

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Desenvolvimento de cola de base poliuretano  
para rolhas microaglomeradas de cortiça***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Elisabete Carina Pinto Machado**

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

**Amorim Top Series, S.A.**



Orientador na FEUP: **Doutora Diana Paiva**

Orientador na Amorim Top Series: **Doutora Ângela Dias**



**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2017**



“Dificuldades preparam pessoas comuns para destinos extraordinários.”

C. S. Lewis

---



## Agradecimentos

São muitas as pessoas a quem devo esta conquista, envio um especial agradecimento aos meus pais e irmã, pelo incentivo, pela oportunidade e pelo apoio. Devo-vos a pessoa em que me tornei.

Às minhas orientadoras, Diana Paiva e Ângela Dias por todo o acompanhamento e ajuda, disponibilidade, paciência e orientação. À Sarah Pontes, por todo envolvimento e ajuda ao longo deste projeto.

A todo o pessoal da Amorim, que me ajudou ao longo destes cinco meses, em especial ao Hugo Duarte, Cristiana Santos, Catarina Sá, Nancy Alves, Marla Martins, Madalena Vieira e Mário Brandão por toda a ajuda, companhia e companheirismo.

A todas as pessoas que contribuíram para a minha educação ao longo destes 17 anos de estudo.

Às minhas amigas, em especial à Rute e à Daniela, por todas as gargalhadas, boa disposição e amizades, sem vocês não teria sido a mesma coisa.

E em especial a ti, Pedro, por todos os desabafos, por todo o apoio e por todo o carinho. Estou-te eternamente grata!

Este trabalho desenvolvido foi no âmbito dos projetos:

- (i) POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.
- (ii) NORTE-01-0145-FEDER-000005 - LEPABE-2-ECO-INNOVATION, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).



**Lepabe**

Laboratory for Process Engineering,  
Environment, Biotechnology and Energy

---



## Resumo

A utilização de poliuretano como aglomerante de cortiça mostra-se atualmente como uma das alternativas mais vantajosas a nível de certificação e comportamento do produto final, havendo uma grande variedade de produtos disponíveis no mercado.

Atualmente, a cola utilizada pela Amorim & Irmãos, embora apresente um bom comportamento quando em contacto com teores alcoólicos semelhantes ao do vinho (20% v/v), mostra-se inadequada à utilização em contacto com teores alcoólicos mais elevados (superior a 40% v/v), tal como os encontrados em bebidas espirituosas.

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização detalhada de 5 colas diferentes, algumas já utilizadas pela empresa, outras consistiram em novas formulações. Foram também propostas alterações à formulação *standard*, de maneira a tornar o seu comportamento mais estável em contacto com elevados teores alcoólicos.

A caracterização das colas foi feita em filme e em rolha. Realizaram-se diversos testes, tais como a avaliação da estabilidade das colas em contacto com soluções etanólicas de diferentes concentrações, testes de tração, compressão e relaxação, torção e forças de inserção e extração.

Obtiveram-se resultados favoráveis, em filme, associado a uma das novas colas testadas (cola E, de base MDI) que demonstrou uma estabilidade notável quando em condições mais agressivas. Verificou-se que uma das colas já implementadas no processo, a cola B de base TDI, apresentou um baixo desempenho, com elevados valores de absorção e deformação dimensional, mesmo em baixas concentrações de etanol.

Quanto às rolhas testadas, os melhores resultados foram conseguidos com a adição de glicerol como reticulante, em concentrações de 10 e 20% m/m. As rolhas produzidas com estas formulações apresentaram os níveis de absorção mais baixos, quando comparadas com as restantes, mesmo a longo prazo. A nível dimensional, o seu desempenho inicialmente destacou-se das restantes formulações, no entanto, a longo prazo, o desempenho foi equivalente.

**Palavras Chave:** Cortiça, poliuretano, polímeros, rolha aglomerada, bebidas espirituosas



## Abstract

The use of polyurethane as an agglomerated cork's binder is, nowadays, one of the most advantageous alternatives, regarding certification and behavior of the final product, with a vast variety of available products in the market.

Currently, the adhesive used by Amorim & Irmãos, despite its good behavior when in contact with an alcohol content that is similar to table wine (up to 20% v/v), has shown to be inadequate for high alcohol content (higher than 40% v/v), common in spirit drinks.

The following work aimed for the detailed characterization of 5 different glues, some already used by the company, and the rest consisting of new formulations. Some alterations to the standard formulation were also proposed, so that its behavior could be more stable when in contact with higher alcoholic content.

The adhesive characterization was made in films and stoppers. Several tests were set, as the evaluation of the stability of the glues when in contact with ethanol solutions of different concentrations, stress-strain, compression, relaxation and torsion tests, as well as insertion and extraction forces.

Favorable results were attained in the film structure associated with one of the new glues that were tested (glue E, MDI base), which showed a significant stability when in more aggressive conditions. It was noticed that one of the glues already implemented in the process, glue B, TDI base, presented a low performance, with high absorption and dimensional deformation values, even when the ethanol concentrations were low.

As for the tested stoppers, the best results were obtained with the addition of glycerol as a cross-linker, with concentrations of 10 e 20% w/w. The stoppers that were produced with these formulations presented the lowest absorption values, when compared to the rest, even in long term assays. Regarding the dimensional values, initially their performance was significantly better than the rest, but in a long term assays, it was shown to be equivalent.

**Key Words:**

Cork, polyurethane, polymers, agglomerated cork stopper, spirit driks



## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

*Porto, 3 de Junho de 2017*

---

*(Elisabete Carina Pinto Machado)*

---



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.2.1	Amorim Top Series (ATS)	2
1.3	Contributos do Trabalho	3
1.4	Organização da Tese	3
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte</b>	<b>5</b>
2.1	O sobreiro e a cortiça	5
2.2	Produção de rolhas	6
2.2.1	Processo de produção de aglomerado	6
2.3	O aglomerante	9
2.3.1	Poliuretano	9
2.3.2	A química dos poliuretanos	10
2.3.3	Outras reações do grupo isocianato	13
2.3.4	Degradação química do poliuretano	14
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>17</b>
3.1	Colas de poliuretano e reticulante utilizados	17
3.2	Preparação e caracterização dos filmes de cola	18
3.3	Produção de rolhas à escala piloto	19
3.4	Caracterização de corpos e rolhas	20
3.4.1	Determinação de dimensões e massa volúmica aparente	20
3.4.2	Determinação da humidade	21
3.4.3	Teste de fervura em água	21
3.4.4	Teste de absorção <i>standard</i>	21
3.4.5	Absorção em álcool	21
3.4.6	Forças de inserção e extração	21
3.4.7	Teste de compressão e relaxação	22

---

3.4.8	Rotura da rolha por torção .....	22
<b>3.5</b>	<b>Testes de tração .....</b>	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Estabilidade dos filmes de cola em soluções etanólicas .....</b>	<b>25</b>
4.1.1	Testes de absorção e variação de volume dos filmes de cola.....	26
4.1.2	Ensaio de tração .....	32
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos produtos finais.....</b>	<b>32</b>
4.2.1	Caracterização e comparação dos produtos NT e NC.....	32
4.2.2	Caracterização da eficiência do processo de extrusão .....	34
4.2.3	Densidade aparente das rolhas produzidas à escala piloto .....	35
4.2.4	Absorção em álcool .....	37
4.2.5	Ensaio de forças de compressão e relaxação .....	39
4.2.6	Ensaio de Rotura por Torção .....	40
4.2.7	Teste de fervura em água .....	41
4.2.8	Forças de inserção e extração .....	42
4.2.9	Tração.....	42
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>47</b>
6.1	Objetivos Realizados .....	47
6.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	47
6.3	Apreciação Final .....	47
<b>7</b>	<b>Referências .....</b>	<b>49</b>
Anexo A	Exemplo de cálculo .....	51
Anexo B	Estabilização de corpos NT e NC .....	53
Anexo C	Testes de tração.....	55
Anexo D	Análise de significância .....	57

## Notação e Glossário

$A$	Área	$m^2$
$d$	Diâmetro	$m$
$F$	Força	$N$
$L$	Altura da rolha	$m$
$m$	Massa	$g$
$m/m$	Fração mássica em unidades percentuais	$\%$
$T$	Momento torsor	$N.m$
$V$	Volume	$m^3$
$v/v$	Fração volúmica em unidades percentuais	$\%$
$\rho$	Densidade	$kg.m^3$
$\sigma$	Tensão	$Pa$

### Lista de Siglas

A&I	Amorim&Irmãos
ATS	Amorim Top Series
DSC	Differential Scanning Calorimetry
MDI	Metileno Difenil Diisocianato
NC	Neutrocork
NT	Neutrotop
PEP	Poliéster
PETP	Poliéter
PU	Poliuretano
ROSA	Rate of Optimal Steam Application
TCA	Tricloroanisol
TDI	Tolueno Diisocianato
UI	Unidade Industrial
UI-DS	Unidade Industrial de Sousa
UN	Unidade de Negócios



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Desde muito cedo que a cortiça é utilizada como vedante de bebidas alcoólicas. Como medida para potenciar ao máximo o aproveitamento deste recurso natural, nascem as rolhas aglomeradas de cortiça, resultantes da trituração das aparas provenientes da produção de rolhas e discos naturais. Na Amorim & Irmãos, estas podem ser obtidas por dois processos distintos, a extrusão (produção de um bastão que posteriormente é cortado no comprimento desejado) e a moldação (em que as rolhas são produzidas em moldes individuais), nos quais é feita uma mistura do granulado de cortiça com um pré-polímero de poliuretano que polimeriza durante o processo e mantém a estrutura da rolha. Estes vedantes destinam-se, tipicamente, não só a vinhos tranquilos com um teor alcoólico inferior a 20% v/v e de consumo rápido, mas também a bebidas espirituosas com teor alcoólico superior a 40% v/v de gama média ou baixa. Em contacto com bebidas de elevado teor alcoólico, o produto é menos estável a longo prazo ou em condições não recomendadas de acondicionamento e transporte (garrafas deitadas e sujeitas a elevadas temperaturas). Assim, torna-se imperativo encontrar soluções mais robustas que permitam produzir um produto - rolha microaglomerada - mais estável em condições mais severas.

Neste trabalho foram estudadas e caracterizadas várias colas, algumas delas já utilizadas na empresa, com o objetivo de encontrar uma solução com melhor desempenho em rolha final. Para além disso, foram também propostas e testadas modificações à cola *standard* já utilizada pela Amorim no fabrico de rolha aglomerada, com o objetivo de contornar os principais desafios que surgem aquando da utilização deste tipo de rolha em bebidas de elevado teor alcoólico, tal como acontece na Amorim Top Series®, responsável pela produção de rolhas capsuladas para bebidas espirituosas.

## 1.2 Apresentação da Empresa

Fundada em 1870 e sediada em Santa Maria de Lamas, concelho de Santa Maria da Feira, a Amorim & Irmãos é a maior produtora de derivados de cortiça no mundo e uma das empresas portuguesas mais internacionais, contribuindo para a economia e para a inovação. A sua presença nas mais variadas áreas, desde as rolhas de cortiça até à indústria aeronáutica, demonstra a grande versatilidade, extensão e potencial de aplicação da cortiça.

Com a missão de acrescentar valor à cortiça de forma competitiva, diferenciadora e inovadora, em perfeita harmonia com a natureza e sob o lema “nem um só mercado, nem um

só cliente, nem uma só divisa, nem um só produto”, encontra-se presente em todos os continentes e em mais de 100 países, incluindo os maiores produtores de vinhos. Afirma-se não só no mercado das rolhas mas também em todo o panorama que envolva criatividade. A assinatura da empresa pode ser encontrada nos mais variados objetos do quotidiano, materiais desportivos, solventes orgânicos, monumentos e em alguns dos melhores vinhos do mundo.

Em constante crescimento ao longo dos últimos 150 anos, é atualmente responsável por 35% da transformação mundial de cortiça, com 4 mil milhões de rolhas vendidas anualmente e um volume de negócios de 605 milhões de euros. Com o objetivo de melhorar e inovar a oferta, investe anualmente 7,5 milhões de euros em investigação e desenvolvimento, tendo, recentemente, submetido 46 patentes a concurso.

### 1.2.1 Amorim Top Series (ATS)

Responsável pela produção de rolhas capsuladas para bebidas espirituosas, a ATS distingue-se pela grande variedade de produtos que aliam o *design* à performance técnica do material. Com quatro segmentos de mercado distintos - *Prestige*, *Elegance*, *Premium* e *Classic Value* - utiliza os mais variados materiais para a conceção de cápsulas, desde o cristal à madeira.

Nesta UN, o fluxo de produção compreende dois processos distintos, a produção de cápsulas de plástico e a produção de rolhas capsuladas. São utilizadas rolhas naturais, colmatadas e aglomeradas dos mais variados calibres, dando origem a um vasto leque de produtos finais possíveis de serem encontrados (Top Series by Amorim, 2017). Todas as rolhas microaglomeradas utilizadas na Top Series são fabricadas na Unidade Industrial (UI) De Sousa da A&I, sendo conhecidas pela marca registada Neutrotop®.



Figura 1.1 - Rolhas capsuladas Freedecor, produzidas na UI Top Series.

### 1.3 Contributos do Trabalho

Visando o estudo das colas de poliuretano utilizadas na aglomeração de cortiça, a presente tese contribuiu significativamente para um maior conhecimento acerca do comportamento das colas já utilizadas pela Unidade Industrial De Sousa, quando em contacto com elevados teores alcoólicos.

Para além disso foram testadas e avaliadas novas colas propostas por vários fornecedores, com o objetivo de encontrar uma alternativa mais eficaz à cola *standard* utilizada. Foram ainda propostas alterações à cola *standard*, de maneira a melhorar a sua estabilidade em contacto com elevados teores alcoólicos. Implementou-se um novo método para avaliação do desempenho da rolha a longo prazo, recorrendo a testes de envelhecimento acelerado em câmara climática com ciclos de temperatura e humidade.

Foi possível encontrar várias alternativas capazes de melhorar o desempenho da rolha final quando em contacto com bebidas espirituosas e construiu-se um conjunto de testes para avaliação das colas de aglomeração, controlo que nunca foi feito pela empresa até à data.

### 1.4 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em 6 principais capítulos, iniciando-se por um breve enquadramento e apresentação do projeto em questão, com posterior descrição do grupo Amorim e da Unidade de Negócios Amorim Top Series.

No segundo capítulo, Estado da Arte, é possível encontrar informação teórica sobre as principais matérias-primas utilizadas na produção de rolha microaglomeradas, a cortiça e o poliuretano, cruciais para o desenvolvimento do trabalho.

A descrição dos materiais e métodos utilizados encontra-se patente no capítulo 3, seguido dos resultados e discussão, no capítulo 4.

O capítulo 5 é constituído pelas principais conclusões obtidas acerca do trabalho desenvolvido.

É feita uma pequena avaliação do trabalho realizado no capítulo 6, com proposta de trabalhos futuros e apreciação final de todo o trabalho realizado.



## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 O sobreiro e a cortiça

O sobreiro, de nome científico *Quercus suber L.*, é uma espécie da família do carvalho que data do período terciário da era Oligocénica, altura em que se deu a formação da bacia mediterrânica. Com um crescimento lento e um tempo de vida que pode chegar até aos 200 anos, esta árvore exige uma grande quantidade de luz solar e um ambiente com pouca chuva mas de grande humidade. As condições a que estes estão expostos são um fator determinante na qualidade da cortiça (casca ou capa protetora do sobreiro), que é extraída deste pelo processo de descortiçamento (Silva, et al., 2005).

Do sobreiro podem ser obtidos três tipos de cortiça, a cortiça virgem, resultante do primeiro descortiçamento, que não tem qualidade suficiente para ser utilizada no fabrico de rolhas e é utilizada, por exemplo, em pavimentos e isolamentos; a cortiça secundária, resultante do segundo descortiçamento, também essa imprópria para o fabrico de rolhas e a cortiça amadia ou de reprodução, extraída a partir do terceiro descortiçamento. Ao longo de toda a sua vida o sobreiro é descortiado, em média, 16 vezes, sendo o primeiro descortiçamento efetuado quando a árvore completa 25 anos. O processo é depois repetido de 9 em 9 anos. O descortiçamento é feito por especialistas, entre maio e agosto, altura em que se dá o pico da árvore e quando é mais fácil o descortiçamento sem ferir o tronco (Oliveira & Oliveira, 1994).

O crescimento é visível pelas linhas de cor do tecido suberoso produzido, em que as mais escuras correspondem aos meses de inverno e as mais claras aos meses de primavera e verão. Cada duas linhas correspondem a um ano de crescimento do sobreiro (Silva, et al., 2005).

A cortiça é um tecido vegetal que consiste em micro-células mortas (parênquima suberoso) produzido pelo meristema subero-felodérmico do sobreiro. A composição química da cortiça consiste em 45% de suberina, 27% de lenhina, 12% de celulose, 6% de taninos, 5% de ceras e 5% de cinzas e outros compostos. Na sua superfície estão presentes grupos hidroxilo (-OH) capazes de formar ligações químicas com outros compostos. A sua estrutura consiste em camadas intracelulares que podem ser divididas em cinco partes, duas constituídas por celulose, outras duas constituídas por matéria densa impermeável a água tais como suberina e ceras e uma outra de constituição lenhocelulósica, cuja função é manter a estrutura e rigidez do material (Santos, 2012).

É de notar que cada centímetro cúbico da estrutura celular da cortiça contém entre 30 a 42 milhões de células e que 89,7% do tecido consiste em matéria gasosa. A sua densidade aparente é, portanto, bastante baixa, variando entre 120 e 200 kg/m<sup>3</sup>. Fisicamente, é um

material leve, capaz de flutuar na água, de baixa condutividade térmica, resistente ao fogo, com grande capacidade de isolamento sonoro, elástico e impermeável, características indispensáveis para a sua capacidade extraordinária como vedante, a principal aplicação deste material (Santos, 2012).

A aplicação da cortiça como vedante de bebidas começou em 1680, quando Dom Pierre Pérignon descobriu a sua eficiência como rolha de champanhe. Em 1891, o americano John Smith descobriu acidentalmente a possibilidade de produzir aglomerado de cortiça, levando a um aproveitamento praticamente completo de toda a cortiça. Posteriormente começaram também a ser explorados outros componentes possíveis de serem extraídos do tecido da cortiça e que são utilizados para as mais variadas aplicações: as ceras são utilizadas para a produção de papel químico, tratamentos parafínicos para frutas, plásticos, tintas e sabonetes; o suberinol pode ser transformado numa resina com excelente aderência a metais e o ácido foiónico é usado na produção de perfumes de almíscar e em plásticos à base de *nylon* (Oliveira & Oliveira, 1994).

## **2.2 Produção de rolhas**

O processo de produção de rolhas tem início a partir do momento em que a cortiça é extraída da árvore. É feita uma escolha visual para garantir a melhor aparência e propriedades possíveis, seguida de um empilhamento da cortiça crua, que é deixada ao ar livre durante 6 meses. Após este período, a cortiça é então cozida em água a cerca de 100 °C durante uma hora, limpando e removendo todas as substâncias hidrossolúveis lá presentes, aumentando a sua espessura e elasticidade, amaciando as pranchas e tornando-as menos suscetíveis ao desenvolvimento de fungos. Após o cozimento, é feita uma estabilização das pranchas durante 1 a 4 semanas, até se atingir um teor de humidade homogêneo, entre 8 e 16%. Este processo é levado a cabo num ambiente ventilado, impossibilitando o crescimento de fungos.

As pranchas já estabilizadas são escolhidas e separadas conforme o calibre e qualidade: as mais finas (6 a 12 linhas) são utilizadas no fabrico de discos enquanto as mais espessas (mais de 12 linhas) são utilizadas na produção de rolhas naturais. As aparas resultantes desses processos são aproveitadas para fabricação de granulados de cortiça, utilizados para produção de rolhas técnicas (Liège, 2013).

### **2.2.1 Processo de produção de aglomerado**

As rolhas aglomeradas Neutrocork® (NC) e Neutrotop (NT), produzidas na UI-DS, podem ser obtidas por dois processos distintos, a moldação e a extrusão, respetivamente. Em ambos os processos é utilizado granulado com dimensões entre 1 e 2 mm.

Todo o processo de transformação de rolhas tem início na receção do granulado, onde este é sujeito a um controlo para aprovação do lote, que consiste na medição de vários parâmetros como a humidade, granulometria, massa volúmica, sensorial e TCA. Caso seja rejeitado, o lote é devolvido ao fornecedor. Quando aprovado, segue diretamente para moldação ou extrusão ou então é enviado para o sistema ROSA®, tratamento térmico com vapor, sem qualquer incorporação de outros produtos químicos, que permite a libertação de compostos voláteis. Nesta etapa há um aumento de humidade e massa volúmica e portanto o granulado é posteriormente seco e estabilizado para tentar retomar os valores originais, antes de seguir para o processo que lhe é destinado.

No processo de moldação, inicialmente, o granulado (cerca de 80% em massa) é misturado com a cola (pré-polímero de poliuretano), e com óleo parafínico, responsável pela lubrificação dos moldes. A mistura é então alimentada a moldes individuais, onde é compactada e colocada no forno onde ocorre a polimerização da cola de poliuretano. A cozedura da mistura pode ser feita de duas formas, diretamente dentro de um forno entre 115 e 130 °C ou gradualmente, para promover a formação de ligações de forma mais lenta e formar um polímero mais reticulado, onde se aquece a mistura entre 50 a 90 °C, passa-se, de seguida, para um forno com temperaturas entre 115 e 130 °C e volta-se a colocar no forno a temperaturas entre 50 e 90 °C, antes de ser exposto à temperatura ambiente, para evitar um choque térmico. Ambos os processos têm a duração total de cerca de 30 minutos.

Quanto ao processo de extrusão, para além do pré-polímero de poliuretano é utilizada emulsão de parafina e látex, com o objetivo de lubrificar e auxiliar o transporte da mesma ao longo dos tubos da extrusora. A mistura é feita seguindo uma ordem bem definida: granulado (cerca de 80% em massa), água (se necessário para fazer a correção da humidade para 12%), o pré-polímero de cola poliuretano, latex, parafina e de novo o pré-polímero. Após a mistura de todos os componentes, esta tem um tempo de vida máximo de 45 minutos. No caso da UI-DS, uma única misturadora alimenta os dois lados das 7 extrusoras, através de uma roca sem-fim, de onde se podem obter bastões de 21, 22, 23, 26 e 32 mm de diâmetro. A extrusão do bastão é feita a uma temperatura típica de 120 °C, com uma velocidade de 4 cm/min e o corte destes é feito de imediato à saída. É de notar que nem sempre se consegue manter uma velocidade ou temperatura de extrusão constantes, havendo muita variabilidade nas características dos corpos finais, que muitas vezes pode levar à rejeição de lotes por massa volúmica fora dos valores limite. Entenda-se por corpo uma peça cilíndrica obtida por extrusão ou moldação, que ainda não sofreu qualquer processo.



*Figura 2.1 - Extrusora utilizada na produção de rolha NT.*

À saída de cada processo é feito o controlo da dimensão dos corpos, humidade, permeabilidade a gases, densidade e massa. Os corpos ficam expostos à temperatura ambiente durante 48 horas para estabilizarem e possibilitar a completa reticulação do aglomerante.

O produto final proveniente do processo de extrusão apresenta diferenças a nível de densidade, estanquicidade e capacidade de absorção face ao produto proveniente do processo de moldação. As rolhas NC possuem uma densidade menor comparativamente com Neutrotop® e têm maior capacidade de estanquicidade tanto a gás como a líquido, no entanto, a nível de absorção mostram piores resultados, absorvendo muito mais líquido do que as rolhas NT. É possível, ainda, verificar que no processo de extrusão existe uma pior aglomeração no centro do corpo, devido à deficiente transferência de calor da periferia para o centro deste, responsável pelos defeitos verificáveis quando submetidos a testes de permeabilidade. Este problema é facilmente contornado no caso da moldação, uma vez que para além de haver transferência de calor ao longo da área lateral, os topos encontram-se também em contacto com uma superfície aquecida havendo uma aglomeração mais eficiente à superfície de todo o corpo.

Uma vez estabilizados, os corpos NC seguem para os acabamentos mecânicos onde é retificado o tamanho segundo a nota de encomenda. Aqui são tratados todos os corpos acabados de sair da moldação, bem como alguns corpos rejeitados na escolha eletrónica, que são reaproveitados para calibres inferiores e continuam o processo normal. A retificação de tamanho é feita com o auxílio de três máquinas, as ponçadeiras, que corrigem o diâmetro, as topejadeiras, que corrigem o comprimento e as chanfradeiras, onde se faz o chanfro. Após retificadas, as rolhas passam para lavagem, que é efetuada com a ajuda de água e alguns produtos químicos, como peróxido de hidrogénio, soda cáustica e bissulfato de sódio, para desinfeção e homogeneização da cor das rolhas. No final, todos os produtos aprovados na escolha eletrónica são embalados e armazenados para posterior expedição.

Os corpos NT, assim que aprovados, são expedidos para a Amorim Top Series® onde passam numa escolha eletrónica para, posteriormente, seguir para os acabamentos mecânicos onde são retificados a nível de tamanho e chanfrados ou boleados (Figura 2.2), conforme a nota de encomenda. Após retificação, as rolhas passam pelo setor de lavação e secagem, onde existe vários processos diferentes. No caso das rolhas aglomeradas, estas nunca podem ser lavadas com o auxílio de temperatura pois a sua estabilidade pode ficar comprometida. Antes da capsulagem e embalagem é ainda feito um tratamento de superfície às rolhas com o objetivo de aumentar a sua lubrificação e diminuir a sua permeabilidade.

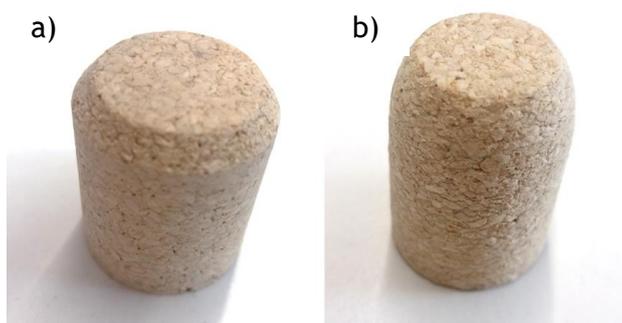


Figura 2.2 - Rolha a) chanfrada e b) boleada.

## 2.3 O aglomerante

Ao longo dos anos, várias matérias-primas têm sido utilizadas como aglomerante na indústria corticeira, tais como resinas fenólicas, cardólicas e de ureia-formaldeído. Atualmente, estas foram praticamente todas substituídas pelas resinas de poliuretano, devido à sua excelente resistência ao calor e humidade, grande resistência mecânica, por serem inócuas (não há qualquer tipo de emissões ou migrações, quando puras), por serem certificadas para contacto alimentar e pelas vastas propriedades que o produto final pode possuir (desde produtos rígidos a produtos altamente flexíveis) (Fabrires - Produtos Químicos, 2017).

### 2.3.1 Poliuretano

A utilização de poliuretano como adesivo data de 1937, quando Otto Bayer combinou um poliól e um diisocianato alifático. Desde então que estes produtos têm vindo a ser melhorados e utilizados nos mais variados materiais desde vidro, madeira, plásticos e cerâmica. A sua utilização como pré-polímero deu-se nos anos 50 para aplicação em tecidos e compósitos de borracha. São conhecidos pela sua adesão, flexibilidade, boa performance a baixas temperaturas e elevadas forças coesivas. Na Tabela 2.1 encontram-se descritas as principais vantagens e desvantagens associadas à utilização deste material como adesivo (Szycher, 2013).

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens dos adesivos de uretano (Szycher, 2013).

Vantagens	Desvantagens
<p>Excelente adesão</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Polímero polar</li> <li>• Reação química com a superfície</li> </ul> <p>Resistência</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Capaz de formar ligações cruzadas</li> <li>• Polímero segmentado</li> </ul> <p>Curto tempo de cura</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ajustável com o auxílio de catalisador</li> </ul> <p>Boas propriedades a baixas temperaturas</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa temperatura de transição vítrea</li> <li>• Concentração de segmentos rígidos ajustável</li> </ul> <p>Grande variedade de produtos disponíveis</p> <p>Baixo custo</p>	<p>Estabilidade térmica limitada</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilmente oxidáveis quando formulados com poliéters</li> <li>• Performance melhorada com auxílio de antioxidantes</li> </ul> <p>Estabilidade hidrolítica limitada</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pior performance em poliéteres do que em poliésteres</li> <li>• Performance melhorada com auxílio de estabilizadores</li> </ul> <p>Condições de aplicação críticas</p>

Os Poliuretanos são vulgarmente utilizados em espumas, fibras, elastómeros e em revestimentos (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011). Diferentes aditivos podem ser adicionados com o objetivo de obter os mais variados produtos com diferentes propriedades, evidência da vasta aplicação deste material. Maioritariamente, são adicionados catalisadores que permitam uma velocidade de reação adequada ao fim desejado: tensoativos, para controlo da interação entre componentes não homogéneos na mistura; extensores de cadeias e reticulantes, responsáveis por formar cadeias mais compridas e ligações cruzadas entre cadeias; agentes de expansão, que podem ser não-reativos (agem por evaporação dentro da mistura) ou reativos (possuem compostos que reagem com água libertando dióxido de carbono dentro da mistura) (Allport *et al.*, 2003).

As propriedades associadas a este material podem ser reduzidas aquando da exposição a altas temperaturas e/ou altos teores de humidade (Harper, 1996).

### 2.3.2 A química dos poliuretanos

Os poliuretano são polímeros que contêm grupos uretano (-NH-(C=O)-O-) e formam-se a partir da reação de adição entre um grupo isocianato (-NCO) em excesso e um grupo hidroxilo (-OH), com conseqüente libertação de calor.

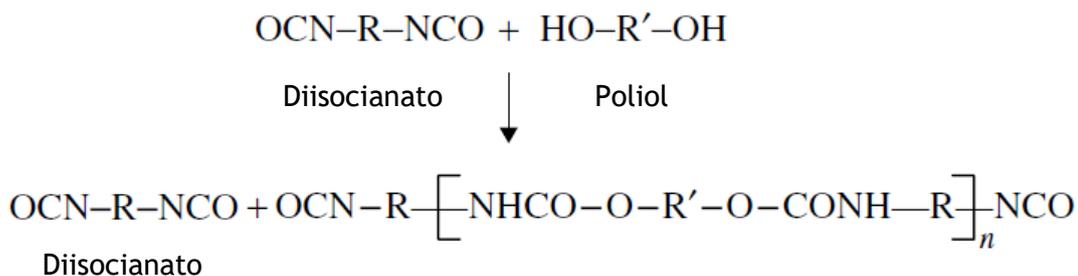


Figura 2.3 - Reação de um isocianato com um grupo hidroxilo originando uma molécula intermediária com grupos terminais reativos.

Para além de grupos uretano, outros grupos químicos podem ser adicionados à cadeia polimérica para melhoramento de propriedades, tais como grupos ureia e amidas (Szycher, 2013).

Na indústria corticeira, nomeadamente na produção de rolhas aglomeradas, são utilizados adesivos à base de pré-polímeros de poliuretano que podem conter poliuretano obtido a partir de dois tipos distintos de isocianatos, o tolueno diisocianato (TDI) e o metileno difenil diisocianato (MDI). Estes dois tipos constituem cerca de 90% do mercado total de isocianatos e podem ser encontrados sob a forma de diferentes isómeros, representados nas Figuras 2.4 e 2.5 (Allport *et al.*, 2003). Uma das principais vantagens da utilização de MDI face à utilização de TDI assenta na sua menor pressão de vapor e consequente menor toxicidade (Mark, 2014). O pré-polímero de poliuretano consiste numa macromolécula intermediária com grupos terminais -NCO reativos. O processo de cura da cola ocorre quando o pré-polímero é colocado em contacto com um agente reticulante (poliol ou amina) ou com água.



Figura 2.4 - Isómeros de MDI monomérico.

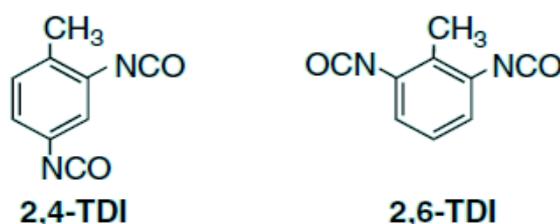


Figura 2.5 - Isómeros de TDI monomérico.

Tendo em conta as estruturas dos isómeros dos diferentes isocianatos, é fácil perceber que poliuretanos obtidos a partir de TDI são menos densos e mais flexíveis do que os obtidos a partir do MDI, já que este último compreende segmentos bastante mais complexos e com ligações mais rígidas. Atualmente, isocianatos de base TDI são utilizados principalmente em espumas de base poliuretano flexíveis e de baixa densidade enquanto os MDI são utilizadas para o fabrico de espumas rígidas (BASF, 2017).

No mercado é possível encontrar vários tipos de MDI e TDI a serem utilizados na indústria, compostos por vários isómeros em diferentes proporções e por alguns aditivos responsáveis por modificar as propriedades dos produtos finais. Os principais tipos de MDI e TDI utilizados na indústria encontram-se descritos na Tabela 2.2.

*Tabela 2.2 - Tipos de MDI e TDI utilizados na indústria (Allport et al., 2003).*

<i>Tipo de MDI</i>	<i>Descrição</i>	<i>Tipo de TDI</i>	<i>Descrição</i>
MDI	Termo genérico para qualquer tipo de MDI não modificado	TDI	Termo genérico para qualquer tipo de TDI não modificado
MDI polimérico	Mistura de MDI monomérico e espécies de maior peso molecular, normalmente oligoisocianatos	80/20 TDI	Mistura de 80% 2,4-TDI com 20% de 2,6-TDI
MDI puro	Mistura de 98% de 4,4'-MDI com 2,4'-MDI e 2,2'-MDI	65/35 TDI	Mistura de 65% 2,4-TDI com 35% de 2,6-TDI
MDI modificado	MDI modificado para tornar o manuseamento mais fácil e diversificar as propriedades do polímero final	TDI modificado	Isómeros de TDI parcialmente reagidos para melhorar a versatilidade das propriedades do polímero final

Os polióis utilizados na síntese dos polímeros de poliuretano são, tipicamente, de base poliéter (PETP) ou de base poliéster (PEP), tendo os últimos sido gradualmente substituídos pelos primeiros (Sharmin & Zafar, 2012).

As propriedades intrínsecas a poliuretanos produzidos a partir de PEPs encontram-se diretamente dependentes do grau de ramificação e do peso molecular da molécula inicial, enquanto um PEP de baixo peso molecular e bastante ramificado dá origem a um PU rígido, com boa resistência térmica um PEP com elevado peso molecular e menos ramificado confere ao PU boa flexibilidade a temperaturas baixas e baixa ramificação. Uma das principais desvantagens associadas a este tipo de polióis está relacionada com a sua suscetibilidade à

hidrólise devido à presença dos grupos éster, levando à perda de propriedades mecânicas, que pode ser contornado pela adição de carbodiimidas (Sharmin & Zafar, 2012).

Os PETP, para além de apresentarem um menor custo, são mais fáceis de manusear e têm uma estabilidade hidrolítica superior quando comparados com os PEP. Os poliuretanos produzidos a partir de PETP geralmente demonstram elevada permeabilidade à humidade e uma baixa temperatura de transição vítrea (Sharmin & Zafar, 2012).

### 2.3.3 Outras reações do grupo isocianato

Os isocianatos são compostos derivados do ácido isocianico,  $H-N=C=O$ , que possuem funcionalidade associada ao átomo de azoto, extremamente reativo com nucleófilos portadores de eletrões. A reação ocorre por adição nucleofílica na ligação dupla carbono-azoto. Geralmente, os isocianatos aromáticos possuem um carácter mais reativo que os alifáticos. Esta reatividade é potenciada pela presença de espécies recetoras no anel aromático e diminuída pela presença de espécies dadoras de eletrões, ou espécies muito volumosas junto do grupo isocianato devido ao impedimento estereoquímico (Szycher, 2013).

A reação do grupo isocianato pode ser com um hidrogénio ativo ou não. No primeiro caso, o composto que contém o hidrogénio ativo substituível reage, ligando-se o H ao azoto e o radical forma uma ligação covalente ao grupo carbonilo, tal como exemplificado na Figura 2.6. As reações que não envolvem um hidrogénio ativo, normalmente envolvem a quebra de uma ligação carbono-azoto suscetível.

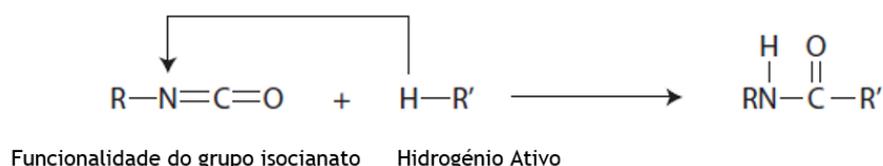


Figura 2.6 - Reação química do grupo isocianato com compostos que possuem hidrogénios ativos.

Na

Tabela 2.3 encontram-se resumidas as principais reações do grupo isocianato.

Tabela 2.3 - Principais reações do grupo isocianato (Szycher, 2013).

Reagente	Reação	Produto de reação
Álcoois	$R-NCO + R'-OH \longrightarrow R-N-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'$	Uretano
Água	$R-NCO + H_2O \longrightarrow [R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH] \longrightarrow R-NH_2 + CO_2$ <p style="text-align: center;">Ácido carbâmico                      Amina</p> <p>Reação instantânea da amina com outro isocianato:</p> $R-NCO + R'-NH_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R'$	Ureia
Ácidos carboxílicos	$R-NCO + R'-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH \longrightarrow R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$ <p style="text-align: center;">Anidrido instável</p> $R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R' \longrightarrow R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R' + CO_2$	Amida
Aminas	$R-NCO + R'-NH_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R'$	Ureia
Ureias	$R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R' + R-N=C=O \xrightleftharpoons[110^\circ C]{\Delta} R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R'-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R)-H$	Biureto
Uretanos	$R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-CH_2-R' + R-N=C=O \xrightleftharpoons[110^\circ C]{\Delta} R-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-CH_2-R'-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R)-H$	Alofanato

### 2.3.4 Degradação química do poliuretano

A degradação do poliuretano pode ocorrer de várias maneiras e pode ser desencadeada por diversos fatores, desde calor, luz, exposição a oxigénio e água. O tipo de degradação que o polímero sofre encontra-se diretamente relacionada com o tipo de ligações presentes. Posto isto, os principais mecanismos de degradação de poliuretano encontram-se brevemente descritos de seguida (Gajewski, 1990).

#### a) Hidrólise

As principais ligações associadas à degradação hidrolítica são a éster, ureia e uretano. A ligação éster reverte-se num álcool e num ácido, que posteriormente autocatalisa a reação (Figura 2.7A). A ligação uretano, embora mais suscetível, sofre hidrólise para formar álcool e ácido carbâmico (Figura 2.7B). Quanto à ligação ureia, esta hidrolisa para uma amina e para um ácido carbâmico, uma vez que o ácido não é estável, posteriormente sofre outra reação formando um álcool e dióxido de carbono (Figura 2.7C). A adição de carbodiimidas ao poliuretano prolonga a sua longevidade quando em ambientes húmidos, uma vez que estas reagem preferencialmente com os ácidos, e não com o próprio polímero (Gajewski, 1990).

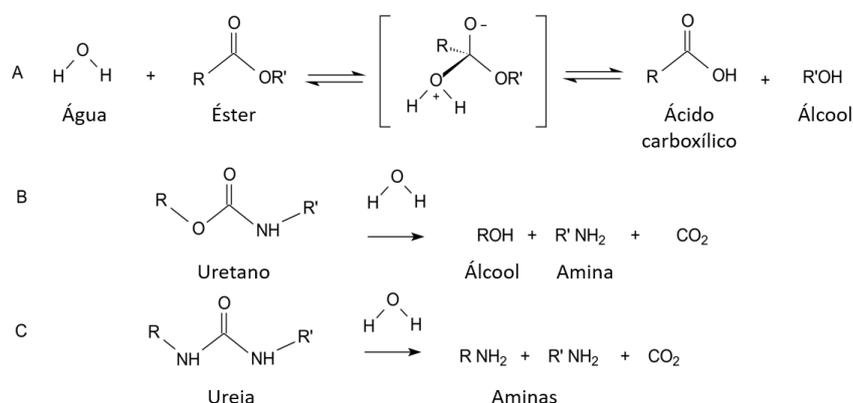


Figura 2.7 - Reação de hidrólise dos grupos éster, uretano e ureia (Pignatello, 2013).

## b) Termólise

Na presença de calor torna-se possível a ocorrência de dissociação de certas ligações. No caso da ligação uretano, a primeira ligação a ser quebrada, esta pode dissociar-se de três maneiras:

- no polioliol de onde se formou, podendo ser revertida caso o isocianato não seja perdido para uma reação secundária;
- decomposição em amina e olefina
- decomposição numa amina secundária

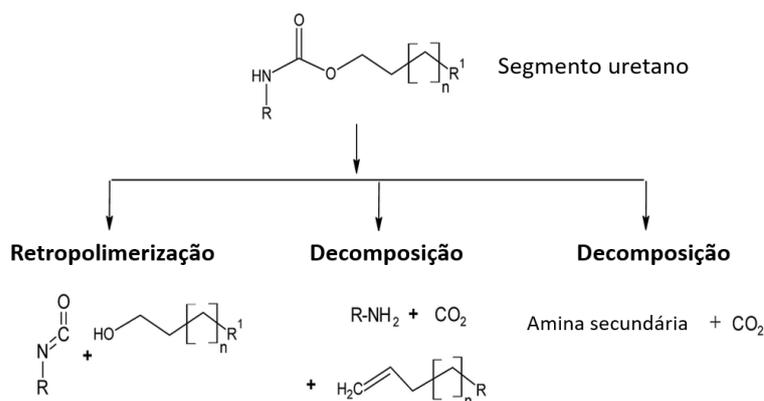


Figura 2.8 - Reações de decomposição do poliuretano por termólise (D. Naik et al., 2015).

## c) Oxidação

Oxidação é a reação de degradação quando o polímero reage com o oxigénio e pode ser iniciada por calor ou por radiação, termo-oxidação e foto-oxidação, respetivamente.

- i) A termo-oxidação ataca principalmente a ligação éter e dá-se via radicalar. O calor provoca a libertação do hidrogénio do carbono alfa da ligação éter, o radical formado torna-se suscetível à adição do oxigénio e forma um radical de peróxido que extrai outro hidrogénio do ramo principal, formando um hidroperóxido. O radical de hidroperóxido decompõe-se então num óxido e num radical livre hidroxilo. O óxido pode quebrar em duas ligações, no carbono adjacente a ele resultando um metanoato ou na ligação carbono-oxigénio de onde resultam aldeídos (Gajewski, 1990).
- ii) O mecanismo da foto-oxidação não é bem conhecido. Acredita-se que ocorra na ligação uretano aromática, tanto em MDI como em TDI via quinóide, onde a ligação uretano oxida para uma estrutura quinona-imida, um forte cromóforo, resultando no amarelecimento dos uretanos (Gajewski, 1990).

## d) Solvólise

A ligação uretano pode ser quebrada por álcoois e amins (Figura 2.9). Uma vez que os poliuretanos são sintetizados a partir de uma mistura de compostos hidroxilo di ou tri funcionais, a utilização de amoníaco, amins primárias ou secundárias ou álcoois leva a quebras nas cadeias, em cada molécula que reaja (Kaufman, Veazey, Zampini, Page, & Butler, 1975).

No caso particular do etanol, a sua natureza polar leva a que materiais não metálicos sofram degradação sob a forma de inchaço, retração, endurecimento, fissuras, permeação, entre outros (Boyce, 2007).

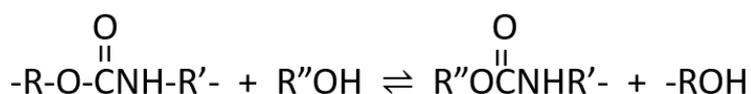


Figura 2.9 - Reação de solvólise do poliuretano com álcool.

### 3 Materiais e Métodos

Com o objetivo de modificar ou melhorar a cola de aglomeração utilizada nas rolhas microaglomeradas de cortiça, o presente trabalho passou por duas etapas distintas, caracterização da cola e a caracterização da rolha.

Para a caracterização da cola, em filme, foram realizados os seguintes ensaios:

- a) Estudo da sua estabilidade quando mergulhada em soluções etanólicas de diferentes volumes, na presença e na ausência de ácido acético;
- b) Estudo da sua resistência à tração.

Quanto à caracterização da rolha, os ensaios realizados foram:

- a) Estudo da variação da densidade da rolha com a variação de diâmetro;
- b) Testes de controlo de qualidade já implementados na empresa;
- c) Estudo da resistência à tração da rolha final;
- d) Estudo da estabilidade da rolha em soluções etanólicas.

Esta caracterização foi feita para rolhas provenientes da extrusão com a cola *standard* utilizada na UI-DS e para rolhas produzidas à escala piloto com as diferentes colas.

Para além do estudo do comportamento das colas, foi também selecionado um reticulante para adição à cola *standard* com o objetivo de melhorar a sua estabilidade.

#### 3.1 Colas de poliuretano e reticulante utilizados

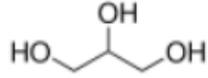
Ao longo do trabalho foram estudadas quatro colas distintas, descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Colas de base poliuretano estudadas.

Cola	Tipo de isocianato	%NCO	Observações
A	TDI	2,0 - 3,5	Cola <i>standard</i> utilizada no processo de extrusão
B	TDI	3,0 - 5,0	Cola alternativa à <i>standard</i>
C	MDI	8 - 10	Cola testada pela primeira vez
D	MDI	6,0 ± 1	Cola alternativa à <i>standard</i>
E	MDI	8,4	Cola testada pela primeira vez

A escolha do reticulante a ser testado foi feita tendo em conta a reatividade do grupo isocianato. Assim, foi selecionado um polioliol com certificado para contacto alimentar, cujas características encontram-se resumidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Propriedades do reticulante estudado (PubChem, 2017).

Composto	Glicerol
Fórmula química	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Estrutura química	
Peso molecular	92,09 g/mol
Temperatura de fusão	18,1 °C
Temperatura de ebulição	290 °C

### 3.2 Preparação e caracterização dos filmes de cola

De forma a conseguir estudar a evolução da cola quando em contacto com soluções etanólicas foram preparados vários filmes com as diferentes amostras. A aplicação da cola foi feita sobre lâminas de vidro previamente pesadas com o auxílio de um aplicador com espessura de aplicação de 0,5 mm (Figura 3.1). A preparação da cola foi feita utilizando 90% m/m de pré-polímero e 10% m/m de água; a preparação da cola com reticulante foi feita mantendo sempre os 10% m/m de água e com 5, 10 e 20% m/m de glicerol. Após aplicação, os filmes foram deixados na estufa a 105 °C durante 15 horas.

Após retiradas da estufa, as lâminas com o filme de cola foram pesadas novamente e colocadas em diferentes soluções etanólicas, nomeadamente em soluções de 20% v/v de etanol, 50% v/v de etanol, 20% v/v de etanol com 3% v/v de ácido acético e 50% v/v de etanol com 3% v/v de ácido acético, de maneira a simular o teor alcoólico de vinhos e de bebidas espirituosas. Foi inserida a variável do ácido, uma vez que as bebidas espirituosas possuem um pH por volta de 4. Para avaliação da reprodutibilidade foram preparadas três soluções e 3 filmes de cola para cada ensaio.

Semanalmente, os filmes foram retirados da solução, enxugados, pesados, medidos em comprimento, largura e espessura, deixados na estufa a secar durante 24 horas a 40 °C e mergulhados novamente na respetiva solução.

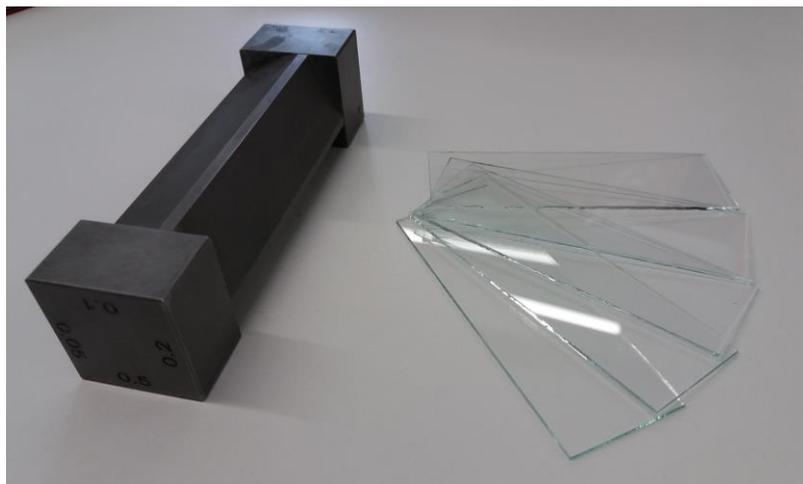


Figura 3.1 - Aplicador de cola e lâminas utilizadas para a preparação dos filmes de cola.

Deste modo, a avaliação do comportamento do filme de cola foi feita a nível de absorção e variação de volume percentuais em relação ao estado inicial (Equações 3.1 e 3.2), tanto para os filmes húmidos como para os filmes após secagem em estufa.

$$\text{Absorção (\%)} = \frac{m - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Variação de volume (\%)} = \frac{V - V_{\text{inicial}}}{V_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (3.2)$$

Em que  $m$  e  $V$  correspondem à massa e volume, respetivamente, no momento em que o comportamento do filme de cola está a ser analisado. No Anexo A encontra-se um exemplo de cálculo relativo a esta análise.

### 3.3 Produção de rolhas à escala piloto

Para o estudo do comportamento da cola como aglomerante de cortiça, foram produzidos vários lotes de rolhas numa moldadora piloto (Figura 3.2a) para posterior caracterização. O molde utilizado possui 24 cavidade de dimensão 38 mm x 24 mm.

As rolhas foram produzidas seguindo a formulação da moldadora industrial, utilizando uma compressão (quociente entre o volume de mistura introduzido e o volume para o qual ela é comprimida dentro do molde) de 4. A mistura de todos os componentes (granulado, cola e óleo parafínico) foi feita com auxílio a uma batedeira (Figura 3.2c), e posteriormente foi transferida para os moldes (Figura 3.2b), onde foi cozida durante 40 minutos a 130 °C. Os corpos produzidos foram retificados para calibres de 27 mm x 19,5 mm e 27 mm x 23,5 mm, em rolha chanfrada, e tratados com parafina sólida, um dos tratamentos *standard* realizados à superfície de rolhas de cortiça.

Quanto à produção de rolhas com reticulante, as proporções de cortiça e óleo parafínico foram mantidas e parte da cola foi substituída pelo respetivo reticulante em percentagens de 5, 10 e 20% m/m.



Figura 3.2 - Moldadora piloto (a), moldes utilizados (b) e misturadora (c).

### 3.4 Caracterização de corpos e rolhas

#### 3.4.1 Determinação de dimensões e massa volúmica aparente

A determinação da densidade aparente da rolha ou corpo é feita pelo quociente entre a sua massa e volume calculado, de acordo com a equação 3.3.

$$\rho = \frac{m \times 10^6}{\pi \times (d/2)^2 \times L} \quad (3.3)$$

Onde  $\rho$  corresponde à densidade aparente em  $\text{kg/m}^3$ ,  $m$  à massa da rolha em gramas,  $d$  ao diâmetro médio da rolha em milímetros e  $L$  ao comprimento da rolha em milímetros. Todas as rolhas foram numeradas e para cada rolha foi medido o seu peso numa balança, o comprimento e dois diâmetros, dos quais se calcula o valor médio. O resultado final é apresentado sob a forma de média de todos os valores medidos. Para os ensaios efetuados com as rolhas produzidas na moldadora piloto foram utilizadas 12 rolhas por amostra.

Os valores de densidade admitidos para os diferentes tipos de corpos e rolhas aglomeradas encontram-se descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Valores limite de densidade para corpos e rolhas NT e NC.

	Limite de densidade ( $\text{kg/m}^3$ )
Corpo NT	$340 \pm 40$
Rolha acabada NT	$340 \pm 40$
Corpo NC	$275 \pm 25$
Rolha acabada NC	$280 \pm 40$

### 3.4.2 Determinação da humidade

A determinação da humidade é feita com o auxílio de um higrómetro (*AquaBoy*). O aparelho é um equipamento analógico, composto por um registador e por um eléctrodo de duas agulhas que é introduzido no interior da rolha. São aceites valor de humidade da rolha entre 4 e 8%, à temperatura ambiente.

### 3.4.3 Teste de fervura em água

O teste de fervura em água consiste na fervura das rolhas, em qualquer etapa do processo produtivo, durante uma hora. O objetivo é confirmar a qualidade do aglomerante, garantindo que não há desagregação da rolha. Para avaliar a reprodutibilidade dos resultados, o teste foi realizado a 5 rolhas por amostra.

### 3.4.4 Teste de absorção *standard*

O teste de absorção foi feito com uma amostragem de 8 rolhas, seguindo o procedimento interno da empresa.

Todas as rolhas utilizadas são numeradas de 1 a 8, pesadas e a sua massa inicial é registada. Posteriormente colocam-se as rolhas submersas em água dentro de um frasco na estufa a 50 °C durante 72 horas. Após retiradas de água, as rolhas são deixadas sobre papel de filtro durante 30 minutos e, de seguida, pesadas. A quantidade percentual de água retida pela rolha é feita pela diferença de massa inicial e final, recorrendo à equação 3.1.

### 3.4.5 Absorção em álcool

Com o objetivo de estudar o comportamento da cola em rolhas acabadas, foi seguido o mesmo procedimento utilizado para os filmes de cola. As rolhas foram mergulhas em soluções etanólicas de 20 e 50% v/v, ambas com 3% v/v de ácido acético. Semanalmente as rolhas foram retiradas da solução e, para rolha húmida e após secagem em estufa a 40°C durante 24 horas, avaliou-se: o aspeto das rolhas, a variação dimensional e a absorção. Para cada uma das soluções foram utilizadas seis rolhas.

### 3.4.6 Forças de inserção e extração

Este teste consiste na medição da força necessária para inserir e retirar uma rolha capsulada da garrafa, recorrendo a um sistema de medição de forças de extração (*ExtraLab Plus*). Após registo da força de inserção, a rolha capsulada fica inserida na garrafa durante 1 hora, para garantir a sua adaptação ao perfil do gargalo, só depois é realizada a extração. O resultado das forças de inserção e extração é recolhido diretamente do aparelho, e encontra-se expresso em decanewtons (daN). Para a força de inserção são admitidos valores entre 15 e 20 daN, no caso da força de extração aceitam-se valores entre 5 e 11 daN.

Neste teste foram utilizadas 12 rolhas por amostra, para avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

### 3.4.7 Teste de compressão e relaxação

Para o teste de determinação das forças de compressão e relaxação das rolhas é utilizada uma prensa dinamómetro e comparador, para medir a altura de compressão e relaxação a que rolha deve ser sujeita. Assim, a rolha é comprimida até um diâmetro de 16,5 mm, de onde se obtém a força de compressão, e posteriormente relaxada até 19,5 mm durante 5 minutos, no final dos quais é lido o valor registado, correspondente à força de relaxação. Devido às limitações do aparelho, para este ensaio foram utilizadas rolhas de calibre 38x24 mm.

O teste foi feito em 5 provetes, sendo o resultado final apresentado sob a forma de média aritmética dos valores de cada rolha ensaiada. Os valores aceites para rolha aglomerada encontram-se entre 70 e 80 daN para a força de compressão e 5 a 15 daN para a força de relaxação.

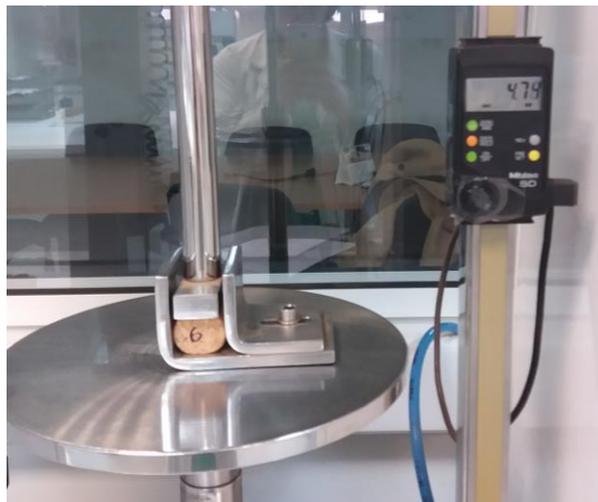


Figura 3.3 - Prensa e comparador, utilizados no ensaio de compressão e relaxação.

### 3.4.8 Rotura da rolha por torção

O método de rotura por torção da rolha é feito com o auxílio de um torsiómetro (*TorsiLab*) e consiste na aplicação de torção axial na rolha, permitindo analisar a sua homogeneidade, flexibilidade e resistência pela medição dos valores do momento torsor,  $T$ , e ângulo de rotação em que ocorreu o momento máximo. Para além desses valores é também calculada a tensão de corte,  $\tau$ , na superfície da rolha ( $d/2$ ), equação 3.4.

$$\tau = \frac{16 \times T}{\pi \times d^3} \times 10^3 \text{ daN/cm}^2 \quad (3.4)$$

Os valores mínimos aceites para aprovação de lotes são:

- a) 6 daN/cm<sup>2</sup> para a tensão de corte;

- b) 16 daN.cm para o momento torsor;
- c) 30° para o ângulo de rotação onde ocorre o momento de torção máximo.

Devido às limitações do equipamento, direcionado para o calibre de rolhas de vinho, as rolhas utilizadas neste ensaio foram retificadas para um calibre de 38x24 mm.

### 3.5 Testes de tração

O teste de tração é um dos testes mecânicos mais utilizados na caracterização de materiais, dando informação sobre a sua elasticidade (módulo de Young) e tensão de cedência. O teste é feito, submetendo uma amostra a uma carga aplicada uniaxialmente ao longo do seu comprimento até que ocorra fratura. O resultado final é representado em tensão,  $\sigma$ , vs elongação, para que os dados sejam comparáveis, já que a tensão corresponde à normalização da força pela área do provete.

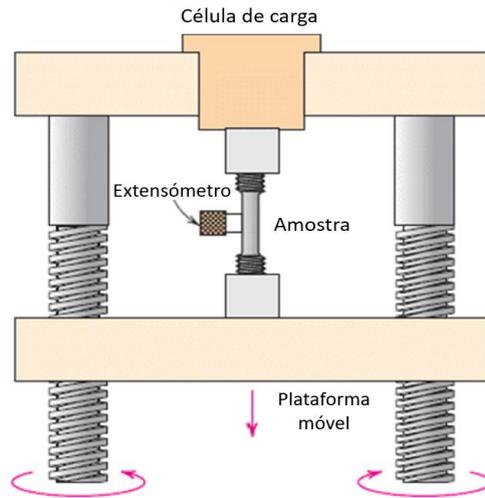
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.5)$$

A tensão de cedência corresponde à tensão máxima suportada pelo material e a elasticidade é calculada pelo declive da reta tangente à curva inicial do gráfico, tal como representado na **Erro! A origem da referência não foi encontrada..**

*Representação esquemática de uma curva de tensão vs. elongação (Adaptado de Callister & Rethwisch, 2010).*

Para a realização deste teste é necessária uma célula de carga, responsável por medir a força a que o provete está submetido, e um extensómetro de velocidade ajustável, responsável por submeter a amostra à força de tração, a Figura 3.4 representa esquematicamente o teste de tração (Callister & Rethwisch, 2010).

Para todos os ensaios de tração efetuados foi utilizada uma reprodutibilidade de cinco provetes por amostra e uma velocidade de deslocamento de 10 cm/min.



*Figura 3.4 - Representação esquemática do equipamento utilizado para testes de tração (Adaptado de Callister & Rethwisch, 2010).*

Foi garantido o máximo de uniformidade dimensional aos provetes utilizados para os ensaios que foram realizados a diferentes materiais, nomeadamente:

- a) Filmes de cola;
- b) Corpos produzidos na moldadora piloto, laminados;
- c) Corpos produzidos na moldadora piloto após contacto com soluções etanólicas de 20 e 50% v/v.

## 4 Resultados e Discussão

O presente trabalho teve como objetivo o melhoramento do produto proveniente do processo de extrusão, a rolha Neutrotop. Para isso foi feito um estudo de caracterização do processo e do produto final, fazendo sempre um paralelismo com o produto obtido por moldação, a rolha Neutrocork, uma vez que à escala piloto foi utilizada uma moldadora para produção de rolhas. Passou-se ainda pela caracterização das colas utilizadas na UI-DS, bem como de novas colas propostas por diferentes fornecedores e pelo estudo da adição de agentes reticulantes à cola *standard*, denominada por cola A.

### 4.1 Estabilidade dos filmes de cola em soluções etanólicas

Com o objetivo de caracterizar e estudar o comportamento e desempenho das colas estudadas em diferentes ambientes, mergulharam-se os filmes em soluções etanólicas de 20 e 50% v/v, com o objetivo de simular o contacto com vinhos e bebidas espirituosas, respetivamente. Este estudo foi feito para as colas A, B, D e E, não tendo sido feito na cola C, já que foi difícil espalhar a cola para formar um filme uniforme, devido à existência de bolhas de ar. Na Figura 4.1 encontram-se os filmes reticulados das diferentes colas.

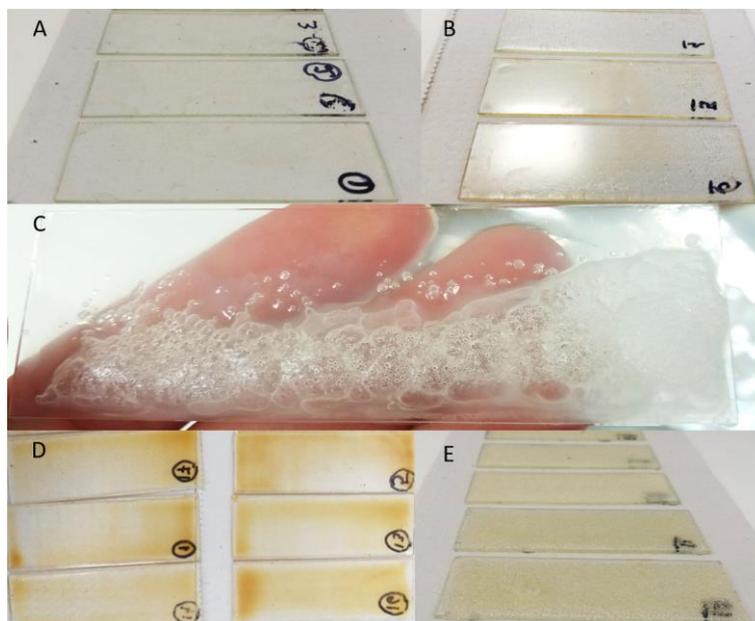


Figura 4.1 - Filmes das colas A, B, C, D e E reticuladas.

Foi ainda testada a adição de um reticulante à cola A, tendo-se produzido filmes com 5, 10 e 20% m/m de glicerol. No entanto, houve dificuldade na homogeneização da mistura, pelo que após retirar da estufa eram visíveis aglomerados de glicerol que se tinham isolado da cola.

Posto isto, o reticulante foi testado apenas em rolha, não tendo sido feito qualquer teste em filme.

#### 4.1.1 Testes de absorção e variação de volume dos filmes de cola

Embora o tratamento de dados tenha sido feito individualmente de maneira percentual, a aplicação dos filmes de cola sobre as lâminas de vidro foi feita de maneira a garantir dimensões e massas o mais uniforme possível, entre filmes, para minimizar ao máximo a influência desta variável sobre os resultados. Os valores de massa aplicados sobre as lâminas encontram-se descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Massas médias de cola aplicadas sobre as lâminas de vidro, em gramas.

	A	B	D	E
<b>20% v/v Etanol</b>	0,63 ± 0,03	0,68 ± 0,02	0,41 ± 0,03	0,67 ± 0,04
<b>50% v/v Etanol</b>	0,65 ± 0,01	0,44 ± 0,18	0,48 ± 0,02	0,62 ± 0,02
<b>20% v/v Etanol + 3% v/v Ácido Acético</b>	0,67 ± 0,01	0,33 ± 0,10	0,51 ± 0,06	0,52 ± 0,02
<b>50% v/v Etanol + 3% v/v Ácido Acético</b>	0,66 ± 0,01	0,48 ± 0,02	0,50 ± 0,04	0,51 ± 0,03

No geral, verifica-se que as maiores disparidades de valores de massa de filme aplicados sobre as lâminas correspondem aos provetes de cola B destinados às soluções de 50% v/v de etanol e de 20% v/v de etanol com 3% v/v de ácido acético. Os restantes valores apresentam um erro associado baixo.

Nas Figuras 4.2 e 4.5 encontram-se resumidos os resultados experimentais da caracterização dos filmes de cola, com a variação de massa (Absorção, em %) dos mesmos. No mesmo gráfico, são primeiro apresentados os resultados do filme húmido, seguidos dos resultados após secagem (referentes ao dia seguinte). Este procedimento foi seguido semanalmente, ao longo de 4 semanas.

É de esperar que a capacidade de absorção do polímero seja tanto maior quanto maior a semelhança entre o solvente e o polímero. Sendo o etanol uma molécula polar, quanto maior a polaridade do poliuretano, maior será o grau de absorção. A difusão de moléculas pequenas, como é o caso do etanol, no volume livre do polímero atua como plastificante localizado, reduzindo interações moleculares (Seixas, 2013).

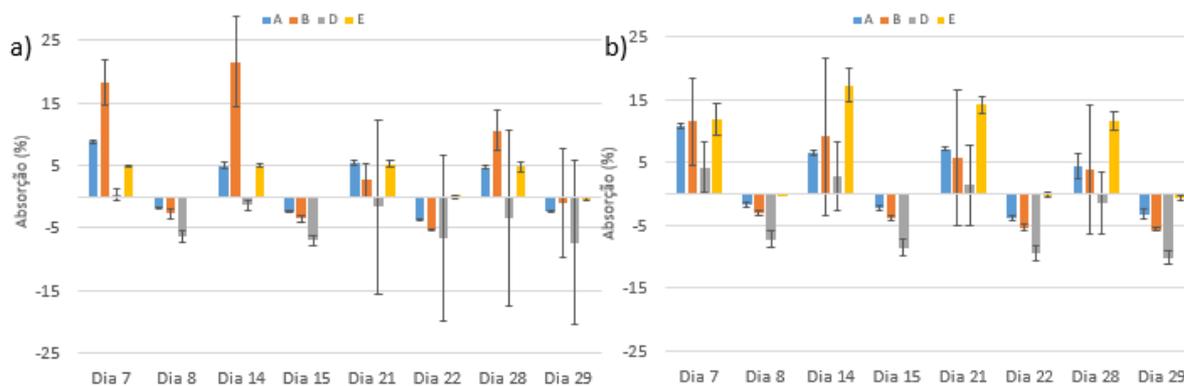


Figura 4.2 - Variação mássica dos filmes de cola ao longo dos ciclos de absorção e secagem, em solução de a) 20% v/v de etanol e b) 20% v/v de etanol com 3% v/v de ácido acético.

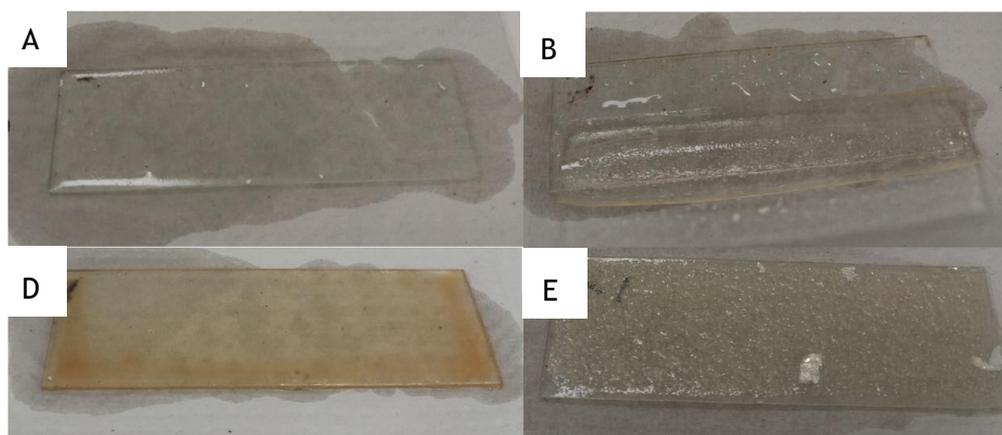
A Figura 4.2a, apresenta os resultados de variação mássica dos diferentes filmes mergulhados numa solução etanólica de 20% v/v, ao fim de sete dias, bem como a variação de massa depois de estes terem sido colocado na estufa durante 24 horas (dia 7 para dia 8), tendo sido novamente mergulhado em solução. Este procedimento foi repetido semanalmente até ao dia 29. Verifica-se que a capacidade de absorção é maior para as colas A e B, colas TDI, do que para as D e E, colas MDI. Em todos os filmes, após secagem, nota-se uma perda de massa que varia, aproximadamente, entre 0 e 15% em relação ao valor inicial (massa de filme no “dia 0”).

Quanto às colas A e B, verifica-se que a cola A tem uma menor capacidade de absorção do que a cola B, quando mergulhada em 20% de etanol, principalmente nas duas semanas iniciais do ensaio. Quando é adicionado o ácido acético este não parece afetar o comportamento da cola A, no entanto verifica-se que a cola B se mantém instável, comportamento já observado na ausência do ácido, mas que aparenta ser aumentado na presença deste, pelo aumento do erro associado a estas medições.

As colas de base MDI (D e E) mostraram-se mais estáveis em comparação com as colas TDI, quando mergulhadas em solução etanólica de 20% v/v. A adição de ácido acético influencia a cola E, que passa de uma absorção que ronda os 5% para 15% de absorção em relação à massa inicial. Apesar disso, verifica-se que a cola E, após secagem em estufa, consegue retomar praticamente a massa inicial, o que não acontece com mais nenhuma cola, que aparentam uma massa inferior à inicial. Segundo Norgren, o ácido acético, em concentração de 30% v/v, têm efeitos severos no poliuretano (Norgren, 2017). Considerando que o ácido acético se encontra numa concentração dez vezes inferior ao estudado, é expectável uma influência mas com um efeito inferior e que este é utilizado na produção de dispersões catiónicas de poliuretano, é possível que haja uma reação de oxidação quando em contacto com os filmes de cola (Remya, Patil, Abitha, & Mishra, 2015).

Nalguns ensaios é visível que o valor médio de absorção dos filmes de cola tem um erro associado bastante elevado, chegando a ser maior do que o próprio valor médio de absorção. Este efeito é notório também na presença de ácido acético. Esta variação encontra-se associada a diferenças no comportamento dos filmes, dentro da mesma cola, tendo-se inicialmente determinado um número de filmes para cada ensaio que se revelou insuficiente. Apesar disso, estes resultados permitiram tirar importantes ilações na pré-seleção de colas para os ensaios industriais e para o comportamento esperado em rolha, dado que este era um teste preliminar.

A nível de aspeto visual (cor, variação de volume, deformação de filme), todas as colas se mantiveram estáveis em soluções de 20% de etanol, com e sem ácido acético, tendo um aspeto bastante semelhante independentemente da solução em que estiveram mergulhadas. A cola B apresentou a maior deformação dimensional, tal como se pode verificar pela Figura 4.3. Ao longo do tempo, a cor dos filmes de cola mergulhados em soluções de 20% v/v de etanol manteve-se igual ao original.



*Figura 4.3 - Filmes de colas após terem sido retirados de soluções etanólicas de 20% v/v, no dia 14.*

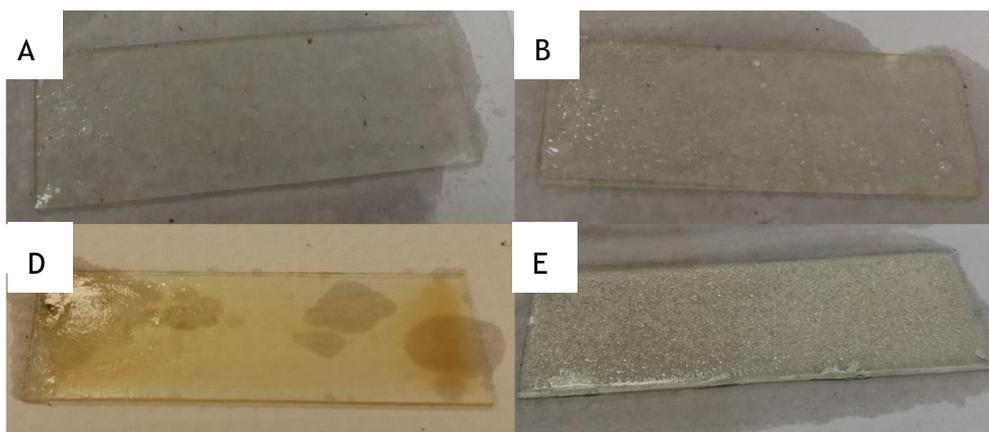


Figura 4.4 - Filmes de colas após terem sido retirados de soluções etanólicas de 20% v/v com 3% v/v de ácido acético, no dia 14.

Quanto à variação dimensional, após medição das dimensões e tratamento de dados, verificou-se que o método inicialmente definido apresenta erros de medição elevados. Para além disso, a própria conformação de alguns filmes (enrolados sobre si próprios) após retirados da solução ou da estufa, dificultou bastante a medição precisa dos mesmos. Posto isto, na Tabela 4.2 é apresentada uma análise qualitativa da deformação volúmica dos filmes mergulhados em soluções de 20% v/v de etanol, com e sem ácido acético.

Tabela 4.2 - Avaliação qualitativa da variação dimensional dos filmes de cola em solução de 20% v/v de etanol e 20% v/v de etanol com 3% v/v de ácido acético.

	20% v/v etanol				20% V/V etanol + 3% v/v ácido acético			
	A	B	D	E	A	B	D	E
Dia 7	=	+	=	=	=	=	=	=
Dia 8	=	+	=	=	=	=	=	=
Dia 14	=	+	=	=	=	=	=	=
Dia 15	=	+	=	=	=	=	=	=
Dia 21	=	+	=	=	=	=	=	=
Dia 22	=	+	=	=	=	=	=	=
Dia 28	=	+	=	=	=	=	=	=
Dia 29	=	+	=	=	=	=	=	=

Legenda:  
 = dimensões mantiveram-se  
 + expansão dos filmes  
 - retração dos filmes

Verificou-se que, a nível dimensional, todas as colas mantiveram as dimensões originais quando mergulhadas em solução de 20% v/v de etanol com 3% v/v de ácido acético. Em solução de 20% v/v de etanol a cola B apresenta um aspeto inchado depois de retirada da solução, mantendo um tamanho superior ao original mesmo após secagem, que vai de encontro aos elevados valores de absorção mássica apresentados.

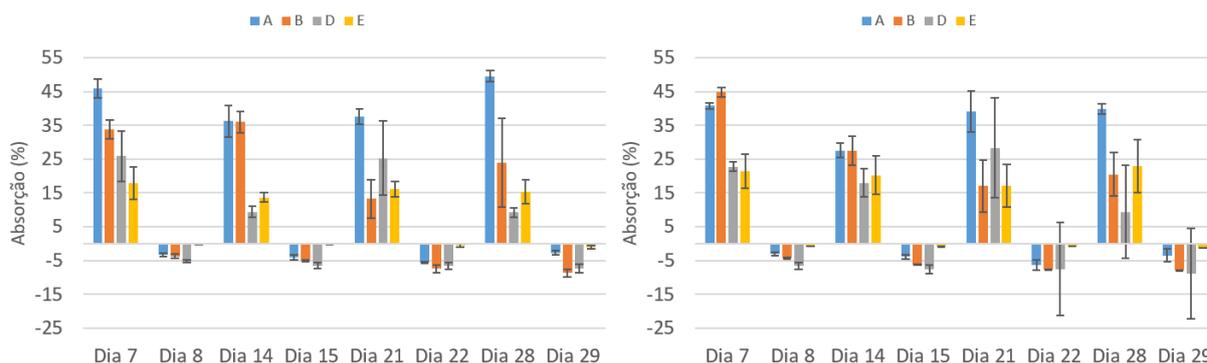


Figura 4.5 - Variação mássica dos filmes de cola ao longo dos ciclos de absorção e secagem, em solução de a) 50% v/v de etanol e b) 50% v/v de etanol com 3% v/v de ácido acético.

No caso dos filmes mergulhados em soluções etanólicas de 50% v/v, verifica-se uma absorção percentual maior do que em 20% v/v de etanol (cerca do dobro), indicador de uma maior afinidade da cola de poliuretano com álcool, do que com água. No geral, na ausência de ácido acético, destaca-se o desempenho da cola E, já que esta tem, em média, menor capacidade de absorção e, uma vez seca, retoma praticamente o estado inicial. A disparidade dos valores obtidos, representada pelo erro, pode estar associada a erros do operador, já que após retirados da solução os filmes de cola eram enxugados manualmente de maneira a retirar todo o líquido à superfície, podendo isto ter sido feito de maneira menos eficiente nalguns deles. Para além disso, é possível que exista uma inconsistência estrutural da cola.

A presença de ácido acético, aparentemente não influencia significativamente o comportamento dos filmes de cola, sendo a imersão em solução etanólica de 50% v/v determinante no comportamento dos filmes. No entanto, esta aparente falta de influência por parte do ácido acético pode encontrar-se relacionada com o facto de a solução estar muito concentrada em etanol, o que leva a que a influência do ácido seja mascarada pela influência do etanol. É de notar que, apesar do ácido acético ter sido utilizado nos ensaios para simular o pH das bebidas espirituosas, este não é o ácido presente em maior quantidade. Os restantes ácidos encontrados neste tipo de bebidas (por exemplo ácido tartárico, ácido cáprico, ácido butanoico) podem ter influências diferentes na cola de poliuretano (Boyle, et al., 2013).

Visualmente, verificou-se uma deformação dimensional notável em todas as colas exceto na cola E que manteve a dimensão original, tal como se pode verificar pela Figura 4.6. A presença de ácido acético, aparentemente não teve qualquer influência e, portanto, apenas são apresentados os filmes que foram retirados das soluções de 50% v/v de etanol. Ao fim de duas semanas, verificou-se um amarelecimento dos filmes das colas A e B após secagem. Quanto à cola D, como esta apresenta um aspeto amarelado desde que sofre o processo de reticulação, tornou-se difícil a detenção de alterações na sua cor.

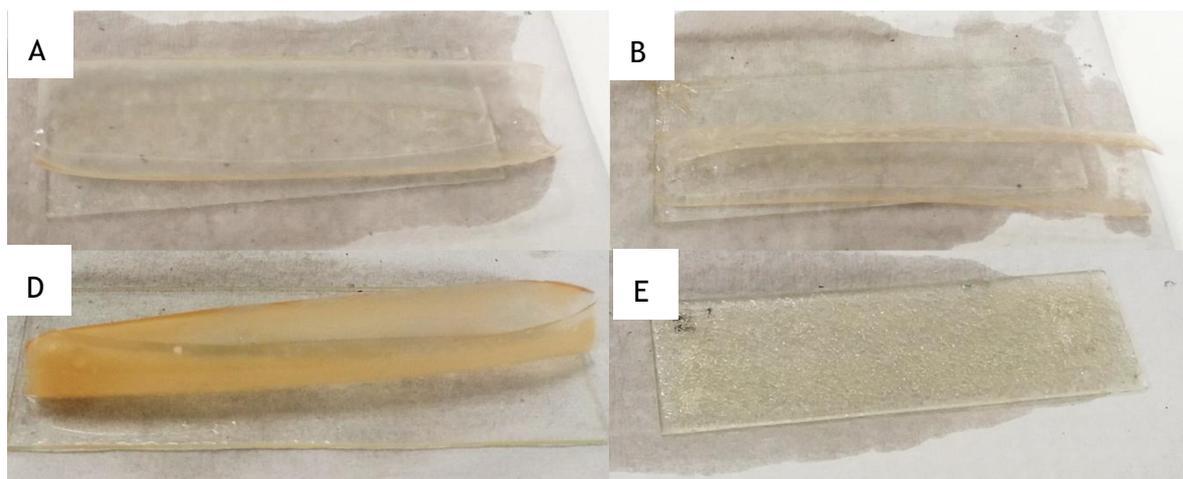


Figura 4.6 - Filmes de colas depois de retirados de soluções etanólicas de 50% v/v, no dia 14.

Foi novamente feita uma análise qualitativa relativamente ao inchamento dos filmes de cola. Em solução etanólica de 50% v/v, como é bastante evidente o inchamento dos filmes, foi feita uma comparação não só com o seu estado inicial mas também entre eles, sendo que os filmes que incharam mais em cada dia tem por indicação o símbolo “+++” (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Avaliação qualitativa da variação dimensional dos filmes de cola em solução de 50% v/v de etanol e 50% v/v de etanol com 3% v/v de ácido acético.

	50% v/v etanol				50% v/v etanol + 3% v/v ácido acético			
	A	B	D	E	A	B	D	E
Dia 7	++	+++	+	=	++	+++	+	=
Dia 8	-	-	-	=	-	-	-	=
Dia 14	++	+++	+	=	++	+++	+	=
Dia 15	-	-	-	=	-	-	-	=
Dia 21	++	+++	+	=	++	+++	+	=
Dia 22	-	-	-	=	-	-	-	=
Dia 28	++	+++	+	=	++	+++	+	=
Dia 29	-	-	-	=	-	-	-	=

Legenda:  
 = dimensões mantiveram-se  
 + expansão dos filmes  
 - retração dos filmes

Verificou-se que há uma elevada deformação dimensional, quando em contacto com soluções etanólicas de 50% v/v, em todas as colas, à exceção da cola E. A cola B foi a menos estável, com uma deformação dimensional superior a todas as outras. Este comportamento foi também verificado por Seixas, que testou dois tipos de poliuretano (poliéter e poliéster), verificando que ambos apresentaram elevadas absorções e aumento de volume. No poliuretano poliéster verificou-se um escurecimento após contacto com etanol a uma temperatura de 60 °C, indício de que o polioliol presente nas colas A e B podem ter essa origem dado que esse amarelecimento também é observado nessas referências (Seixas, 2013).

### 4.1.2 Ensaio de tração

Foram feitos ensaios de tração aos filmes das colas A, B, D e E, tentando garantir ao máximo uma espessura e largura constantes ao longo do filme. Os resultados médios para cinco provetes testados encontram-se representado na Tabela 4.4.

*Tabela 4.4 - Resultados de tensão máxima e módulo de Young para quatro das colas estudadas.*

Cola	Tensão máxima de rotura à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)
A	0,88 ± 0,11	0,27 ± 0,04
B	0,63 ± 0,08	0,33 ± 0,11
D	2,09 ± 0,29	0,88 ± 0,10
E	2,34 ± 0,24	1,48 ± 0,17

Verifica-se que a maior resistência à rotura traduzida no maior valor do módulo de Young, indicador da rigidez de um material, se encontram associados às colas D e E, tal como seria de esperar dada a natureza de isocianatos nelas presentes, de base MDI. As colas TDI apresentam-se menos rígidas, capazes de uma maior elongação, com tensões máximas de rotura à tração inferiores, pois a força necessária para alongar um material flexível é menor que a aplicada a um material rígido. No Anexo C encontram-se alguns gráficos de tensão vs elongação que evidenciam a capacidade de distensão dos materiais. Não foi possível tirar conclusões acerca da capacidade de elongação do material uma vez que os provetes utilizados apresentavam diferenças de dimensões (relacionado com a dificuldade de espalhar filmes homogêneos entre si).

## 4.2 Caracterização dos produtos finais

### 4.2.1 Caracterização e comparação dos produtos NT e NC

Tal como descrito anteriormente, é de notar que os corpos de microaglomerado de cortiça acabados de sair do respetivo processo ainda não se encontram estáveis para posterior processamento. Assim, foi feito um estudo quanto à diferença da massa volúmica aparente dos corpos antes e após o período de estabilização de dois dias. Recolheram-se corpos acabados de sair da moldadora e da extrusora, que foram imediatamente medidos e pesados. O procedimento foi repetido dois dias depois e os resultados encontram-se representados na Figura 4.7.

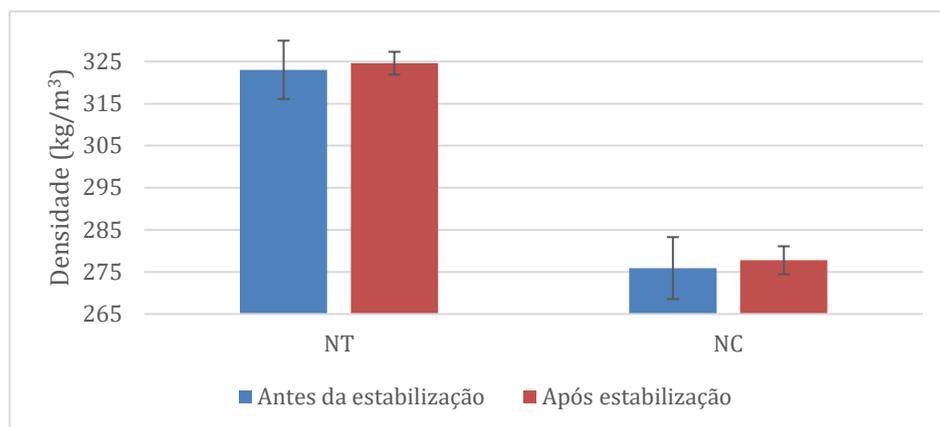


Figura 4.7 - Evolução da massa volúmica aparente dos corpos antes e após 48 horas de estabilização, para os produtos produzidos por extrusão (NT) e moldação (NC).

Após medição dos corpos, verifica-se que ao longo do tempo existe uma contração dos corpos de cerca de 1% (ver Anexo B). Esta contração poderá estar relacionada não só com a perda de humidade do corpo durante esse tempo, mas também porque, embora a reação de polimerização da cola seja impulsionada pela temperatura e a reação seja praticamente completa dentro da estufa, a humidade presente na rolha e no ambiente leva a que exista uma contínua reação e um aumento da reticulação da rede polimérica, levando a um aumento de densidade.

É de notar que o produto obtido por extrusão tem uma densidade mais elevada do que o produto obtido por moldação devido à maior compressão da mistura no tubo de extrusão.

Foi avaliado o valor médio de absorção e a variação dimensional dos corpos NT e NC, os resultados encontram-se descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores de absorção e de variação dimensional dos corpos NT e NC após absorção.

	NT	NC
<b>Absorção média (%)</b>	21,54 ± 1,37	19,32 ± 1,53
<b>Variação de Volume (%)</b>	-0,95 ± 1,16	-4,63 ± 1,07

Pela análise da Tabela 4.5, conclui-se que, em corpo, as absorções tomam valores semelhantes, havendo uma retração de volume em ambos os casos, mas mais acentuado na rolha NC. Quanto à variação de volume, seria de esperar que este aumentasse, uma vez que é absorvida água, no entanto o contrário acontece. Esta diminuição de volume pode estar relacionada com um rearranjo das ligações poliméricas. Sabe-se que, durante a absorção, há difusão de moléculas de água para os espaços vazios entre as ligações, podendo haver um rearranjo molecular após saída destas moléculas. No final, poderá ter-se uma estrutura

diferente da inicial, mais cristalina, que por sua vez ocupa menos espaço. Por outro lado, caso haja uma contínua reticulação com a humidade a que as rolhas estão expostas e, tendo o produto NC uma densidade mais baixa, torna-se mais propenso a uma redução de volume. No caso das rolhas NT, como os grânulos já se encontram mais empacotados, o processo de reticulação não terá uma influência tão acentuada. Foi realizada uma análise DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) de forma a verificar diferenças de cristalinidade no polímero. Não foi identificado qualquer pico, indicio de que não existem alterações na cristalinidade do poliuretano analisado.

#### 4.2.2 Caracterização da eficiência do processo de extrusão

Como estudo preliminar à qualidade do produto final obtido por extrusão, foram recolhidas amostras de três extrusoras diferentes e avaliou-se a variação da densidade da rolha ao longo do diâmetro, indicador da qualidade da aglomeração.

Assim, procedeu-se à sucessiva rebaixa de diâmetro de corpos com dimensões originais de 29x22 mm e 29x23 mm. A cada rebaixa foram medidas as respetivas dimensões e peso do corpo, para o cálculo da densidade. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 4.8.

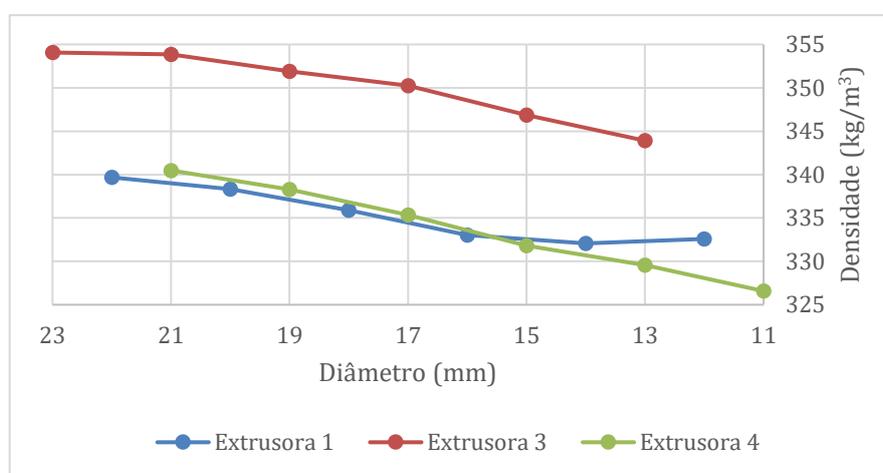


Figura 4.8 - Evolução da densidade dos corpos de diferentes extrusoras com a diminuição do diâmetro.

Como é possível observar, existe um decréscimo da densidade dos corpos com a diminuição do diâmetro, para as três extrusoras estudadas, indicador de que o processo de aglomeração é mais eficiente na periferia da rolha do que no centro. Isto é explicado pelo facto de o fluxo de calor ser bastante maior junto às paredes dos tubos do que no interior, uma vez que a capacidade calorífica da cortiça é bastante baixa.

A dificuldade de transferência de calor para o interior dos bastões de extrusão pode originar problemas no desempenho da rolha, principalmente a nível de vedação, já que o centro da rolha pode ser permeável a gás e a líquido por má aglomeração.

#### 4.2.3 Densidade aparente das rolhas produzidas à escala piloto

Após produção de rolhas na moldadora piloto, todos os lotes foram medidos antes e após o período de estabilização de 48 horas de maneira a comparar o comportamento da cola após polimerização na estufa.

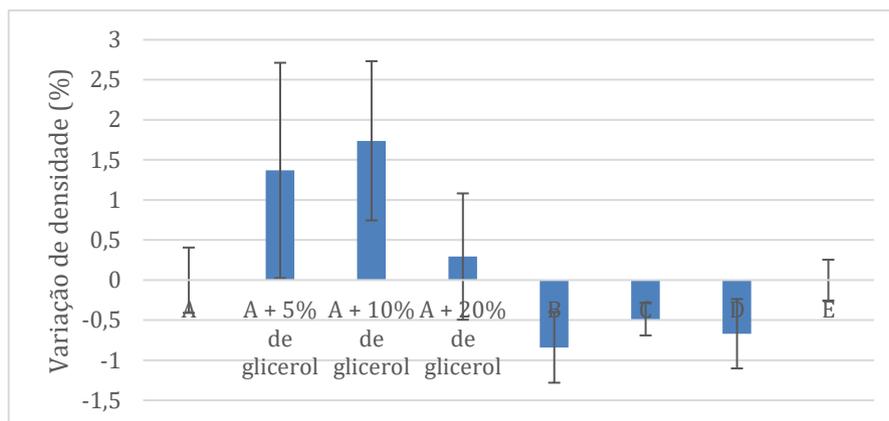


Figura 4.9 - Variação de densidade das rolhas fabricadas à escala piloto após período de estabilização.

Relativamente à variação de densidade dos corpos produzidos na moldadora piloto, verifica-se que não existe uma tendência evidente. As baixas variações de densidade, entre -1 e 2%, com os elevados erros associados não permitem tirar ilações conclusivas relativamente ao comportamento das colas, em rolha, durante o processo de estabilização de 48 horas.

Assim, foi feita uma análise de significância, patente no Anexo D, de maneira a perceber diferenças significativas de comportamento entre diferentes formulações. Desta maneira, foi possível perceber que existe uma diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre o comportamento da cola A relativamente à cola A com 5% e com 10% m/m de glicerol, tendendo as últimas para um maior aumento de densidade após estabilização. No geral, esta tendência para um aumento de densidade, verifica-se quando as rolhas fabricadas com a cola A que contém 5 e 10% m/m de glicerol são comparadas com qualquer outra formulação.

Associada à falta de tendência a nível de variação de densidade das rolhas com a cola A, podem estar as diferentes condições processuais em relação à moldação e extrusão à escala industrial. Isto pode levar a que exista um comportamento diferente por parte dos corpos produzidos à escala piloto, face aos corpos *standard*.

De notar que, ao contrário das colas A, B e D, o período de estabilização da cola C e E não são conhecidos, tendo-se estabelecido as 48 horas já definidas para as restantes colas. A variação

de densidade ao longo das 48 horas de estabilização, tanto pode estar relacionada com uma contínua reticulação da cola de poliuretano como também se pode relacionar com uma perda de massa associada à diminuição de densidade.

Ao longo do processo de estabilização, independentemente da cola, é verificada uma diminuição de humidade do corpo em cerca de 1%.

As densidades médias finais dos corpos encontram-se todas dentro da mesma gama de valores e dentro do limite aceite para rolha NT. Na Tabela 4.6 encontram-se descritos os valores de densidade final para cada uma das colas.

*Tabela 4.6 - Densidade dos corpos produzidos na moldadora piloto, após estabilização de 48 horas.*

Cola	Densidade final (kg/m <sup>3</sup> )
A	324 ± 5
B	321 ± 3
C	323 ± 5
D	320 ± 2
E	324 ± 3
A + 5% m/m de glicerol	315 ± 4
A + 10% m/m de glicerol	323 ± 5
A + 20% m/m de glicerol	322 ± 6

Uma vez estabilizados, os corpos foram retificados para rolhas 27 mm x 19,5 mm e 27 mm x 23,5 mm, ambas chanfradas. As densidades das rolhas encontram-se descritas na Tabela 4.7.

*Tabela 4.7 - Densidade das rolhas acabadas para os diferentes calibres.*

Cola	Densidade da rolha	Densidade da rolha
	27mm x 19,5 mm (kg/m <sup>3</sup> )	27 mm x 23,5 mm (kg/m <sup>3</sup> )
A	311 ± 7	314 ± 11
B	312 ± 3	310 ± 5
C	317 ± 14	313 ± 11
D	313 ± 4	320 ± 6
E	312 ± 13	298 ± 11
A + 5% m/m de glicerol	309 ± 6	302 ± 15
A + 10% m/m de glicerol	311 ± 7	310 ± 6
A + 20% m/m de glicerol	310 ± 5	306 ± 7

No geral, praticamente todas as rolhas produzidas encontram-se com uma densidade dentro do limite especificado para NT.

#### 4.2.4 Absorção em álcool

O ensaio de absorção em álcool foi feito para todas as colas em 20 e 50% v/v de etanol. As rolhas com reticulante apenas foram testadas em solução etanólica de 50% v/v. Todos os ensaios de absorção foram feitos na presença de ácido acético.

Pela análise da Figura 4.10, verifica-se que o melhor comportamento a nível de absorção de líquido está associado à cola C, de base MDI, tendo esta apresentado sempre um valor menor em comparação com as restantes colas. No entanto, a recuperação após secagem parece ser prejudicada mostrando que a solução etanólica tem mais dificuldade em entrar, mas também é mais difícil sair. Nas rolhas formuladas com as colas A e B, de base TDI, e com as colas D e E, de base MDI, não se observa diferenças significativas na absorção, notando-se apenas uma leve tendência para que as colas de base MDI absorvam mais.

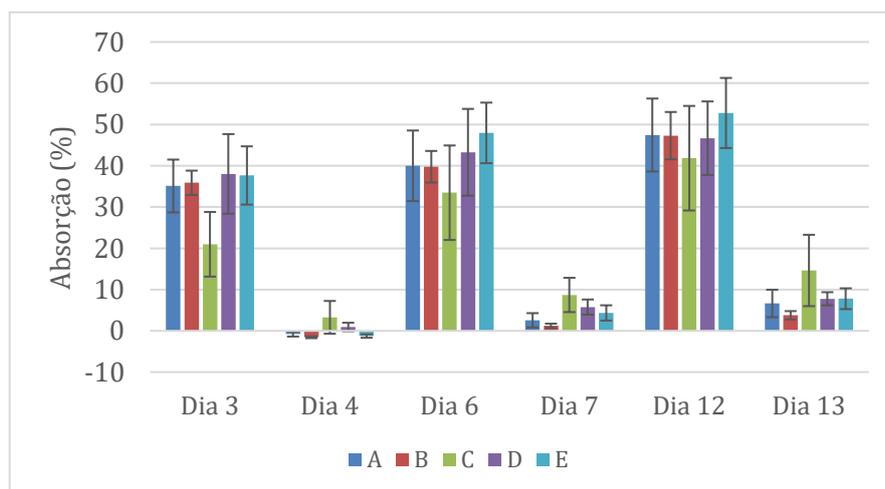


Figura 4.10 - Absorção das rolhas em solução etanólica de 20% v/v com 3% v/v de ácido acético, com rolha húmida e com rolha após secagem.

Verificou-se que o comportamento do filme de cola em solução não se reflete linearmente no comportamento em rolha, tendo a cola E mostrado um melhor desempenho em filme do que em rolha.

Os valores negativos de absorção que se podem verificar na Figura 4.10, podem não se encontrar diretamente relacionados com a cola. Neste caso, pode ter havido uma secagem das rolhas para um teor de humidade inferior ao inicial, levando a uma diminuição da massa da rolha relativamente a esse estado.

Quanto à variação dimensional das rolhas, esta avaliação foi feita de maneira quantitativa para rolha, uma vez que a medição deste tipo de corpo torna-se mais facilitada e menos suscetível a erros.

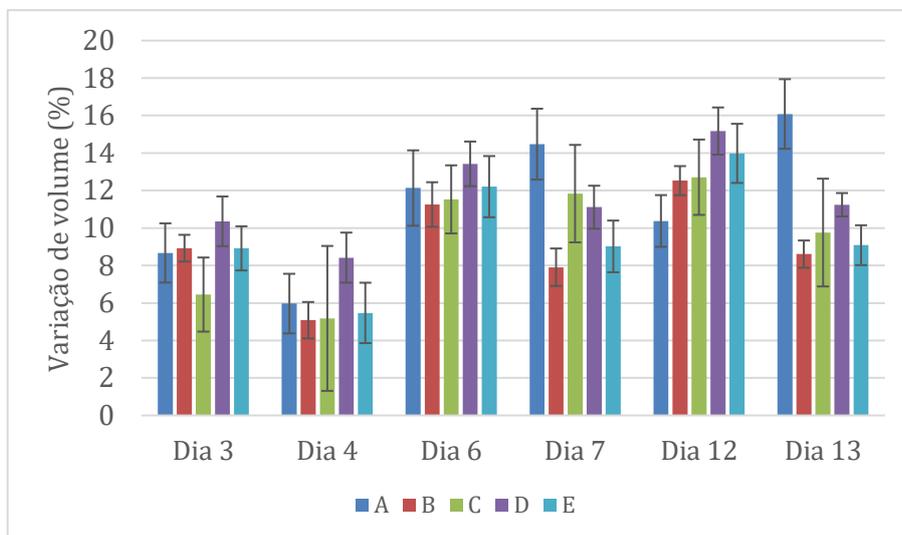


Figura 4.11 - Variação de volume das rolhas em solução de 20% v/v de etanol com 3% v/v de ácido acético, com rolha húmida e com rolha seca.

Tendo em conta os valores representados na Figura 4.11, verifica-se que não existem diferenças significativas de variação dimensional da rolha entre formulações, apresentando todas valores semelhantes entre os 5 e os 10% de aumento de volume.

Relativamente à absorção em 50% v/v de etanol, começou-se por uma comparação do desempenho da cola A, face à cola com adição de reticulante, Figura 4.12.

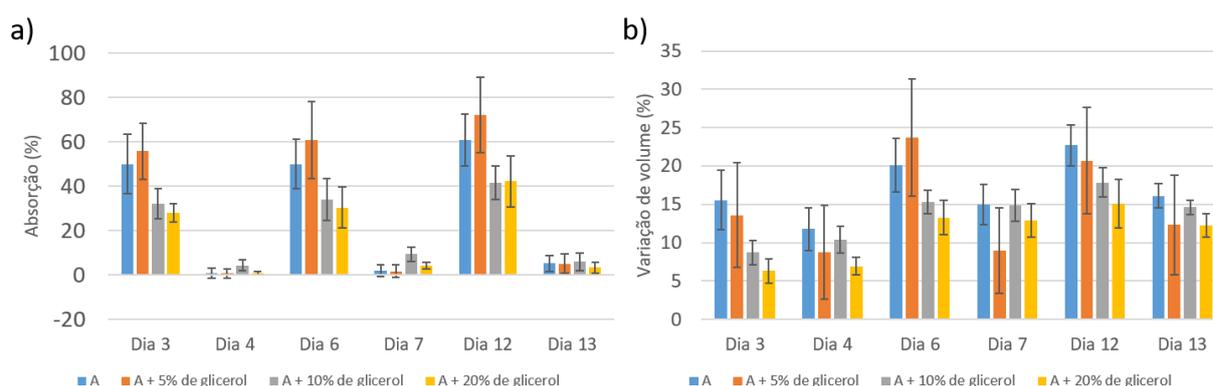


Figura 4.12 - Resultados de a) absorção e b) variação de volume das rolhas em solução de 50% v/v de etanol com 3% de ácido acético, produzidas com a cola A, com e sem reticulante.

É evidente a melhoria do desempenho com a presença de glicerol em percentagens mássicas de 10 e 20%. Verifica-se uma diferença a nível de absorção cerca de 20% menor das rolhas formuladas com estas percentagens de reticulante, quando comparadas com o desempenho

da cola A, sem qualquer aditivo. Verifica-se ainda que a adição de reticulante na percentagem mais baixa testada (5% m/m) leva a um pior desempenho da rolha na absorção de etanol. A longo prazo (após três absorções) verifica-se que a percentagem de absorção continua a apresentar melhores resultados para as formulações de 10 e 20% m/m de glicerol. A nível dimensional a diferença entre os comportamentos é atenuada, apresentando todos valores de variação de volume semelhantes nos dias 12 e 13. Foi verificado por Chun *et al.* (2007), que o poliuretano após reticulação com glicerol aumenta a capacidade de recuperação conformacional. A adição de glicerol como reticulante leva a que cadeias poliméricas próximas se aproximem mais, levando a que as interações inter-moleculares das ligações de hidrogénio e das interações dipolo-dipolo diminuam a formação de segmentos rígidos e melhorem a taxa de recuperação dimensional do polímero (Chun *et al.*, 2007).

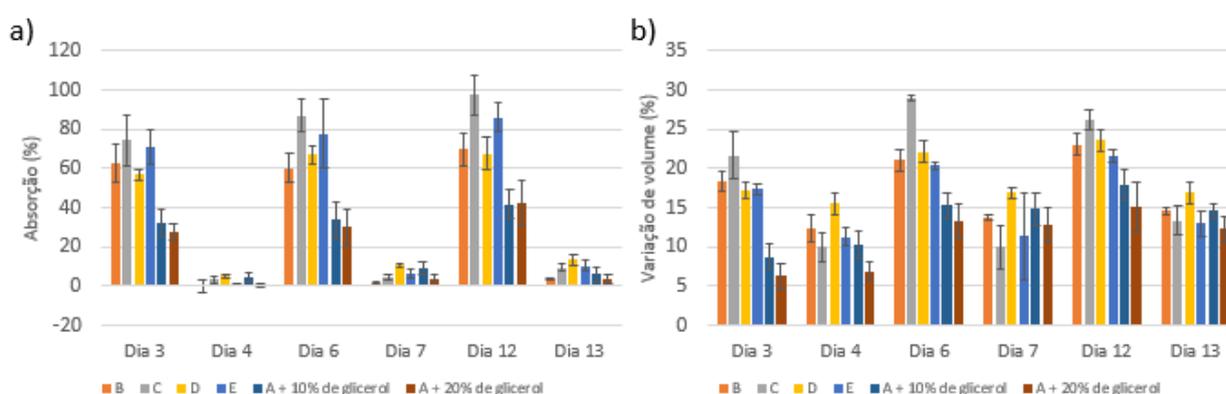


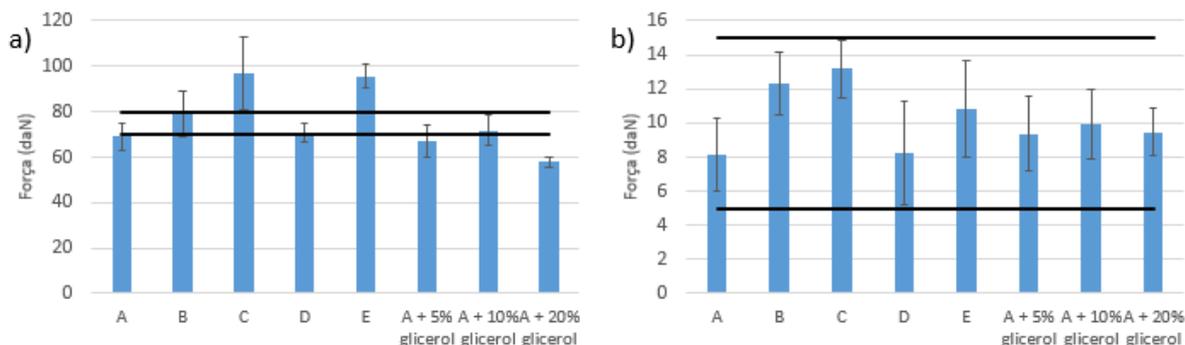
Figura 4.13 - Resultados de a) absorção e b) variação de volume das rolhas em solução de 50% v/v de etanol com 3% de ácido acético, para as colas B, C, D e E e para a cola A com 10 e 20% m/m de glicerol.

Comparando agora os resultados das duas melhores formulações contendo a cola A com as restantes colas, continua a ser notável o desempenho dessas formulações, mostrando sempre valores de absorção menores que os restantes. A nível dimensional, antes da secagem, verifica-se que as rolhas formuladas com glicerol apresentam uma menor variação de volume. No entanto, após secagem, o seu desempenho não se destaca das restantes colas. É de notar que a cola C, apesar de ter evidenciado um bom comportamento em solução de 20% v/v de etanol, apresenta o pior comportamento com 50% v/v de etanol. Com o aumento da percentagem volúmica de etanol, a cola C pode apresentar maior afinidade para com a solução, o que origina um aumento na absorção.

#### 4.2.5 Ensaio de forças de compressão e relaxação

Relativamente ao ensaio para determinação das forças de compressão e relaxação da rolha, no geral verificou-se um cumprimento dos valores impostos, à exceção das rolhas produzidas com as colas C e E (colas de base MDI) que apresentam uma força de compressão cerca de 20

daN superior ao limite máximo imposto, e das rolhas produzidas com a cola A com 5 e 20% m/m de glicerol, que se mostraram abaixo do limite mínimo imposto, tal como se pode verificar pela Figura 4.14a.



*Figura 4.14 - Resultados relativos às forças de a) compressão e b) relaxação, para as rolhas produzidas na moldadora piloto.*

A elevada força de compressão relacionada com as colas C e E pode encontrar-se relacionada com o tipo de isocianatos presentes na mesma (MDI) que dão origem a produtos mais rígidos do que isocianatos de base TDI. Quanto às rolhas com 5 e 20% m/m de glicerol, ao contrário do que seria expectável, apresentam valores associados à força de compressão menores do que o limite mínimo. De notar que a adição do agente reticulante tem como função criar mais ligações cruzadas entre cadeias e formar uma rede polimérica mais reticulada, e por consequência, mais rígida. Tendo sido o glicerol adicionado por substituição da cola (na mesma percentagem mássica), o baixo valor de força de compressão pode estar relacionado com a menor quantidade de cola utilizada no fabrico da rolha. A possível adição de glicerol em quantidade excedentária pode levar a uma dupla funcionalidade, comportando-se como reticulante e como plastificante, levando a uma redução da força de compressão.

#### 4.2.6 Ensaio de Ruptura por Torção

Quanto ao ensaio de ruptura por torção, verificou-se o cumprimento dos limites mínimos em todos os casos estudados, tal como se pode verificar pelas Figuras 4.15 e 4.16. As rolhas produzidas com as colas C e E apresentam valores de momento torsor e de tensão de corte superiores às restantes.

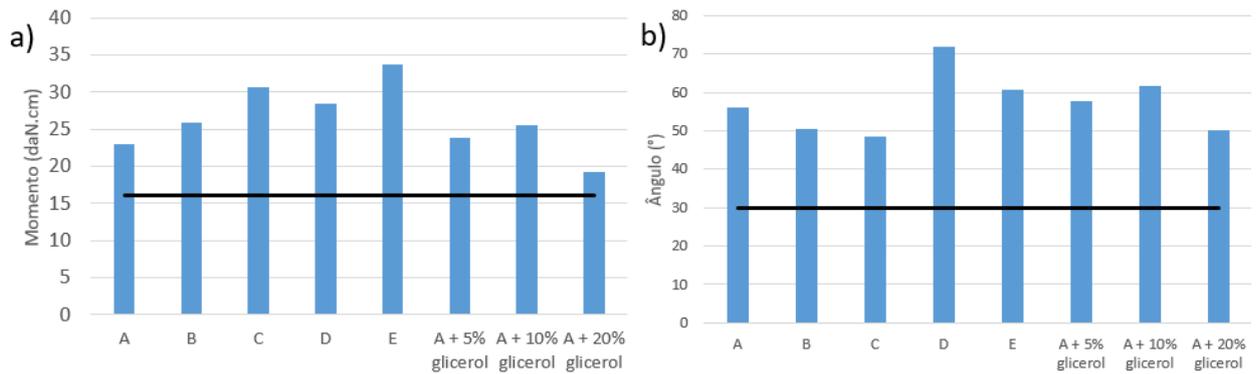


Figura 4.15 - a) momento torsor e b) ângulo correspondente ao momento torsor máximo das rolhas produzidas à escala piloto.

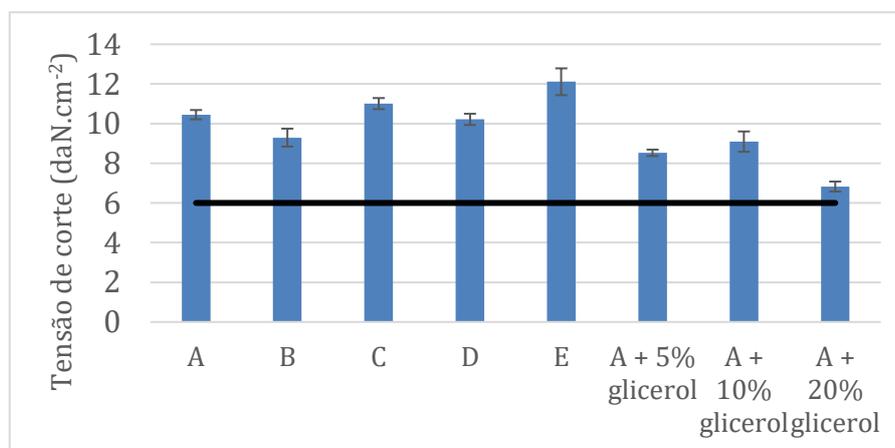


Figura 4.16 - Tensão de corte das rolhas produzidas à escala piloto.

#### 4.2.7 Teste de fervura em água

Quando colocadas em água a 100 °C durante 1 hora, todas as rolhas mostraram boa aglomeração, não se notando qualquer desagregação. Na Figura 4.17 encontram-se as rolhas após retiradas da água a ferver.

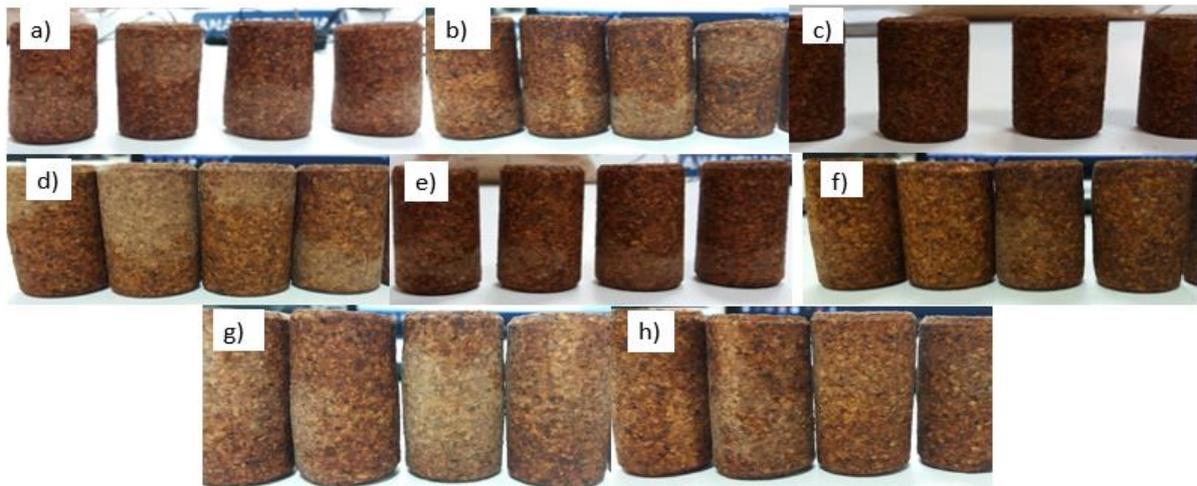


Figura 4.17 - Rolhas produzidas com a) cola A; b) cola B; c) cola C; d) cola D; e) cola E; f) cola A + 5% de glicerol; g) cola A + 10% de glicerol; h) cola A + 20% de glicerol.

#### 4.2.8 Forças de inserção e extração

Relativamente às forças de inserção e extração das rolhas, pela Figura 4.18, verifica-se o cumprimento dos valores limite para a força de inserção na generalidade dos casos. Quanto à força de extração, os valores encontram-se, tipicamente, acima do limite máximo imposto, o que pode ser indicador de que a rolha é mais rígida do que o imposto, ou que o tratamento de superfície se encontra em quantidade insuficiente para a devida lubrificação da rolha.

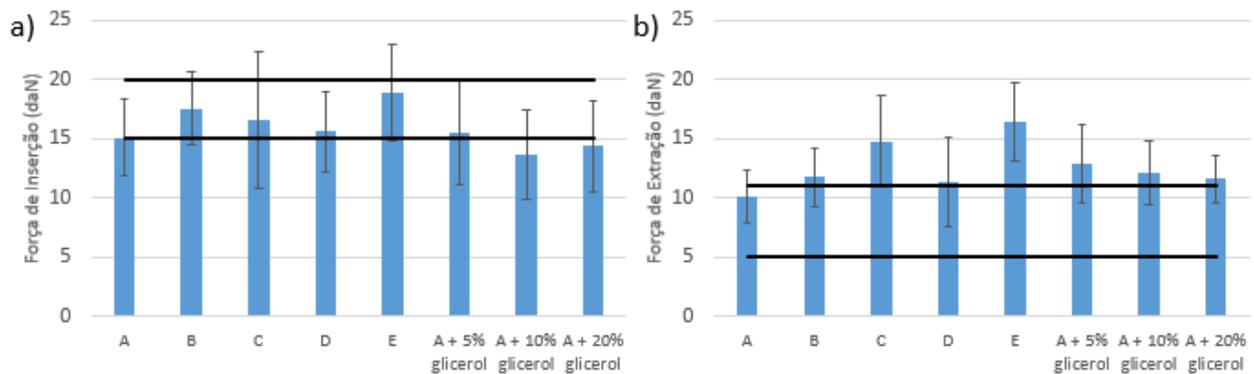


Figura 4.18 - Resultado das forças necessárias à a) inserção e b) extração das rolhas.

#### 4.2.9 Tração

A nível de resistência mecânica foram efetuados ensaios de tração a rolhas laminadas. Os ensaios foram feitos a rolhas sem qualquer contacto com solução etanólica e a rolhas após contacto com soluções de 20 e 50% v/v de etanol com 3% de ácido acético. Os resultados relativos à tensão máxima de rotura à tração e ao módulo de Young encontram-se representados na Figura 4.19 e Figura 4.20.

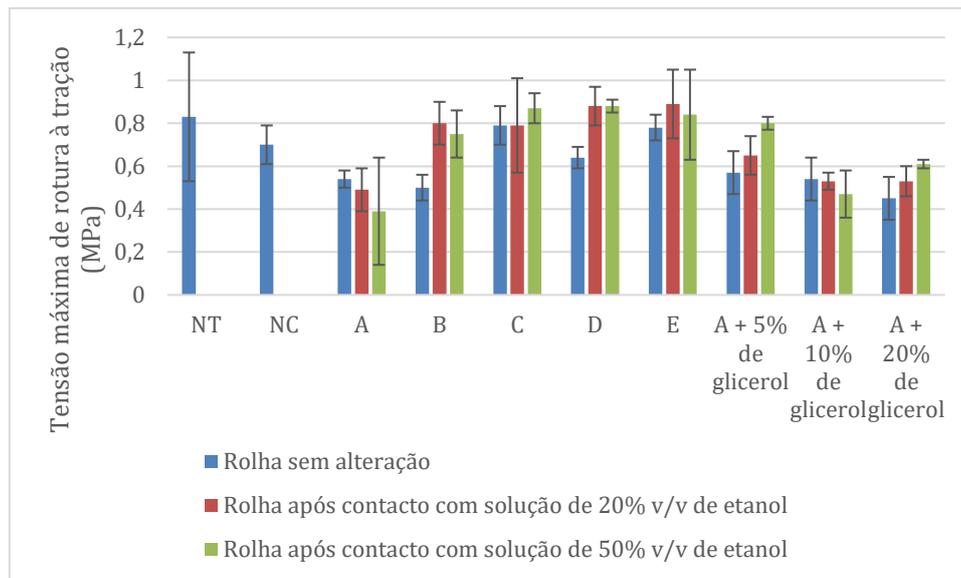


Figura 4.19 - Tensão máxima de rotura à tração para as diferentes condições estudadas.

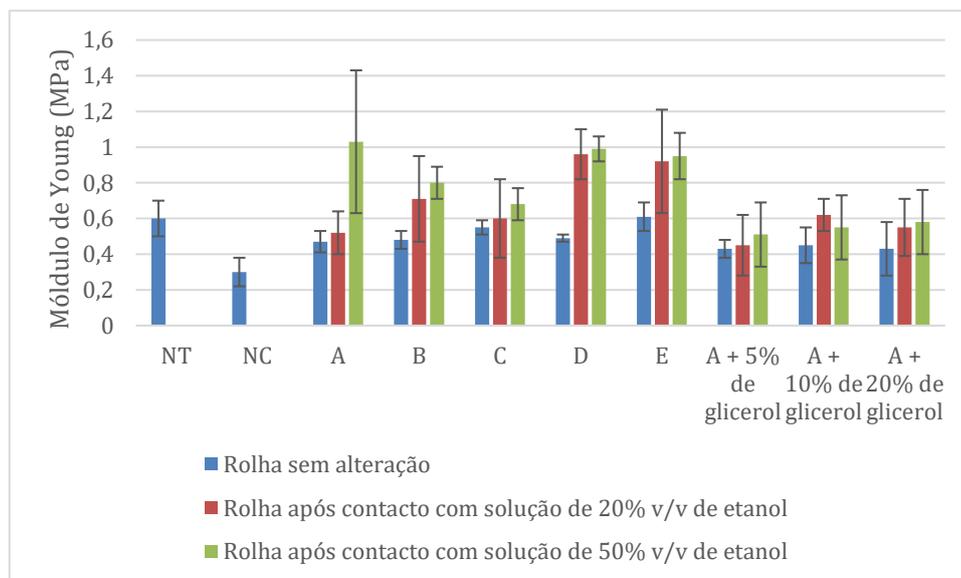


Figura 4.20 - Módulo de Young para as diferentes condições estudadas.

Verificam-se valores mais elevados de tensão de rotura associados às colas C, D e E, já que estas são colas de base MDI. A tensão de rotura associada à rolha NT é bastante elevada considerando que se trata de uma cola do tipo TDI. Esse valor pode estar relacionado com a elevada compressão do produto. Quanto à cola A, não se verificam alterações significativas a nível de tensão de rotura e módulo de Young quando adicionado o glicerol. Chun *et al* (2007), verificou que as propriedades mecânicas à tração não são muito influenciadas pela reticulação química do glicerol (Chun, Chong, & Chung, 2007). Mais uma vez, a cola E demonstra-se mais rígida do que as restantes, facto evidenciado pelo maior valor do módulo de Young.

Após contacto com solução etanólica de 20% v/v com 3% de ácido acético (Figura 4.19), verifica-se que a resistência mecânica das rolhas laminadas se mantém semelhante.

A tensão de rotura das amostras manteve-se relativamente semelhante aos valores obtidos inicialmente, havendo pequenas variações pouco significativas. Quanto ao módulo de Young, verificou-se um aumento geral neste valor, indicando que o contacto com o etanol levou a que o material se tornasse mais rígido.

No caso do contacto das rolhas com solução de teor alcoólico mais elevado (50% v/v de etanol com 3% de ácido acético), verificou-se, no geral, um aumento da tensão de rotura. No entanto, nalguns casos, este aumento encontra-se acompanhado de erro associado maior, podendo indicar um comportamento diferente entre os corpos.

Quanto ao efeito do etanol em maior concentração sobre o módulo de Young, verificou-se um aumento geral (em maior magnitude do que verificado para 20% v/v de etanol) neste valor. De notar que o aumento de rigidez foi maior nas formulações sem glicerol adicionado, o que, mais uma vez, pode estar relacionado com um efeito plastificante por parte do glicerol.

## 5 Conclusões

O presente estudo teve como o objetivo o desenvolvimento de colas de poliuretano de maneira a melhorar o desempenho das rolhas de microaglomerado de cortiça capsuladas Top Series®.

Ao longo do trabalho foi feito um estudo intensivo sobre o efeito de elevadas concentrações de etanol no comportamento de diferentes colas de aglomeração. Verificou-se que existe uma diferença elevada no comportamento das colas já utilizadas pela empresa em soluções de 50% v/v de etanol, quando comparado com o comportamento em soluções de 20% v/v. Um exemplo disso é a existência de um aumento de absorção que varia entre 0 e 15%, em solução de 20% v/v de etanol, para absorção que atingem os 50%, em soluções de 50% v/v de etanol. Isto indica que a cola utilizada para rolhas microaglomeradas destinadas a vinho não é apropriada para utilização em rolhas destinadas a bebidas espirituosas.

Para além das colas já aprovadas e utilizadas pela unidade industrial De Sousa, foi feito o estudo, em filme, relativo ao desempenho de uma nova cola. A cola E, de base MDI, evidenciou um comportamento positivo em relação às restantes, mostrando uma grande estabilidade, tanto a nível de absorção como a nível dimensional, em ambas as soluções estudadas.

Quanto à resistência mecânica das colas reticuladas, verificou-se maior tensão de rotura e de módulo de Young para as colas de base MDI, face às colas de base TDI.

Efetou-se uma análise comparativa aos produtos Neutrotop e Neutrocork®, a nível de densidade e absorção. Verificou-se que o produto NT é um produto de maior densidade e com maior capacidade de absorção, quando em corpo. Verificou-se que o processo de absorção origina uma retração dos corpos, havendo uma diminuição de volume em ambos, sendo esta diminuição maior no corpo NC.

Foi analisada a eficiência do processo de extrusão, por análise da variação de densidade com o diâmetro dos corpos, verificando-se uma diminuição de densidade da periferia para o interior do corpo, indicador de que a transferência de calor é mais eficaz junto ao tubo de extrusão do que no interior. Esta dificuldade de transferência de calor para o interior do corpo pode estar relacionada com alguns problemas de qualidade da rolha, nomeadamente a existência de fugas no centro da rolha.

De maneira a verificar melhorias no comportamento do produto final, relacionada com a utilização de diferentes colas, foram produzidas rolhas à escala piloto. Foram ainda realizados todos os testes para validação de novas colas, bem como testes adicionais de

maneira a verificar o comportamento da cola em rolha, nomeadamente o comportamento em etanol. Em oposição ao verificado em filmes de cola, o melhor desempenho verificado quanto à absorção em etanol e à variação dimensional dos corpos, verificou-se para a cola standard (cola A), destacando-se o seu comportamento quando adicionado glicerol em 10% e 20% m/m.

A adição de glicerol à formulação de rolha mostra-se bastante interessante a nível de desempenho, no entanto, a sua utilização levará a um aumento do custo das matérias-primas utilizadas no fabrico de rolhas, podendo não ser vantajoso para a empresa.

Relativamente aos restantes ensaios de qualidade e de validação de novas colas, foram verificados alguns valores fora dos limites, nomeadamente para os ensaios de compressão e relaxação e de inserção e extração. No entanto, no caso da rolha Top Series, a flexibilidade da rolha não se demonstra um parâmetro tão essencial no desempenho da rolha, como acontece nas rolhas de vinho, já que a rolha capsulada se encontra sob uma compressão bastante baixa dentro do gargalo.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

Conseguiram-se cumprir todos os objetivos propostos inicialmente, tendo-se caracterizado detalhadamente 4 das 5 colas disponíveis em filmes.

Todas as colas foram testadas em rolha, tendo-se feito uma caracterização completa do produto obtido.

Conseguiu-se encontrar uma alternativa com melhor desempenho em rolha final, em comparação com o produto atual, pela adição de glicerol à receita em percentagens mássicas de 10 e 20%.

### 6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Embora as tarefas propostas tenham sido completadas, ao longo do trabalho existiram certas dificuldades que limitaram o trabalho apresentado. Estas dificuldades encontraram-se, maioritariamente, associadas a fornecedores, cuja demora de resposta limitou a quantidade de novas colas e diferentes reticulantes a serem testados.

A velocidade de produção de rolhas foi também bastante limitada pela falta de estufas livres. A existência de apenas dois moldes, obrigou a uma produção limitada de rolhas de cada formulação, condicionando alguns ensaios que necessitavam de ser repetidos.

A quantidade limitada de filmes de colas avaliados em soluções etanólicas impediu a caracterização da influência destas soluções nas características mecânicas do material, já que a amostra possível de testar não era significativa (apenas 3 provetes por amostra).

Futuramente, seria interessante o estudo de outros reticulantes, além do glicerol, como por exemplo o sorbitol, e a caracterização das formulações testadas no presente trabalho à escala industrial.

### 6.3 Apreciação Final

A presente dissertação permitiu um conhecimento mais aprofundado das colas de poliuretano possíveis de serem utilizadas na produção de rolha aglomerada de cortiça. Os resultados obtidos permitem perceber alterações que podem ser efetuadas, capazes de melhorar o desempenho da rolha destinada a bebidas espirituosas.

A oportunidade de estágio em ambiente empresarial, permitiu um crescimento a nível pessoal e profissional. Foi possível aplicar os conhecimentos e espírito crítico incutidos pela FEUP, e alargar as capacidades de adaptação e de resolução de problemas.

## 7 Referências

- Allport, D., Gilbert, D., & Outterside, S. (2003). *MDI and TDI: Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
- BASF. (27 de Abril de 2017). Obtido de [http://www.polyurethanes.basf.de/pu/KUInternet/KU/en\\_GB/content/product/Basic\\_Products](http://www.polyurethanes.basf.de/pu/KUInternet/KU/en_GB/content/product/Basic_Products)
- Boyce, K. (2007). *Underwriters Laboratories Research Program on Material Compatibility and Test Protocols for E85 Dispensing Equipment*. Underwriters Laboratories Inc.
- Boyle, P., Boffetta, P., Lowenfels, A., Burns, H., Brawley, O., Zatonski, W., & Rehm, J. (2013). *Alcohol: Science, Policy and Public Health*. Oxford: Oxford University Press.
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2010). *Materials Science and Engineering - An Introduction*. John Wiley and Sons.
- Chun, B. C., Chong, M. H., & Chung, Y.-C. (2007). *Effect of glycerol cross-linking and hard segment content on the shape memory property of polyurethane block copolymer*. *Journal of Materials Science*, 42 (16), 6524-6531.
- Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça. (2015). (SOFTWAY) Obtido em 14 de Fevereiro de 2017, de <http://www.corticeiraamorim.com/>
- D. Naik, A., Fontaine, G., Bellayer, S., & Bourbigot, S. (2015). *Salen based Schiff bases to flame retard thermoplastic polyurethane mimicking operational strategies of thermosetting resin*. *RSC Advances*, 5 (60), 48224-48235.
- Fabrires - Produtos Químicos, S. (2017). *Colas e Processo de Produção de Rolhas Aglomeradas de Cortiça*.
- Gajewski, V. (1990). *Chemical degradation of polyurethane*. Rubber World.
- Harper, C. A. (1996). *Handbook of plastics, elastomers and composites*. Nova Iorque: McGraw-Hill.
- Kaufman, M., Veazey, R., Zampini, A., Page, S., & Butler, G. (1975). *Solvotic Degradation of Polymeric Propellant Binders*. Gainesville, Florida.
- Liège, C. E. (2013). *Código Internacional das Práticas Rolheiras*.
- Mark, H. F. (2014). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley and Sons.
- Norgren. (20 de Junho de 2017). *IMI Norgren*. Obtido de <http://cdn.norgren.com/pdf/Chem%20Resis%20Man.pdf>

- Oliveira, M., & Oliveira, L. (1994). *The Cork*. Amorim.
- Pignatello, R. (2013). *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*. InTech.
- PubChem. (20 de Fevereiro de 2017). Obtido de PubChem: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycerol#section=Computed-Properties>
- Remya, V., Patil, D., Abitha, V., & Mishra, R. (2015). *Biobased material for polyurethane dispersions*. *Chemistry International*, 2 (3), 158-167.
- Santos, S. (2012). *Phenolic compounds from forest industrial byproducts*. Universidade de Aveiro.
- Seixas, M. V. (2013). *Materiais poliméricos para contacto com etanol em condições agressivas*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Sharmin, E., & Zafar, F. (2012). *Polyurethane: An Introduction*. InTech.
- Silva, S., Sabino, M., Fernandes, E., Correlo, V., Boesel, L., & Reis, R. (2005). *Cork: properties, capabilities and applications*. *International Materials Reviews*, 50 (6), 345-365.
- Szycher, M. (2013). *Szycher Handbook of Polyurethanes*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Top Series by Amorim. (6 de Abril de 2017). (fullscreen) Obtido em 6 de Abril de 2017, de <http://www.topseriesamorim.com/pt/client/skins/home.php>
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (2011). Wiley & Sons Ltd.

## Anexo A Exemplo de cálculo

O tratamento de dados para posterior caracterização das colas foi feito ao longo do tempo, tendo sempre em conta o valor inicial de massa e volume dos filmes reticulados para comparação. Na Tabela A.1 encontram-se os valores de massa e dimensão inicial para os filmes da cola A.

Tabela A.1 - Massa e dimensões dos filmes de cola A reticulados.

	$m_{\text{lâmina}}$ (g)	Solução	$m_{\text{lâm} + \text{cola}}$ (g)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)		
1	5,3170	20% v/v Etanol	5,9374	75,86	25,74	0,41	0,16	0,34
2	5,3305		5,9295	75,90	25,79	0,31	0,17	0,24
3	5,3719		6,0321	76,02	25,80	0,35	0,26	0,34
4	5,3814	50% v/v etanol	6,0396	75,80	25,86	0,29	0,25	0,29
5	5,3370		5,9800	75,82	25,87	0,27	0,22	0,25
6	5,3812		6,0209	75,82	25,83	0,26	0,22	0,27
7	5,3676	20% v/v etanol + 3% v/v Ácido Acético	6,0415	75,82	25,85	0,27	0,24	0,32
8	5,3701		6,0295	75,85	25,79	0,32	0,28	0,31
9	5,3852	50% v/v etanol + 3% v/v Ácido Acético	6,0633	75,81	25,89	0,27	0,28	0,32
10	5,3906		6,0640	75,90	25,88	0,29	0,25	0,36
11	5,3661		6,0234	75,87	25,73	0,27	0,25	0,33
12	5,3621		6,0145	75,84	26,35	0,29	0,27	0,29

A partir dos valores descritos na Tabela A.1 é então possível calcular o valor da massa de filme (Equação A.1) em cada lâmina, bem como o respetivo volume (Equação A.2).

$$m_{\text{filme}} = m_{\text{lâm} + \text{cola}} - m_{\text{lâmina}} \quad (\text{A.1})$$

$$V = \text{Comprimento} \times \text{Largura} \times \text{Espessura} \quad (\text{A.2})$$

Em que o valor de Espessura utilizado no cálculo do volume corresponde a uma média aritmética dos três valores de espessura medidos (medidos nas duas extremidade e ao centro da lâmina). Na Tabela encontram-se os valores relativos à massa e dimensões dos filmes de cola A após 7 dias em solução.

Tabela A.2 - Massa e dimensões dos filmes da cola A após 7 dias em solução.

	Solução	m <sub>iâm + cola</sub> (g)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)		
1	20% v/v Etanol	5,9914	75,91	25,70	0,49	0,32	0,40
2		5,9811	75,92	25,77	0,36	0,24	0,28
3		6,0927	76,00	25,80	0,40	0,30	0,36
4	50% v/v etanol	6,3332	82,55	28,43	0,30	0,33	0,32
5		6,2644	84,07	28,08	0,27	0,25	0,29
6		6,3353	83,60	28,66	0,27	0,25	0,23
7	20% v/v etanol + 3% v/v Ácido Acético	6,1179	75,83	25,85	0,30	0,31	0,37
8		6,0986	75,83	25,80	0,33	0,31	0,34
9		6,1370	75,81	25,88	0,30	0,33	0,37
10	50% v/v etanol + 3% v/v Ácido Acético	6,3439	82,11	28,22	0,24	0,27	0,36
11		6,2908	82,48	28,30	0,32	0,33	0,35
12		6,2756	83,12	27,94	0,30	0,30	0,32

Assim, recorrendo às equações 1.1, 1.2, 3.1 e 3.2 resultam os valores descritos na Tabela A..

Tabela A.3 - Resultados de absorção e variação de volume para o sétimo dia de absorção.

	Solução	Início		Dia 7		Absorção (%)	Variação de volume (%)
		m <sub>cola</sub> (g)	Volume (mm <sup>3</sup> )	m <sub>cola</sub> (g)	Volume (mm <sup>3</sup> )		
1	20% v/v Etanol	0,6549	592,30	0,6744	786,86	8,70	32,85
2		0,6286	469,79	0,6506	573,89	8,61	22,16
3		0,6982	621,08	0,7208	692,82	9,18	11,55
4	50% v/v etanol	0,8953	542,32	0,9518	743,18	44,61	37,04
5		0,8781	483,83	0,9274	637,39	44,23	31,74
6		0,8961	489,61	0,9541	598,99	49,15	22,34
7	20% v/v etanol + 3% v/v Ácido Acético	0,7248	542,25	0,7503	640,33	11,34	18,09
8		0,7049	593,37	0,7285	639,10	10,48	7,71
9		0,7262	569,19	0,7518	653,99	10,87	14,90
10	50% v/v etanol + 3% v/v Ácido Acético	0,8955	589,29	0,9533	671,97	41,57	14,03
11		0,9160	553,10	0,9247	778,06	40,68	40,67
12		0,9470	566,20	0,9135	712,19	40,02	25,78

Por fim, é feita uma média aritmética dos três filmes mergulhados em soluções iguais, tanto para a absorção como para a variação de volume, calculando também o respetivo desvio (equação A.5). Tomando a solução de 20% de etanol como exemplo, tem-se:

$$Absorção_{média}(\%) = \frac{8,70+8,61+9,18}{3} = 8,83\% \quad (A.3)$$

$$Variação\ de\ volume_{médio}(\%) = \frac{32,85+22,16+11,55}{3} = 22,19\% \quad (A.4)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (A.5)$$

## Anexo B Estabilização de corpos NT e NC

Para o estudo da evolução da densidade e dimensão dos corpos NT e NC foi feita a medição de massa e dimensão de 30 corpos de cada, antes e depois do tempo de estabilização, de 48 horas.

Tabela B.1 - Massa, dimensões e densidade dos corpos NT e NC antes da estabilização.

	Neutrotop					Neutocork				
	Massa (g)	L (mm)	d <sub>médio</sub> (mm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Massa (g)	L (mm)	d <sub>médio</sub> (mm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	densidade (kg/m <sup>3</sup> )
1	3,7	27,23	22,94	11,25	328,76	8,3	51,19	27,455	30,31	273,88
2	3,6	26,73	23,14	11,24	320,25	8,2	50,39	27,19	29,26	280,26
3	3,6	27,05	23,03	11,27	319,49	8,5	51,28	27,365	30,16	281,83
4	3,7	27,01	23,105	11,32	326,72	8,3	51,16	27,2	29,73	279,20
5	3,6	27,23	22,79	11,10	324,10	8,1	50,53	27,25	29,47	274,86
6	3,7	27,77	22,95	11,49	322,09	8,2	50,72	27,26	29,60	277,01
7	3,6	27,28	22,87	11,21	321,24	8,3	51,51	27,415	30,41	272,97
8	3,6	27,57	22,945	11,40	315,79	8,3	51,59	27,33	30,26	274,25
9	3,7	27,68	22,985	11,49	322,15	8,2	51,15	27,32	29,98	273,47
10	3,8	27,06	23,11	11,35	334,79	8,4	51,84	27,38	30,52	275,21
11	3,6	27,67	22,86	11,36	316,99	8	50,23	27,14	29,06	275,31
12	3,6	27,47	22,775	11,19	321,69	8,2	50,67	27,25	29,55	277,49
13	3,7	27,15	23,085	11,36	325,60	8,3	51,46	27,305	30,13	275,44
14	3,6	26,85	22,925	11,08	324,83	8,3	51,37	27,355	30,19	274,92
15	3,7	26,84	22,98	11,13	332,38	8	50,03	27,075	28,80	277,74
16	3,8	27,37	23,135	11,51	330,28	8	50,09	27,145	28,99	275,97
17	3,6	27,19	23,1	11,40	315,92	8,1	51,03	27,355	29,99	270,08
18	3,7	27,82	23,095	11,65	317,48	8,3	51,56	27,22	30,00	276,63
19	3,6	26,98	23,045	11,25	319,90	8,2	50,69	27,235	29,53	277,68
20	3,7	27,59	23,1	11,56	319,99	8,1	51,21	27,21	29,78	272,01
21	3,7	27,94	22,875	11,48	322,23	8,2	51,36	27,345	30,16	271,86
22	3,7	27,7	23,205	11,71	315,84	8	49,9	27,115	28,81	277,64
23	3,8	27,17	22,8	11,09	342,56	8,5	51,63	27,265	30,14	281,98
24	3,8	27,84	22,885	11,45	331,84	8,1	50,55	27,235	29,45	275,05
25	3,8	27,33	23,13	11,48	330,90	8,2	50,5	27,29	29,54	277,60
26	3,7	27,48	23,13	11,55	320,44	8,1	50,41	27,155	29,19	277,45
27	3,7	27,57	23,205	11,66	317,33	8,2	51,05	27,36	30,01	273,21
28	3,6	27,58	23,005	11,46	314,03	8,2	50,77	27,31	29,74	275,72
29	3,5	27,14	23,035	11,31	309,45	8,2	51,04	27,275	29,82	274,97
30	3,7	27,68	22,845	11,35	326,11	8,4	52,07	27,29	30,46	275,80
<b>Média</b>				11,37	323,04				29,77	275,92
<b>Desvio</b>				0,17	7,04				0,49	2,75

Tabela B.2 - Massa, dimensões e densidade dos corpos NT e NC após estabilização de 48 horas.

	NT					NC				
	Massa (g)	L (mm)	d <sub>médio</sub> (mm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Massa (g)	L (mm)	d <sub>médio</sub> (mm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
1	3,7	27,35	22,83	11,20	330,48	8,1	51,06	27,37	30,03	269,73
2	3,5	26,62	22,99	11,05	316,87	8,1	50,05	27,19	29,05	278,83
3	3,6	26,93	22,92	11,11	324,00	8,4	50,69	27,22	29,50	284,77
4	3,7	26,88	22,98	11,14	332,03	8,1	50,67	27,24	29,52	274,40
5	3,5	27,10	22,74	11,00	318,14	8	50,29	27,15	29,10	274,88
6	3,6	27,56	22,87	11,32	317,98	8,1	50,41	27,16	29,19	277,45
7	3,6	27,21	22,82	11,13	323,48	8,4	51,15	27,27	29,86	281,28
8	3,6	27,46	22,88	11,29	319,00	8,3	50,98	27,31	29,85	278,04
9	3,6	27,69	22,89	11,39	316,07	8,2	50,7	27,23	29,53	277,73
10	3,8	27,00	23,04	11,25	337,72	8,4	51,36	27,35	30,17	278,39
11	3,6	27,62	22,75	11,22	320,79	8,0	49,92	27,05	28,68	278,97
12	3,6	27,45	22,73	11,13	323,34	8,2	50,14	27,22	29,17	281,14
13	3,6	27,31	22,97	11,31	318,24	8,2	50,92	27,25	29,69	276,22
14	3,5	26,70	22,88	10,97	318,97	8,3	51,21	27,27	29,90	277,60
15	3,7	26,63	22,80	10,87	340,46	8,0	49,68	27,04	28,53	280,42
16	3,7	27,35	23,00	11,36	325,75	8,0	49,78	27,07	28,65	279,23
17	3,5	26,95	22,95	11,15	313,95	8,1	50,63	27,24	29,50	274,62
18	3,7	27,77	22,91	11,45	323,21	8,3	51,21	27,29	29,95	277,09
19	3,6	26,79	22,95	11,08	324,99	8,1	50,26	27,14	29,07	278,68
20	3,7	27,38	23,00	11,37	325,40	8,1	50,81	27,20	29,51	274,45
21	3,6	27,66	22,79	11,28	319,20	8,2	51,12	27,27	29,86	274,64
22	3,7	27,24	22,96	11,27	328,21	8,0	49,63	27,01	28,44	281,32
23	3,7	27,21	22,63	10,94	338,08	8,5	51,23	27,24	29,86	284,70
24	3,8	27,48	22,79	11,21	338,99	8,1	50,1	27,11	28,92	280,09
25	3,7	27,13	22,94	11,21	329,97	8,0	50,11	27,14	28,98	276,07
26	3,7	27,21	23,08	11,38	325,02	8,1	50,07	27,09	28,86	280,67
27	3,7	27,52	23,00	11,43	323,74	8,0	50,7	27,22	29,49	271,25
28	3,6	27,41	22,80	11,19	321,83	8,2	50,46	27,25	29,42	278,74
29	3,5	26,97	23,01	11,21	312,21	8,2	50,97	27,22	29,65	276,56
30	3,7	27,49	22,78	11,20	330,39	8,3	51,66	27,27	30,16	275,18
<b>Média</b>				11,20	324,62				29,40	277,77
<b>Desvio</b>				0,15	7,49				0,49	3,39

## Anexo C Testes de tração

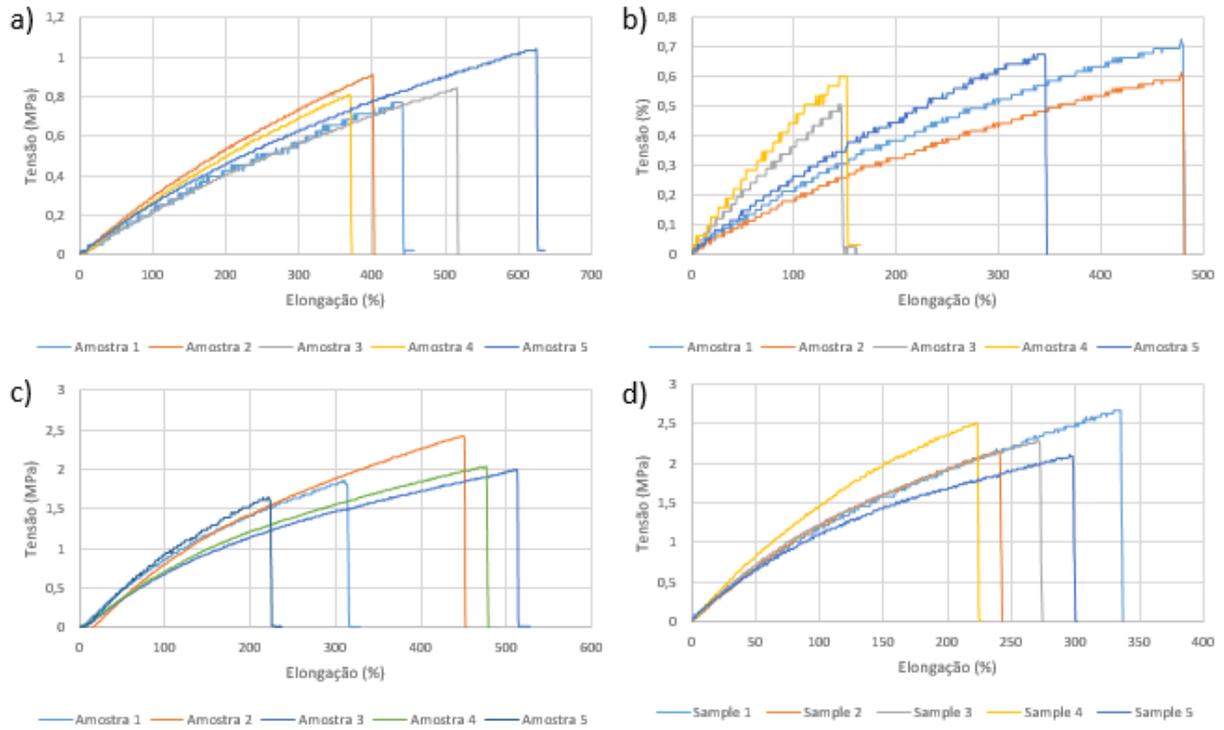


Figura D.1 - Curva tensão vs elongação para as colas a) A, b) B, c) D e d) E.

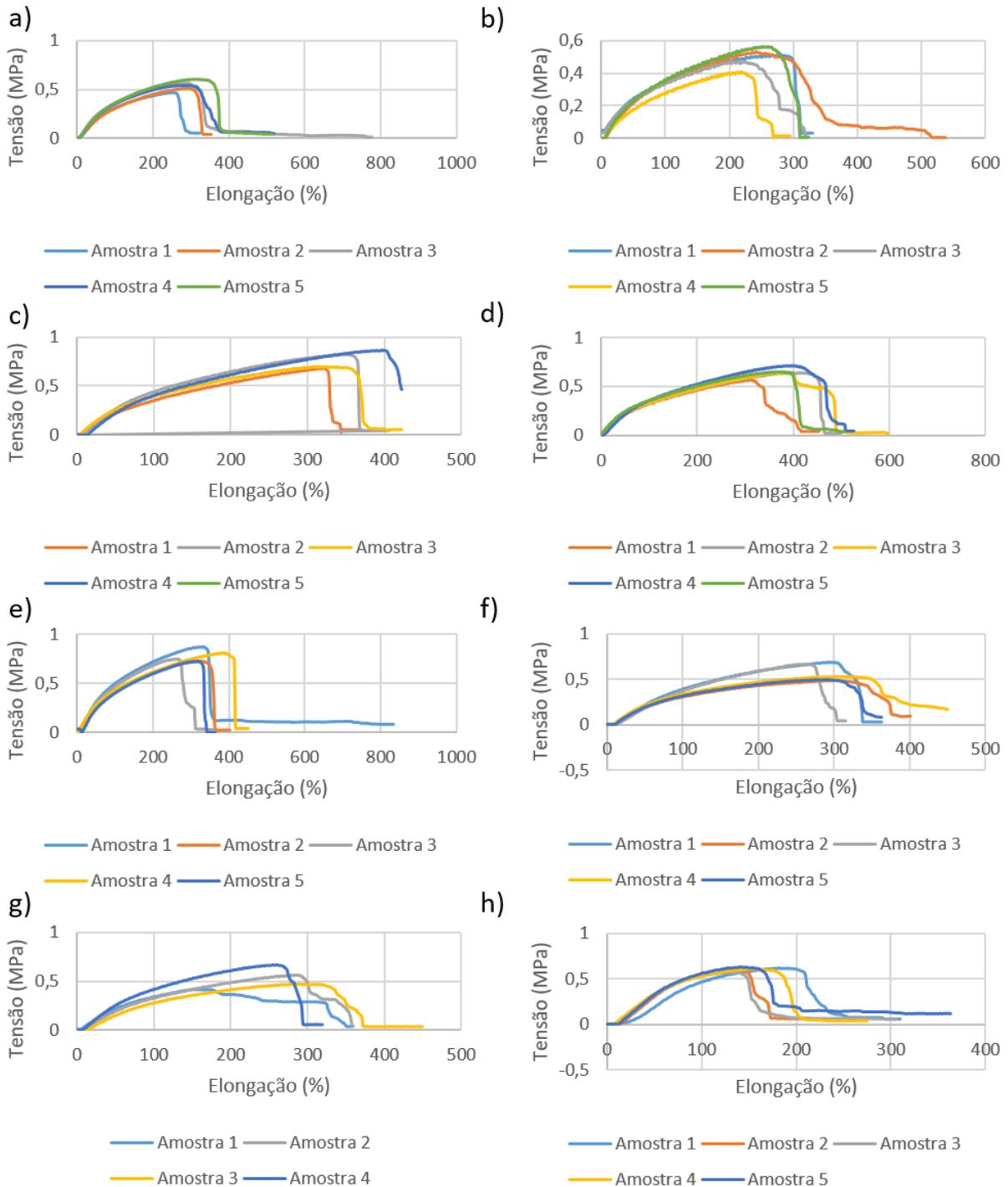


Figura D.2 - Testes de tração às rolhas produzidas com as colas a) A, b) B, c) C, d) D, e) E, f) A com 5% m/m de glicerol, g) A com 10% m/m de glicerol e h) A com 20% m/m de glicerol.

## Anexo D Análise de significância

A Tabela E.1 apresenta os resultados relativos à análise de significância associada à variação de densidade durante o processo de estabilização das rolhas produzidas à escala piloto.

*Tabela E.1 - Análise de significância associada à variação de densidade dos corpos produzidos à escala piloto, durante o tempo de estabilização de 48 horas*

	Comparação	Significância
A + 5% de glicerol	A	1
A + 10% de glicerol	A	1
A + 10% de glicerol	A + 5% de glicerol	0
A + 10% de glicerol	A	0
A + 20% de glicerol	A	1
A + 20% de glicerol	A + 10% de glicerol	1
B	A	0
B	A + 5% de glicerol	1
B	A + 10% de glicerol	1
B	A + 20% de glicerol	1
C	A	0
C	A + 5% de glicerol	1
C	A + 10% de glicerol	1
C	A + 20% de glicerol	0
C	B	0
D	A	0
D	A + 5% de glicerol	1
D	A + 10% de glicerol	1
D	A + 20% de glicerol	1
D	B	0
D	C	0
E	A	0
E	A + 5% de glicerol	1
E	A + 10% de glicerol	1
E	A + 20% de glicerol	0
E	B	0
E	C	0
E	D	0

O método utilizado foi a análise de variância a uma variável (ANOVA). O valor 1 corresponde a uma diferença significativa num intervalo de confiança de 5%, determinado pelo teste de Tukey, enquanto o valor 0 representa uma diferença não significativa.