimidas, aumentando cada vez mais os contactos entre as paredes onduladas. Assim, a rigidez vai aumentando e as células ficam fortemente comprimidas, no entanto raramente sofrem fratura, pelo que se mantêm intactas, mesmo em condições extremas [49].

Pelo já referido mais acima, pode dizer-se que a cortiça é uma matéria-prima que faz parte do grupo dos materiais viscoelásticos. Isto significa que a deformação não desaparece quando a tensão é removida, ou seja, os movimentos, ou relaxações, têm o seu ritmo próprio que varia conforme o processo de relaxação interveniente e que depende da temperatura a que ocorre a deformação, da tensão aplicada e da rapidez de deformação [49].

1.2.5. Aplicações da cortiça em diferentes áreas

A combinação das várias propriedades da cortiça, nomeadamente, a densidade, porosidade, baixa permeabilidade a líquidos, viscoelasticidade e compressibilidade, faz com que esta matéria-prima possua diversas aplicações.

Os produtos provenientes da cortiça podem ser divididos em dois grupos:

- Produtos naturais, dos quais fazem parte as rolhas naturais e discos de cortiça;
- Produtos aglomerados, que incluem os aglomerados negros, aglomerados brancos e *rubbercork*.

Como já foi referido anteriormente, a principal aplicação da cortiça é a produção de rolhas para vedação de garrafas. Ao longo de vários séculos ficou provado que a rolha de cortiça é o melhor vedante para vinhos, uma vez que esta protege as suas qualidades, permitindo a sua maturação durante o tempo de estágio em garrafa [62]. Desta forma, a rolha como vedante de garrafa deve possuir características que permitam o bom desempenho das suas funções, nomeadamente a estanquicidade a líquidos e a força de extração (remoção). Relativamente à estanquicidade a líquidos, devem ter-se em conta duas formas de possível passagem do líquido: ao longo da interface de contacto rolhas-gargalo ou a difusão do líquido no interior da rolha, a partir da sua base em contacto com o líquido. No que diz respeito à força de extração da rolha, esta não deve ser muito elevada, isto é, não deve ser muito difícil remover a rolha do gargalo da garrafa, por outro lado, também não pode ser muito fácil removê-la, pois então ela não estará a desempenhar bem as suas funções como vedante [49].

Outro produto natural da cortiça são os discos naturais utilizados nos topos das rolhas técnicas, como por exemplo, rolhas de champanhe e Twin-Top [63].

No que diz respeito aos aglomerados negros, estes são produzidos a partir dos desperdícios de cortiça triturados [64], dentro de um autoclave a elevadas temperaturas (cerca de 300°C) e com a pressão a rondar os 40 kPa sem adicionar um produto adesivo, isto é, um agente que une os grânulos de cortiça [27, 65]. Este processo industrial induz a degradação termoquímica da parede celular da cortiça [66], com expansão prévia dos grânulos [67]. Os subprodutos da degradação atuam como aglutinantes naturais, ou seja, unem os grânulos para formar as placas de cortiça [66, 68]. Este tipo de aglomerado tem várias aplicações, nomeadamente como isolante térmico, acústico e de energia mecânica de vibrações, sendo muito utilizado na construção civil [63].

Além disso, o aglomerado negro pode ainda ter outra aplicação como elemento decorativo, devido à sua cor [64].

O aglomerado branco é produzido essencialmente a partir da trituração de cortiça virgem num processo ao qual é necessário adicionar uma cola ou resina (sintética ou de

origem vegetal) que une os grânulos de cortiça [64]. Este tipo de aglomerado tem um vasto leque de aplicações, tais como: a produção de rolhas técnicas, confecção de roupa e de acessórios, moda (cintos, malas, pochettes, chapéus-de-chuva, entre outros) [63], revestimentos de chão (*parquet*), quadros de cortiça (*memoboards*) [17], calçado (solas), bandejas, capacetes protetores, boias, coletes salva-vidas, ou carpetes. Além disso, na área do desporto, os aglomerados brancos são usados em diversos objetos, como por exemplo, vários tipos de bolas (hóquei, *baseball*), em raquetes ou em quadros para lançamento de dardos [69].

Finalmente, o *rubbercork* é um tipo de aglomerado composto fabricado por uma tecnologia de produção diferente dos outros aglomerados [64], pois este possui látex (borracha) como agente aglutinante. Este tipo de aglomerado também possui diversas aplicações industriais, por exemplo, como isolante na indústria automóvel, naval, aérea e espacial [63].

1.2.6. Processo de preparação da cortiça

Descortiçamento

A temporada do descortiçamento (Figura 1.12) começa no final da primavera, ou seja, ocorre entre o final do mês de maio e o princípio do mês de junho, podendo mesmo prolongar-se até ao final de agosto. No entanto, é necessário esperar cerca de 25 anos até que o sobreiro produza a primeira cortiça (cortiça virgem), pois é necessário que a circunferência da árvore alcance cerca de 70 cm, a uma altura de 1,3 metros do chão. Assim, tal como explicado no subcapítulo 1.2.3., no primeiro descortiçamento obtém-se a cortiça virgem, nove anos mais tarde, no segundo descortiçamento, recolhe-se a cortiça secondeira e só no terceiro descortiçamento é que se obtém a cortiça amadia, utilizada na produção de rolhas de qualidade. Assim, a partir do terceiro descortiçamento é possível obter cortiça para produção de rolhas de qualidade, de 9 em 9 anos [69]. Contudo, se o processo da colheita da cortiça for bem realizado é possível fazer, em média, 16 descortiçamentos durante toda a vida de um sobreiro (150 a 200 anos) [57].

Após a remoção da cortiça do sobreiro, a zona descortificada, fica com um tom rosa que mais tarde se altera para castanho avermelhado, e passado um ano para cinzento, formando uma nova camada de cortiça [57].



Figura 1.12 – Descortiçamento do sobreiro.

Após o Descortiçamento

Depois do descortiçamento, as pranchas passam por um período de estabilização, pelo que são separadas com base na sua qualidade e consoante a sua aplicação (rolhas de cortiça, discos ou aglomerados de cortiça). Seguidamente, as pranchas são empilhadas ao ar livre, estando sujeitas às diferentes condições atmosféricas (sol, chuva, vento) durante 6 meses ou mais. Durante esta etapa de estabilização, os compostos fenólicos da cortiça oxidam e a textura da matéria-prima estabiliza [57].

Cozedura

Após a etapa de estabilização, as pranchas de cortiça passam por um processo de cozedura em água durante pelo menos, uma hora. Esta etapa é fundamental no processo de preparação da cortiça, sendo obrigatória antes de iniciar a sua transformação, uma vez que este processo torna a prancha de cortiça mais flexível e permite a expansão total das células, garantindo ainda uma redução significativa da sua microflora. Além disso, a cozedura permite a expansão do gás presente nas células da cortiça, resultando numa estrutura mais uniforme que no passo anterior do processo. Simultaneamente, a água quente aumenta o volume da matéria-prima, fazendo com que esta fique mais lisa e macia, ou seja, mais fácil de manusear e trabalhar nos passos seguintes do processo de produção de rolhas [57].

Após cozedura

No final da cozedura, as pranchas são colocadas num armazém com humidade e temperatura controladas, onde repousam durante três semanas. Concluído o período de repouso, as arestas das pranchas são aparadas para estas adquirirem a forma retangular e,

posteriormente, são separadas segundo a sua espessura e qualidade, tendo também em conta a porosidade e outros defeitos que as pranchas possam ter [57].

Findo este processo de preparação, as pranchas de cortiça estão prontas para serem trabalhadas, isto é, para entrarem no processo de produção de rolhas.

1.2.7. Produção de rolhas naturais

A produção de rolhas naturais de cortiça é um processo que compreende diversas etapas, as quais serão explicadas seguidamente [57, 70].

Rabaneação

Nesta etapa inicial, as pranchas de cortiça são cortadas em tiras, tendo em conta que é necessário terem espessura suficiente para que seja possível produzir as rolhas (Figura 1.13 – A)

Brocagem

As tiras são perfuradas com uma broca, processo a partir do qual se obtêm as rolhas (Figura 1.13 – B).



Figura 1.13 – Produção de rolhas de cortiça: rabaneação (A) e brocagem (B).

Escolha Prévia

Seguidamente, as rolhas são sujeitas a uma escolha prévia, onde aquelas que apresentam defeitos que comprometem a qualidade do produto são trituradas para produção de granulado de cortiça. Esta etapa pode ser realizada de forma automática (Figura 1.14 – A), recorrendo a aparelhos de leitura ótica automatizados que são adequadamente programados para fazerem a seleção e separação das rolhas com base no reconhecimento de configurações. No entanto, esta escolha prévia também pode ser feita manualmente, por pessoas qualificadas para fazer esta seleção visual das rolhas (Figura 1.14 – B) ou ainda por combinação ambosos métodos.

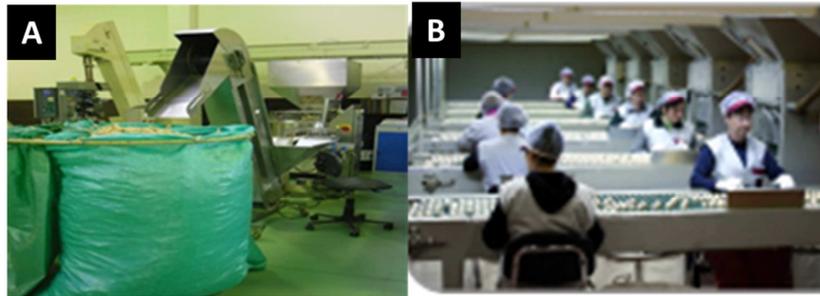


Figura 1.14 - Produção de rolhas de cortiça: escolha automática/eletrónica (A) e escolha manual(B).

Secagem

Neste ponto do processo, as rolhas são submetidas a um tratamento térmico para reduzir o teor da humidade ($6 \pm 2\%$) e estabilizar as dimensões da rolha.

Retificação dimensional

As rolhas passam por sucessivas operações mecânicas que retificam os seus tops e realizam o polimento de toda a superfície da rolha.

Escolha de rolhas

Nesta etapa de escolha de rolhas, estas são classificadas de acordo com a qualidade de cada uma. Tal como acontece na escolha prévia, também esta etapa pode ser realizada de forma automática, manual ou por ambas.

Lavação e Secagem

Depois de escolhidas, as rolhas são sujeitas a um processo de lavação e desinfeção, realizado pela combinação de métodos químicos. Os métodos mais utilizados são a lavação com água ou com ácido sulfâmico em solução aquosa ou com bissulfato de sódio em solução aquosa. Contudo, estes são insuficientes para limpar e limitar o crescimento de microrganismos, pelo que as rolhas necessitam de uma limpeza e desinfeção complementar. Desta forma, aqueles processos são complementados com o tratamento com peróxido de hidrogénio. O processo de lavação deve ser controlado de forma a que, no final, o peróxido de hidrogénio residual não seja superior a 0,2 mg/rolha.

Imediatamente após a lavação, as rolhas sofrem um processo adicional de tratamento térmico, em fornos adequados para reduzir o teor de humidade das rolhas. Desta forma, este último passo elimina a humidade interna da cortiça, sem alterar ou danificar a sua estrutura celular, constituindo, assim, uma barreira à contaminação por microrganismos.

Revestimento

Esta etapa do processo só se aplica a rolhas revestidas e, tal como o próprio nome indica, consiste em revestir a superfície da rolha com uma camada pigmentada. O objetivo de revestir a rolha é uniformizar a cor da superfície, bem como melhorar a vedação após o arrolhamento. Na empresa, o revestimento é realizado com a adição de um produto à base de elastómeros em emulsão aquosa, que possui ainda um corante de diferentes cores (creme, salmão, branco ou castanho), cuja composição química não é revelada nas fichas técnicas do fornecedor.

Neste trabalho foram utilizadas amostras de rolhas naturais com revestimento Clean C, que corresponde ao produto referido anteriormente com corante de cor castanho.

Marcação

Depois da lavagem e secagem das rolhas ou após o revestimento (no caso das rolhas revestidas), estas são marcadas, isto é, passam por uma operação que consiste em imprimir na sua superfície um texto e/ou logótipo, assim como a contramarca e código do fornecedor, de acordo com as especificações de cada cliente. Esta marcação das rolhas pode ser feita a tinta (Figura 1.15) ou a fogo, no entanto, de acordo com o Código Internacional das Práticas Rolheiras, a marcação nos topos das rolhas tem de ser feita unicamente a fogo.



Figura 1.15 - Produção de rolhas de cortiça: marcação a tinta.

Tratamento de Superfície

Nesta etapa do processo de produção, a superfície das rolhas é revestida com silicone e/ou parafina (Figura 1.16). O tratamento de superfície tem como objetivo lubrificar a superfície da rolha, facilitando a inserção e a extração da mesma na garrafa, bem como melhorar a vedação.

Os objetivos do presente trabalho incidem sobre esta etapa do processo de produção de rolhas, pelo que este tema será aprofundado no subcapítulo 1.3.



Figura 1.16 – Equipamento utilizado no tratamento de superfície de rolhas de cortiça.

Contagem, embalagem e expedição

Depois de tratadas, as rolhas passam por um processo de contagem automática e são embaladas e acondicionadas em caixas de cartão para serem transportadas até ao cliente.

1.2.8. Produção de rolhas técnicas aglomeradas

Tal como já foi referido anteriormente, todos os resíduos de cortiça aproveitáveis ao longo do processo são triturados, para produção de granulado de cortiça que servirão para produção das rolhas aglomeradas.

Granulação

O processo de produção de rolhas aglomeradas começa pela etapa da granulação, isto é, trituração dos resíduos industriais de cortiça, dando origem ao granulado que irá compor os corpos das rolhas. Depois o granulado é armazenado em condições que permitam a conservação das suas características para a sua futura utilização.

Aglomeración

O passo seguinte, diz respeito à etapa de aglomeração que consiste na aglutinação do granulado de cortiça, normalmente por polimerização a quente, que envolve a utilização de agentes aglutinantes, tais como colas com base em isocianatos e polióis de baixo peso molecular ou poliuretano e aditivos como por exemplo, óleo de parafina.

Posteriormente, o processo segue as mesmas etapas já mencionadas na produção de rolhas naturais: retificação dimensional, escolha, lavação e secagem, marcação, tratamento de superfície, contagem, embalagem e expedição.

1.2.9. Controlo da qualidade das rolhas

Nas várias Unidades Industriais (UI) da Amorim & Irmãos existe um laboratório que realiza o controlo da qualidade das rolhas. Desta forma, a inspeção ao longo das várias etapas do processo de produção permite à empresa assegurar a qualidade e a credibilidade do seu produto. Como tal, são realizados diversos ensaios que variam entre UI, pois dependem da fase de produção em que as rolhas se encontram. Assim, uma vez que o presente trabalho está focado no tratamento de superfície das rolhas, serão abordados apenas os métodos de ensaio que são realizados antes e após o tratamento de superfície, ou seja, quando as rolhas chegam à UI Amorim Distribuição, antes de serem marcadas e tratadas, bem como aqueles que se realizam depois das rolhas estarem prontas para serem expedidas.

De um modo geral, os métodos de ensaio de controlo de qualidade podem ser agrupados da seguinte forma [71]:

- Ensaios visuais: análise da classe visual e defeitos das rolhas;
- Ensaios físico-mecânicos: dimensões (comprimento, diâmetro, ovalidade), humidade, massa, peso específico, capilaridade, absorção em garrafa, vedação em tubo, forças de extração, recuperação diametral, migrações e teor de pó;
 - Ensaios químicos: teor de tratamento, teor de peróxidos e quantificação de TCA;
 - Análise sensorial.

Quando as rolhas chegam à UI Amorim Distribuição, são recolhidas amostras para serem analisadas pelo laboratório de qualidade. Assim, os primeiros ensaios a ser realizados são os seguintes [71]:

- Análise visual para divisão das rolhas em classes e identificação de defeitos;
- Análise sensorial para verificar a evolução de aromas próprios da cortiça ou odores estranhos e fazer uma apreciação organolética;
 - Elaboração de um boletim de controlo de qualidade que resume todas as propriedades físicas da rolha, nomeadamente, dimensões (comprimento, diâmetro, ovalidade), humidade, densidade, peso específico; este ensaio é realizado recorrendo a um aparelho de ensaios físicos designado por *MedCork* que, controlado por um *software*

adequado, realiza todas as medições necessárias, bem como os cálculos das várias propriedades das rolhas.

Depois das rolhas serem marcadas e tratadas são recolhidas novas amostras para realização de outros ensaios, nomeadamente [71]:

- Nova análise visual das rolhas para a divisão destas em classes;
- Determinação das forças de extração: tem como objetivo determinar a força necessária para retirar a rolha do gargalo da garrafa, em deca-Newton (daN);
- Capilaridade: tem como objetivo a medição da progressão capilar do vinho na rolha, em mm, quando estes estão em contacto;
- Absorção em garrafa e vedação em tubo e/ou em garrafa: tem como objetivo verificar a eficácia de vedação e a estanquicidade da rolha;
- Teor de peróxido de hidrogénio: tem como objetivo a determinação do teor residual de peróxido de hidrogénio nas rolhas, pois como já foi referido anteriormente, a lavagem não deve deixar resíduos de peróxidos;
- TCA: tem como objetivo verificar se há presença de TCA na rolha de cortiça;
- Recuperação diametral: tem como objetivo avaliar a recuperação das dimensões das rolhas de cortiça cilíndricas quando submetidas a compressão por maxilas de arrolhamento, simulando o engarrafamento.

1.3. Tratamentos de superfície de rolhas de cortiça

O coeficiente de atrito entre a cortiça e o vidro é bastante elevado [72], entre 0,6 e 0,7 [49], pelo que as forças de introdução e extração de rolhas não tratadas no gargalo da garrafa podem atingir valores muito elevados. Desta forma, torna-se evidente a necessidade e a importância de tratar a superfície das rolhas, por forma a diminuir este coeficiente de atrito e, assim, permitir a funcionalidade do produto.

O tratamento de superfície influencia apenas as propriedades de superfície da rolha, isto é, o coeficiente de atrito, a absorção de líquidos e a molhabilidade e, por outro lado, quase não afeta as propriedades mecânicas, uma vez que não altera a estrutura celular da cortiça, pois durante o processo, apenas as células abertas na superfície da rolha ficam cheias do produto de tratamento, podendo a sua camada atingir os 50 μm de espessura, o que equivale a duas ou três camadas de células [49].

1.3.1. Tipos de tratamento de superfície

De um modo geral, o processo de tratamento de superfície das rolhas de cortiça consiste em adicionar às rolhas produtos à base de parafina e/ou silicone [72, 73].

Parafina

A parafina é um produto resultante do processo de destilação do petróleo e que consiste numa mistura de alcanos, cuja fórmula geral é C_nH_{2n+2} , com n entre 16 e 30. A parafina é branca e inodora e, à temperatura ambiente, encontra-se no estado sólido [74]. No entanto, possui um baixo ponto de fusão ($52-74^\circ\text{C}$) [72].

A parafina é um dos produtos mais utilizados no tratamento de rolhas de cortiça, sendo aconselhada no tratamento de rolhas destinadas a vinhos que necessitam de envelhecimento em garrafa para poderem atingir as características organolépticas ideais. Este tipo de tratamento melhora a capilaridade da rolha, ou seja, funciona como uma barreira que impede a passagem do vinho através da rolha por capilaridade. No entanto, a parafina apresenta como grande inconveniente, o seu baixo ponto de fusão, o que impede a sua aplicação em rolhas destinadas a engarrafamento por termolização [72]. A termolização é um processo de engarrafamento a quente, isto é, uma técnica de tratamento térmico de vinho, que consiste em aquecê-lo a uma temperatura relativamente moderada, $55-60^\circ\text{C}$. O vinho quente é diretamente transferido para a garrafa [75]. Além disso, a aplicação da parafina apresenta outra desvantagem, o facto de servir como substrato para o crescimento de alguns microrganismos e podendo a sua degradação conferir sabores desagradáveis ao vinho [73]. Tradicionalmente, este tipo de tratamento é realizado em tambores rotativos, onde se colocam os blocos de parafina sólida em contacto com as rolhas. Esse contacto é promovido pela rotação do tambor que faz com que os blocos de parafina choquem com as rolhas que vão ficando com a sua superfície coberta por uma camada de parafina. No entanto, não é possível garantir que a aplicação da parafina seja homogénea, pois os blocos de parafina não contactam necessariamente com todas as rolhas o mesmo número de vezes, nem com toda a superfície. Por estas razões, com o passar dos anos, este tratamento foi sendo cada vez menos utilizado [72]. Hoje em dia, a parafina é aplicada em forma de emulsão em água. Com este novo tipo de tratamento é possível determinar a quantidade de produto que se deve adicionar, bem como assegurar uma distribuição mais homogénea da parafina na superfície da rolha. Este tipo de tratamento

também é realizado em tambores rotativos, no entanto, a sua aplicação na superfície das rolhas é feita com aquecimento, para que a água evapore, fazendo com que a parafina fique na superfície das rolhas e se espalhe com ajuda do movimento de rotação. Assim, a aplicação de parafina na forma de emulsão é mais precisa do que a aplicação da parafina sólida [72].

Silicone

O termo silicone refere-se a uma família de polímeros sintéticos, de fórmula geral $(R_2SiO)_n$. A unidade básica repetitiva do silicone é conhecida como “siloxano” e o silicone mais comum é o Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) (Figura 1.17) [76].

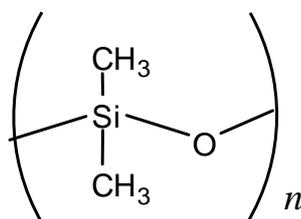


Figura 1.17 – Estrutura química repetitiva de um polidimetilsiloxano.

O PDMS de diferentes pesos moleculares surgiu como tratamento de superfície alternativo à parafina, uma vez que esta apresenta algumas desvantagens, como já foi referido anteriormente [72]. O silicone apresenta boas propriedades de lubrificação e anticapilaridade com a vantagem de possuir um ponto de fusão bastante mais elevado que a parafina, eliminando o risco de colagem. Além disso, o silicone não apresenta qualquer inconveniente organolético [73] e pode apresentar-se em três formas diferentes, dependendo do peso molecular e da polidispersividade do polímero constituinte: na forma de óleo, de elastómero e de emulsão [72].

Os óleos de silicone são os mais aplicados no tratamento de superfície, permitindo uma distribuição fácil e regular na superfície da rolha [72].

Os elastómeros de silicones são muito estáveis termicamente, fornecendo uma boa lubrificação das rolhas de cortiça. Além disso, não correm o risco de migração para o vinho, apresentando um bom desempenho ao longo do tempo [72].

As emulsões de silicone são um tratamento que também é muito utilizado, no entanto, as suas características, como por exemplo, a viscosidade, dependem do peso molecular do polímero.

Estes tipos de tratamento são realizados em tambores rotativos, onde os produtos são adicionados e colocados em contacto com as rolhas de cortiça durante determinado período de tempo. A quantidade de produto adicionada depende da área superficial e do número de rolhas a tratar. Os óleos e os elastómeros de silicone são aplicados à temperatura ambiente, enquanto que as emulsões de silicone são aplicadas a temperaturas mais elevadas (45-50°C) para permitir que a água evapore e que o silicone se espalhe na superfície das rolhas [72].

Formulações

Nos últimos anos, os fornecedores de produtos de tratamento de superfície têm desenvolvido formulações que, além de parafina e silicone, também são constituídos por outros polímeros com propriedades lubrificantes, por exemplo, o politetrafluoroetileno (PTFE) (Figura 1.18). Assim, estas formulações possuem a combinação de vários componentes (parafina, silicone e PTFE) num só produto [77].

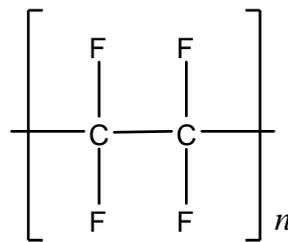


Figura 1.18 – Estrutura química repetitiva do politetrafluoroetileno.

A UI Amorim Distribuição utiliza algumas formulações para realizar o tratamento de superfície de rolhas de cortiça, cuja caracterização será apresentada mais à frente, no subcapítulo 4.1.

1.3.2. Seleção do tratamento de superfície

Com o intuito de melhorar a qualidade dos tratamentos de superfície das rolhas é possível utilizar a combinação de parafina e silicone para superar as desvantagens referidas anteriormente de um produto em particular, dando origem a uma solução mais vantajosa, ou seja, um produto final de melhor qualidade. Desta forma, hoje em dia, utiliza-se muito frequentemente a combinação de parafina e silicone no tratamento de superfície de rolhas de cortiça [72].

Existem vários produtos disponíveis para realizar o tratamento de superfície: produtos à base de parafina, silicone ou da mistura dos dois e até com mistura de outros polímeros, por exemplo, politetrafluoroetileno (PTFE). Desta forma, para fazer a escolha do tratamento mais adequado deve ter-se em conta diversos fatores, tais como [72]:

- tipo de rolha (natural, técnica, revestida, etc.);
- condições de engarrafamento (cadência, temperatura, etc.);
- tipo de vinho (consumo rápido, longo estágio em garrafa etc.);

Como já foi referido no subcapítulo 1.1, a Amorim & Irmãos S.A., produz um vasto leque de rolhas de cortiça (Tabela 1.2) e cada uma delas tem características e aplicações diferentes. Consequentemente, o tratamento de superfície a aplicar aos diferentes tipos de rolha terá de ser distinto. Um dos objetivos deste trabalho consiste em estabelecer o produto de tratamento de superfície mais adequado aos diferentes tipos de rolha.

As condições de engarrafamento também podem limitar a escolha do produto de tratamento de superfície a ser aplicado. Por exemplo, no caso do engarrafamento com termolização, já referido anteriormente, não se deve utilizar produtos que contenham parafina na sua composição, uma vez que este produto apresenta um ponto de fusão mais baixo. As elevadas temperaturas do engarrafamento por termolização, 55° C a 60° C, fazem com que a parafina funda e depois à medida que temperatura diminui, a parafina volta a solidificar, dando origem à colagem da rolha ao gargalo. Este fenómeno de colagem torna a extração da rolha na garrafa bastante difícil.

Outro fator a ter em conta na escolha do tratamento de superfície é o tempo de estágio do vinho, isto é, o tempo que o vinho permanecerá engarrafado. Assim, faz-se a distinção entre rolhas que são utilizadas em vinhos de rotação, isto é, em vinhos com consumo rápido (consumo num curto prazo de tempo após engarrafamento), e rolhas utilizadas em vinhos de estágio (consumo após um longo prazo deopois do engarrafamento). No caso das rolhas para vinhos de estágio, é normalmente efetuado um pré-tratamento com parafina sólida (PS) e só depois se aplica o tratamento adequado ao tipo de rolha, . O pré-tratamento com parafina funcionará como uma espécie de barreira que impede a capilaridade e a absorção do vinho através da rolha (especialmente importante para rolhas naturais que ficarão em garrafa por um longo período de tempo).

Assim, como já foi referido anteriormente, o tratamento de superfície é determinante na qualidade da rolha, bem como nas funções que ela desempenha na garrafa. É necessário que na extração da rolha se obtenham forças de extração admissíveis para o ser humano, isto é, forças que este seja capaz de suportar aquando da extração da rolha. O valor da força de extração de uma rolha de cortiça deve estar dentro do intervalo 15-45 daN [78-80], no entanto, também foram sugeridos valores entre 12-40 daN [81].

Contudo, a seleção dos tratamentos de superfície parece estar suportada essencialmente em conhecimento empírico, não estando disponível suporte técnico científico, o que constitui claramente uma limitação deste processo. Apesar de existirem alguns estudos publicados nos últimos anos como resultado do esforço de I&D referentes a outras temáticas [10-16], ao nível da seleção dos tratamentos estão apenas disponíveis alguns trabalhos, onde só se mencionam as vantagens e desvantagens da utilização de produtos à base de parafina e silicone [72, 73].

1.3.3. Controlo da distribuição de tratamento na superfície da rolha

O controlo da distribuição de tratamento na superfície da rolha é um fator relevante para a qualidade do produto final, uma vez que permite verificar se a rolha está adequadamente tratada no final do processo de produção.

Ao longo dos anos foram propostos alguns métodos para controlar a eficácia dos tratamentos na superfície da rolha: extração com solventes como método complementar para controlar a quantidade de tratamento aplicado às rolhas [73], medição da absorção (método em uso na UI Amorim Distribuição) e do ângulo de contacto estático de líquidos na superfície [82] e medição da força necessária para extrair a rolha (força de extração – o processo em uso na UI Amorim Distribuição) [83]. Contudo, nenhum dos métodos referidos anteriormente fornece informação inequívoca da quantidade de produto de tratamento aplicado na superfície da rolha e, sobretudo, sobre a homogeneidade da sua distribuição.

Mais recentemente, foram publicados dois estudos para detetar a presença e o tipo de tratamento (parafina ou silicone) aplicado na superfície da rolha, utilizando a técnica de espectroscopia de Infra Vermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) [84, 85].

A espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada para caracterizar quimicamente diversos materiais, entre eles os lenhocelulósicos, nos quais está incluída a cortiça [49, 84, 85]. Esta técnica utiliza a absorção de energia da vibração de ligações químicas para distinguir diferentes grupos funcionais presentes numa amostra [86].

O ATR é uma técnica de amostragem de Infra-vermelho (IR) que mede as alterações na radiação IR com reflexão interna total, quando este entra em contacto com a amostra. A radiação penetra apenas 0,5-5 μm na superfície da amostra. Uma vez que diferentes grupos funcionais absorvem a frequências características da radiação IR, é possível identificar os grupos que estão presentes na amostra, através da análise do espectro de FTIR-ATR obtido. Esta técnica tem como vantagens o facto de ser simples, rápida e por não necessitar de preparação da amostra, pois basta ter uma superfície lisa [85, 86].

Na Figura 1.19 está ilustrado um espectro de FTIR-ATR característico de uma amostra de cortiça. O espectro é dominado pelas bandas características da suberina a 2923 e 2852 cm^{-1} que correspondem às ligações C-H das cadeias alifáticas olefínicas e o sinal a 1741 cm^{-1} , que diz respeito à ligação C=O dos ácidos alifáticos e dos seus ésteres. Como se pode verificar, as bandas referidas anteriormente são as mais intensas, estando a sua intensidade relacionada com a proporção de suberina na cortiça. Por outro lado, as bandas características dos anéis aromáticos da lenhina aparecem aproximadamente a 1511, 1466 e 1263 cm^{-1} . Os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) apresentam bandas características a 1097 e 1036 cm^{-1} , correspondentes à ligação C-O. Estas bandas apresentam menor intensidade, uma vez que os polissacarídeos estão em menor proporção na parede celular da cortiça. Por último, destaca-se ainda a banda a aproximadamente 3423 cm^{-1} , correspondente à ligação O-H. [49].

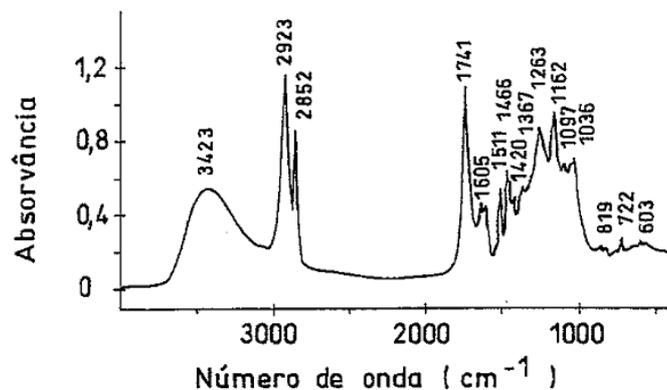


Figura 1.19 – Espectro de FTIR de uma amostra de cortiça amadia de qualidade extra [49].

Na Figura 1.20 está representado o espectro FTIR-ATR de dois produtos de tratamento de superfície (um à base de silicone e outro à base de parafina) [84]. Este estudo permitiu a identificação das bandas características dos produtos utilizados no tratamento de superfície de rolhas de cortiça.

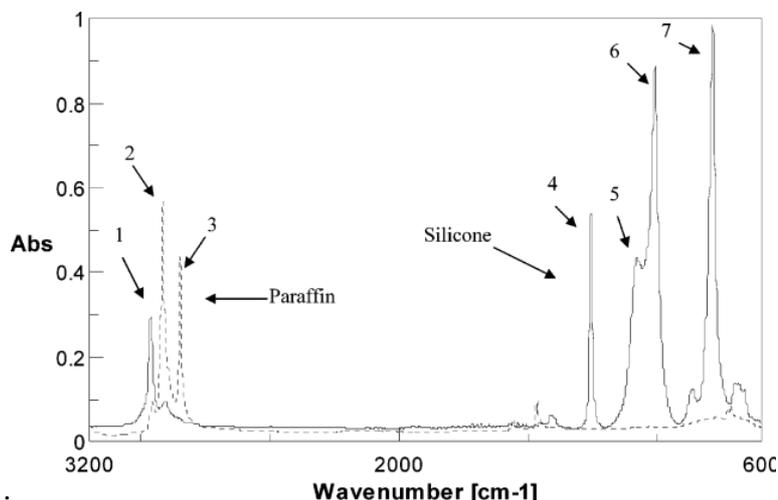


Figura 1.20 – Espectro FTIR-ATR de silicone (–) sem solventes orgânicos e parafina (---) [84].

Analisando a Figura 1.20, é possível identificar sete bandas. As bandas 4, 5, 6 e 7, que correspondem aos comprimentos de onda 1258, 1079, 1010 e 787 cm^{-1} , são específicas do silicone e dizem respeito às ligações Si-O. As bandas 1, 2 e 3, que correspondem aos comprimentos de onda 2963, 2916 e 2850 cm^{-1} , são menos específicas e dizem respeito às ligações C-H da parafina e do silicone. No entanto, a intensidade destas três bandas é muito diferente nos dois compostos. A banda 2963 cm^{-1} corresponde ao grupo metilo (CH_3) e é muito mais intensa no silicone do que na parafina. Esta situação verifica-se, uma vez que, no silicone o grupo CH_3 é o único radical alquilo, enquanto que na parafina, o grupo principal é o metileno (CH_2). As bandas 2916 e 2850 cm^{-1} correspondem aos grupos funcionais CH_2 , que não ocorrem no silicone, mas que são dominantes na parafina e também estão presentes nos constituintes da cortiça. Assim, poderá haver alguma sobreposição entre os CH_2 das parafinas e da cortiça [84, 85].

A observação da cortiça por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) em 1987 [22] permitiu visualizar a estrutura celular da cortiça de *Quercus suber*, tendo-se dado especial atenção à geometria e topologia das células, bem como às corrugações da parede celular. Anos mais tarde, em 2004, Fortes *et. al* utilizaram esta técnica para verificar as diferenças que se observam na superfície de rolhas com e sem tratamento de superfície

[49]. Desta forma, verificou-se que o aspeto da superfície da rolha é diferente nas duas situações e que a estrutura celular da cortiça não é afetada pelo tratamento de superfície, pois este deposita-se essencialmente nas células abertas da superfície da rolha, formando uma camada de aproximadamente 50 μ m.

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento permite a observação e caracterização de diversos materiais orgânicos e inorgânicos numa escala que pode ir desde os nm até aos μ m. A técnica de SEM utiliza um feixe focalizado de eletrões de elevada energia para gerar uma variedade de sinais na superfície de amostras sólidas. São esses sinais provenientes da interação do feixe com a amostra que fornecem informação sobre as características da amostra, incluindo a morfologia externa (textura) e orientação dos materiais constituintes da amostra. Além disso, esta técnica apresenta algumas vantagens, tais como: a maioria dos microscópios SEM são fáceis de utilizar, a amostra requer uma preparação mínima (dependendo da natureza da amostra e do tipo de análise pretendida), a aquisição de dados é rápida e os equipamentos mais modernos podem gerar dados em formato digital. No entanto, as amostras analisadas por esta técnica têm de ser sólidas e possuir as dimensões adequadas à câmara do microscópio, pelo que o tamanho máximo horizontal é normalmente da ordem dos 10 cm, enquanto que o tamanho vertical é muito mais limitado, uma vez que raramente excede os 40 mm [87].

Um dos objetivos do presente trabalho foi o estudo da aplicabilidade das técnicas de FTIR-ATR e SEM como métodos de controlo da distribuição de tratamento na superfície de rolhas de cortiça.

Além destes dois métodos, também foram medidos ângulos de contacto na superfície das amostras utilizadas por forma a complementar os resultados das análises FTIR-ATR e SEM.

O ângulo de contacto é uma propriedade superficial dos sólidos que quantifica a sua tendência para a hidrofobicidade como parâmetro importante para analisar os mecanismos de interação entre as fases sólida e líquida [88]. Assim, esta propriedade é relevante em qualquer situação em que um líquido está em contacto com a cortiça.

Quando uma gota de um líquido cai sobre uma superfície sólida, poderá espalhar-se completamente sobre essa superfície ou permanecer sob a sua forma de gota, fazendo um certo ângulo de contacto , θ , com a superfície sólida (Figura 1.21) [88].

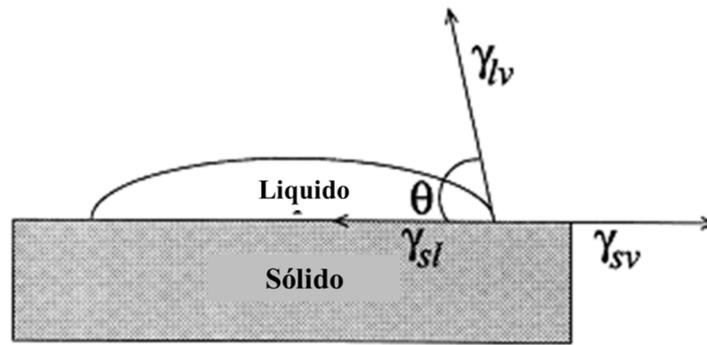


Figura 1.21 – Representação esquemática do método de gota séssil num sistema de ângulos de contacto [88].

No sistema representado na Figura 1.20, o ângulo de contacto é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob a ação das tensões superficiais, γ , das três interfaces em contacto: líquido-vapor (γ_{lv}), sólido- vapor (γ_{sv}) e sólido-líquido (γ_{sl}). Esta relação de equilíbrio é traduzida pela Equação de Young [88]:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (\text{Eq. 1})$$

Dependendo do valor do ângulo de contacto, pode-se avaliar a molhabilidade do líquido na superfície sólida. Assim, quando o ângulo de contacto é nulo, o líquido espalha-se sobre a superfície sólida. Quando o ângulo de contacto é agudo, isto é, $\theta < 90^\circ$, o líquido molha a superfície sólida, por outro lado, quando é obtuso, ou seja, $\theta > 90^\circ$, o líquido já não molha a superfície [49].

A cortiça apresenta uma tensão superficial γ_{sv} da ordem de 32 mJ.m^{-2} que é próxima da dos polímeros em geral. Este baixo valor de tensão superficial implica fraca molhabilidade e, conseqüentemente, elevados ângulos de contacto [49].

2. Objetivos do Trabalho

O presente trabalho, desenvolvido na empresa Amorim & Irmãos, S.A., teve dois objetivos relacionados com o tratamento de superfície de rolhas de cortiça.

O primeiro objetivo visava a otimização do processo de tratamento de superfície, através da recomendação do tratamento mais adequados aos diferentes tipos de rolhas. Para tal, propôs-se realizar:

- Uma revisão da literatura existente relativa à seleção dos tratamentos de superfície mais adequados para a utilização nos diferentes tipos de rolhas;
- Um levantamento dos tipos de tratamento atualmente utilizados nos diferentes tipos de rolha na indústria;
- Uma caracterização dos diversos produtos usados no tratamento das rolhas de cortiça: o silicone (elastómero, óleo e emulsão) e a parafina (sólida e emulsionada), tendo em consideração as propriedades mais relevantes de cada um dos produtos (como por exemplo, resistência a baixas e elevadas temperaturas, tipo de reticulação, forma de aplicação, proteção microbiológica e legislação alimentar).

O segundo objetivo do trabalho consistiu na identificação de um método adequado que permita realizar o controlo da distribuição do tratamento na superfície da rolha. Como já foi referido anteriormente, existem vários métodos de controlo de qualidade das rolhas de cortiça que são realizados no laboratório de qualidade da UI Amorim Distribuição. No entanto, nenhum deles permite avaliar diretamente se a distribuição é homogénea ao longo de toda a superfície da rolha. Assim, torna-se evidente o interesse da procura de um método de controlo da distribuição de produto que possa ser utilizado no final do processo produtivo. Para realizar esta parte do trabalho foram abordadas duas metodologias diferentes: Espectroscopia de Infra Vermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) e Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM). Em ambos os casos, os resultados foram ocomplementados com a determinação de ângulos de contacto.

3. Materiais e métodos

3.1. Amostras

Todas as amostras de rolhas de cortiça utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Amorim & Irmãos, S.A. – Unidade Industrial Amorim Distribuição.

Para os ensaios de engarrafamento em cave, recolheram-se rolhas de cortiça tratadas com diferentes produtos de tratamento de superfície, cuja caracterização se encontra descrita na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Caracterização das amostras de rolhas de cortiça utilizadas nos ensaios de engarrafamento em cave.

Amostra*	Produto	Tratamento**
1	Natural	EP+OS
2		ELS
3	Colmatada	F3
4		F5
5	Acquamark®	EP+OS
6		F3
7	Advantec®	F5
8		F3
9	Aglomerado	ELS
10		F5

* Para se distinguir as várias amostras engarrafadas atribui-se um número a cada uma delas. Nos topos de cada uma das rolhas escreveu-se o número da amostra a que correspondia para depois ser possível identificar qual a amostra que estava em cada garrafa.

** Como não é possível revelar os nomes ou marcas dos produtos utilizados na empresa, optou-se por colocar as iniciais do composto químico base de cada um: EP – emulsão de parafina, OS - óleo de silicone, ELS – elastómero de silicone, F3 – formulação de silicone e politetrafluoroetileno (pasta viscosa) e F5 - formulação de silicone e politetrafluoroetileno (líquido).

Para as análises FTIR-ATR, recolheram-se amostras de rolhas de cortiça com e sem tratamento de superfície, cuja caracterização se encontra descrita na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Caracterização das amostras de rolhas de cortiça analisadas por FTIR-ATR.

Amostra*	Produto	Calibre	Classe	Lavação	Tratamento**
2	Natural	45x24	2°	Clean 2000	-
E			Extra		-
A	Neutrocork®	38x23	-		-
T2	Natural	45x24	2°		EP+OS
TE			Extra		
TA	Neutrocork®	38x23	-		ELS

* Abreviaturas das amostras: 2 – classe 2°, E – classe extra, A – rolha constituída por Aglomerado RN, T – rolha tratada (a ausência do “T” antes da letra da amostra, significa que a amostra não tem tratamento de superfície).

**Como não é possível revelar os nomes ou marcas dos produtos utilizados na empresa, optou-se por colocar as iniciais do composto químico base de cada um: EP – emulsão de parafina, OS- óleo de silicone, ELS – elastómero de silicone.

Foram também recolhidas outras amostras de rolhas sem tratamento e com diferentes tratamentos de superfície para serem analisadas por SEM. A caracterização de cada amostra é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Caracterização das amostras de rolhas de cortiça analisadas por SEM.

Amostra*	Produto	Calibre	Classe	Lavação	Revestimento	Tratamento***
A	Neutrocork®	38x23	-	Clean 2000	-	-
B	Natural	49x23	Superior		Clean C	-
C	Natural	49x24	2°		Clean C	-
D	Natural	45x24	-		-	-
TA	Neutrocork®	38x23	-		-	ELS
TB	Natural	49x23	Superior		Clean C	F3
TC	Natural	49x24	2°		Clean C	EP+OS
TD	Natural	45x24	Superior		-	PS+OS
TH**	Natural	45x24	-		-	EP+OS

* Abreviatura das amostras: 4 produtos diferentes com atribuição de 4 letras A, B, C e D, T – rolha tratada (a ausência do “T” antes da letra da amostra, significa que a amostra não tem tratamento de superfície)

** Amostra TH – Tratamento aplicado com uma máquina de revestimento de medicamentos conhecida por permitir uma distribuição homogénea.

***Como não é possível revelar os nomes ou marcas dos produtos utilizados na empresa, optou-se por colocar as iniciais do composto químico base de cada um: ELS – elastómero de silicone, F3 – formulação de silicone e politetrafluoroetileno (pasta viscosa), EP – emulsão de parafina, OS- óleo de silicone e PS – parafina sólida.

3.2. Metodologias e equipamentos

3.2.1. FTIR-ATR (Espectroscopia de Infra Vermelho com Transformada de Fourier e Refletância Atenuada Total)

Todos os ensaios de FTIR-ATR foram realizados no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, tendo-se utilizado um espectrofotómetro *Spectrum BX* da *Perkin Elmer* com acessório de ATR horizontal de 10 reflexões. Os ensaios foram realizados na região de 3500 a 500 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , após 32 varrimentos. As amostras 2, E, A, T2, TE e TA, foram analisadas por FTIR-ATR. Para cada amostra recolheram-se 3 rolhas e em cada rolha cortaram-se 5 tiras longitudinais em toda a superfície. Obtiveram-se espectros de 3 pontos (um ponto próximo de cada extremo e outro no centro) em cada tira das amostras E e A. Para as amostras 2, T2, TE e TA, obtiveram-se espectros de 5 pontos (um no centro e outros dois mais próximos de cada extremo) em cada tira.

3.2.2. SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento)

Os ensaios de microscopia foram realizados no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro. Foi utilizado um Microscópio Electrónico de Varrimento modelo *SU-70*, da *Hitachi*. As amostras A, B, C, D, TA, TB, TC, TD e TH foram analisadas por esta técnica. Para cada amostra recolheu-se uma rolha e em cada uma delas cortaram-se 5 tiras longitudinais em toda a superfície. As tiras necessitaram de uma preparação prévia que consistiu na deposição de uma camada de carbono na superfície para torná-la condutora. Para este passo utilizou-se uma câmara de vaporização de carbono modelo *K950X*, da *Emitech*. Obtiveram-se imagens de 3 pontos (um ponto próximo de cada extremo e outro no centro) em cada tira das amostras, com duas ampliações diferentes em cada ponto, 150 vezes e 1000 vezes.

3.2.3. Medição de ângulos de contacto

Os ensaios de medição de ângulos de contacto foram realizados no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, tendo-se utilizado o equipamento *Contact Angle*

System OAC da *Data Physics Instruments*. A medição dos ângulos foi realizada pelo método da gota séssil, tendo-se testado dois solventes: água destilada e uma solução hidroalcoólica 14% (V/V). Foi preparado um volume de 200 mL de solução hidroalcoólica 14% (V/V) num balão volumétrico de $200 \pm 0,15$ mL, juntando 171 mL de água destilada e 29 mL de etanol de pureza 96% e densidade $0,8 \text{ g/cm}^3$. Todas as amostras das Tabelas 3.1 e 3.2 foram utilizadas nestes ensaios. Para cada amostra recolheram-se 3 rolhas e em cada uma delas cortaram-se os 2 topos. Num dos topos de cada rolha mediram-se 5 ângulos de contacto de 5 gotas de água e, no outro, 5 ângulos de contacto de 5 gotas de solução hidroalcoólica 14%.

3.2.4. Métodos de controlo de qualidade

Tal como já foi referido no subcapítulo 1.2.9, existe um conjunto de métodos de ensaio de controlo de qualidade do produto acabado que são realizados na UI Amorim Distribuição. Alguns desses métodos foram utilizados neste trabalho, nomeadamente os de força de extração, absorção em garrafa, capilaridade e vedação em tubo. Uma vez que os métodos de controlo de qualidade referidos só são aplicados a rolhas com tratamento de superfície, apenas as amostras tratadas das Tabelas 3.2 e 3.3 foram utilizadas nestes ensaios. Todos os ensaios foram realizados no laboratório de qualidade da UI Amorim Distribuição.

3.2.4.1. Forças de extração (FE)

Este ensaio consiste na medição da força que é necessária exercer para conseguir remover a rolha de cortiça do gargalo de uma garrafa. De acordo com a ISO 9727-5, Rolhas de cortiça cilíndricas – Ensaio físicos – Parte 5: Determinação da força de extração [80], a medição da força de extração da rolha de cortiça deve ser efectuada após 24 horas de engarrafamento, sendo que o valor obtido para qualquer gama de rolhas deve estar compreendido entre 15 e 45 daN. Os equipamentos utilizados foram uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* e um dispositivo para determinação da força de extração, o *Extralab* da *Egitron* (Figura 3.1). Para cada amostra recolheram-se 24 rolhas, das quais 12 foram utilizadas para medir as forças de extração à temperatura ambiente e as outras 12 para medir as forças de extração a frio, isto é, depois das garrafas estarem 24h no frigorífico, a 4°C .



Figura 3.1 – Equipamentos utilizados nos ensaios de forças de extração: *Extralab* da *Egitron* (A) e Rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* (B). Legenda: a - cabeça de extração, b – saca-rolhas, c /g – suporte para a garrafa, d – comandos de controlo, e – pistão, f – câmara da maxila.

3.2.4.2. Capilaridade

Este ensaio consiste em colocar o topo das rolhas em contacto com vinho tinto num tabuleiro, durante um período de 24 horas. Segundo especificações, não pode ocorrer migração de vinho sobre a superfície da rolha de cortiça ou no seu interior, quando um dos topos da rolha se encontra em contacto com o vinho durante um determinado período de tempo [80]. Os resultados foram registados em fotografia, com uma máquina digital *S1070* da *Samsung*. Cada amostra era constituída por 6 rolhas.

3.2.4.3. Absorção em garrafa

Este ensaio consiste na determinação de vinho absorvido pelas rolhas de cortiça, após um período de 1 semana em estufa à temperatura de $37,5 \pm 2,5$ °C. Apesar de não existir nenhuma especificação definida para este ensaio, considera-se que há baixa absorção de vinho, quando os valores de absorção são iguais ou inferiores a 15%. Os equipamentos utilizados neste ensaio foram uma balança *AB204*, da *Mettler Toledo*, uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* e uma estufa *B5042*, da *Heraeus*. Para cada amostra recolheram-se 12 rolhas. A absorção em garrafa foi calculada a partir da Equação 2:

Absorção em garrafa (%)

$$= \left(\frac{\text{massa}_{\text{final rolha}} - \text{massa}_{\text{inicial rolha}}}{\text{massa}_{\text{inicial rolha}}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

3.2.4.4. Vedação em tubo

O ensaio de vedação em tubo consiste na verificação do comportamento das rolhas de cortiça, em tubos cilíndricos, com aplicação de diferentes pressões internas: 0,0 até 1,5 bar para rolhas naturais e 0,0 até 2,0 bar para técnicas. Segundo a ISO 9727-6, Rolhas de cortiça cilíndricas – Ensaio físicos – Parte 6: Determinação da estanquicidade a líquidos [80]: a capacidade de vedação a líquidos é expressa como a pressão interna máxima que a rolha pode suportar numa garrafa. Segundo especificações, o valor de pressão interna máxima que as rolhas naturais de classes elevadas (flor, extra, superior e superior 1º) devem ser capazes de suportar numa garrafa é 1,2 bar. Por outro lado, as rolhas naturais de classes mais baixas devem ser capazes de suportar pressões até 0,9 bar. As rolhas técnicas, devem ser capazes de suportar pressões entre 1,5 e 2,0 bar. Os equipamentos utilizados neste ensaio foram uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso*, um suporte para fixação dos tubos equipado com um sistema de introdução e manutenção de ar comprimido e um manómetro com escala de 0 a 2,5 bar (Figura 3.2). Para cada amostra utilizaram-se 7 rolhas. A percentagem de progressão (P) de líquido em cada rolha é dada pela equação 3:

$$P = \frac{p}{c} \times 100 \quad (\text{Eq. 3}), \text{ em que:}$$

p – é a progressão de líquido na superfície da rolha, expressa em mm, e arredondada à décima;

c – é o comprimento da rolha, expresso em mm e arredondado à décima.



Figura 3.2 – Equipamento utilizado nos ensaios de vedação em tubo. Legenda: a - manómetro, b – suporte para fixação dos tubos, c – tubo com amostra, d – sistema de circulação de ar comprimido.

3.2.5. Engarrafamento em cave – forças de extração

O engarrafamento em cave faz parte dos ensaios semi-industriais do protocolo de validação de produtos de tratamento de superfície. Para cada amostra (diferentes tipos de rolha - naturais, colmatadas, Acquamark[®], Advantec[®] e aglomeradas) trataram-se 30 rolhas com os produtos de tratamento de superfície em estudo (Tabela 3.1). As rolhas foram engarrafadas em cliente para, posteriormente, serem realizados ensaios de forças de extração nos seguintes períodos: 1, 3, 6, 9 e 12 meses, após a data de arrolhamento. Para cada período de estudo (1, 3, 6, 9 e 12 meses) extrairam-se 6 rolhas de 6 garrafas com o dispositivo para determinação da força de extração, o *Extralab* da *Egitron*.

3.3. Diagrama resumo das amostras e análises realizadas

Na Figura 3.3 encontra-se ilustrado um diagrama resumo das amostras e ensaios realizados na 2ª parte do trabalho: controlo da distribuição dos produtos de tratamento na superfície da rolha.

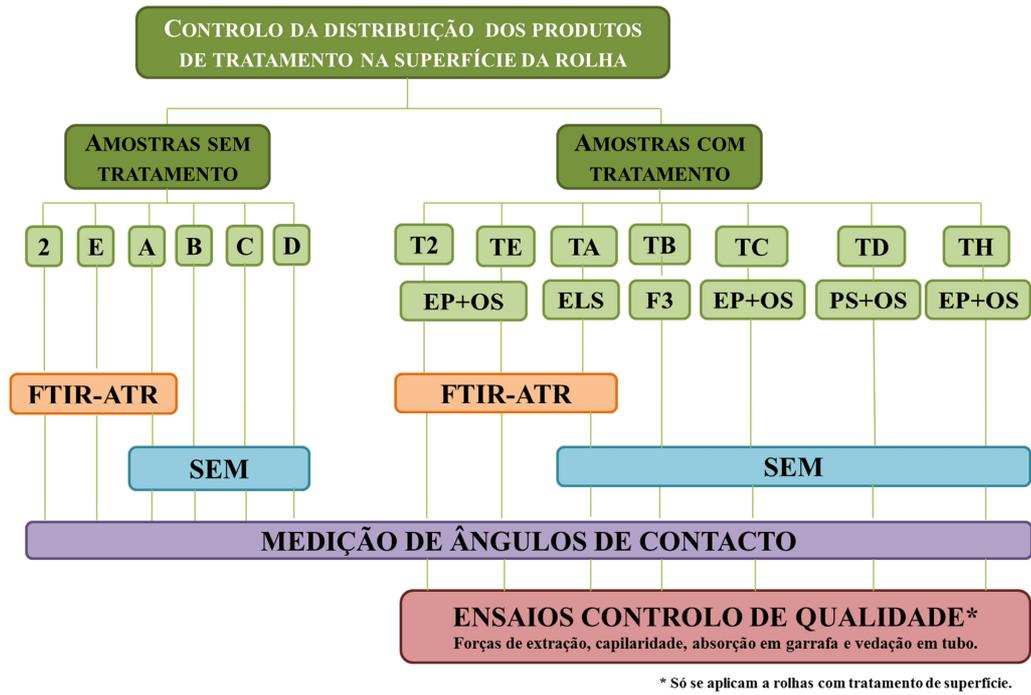


Figura 3.3 – Diagrama resumo das amostras e análises realizadas no controlo da distribuição dos produtos de tratamento na superfície da rolha.

4. Apresentação, análise e discussão dos resultados

4.1. Caracterização dos produtos de tratamento de superfície

No processo de tratamento de superfície podem ser utilizados produtos à base de parafina, silicone ou mistura de ambos, como já foi referido anteriormente. No entanto, a escolha do produto mais adequado a cada tipo de rolha torna-se difícil, uma vez que existe um vasto leque de opções de produtos e de tipos de rolha com diferentes características.

Assim, começou-se por fazer uma caracterização dos produtos de tratamento de superfície utilizados na UI Amorim Distribuição, tendo em conta as principais propriedades dos produtos que são importantes no processo de tratamento. A Tabla 4.1 resume a explicação e relação de algumas dessas propriedades que caracterizam os produtos utilizados com o processo de tratamento.

Tabela 4.1 – Relação de algumas propriedades que caracterizam os produtos com o processo de tratamento.

Propriedade	Designação	Relação com o processo de tratamento de superfície
Efeito anti-espuma	Capacidade de evitar ou atenuar a formação de espuma.	Possível aplicação em rolhas para bebidas com espuma, por exemplo, cerveja.
Solubilidade	Capacidade de uma substância se dissolver num líquido.	Características que o tratamento poderá conferir à rolha.
Compressibilidade	A compressibilidade é o grau de compactação ou a redução do volume a que uma substância pode ser sujeita quando compactada.	Compressão que as maxilas exercem sobre a rolha no processo de arrolhamento.
Viscosidade	É a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, a uma dada temperatura. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor será a velocidade em que o fluido se movimenta.	Distribuição do tratamento na rolha e modo de aplicação do produto.

Tabela 4.1 - Relação de algumas propriedades que caracterizam os produtos com o processo de tratamento (Continuação)

Propriedade	Designação	Relação com o processo de tratamento de superfície
Tensão Superficial	Efeito físico que ocorre na camada superficial de um líquido que leva a sua superfície a comportar-se como uma membrana elástica. As moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas e, por isso, a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula. As moléculas da superfície do líquido, entretanto, sofrem apenas atração lateral e inferior. Esta força para o lado e para baixo cria a tensão na superfície, que faz a mesma comportar-se como uma película elástica.	<i>Performance</i> da rolha como vedante.
Capilaridade	Propriedade física que os fluidos têm de subirem ou descerem em tubos extremamente finos. Essa ação pode fazer com que os líquidos fluam mesmo contra a força da gravidade ou à indução de um campo magnético.	Passegem do vinho através da rolha após engarrafamento durante o tempo de estágio.
Lubrificação	Formação de uma película que impede o contacto direto entre duas superfícies que se movam relativamente entre si, reduzindo ao mínimo, o atrito entre as partes.	Inserção e extração da rolha na garrafa.
Reticulação	Processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como crosslinking ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura torna-se mais rígida.	Relacionado com as condições de aplicação do tratamento e estabilização das rolhas.

A caracterização dos produtos de tratamento de superfície é apresentada nas Tabelas 4.2 e 4.3. Esta caracterização foi realizada com base na documentação dos produtos (Fichas Técnicas e de Dados de Segurança), em reuniões com fornecedores e pesquisa bibliográfica [74, 89, 90].

Na Tabela 4.2 apresentam-se as principais propriedades dos produtos usados, nomeadamente, elastómero de silicone (ELS), óleo de silicone (OS), emulsão de silicone (OS), parafina sólida (PS) e emulsão de parafina (EP). Por outro lado, na Tabela 4.3 são

apresentadas as principais propriedades de outros produtos que são formulações de silicone e parafina e que também podem conter outros polímeros, tais como polietileno (PE) e politetrafluoroetileno (PTFE): formulações F1, F2, F3, F4 e F5.

Analisando a Tabela 4.2 verifica-se que há quatro propriedades que permitem diferenciar os produtos à base de silicone e parafina: a capilaridade, a lubrificação e resistência a elevadas e baixas temperaturas. Por um lado o silicone tem propriedades essencialmente lubrificantes e é resistente a elevadas e baixas temperaturas. Por outro lado, a parafina reforça a anticapilaridade da rolha e não possui resistência a elevadas e baixas temperaturas.

O ELS destaca-se dos restantes produtos pelo facto de possuir uma compressibilidade muito baixa, uma larga gama de viscosidade a 25°C (8,0-44,0 Pa.s) e reticular à temperatura ambiente em contacto com a humidade atmosférica. Esta última propriedade demonstra que o ELS é algo mais complexo que simple silicone, devendo possuir grupos reativos que vão reagir com os constituintes da rolha de cortiça como por exemplo com os grupos isocianato da cola utilizada na produção das rolhas técnicas. Contudo essa informação não está disponível na ficha técnica do produto, pois as estruturas químicas dos compostos nunca são reveladas pelos fornecedores. A ES possui a desvantagem de necessitar de ser aplicada com aquecimento (45-50°C) para evaporar a água. O aquecimento do tambor implica maior gasto de energia.

A PS destaca-se dos restantes produtos pelo seu baixo ponto de fusão, enquanto que a EP distingue-se pela necessidade de ser aplicada com aquecimento (45-50°C) para evaporar a água.

Assim, confirma-se o que já foi dito no subcapítulo 1.3.2, quando se afirmou que a combinação de produtos à base de parafina e silicone permite superar as desvantagens de um produto em particular, resultando numa melhoria da qualidade das rolhas.

Analisando a Tabela 4.3 verifica-se que os produtos F1 e F2 necessitam de aplicação com aquecimento (45-50°C) para evaporar a água, enquanto que os produtos F3, F4 e F5 têm a vantagem de poderem ser aplicados sem aquecimento. Além disso, estes três últimos produtos destacam-se pela sua baixa viscosidade e por possuírem a combinação das propriedades de anti-capilaridade e de lubrificação. Isto torna-se numa vantagem em relação aos produtos unicamente à base de silicone e parafina que só possuem uma destas propriedades.

Tabela 4.2 - Caracterização dos produtos de tratamento de superfície: ELS, OS, ES, PS e EP.

Produtos Propriedades	Silicone			Parafina	
	Elastómero de Silicone (ELS)	Óleo de Silicone (OS)	Emulsão Silicone (ES)	Parafina Sólida (PS)	Emulsão de Parafina (EP)
Descrição	Substância elástica que contém polímeros lineares de silicone ligados numa rede tridimensional.	Forma líquida de polidimetilsiloxano	Silicone uniformemente disperso em água com o auxílio de um surfactante (emulsificante). Dependendo da natureza do emulsificante, a emulsão pode ser aniónica, catiónica ou não-iónica.	Substância constituída por uma mistura de alcanos (C_nH_{2n+2}), podendo $16 \leq n \leq 30$.	Dispersão de parafina num outro líquido, no qual ele é imiscível ou parcialmente miscível, dependendo da natureza do emulsificante, a emulsão pode ser aniónica, catiónica ou não-iónica
Aspeto	Líquido transparente ligeiramente viscoso sem odor	Líquido transparente sem odor	Líquido branco que por vezes pode apresentar um suave odor	Sólido de cor branca e sem odor	Líquido branco leitoso que por vezes pode ter um suave odor a amoníaco
Ponto de Fusão	NA			52°C-54°C	NA
Resistência a elevadas temperaturas	Estável ao calor até 180°C no ar quente, com aditivos especiais até 250°C	Excelente resistência a elevadas temperaturas (Dimetilsiloxano até 150°C)	Estável ao calor	Não tem resistência a elevadas temperaturas Reações de oxidação ocorrem só a temperaturas elevadas, na presença de O ₂ e metais cataliticamente ativos.	Não tem resistência a elevadas temperaturas
Resistência a baixas temperaturas	Flexível a baixas temperaturas até -40°C.	Resistência a baixas temperaturas (Dimetilsiloxano até -50° C)	ND		Não tem resistência a baixas temperaturas
Reticulação	Reticula à temperatura ambiente, em contacto com a humidade atmosférica	NA			
Aplicação Produto	Aplicado à temperatura ambiente		Aplicado à temperatura 45-50°C, por injeção ou pulverização	Aplicado à temperatura ambiente	Aplicado à temperatura 45-50°C.
Efeitos químicos e fisiológicos	Química e fisiologicamente inerte.		Inerte e não tóxica.	Química e fisiologicamente inerte.	

NOTA: NA – Não aplicável. ND – Não disponível.

Tabela 4.2 - Caracterização dos produtos de tratamento de superfície: ELS, OS, ES, PS e EP (Continuação).

Produtos Propriedades	Silicone			Parafina	
	Elastómero de Silicone (ELS)	Óleo de Silicone (OS)	Emulsão Silicone (ES)	Parafina Sólida (PS)	Emulsão de Parafina (EP)
Efeito anti-espuma	_____	Utilizados para controlar ou eliminar espuma - efeito antiespuma		_____	_____
Solubilidade	Solúvel em hidrocarbonetos e ésteres, mas insolúveis em álcoois, cetonas e água	Solúvel em solventes hidrocarbonetos como o benzeno e o tolueno, bem como em hidrocarbonetos clorados. Insolúvel em etanol, metanol e água	Emulsionável em água	Insolúvel em água, mas solúvel em álcoois alifáticos de baixa massa molar e em alguns ésteres.	Emulsionável em água
Compressibilidade	Compressibilidade muito baixa	Elevada compressibilidade	ND		
Viscosidade	Brookfield, a 25°C: 8,0 - 44,0 Pa.s	Brookfield, a 25°C: ≈0,34 Pa.s	Brookfield, a 20°C: < 0,1 Pa.s (Limite de quantificação)	NA	Brookfield, a 23°C: < 0,1 Pa.s (Limite de quantificação)
Capilaridade	_____	_____	_____	Reforça anticapilaridade da rolha	
Lubrificação	Boas propriedades para ser utilizado como lubrificante			_____	_____
Proteção Microbiológica	ND			Pode servir como substrato para microrganismos	ND
Quantidade recomendada a aplicar	Consultar as fichas técnicas dos produtos e ver quantidade recomendada pelo fornecedor				
Legislação alimentar	De acordo com regulações alimentares, tais como FDA, etc				

NOTA: NA – Não aplicável. ND – Não disponível.

Tabela 4.3 - Caracterização de produtos de tratamento de superfície: formulações que podem conter os vários produtos - silicone, parafina, politetrafluoretileno e polietileno.

Produtos Propriedades	Formulações				
	F1	F2	F3	F4	F5
Descrição	Emulsão aquosa à base de silicones e de cera de parafina de ponto de fusão 56/58°C	Emulsão aquosa à base de silicones e de ceras de síntese poliolefínica (polietileno) com ponto de fusão superior a 140°C	Base de polidimetilsiloxano com mistura de politetrafluoroetileno	Base de elastómero de silicone com mistura de politetrafluoroetileno	Base de polidimetilsilxano com mistura de politetrafluoroetileno
Aspeto	Massa líquida branca, a 20°C Emulsão líquida branca, a 35°C		Pasta viscosa branca tixotrópica	Líquido branco translúcido ligeiramente viscoso	Líquido branco viscoso tixotrópico
Resistência a elevadas temperaturas	Até 100°C				
Resistência a baixas temperaturas	Até -20°C		Até -25°C		
Reticulação	NA	NA	NA	Reticula à temperatura ambiente em contacto com a humidade	NA
Aplicação Produto	Aplicação à temperatura 45-50°C		Aplicação à temperatura ambiente por pulverização (recomendado). Não requer aplicação sobre gás inerte.		
Efeitos químicos e fisiológicos	Química e fisiologicamente inerte				
Solubilidade	Emulsionável em água		Insolúvel em água		

NOTA: NA – Não aplicável. ND – Não disponível

Tabela 4.3 – Caracterização de produtos de tratamento de superfície: formulações que podem conter os vários produtos - silicone, parafina, politetrafluoretileno e polietileno (Continuação).

Produtos / Propriedades	Formulações				
	F1	F2	F3	F4	F5
Tensão Superficial	ND		± 20 mN/m		
Viscosidade	Brookfield, a 20°C: 0,8 Pa.s	Brookfield, a 20 °C: 44,2 Pa.s	Brookfield, a 20°C: 5,0-6,0 Pa.s	Brookfield, a 20°C: 6,5-8,5 Pa.s	Brookfield, a 20°C: 10,0 ± 5,0 Pa.s
Capilaridade	ND		Excelentes propriedades anti-capilares		
Lubrificação	Boas propriedades para ser utilizado como lubrificante		Boa lubrificação		
Proteção Microbiológica	Resistência notável aos bolores		ND		
Quantidade recomendada a aplicar	Consultar as fichas técnicas dos produtos e ver quantidade recomendada pelo fornecedor				
Legislação alimentar	De acordo com regulações alimentares, tais como FDA, etc				

NOTA: NA – Não aplicável. ND – Não disponível

4.2. Tratamentos de superfície adequados a cada tipo de rolha

Para adequar o produto de tratamento de superfície aos tipos de rolha expedidos na UI Amorim Distribuição foi tido em conta, não só a informação das Tabelas 4.2 e 4.3, mas também, resultados de ensaios de forças de extração de engarrafamentos em cave, que foram sendo realizados e acompanhados ao longo da concretização deste trabalho. Este estudo permitiu ver a evolução das forças de extração ao longo do período de estudo, bem como avaliar o comportamento da rolha em garrafa, ou seja, o seu papel como vedante.

Na Tabela 4.4 apresentam-se os tratamentos de superfície adequados a cada tipo de rolha.

Tabela 4.4 – Tratamento de superfície mais adequado a cada tipo de rolha.

Tipo de rolha	Tratamento de superfície
Natural	EP+OS
Colmatada	Formulação F3
Acquamark [®]	
Advantec [®]	
Neutrocork [®] , Twin-Top [®] e Aglomerada	ELS

Rolha Natural

A rolha natural deve ser sujeita a um tratamento que envolve a combinação de parafina e silicone: primeiro aplica-se uma emulsão de parafina (EP), seguida de um óleo de silicone (OS). A emulsão de parafina ajuda a impermeabilizar a rolha, servindo como base ao óleo de silicone. No ensaio de engarrafamento em cave foram testadas amostras de rolhas naturais tratadas com EP+OS e ELS, sendo que ao fim de 6 meses, os resultados demonstraram que o tratamento EP+OS é o mais adequado (Tabela 4.5 e Figura 4.1).

Tabela 4.5 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas naturais tratadas com EP+OS e ELS, ao fim de 6 meses de engarrafamento.

Forças de Extração (daN)					
Produto	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
EP+OS	26,7	35,3	23,5	4,4	(24,8; 28,6)
ELS	16,9	23,2	12,7	3,9	(15,2; 18,6)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

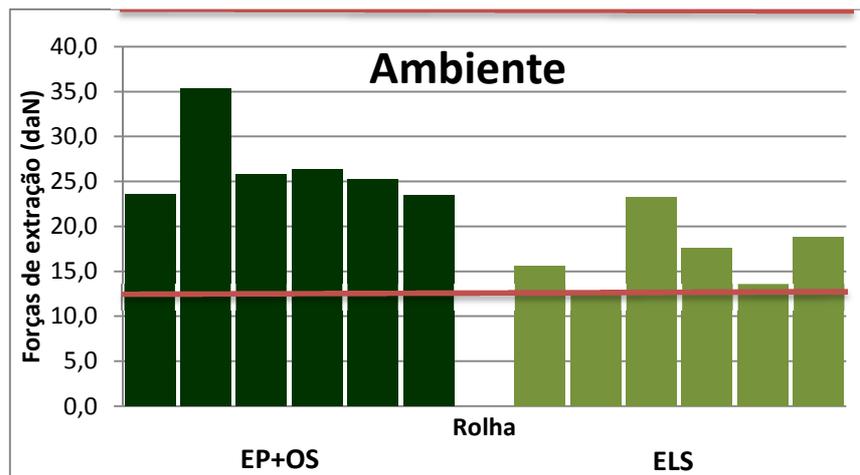


Figura 4.1 – Resultados de forças de extração de rolhas naturais ao fim de 6 meses de engarrafamento.

Analisando a Figura 4.1 e a Tabela 4.5, a média forças de extração das rolhas naturais tratadas com ELS é muito baixa, próxima do limite inferior (15 daN), enquanto que nas rolhas com o tratamento EP+OS isso não acontece.

Rolha Colmatada

A rolha colmatada possui um revestimento que melhora a sua aparência visual e *performance*, pelo que não necessita de um pré-tratamento com parafina para reforçar a anticapilaridade, pois a composição do revestimento já soluciona este problema. Desta forma, o tratamento mais indicado para este tipo de rolha é uma formulação que contenha silicone para ajudar a lubrificar a rolha.

No engarrafamento em cave realizado com rolhas colmatadas testaram-se as formulações F3 e F5, sendo que, ao fim de 9 meses de engarrafamento, os resultados demonstraram que o tratamento F3 é o mais indicado para uma rolha colmatada (Tabela 4.6 e Figura 4.2).

Tabela 4.6 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas colmatadas tratadas com F3 e F5, ao fim de 9 meses de engarrafamento.

Forças de Extração (daN)					
Produto	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
F3	19,2	22,7	16,4	2,1	(18,3; 20,1)
F5	53,1	80,6	37,4	15,7	(46,4; 59,8)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

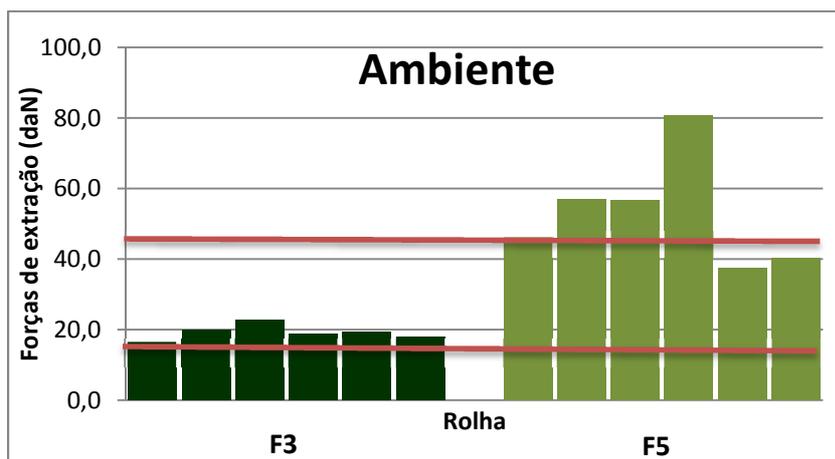


Figura 4.2 - Resultados de forças de extração de rolhas colmatadas ao fim de 9 meses de engarrafamento.

A aplicação do tratamento F3 tem vantagens em relação ao tratamento EP+OS das rolhas naturais sem colmatagem, pois este não necessita de aquecimento, ao contrário do que acontece com EP (Tabelas 4.2 e 4.3). Isto traduz-se numa redução de consumos de energia e de custos do processo. Além disso, a aplicação do produto F3 é feita de uma só vez e requer apenas uma linha de abastecimento de produto, diminuindo o tempo do processo, bem como os custos de calibração, manutenção e limpeza dos equipamentos de aplicação dos produtos de tratamento de superfície.

Rolha Acquamark®

A Acquamark® é uma rolha natural com um revestimento de base aquosa que já contém parafina na sua composição, logo não necessita do tratamento prévio com parafina, tal como no caso das rolhas colmatadas. Assim, o tratamento mais indicado a este tipo de rolha é uma formulação que contenha silicone.

No engarrafamento em cave, testaram-se amostras Acquamark® tratadas com EP+OS e o produto F3, tendo sido este último, aquele que apresentou os melhores resultados (Tabela 4.7 e Figura 4.3).

Tabela 4.7 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas Acquamark® tratadas com EP+OS e F3, ao fim de 9 meses de engarrafamento.

Forças de Extração (daN)					
Produto	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
EP+OS	40,8	50,5	33,4	6,0	(38,2; 43,4)
F3	30,8	36,4	21,1	5,3	(28,5; 33,1)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

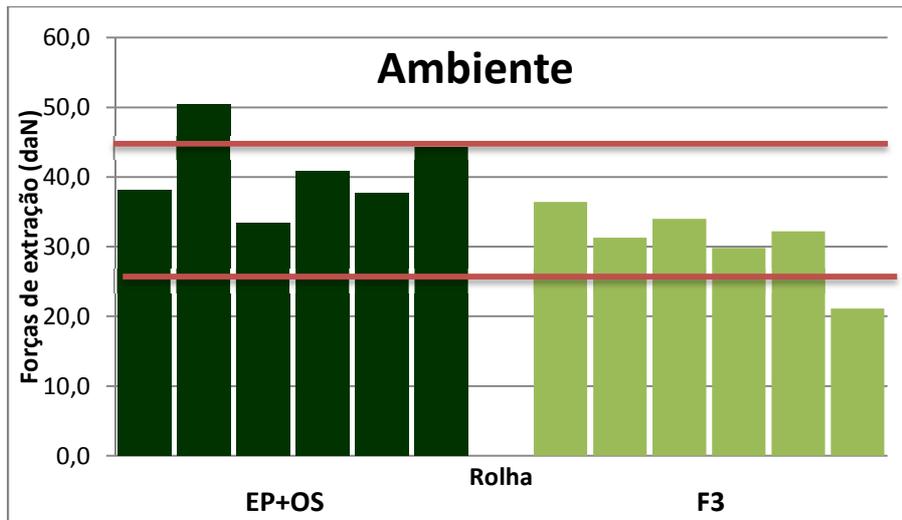


Figura 4.3 - Resultados de forças de extração de rolhas Acquamark[®] ao fim de 9 meses de engarrafamento.

Rolha Advantec[®]

A rolha Advantec[®] é uma rolha técnica aglomerada produzida industrialmente. Uma vez que as rolhas técnicas são mais densas e possuem uma melhor capacidade de vedação que as rolhas naturais, elas dispensam o pré-tratamento com parafina. No entanto, este tipo de rolha possui um revestimento, pelo que o tratamento mais indicado será uma formulação que contenha silicone, tal como se viu anteriormente, no caso das rolhas colmatadas.

No engarrafamento em cave foram testados os produtos F5 e F3. Mais uma vez, aquele que apresentou os melhores resultados foi o F3 (Tabela 4.8 e Figura 4.4).

Tabela 4.8 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas Advantec[®] tratadas com F5 e F3, ao fim de 3 meses de engarrafamento.

Forças de Extração (daN)					
Produto	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
F5	42,9	70,0	34,8	13,5	(37,1; 48,7)
F3	28,5	32,3	22,8	3,3	(27,1; 29,9)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

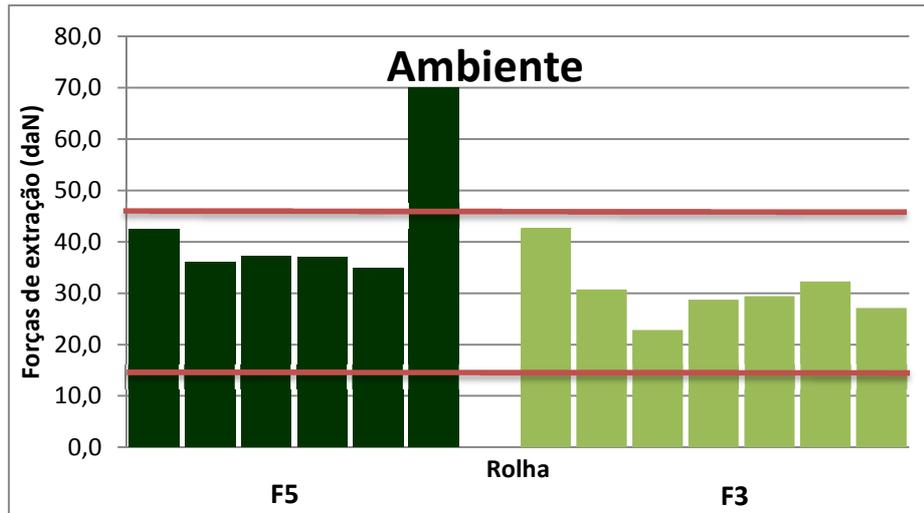


Figura 4.4 - Resultados de forças de extração de rolhas Advantec® ao fim de 3 meses de engarrafamento.

Rolha Twin-Top®, Aglomerada e Neutrocork®

Finalmente, as rolhas técnicas Twin-Top®, Aglomerada e Neutrocork® são produzidas industrialmente. Tal como referido anteriormente, estas rolhas são mais densas e possuem uma melhor capacidade de vedação que as rolhas naturais. Desta forma, as rolhas técnicas necessitam apenas de ser lubrificadas, ou seja, o tratamento de superfície mais adequado é um produto à base de silicone, por exemplo, um ELS que forma uma película que envolve toda a superfície da rolha, facilitando depois a inserção desta no gargalo da garrafa.

Na Figura 4.5 estão ilustrados os resultados do engarrafamento em cave de rolhas técnicas aglomeradas tratadas com ELS e o produto F5. Aos 9 meses, os resultados indicaram que o tratamento mais adequado é o ELS (Tabela 4.9 e Figura 4.5).

Tabela 4.9 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente de rolhas Aglomeradas tratadas com ELS e F5, ao fim de 9 meses de engarrafamento.

Forças de Extração (daN)					
Produto	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
ELS	23,9	27,6	22,3	2,0	(23,0; 24,8)
F5	34,7	39,5	31,2	3,2	(33,3; 36,1)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

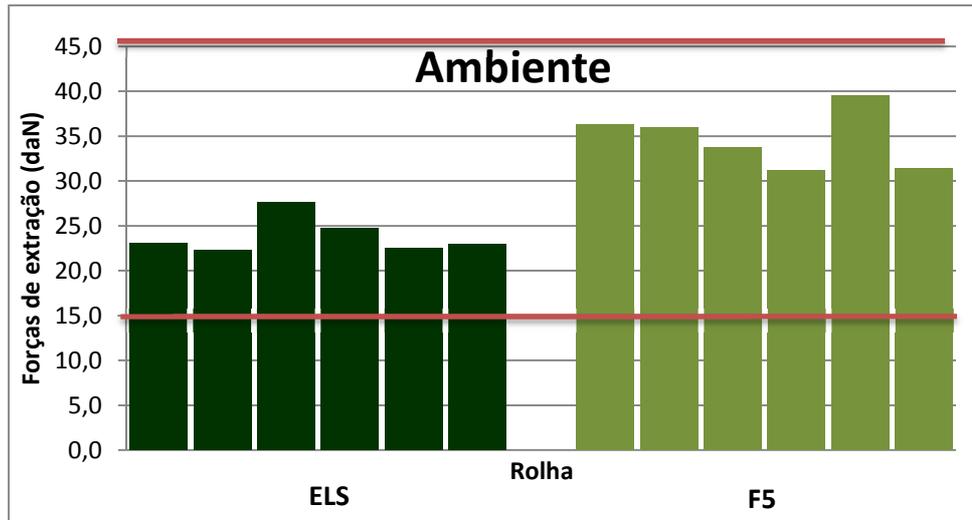


Figura 4.5 - Resultados de forças de extração de rolhas aglomeradas ao fim de 9 meses de engarrafamento.

4.3. Controlo da distribuição dos produtos de tratamento na superfície das rolhas

Para as análises FTIR-ATR recolheram-se amostras de rolhas naturais de classes diferentes, 2^o e extra e rolhas técnicas Neutrocork[®], com e sem tratamento de superfície para cada caso, com o objetivo de verificar as diferenças nos espectros FTIR-ATR de rolhas com e sem tratamento de superfície. Além disso, mediram-se ângulos de contacto nos topos das rolhas, por forma, a confirmar a diferença do carácter hidrofóbico e não hidrofóbico da superfície das amostras tratadas e não tratadas, respetivamente.

4.3.1. Análises FTIR-ATR e medição de ângulos de contacto

4.3.1.1. Rolhas naturais, classe 2^o: Amostras 2 e T2 – Tratamento EP+OS

Nas Figuras 4.6 e 4.7 estão representados os espectros de infravermelho de 2 tiras de uma rolha natural, classe 2^o, sem tratamento de superfície. Tal como já foi referido anteriormente, para cada amostra analisaram-se 3 rolhas e 5 tiras por rolha. Assim, as tiras 1 e 2 das Figuras 4.6 e 4.7 correspondem a uma mesma rolha da amostra 2.

Os espectros apresentados são dominados pelas bandas características da suberina: 2923 e 2852 cm⁻¹ que correspondem às ligações C–H das cadeias alifáticas olefínicas, a 1739 cm⁻¹, que diz respeito à ligação C=O dos ácidos alifáticos e dos seus ésteres. Além destas, destaca-se ainda outra banda, a 1037 cm⁻¹, correspondente à ligação C–O dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), As bandas características da lenhina também foram detetadas aproximadamente a 1515, 1451 e 1265 cm⁻¹. Por último, destaca-se uma

banda a 3368 cm^{-1} , correspondente à ligação O–H dos constituintes da cortiça, nomeadamente dos polissacrídeos e da suberina.

Comparando estes espectros com o apresentado na Figura 1.19 [49] do subcapítulo 1.3.3, verifica-se que estes são muito semelhantes, tendo-se detetado as mesmas bandas características dos vários componentes da cortiça anteriormente descritos [49].

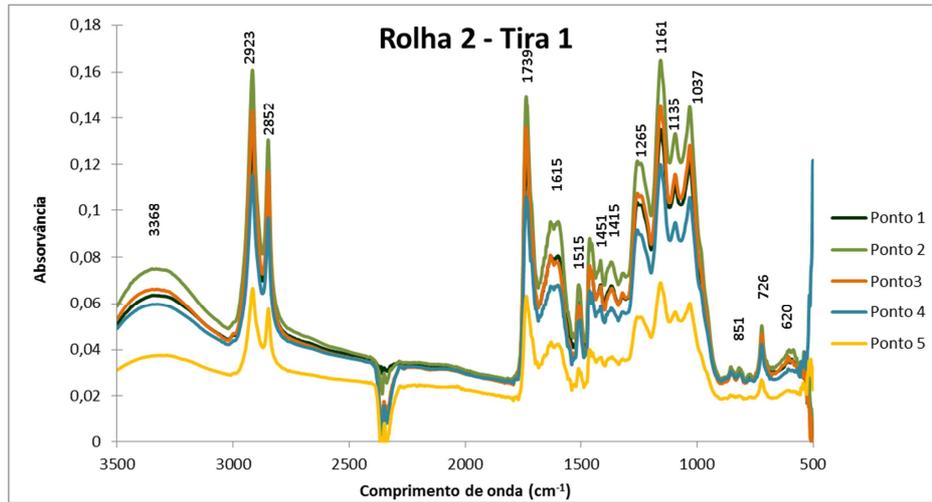


Figura 4.6 – Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 1, pertencente a uma rolha natural classe 2^o sem tratamento de superfície.

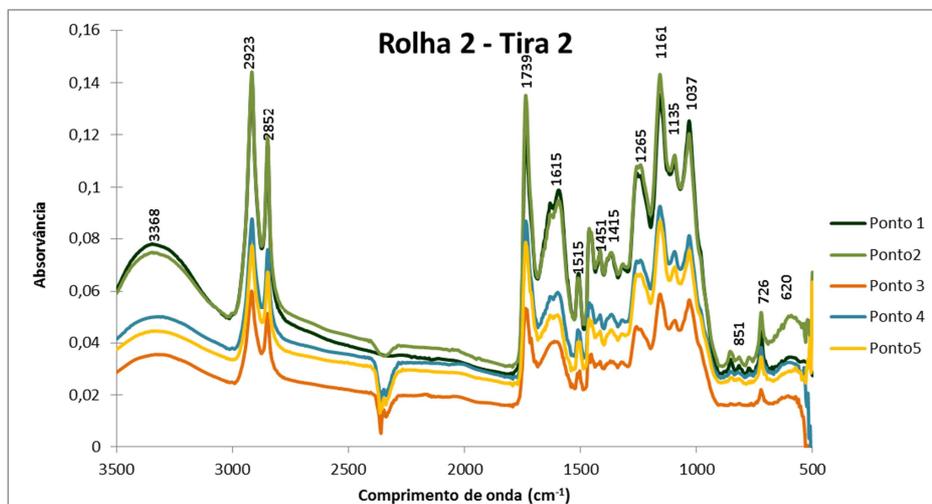


Figura 4.7 - Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 2, pertencente a uma rolha natural classe 2^o sem tratamento de superfície.

É ainda possível verificar que há diferenças nas absorvâncias dos diversos pontos da superfície analisados, o que é explicado pela variação que a cortiça natural apresenta na sua composição.

Nas Tabelas 4.10 e 4.11 encontram-se os valores dos ângulos de contacto obtidos na amostra 2 com os dois solventes testados: água destilada e solução hidroalcoólica (SH) 14%, respetivamente.

Uma vez que a gota do solvente espalhava na superfície da amostra, mediu-se o ângulo de contacto em dois momentos: quando a gota estabilizou na superfície e 5 segundos após a estabilização.

Tabela 4.10 – Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente água destilada, em amostras de classe 2°, sem tratamento de superfície.

Rolha	Solvente		H ₂ O				
			Estabiliza		Após 5s		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})		\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	117,2	1,3	(115,5; 118,9)		67,2	2,1	(64,9; 69,6)
2	115,2	1,7	(113,1; 117,3)		76,9	1,8	(74,9; 79,0)
3	112,2	1,0	(111,0; 113,5)		64,3	0,9	(63,3; 65,3)
Média global	114,9	2,5	(113,5; 116,2)		69,5	5,8	(66,3; 72,7)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Tabela 4.11 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente solução hidroalcoólica 14%, em amostras de classe 2°, sem tratamento de superfície.

Rolha	Solvente		SH 14%				
			Estabiliza		Após 5s		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})		\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	101,2	0,7	(100,5; 102,0)		57,0	0,8	(56,0; 57,9)
2	103,2	1,7	(101,3; 105,1)		59,3	0,9	(58,3; 60,3)
3	103,3	1,9	(101,2; 105,4)		55,7	1,9	(53,6; 57,8)
Média global	102,6	1,7	(101,6; 103,4)		57,3	1,9	(56,2; 58,4)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Os resultados indicam que ambos os solventes molham a superfície da rolha, uma vez que após 5s, a média dos ângulos de contacto, θ , é cerca de 69,5° (H₂O) e 57,3° (SH 14%) (inferior a 90° [88]), conforme representado na Figura 4.8.

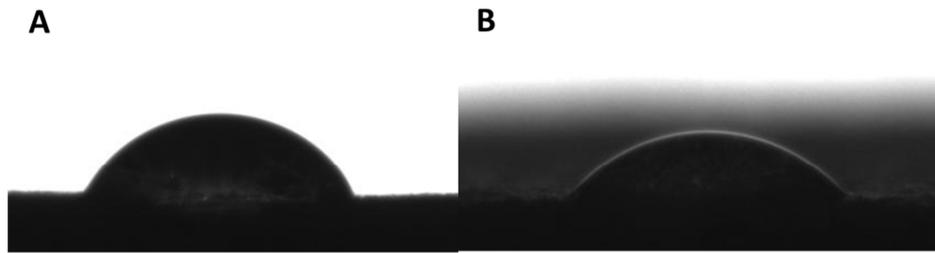


Figura 4.8 – Imagem das gotas de H₂O (A) e SH (B) na superfície da rolha, após 5 segundos da estabilização.

Na Figura 4.8 B é possível observar o espalhamento da gota de solvente na superfície de cortiça. Isto acontece porque, apesar de a cortiça apresentar baixa permeabilidade, os espectros FTIR-ATR das Figuras 4.6 e 4.7 demonstram que ela possui grupos OH na sua superfície que vão interagir com os solventes polares.

Na análise estatística dos resultados da medição de ângulos de contacto das 3 rolhas de cada amostra, calcularam-se a média (\bar{X}_θ), o desvio padrão (S_c) e intervalos de confiança a 95% para a média ($IC_{95\%}(\bar{X})$). De acordo com as Tabelas 4.10 e 4.11, o facto de as médias de θ pertencerem ao $IC_{95\%}$ e dos IC calculados serem reduzidos, comprovam que os resultados obtidos são fiáveis.

Na Figura 4.9 estão representados os espectros de infravermelho da tira 5 de uma rolha natural, amostra T2, classe 2^o tratada com EP+OS.

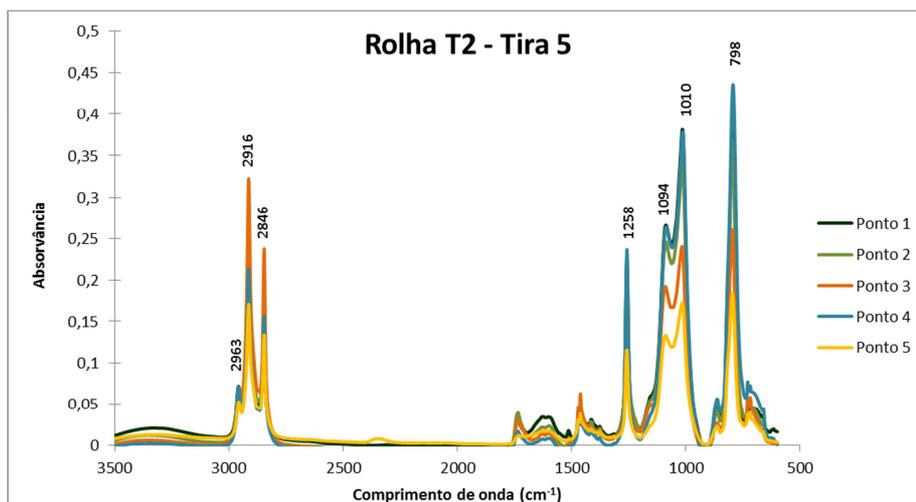


Figura 4.9 - Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 5, pertencente a uma rolha natural classe 2^o tratada com EP+OS.

Observando os espectros da amostra T2 (Figura 4.9), é possível verificar que estes são bastante diferentes dos da amostra 2 (Figura 4.6 e 4.7), que não tem tratamento de

superfície. No caso da rolha tratada (amostra T2), verifica-se que há uma diminuição notável do sinal da cortiça devido à elevada intensidade das bandas características dos produtos de tratamento de superfície. Assim, os espectros da Figura 4.9 são dominados pelas bandas características dos produtos de tratamento, o silicone e a parafina, conforme descrito na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Correspondência das frequências das bandas detetadas nos espectros da Figura 4.9.

Frequência (cm ⁻¹)	Correspondência
2963	C-H dos grupos CH ₃ do Silicone
2916	C-H dos grupos CH ₂ da Parafina
2846	C-H dos grupos CH ₂ na Parafina
1258	Si(CH ₃) _n O do Silicone
1094	Si-O-Si do Silicone
1010	Si-O do Silicone
798	Si-C do Silicone

As bandas apresentadas na Tabela 4.12 coincidem com as observadas por Ortega-Fernández *et. al* [84] (Figura 1.20) para materiais semelhantes. Contudo, nos espectros da Figura 4.9 é visível que a banda característica da suberina a aproximadamente 1700 cm⁻¹ não desaparece completamente. Isto poderá dar uma indicação quanto à distribuição do produto de tratamento na superfície da rolha. Comparando os espectros das Figuras 1.20, 4.6, 4.7 e 4.9 é possível verificar que a banda da suberina a 1700 cm⁻¹ varia muito. Consequentemente, essa banda poderá ser usada como referência na comparação de espectros de amostras com e sem tratamento de superfície, permitindo uma análise da distribuição de tratamento.

Na Tabela 4.13 estão os resultados obtidos na medição dos ângulos de contacto em amostras de classe 2º tratadas com EP+OS (T2). Neste caso, uma vez que a gota não se espalhava na superfície, foi necessário fazer apenas uma medição, no momento em que a rolha estabilizou.

Tabela 4.13 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os solventes água destilada e solução hidroalcoólica 14%, em amostras classe 2º, com tratamento de superfície.

Solvente Rolha	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	135,8	2,0	(133,3; 138,4)	135,4	2,3	(132,8; 138,0)
2	133,3	3,8	(128,5; 138,0)	134,2	2,2	(131,7; 136,6)
3	137,5	2,0	(135,1; 140,0)	135,0	2,5	(132,2; 137,8)
Média global	134,5	3,0	(132,8; 136,2)	132,2	1,6	(131,4; 133,1)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Os resultados das amostras tratadas T2 indicam que os solventes não molham a superfície da rolha, uma vez que a média dos ângulos de contacto, θ , é 134,5° (H₂O) e 132,2° (SH 14%) (superior a 90° [88]). Além disso, todas as médias de θ pertencem ao IC_{95%} e a maioria dos IC calculados são reduzidos, o que comprova que os resultados obtidos são fiáveis.

Os elevados valores dos ângulos de contacto demonstram que a superfície da cortiça tratada é hidrofóbica, pois os topos das rolhas estão cobertos por produto de tratamento de superfície. Estes resultados estão de acordo com os espectros FTIR-ATR da Figura 4.9, pois verifica-se uma diminuição acentuada do sinal da banda característica dos grupos OH dos constituintes da cortiça.

4.3.1.2. Rolhas naturais classe extra: Amostras E e TE- Tratamento EP+OS

Na Figura 4.10 estão representados os espectros de infravermelho de uma tira de rolha natural, classe extra, sem tratamento de superfície.

Os espectros das rolhas de classe extra sem tratamento de superfície são muito semelhantes aos apresentados anteriormente para as rolhas de classe 2º, uma vez que apresentam as mesmas bandas características dos componentes da cortiça.

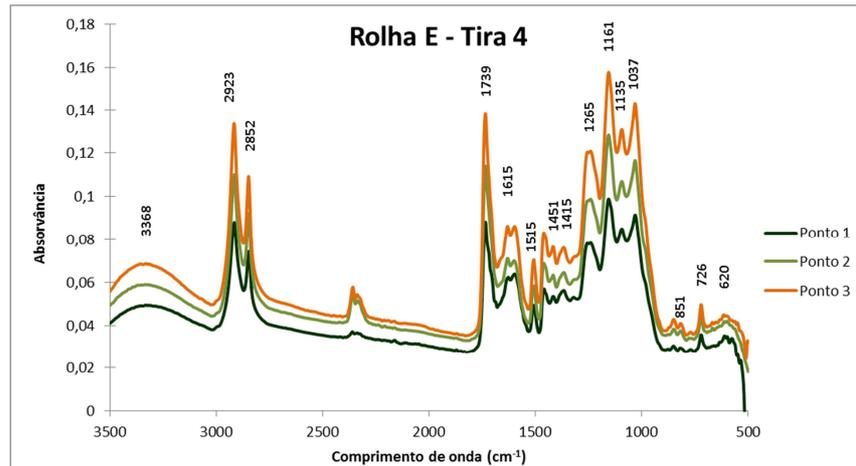


Figura 4.10 - Espetros FTIR-ATR de 3 pontos diferentes da tira 4, pertencente a uma rolha natural classe extra sem tratamento de superfície.

Além disso, não é possível fazer distinção entre as duas classes de rolhas, através da análise FTIR, uma vez que estas não se distinguem pela composição química, mas sim pela porosidade, conforme demonstrado na Figura 4.11.

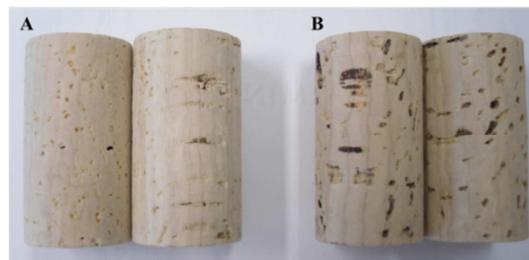


Figura 4.11 – Fotografias de rolhas das amostras E, classe extra (A) e 2, classe 2ª (B).

Nas Tabelas 4.14 e 4.15 apresentam-se os resultados obtidos na medição dos ângulos de contacto das amostras classe extra sem tratamento de superfície. Tal como no caso das amostras 2 não tratadas, os resultados indicam que ambos os solventes molham a superfície da rolha, uma vez que a média dos ângulos de contacto, θ , após 5 segundos da estabilização é $83,2^\circ$ (H_2O) e $59,5^\circ$ (SH 14%). Além disso, todas as médias de θ pertencem ao $IC_{95\%}$ e a maioria dos IC calculados são reduzidos, o que comprova que os resultados obtidos são fiáveis.

Tabela 4.14 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente água destilada, em amostras de classe extra, sem tratamento de superfície.

Rolha \ Solvente	H ₂ O					
	Estabiliza			Após 5s		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	112,5	10,1	(99,9; 125,1)	78,8	6,9	(71,2; 86,5)
2	102,8	1,5	(100,9; 104,7)	85,0	1,5	(83,3; 86,6)
3	112,9	1,5	(111,0; 114,8)	85,9	3,8	(81,7; 90,9)
Média global	109,4	7,4	(105,3; 113,5)	83,2	5,4	(80,2; 86,2)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Tabela 4.15 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente solução hidroalcoólica 14%, em amostras de classe extra, sem tratamento de superfície.

Rolha \ Solvente	SH 14%					
	Estabiliza			Após 5s		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	101,3	0,8	(100,4; 102,3)	62,4	17,3	(43,2; 81,6)
2	101,6	1,0	(100,5; 102,6)	58,0	0,5	(57,4; 58,6)
3	102,4	1,5	(100,8; 104,1)	58,0	0,9	(57,0; 59,0)
Média global	101,08	1,2	(101,1; 102,4)	59,5	9,5	(54,1; 64,8)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

A Figura 4.12 ilustra os espectros de infravermelho de uma tira de rolha natural, classe extra e tratada com EP+OS.

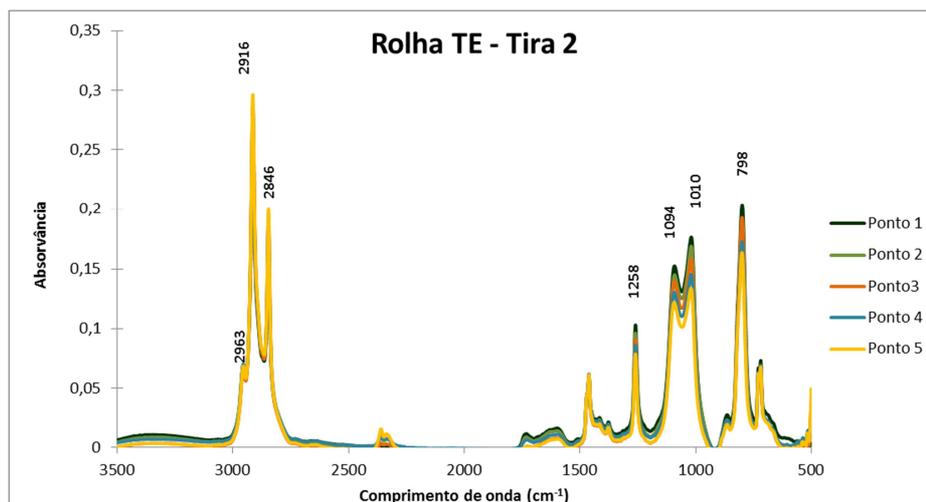


Figura 4.12 - Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 5, pertencente a uma rolha natural classe extra tratada com emulsão de parafina e óleo de silicone.

Os espectros são semelhantes aos obtidos nas amostras T2, pois os produtos de tratamento utilizados foram os mesmos. Consequentemente, foram detetadas as mesmas bandas características descritas na Tabela 4.12.

Na tabela 4.16 encontram-se os ângulos de contacto medidos nas amostras TE.

Tabela 4.16 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os solventes água destilada e solução hidroalcoólica 14%, em amostras classe extra, com tratamento de superfície.

Solvente	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
Rolha 1	136,2	1,0	(134,9; 137,9)	133,9	0,5	(133,4; 134,5)
Rolha 2	136,3	2,4	(133,4; 139,2)	132,8	0,7	(132,0; 133,6)
Rolha 3	134,1	2,2	(131,4; 136,8)	134,4	0,8	(133,6; 135,3)
Média global	135,5	2,1	(134,4; 136,6)	133,7	0,9	(133,3; 134,2)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Uma vez que se trata de amostras com tratamento de superfície, a média dos ângulos de contacto, θ , é 135,5° (H₂O) e 133,7° (SH 14%), logo os solventes não molham a superfície da rolha. Além disso, todas as médias de θ pertencem ao IC_{95%} e a maioria dos IC calculados são reduzidos, o que comprova que os resultados obtidos são fiáveis.

4.3.1.3. Rolhas Neutrocork®: Amostras A e TA – Tratamento ELS

Na Figura 4.13 estão representados os espectros infravermelho de uma tira de uma rolha técnica Neutrocork®, sem tratamento de superfície.

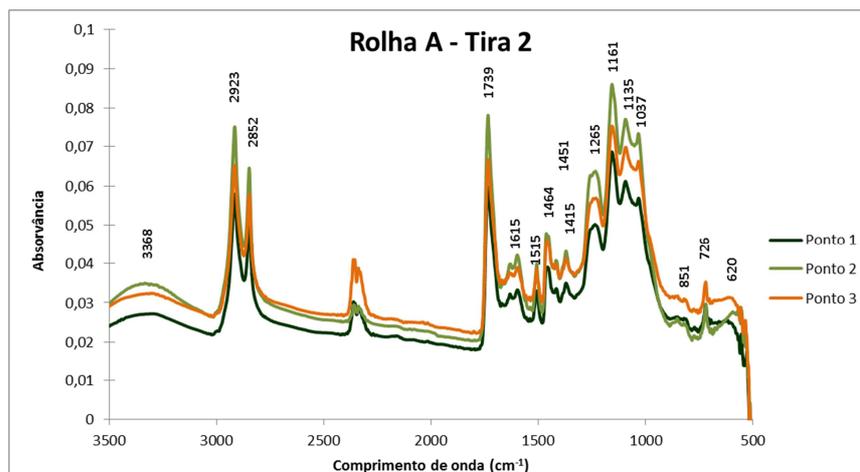


Figura 4.13 - Espectros FTIR-ATR de 3 pontos diferentes da tira 2, pertencente a uma rolha Neutrocork® sem tratamento de superfície.

Analisando a Figura 4.13, não se verificam diferenças entre os espectros da rolha Neutrocork[®] e da rolha natural, uma vez que são detetadas as mesmas bandas características dos componentes da cortiça, em ambos os casos.

No entanto, a rolha Neutrocork[®] é produzida a partir de granulado de cortiça por um processo de moldação, onde os grânulos são aglutinados por uma cola à base de um pré-polímero de poliuretano, cuja estrutura química não está disponível, uma vez que não consta nas fichas técnicas e de segurança do produto. Apesar disso, sabe-se que a formação de um grupo poliuretano tem origem na reação de um grupo isocianato com um álcool, conforme é demonstrado da Figura 4.14 [91].

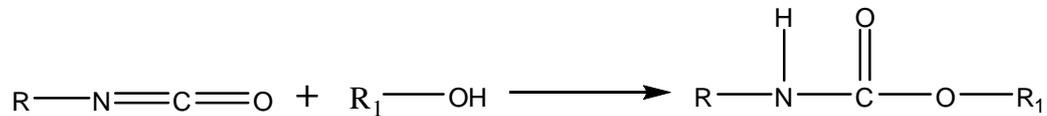


Figura 4.14 – Reação entre um grupo isocianato e um álcool, com formação de um grupo uretano (adaptado de [91]).

Num espectro infravermelho de um isocianato, a banda característica, o grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ é detetada a aproximadamente 2234 cm^{-1} e o poliuretano, identifica-se a banda característica do grupo carbonilo a aproximadamente 1760 cm^{-1} , bem como a banda resultante das ligações $\text{N}-\text{H}$ e $\text{C}-\text{N}$, a 1531 cm^{-1} , característica do grupo uretano [92]. No processo de moldação das rolhas Neutrocork[®], cerca de 20% do peso corresponde à cola (pré-polímero de poliuretano), logo seria de esperar a visualização das bandas características do poliuretano nos espectros da Figura 4.13. Contudo, isso não pode ser inequivocamente confirmado, uma vez que há sobreposição com as bandas dos constituintes da cortiça na zona dos 1531 e 1760 cm^{-1} .

Na Tabela 4.17 são apresentados os resultados obtidos na medição dos ângulos de contacto de amostras Neutrocork[®] sem tratamento de superfície (A). Nesta amostra, a medição do ângulo de contacto foi feita apenas quando a gota de solvente estabilizou na superfície, pois o espalhamento era muito rápido, o que impossibilitou a medição 5 segundos após a estabilização. Este fenómeno é explicado pelo facto de a rolha Neutrocork[®] ser produzida a partir da aglutinação de grânulos de cortiça, pois a cola utilizada permite a formação de pequenos espaços entre os grânulos, sendo por isso mais rápida a absorção de água, do que na rolha natural.

Tabela 4.17 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras Neutrocork[®], sem tratamento de superfície.

Solvente Rolha	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	58,6	6,7	(50,3; 66,9)	63,1	3,9	(58,8; 67,4)
2	80,8	2,1	(77,4; 84,2)	82,4	1,0	(81,2; 83,5)
3	59,1	2,6	(54,9; 63,2)	62,8	1,3	(61,3; 64,3)
Média global	65,6	11,4	(59,4; 71,8)	69,4	9,7	(64,1; 74,8)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Os resultados da Tabela 4.17 demonstram que ambos os solventes molham a superfície da rolha, uma vez que a média dos ângulos de contacto, θ , é 65,6° (H₂O) e 69,7° (SH 14%). Além disso, todas as médias de θ pertencem ao IC_{95%} e os IC calculados são reduzidos, o que comprova que os resultados obtidos são fiáveis.

Na Figura 4.15 estão representados os espectros infravermelho de uma tira de uma rolha técnica Neutrocork[®], tratada com ELS (TA).

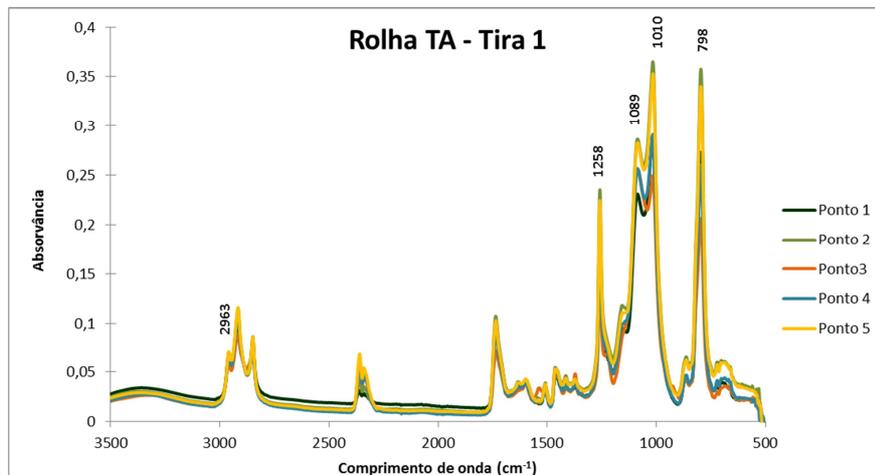


Figura 4.15 - Espectros FTIR-ATR de 5 pontos diferentes da tira 1, pertencente a uma rolha Neutrocork[®] tratada com elastómero de silicone.

Mais uma vez, as bandas da cortiça deixam de ser observáveis devido à elevada intensidade das bandas do produto de tratamento de superfície (Figura 4.15). As amostras TA foram tratadas com um elastómero de silicone, pelo que, nos espectros apenas se detetaram as bandas características do produto silicone, conforme descrito na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Correspondência das frequências das bandas detetadas nos espectros da Figura 4.15.

Frequência (cm ⁻¹)	Correspondência
2963	C-H dos grupos CH ₃ do Silicone
1258	Si(CH ₃) _n O do Silicone
1094	Si-O-Si do Silicone
1010	Si-O do Silicone
798	Si-C do Silicone

Mais uma vez, as bandas detetadas são as mesmas que Ortega-Fernández *et. al* [84] identificaram no seu estudo.

Na Tabela 4.19 encontram-se os ângulos de contacto medidos nas amostras TA.

Tabela 4.19 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras Neutrocork[®], com tratamento de superfície.

Solvente Rolha	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	137,7	1,9	(135,4; 140,0)	134,3	1,0	(133,2; 135,5)
2	136,6	1,0	(135,3; 137,8)	133,7	1,0	(132,6; 134,9)
3	137,5	1,0	(136,4; 138,7)	135,1	1,1	(133,8; 136,3)
Média global	137,3	1,3	(136,5; 138,0)	134,4	1,1	(133,7; 135,0)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Os resultados demonstram que nenhum dos solventes molha a superfície da rolha, uma vez que a média dos ângulos de contacto, θ , é 137,3° (H₂O) e 134,4° (SH 14%). Além disso, todas as médias de θ pertencem ao IC_{95%} e os IC calculados são reduzidos, o que comprova que os resultados obtidos são fiáveis.

A análise dos resultados apresentados demonstra que a técnica FTIR-ATR permite verificar se a superfície das rolhas está ou não tratada e, além disso, se o produto de tratamento é à base de parafina, silicone ou uma mistura dos dois. No entanto, da forma como foi aplicada, esta técnica não permite aferir qualquer informação quanto à distribuição de produto na superfície da rolha.

A segunda metodologia abordada no presente trabalho foi a SEM. Nas análises SEM foram utilizadas rolhas técnicas Neutrocork[®] do mesmo lote das utilizadas nas análises FTIR-ATR e rolhas naturais tratadas com diferentes produtos de tratamento: EP+OS, F3 e PS+OS, por forma a analisar se existem diferenças na superfície de rolhas tratadas com os

diferentes produtos. Na recolha das amostras não foi tido em conta se o tratamento era adequado ou não ao tipo de rolha. Tal como nas análises FTIR-ATR, também nas SEM se analisaram rolhas sem tratamento de superfície para observar diferenças nas superfícies de rolhas com e sem tratamento. Além disso, mediram-se ângulos de contacto nos topos das amostras para confirmar a diferença entre as amostras tratadas e não tratadas.

4.3.2. Análise SEM e medição de ângulos de contacto

4.3.2.1. Análise de SEM de uma rolha natural e Neutrocork® sem tratamento de superfície: Amostras D e A

As imagens de SEM das amostras D e A com uma ampliação x30, adquiridas com o intuito de visualizar as diferenças entre a superfície não tratada de uma rolha natural e de uma rolha Neutrocork® estão ilustradas na Figura 4.16.

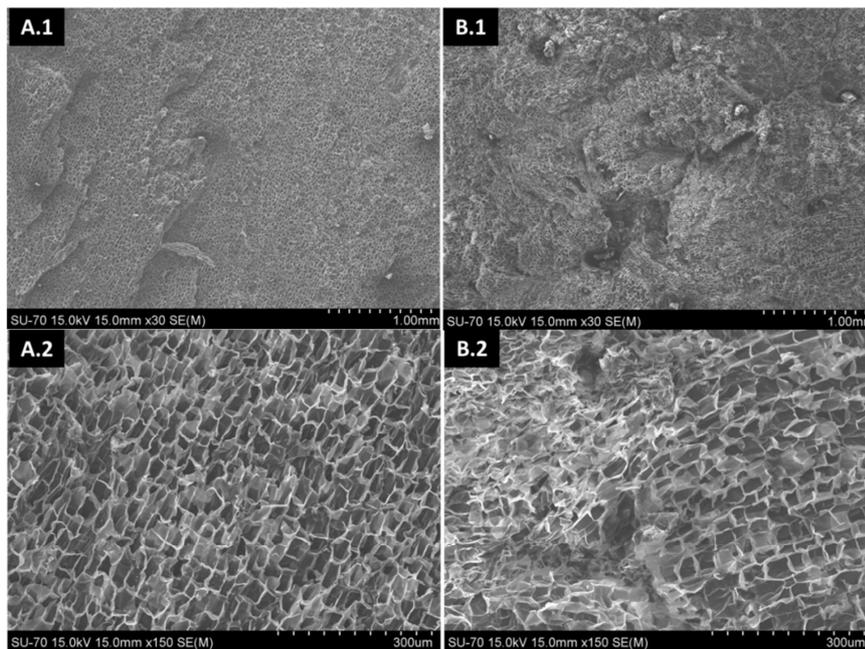


Figura 4.16 – Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra D com ampliação x30 (A.1) e x150 (A.2) e de uma rolha Neutrocork®, amostra A com ampliação x30 (B.1) e x150 (B.2), ambas sem tratamento de superfície.

Observando a Figura 4.16 é possível constatar que há diferenças notórias entre a superfície não tratada de uma rolha natural e de uma rolha Neutrocork®.

A rolha natural apresenta uma superfície mais contínua, mas com algumas rugosidades inerentes à imperfeição das lâminas das brocas utilizadas no processo de brocagem das rolhas (Figura 4.16 – A.1). Por outro lado, a rolha técnica Neutrocork®

apresenta uma superfície descontínua com as células dispostas em diferentes direções, o que demonstra que se trata de uma rolha aglomerada.

Além disso, as imagens A.1 e A.2 confirmam a estrutura das células da cortiça apresentadas por Pereira *et. al* [22], uma vez que as formas predominantes são a heptagonal, a hexagonal e a pentagonal.

4.3.2.2. Análise de SEM de rolhas Neutrocork®: Amostras A e TA – Tratamento ELS

As imagens de SEM representadas na Figura 4.17 permitem fazer uma análise das diferenças entre a superfície de uma rolha Neutrocork® com (Imagens B.1 e B.2) e sem (Imagens A.1 e A.2) tratamento de superfície.

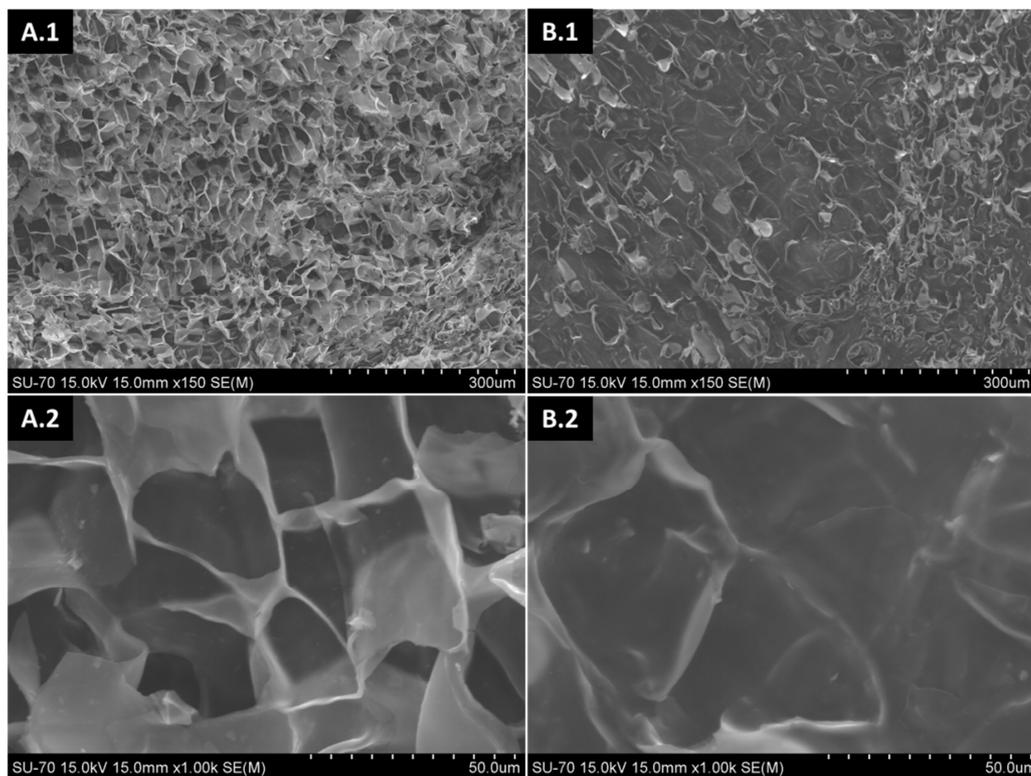


Figura 4.17 - Imagens SEM da superfície de uma rolha Neutrocork®, amostra A com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2) e de uma rolha Neutrocork®, amostra TA tratada com ELS com ampliação x150 (B.1) e x1000 (B.2).

Analisando a Figura 4.17, verifica-se que no caso da superfície tratada (Imagens B.1 e B.2), as células estão preenchidas pelo produto de tratamento. No entanto, o cobrimento da área não é total, ou seja, a distribuição do tratamento não é homogênea, pois ainda são visíveis as paredes de algumas células.

Estas imagens demonstram o que Fortes *et. al* [49] constataram quando observaram por SEM a superfície de uma rolha de cortiça sem tratamento e tratada com parafina e silicone: a estrutura celular da cortiça não é afetada, pois apenas as células da superfície ficam preenchidas com o produto de tratamento.

4.3.2.3. Análise de SEM de rolhas naturais com revestimento Clean C: Amostras B e TB – Tratamento F3

As diferenças entre as superfícies de rolhas naturais com revestimento Clean C sem tratamento de superfície (Imagens A.1 e A.2) e tratadas com F3 (Imagens B.1 e B.2) podem ser observadas na Figura 4.18.

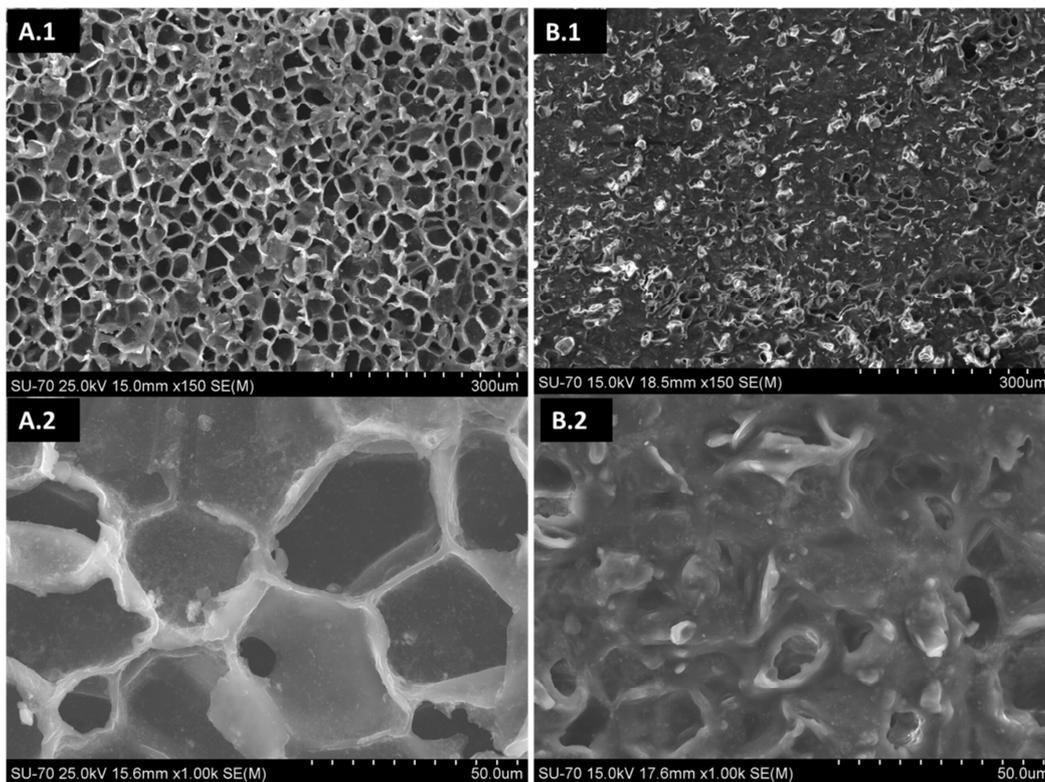


Figura 4.18 – Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra B com revestimento Clean C com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2) e de uma rolha natural, amostra TB tratada com F3 com ampliação x150 (B.1) e x1000 (B.2).

Visualizando a superfície de amostras B com revestimento Clean C e sem tratamento (Imagens A.1 e A.2) é possível detetar a presença do revestimento, sendo mais visível na imagem A.2 com ampliação x1000. O revestimento Clean C reveste essencialmente as paredes celulares e não tanto o interior das células. Isto comprova o que foi dito no

subcapítulo 4.2, quando se afirmou que no tratamento de superfície de rolhas revestidas não é necessário um pré-tratamento com parafina. No que diz respeito à superfície das amostras TB com tratamento de superfície (Imagem B.1 e B.2) é possível verificar que o grau de cobrimento do produto F3 é bastante bom, tendo ficado apenas algumas células por cobrir. Mais uma vez se verifica claramente a diferença entre a superfície de uma rolha tratada e de uma rolha não tratada.

Nas Tabelas 4.20 e 4.21 são apresentados os resultados obtidos na medição dos ângulos de contacto nas amostras sem (B) e com (TB) tratamento de superfície, respetivamente. Na amostra B, a medição do ângulo de contacto foi feita apenas quando a gota de solvente estabilizou na superfície, pois, embora seja uma amostra sem tratamento de superfície, ela é diferente das anteriores, pois é revestida.

Tabela 4.20 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras naturais com revestimento Clean C, sem tratamento de superfície.

Solvente Rolha	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	117,2	1,6	(115,2; 119,1)	118,6	0,7	(117,8; 119,4)
2	115,7	3,0	(112,0; 119,4)	117,3	1,3	(115,9; 118,8)
3	116,0	1,7	(114,0; 118,1)	117,8	1,4	(116,2; 119,4)
Média global	116,3	2,1	(115,1; 117,5)	117,9	1,2	(117,2; 118,6)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Tabela 4.21 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras naturais com revestimento Clean C, tratadas com F3.

Solvente Rolha	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	132,6	1,6	(130,6; 134,6)	131,8	1,1	(130,5; 133,0)
2	132,2	1,7	(130,1; 134,3)	131,2	0,9	(130,2; 132,2)
3	131,7	1,0	(130,5; 133,0)	132,0	1,4	(130,4; 133,5)
Média global	132,2	1,4	(131,3; 133,0)	131,6	1,1	(131,0; 132,3)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Os resultados da Tabela 4.20 demonstram que a superfície das amostras B com revestimento Clean C sem tratamento de superfície é hidrofóbica, uma vez que a média de θ é 116,3° (H₂O) e 117,9° (SH 14%), logo não houve espalhamento da gota dos solventes polares. Este fenómeno ocorre porque segundo as fichas técnicas do produto Clean C, este

revestimento é hidrofóbico. Contudo, a média de θ das amostras B sem tratamento é inferior à das amostras TB com tratamento F3. A Tabela 4.21 demonstra que a média de θ das amostras TB é $132,2^\circ$ (H_2O) e $131,6^\circ$ (SH 14%) e, uma vez que todas as médias de θ pertencem ao $IC_{95\%}$ e os IC calculados são reduzidos, os resultados obtidos são fiáveis.

4.3.2.4. Análise de SEM de rolhas naturais com revestimento Clean C: Amostras C e TC – Tratamento EP+OS

A Figura 4.19 ilustra as diferenças entre a superfície de rolhas naturais com revestimento Clean C sem tratamento de superfície (Imagens A.1 e A.2) e com tratamento EP+OS (Imagens B.1 e B.2).

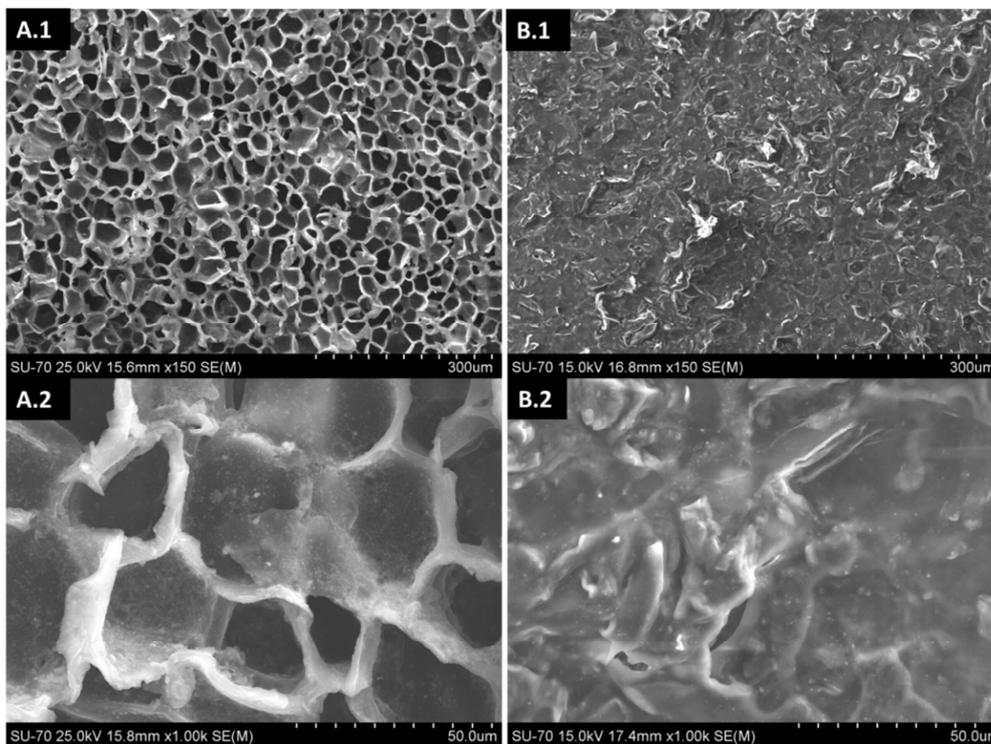


Figura 4.19 - Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra C com revestimento Clean C com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2) e de uma rolha natural, amostra TC tratada com EP+OS com ampliação x150 (B.1) e x1000 (B.2).

Nas Imagens A.1 e A.2, verifica-se a presença do revestimento Clean C nas paredes celulares das amostras C sem tratamento de superfície, tal como na amostra B anterior (Figura 4.18 – Imagens A.1 e A.2). Nas amostras TC tratadas com EP+OS (Figura 4.19 - Imagens B.1 e B.2), o grau de cobrimento da superfície é total, não sendo possível observar as paredes das células, o que prova que estas estão totalmente preenchidas pelos produtos de tratamento. Este cenário repetiu-se em todos os pontos da rolha que foram

analisados, permitindo concluir que o tratamento EP+OS é aquele que apresenta uma distribuição homogênea e maior grau de cobertura da superfície da amostra.

Os resultados obtidos na medição dos ângulos de contacto das amostras sem (C) e com (TC) tratamento de superfície, são apresentados nas Tabelas 4.22 e 4.23, respetivamente.

Tabela 4.22 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, nas amostras C, naturais com revestimento Clean C, sem tratamento de superfície.

Solvente Rolha	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	119,5	0,5	(118,9; 120,1)	118,2	0,8	(117,3; 119,1)
2	116,5	1,8	(114,3; 118,8)	115,4	2,0	(113,2; 117,6)
3	119,1	0,5	(118,2; 119,7)	119,1	1,5	(117,4; 120,7)
Média global	118,4	1,7	(117,4; 119,3)	117,6	2,1	(117,6; 118,7)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Tabela 4.23 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, em amostras naturais com revestimento Clean C e tratadas com EP+OS.

Solvente Rolha	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	132,1	1,4	(130,4; 133,8)	131,5	0,8	(130,6; 132,3)
2	132,6	0,9	(131,5; 133,7)	132,1	0,3	(131,7; 132,4)
3	132,9	1,9	(130,5; 135,2)	130,7	1,2	(129,4; 132,0)
Média global	132,5	1,4	(131,7; 133,4)	131,4	0,9	(130,9; 131,8)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

As amostras C sem tratamento de superfície (Tabela 4.22) também possuem revestimento Clean C como as amostras B (Tabela 4.20), pelo que os resultados são muito semelhantes, em ambos os casos. Apesar dos produtos de tratamento de superfície aplicados às amostras TB (Tabela 4.21) e TC (Tabela 4.23) serem diferentes, os valores médios dos ângulos de contacto em ambas as amostras são muito semelhantes. Pode assim, concluir-se que os diferentes produtos de tratamento de superfície não dão origem a valores de θ muito diferentes. Além disso, uma vez que todas as médias de θ pertencem ao IC_{95%} e os IC calculados são reduzidos, os resultados obtidos são fiáveis.

4.3.2.5. Análise de SEM de rolhas naturais : Amostras D e TD – Tratamento PS+OS

As imagens de SEM da superfície das amostras D e TD estão ilustradas na Figura 4.20.

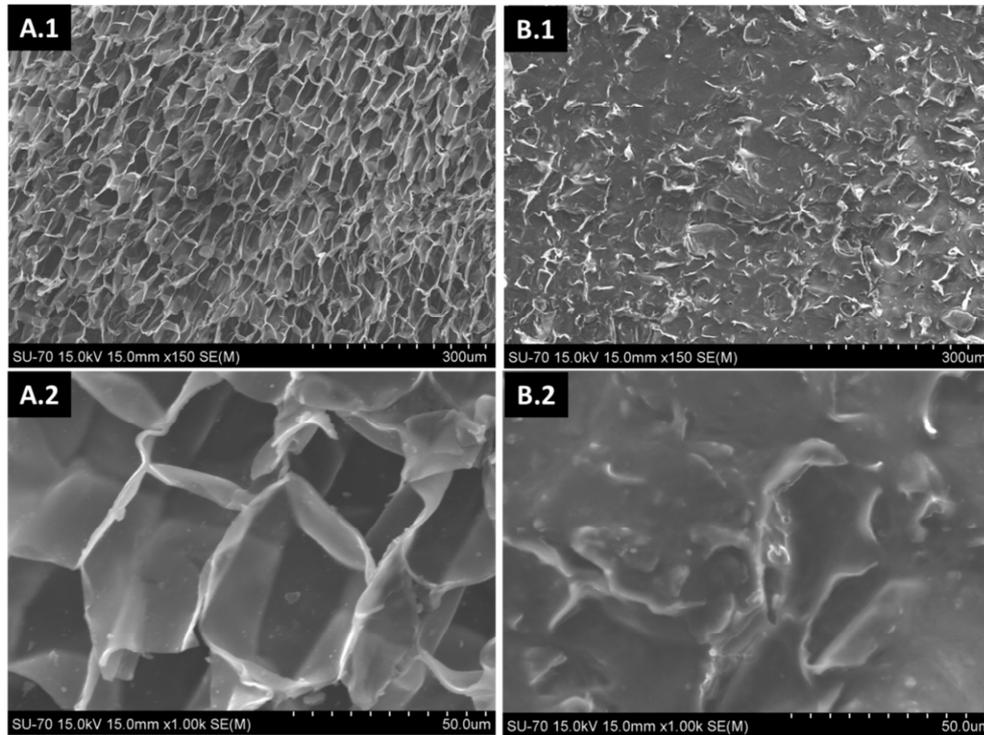


Figura 4.20 - Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra D com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2) e de uma rolha natural, amostra TD tratada com PS+OS com ampliação x150 (B.1) e x1000 (B.2).

Mais uma vez, é possível observar a grande diferença no aspeto da superfície da rolha com (Imagens B.1 e B.2) e sem (Imagens A.1 e A.2) tratamento de superfície. A imagem B.1 demonstra o elevado grau de cobrimento das células com o tratamento PS+OS, pois todas elas estão preenchidas por produto. Contudo, o cobrimento não foi observado em todos os pontos da superfície, tendo-se detetado diferenças na distribuição do tratamento. A Figura 4.21 ilustra um caso em que o grau de cobrimento da superfície não é tão bom como o da figura anterior. É possível verificar que as paredes celulares ainda estão bem visíveis, pois as células não estão totalmente preenchidas por produto. Esta diferença da distribuição de tratamento é explicada pelo método de aplicação do produto, pois como já foi dito no subcapítulo 1.3.1, a aplicação da parafina sólida é pouco controlada e não dá garantias de uma distribuição homogénea na superfície da rolha.

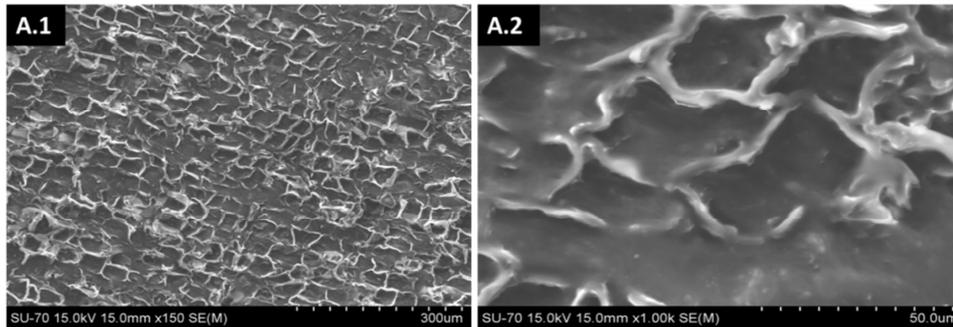


Figura 4.21 - Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra TD tratada com PS+OS com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2).

A Figura 4.22 ilustra a diferença da superfície de rolhas tratadas com PS+OS (Imagem A) e EP+OS (Imagem B). A diferença destes dois tratamentos está na forma de aplicação da parafina, que é aplicada na forma sólida no tratamento PS+OS e em emulsão no EP+OS. É bastante visível a diferença do grau de cobrimento da superfície das rolhas tratadas com os dois produtos. O tratamento EP+OS, no qual a parafina é aplicada na forma de emulsão (Imagem B), é aquele que apresenta os melhores resultados, pois o grau de cobrimento da superfície é total. Estes resultados confirmam, mais uma vez a necessidade de melhorar o método de aplicação da parafina sólida, pois o tradicional não é o mais indicado. Na UI Amorim Distribuição, a aplicação da PS ainda é feita pelo método tradicional, no entanto, é necessário estudar outras opções, por forma a encontrar um método que permita maior controlo e melhor distribuição da parafina sólida na superfície das rolhas de cortiça.

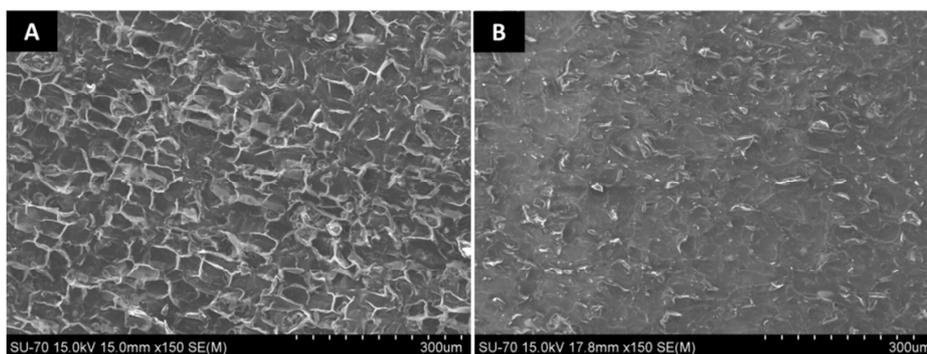


Figura 4.22 - Imagens SEM da superfície de uma rolha natural, amostra TD tratada com PS+OS com ampliação x150 (A) e de uma rolha natural, amostra TC tratada com EP+OS com ampliação x150 (B).

As Tabelas 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam os resultados obtidos na medição dos ângulos de contacto das amostras D e TD. Na amostra D mediu-se novamente o ângulo em dois momentos, pelos mesmos motivos já mencionados em outras amostras.

Tabela 4.24 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente água destilada nas amostras D, sem tratamento de superfície.

Solvente Rolha	H ₂ O					
	Estabiliza			Após 5s		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	106,0	3,0	(102,3; 109,7)	52,8	2,8	(49,7; 55,9)
2	102,3	1,7	(100,2; 104,3)	53,0	1,7	(51,2; 54,9)
3	105,4	2,6	(102,2; 108,5)	56,1	3,2	(52,6; 59,7)
Média global	104,6	2,8	(103,0; 106,1)	54,0	2,9	(52,4; 55,6)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Tabela 4.25 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com o solvente solução hidroalcoólica 14%, nas amostras D, sem tratamento de superfície.

Solvente Rolha	SH 14%					
	Estabiliza			Após 5s		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	105,3	3,2	(101,8; 108,8)	67,2	0,9	(66,2; 68,2)
2	104,7	1,0	(103,6; 105,8)	58,2	0,9	(57,2; 59,2)
3	104,6	0,7	(103,8; 105,3)	76,9	1,1	(75,7; 78,1)
Média global	104,9	1,8	(103,9; 105,9)	67,4	8,0	(63,0; 71,9)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Tabela 4.26 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, nas amostras TD, tratadas com PS+OS.

Solvente Rolha	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	133,4	2,2	(130,7; 136,0)	132,6	1,3	(131,2; 134,0)
2	133,6	1,3	(132,0; 135,2)	133,1	0,5	(132,6; 133,6)
3	138,2	1,1	(136,9; 139,5)	134,3	1,2	(132,9; 135,7)
Média global	135,1	2,7	(133,6; 136,6)	133,3	1,2	(132,7; 134,0)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Mais uma vez, os resultados demonstram que há diferença na média dos valores de θ na superfície de rolhas com (Tabela 4.26) e sem (Tabela 4.24 e 4.25) tratamento. Nas amostras D sem tratamento de superfície, foi necessário medir θ em dois momentos: quando a gota de solvente estabilizou e 5 segundos após a estabilização. Os resultados das Tabelas 4.24 e 4.25 para as amostras D demonstram que, 5 segundos após a estabilização, a média de θ é 54,0° (H₂O) e 67,4° (SH 14%), o que significa que os solventes se

espalharam na superfície da rolha. Por outro lado, nas amostras TD, o tratamento PS+OS torna a superfície hidrofóbica, pois os solventes não molharam a superfície das rolhas, uma vez que a média de θ é $135,1^\circ$ (H_2O) e $133,3^\circ$ (SH 14%) (Tabela 4.26). Além disso, todas as médias de θ pertencem ao $IC_{95\%}$ e os IC calculados são reduzidos, o que comprova que os resultados obtidos são fiáveis.

4.3.2.6. Análise de SEM de rolhas naturais: Amostra TH – Tratamento EP+OS

O tratamento EP+OS da amostra TH não foi aplicado nas máquinas industriais da UI Amorim Distribuição. O tratamento desta amostra foi realizado numa máquina de revestimento de medicamentos, cuja tecnologia é conhecida por fazer uma distribuição bastante homogênea dos produtos. Com a análise desta amostra, pretendia-se avaliar as diferenças na superfície de amostras tratadas com recurso a esta tecnologia (Amostra TH) e de amostras tratadas com os mesmos produtos, mas aplicados nas máquinas industriais da empresa UI Amorim Distribuição (Amostra TC).

Na Figura 4.23, estão representadas duas ampliações de um ponto de uma amostra TH, onde é possível verificar que existe um bom grau de cobrimento das células.

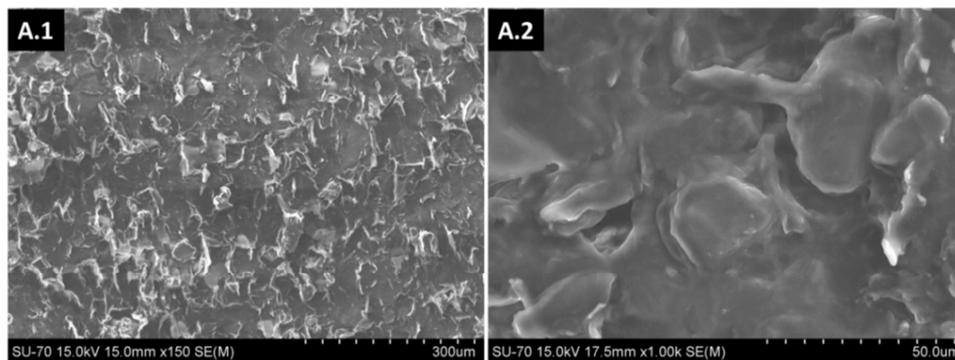


Figura 4.23 – Imagens SEM de um ponto da superfície de uma rolha natural, amostra TH tratada com EP+OS com ampliação x150 (A.1) e x1000 (A.2).

No entanto, este cenário não se repetiu em todos os pontos analisados, uma vez que se visualizaram zonas da superfície onde o cobrimento da superfície da rolha não era total, nem tão bom como o grau de cobrimento das amostras TC (Figura 4.19).

Na Figura 4.24, as imagens A.1 e A.2 representam dois pontos da superfície de uma rolha TH, onde é possível verificar que o grau de cobrimento das células não é tão bom como o da rolha TC (Imagens B.1 e B.2). Assim, a aplicação dos produtos de tratamento

de superfície com a tecnologia de revestimento de medicamentos, não parece resolver o problema da distribuição de tratamento na superfície da rolha.

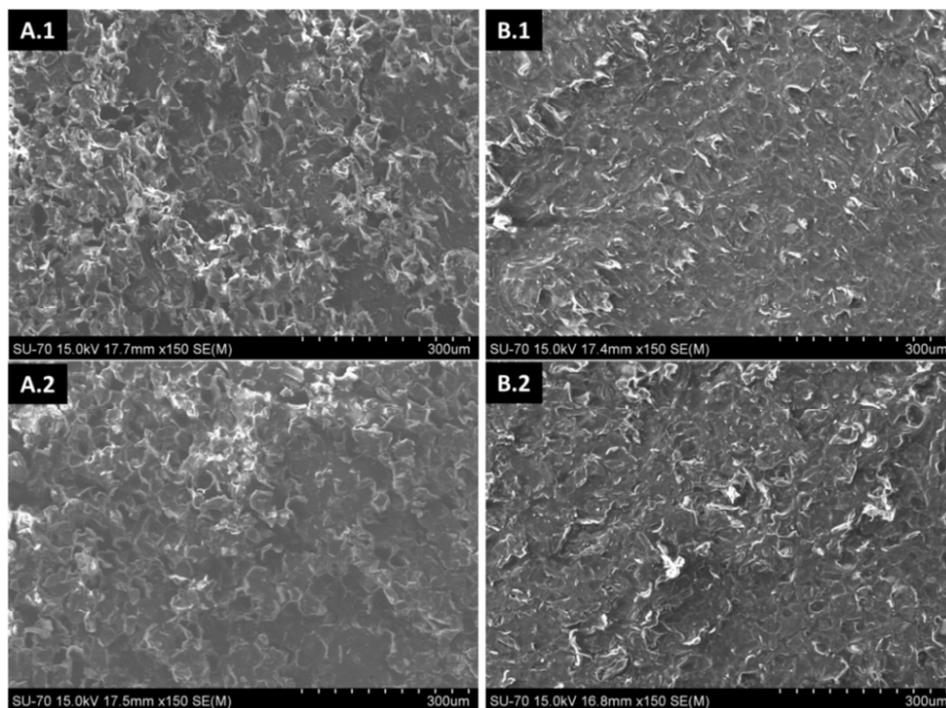


Figura 4.24 - Imagens SEM de dois pontos da superfície de uma rolha natural, amostra TH tratada com EP+OS com ampliação x150 (A.1 e A.2) e de uma rolha natural, amostra TC tratada com EP+OS com ampliação x150 (B.1 e B.2).

Na Tabela 4.27 estão os resultados obtidos na medição dos ângulos de contacto para a amostra TH com os dois solventes testados.

Tabela 4.27 - Resultados de medição dos ângulos de contacto com os dois solventes, nas amostras TH, tratadas com EP+OS.

Solvente Rolha	H ₂ O			SH 14%		
	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})	\bar{X}_θ (°)	S _c	IC _{95%} (\bar{X})
1	135,8	2,0	(133,3; 138,4)	135,4	2,3	(132,8; 138,0)
2	133,3	3,8	(128,5; 138,0)	134,2	2,2	(131,7; 136,6)
3	137,5	2,0	(135,1; 140,0)	135,0	2,5	(132,2; 137,8)
Média global	135,6	3,1	(133,8; 135,6)	134,9	2,2	(134,3; 136,8)

Legenda: \bar{X}_θ – média dos ângulos de contacto, S_c – desvio padrão, IC_{95%} - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Na amostra TH tratadas com EP+OS verifica-se que a média de θ é 135,6° (H₂O) e 134,9° (SH 14%), logo os solventes não molharam a superfície, comprovando que a superfície da rolha é hidrofóbica (Tabela 4.27). Além disso, todas as médias de θ

pertencem ao IC_{95%} e os IC calculados são reduzidos, o que comprova que os resultados obtidos são fiáveis.

Os resultados apresentados anteriormente demonstram que a técnica SEM nos dá informação inequívoca da distribuição do produto de tratamento na superfície da rolha, no entanto, vemos que não é possível fazer distinção entre superfícies tratadas com os diferentes produtos.

Depois das análises FTIR-ATR e SEM, realizaram-se alguns testes de controlo de qualidade utilizados na UI Amorim Distribuição, a todas as amostras analisadas pelas duas metodologias referidas. O objetivo destes testes foi comparar os resultados obtidos nas análises FTIR-ATR e SEM com os parâmetros de qualidade usados normalmente na empresa.

4.3.3. Resultados dos testes de controlo de qualidade

4.3.3.1. Análise de rolhas naturais tratadas com EP+OS – Amostras T2 e TE

Nas Figuras 4.25 e 4.26 estão representados os resultados de forças de extração à temperatura ambiente e após 24h no frio. Analisando os resultados é possível verificar que, em ambas as condições (extração ambiente e frio), os valores médios de forças de extração 22,1 e 25,4 daN estão entre 15- 45 daN e que, além disso, também pertencem ao IC_{95%} calculado, pelo que, os resultados obtidos são fiáveis (Tabela 4.28).

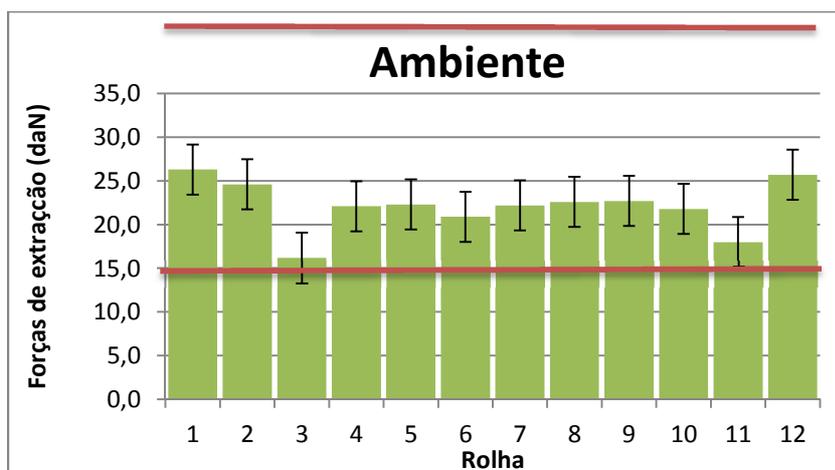


Figura 4.25 –Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

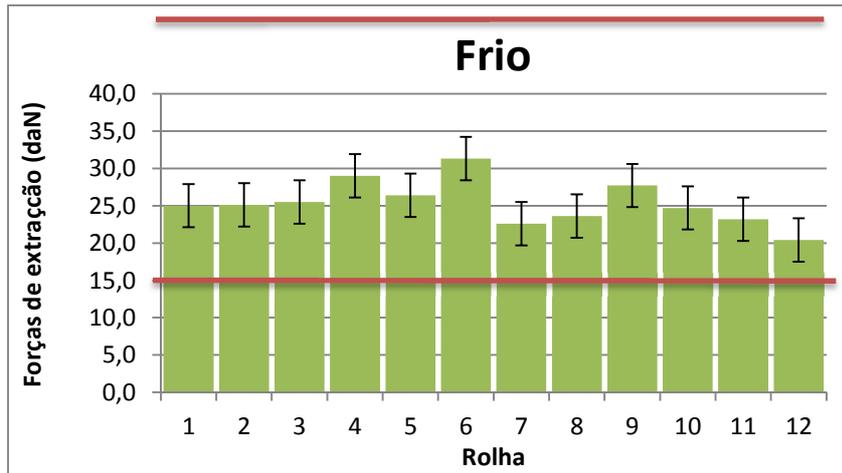


Figura 4.26 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

Tabela 4.28 – Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

Forças de Extração (daN)					
Condição	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
Ambiente	22,1	26,3	16,2	2,9	(20,3; 35,0)
Frio	25,4	31,3	20,4	2,9	(23,5; 27,2)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

A Figura 4.27 representa os resultados da absorção em garrafa, no qual é possível verificar que três das amostras testadas apresentaram valores de absorção de vinho superiores a 15%.

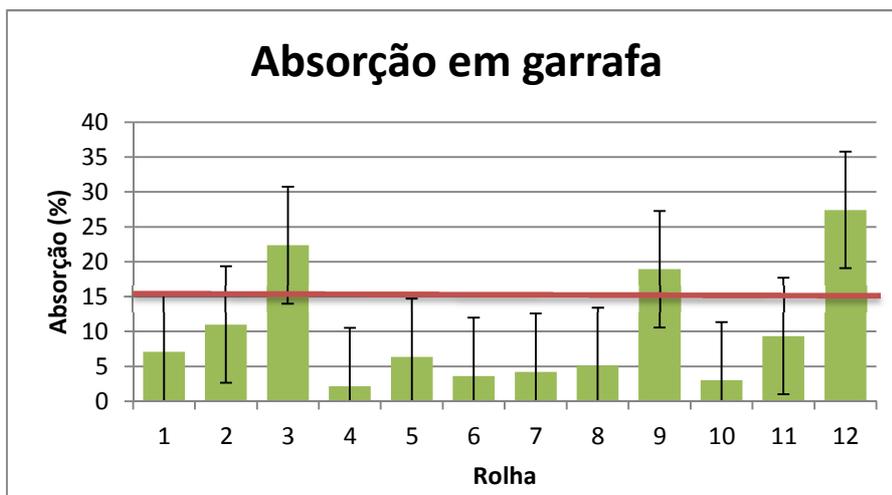


Figura 4.27 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

No ensaio de capilaridade, verificou-se que não há progressão de vinho em todas as amostras testadas, confirmando que o tratamento de superfície evita a progressão capilar do vinho na rolha. Além disso, estes resultados confirmam aqueles obtidos na medição de ângulos de contacto nos topos destas amostras, indicando que estes estão cobertos por produto de tratamento de superfície (Figura 4.28).



Figura 4.28 – Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com EP+OS.

O ensaio de vedação em tubo demonstrou que as rolhas naturais tratadas com EP+OS conseguem suportar pressão interna até 1,5 bar (superior a 1,2 bar da especificação), pois só a partir desse valor é que se registou progressão capilar de vinho (Tabela 4.29). Além disso, das sete rolhas testadas, apenas uma apresentou fuga.

Tabela 4.29 – Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

			Vedação em tubo
Observações			
P= 0,0 bar	P= 0,5 bar	P= 1,0 bar	P= 1,5 bar
OK	OK	OK	1 rolha com 100% progressão (Fuga) 1 rolha com 80% progressão

Os resultados obtidos demonstram que as rolhas tratadas com EP+OS são capazes de desempenhar bem o seu papel como vedante, uma vez que todos os resultados obtidos são concordantes com as especificações dos métodos de ensaio. Pode-se dizer que o tratamento EP+OS é adequado à rolha natural. Além disso, os resultados obtidos nas análises FTIR-ATR comprovam que as rolhas estão tratadas com parafina e silicone, no entanto, nada se conclui acerca da distribuição do tratamento na superfície da rolha.

4.3.3.2. Análise de rolhas Neutrocork® tratadas com ELS – Amostras TA

Os resultados dos ensaios de forças de extração estão representados nas Figuras 4.29 e 4.30 e na Tabela 4.30.

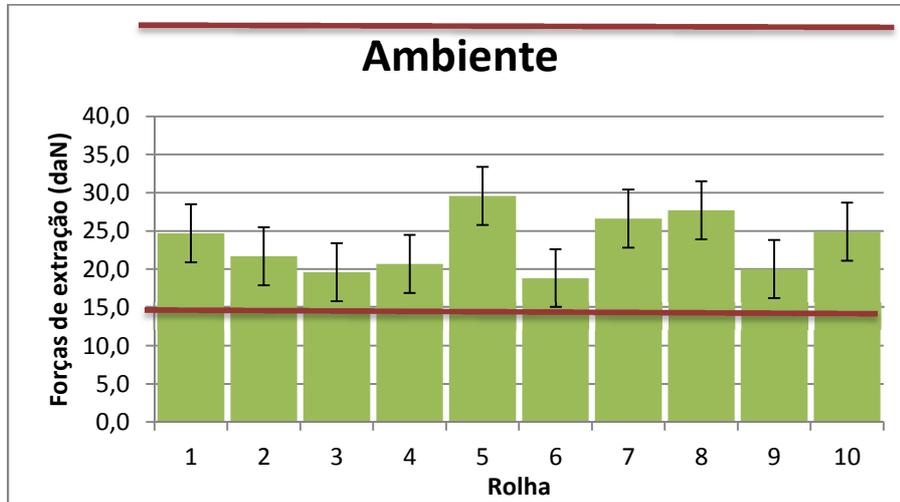


Figura 4.29 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras Neutrocork®, tratadas com ELS.

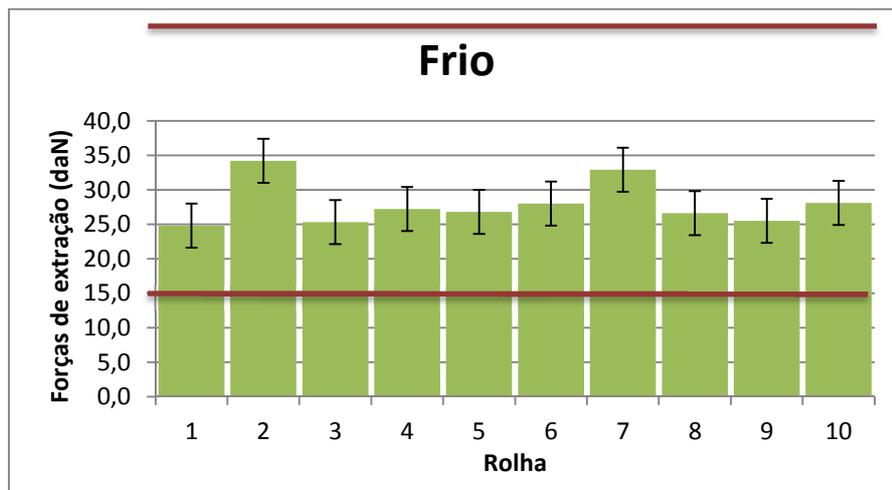


Figura 4.30 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras Neutrocork®, tratadas com ELS.

Tabela 4.30 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras Neutrocork®, tratadas com ELS.

Forças de Extração (daN)					
Condição	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
Ambiente	23,4	29,6	18,8	3,8	(21,0; 25,8)
Frio	27,9	34,2	24,8	3,2	(25,9; 30,0)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

Analisando as Figuras 4.29 e 4.30 e a Tabela 4.30 é possível verificar que todos os valores registados e as médias calculadas se encontram dentro do intervalo compatível com a boa vedação 15-45 daN. Além disso, as médias pertencem ao IC_{95%}, pelo que, os resultados obtidos são fiáveis.

No ensaio de absorção em garrafa, todas as amostras apresentaram valores de absorção de vinho inferiores a 15%, conforme demonstrado na Figura 4.31.

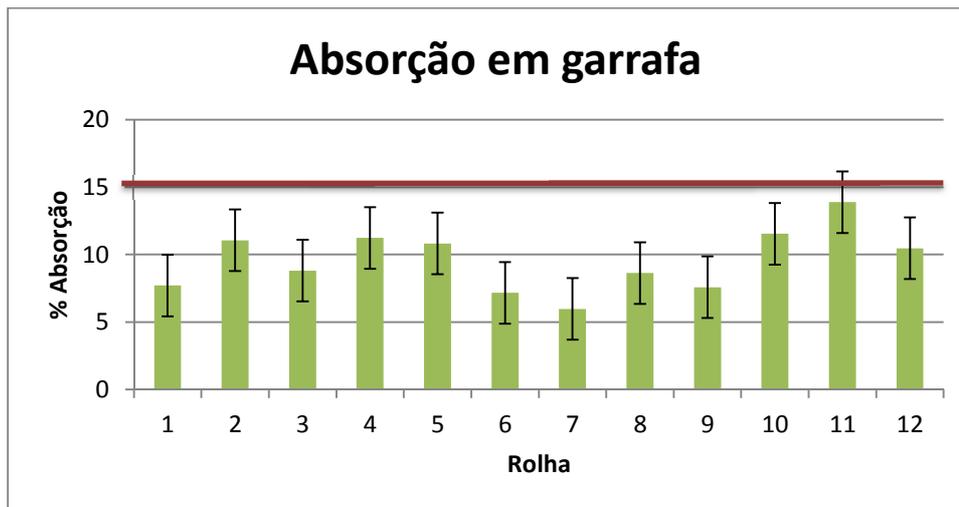


Figura 4.31 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras Neutrocork[®], tratadas com ELS.

Os resultados do ensaio de capilaridade estão ilustrados na Figura 4.32. Como se pode verificar não houve progressão capilar de vinho em nenhuma das amostras testadas. Mais uma vez estes resultados confirmam os obtidos na medição dos ângulos de contacto das rolhas Neutrocork[®] tratadas com ELS.



Figura 4.32 – Rolhas Neutrocork[®] submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com ELS.

No ensaio de vedação em tubo, só se começou a registar progressão de vinho quando a pressão interna atingiu o valor de 1,5 bar, que coincide com a especificação deste método de ensaio para rolhas técnicas. Além disso, nenhuma das rolhas testadas apresentou fuga de vinho (Tabela 4.32).

Tabela 4.31 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras Neutrocork[®], tratadas com EP+OS.

Vedação em tubo				
Observações				
P= 0,0 bar	P= 0,5 bar	P= 1,0 bar	P= 1,5 bar	P= 2,0 bar
OK	OK	OK	1 rolha com 20% progressão 3 rolhas com 30% progressão 1 rolha com 50% progressão	1 rolha com 40% progressão 6 rolhas com 80% progressão

Os resultados demonstram que as rolhas Neutrocork[®] tratadas com ELS são capazes de desempenhar o seu papel como vedante, uma vez que todos os resultados obtidos estão de acordo com as especificações dos métodos de ensaio. Além disso, o tratamento utilizado parece ser adequado ao tipo de rolha. Assim, poder-se-ia dizer que as rolhas estão bem tratadas, no entanto, nada nos permite aferir de forma inequívoca, se a distribuição do tratamento na superfície é homogênea ou não. Os espectros FTI-ATR apenas indicaram que as rolhas possuem tratamento de superfície à base de silicone, enquanto que os do SEM revelaram que a distribuição do tratamento não é homogênea.

4.3.3.3. Análise de rolhas naturais tratadas com F3 – Amostras TB

Os resultados de forças de extração ambiente e frio encontram-se nas Figuras 4.33 e 4.34 e na Tabela 4.32. Analisando os resultados, verifica-se que, para ambas as condições, os valores das forças não são uniformes. Além disso, na condição ambiente, a média das forças de extração é 17,9, ou seja, muito próxima do limite inferior 15daN (Tabela 4.32). Os valores médios de forças de extração calculados pertencem ao IC_{95%}, pelo que, os resultados obtidos são fiáveis.

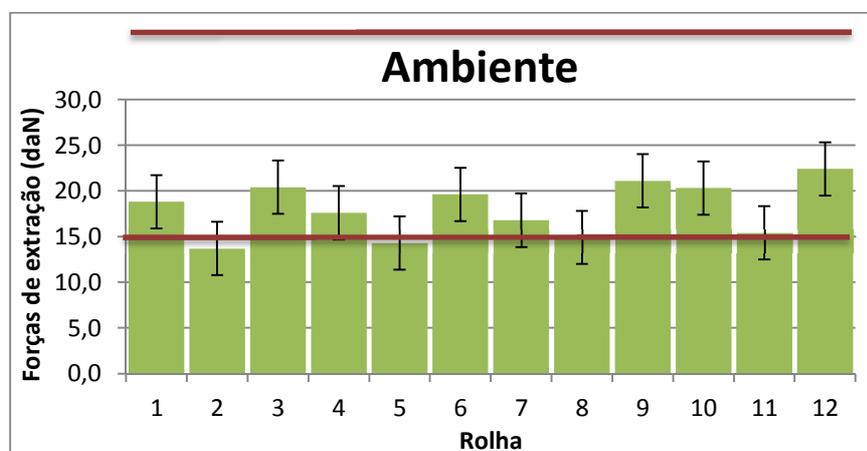


Figura 4.33 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com F3.

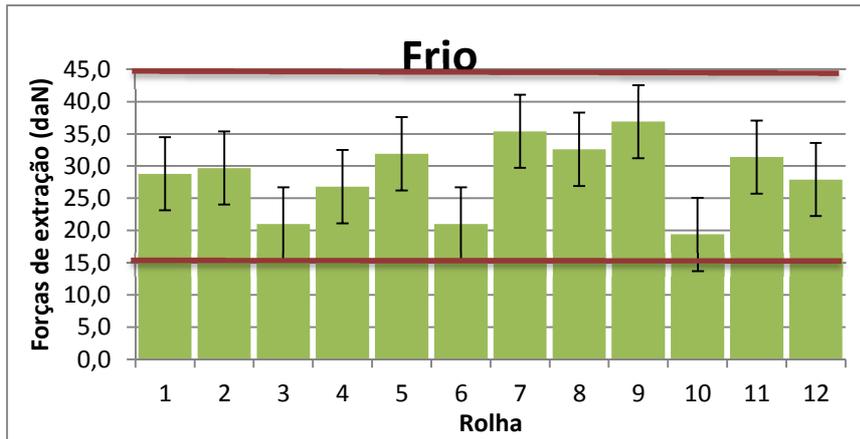


Figura 4.34 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com F3.

Tabela 4.32 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com F3.

Forças de Extração (daN)					
Condição	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
Ambiente	17,9	22,4	13,7	2,9	(16,1; 19,8)
Frio	28,6	36,9	19,4	5,7	(25,0; 32,2)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

No ensaio de absorção em garrafa, verificou-se que a grande maioria das rolhas apresentou valores de absorção superiores a 15%, o que indica que as rolhas naturais tratadas com o produto F3 absorverem consideráveis quantidades de vinho quando sujeitas a temperaturas elevadas (Figura 4.35).

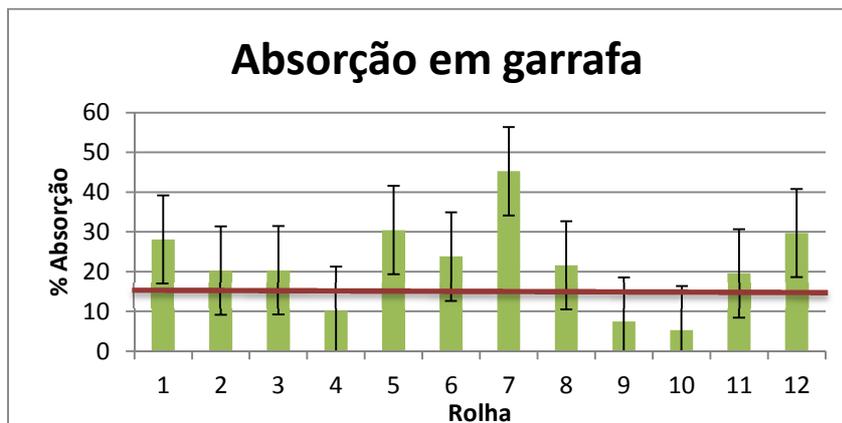


Figura 4.35 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com F3.

Os resultados do ensaio de capilaridade (Figura 4.36) demonstram mais uma vez que, as rolhas estão cobertas or produto de tratamento, pois não há registo de progressão capilar de vinho na superfície das rolhas. Estes resultados estão mais uma vez de acordo com os que foram obtidos na medição dos ângulos de contacto.



Figura 4.36 – Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com F3.

No ensaio de vedação em tubo, o registo da progressão capilar de vinho teve início quando a pressão interna atingiu o valor de 1,0 bar, que é inferior a 1,2 bar da especificação deste método de ensaio para rolhas naturais. Contudo, apenas uma apresentou fuga (Tabela 4.33).

Tabela 4.33 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com F3.

			Vedação em tubo	
Observações				
P= 0,0 bar	P= 0,5 bar	P= 1,0 bar	P= 1,5 bar	
OK	OK	1 rolha com 30% progressão 1 rolha com 50% progressão	1 rolha com 30% progressão 1 rolha com 50% progressão 1 rolha com 100% progressão	

Alguns dos resultados apresentados estão fora das especificações dos métodos de ensaio, o que é um indicador de que o produto F3 não é o mais adequado para o tratamento de rolhas naturais com revestimento Clean C. No entanto, nada se pode concluir quanto à homogeneidade da distribuição do tratamento na superfície da rolha. Por outro lado, as análises SEM revelaram que a distribuição do produto não é homogénea.

4.3.3.4. Análise de rolhas naturais com revestimento Clean C e tratadas com EP+OS – Amostras TC

Os resultados das forças de extração à temperatura ambiente e após 24h no frio encontram-se nas Figuras 4.37 e 4.38, respetivamente. Os resultados indicam que as forças de extração estão dentro das especificações do método de ensaio, entre 15-45 daN. A análise estatística dos resultados, apresentada na Tabela 4.34, demonstra que a média das forças de extração ambiente é mais elevada do que a da amostra TB que está muito próxima do limite inferior da especificação. Além disso, os valores médios de forças de extração calculados pertencem ao IC_{95%}, pelo que, os resultados obtidos são fiáveis.

Tabela 4.34 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

Forças de Extração (daN)					
Condição	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
Ambiente	24,8	27,5	21,6	1,9	(23,6; 26,0)
Frio	28,8	37,1	25,4	3,2	(26,8; 30,9)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

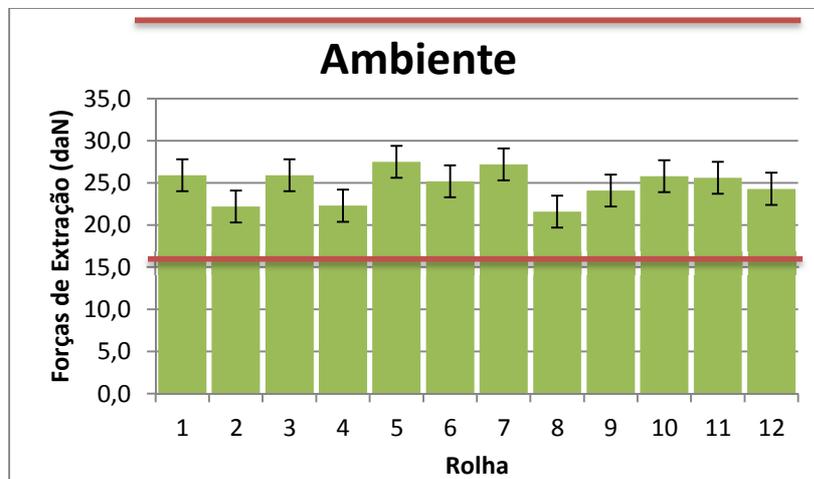


Figura 4.37 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

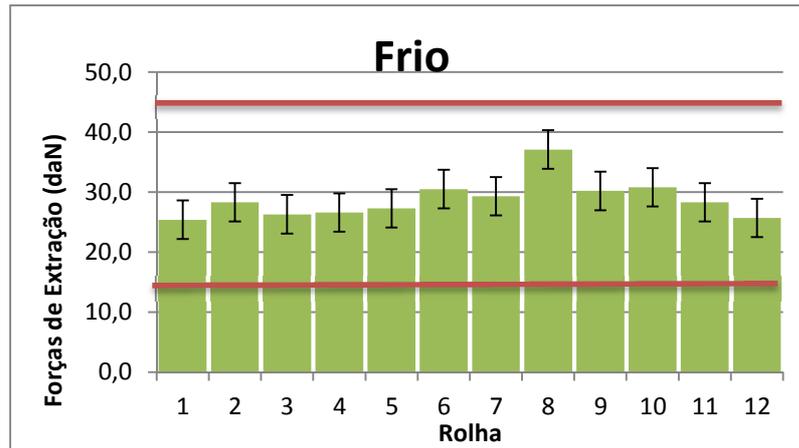


Figura 4.38 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

Os resultados de absorção em garrafa (Figura 4.39) demonstram que metade das amostras apresenta valores de absorção de vinho acima dos 15%.

No ensaio de capilaridade (Figura 4.40) verificou-se ausência de progressão capilar de vinho em todas as rolhas testadas, o que indica que as rolhas estão cobertas por produto de tratamento. Estes resultados estão de acordo com os que foram obtidos na medição dos ângulos de contacto.

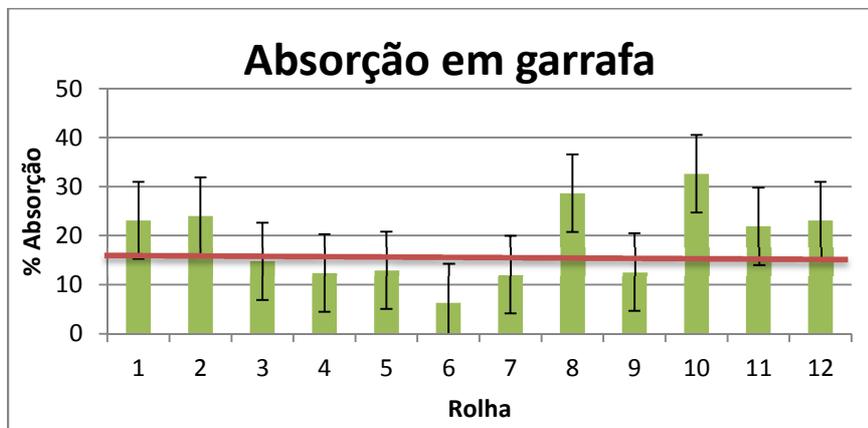


Figura 4.39 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com EP+OS.



Figura 4.40 – Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com EP+OS.

O ensaio de vedação em tubo demonstrou que as rolhas naturais tratadas com EP+OS conseguem suportar pressões internas até 1,5 bar (superior a 1,2 bar), pois só a partir desse valor é que se registou progressão capilar de vinho (Tabela 4.35). Além disso, das nenhuma das rolhas testadas apresentou fuga.

Tabela 4.35 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

Observações			Vedação em tubo
P= 0,0 bar	P= 0,5 bar	P= 1,0 bar	P= 1,5 bar
OK	OK	OK	1 rolha com 20% progressão 1 rolha com 50% progressão 1 rolha com 80% progressão

Os resultados apresentados demonstram que as rolhas são capazes de desempenhar o seu papel como vedante, uma vez que todos os ensaios estão dentro das especificações. Além disso, o tratamento parece ser adequado ao tipo de rolha. No entanto, nada nos permite concluir sobre a distribuição do tratamento na superfície das rolhas. As imagens de SEM revelaram que o tratamento EP+OS foi aquele que apresentou maior grau de cobertura das células, com uma distribuição homogénea em todos os pontos analisados.

4.3.3.5. Análise de rolhas naturais tratadas com PS+OS – Amostras TD

Os resultados de forças de extração das amostras TD estão dentro do intervalo 15-45 daN, conforme demonstrado nas Figuras 4.41 e 4.42 e na Tabela 4.36.

Além disso, uma vez que as médias das forças de extração calculadas pertencem ao IC_{95%}, os resultados obtidos são confiáveis.

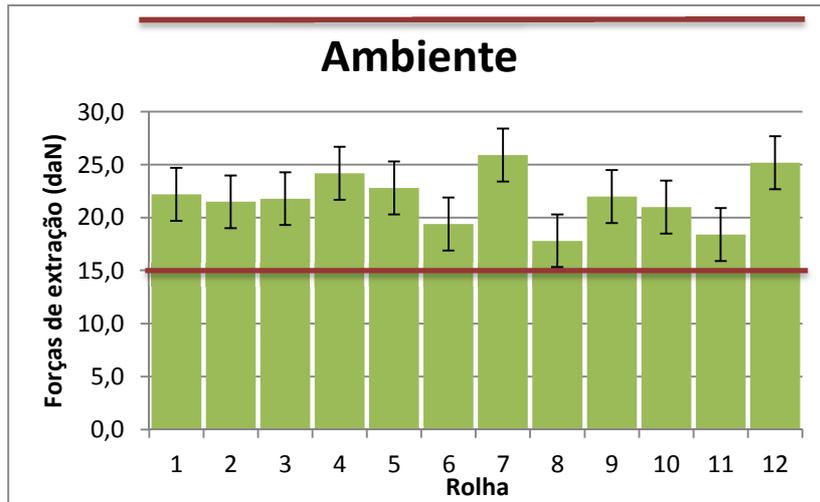


Figura 4.41 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com PS+OS.

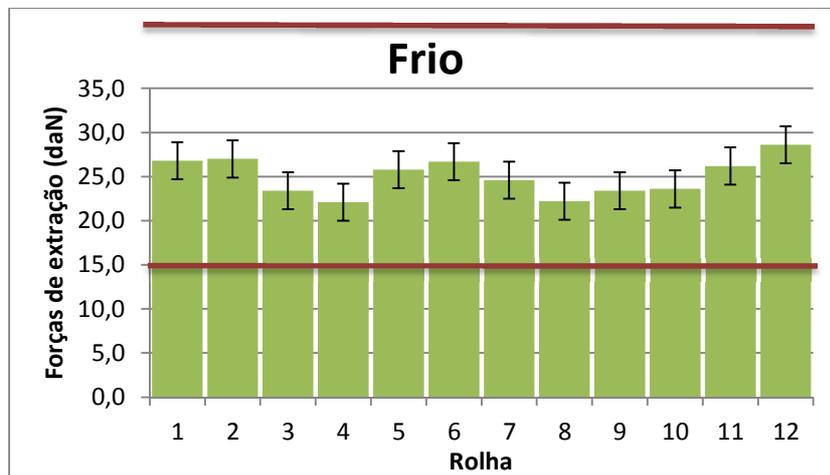


Figura 4.42 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com PS+OS.

Tabela 4.36 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com PS+OS.

Forças de Extração (daN)					
Condição	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
Ambiente	21,9	25,9	17,8	2,5	(20,3; 23,4)
Frio	25,0	28,6	22,1	2,1	(23,7; 26,4)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

No ensaio de absorção em garrafa, apenas uma das rolhas não apresentou valores de absorção de vinho acima dos 15% (Figura 4.43).

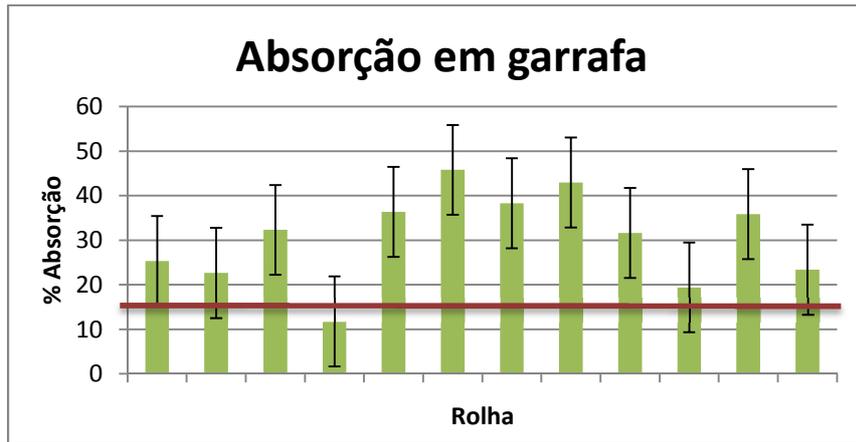


Figura 4.43 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com PS+OS.

No ensaio de capilaridade (Figura 4.44) verificou-se ausência de progressão capilar de vinho em todas as rolhas testadas.



Figura 4.44- Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade, tratadas com PS+OS.

Os resultados da vedação em tubo demonstraram que as rolhas naturais tratadas com PS+OS conseguem suportar pressões internas até 1,5 bar (superior a 1,2 bar), pois só a partir desse valor é que se registou progressão capilar de vinho. Além disso, apenas uma das rolhas testadas apresentou fuga (Tabela 4.37).

Tabela 4.37 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com EP+OS.

Vedação em tubo			
Observações			
P= 0,0 bar	P= 0,5 bar	P= 1,0 bar	P= 1,5 bar
OK	OK	OK	1 rolha com 10% progressão 1 rolha com 30% progressão 1 rolha com 50% progressão 1 rolha com 80% progressão 1 rolha com 100% progressão

Os resultados apresentados demonstram que as rolhas são capazes de desempenhar o seu papel como vedante, uma vez que a maioria dos ensaios está dentro das especificações.

Apesar de este tratamento permitir elevadas absorções de vinho nas condições do ensaio de absorção em garrafa, os restantes resultados permitem dizer que este tratamento é uma opção para a rolha natural. No entanto, nenhum dos resultados fornece informação inequívoca acerca da distribuição de produto na superfície da rolha. Por outro lado, as imagens SEM demonstraram que a distribuição do tratamento PS+OS é bastante heterogénea, o que poderá estar relacionado com o método de aplicação da parafina sólida que, como já foi referido anteriormente, não é o ideal.

4.3.3.6. Análise de rolhas naturais tratadas com EP+OS – Amostras TH

De acordo com os resultados da Figura 4.45, as forças de extração ambiente das amostras TH estão dentro do intervalo 15-45 daN, no entanto o mesmo não acontece com as forças após 24h no frio (Figura 4.46), uma vez que um dos valores está acima do limite superior desse intervalo.

A análise estatística dos resultados apresentada na Tabela 4.38 demonstra que as médias das forças de extração nas duas condições estão dentro das especificações do método de ensaio (entre 15-45 daN). Além disso, as médias calculadas pertencem ao IC_{95%}, pelo que, os resultados obtidos são fiáveis.

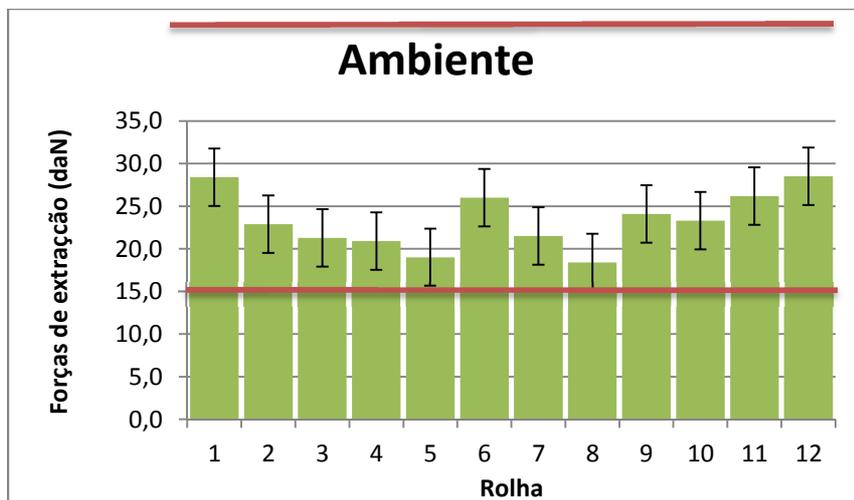


Figura 4.45 - Resultados do ensaio de forças de extração à temperatura ambiente de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.

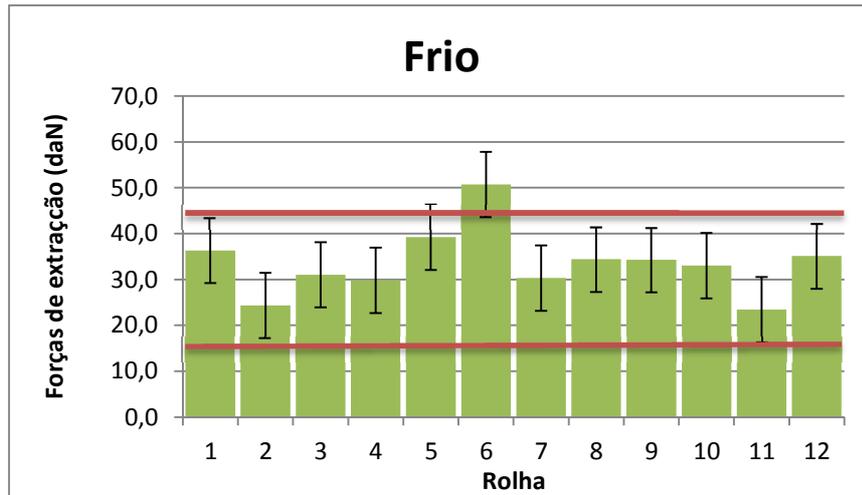


Figura 4.46 - Resultados do ensaio de forças de extração após 24h no frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.

Tabela 4.38 - Análise estatística dos resultados dos ensaios de forças de extração ambiente e frio de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.

Forças de Extração (daN)					
Condição	\bar{X}	Max.	Min.	Sc	IC _{95%} (\bar{X})
Ambiente	23,4	28,5	18,4	3,4	(21,2; 25,5)
Frio	33,5	50,7	23,4	7,1	(29,0; 38,0)

Legenda: \bar{X} – média, Max – máximo, Min. – mínimo, Sc – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95% para a média.

No ensaio de absorção em garrafa todas as amostras testadas apresentam valores de absorção de vinho abaixo dos 15% (Figura 4.47).

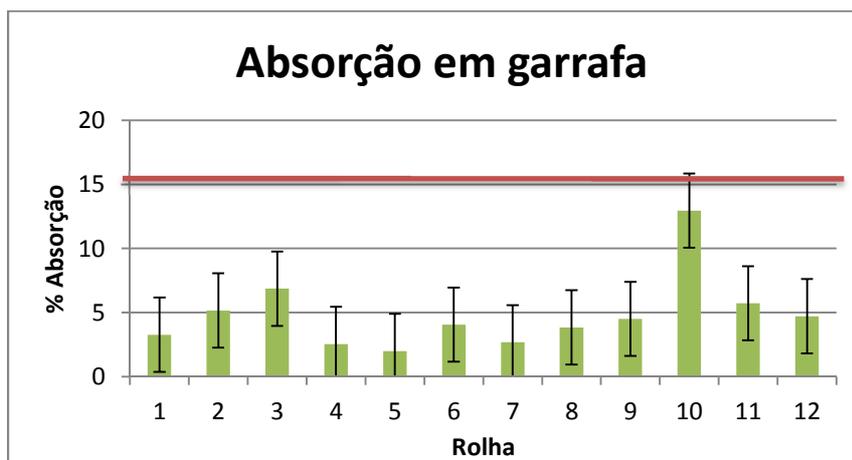


Figura 4.47 – Resultados do ensaio de absorção em garrafa de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.

No ensaio de capilaridade (Figura 4.48) verificou-se ausência de progressão capilar de vinho em todas as rolhas testadas, indicando que as rolhas estão cobertas com o tratamento EP+OS. Além disso, estes resultados confirmam os que foram obtidos na medição de ângulos de contacto nos topos das rolhas, provando que estes se encontram cobertos por produto de tratamento de superfície.



Figura 4.48 – Rolhas naturais submetidas ao ensaio de capilaridade de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.

Os resultados da vedação em tubo demonstraram que as rolhas naturais tratadas com estes produtos conseguem suportar pressões internas até 1,5 bar (superior a 1,2 bar da especificação), pois só a partir desse valor é que se registou progressão capilar de vinho. Além disso, nenhuma das rolhas testadas apresentou fuga (Tabela 4.39).

Tabela 4.39 - Resultados do ensaio de vedação em tubo de amostras naturais, tratadas com EP+OS numa máquina de revestimento de medicamentos.

			Vedação em tubo
Observações			
P= 0,0 bar	P= 0,5 bar	P= 1,0 bar	P= 1,5 bar
OK	OK	OK	3 rolhas com 80% progressão 1 rolha com 60% progressão 1 rolha com 20% progressão

Os resultados demonstram que as rolhas são capazes de desempenhar o seu papel como vedante, uma vez que todos os resultados obtidos estão de acordo com as especificações dos métodos de ensaio. Comparando os resultados das amostras TH (tratamento EP+OS aplicado com máquina de revestimento de medicamentos) com os das amostras T2 e TE (tratamento EP+OS aplicado com máquina da UI Amorim Distribuição) verifica-se que não há grandes diferenças. As médias de forças de extração ambiente são muito próximas (22,1 e 23,4 daN) para as duas amostras e na condição a frio, apesar da

média da amostra TH ser mais elevada, 33,5 daN, o seu valor está entre 15-45daN. A capilaridade é nula em ambos os casos e no teste de vedação em tubo só se registou progressão de vinho quando a pressão interna atingiu 1,5 bar. Contudo, os resultados de absorção em garrafa são melhores para a amostra TH. Isto demonstra que não há diferenças significativas na performance das rolhas cujo tratamento EP+OS é aplicado com a tecnologia de revestimento de medicamentos. Além disso, a análise SEM revelou que a distribuição do tratamento EP+OS nas amostras TH não é homogénea.

De uma forma geral, os resultados dos ensaios de controlo de qualidade não permitiram obter informação inequívoca acerca da distribuição do tratamento na superfície da rolha. No entanto, estes métodos são indicados para averiguar se um produto de tratamento de superfície é ou não adequado ao tipo de rolha. Por outro lado, não foi possível relacionar os resultados das análises FTIR-ATR e SEM com os dos métodos de controlo de qualidade. Contudo, estas metodologias complementam-se, pois se por um lado, os métodos de controlo de qualidade permitem conferir se determinado produto de tratamento de superfície é ou não adequado ao tipo de rolha, o SEM permite visualizar a distribuição do produto na superfície confirmando a eficácia do tratamento das rolhas. No entanto, a tecnologia FTIR-ATR da forma como foi aplicada não permitiu avaliar a distribuição do produto na superfície das rolhas.

A medição de ângulos de contacto demonstrou que a superfície de rolhas com e sem produto de tratamento é diferente. A superfície de rolhas sem tratamento possui grupos OH da celulose e hemiceluloses da cortiça que interagiram com os solventes polares testados (H₂O e SH 14%), tendo-se verificado espalhamento das suas gotas na superfície. Os produtos de tratamento tornam a superfície da rolha hidrofóbica, pelo que não se observou espalhamento dos solventes na superfície das amostras tratadas.

5. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Na primeira parte do presente trabalho, a caracterização dos produtos de tratamento de superfície à base de parafina, silicone e respetivas misturas, em conjunto com a análise dos resultados dos engarrafamentos em cave permitiram selecionar o tratamento de superfície adequado aos tipos de rolha expedidos na UI Amorim Distribuição:

- Para rolhas naturais o tratamento mais adequado consiste na aplicação de dois produtos, um à base de parafina e outro à base de silicone - EP+OS;
- Para rolhas colmatadas e revestidas, Acquamark[®] e Advantec[®], a melhor opção é o produto F3, uma formulação à base de silicone e politetrafluoroetileno;
- Para rolhas técnicas Twin-Top[®], aglomerada e Neutrocork[®], o tratamento mais adequado é um produto à base de silicone – ELS.

Na segunda parte do trabalho foi realizado um estudo da aplicação das metodologias FTIR-ATR e SEM como métodos de controlo da distribuição de produto de tratamento na superfície de rolhas de cortiça. Além disso, com as amostras utilizadas nas análises FTIR-ATR e SEM mediram-se também ângulos de contacto na superfície e realizaram-se testes de controlo de qualidade normalmente usados na empresa. Com a análise dos resultados conclui-se que:

- Há diferenças nos espectros FTIR-ATR de rolhas com e sem tratamento de superfície;
- Da forma como foi aplicada, a técnica FTIR-ATR não permitiu obter informação acerca da distribuição dos produtos tratamento na superfície das rolhas;
- É possível avaliar a distribuição dos produtos de tratamento com a técnica de SEM, uma vez que esta permite uma boa visualização da superfície das rolhas;

- O produto de tratamento de superfície com melhor distribuição e grau de cobertura da superfície das rolhas é a combinação de EP+OS aplicado na UI Amorim Distribuição;
- A necessidade de preparação da amostra e o tempo de aquisição de dados (aproximadamente 1h para cada rolha) na análise de SEM, impossibilitam a aplicação da técnica como método de rotina;
- A análise de SEM pode ser incluída como um método de ensaio no processo de validação de novos produtos de tratamento de superfície, uma vez que ela permite visualizar a distribuição do produto na superfície da rolha;
- Os valores dos ângulos de contacto na superfície de rolhas de cortiça com e sem tratamento são diferentes;
- A aplicação dos produtos de tratamento torna a superfície das rolhas hidrofóbica;
- Os ensaios de controlo de qualidade não permitem obter qualquer informação acerca da distribuição do produto de tratamento na superfície da rolha, mas são indicados para averiguar se determinado produto de tratamento é ou não adequado ao tipo de rolha.

Assim, como perspectivas de trabalho futuro para o FTIR-ATR, poder-se-ia testar a medição *on-line* desta propriedade, utilizando o infravermelho próximo, e comparar as diferenças entre o sinal da cortiça e dos produtos de tratamento, pois foi identificada uma banda a aproximadamente 1700 cm^{-1} (característica da suberina), que pode ser usada para fazer essa comparação.

Finalmente, na sequência dos resultados obtidos por SEM levanta-se a hipótese de, futuramente, algumas metodologias, nomeadamente a de luz polarizada poderem ser utilizadas para avaliação da distribuição do tratamento na superfície das rolhas.

6. Bibliografia

1. Amorim&Irmãos, Manual de Acolhimento. 2010.
2. http://www.amorim.pt/cor_neg_rolhas.php (Consultado em Junho de 2012).
3. http://www.amorim.com/cor_noticias_detail.php?aID=1210 (Consultado em Junho de 2012).
4. Pereira CS, Marques JJF, and San Romao MV, Cork taint in wine: Scientific knowledge and public perception - A critical review. *Crit. Rev. Microbiol.*, 2000. 26(3): 147-162.
5. Rudy H, Off Flavors in Wine:Corky - Efficient and sensitive determination of TCA and other off-flavors *GERSTEL Solutions Worldwide*, 2011. 11: 9-11.
6. Davis CR, Fleet GH, and Lee TH, The microflora of wine corks. *Aust. Grape. Wine.*, 1981. 208: 42-44.
7. Alvarez-Rodriguez ML, Lopez-Ocana L, Lopez-Coronado JM, Rodriguez E, Martinez MJ, Larriba G, and Coque JJR, Cork taint of wines: Role of the filamentous fungi isolated from cork in the formation of 2,4,6-trichloroanisole by O methylation of 2,4,6-trichlorophenol. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2002. 68(12): 5860-5869.
8. http://www.amorim.com/cor_ied_rolhas.php (Consultado em Junho de 2012)
9. Amorim&Irmãos, Recherche sur les bouchons en liège - Recherche & Développement. 2011.
10. Almeida J, Bouchons liège : le contrôle chromatographique du TCA comme première mesure de prévention. *Rev. Oenol.*, 2005. 117: 19-21.
11. Lopes P, Saucier C, and Glories Y, Nondestructive Colorimetric Method To Determine the Oxygen Diffusion Rate through Closures Used in Winemaking. *J. Agric. Food Chem.*, 2005. 53(18): 6967-6973.

12. Lopes P, Saucier C, Teissedre P-L, and Glories Y, Impact of Storage Position on Oxygen Ingress through Different Closures into Wine Bottles. *J. Agric. Food Chem.*, 2006. 54(18): 6741-6746.
13. Lopes P, Saucier C, Teissedre P-L, and Glories Y, Main Routes of Oxygen Ingress through Different Closures into Wine Bottles. *J. Agric. Food Chem.*, 2007. 55(13): 5167-5170.
14. Lopes P, Silva MA, Pons A, Tominaga T, Lavigne V, Saucier C, Darriet P, Teissedre P-L, and Dubourdieu D, Impact of Oxygen Dissolved at Bottling and Transmitted through Closures on the Composition and Sensory Properties of a Sauvignon Blanc Wine during Bottle Storage. *J. Agric. Food Chem.*, 2009. 57(21): 10261-10270.
15. Cabral M, Roseira I, and Lopes P, Amorim: Un caso de suceso en la lucha contra el TCA. *Rev. Enol.*, 2009. 3: 26-28.
16. Lopes P, Marques J, Lopes T, Lino J, Coelho J, Alves C, Roseira I, Mendes A, and Cabral M, Permeation of d₅-2,4,6-Trichloroanisole via Vapor Phase through Different Closures into Wine Bottles. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2011. 62(2): 245-249.
17. Silva SP, Sabino MA, Fernandes EM, Correló VM, Boesel LF, and Reis RL, Cork: properties, capabilities and applications. *Inter. Mater. Rev.*, 2005. 50(6): 345-365.
18. Casey AJ, Is cork a good seal for wine? *Aust. Grape. Wine.*, 1994. 37: 39-41.
19. Barberis A, Dettori S, and Filigheddu MR, Management problems in Mediterranean cork oak forests: post-fire recovery. *J. Arid. Environ.*, 2003. 54(3): 565-569.
20. Pereira H, Produção e utilização da cortiça. Situação actual e perspectivas de desenvolvimento. *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais – Cortiça*, 1984. 545: 99-112.
21. Costa A, Pereira H, and Oliveira A, Variability of radial growth in cork oak adult trees under cork production. *For. Ecol. Manage.*, 2003. 175(1-3): 239-246.
22. Pereira H, Rosa ME, and Fortes MA, The cellular structure of cork from *Quercus suber* L. . *IAWA Bull.*, 1987. 8(3): 213-218.
23. Pereira H, Trabeculae in the cork cells of *Quercus suber* L. *IAWA Bull.*, 1989. 10(2): 209-211.
24. Lorna J G, Biomechanics of cellular solids. *J. Biomech.*, 2005. 38(3): 377-399.

25. Hooke R, *Micrographia. The Royal Society. London*, 1664: 112-121.
26. Gil L, *A cortiça como material de construção - Manual Técnico. APCOR*. 2007.
27. Pereira H and Ferreira E, Scanning Electron-Microscopy observations of insulation cork agglomerates. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 1989. 111: 217-225.
28. Gil L, *Cortiça: produção tecnologia e aplicação. INETI*. 1998, Lisboa
29. Brugnatelli D, *Elementi di chimica. Tomo II*, 1787.
30. Chevreul M, De l'action de l'acide nitrique sur le liège. *Ann. Chim.*, 1807. 92: 323-333.
31. Chevreul M, Mémoire sur le moyen d'analyser plusieurs matières végétales et le liège en particulier. *Ann. Chim.*, 1815. 96: 141-189.
32. Zetsche F and Rosenthal G, Studies on the cork I. *Helv. Chim. Acta*, 1927. 10: 346-374.
33. Pereira H, Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber L.* *Wood Sci. Technol.*, 1988. 22(3): 211-218.
34. Bernards MA, Lewis NG, The macromolecular aromatic domain in suberized tissue: A changing paradigm. *Phytochemistry*, 1998. 47(6): 915-33.
35. Lopes M, Neto CP, Evtuguin D, Silvestre AJD, Gil A, Cordeiro N, and Gandini A, Products of the permanganate oxidation of cork, desuberized cork, suberin and lignin from *Quercus suber L.* *Holzforschung*, 1998. 52(2): 146-148.
36. Lopes MH, Gil AM, Silvestre AJD, and Neto CP, Composition of Suberin Extracted upon Gradual Alkaline Methanolysis of *Quercus suber L.* *Cork. J. Agric. Food Chem.*, 2000. 48(2): 383-391.
37. Cordeiro N, Belgacem MN, Silvestre AJD, Neto CP, and Gandini A, Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1998. 22(2): 71-80.
38. Conde E, Cadahia E, Garcia-Vallejo MC, and Simon BF, Polyphenolic composition of *Quercus suber* cork from different Spanish provenances. *J. Agric. Food Chem.*, 1998. 46(8): 3166-3171.
39. Conde E, Cadahia E, GarciaVallejo MC, Simon BF and Adrados JRG, Low molecular weight polyphenols in cork of *Quercus suber*. *J. Agric. Food Chem.*, 1997. 45(7): 2695-2700.

40. Conde E, Cadahia E, Garcia-Vallejo M, and Gonzalez-Adrados JR, Chemical characterization of reproduction cork from Spanish *Quercus suber*. *J. Wood Chem. Technol.*, 1998. 18(4): 447-469.
41. Conde E, Garcia-Vallejo MC, and Cadahia E, Variability of suberin composition of reproduction cork from *Quercus suber* throughout industrial processing. *Holzforschung*, 1999. 53(1): 56-62.
42. Graça J and Santos S, Suberin: A Biopolyester of Plants' Skin. *Macromol. Biosci.*, 2007. 7(2): 128-135.
43. Bernards MA, Demystifying suberin. *Can. J. Bot.*, 2002. 80(3): 227-240.
44. Gandini A, Neto CP, and Silvestre AJD, Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Prog. Polym. Sci.*, 2006. 31(10): 878-892.
45. Kolattukudy PE and Espelie KE, Chemistry, biochemistry, and function of suberin and associated waxes, in *Natural products of woody plants, chemical extraneous to the lignocellulosic cell wall.*, Rowe J, Editor. 1989, Springer: Berlin. p. 304-67.
46. Gil AM, Lopes M, Rocha J, and Neto CP, A ^{13}C solid state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of cork cell wall structure: The effect of suberin removal. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1997. 20(4): 293-305.
47. Graça J and Pereira H, Cork Suberin: A Glycerol Based Polyester. *Holzforschung*, 1997. 51(3): 225-234.
48. Graça J and Pereira H, Methanolysis of bark suberins: analysis of glycerol and acid monomers. *Phytochem. Anal.*, 2000. 11(1): 45-51.
49. Fortes MA, Rosa ME, and Pereira H, A Cortiça. *IST Press: Lisboa, Portugal*. 2004: Capítulos 4, 5, e 8.
50. Marques AV, Pereira H, Meier D, and Faix O, Quantitative analysis of cork (*Quercus suber* L.) and milled cork lignin by FTIR spectroscopy, analytical pyrolysis and total hydrolysis. *Holzforschung*, 1994. 48: 43-50.
51. Marques AV, Isolation and structural characterization of cork lignin from *Quercus suber* L. *Universidade Tecnica de Lisboa - UTL, Lisboa (Portugal). Inst. Superior de Agronomia - ISA*, 1998.
52. Jørgensen H, Kristensen JB, and Felby C, Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuel Bioprod. Bior.*, 2007. 1: 119-134.

53. Nelson DL and Cox MM, Lehninger principles of biochemistry. *Worth Publishers*. Vol. 3. 2000, New York.
54. Zhao Y, Lu W-J, and Wang H-T, Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology. *Chem. Eng. J.*, 2009. 150(2-3): 411-417.
55. Sousa AF, Pinto PCRO, Silvestre AJD, and Neto CP, Triterpenic and Other Lipophilic Components from Industrial Cork Byproducts. *J. Agric. Food Chem.*, 2006. 54(18): 6888-6893.
56. Santos SAO, Pinto PCRO, Silvestre AJD, and Neto CP, Chemical composition and antioxidant activity of phenolic extracts of cork from *Quercus suber* L. *Ind. Crop. Prod.*, 2010. 31(3): 521-526.
57. APCOR, Cortiça: Os factos. *Cork Information Bureau* 2004. 4-7.
58. Silvestre AJD, Neto CP, and Gandini A, Cork and Suberins: Major Sources, Properties and Applications, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Belgacem MN and Gandini A, Editors. 2008, Elsevier.
59. Graça J, Os tipos de cortiça e os produtos da sua transformação industrial. *Departamento de Engenharia Florestal, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, Portugal*. 2002.
60. Silva ME, Cortiça - as suas características e propriedades. *Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais, UTAD*, 2010.
61. Rosa ME and Fortes MA, Water absorption by cork. *Wood Fiber Sci.*, 1993. 25(4): 339-348.
62. APCOR, Cork - Wine Cork Stoppers Technical Kit, ASECOR. 2005: Chapter 4.
63. INPI, A Utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Sector da Cortiça. Vol. III. 2005, Lisboa. 23-26.
64. <http://www.apcor.pt/artigo/252.htm> (Consultado em Junho de 2012).
65. Baptista APM and Vaz MC, Comparative wear testing of flooring materials. *Wear*, 1993. 162-164, Part B: 990-995.
66. Pereira H, The thermochemical degradation of cork. *Wood Sci. Technol.*, 1992. 26(4): 259-269.
67. Rosa ME, Pereira H, and Fortes MA, Effects of hot water treatment on the structure and properties of cork. *Wood Fiber Sci.*, 1990. 22(2): 149-164.

68. Rosa ME and Fortes MA, Temperature-induced alterations of the structure and mechanical properties of cork. *Mater. Sci. Eng.*, 1988. 100(0): 69-78.
69. APCOR, The natural choice: cork industry book. 2006. 20,36,37
70. CELIEGE, Código Internacional das Práticas Rolheiras versão 6.0. 2011.
71. Amorim&Irmãos, Dossier dos Métodos de Ensaio – Departamento da Qualidade. 2004.
72. Gervais J-P, Labadie D, and Riboulet J-M, Le Bouchon: Choix et contrôle. *Vigne et Vin Publications Internationales*. 2002, Bourdeaux (France). 19-34.
73. Riboulet J-M and Alegoët C, Practical Aspects of Wine Corkage. 1986, France: Bourgogne Publications. 31, 106-112.
74. Freund M, Csikós R, Keszthelyi S, and Mózes GY, Paraffin Products: properties, technologies, applications. *Elsevier*. 1982, Budapest, Hungary. 27-31.
75. Simon D, Pasteurization and thermolization. *Semana Vitivinícola*, 1986. 41(2073): 1533, 1535, 1537-1539.
76. Colas A and Curtis J, Silicone Biomaterials: History and Chemistry & Medical Applications of Silicones, in *Biomaterials Science* 2004, Elsevier. p. 80-82.
77. Amorim&Irmãos, Dossier do histórico dos produtos de tratamento de superfície utilizados na Unidade Industrial Amorim Distribuição. 2011.
78. AENOR, Norma UNE 56921:2003 "Tapones de corcho natural para vinos tranquilos. Ensayos y especificaciones". 2003.
79. <http://www.corkqc.com/qcguidelines/qc.htm> (Consultado em Junho de 2012).
80. NCUG, Guia Internacional para a compra de rolhas de cortiça para vinhos tranquilos 2007: 18.
81. CTIEC, Bouchage pour vins tranquilles sur bague plate unique. *Les Guides de l'Embouteillage*, 2007. 6: 6.
82. Chatonnet P and Labadie D, Control of the stoppers conformity: objectives and parameters for professionals. *Rev. Fr. d'Oenol.*, 2003. 198: 20–29.
83. Giunchi A, Versari A, Parpinello GP, and Galassi S, Analysis of mechanical properties of cork stoppers and synthetic closures used for wine bottling. *J. Food Eng.*, 2008. 88(4): 576-580.

84. Ortega-Fernández C, González-Adrados JR, García-Vallejo MC, Calvo-Haro R, and Cáceres-Esteban MJ, Characterization of Surface Treatments of Cork Stoppers by FTIR-ATR. *J. Agric. Food Chem.*, 2006. 54(14): 4932-4936.
85. Gonzalez-Adrados J, Garcia-Vallejo M, Caceres-Esteban M, Garcia de Ceca J, Gonzalez-Hernandez F, and Calvo-Haro R, Control by ATR-FTIR of surface treatment of cork stoppers and its effect on their mechanical performance. *Wood Sci. Technol.*, 2011: 1-12.
86. Stuart BH, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications (Analytical Techniques in the Sciences). *Wiley* 2004. 33-35.
87. Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L, and Michael J, Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. 2003: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 21,99-101
88. Kwok DY and Neumann AW, Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1999. 81(3): 167-249.
89. Jerschow P, Silicone Elastomers. *Rapra Review Reports*. Vol. 12. 2001. 25-53.
90. Etsu S, Shin Etsu Silicone - Silicone Emulsions. 2009, Japan. 1-8.
91. Ionescu M, Technology of Polyols for Polyurethanes. *Rapra Technology*. 2005, Shropshire, England.
92. Neves ACC, Comportamento de espumas de poliuretano no processo de colagem à chama, in *Universidade de Aveiro*. 2010: Aveiro. p. 31-36.