

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Estudo Comparativo dos Processos de Produção  
de Rolhas Microaglomeradas***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Bruno Miguel Campos Monteiro Magalhães**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**Amorim Top Series**



**Orientador na FEUP: Dra. Diana Paiva**

**Orientador na Amorim Top Series: Dra. Sarah Pontes**



**Departamento de Engenharia Química**

**Fevereiro de 2018**



---

## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a todos os que me apoiaram ao longo deste longo caminho que percorri até aqui.

Queria agradecer especialmente à minha tia; se hoje sou uma pessoa pelo qual me orgulho, é tudo graças a ela.

À Ângela Dias e à Diana Paiva, pela paciência que demonstraram e pela enorme ajuda que foram nesta tarefa árdua.

Ao Pedro, Patrícia e o Nuno, por terem arranjado tempo para me ajudar.

E não posso esquecer a Ivete, pelo apoio todo que me deu, e por me ter mostrado que havia luz ao fundo do túnel.

A todos, estou eternamente grato.

A Dra. Diana Paiva, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Projeto 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.; Projeto “LEPABE-2-ECO-INNOVATION”, com a referência NORTE-01-0145-FEDER-000005, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).



## Resumo

As rolhas microaglomeradas são de uma grande importância no sector da cortiça, permitindo aproveitar os desperdícios dos processos de transformação e preparação de rolhas naturais. A sua produção envolve agentes de aglomeração, como a utilização de poliuretanos. O Grupo Amorim, líder mundial no sector da cortiça, procura otimizar o produto final, rolhas aglomeradas de cortiça, estudando alternativas às colas atualmente usadas pelo grupo.

No decorrer desta dissertação, foram testadas 6 colas diferentes, sendo que duas delas são atualmente usadas pela Amorim & Irmãos. As colas foram caracterizadas em filme e em rolha, através de uma variedade de testes, como o objetivo de avaliar a estabilidade estrutural e dimensional em contato com uma solução etanólica de 20% v/v etanol e 3% ácido acético e com uma solução etanólica de 50% v/v etanol e 3% ácido acético.

Realizaram-se testes para avaliar o comportamento das rolhas através de ensaios de tração, compressão e relaxação, forças de inserção e extração, e envelhecimento.

Durante os testes, revelou-se que duas das novas colas (Cola A e D) em filme apresentavam características mais vantajosas em relação à cola standard, demonstrando maior estabilidade dimensional.

Em relação ao produto final, a cola D não apresentou melhorias em relação à cola standard, no entanto a cola C demonstrou ser uma alternativa vantajosa, com um bom desempenho ao nível de valores de absorção e estabilidade dimensional.

Também se comparou os dois processos de produção de rolhas microaglomeradas, extrusão e moldação, chegando-se a conclusão que as rolhas do processo de moldação da Amorim & Irmãos têm um bom comportamento para o contacto com bebidas com teor em álcool baixo, mas apresentam uma diminuição de desempenho em bebidas com elevado teor em álcool.

### Palavras Chave (Tema):

Cortiça, poliuretano, extrusão, moldação, rolhas microaglomeradas, bebidas espirituosas

---



## Abstract

Micro-agglomerated stoppers are of great importance in the cork sector, making it possible to take advantage of the waste from processing and preparation of natural corks. Its production involves agglomeration agents, such as the use of polyurethanes. The Amorim Group, a world leader in the cork sector, seeks to optimize the final product, agglomerated cork stoppers, by studying alternatives to adhesives currently used by the group.

Six different adhesive were tested, two of which are currently used by Amorim & Irmãos. The adhesives were characterized in film and in cork stopper, through a variety of tests, with the objective of evaluating the structural and dimensional stability in contact with ethanolic solutions of 20% v/v ethanol and 3% acetic acid and 50% v/v ethanol and 3% acetic acid.

Tests were carried out to evaluate the behavior of cork stoppers through tensile, compression and relaxation tests, insertion and extraction forces and aging.

During the tests, it was revealed that two of the new adhesives (A and D) on film had advantageous characteristics compared to standard glue. Greater dimensional stability has been demonstrated.

Regarding the final product, glue D showed no improvement over standard glue, however, glue F proved to be a better alternative, demonstrating a good performance at the level of absorption values and dimensional stability.

We also compared the two processes for the production of micro-agglomerated stoppers, extrusion and molding, and it was concluded that Amorim & Irmãos molding process for cork stoppers are prepare for contact with low alcohol beverages, but present a decrease in performance in beverages with high alcohol content.

**Keywords:** Cork, polyruethane, extrusion, molding, micro-agglomerated cork stoppers, spirit drinks

---

# 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, 5 de fevereiro de 2018*

---

*(Bruno Miguel Campos Monteiro Magalhães)*





# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	<b>Amorim &amp; Irmãos.....</b>	<b>1</b>
1.1.1	Amorim TOP SERIES.....	1
1.2	<b>Objetivos do Trabalho.....</b>	<b>2</b>
1.3	<b>Organização da Tese .....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>3</b>
2.1	<b>Cortiça .....</b>	<b>3</b>
2.2	<b>Rolhas aglomeradas de cortiça .....</b>	<b>3</b>
2.3	<b>O aglomerante .....</b>	<b>4</b>
2.4	<b>Processos de produção.....</b>	<b>8</b>
2.4.1	Moldação.....	8
2.4.2	Extrusão .....	9
2.4.3	Moldação versus Extrusão .....	10
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>12</b>
3.1	<b>Colas de aglomeração .....</b>	<b>12</b>
3.1.1	Caracterização de colas.....	13
3.2	<b>Corpos e rolhas microaglomeradas de cortiça.....</b>	<b>14</b>
3.2.1	Rolhas microaglomeradas da extrusão e moldação .....	14
3.2.2	Rolhas microaglomeradas da moldadora piloto.....	14
3.3	<b>Caracterização de corpos e rolhas microaglomeradas .....</b>	<b>15</b>
3.3.1	Medição de comprimento, diâmetro, densidade e humidade.....	15
3.3.2	Teste de absorção standard em água e álcool.....	15
3.3.3	Teste de absorção em álcool.....	16
3.3.4	Teste de compressão e relaxação.....	16
3.3.5	Teste de envelhecimento em maceração.....	16
3.3.6	Teste de vedação de rolhas .....	16
3.3.7	Teste de rotura da rolha por torção.....	16

3.3.8	Teste de fervura em água .....	17
3.3.9	Forças de inserção e extração standard .....	17
3.3.10	Teste de envelhecimento em garrafa .....	17
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>18</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização das colas de aglomeração.....</b>	<b>18</b>
4.1.1	Absorção e variação dimensional em solução de 20% v/v etanol e 3% v/v ácido acético ..	19
4.1.2	Absorção e variação dimensional em solução de 50% v/v etanol e 3% v/v ácido acético ..	22
<b>4.2</b>	<b>Corpos e rolhas da moldadora piloto.....</b>	<b>25</b>
4.2.1	Densidade .....	26
4.2.2	Teste de fervura em água .....	27
4.2.3	Teste de absorção em álcool.....	28
4.2.4	Teste de forças de inserção e extração standard .....	30
4.2.5	Teste de rotura por torção .....	31
4.2.6	Teste de compressão e relaxação.....	32
<b>4.3</b>	<b>Extrusão vs moldação.....</b>	<b>32</b>
4.3.1	Densidade .....	32
4.3.2	Teste de absorção standard em água e álcool.....	33
4.3.3	Teste de envelhecimento em maceração.....	34
4.3.4	Teste de vedação em rolhas .....	36
4.3.5	Teste de rotura por torção .....	36
4.3.6	Teste de forças de inserção e extração standard em garrafa.....	37
4.3.7	Teste de envelhecimento em garrafa .....	38
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>41</b>
<b>6.1</b>	<b>Objetivos Realizados .....</b>	<b>41</b>
<b>6.2</b>	<b>Limitações e Trabalho Futuro .....</b>	<b>41</b>
<b>6.3</b>	<b>Apreciação Final .....</b>	<b>41</b>
<b>7</b>	<b>Referências .....</b>	<b>42</b>
<b>Anexo A</b>	<b>Teor em tratamento.....</b>	<b>43</b>
<b>Anexo B</b>	<b>Envelhecimento em maceração.....</b>	<b>44</b>

## Notação e Glossário

$\rho$	Densidade	kg/m <sup>3</sup>
m/m	Percentagem Mássica	%
v/v	Percentagem Volúmica	%
$m$	Massa	g
$V$	Volume	m <sup>3</sup>
$d$	Diâmetro	m
$L$	Comprimento	m
$F$	Força	N
$\sigma$	Tensão	Pa

### *Lista de Siglas*

RCT	Rolha Champanhe Técnica
RA	Rolha Aglomerada
RN	Rolha Neutro
BD	Baixa Densidade
TDI	Diisocianato de Tolueno
MDI	Diisocianato de Metileno Difenil
NC	Neutrocork
NT	Neutrotop
ATS	Amorim TOP SERIES



# 1 Introdução

A cortiça é desde sempre usada como vedante de recipientes de bebidas alcoólicas. As rolhas podem ser compostas por cortiça natural, ou aglomerados de cortiça, sendo que os grânulos que compõem as rolhas aglomeradas resultam da trituração de aparas sobrantes da produção de rolhas e discos naturais. As rolhas de aglomerados de cortiça podem ser produzidas por processos distintos: por extrusão, onde se produz um bastão que é cortado mediante o tamanho de rolha desejado; ou por moldação, onde se colocam os grânulos de cortiça num molde com a forma desejada. Em ambos os processos os grânulos de cortiça são aglutinados com um pré-polímero de poliuretano, que polimeriza durante o processo e mantém a rolha íntegra. As rolhas têm como função selar bebidas com teor alcoólico inferior a 20% v/v e de consumo rápido (vinhos tranquilos), ou bebidas com maior teor alcoólico > 40% v/v de gama média ou baixa (bebidas espirituosas). No entanto, a performance de selagem no que diz respeito a bebidas espirituosas ainda não é totalmente eficaz, uma vez que o contacto prolongado com o álcool e falta de condições de acondicionamento e transporte tornam o produto instável. Deste modo, é necessário encontrar alternativas que tornem a rolha mais estável, robusta e vedante ao longo de um longo período de tempo e em condições extremas. A alternativa encontrada pela Amorim e Irmãos foi a rolha microaglomerada.

## 1.1 Amorim & Irmãos

O Grupo Amorim é o maior produtor e fornecedor de rolhas de cortiça a nível mundial. A empresa teve a sua génese numa pequena fábrica de rolhas de cortiça, criada em 1870 em plena região do Vinho do Porto. O nome Amorim e a longa experiência na produção de rolhas de cortiça, deram origem a dezenas de novas empresas que constituem hoje a Unidade de Negócios de Rolhas da Corticeira Amorim. Tem subsidiárias nos principais países produtores de vinho, desde o velho continente europeu aos novos mercados da África do Sul, Austrália e América do Sul. Vende para mais de 15 mil clientes ativos em 82 países, sendo uma referência entre os mais conceituados produtores de vinho.

### 1.1.1 Amorim TOP SERIES

A TOP SERIES é a exclusiva rolha de cortiça capsulada disponível para quatro segmentos de mercado distintos - Prestige, Elegance, Premium e Classic Value. As rolhas capsuladas TOP SERIES são o melhor e mais prestigioso vedante natural, testado e recomendado para as mais conceituadas bebidas espirituosas. A TOP SERIES alia design à superior performance técnica e ambiental da cortiça natural.

Concilia o conceito tradicional de vedante à conjugação com outros materiais, do cristal ao metal, da madeira a uma multiplicidade de outras soluções. Esta unidade disponibiliza aos seus clientes um aconselhamento técnico personalizado e um serviço de prototipagem de referência.

## **1.2 Objetivos do Trabalho**

Os principais objetivos deste trabalho foram o estudo e validação de novas colas de poliuretano que sejam alternativas viáveis às colas atualmente usadas pela Amorim, no sentido de melhorar o processo de aglomeração e a resistências das rolhas aglomeradas; o estudo do desempenho das colas com a adição de glicerol como agente reticulante com o objetivo de perceber se a adição de um reticulante externo melhora o processo adesivo da cola; e a comparação entre os diferentes processos usados na produção de rolhas microaglomeradas, denominados de extrusão e moldação.

## **1.3 Organização da Tese**

A tese em assunto está estruturada em 5 capítulos. No presente capítulo foi descrito o enquadramento e a apresentação do projeto desta tese.

O capítulo do Estado da Arte pretende informar o leitor sobre as principais técnicas, materiais e tecnologias utilizadas atualmente em rolhas aglomeradas de cortiça. Para além disso é objetivo mostrar a evolução da ciência no ramo da cortiça e das rolhas desde o seu surgimento até à atualidade.

No capítulo de Materiais e Métodos são referidos os procedimentos, materiais e técnicas de trabalho utilizadas neste projeto de tese com o objetivo de aferir desempenhos para as rolhas/cortiças nas diferentes avaliações realizadas ao longo deste projeto.

No capítulo de Resultados e Discussão são apresentados os resultados obtidos neste estudo para as diferentes avaliações realizadas e a interpretação dos mesmos à luz das condicionantes e dos objetivos propostos.

Por fim, o capítulo das Conclusões onde se apresentam as principais conclusões provenientes do projeto de tese realizado.

## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 Cortiça

A cortiça é proveniente do sobreiro, *Quercus Suber L.*, sendo que esta árvore se encontra maioritariamente no mediterrâneo ocidental. A cortiça é a casca do sobreiro, sendo que a mesma tem uma capacidade regenerativa extraordinária. Isto aliado a um tempo de vida que pode chegar aos 200 anos, confere um enorme valor ao descortiçamento do sobreiro, pois pode ocorrer várias vezes e durante um período longo (APCOR, 2017).

A cortiça é constituída por suberina, lenhina, polissacarídeos, com destaque para a celulose, taninos, ceroides, cinzas e outros compostos. A cortiça é estruturalmente constituída por cinco camadas, duas camadas de natureza celulósica, outras duas camadas por ceroides e suberina, e uma última de natureza lenhosa. A estrutura celular da cortiça aliada à sua composição química confere-lhe propriedades únicas, como baixa densidade, impermeabilidade a líquidos e gases, elevada elasticidade, resistência mecânica. Propriedades intrínsecas que fazem com que a cortiça seja uma das principais matérias-primas na produção de vedantes (Oliveira e Oliveira, 2000).

A rolha de cortiça é um vedante ancestral, tendo sido usado pelos egípcios, gregos e romanos, mas foi em 1680 com Dom Pierre Pérignon e o grande impulso da indústria vinícola que a sua utilização se tornou mais generalizada. Apesar da sua principal utilização como vedante, têm sido exploradas outras aplicações para a mesma, impulsionado assim a cortiça como um material inovador e em constante evolução. Como exemplos disso temos materiais de alta tecnologia para a indústria aeroespacial, compósitos para o setor dos transportes, equipamento desportivo de alta competição, obras de arquitetura e muitos mais (Oliveira e Oliveira, 2000; APCOR, 2017).

### 2.2 Rolhas aglomeradas de cortiça

Utilizando a cortiça consegue-se produzir vários tipos de rolhas, como rolhas naturais, rolhas colmatadas, rolhas técnicas e rolhas aglomeradas.





Figura 2.1 - Rolha a) natural, b) colmatada, c) champagne técnica, d) aglomerada

As rolhas naturais são produzidas utilizando cortiça amadia (cortiça própria para produção de rolhas e que só é obtida aquando do terceiro descortiçamento do sobreiro). Durante todo o processo não há só um desperdício de cortiça como, mesmo as próprias rolhas naturais produzidas podem não ter as propriedades corretas para utilização, sendo por isso necessário uma reutilização destes materiais através da trituração, de onde resultam grânulos de cortiça. Isto proporciona a produção de rolhas aglomeradas de cortiça, produzidas acidentalmente em 1981 por John Smith (Oliveira e Oliveira, 2000).

Na Amorim, os grânulos de cortiça podem ser de quatro tipos quanto à sua granulometria RCT (3-7 mm, Rolha Champanhe Técnica), RA (2-3 mm, Rolha Aglomerada), RN (1-2 mm, Rolha Neutro) e BD (0,5-1 mm, Baixa Densidade). As rolhas produzidas utilizando tanto granulado RN como o BD são consideradas rolhas microaglomeradas.

As rolhas aglomeradas podem ser produzidas por dois processos distintos, moldação e extrusão. Ambos processos consistem na aglomeração dos granulados pela ação de um agente adesivo (agente aglomerante).

### 2.3 O aglomerante

Atualmente, na produção de rolhas aglomeradas utilizam-se colas de base poliuretano como agente aglomerante, apesar de já terem sido usadas outras alternativas, tais como, resinas fenólicas, cardólicas e de ureia-formaldeído. Os poliuretanos são polímeros altamente versáteis, podendo ser usados como espumas, elastómeros, adesivos e termoplásticos. Este

aglomerante apresenta um conjunto de características vantajosas, como, excelente resistência ao calor e humidade, boa resistência mecânica, confere boas propriedades físico-mecânicas à rolha de cortiça e, nas condições de utilização, é uma substância certificada para contacto alimentar. Por outro lado, como é produzido utilizando matérias-primas de base petroquímica, a instabilidade do seu preço, bem como oscilações na sua disponibilidade deverão ser referidas como desvantagens deste produto (Fabrires,2017; BillMeyer, 1984).

Os poliuretanos são constituídos por grupos uretano que são formados através da reação de poliadição de um grupo isocianato e um grupo álcool. Na Figura 2.2 encontra-se um exemplo de uma dessas reações (BillMeyer, 1984).

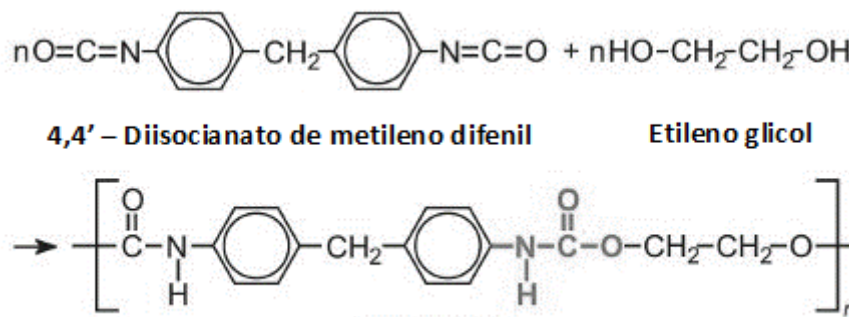


Figura 2.2 - Reação de polimerização entre o 4,4'-diisocianato de metileno difenil e o etileno glicol (Hager, 1997).

A Figura 2.3 apresenta alguns isómeros dos isocianatos mais usados, o Diisocianato de tolueno (TDI) e o Diisocianato de metileno difenil (MDI) (Forrest, 1999).

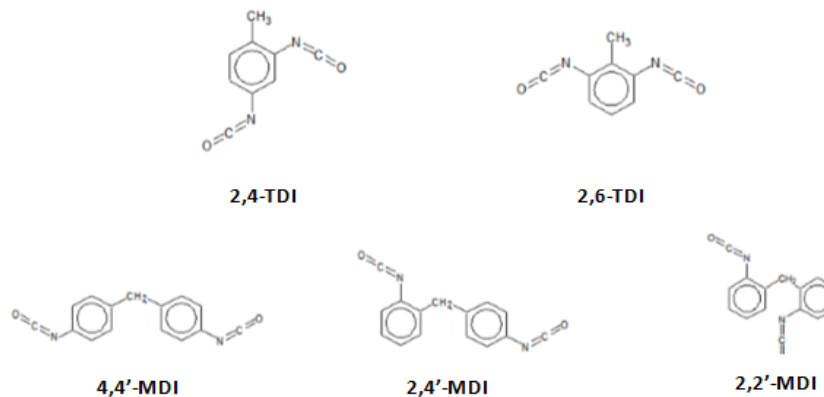


Figura 2.3 - Isómeros de TDI e MDI (Forrest, 1999)

Olhando para a estrutura molecular dos isómeros, observa-se que o TDI em relação ao MDI, apresenta uma maior flexibilidade estrutural, o que origina poliuretanos mais flexíveis. Os poliruretanos de base MDI geralmente são mais rígidos.

A principal reação dos isocianatos dá origem ao grupo uretano, que representa a polimerização, bem como a reação com grupos -OH presentes na cortiça. No entanto, outras reações podem ocorrer com outros grupos funcionais.

A reação com aminas originando poliureias:



Figura 2.4 - Reação do isocianato com aminas (Szyche,2013).

A reação com água que também forma poliureias:

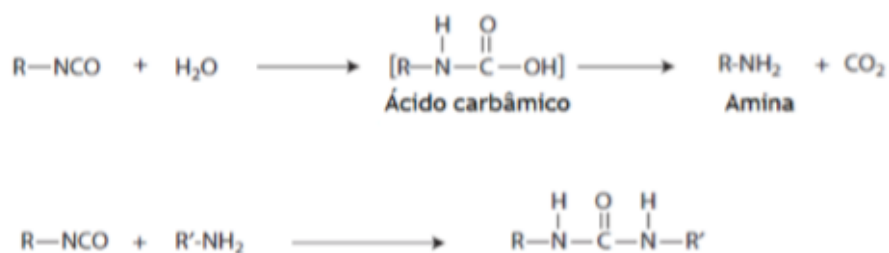


Figura 2.5 - Reação do isocianato com água (Szyche,2013).

Na reação da água com isocianato é formado ácido carbâmico que se decompõe em dióxido de carbono e num composto com grupo amina. A amina vai reagir formando ureia.

A reação com ácido carboxílico que origina amidas:



Figura 2.6 - Reação do isocianato com ácidos carboxílicos (Szyche,2013).

Esta reação é relevante para esta aplicação pois, as bebidas alcoólicas têm carácter ácido devido à presença de possíveis ácido carboxílicos derivados da fermentação alcoólica.

A reação com ureia originado biureto

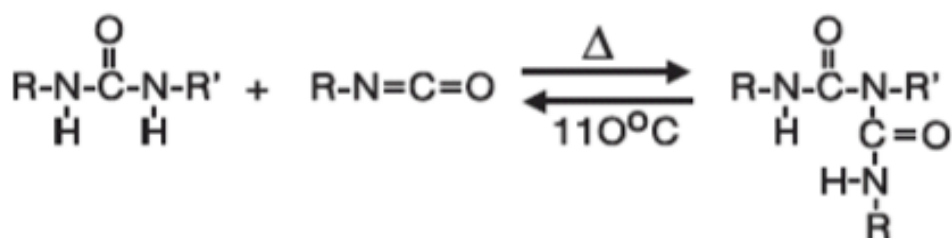


Figura 2.7 - Reação do isocianato com ureias (Szyche,2013).

E a reação com uretano originado alofanato

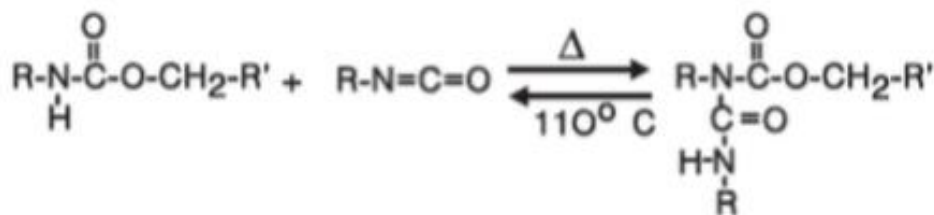


Figura 2.8 - Reação do isocianato com uretanos (Szyche,2013).

As reações com ureia e uretanos ocorrem na presença de excesso de isocianatos, e acontecem geralmente após o processo de cura do pré-polímero quando este é exposto durante um longo período de tempo a altas temperaturas.

A versatilidade dos isocianatos como a possibilidade de o poliálcool conter outros grupos funcionais, como por exemplo éter e éster, pode conferir aos poliuretanos algumas das propriedades físicas ou químicas desejáveis para a aplicação que se destinam (Doyle, 1971).

Na produção de rolhas aglomeradas utiliza-se pré-polímero de poliuretano, pois estes contêm isocianatos livres, o que facilita não só o armazenamento em estado líquido, como a própria utilização. A cola passa, então, do estado líquido para o estado sólido através do que é chamado processo de cura, onde o pré-polímero entra em contacto com a humidade da cortiça reagindo com esta na presença de calor, de acordo com a Figura 2.5. Dada a composição variada da cortiça é expectável que o grupo isocianato estabeleça outras ligações químicas com a

cortiça. No processo de produção de rolhas, a água provém da humidade própria do granulado, que normalmente encontra-se à volta dos 11%. Devido à formação de dióxido de carbono durante o processo de reticulação da cola, é possível obter-se uma espuma de poliuretano, se a produção de dióxido de carbono for suficientemente alta para isso acontecer. O facto de o molde não ser totalmente fechado e a cortiça estar comprimida ajuda a evitar a formação de espuma de poliuretano (Forrest, 1999).

O glicerol é conhecido por ser uma agente reticulante de pré-polímeros de poliuretano, por possuir grupos hidroxilo que reagem com os segmentos rígidos do poliuretano, formando uma reticulação mais efetiva. Por essa razão, o glicerol será testado com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do adesivo e aumentar o seu grau de reticulação (Chun, 2007).

## 2.4 Processos de produção

### 2.4.1 Moldação

Como foi anteriormente dito, as rolhas aglomeradas são produzidas por moldação e extrusão. A Amorim utiliza os dois métodos, obtendo-se rolhas NeutroCork (moldação) e rolhas NeutroTop (extrusão). Na Figura 2.9, pode-se observar o esquema de uma moldadora típica.

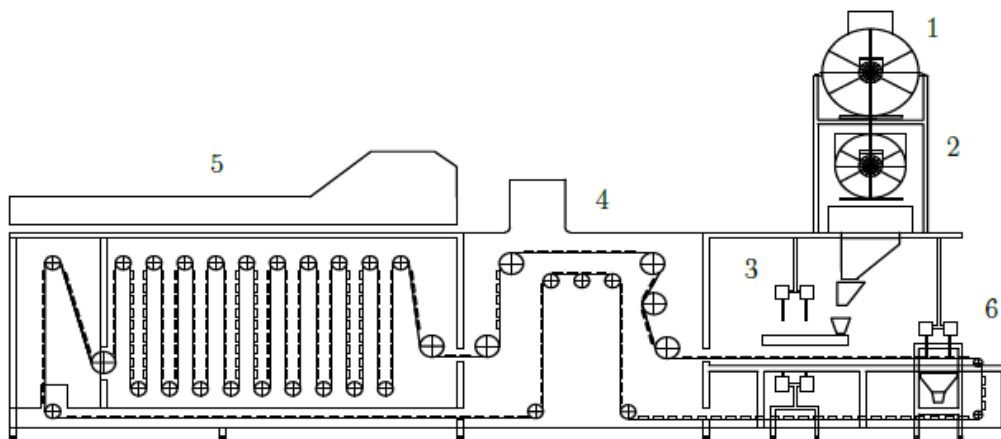


Figura 2.9 - Esquema de uma moldadora (Pinto, 2016)

O processo de moldação inicia-se com a mistura entre o granulado RN e o pré-polímero de poliuretano. Normalmente o granulado apresenta 11% de humidade, se tal não se verificar, efetua-se um acerto com água. A esta mistura é também adicionado óleo parafínico, com o objetivo de ajudar a lubrificar os moldes. A mistura, que tem um tempo de vida útil de 5 a 10 minutos é colocada nos moldes, onde é comprimida. De seguida, a gaveta com os moldes é colocada num primeiro forno durante 5 a 7 minutos, onde a temperatura se encontra entre 50

a 60 °C. A gaveta segue para o segundo forno, que se encontra a 115 °C, ficando aí um tempo total de 15 minutos. É no segundo forno que a maior parte da aglomeração ocorre. A gaveta volta para o primeiro forno, na fase final do processo, para proceder a um abaixamento de temperatura controlado, processo que demora 5 a 7 minutos. Apesar da temperatura de aglomeração ser de 115 °C, essa temperatura é atingida por fases, para não haver choque térmico. Finalmente, obtêm-se corpos aglomerados de cortiça que, de seguida são retirados dos moldes, sendo posteriormente controlada a densidade, humidade, calibre, e a existência de fugas dos mesmos.

Os corpos produzidos são encaminhados para os acabamentos mecânicos onde são retificados em termos de calibre. Os corpos passam pela ponçadeira, onde é corrigido o diâmetro, a topejadeira, onde é corrigido o comprimento, e de seguida, a chanfradeira, onde é aplicado o chanfro. Depois destas etapas, obtemos o produto final, a rolha microaglomerada. As rolhas ainda vão passar pela lavagem para desinfetar. Ainda vai ser aplicado o tratamento superficial, para facilitar a inserção e extração da rolha em garrafa.

Numa etapa final, as rolhas NC (NeuroCork) vão ser controladas para averiguar se os parâmetros de qualidade estão nos limites aceitáveis. Na Tabela 2.1 encontram-se os valores limites para a densidade e humidade das rolhas NC.

*Tabela 2.1 - Valores limites para a densidade e humidade das rolhas NC*

Corpo/rolha NC	
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	280 ± 40
Humidade (%)	6 ± 2

#### **2.4.2 Extrusão**

As rolhas NT (NeuroTop) são produzidas por extrusão, existindo várias máquinas com especificações diferentes em relação ao diâmetro dos tubos de extrusão. Na Figura 2.10, encontra-se um esquema de uma extrusora típica.

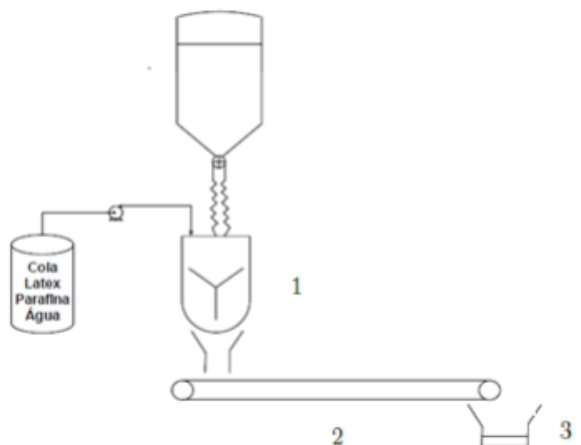


Figura 2.10 - Esquema de uma extrusora (Júlio, 2016).

Inicialmente, o granulado RN é misturado com o pré-polímero de poliuretano, latex e parafina, sendo que os dois últimos químicos têm como objetivo lubrificar os tubos de extrusão. O tempo de vida da mistura é de 10 minutos. De seguida, a mistura é colocada por gravidade nos tubos de extrusão, onde por meio de uma resistência térmica, os tubos são aquecidos, normalmente, a cerca de 130 °C. Por fim, são obtidos bastões de cortiça aglomerada que, dependendo da extrusora, poderão ter 21, 22, 23, 26 ou 32 mm de diâmetro. Posteriormente, os bastões serão cortados em corpos e, após serem retirados dos moldes, são controlados os parâmetros de qualidade de forma semelhante ao processo de moldação.

Os corpos NT depois de aprovados, são enviados para a Amorim TOP SERIES, onde são processados de maneira semelhante aos corpos NC. Na Tabela 2.2 encontram-se os valores limites para a densidade e humidade das rolhas NT.

Tabela 2.2 - Valores limites para a densidade e humidade dos corpos e rolhas NT

Corpo/rolha NT	
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	340 ± 40
Humidade (%)	6 ± 2

### 2.4.3 Moldação versus Extrusão

O processo de moldação é mais recente que o processo de extrusão apresentando algumas vantagens. Nas extrusoras os tubos de extrusão são aquecidos por intermédio de uma placa,

sendo que a jusante e montante dos bastões não estão em contacto com a superfície quente, este gradiente de temperatura ao longo do bastão pode levar uma aglomeração deficiente. No caso da moldação, todo o molde é aquecido uniformemente, obtendo-se uma melhor aglomeração na periferia. Outra melhoria implementada no processo de moldação é o controlo da compressão nos moldes, algo que não acontece nos tubos de extrusão. Apesar destas diferenças, em ambos os casos nota-se uma clara descida na qualidade de aglomeração da periferia para o centro do corpo aglomerado. Na Tabela 2.3 encontra-se o resumo das diferenças entre os dois processos.

*Tabela 2.3 - Principais diferenças entre o processo de extrusão e moldação*

Extrusão	Moldação
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Deficiência na transferência de calor da superfície para o centro do corpo aglomerado (pior aglomeração);</li> <li>• A resistência térmica liberta mais calor no centro da placa, que resulta em bastões diferentes na mesma máquina;</li> <li>• Não se consegue controlar o grau de compressão nos tubos;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Melhor transferência de calor em todo molde (aglomeração mais consistente, apesar de no interior notar-se descida de qualidade);</li> <li>• Consegue-se controlar o grau de compressão nos moldes (aglomeração controlada);</li> <li>• Risco de expansão dos corpos no momento do desmolde;</li> </ul>

Apesar do processo de moldação ser aparentemente mais vantajoso que o processo de extrusão, as rolhas microaglomeradas usadas na ATS (Amorim TOP SERIES) são provenientes de extrusão. A rolha proveniente da moldação tem uma densidade mais adequada ao seu uso em vinhos, pois as rolhas para vinhos vão sofrer maior compressão, sendo que uma menor densidade é mais favorável.

Neste momento está a ser implementada e validada uma nova moldadora para produzir rolhas microaglomeradas para a ATS.



### 3 Materiais e Métodos

Um dos principais objetivos deste trabalho passa pela caracterização quantitativa e qualitativa da produção de rolhas microaglomeradas de cortiça para bebidas de elevado teor alcoólico. O trabalho foi então dividido em 3 partes, uma parte consistiu na caracterização de diferentes colas de aglomeração, e assim, foram realizados estudos no sentido de avaliar o efeito de soluções etanólicas na estabilidade dimensional e visual das colas. A segunda parte, em que se estudou rolhas microaglomeradas provenientes de uma moldadora piloto, analisando o efeito de diferentes colas de aglomeração no produto final. E finalmente, uma terceira parte, que incidiu no estudo e caracterização do produto final produzido quer por moldação quer por extrusão.

#### 3.1 Colas de aglomeração

Foram caracterizadas cinco colas de aglomeração diferentes, duas delas atualmente usadas pela Amorim e as restantes foram testadas pela primeira vez com o intuito de testar o seu comportamento comparativamente às colas standards.

Outro ponto fundamental, foi o uso de um agente reticulante, glicerol, no sentido de averiguar, se existe um aumento de desempenho das colas.

*Tabela 3.1 - Colas de base poliuretano estudadas*

Cola	Isocianato Presente	% de isocinato livre
A	TDI	2.5 - 5.0
B (standard)	TDI	3.0 - 5.0
C (standard)	TDI	2.0 - 3.5
D	TDI	-
E	TDI	4.5 - 5.5
F	MDI	8.4

A cola F, foi a única cola que não se caracterizou em filme, tendo sido estudada previamente na ATS. Esta cola foi apenas utilizada na produção de corpos na moldadora piloto.

### 3.1.1 Caracterização de colas

Para a caracterização das colas preparam-se vários filmes, sendo que esta técnica é a mais fácil e prática no que toca à análise dimensional, visual das colas.

O método consiste na aplicação de uma mistura de 90% m/m de cola e 10% m/m de água (de modo a simular as condições que ocorrem no processo de fabrico de rolhas) numa lâmina de vidro com auxílio de um aplicador manual. Sendo que a absorção e variação de volume são parâmetros importantes, as lâminas de vidro foram previamente pesadas e a sua espessura foi medida. De seguida, os filmes ainda sobre a lâmina de vidro, são colocados numa estufa a 105 °C durante 15 horas para garantir sua reticulação.

Decorrido o tempo de cura, os filmes foram retirados da estufa, pesados e medidos em comprimento, largura e espessura.

Posteriormente, os filmes foram colocados em dois tipos de solução, a primeira consiste numa solução de 20% v/v de etanol e 3% v/v de ácido acético, e a segunda numa solução de 50% v/v de etanol e 3% v/v de ácido acético. Estas soluções permitem simular o contacto com bebidas alcoólicas. Os filmes são deixados nas soluções durante uma semana, e depois são retirados e enxugados para se poder avaliar a sua capacidade de absorção e a evolução dimensional e visual dos mesmos.

Depois da caracterização dos filmes húmidos, eles são colocados numa estufa a 40 °C durante 24 horas e depois de secos é novamente avaliada a sua capacidade de absorção e a evolução dimensional e visual. Este processo foi repetido durante um mês.

A análise da absorção e da evolução dimensional basearam-se nas relações descritas nas equações 3.1 e 3.2, em que  $m$  e  $V$  referem-se à massa e volume apresentado pelos filmes no momento de pesagem, respetivamente, e  $m_{inicial}$  e  $V_{inicial}$  referem-se à massa e volume inicial dos filmes, respetivamente.

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

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

## 3.2 Corpos e rolhas microaglomeradas de cortiça

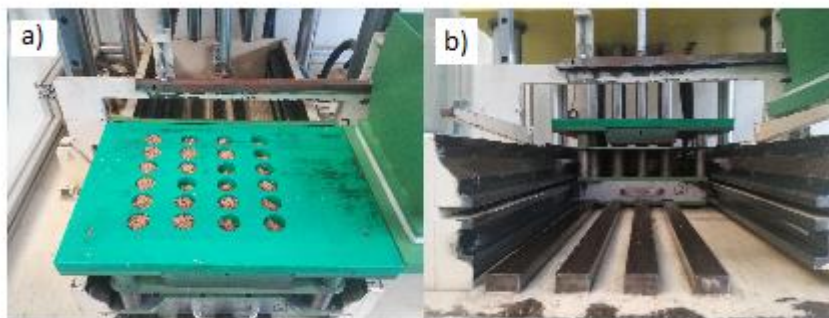
### 3.2.1 Rolhas microaglomeradas da extrusão e moldação

Para se poder comparar os processos de extrusão e moldação usados atualmente na Amorim, foram recolhidas rolhas de ambos os processos. Da extrusão foram recolhidas amostras de duas máquinas diferentes, uma com um tubo de extrusão de 22 mm de diâmetro e outra com um tubo de extrusão de 32 mm. Ambas as amostras foram retificadas para rolhas de calibre 27x19,7 mm. Da moldação foram recebidas amostras retificadas para calibre 27x19,5 mm. Também foram fornecidas rolhas de calibre 27x19,7 mm provenientes de um processo de moldação de outra referência.

Em parte das amostras foi, posteriormente, aplicado um tratamento de superfície standard da Amorim. Pois, em alguns testes, rolhas com tratamento superficial é um requerimento.

### 3.2.2 Rolhas microaglomeradas da moldadora piloto

Para se poder estudar diferentes colas de aglomeração no produto final foram produzidos vários corpos microaglomerados de cortiça numa moldadora piloto. A moldadora piloto produz corpos com calibre 38x24 mm. Numa tentativa de aproximar estes corpos aqueles que se produzem industrialmente foi usada a mesma receita implementada.



*Figura 3.1 - a) gaveta com os moldes, b) gaveta a sofrer compressão*

A moldadora piloto tem uma gaveta com 24 moldes, todos eles têm de ser preenchidos manualmente. A mistura é realizada numa batedeira de cozinha onde é misturado o granulado, a cola de aglomeração e o óleo parafínico. De seguida, são pesados copos com 6,4 g de mistura que é posteriormente colada nos orifícios da gaveta. Após compressão os orifícios são selados.

A gaveta é colocada numa estufa a 130 °C durante 45 minutos, e depois retira-se a gaveta da estufa, deixando-a arrefecer à temperatura ambiente durante 45 minutos. Só após o

arrefecimento é que são retirados os corpos produzidos do molde. O período de arrefecimento permite suavizar a expansão térmica na altura do desmolde.

Além dos corpos produzidos usando apenas cola de aglomeração, também foram produzidos corpos com cola e agente reticulante (glicerol), na proporção 80% m/m de cola e 20% m/m de agente reticulante, em relação à quantidade de cola usada na formulação de rolhas sem agente reticulante.

Em parte das amostras foi, posteriormente, aplicado um tratamento de superfície standard da Amorim. Pois, em alguns testes, rolhas com tratamento superficial é um requerimento. O tratamento é aplicado num tambor de amostras que se encontra na Amorim Top Series.

### 3.3 Caracterização de corpos e rolhas microaglomeradas

#### 3.3.1 Medição de comprimento, diâmetro, densidade e humidade

A caracterização física dos corpos ou rolhas é determinada usando o MedCork, um equipamento implementado nos laboratórios de controlo de qualidade na Amorim. Este equipamento tem um conjunto de aparelhos que permite de forma fácil medir o comprimento, diâmetro, densidade e humidade das amostras.



Figura 3.2 - MedCork

#### 3.3.2 Teste de absorção standard em água e álcool

O teste de absorção em água e em solução de 40 % v/v de álcool é um teste standard da Amorim, que permite determinar a capacidade de absorção das rolhas. O teste consiste em pré pesar 4 rolhas e, de seguida, proceder à imersão das mesmas em solução durante 72 h. As rolhas são depois retiradas, embrulhadas em papel absorvente durante meia hora e novamente pesadas, para calcular a capacidade de absorção. Para efeitos de reprodutibilidade são efetuados 5 testes por solução.

### **3.3.3 Teste de absorção em álcool**

Neste teste, quatro rolhas são colocadas em soluções de 20% v/v etanol e 3% de ácido acético ou de 50% v/v de etanol e 3% de ácido acético durante uma semana. Depois são retirados para se poder avaliar a evolução dimensional, visual e absorção das mesmas.

Depois da caracterização das rolhas húmidas, estas são colocados numa estufa a 40 °C durante 24 horas e depois de secas é novamente avaliada a evolução dimensional, visual e a absorção.

### **3.3.4 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, utilizados para medir a altura de compressão e relaxação a que rolha vai ser sujeita. Na rolha é aplicada compressão até um diâmetro de 16,5 mm, e posteriormente, relaxada até 19,5 mm durante 5 minutos.

Os limites para as forças de compressão encontram-se entre 70 e 80 daN e para as forças de relaxação entre 5 e 15 daN.

### **3.3.5 Teste de envelhecimento em maceração**

Este teste permite avaliar a degradação e evolução dimensional das rolhas quando mergulhadas numa solução de 50% v/v de etanol e 3% v/v de ácido acético durante um período não inferior a 15 dias. O teste consiste na imersão de 10 rolhas na solução que, posteriormente, vão ser analisadas tendo em conta o seu aspeto e variação dimensional.

### **3.3.6 Teste de vedação de rolhas**

Para o teste de vedação utiliza-se o equipamento JAV Teste de Vedação, onde é verificada a vedação a gás (ar comprimido) de rolhas, averiguando-se a existência de fugas. Para este teste usam-se 24 rolhas, que é o número de tubos que o aparelho contém. Insere-se uma rolha por tubo e de seguida com o auxílio de um copo os tubos são imersos em água. Passa-se ar comprimido pelos tubos verificando-se o aparecimento de bolhas de ar no topo da rolha. Existem dois tipos de fugas, central e lateral.

### **3.3.7 Teste de rotura da rolha por torção**

Com o auxílio do Extralab Plus, é possível aplicar uma força de torção axial na rolha até ela partir, permitindo analisar a resistência e a qualidade de aglomeração da mesma. O teste é efetuado a 10 rolhas capsuladas e 10 rolhas sem serem capsuladas, para verificar o impacto que cápsula nos valores da tensão de corte aplicados durante o ensaio. O calibre dos corpos produzidos na moldadora piloto não permite usar o mesmo equipamento, recorrendo-se ao TorsiLab, utilizando-se 5 corpos para o teste. Os resultados são recolhidos diretamente no equipamento e estão expressos em decanewtons por centímetro quadrado (daN/cm<sup>2</sup>).

O valor mínimo aceite para a tensão de corte é  $6 \text{ daN/cm}^2$

### 3.3.8 Teste de fervura em água

Este teste analisa a qualidade da cola de aglomeração e do processo de produção, permitindo verificar se há desagregação da rolha. O teste consiste em ferver as rolhas em água durante uma hora e de seguida torcer as rolhas. Para este teste são necessárias cinco rolhas.



*Figura 3.3 - Rolhas durante o teste de fervura*

### 3.3.9 Forças de inserção e extração standard

O presente teste permite determinar as forças de inserção e extração de rolhas capsuladas em garrafas e é realizado no Extralab plus. Numa primeira parte as rolhas são inseridas nos gargalos das garrafas, e é registada a respetiva força de inserção. As rolhas são deixadas em repouso durante uma hora, após o qual se verifica se há efeito push up na rolha e só depois é realizada a extração. Tanto a força de inserção como de extração é expressa em decanewtons(daN).

Os limites admitidos para os valores força de inserção encontram-se entre 15 e 20 daN, e para a força de extração entre 5 e 11 daN

### 3.3.10 Teste de envelhecimento em garrafa

Este teste é realizado com o propósito de avaliar o que ocorre nas rolhas depois de serem engarrafadas. O teste usa rolhas capsuladas que são pesadas com e sem cápsula, e é medido o diâmetro e altura exposta ao vedante. As rolhas são inseridas nas garrafas contendo solução de 50% v/v de etanol, de forma a simular uma bebida espirituosa. As garrafas são de seguida colocadas numa câmara climática por um período de, pelo menos, 15 dias. Após o período de tempo determinado, as garrafas são retiradas da câmara, sendo que as rolhas são extraídas recorrendo ao Extralab Plus, e a respetiva força de extração é registada. É realizada uma análise visual à rolha, observando-se o aspeto visual e a capilaridade. A rolha é de seguida pesada, e o diâmetro e altura exposta ao vedante é novamente medido. Também é necessário realizar a análise dimensional à rolha depois desta secar. Para o teste utilizaram-se 10 rolhas por referência.

## 4 Resultados e Discussão

Este capítulo está dividido em três partes. Primeiro apresentam-se os resultados da caracterização de diferentes colas de aglomeração. De seguida, realiza-se a análise ao uso das colas, previamente caracterizadas na produção de corpos numa moldadora piloto e tem como objetivo estudar as colas que apresentaram melhores resultados em filmes e que possam ser uma alternativa viável às colas standards atualmente utilizadas pela Amorim. A terceira parte faz o paralelismo e comparação do produto final obtido por extrusão e moldação.

### 4.1 Caracterização das colas de aglomeração

Um dos principais objetivos deste trabalho passou pela caracterização de colas de aglomeração, num esforço para melhorar a produção de rolhas microaglomeradas, não só do processo de extrusão, como também do processo de moldação. Para esse efeito estudou-se o comportamento das colas em soluções etanólicas. Inicialmente, estava previsto a realização de uma análise qualitativa (aspeto visual e variação dimensional) e de uma análise quantitativa em relação à absorção e variação dimensional. Devido às fragilidades dos filmes de cola, optou-se por não realizar a análise quantitativa da variação dimensional, visto que no processo de medição do tamanho dos filmes alguns deles fragmentavam-se. Na referência E não se procedeu ao seu estudo, porque os filmes de cola produzidos depois de serem mergulhados em solução etanólica desagregavam.

Também foi estudado o efeito da adição de um agente reticulante (glicerol) no processo de cura do pré-polímero, mas devido à reduzida miscibilidade do glicerol com o poliuretano foi difícil obter-se uma mistura homogénea, sendo possível observar aglomerados de glicerol isolados nos filmes. Por esta razão, optou-se por apenas estudar o agente reticulante na produção das rolhas na moldadora piloto, visto que a mistura de glicerol, poliuretano e cortiça se torna mais homogénea.

Na Figura 4.1 apresenta-se representada um filme de cola fragmentado (a), um filme utilizando a cola E (b) e um filme onde foi utilizado glicerol como agente reticulante (c).

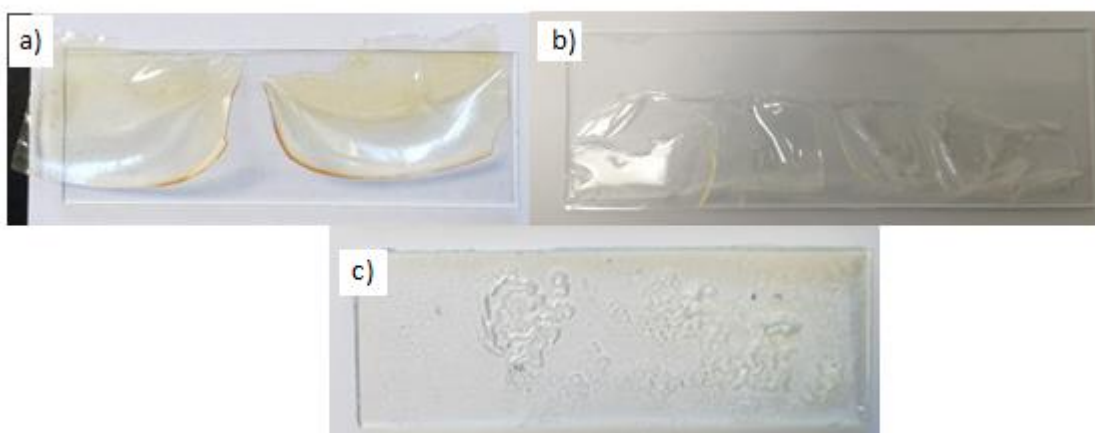


Figura 4.1 - a) filme de cola fragmentado, b) filme de cola da referência E após ser retirado da solução, c) filme de cola com os aglomerados de glicerol isolados

#### 4.1.1 Absorção e variação dimensional em solução de 20% v/v etanol e 3% v/v ácido acético

As colas foram aplicadas em lâminas de vidro usando um aplicador manual, não sendo por isso possível garantir uma uniformidade de quantidade de cola aplicada em cada em ensaio. Na Tabela 4.1 apresentam-se os valores médios de massa aplicados para cada tipo de cola testada.

Tabela 4.1 - Massas médias aplicadas nos filmes

Tipos de cola	Massa de filme obtida (g)
A	0,32±0,07
B	0,30±0,09
C	0,33±0,10
D	0,40±0,05

Apesar da restrição associada ao método aplicado, observa-se que existe alguma conformidade de valores, sendo que, em média a quantidade de cola aplicada por referência não foi muito diferente, mas na última referência a quantidade de cola foi ligeiramente maior. Alguns valores tem um desvio significativo, pois, o aplicador manual não permite replicar as mesmas condições em todos os ensaios.



A caracterização das colas foi realizada para as diferentes colas utilizadas por um período de 4 semanas. Primeiro, apresentam-se os resultados para a variação de massa, sendo estes divididos em filmes húmidos (após retirar da solução) e filmes secos (filmes após 24h em estufa). De seguida, procedeu-se à avaliação quantitativa dos filmes. Na Figura 4.2 encontram-se os resultados resumidos para a absorção em solução de 20% v/v etanol e 3% ácido acético.

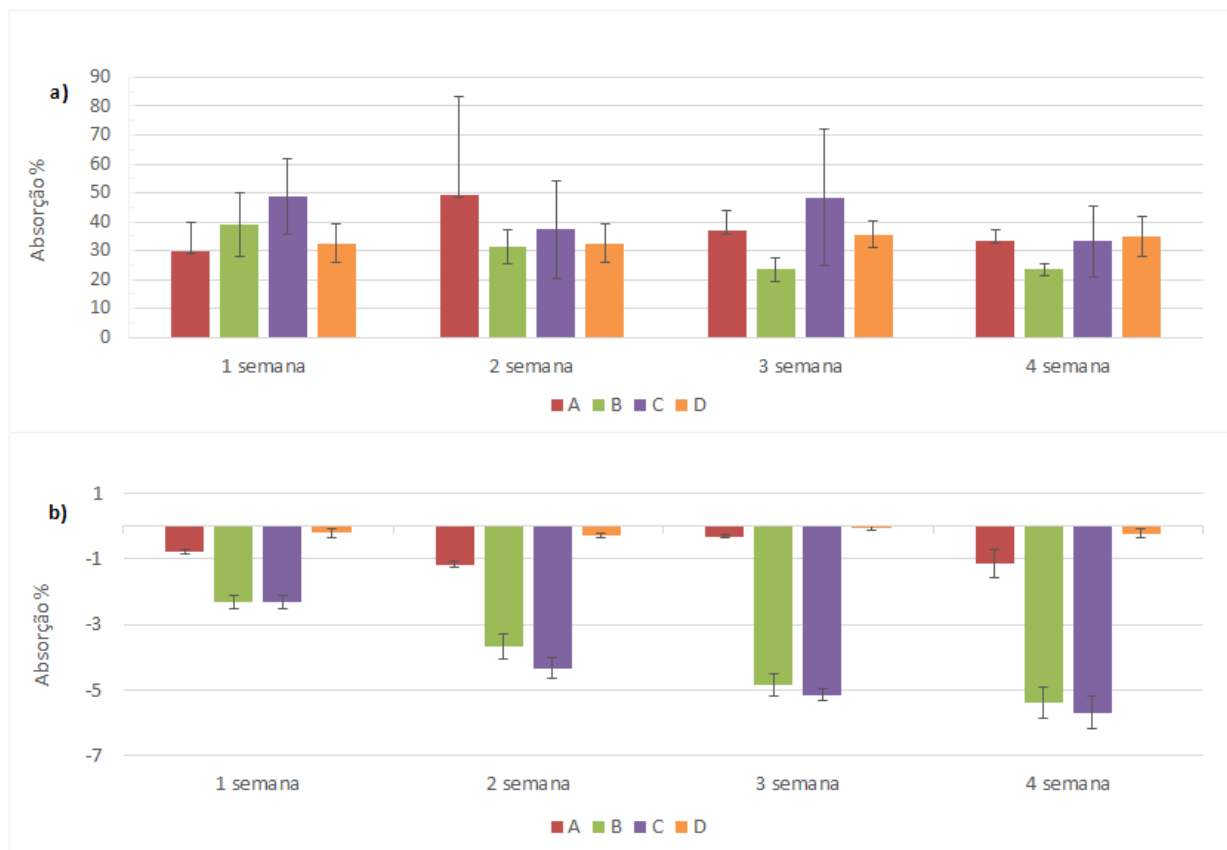


Figura 4.2 - Resultados de absorção em solução de 20% v/v etanol e 3% ácido acético: a) filmes húmidos, b) filmes secos

Através da análise dos gráficos verifica-se que existe uma absorção significativa de solução em todas as colas nos filmes húmidos. No entanto o comportamento de cada cola é diferente ao longo das 4 semanas. A referência D apresenta um comportamento estável ao longo do tempo, com pequenas oscilações na quantidade de álcool absorvida. A cola C apresenta um comportamento instável que não parece seguir uma tendência ao longo do tempo. Relativamente às restantes colas, verifica-se um aumento inicial maior que depois tem tendência a diminuir e estabilizar.

Após a secagem dos filmes em estufa, verifica-se uma diminuição de massa de cola presente. Nas colas B e C verifica-se uma perda de massa significativa, sendo esta cada vez maior ao longo do tempo. Na cola A a perda de massa é consideravelmente menor em relação às anteriores, verificando-se uma perda de massa de cerca de 1%, sendo que os valores apresentados continuam estáveis ao longo do procedimento experimental. A cola D apresenta de longe os melhores resultados, apresentando perdas de massa muito baixas, que se associarmos ao método podem ser consideradas insignificativas.

Avançando agora para a avaliação qualitativa, é de notar que os resultados continuam a ser divididos em filmes húmidos e filmes secos. Na Tabela 4.2 é representado a análise qualitativa da variação dimensional dos filmes.

*Tabela 4.2 - Análise quantitativa da variação dimensional dos filmes em solução de 20% v/v etanol e 3% v/v ácido acético*

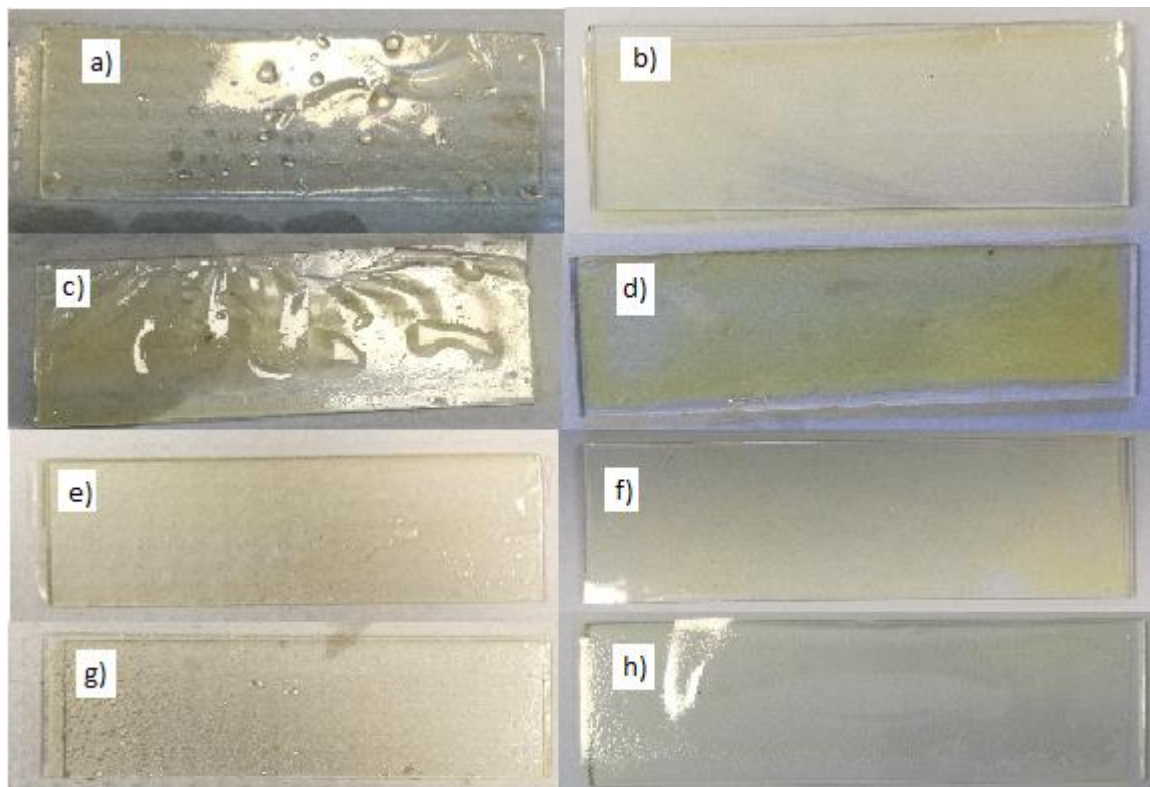
		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Varição dimensional</b>	filmes húmidos	+	+	+	+
	filmes secos	=	-	-	=
= (Dimensões mantiveram-se) + (expansão dos filmes) - (retração dos filmes)					

A espessura fina dos filmes aliado à absorção de álcool, faz com que os filmes após serem retirados das soluções comecem a enrolar-se sobre si mesmos. Este processo dificulta a avaliação direta da variação dimensional, sendo necessário esticar os filmes. É também de referir que alguns dos filmes húmidos não se descolam completamente da lâmina de vidro, criando zonas onde o filme está enrugado e não é possível esticar completamente o filme. Em todas as referências observa-se um aumento ligeiro do volume em relação às dimensões originais dos filmes, sendo que na D, existe um filme em que as dimensões nunca se alteraram. Depois de secos, os filmes referentes à D e à A, retomaram as dimensões originais, algo que não se verificou nos restantes, onde ocorre uma diminuição dimensional.

A avaliação visual (Figura 4.3) focou-se na observação da cor dos filmes, na ocorrência de deformações ou aparecimento de algum fenómeno na superfície dos mesmos. Verificou-se que todos os filmes têm uma cor amarelada, sendo que as referências C e B, o amarelo dos filmes é consideravelmente mais carregado. No entanto, não é um problema crítico porque o aspeto amarelado da cola difunde-se na cor da rolha produzida. Esta cor amarelada é causada pela presença de anéis aromáticos nos isocianatos (TDI e MDI) usados para produzir as colas que nos

foram fornecidas. Todos os filmes, ao longo da duração do ensaio mantiveram o mesmo aspeto visual (Rashvand M., 2014).

Apesar de apresentarem uma absorção de álcool que ainda assim é bastante elevada, as colas A e D apresentam o comportamento mais estável. A elevada quantidade de solução absorvida está relacionada com o grau de reticulação das colas, quanto maior for, menor é a capacidade de absorção de líquido e a resistência à dissolução por parte de solução. Sendo que nas referências B e C, os resultados obtidos para a absorção após secagem, podem evidenciar uma alguma dissolução de cola na solução etanólica.



*Figura 4.3 - Filmes de colas após serem retirados da solução de 20% v/v etanol e 3% ácido acético: a) A, c) B, e) C, g) D; filmes após secagem: b) A, d) B, f) C, h) D*

#### **4.1.2 Absorção e variação dimensional em solução de 50% v/v etanol e 3% v/v ácido acético**

No caso da ATS, e visto que a maior parte das rolhas produzidas tem como destino final vedar bebidas espirituosas com alto teor em álcool, o estudo das colas em solução de 50% v/v etanol e 3% de ácido acético é mais pertinente e relevante. Na Tabela 4.3 apresenta-se os valores médios de massas aplicados para cada tipo de cola.

Tabela 4.3 - Massas médias aplicadas nos filmes

Tipos de cola	Massa de filme aplicada (g)
A	0,37±0,07
B	0,37±0,04
C	0,32±0,10
D	0,37±0,11

Na Figura 4.4 encontram-se os resultados resumidos para a absorção em solução de 50% v/v etanol e 3% v/v ácido acético.

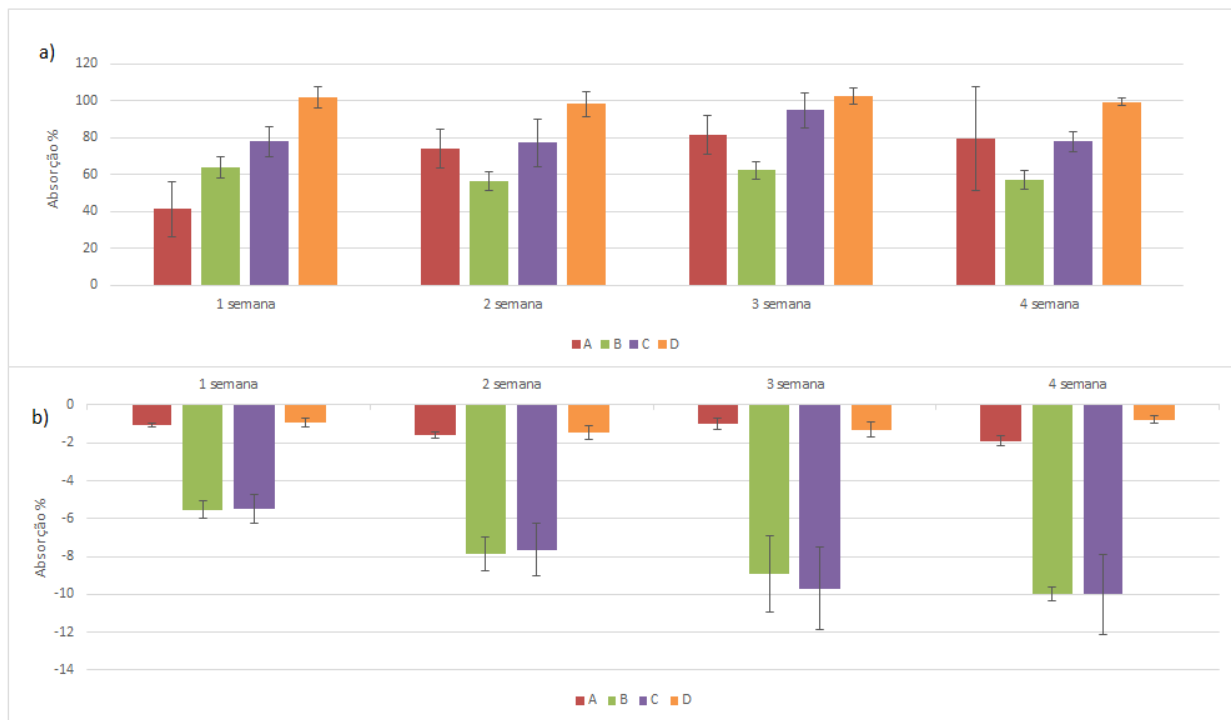


Figura 4.4 - Resultados de absorção em solução de 50% v/v etanol e 3% v/v ácido acético a) filmes húmidos, b) filmes secos.

Pode-se verificar que em relação aos testes anteriores, existe uma maior estabilidade dos resultados obtidos ao longo das semanas, no entanto neste caso a absorção de álcool é significativamente mais elevada em todas as colas, devido ao maior teor de álcool presente, sendo que a D é a que atinge os maiores valores, no entanto o comportamento é constante ao longo do tempo. Este comportamento é visível também para a referência B e para a C, sendo que na B os valores de absorção são significativamente mais baixos. As restantes referências

apresentam um aumento gradual ao longo tempo com tendência a estabilizar. É de referir que o método utilizado para a caracterização dos filmes através do estudo do seu comportamento em soluções etanólicas, pode tornar a comparação de referências algo imprecisa. Quando se remove os filmes das soluções e até à medição do peso dos mesmos, o etanol absorvido começa a evaporar, algo muito mais evidente nas soluções etanólicas de 50% v/v, devido à maior concentração de álcool.

Após a secagem dos filmes em estufa, verifica-se uma diminuição significativa de massa de cola ao longo do tempo nas referências B e C, que vai de encontro aos resultados obtidos anteriormente. A perda de massa é agravada pela presença de concentrações mais elevadas de álcool. Nas restantes referências a perda de massa é notoriamente menor em relação as anteriores, verificando-se uma perda de massa inferior a 2% na maioria dos casos.

No caso da avaliação qualitativa da variação dimensional (Tabela 4.4) é notório, nos filmes húmidos, em todas as referências uma deformação dimensional muito superior à que ocorre em solução de 20% v/v de etanol. Comparativamente, todas as colas apresentam um comportamento muito semelhante.

*Tabela 4.4 - Análise qualitativa da variação dimensional dos filmes em solução de 50% v/v etanol e 3% v/v ácido acético.*

		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Variação dimensional</b>	filmes húmidos	++++	++++	++++	++++
	filmes secos	=	--	--	=
= (Dimensões mantiveram-se) + (expansão dos filmes) - (retração dos filmes)					

Após secagem dos filmes notou-se uma diminuição significativa no tamanho dos filmes das referências B e C, o que é expectável dada a perda de massa registada. Os filmes das referências A e D demonstraram capacidade de retomar as dimensões originais sem haver uma deformação aparente. O aspeto final dos filmes está reportado na Figura 4.5

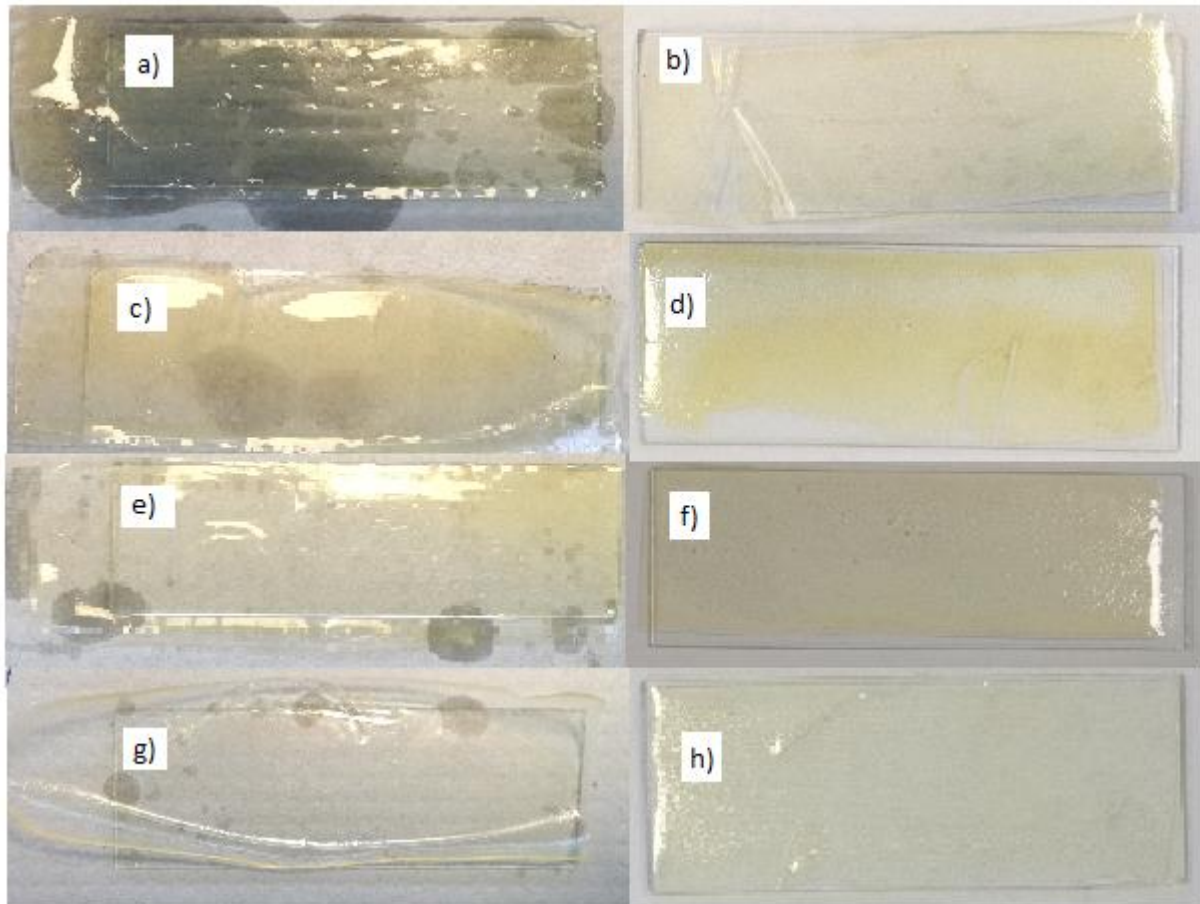


Figura 4.5 - Filmes de colas após serem retirados da solução de 50% v/v etanol e 3% v/v ácido acético: a) A, c) B, e) C, g) D; filmes após secagem: b) A, d) B, f) C, h) D.

Em termos de aspeto visual, os resultados foram semelhantes aos observados para os filmes mergulhados em solução de 20% v/v, não havendo nada de novo a apontar.

Dos resultados apresentados para ambos teores alcoólicos, a cola A revela um maior potencial para aplicação em rolhas, principalmente em bebidas com alto teor alcoólico.

## 4.2 Corpos e rolhas da moldadora piloto

Procedeu-se ao estudo das colas com melhores resultados em filmes, produzindo-se corpos numa moldadora piloto. Foi com as colas A e D que se obtiveram melhores resultados em filmes, mas dessas só se escolheu a cola D, visto que a cola A é muito recente e ainda está numa fase inicial da sua caracterização. Também se produziu corpos usando a cola F, que tinha apresentado bons resultados em filmes num outro estudo realizado na ATS. E como referência usou-se cola C, visto ser a cola standard atualmente usada na Amorim

#### 4.2.1 Densidade

Os corpos produzidos na moldadora piloto foram caracterizados relativamente à sua densidade após um período de estabilização mínimo de 48 horas. Parte dos corpos produzidos foram reencaminhados para os acabamentos mecânicos para retificação de calibre e para serem transformados em rolhas. Assim, foi feita uma comparação entre a densidade dos corpos e a densidade das rolhas, permitindo analisar a variação de qualidade e a diferença de aglomeração da periferia e zonas mais centrais (quando se transforma corpos em rolhas, perde-se a periferia que é a melhor zona do aglomerado).

Como se produziu corpos utilizando diferentes aglomerantes, também se fez uma comparação de densidade dos diferentes corpos, na expectativa de conseguir chegar a uma correlação de qual das colas produz corpos mais adequados ao seu uso (Figura 4.6).

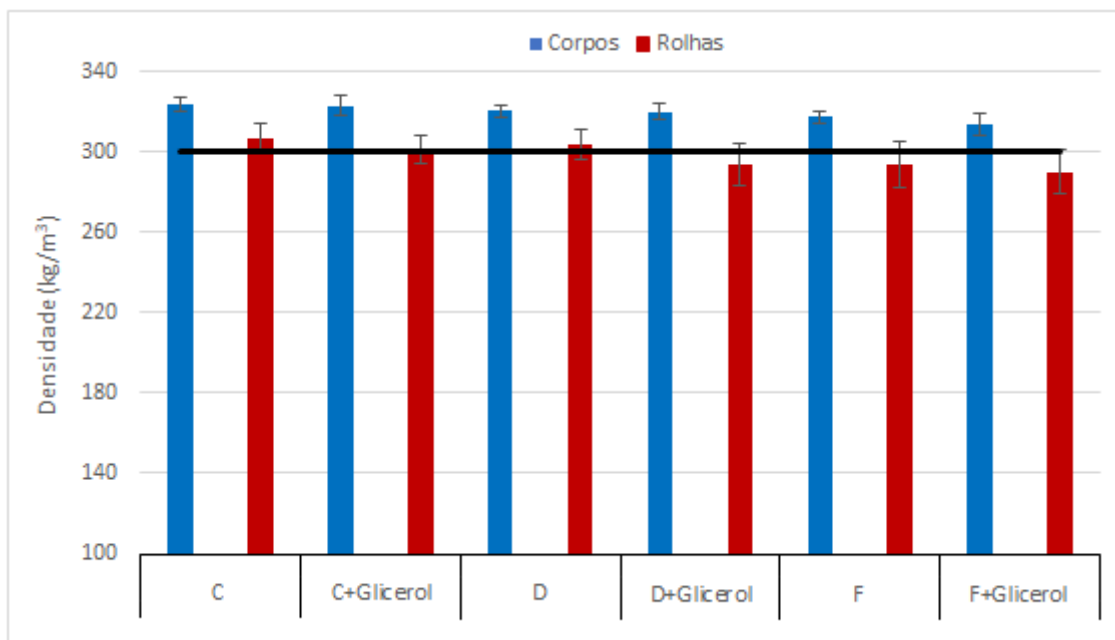


Figura 4.6 - Densidade dos corpos e rolhas para as diferentes referências de cola

Como se consegue observar na Figura 4.6, a densidade dos corpos para todas as referências encontra-se dentro dos limites de qualidade estabelecidos para rolhas NeutroCork. No entanto, quando retificadas, todas as rolhas apresentam uma menor densidade que o corpo, evidenciando que a periferia é bastante mais densa que o centro, o que expõem uma das principais deficiências do processo de moldação (também está presente no processo de extrusão, mas em menor escala), que é a variação da qualidade de aglomeração dos corpos desde a periferia até ao centro. Torna-se evidente quando se retifica o calibre, que se perde a “melhor” zona da aglomeração. No processo de moldação, a existência de compressão

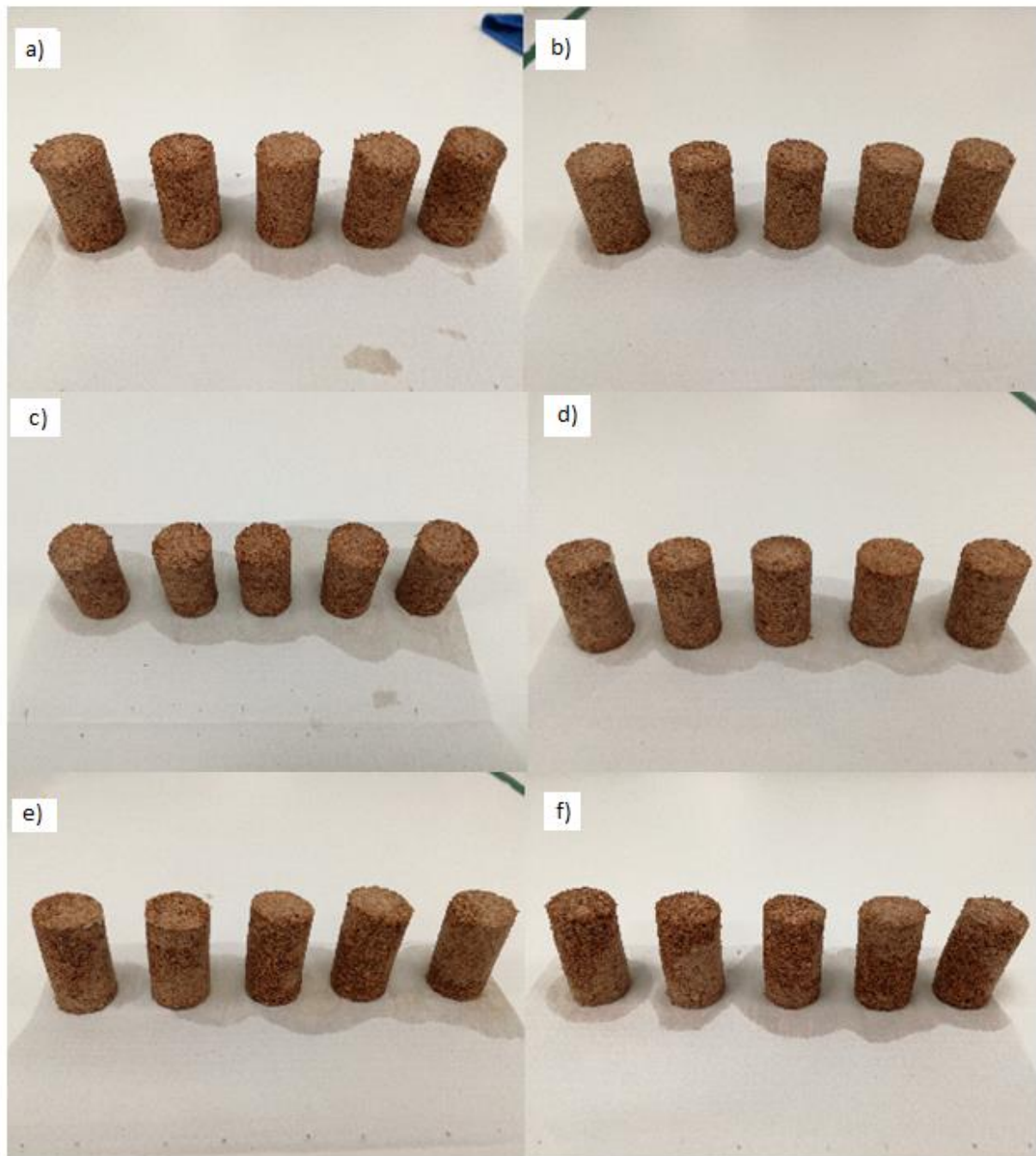
controlada empurra o granulado para a periferia do molde, sendo que também vai ser um fator para densidade do corpo resultante ser maior nessa zona, quando se retifica a rolha obtemos um produto com menor densidade. As rolhas das referências C, C com glicerol e a D mantiveram, ainda assim, os valores de densidade dentro dos limites aceitáveis ( $340 \pm 40 \text{ kg/m}^3$ ). O mesmo não se verificou para as restantes referências. A presença de glicerol na cola, afeta ligeiramente a densidade dos corpos e das rolhas, sendo que há tendência para a densidade ser menor quando se utiliza glicerol.

#### **4.2.2 Teste de fervura em água**

Os corpos foram colocados a ferver em água durante uma hora, permitindo analisar possíveis desagregações de aglomerado nos corpos e possivelmente o aparecimento de outro tipo de anomalias. Na Figura 4.7 encontram-se os corpos após retirados da água a ferver.

Em todos os ensaios não houve desagregação, revelando a boa performance de todas as colas com e sem agente reticulante. Apesar disso, tanto na referência C como na referência F, observou-se alguma perda de estabilidade estrutural, com os corpos a evidenciarem uma forma curvilínea. Isto foi mais evidente na referência F. Também é de notar que não houve diferença de comportamento dos corpos com uso de glicerol (agente reticulante) na referência F, mas na C, os corpos aparentam ter maior estabilidade estrutural.

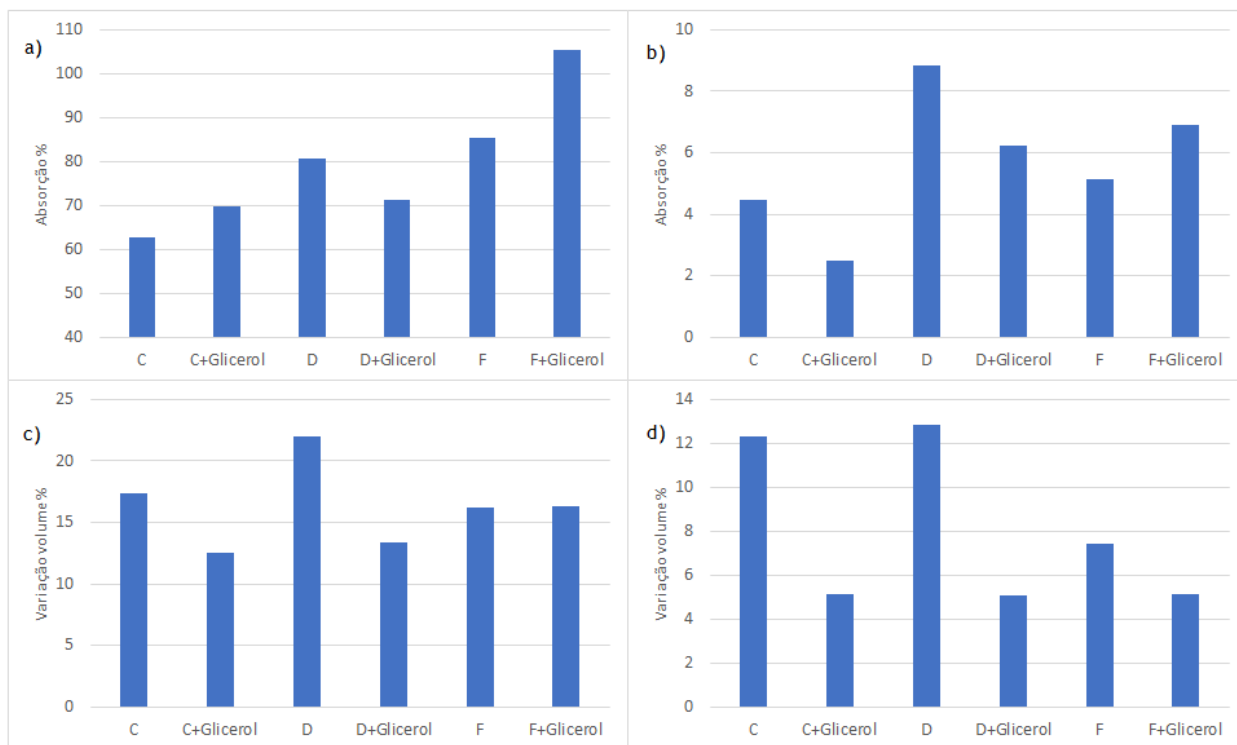




*Figura 4.7 - Rolhas produzidas com a) Cola C, b) Cola C com glicerol, c) Cola D, d) Cola D com glicerol, e) Cola F, f) Cola F com glicerol*

#### **4.2.3 Teste de absorção em álcool**

Este ensaio foi realizado para medir o teor de absorção e a variação de volume das rolhas em solução de 50% v/v de etanol e 3% v/v ácido acético (Figura 4.8).



*Figura 4.8 - Resultados de absorção em solução de 50% v/v etanol e 3% ácido acético: a) rolhas húmidas, b) rolhas secas; Resultados da variação dimensional: a) rolhas húmidas, b) rolhas secas.*

Pela análise da Figura 4.8 observa-se que a referência D similarmente ao que ocorre em filme, as rolhas absorvem elevadas quantidades de solução, enquanto a referência C absorve menos. Neste ensaio foram as rolhas com a cola F que evidenciaram pior comportamento. Este resultado podem ser um reflexo dos diferentes graus de reticulação que se obteve usando diferentes colas, possivelmente a referência F é onde o polímero se encontra menos reticulado.

Utilizando glicerol, nota-se uma tendência para a capacidade de absorção aumentar, sendo que este comportamento não se verifica na referência D, onde se verificou uma diminuição da quantidade de solução absorvida.

Após secagem apurou-se que apesar dos elevados valores de absorção iniciais, a referência F demonstrou um elevado desempenho em recuperar a massa inicial.

Em relação a variação dimensional, na referência D verificou-se um elevado aumento de volume em relação as outras referências.

Utilizando glicerol verificou-se um aumento de performance em todas as referências menos na referência F, onde não se constatou nenhuma mudança de comportamento.

Após secagem, verificou-se que o uso de glicerol aumentou a capacidade das rolhas em recuperarem dimensionalmente, sendo que na referência F apesar de com e sem glicerol o

comportamento em solução ser semelhante, observa-se que após secagem, as amostras com glicerol tiveram melhor recuperação.

#### 4.2.4 Teste de forças de inserção e extração standard

Na Tabela 4.5 encontra-se o diâmetro médio de cada tipo de rolha.

Tabela 4.5 - Diâmetro médio obtido para cada tipo de rolha

Rolha	Diâmetro (mm)
C	19,78 ± 0,04
C com glicerol	19,59 ± 0,04
D	19,50 ± 0,02
D com glicerol	19,86 ± 0,03
F	19,62 ± 0,05
F com glicerol	19,63 ± 0,06

De um modo geral, e como se pode averiguar na Figura 4.8 os valores obtidos para as forças de inserção estão abaixo do limite aceitável, sendo que apenas as rolhas produzidas com a cola D com glicerol cumpre o parâmetro de qualidade. Relativamente às forças de extração, todas as rolhas cumprem os parâmetros aceitáveis de qualidade, sendo que a diferença de valores obtidos para cada referência, pode ser explicado pelas diferentes densidades obtidas, pelos diâmetros para os quais as rolhas foram retificadas e pela possível diferença de quantidade de tratamento superficial aplicada para cada tipo de rolha.

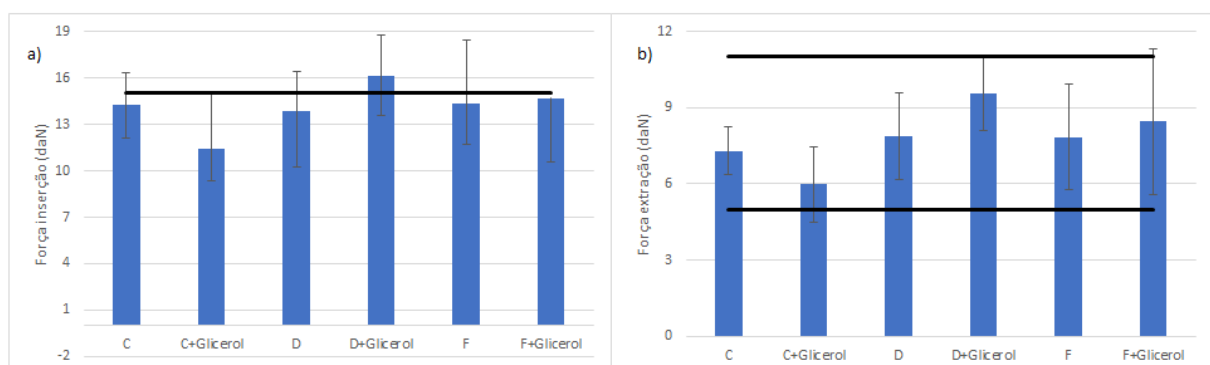


Figura 4.9 - Forças de inserção (a) e de extração (b) para cada tipo de rolha.

#### 4.2.5 Teste de rotura por torção

A Figura 4.10 apresenta os resultados obtidos no teste de torção para os corpos produzidos.

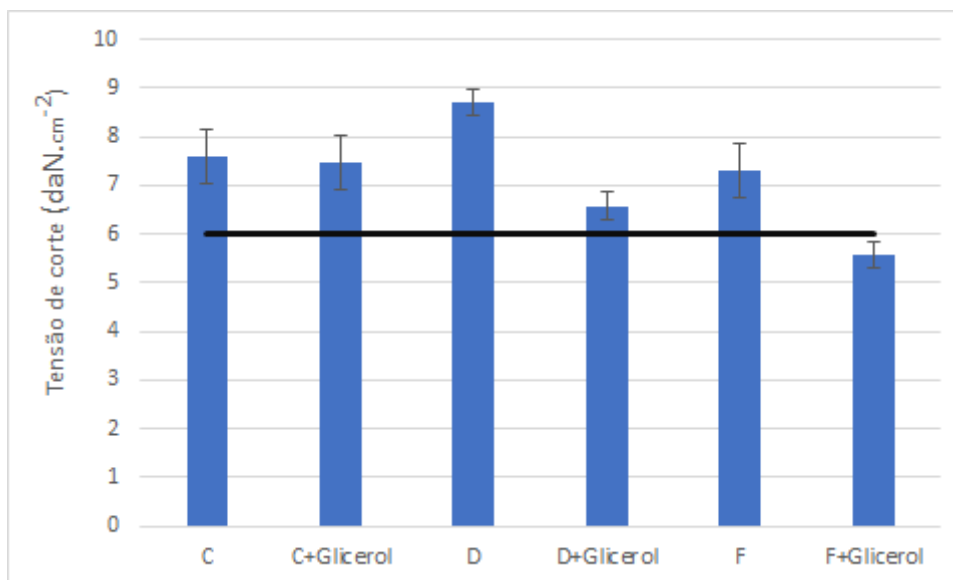


Figura 4.10 - Tensão de corte obtida para cada tipo de rolha

Como se pode observar, apenas a formulação F com glicerol apresenta valor de tensão de corte abaixo do limite mínimo. Também se consegue notar a tendência da diminuição da tensão de corte quando se usa o glicerol para produzir corpos, o que não é expectável, visto que o objetivo do uso do glicerol é aumentar o grau de reticulação no aglomerante criando assim um polímero mais rígido. Este comportamento pode ser explicado pela própria formulação da mistura que se vai introduzir nos moldes. A adição do agente reticulante é por troca direta com pré-polímero de poliuretano, obtendo-se menor quantidade de cola no aglomerado, portanto apesar de obtermos um polímero mais reticulado, também temos menos cola, logo vai haver menor quantidade de interações em número, para a mesma quantidade de granulado. Como referido anteriormente, as rolhas produzidas com cola mais glicerol têm menor densidade do que as rolhas produzidas só com cola, o que também pode explicar a diminuição do valor para a tensão de corte aplicada. Na referência C com adição de glicerol houve apenas uma ligeira diminuição de valor para a tensão de corte aplicada.

A referência que apresenta os melhores resultados para os ensaios de rotura por torção, foi a D. O pior comportamento foi evidenciado pela referência F com glicerol, o que não era esperado por esta cola ser de base MDI, logo deveria produzir corpos mais rígidos. Uma possível explicação é a maior percentagem de isocianatos livres no pré-polímero F, o que leva a um menor grau de reticulação, tornado o produto final menos rígido que o esperado.

#### 4.2.6 Teste de compressão e relaxação

Tendo presente os resultados de torção, já seria de esperar que a cola D iria ter os maiores valores de força de compressão (Figura 4.11). Do mesmo modo, o uso do glicerol produziu corpos que apresentaram valores de compressão menores. Nas forças de relaxação os resultados foram semelhantes. Nas forças de compressão só as referências C e F respeitaram os limites de controlo. Nas forças de relaxação, as rolhas com a cola D atingiu valores acima do limite máximo.

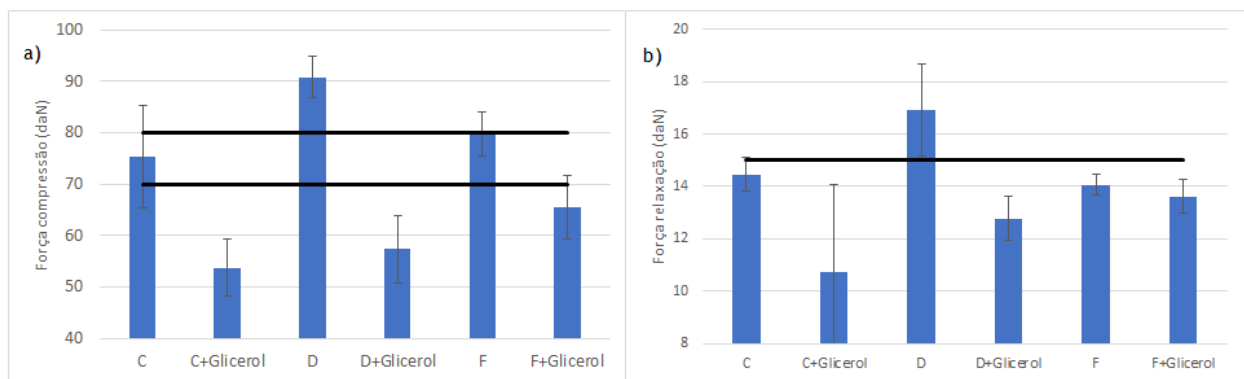


Figura 4.11 - Forças de a) compressão, b) relaxação, para cada tipo de rolhas

### 4.3 Extrusão vs moldação

Com o objetivo de comparar os processos de produção de rolhas microaglomeradas, realizaram-se um conjunto de testes, com o intuito de estudar e analisar a performance dos produtos finais. As amostras consistem em rolhas de duas extrusoras diferentes da Amorim, (NT tubo 22 mm e NT tubo 32 mm), e rolhas de processos de moldação distintos, uma da Amorim e uma amostra de outra referência (Moldação e moldação 2, respectivamente)

#### 4.3.1 Densidade

Na Figura 4.12 Estão representadas as densidades das rolhas estudadas.

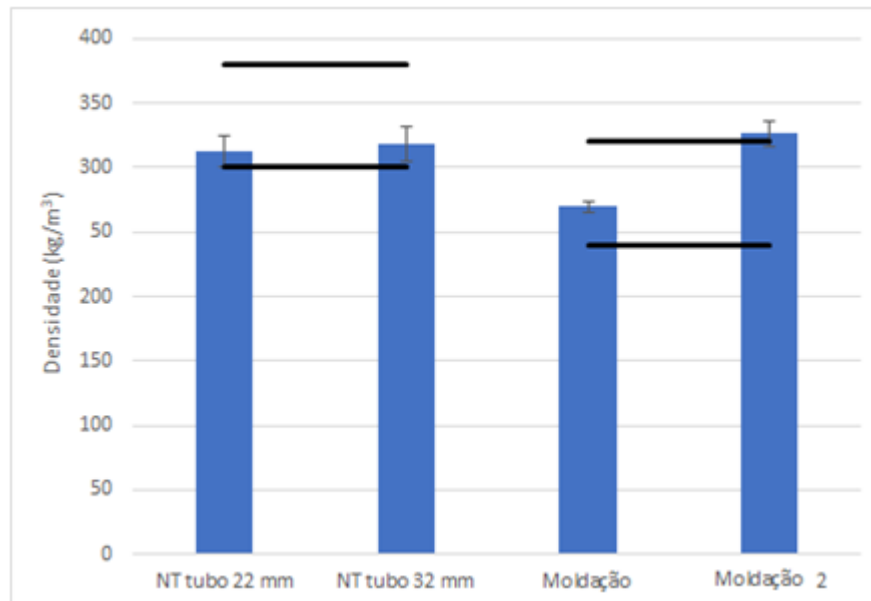


Figura 4.12 - Densidade das rolhas estudadas obtidas de diferentes processos de produção

Como seria de esperar, tendo em conta que as rolhas provenientes da moldação têm um destino final diferente das produzidas por extrusão, os dois processos têm parâmetros de produção diferentes também, sendo que as rolhas produzidas por extrusão apresentam maior densidade que as rolhas produzidas por moldação. Não se observou grandes diferenças entre rolhas produzidas por extrusão, mas em máquinas com tubos de diferentes diâmetros. As rolhas do processo de moldação 2 apresentam a maior densidade em rolhas.

#### 4.3.2 Teste de absorção standard em água e álcool

Este ensaio foi realizado para medir o teor de absorção das rolhas em água e em solução de 40% v/v de etanol (Figura 4.13). Como é um teste interno e os resultados vão ser usados como futuras referências, não foi acrescentado na solução de etanol, ácido acético, pois não consta no protocolo interno da ATS.

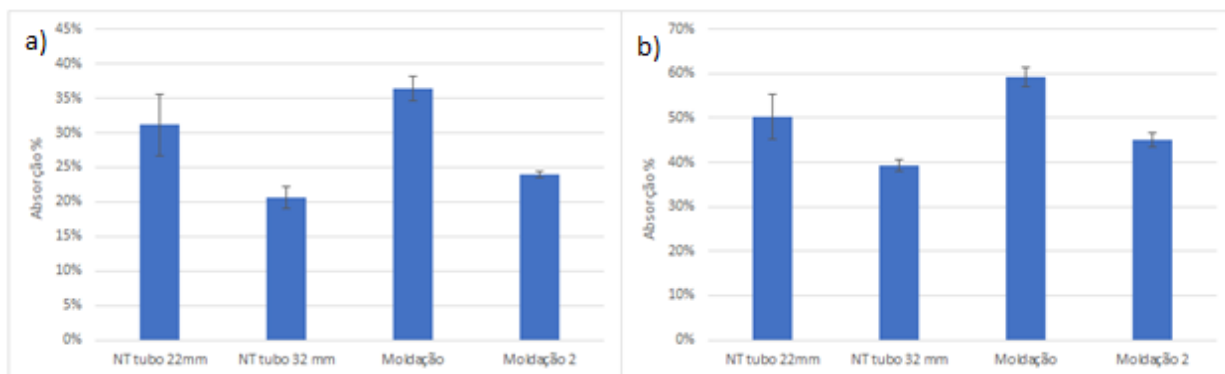
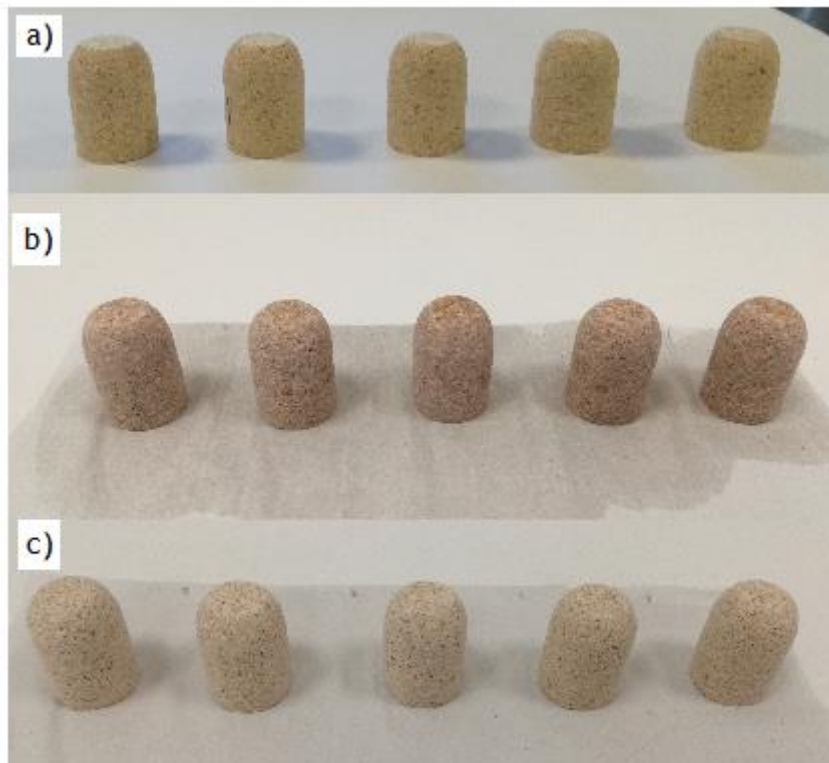


Figura 4.13 - Estudo da absorção em água (a) e em 40% v/v etanol (b) para rolhas obtidas de diferentes processos de produção.

Através da análise das Figuras 4.13, observa-se que tanto em água (a) como em solução etanólica (b), o comportamento de cada tipo de rolha é semelhante, no entanto, a absorção da solução etanólica é superior. As rolhas provenientes da moldação da Amorim apresentam o pior comportamento a nível de absorção, isto pode ser sinal de uma pior aglomeração, sendo a rolha mais permeáveis a líquidos, e por isso absorver mais solução. A referência moldação 2, também proveniente de um processo de moldação apresenta melhor resultado comparado com a moldação da Amorim. As rolhas com melhor desempenho pertencem à extrusora com os tubos de 32 mm. Observa-se que, para a extrusora de menor diâmetro o comportamento é pior.

#### 4.3.3 Teste de envelhecimento em maceração

Um dos problemas com rolhas microaglomeradas é o aparecimento de zonas com tonalidade cinzenta (grisonment) após contacto com álcool. O envelhecimento em maceração tem como objetivo observar a variação visual das rolhas provenientes de moldação e extrusão, e averiguar se realmente há alguma diferença significativa que possa ser um indicador que o processo em si possa ter alguma relevância para o fenómeno. Este teste foi realizado as rolhas com e sem tratamento superficial, pois este também pode ter influência na alteração visual que ocorre.



*Figura 4.14- Rolhas moldação 2: estado inicial (a), após serem retiradas da solução (b) e após secarem completamente (c).*

De uma maneira geral, todas as rolhas tiveram comportamento semelhante. Como se observa na Figura 4.14, as rolhas têm inicialmente um aspecto amarelado, após retirar da solução de etanol e à medida que a rolha vai secando, verifica-se o aparecimento de uma tonalidade cinzenta. Este comportamento foi mais evidente nas rolhas com tratamento superficial. Após secagem total das rolhas, estas aparentam ter uma perda de coloração.

Nas rolhas da moldação 2 sem tratamento superficial (Anexo B), após serem retiradas da solução de etanol, nunca evidenciaram o aparecimento da tonalidade cinzenta, algo que acontece nas mesmas rolhas com tratamento superficial.

É de notar que nas rolhas da moldação (Figura 4.15) nota-se o aparecimento de poros na superfície da rolha.





*Figura 4.15 - Rolha moldação com poros.*

#### **4.3.4 Teste de vedação em rolhas**

O teste de vedação a gás das rolhas, revelou o aparecimento de fugas significativas em bastantes rolhas da extrusora de 22 mm, mesmo a baixas pressões. Algo que não acontece nas rolhas da extrusora de 32 mm. Isto evidencia uma melhor aglomeração no tubo de 32 mm em comparação com o tubo de 22 mm, facto já observado nos testes de absorção em água e solução etanólica de 40% v/v. As rolhas provenientes de processos de moldação diferente não revelaram o aparecimento de fugas significativas.

#### **4.3.5 Teste de rotura por torção**

Na Figura 4.16 observam-se os resultados do teste de torção em rolhas não capsuladas (a) e capsuladas (b). Em todos os ensaios os resultados obtidos respeitaram os limites impostos. De uma forma geral, nas rolhas de extrusão e da moldação 2 obteve-se uma tensão de corte superior, explicado pela maior densidade destas rolhas.

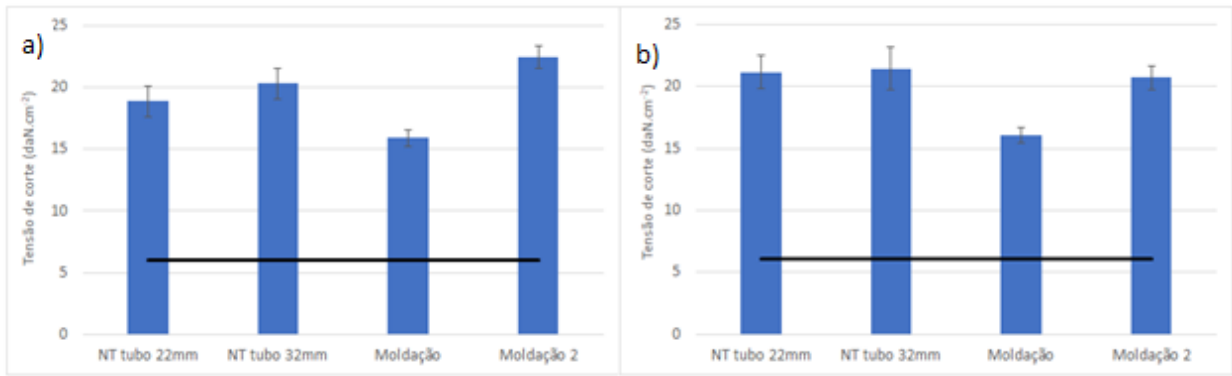


Figura 4.16 - Tensão de corte em rolhas não capsuladas (a), e capsuladas (b), obtidas de diferentes processos de produção.

#### 4.3.6 Teste de forças de inserção e extração standard em garrafa

Na Tabela 4.6 encontram-se listados os valores médios do diâmetro de cada tipo de rolha testada.

Tabela 4.6 - Diâmetros para as rolhas obtidas de diferentes processos de moldação e extrusão

Tipos de rolha	Diâmetros médios (mm)
NT tubo 22 mm	19,60 ± 0,10
NT tubo 32 mm	19,74 ± 0,03
Moldação	19,54 ± 0,11
Moldação 2	19,58 ± 0,06

Na figura 4.17 apresentam-se os resultados do teste de inserção (a) e extração (b), para rolhas obtidas de diferentes processos de produção.

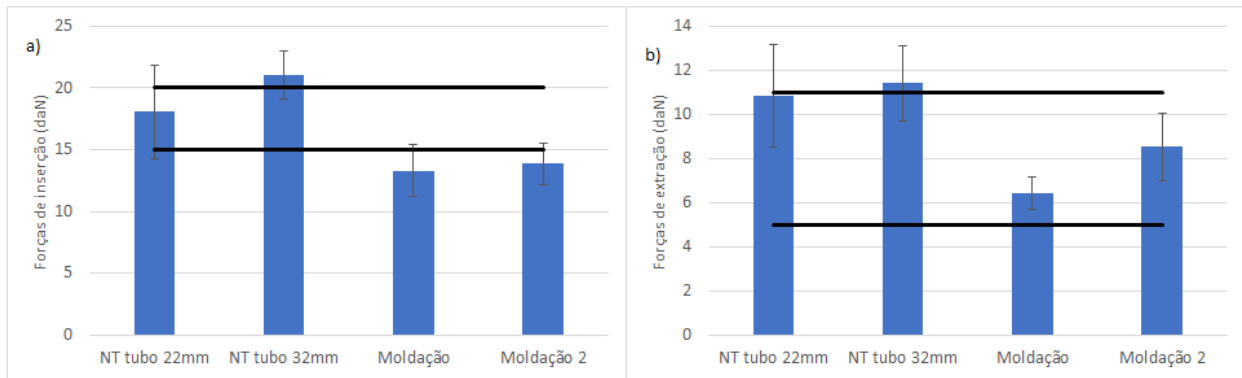


Figura 4.17 - Forças de a) inserção, b) extração, para rolhas obtidas de diferentes processos de produção.

Para as forças de inserção e extração observa-se um paralelismo nos resultados obtidos, sendo que as rolhas da extrusora com tubos de 32 mm, apresentam resultados ligeiramente acima dos limites quer na inserção quer na extração, o maior diâmetro destas rolhas pode explicar este comportamento. As rolhas da extrusora com tubos 22 mm respeitam os parâmetros de qualidade quer na força de inserção quer na força de extração. Ambas as rolhas produzidas por extrusão apresentam resultados, em valor, superiores às restantes, sendo a razão que poderá justificar estes valores, é a maior densidade das rolhas produzidas, pois são mais rígidas e por isso mesmo é preciso aplicar mais força. As restantes rolhas respeitam os parâmetros de qualidade nas forças de extração, mas em relação às forças de inserção os resultados obtidos estão abaixo do limite mínimo. No caso da referência moldação 2, apesar de apresentar valores de densidade semelhantes aos obtidos nas rolhas de extrusão, os valores para a força de extração e inserção foram menores, facto que pode ser justificado pelo processo produtivo e não pela densidade em si.

#### 4.3.7 Teste de envelhecimento em garrafa

Com o objetivo de estudar o desempenho do produto final a longo prazo quando em contato com soluções etanólicas, realizou-se um estudo ao comportamento da força de extração e torção das rolhas após envelhecimento em garrafa. O objetivo deste teste é estudar a evolução do comportamento das rolhas numa situação próxima do que acontece quando são usadas como vedante. Na Figura 4.18 encontram-se os resultados obtidos após envelhecimento e também os resultados obtidos para a forças de extração e torção.

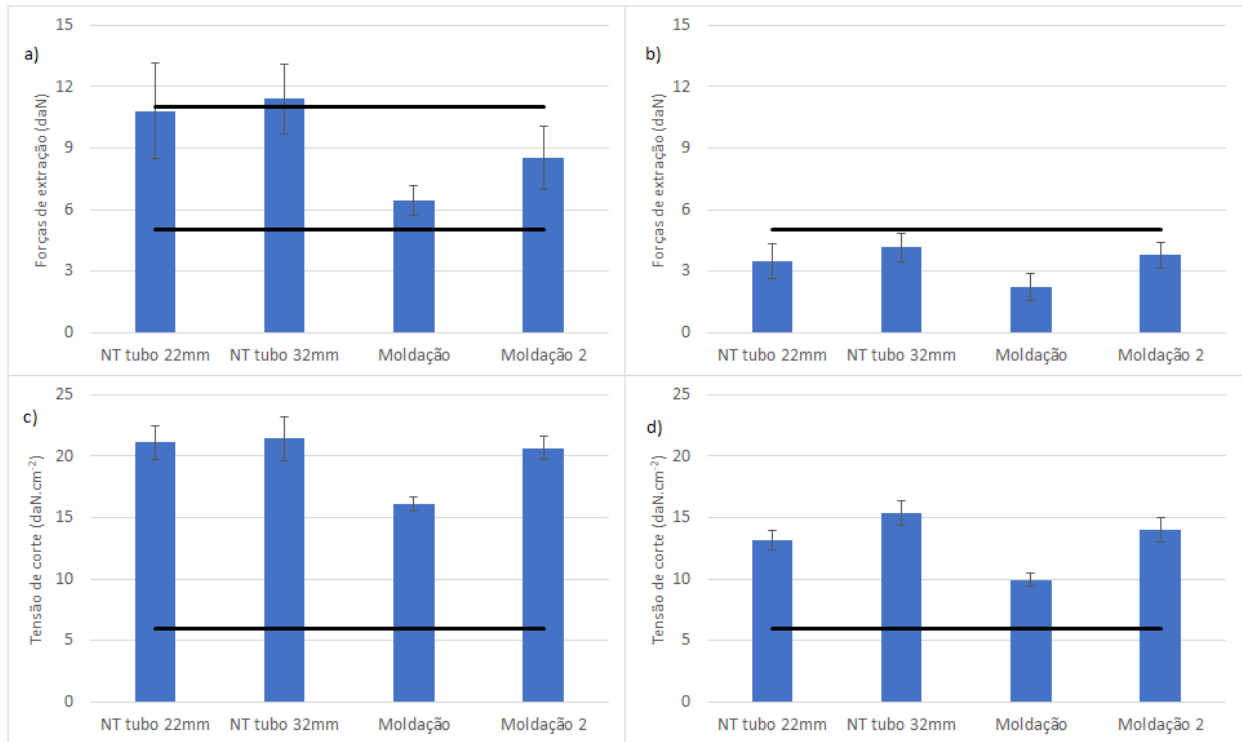


Figura 4.18 - Forças de extração a) ensaio standard, b) após envelhecimento; Tensão de corte a) ensaio standard, b) após envelhecimento

Tendo presente os resultados do teste de inserção e extração standard e do teste de torção, verifica-se um decréscimo nos valores obtidos após o envelhecimento em garrafa, comportamento expectável visto que as rolhas sofreram envelhecimento, tornando-se mais frágeis. No entanto, enquanto nos resultados de torção os valores encontram-se dentro da especificação, nas forças de extração observa-se que em todos os casos não se atinge o limite mínimo. Durante o envelhecimento em garrafa, a rolha encolhe, sendo este um processo dimensional irreversível, devido à compressão do gargalo e ao contacto com a solução etanólica de 50% v/v.

## 5 Conclusões

Este estudo incidiu sobre a caracterização e otimização das rolhas microaglomeradas, através do estudo das matérias primas envolventes (colas de aglomeração) assim como o estudo dos vários processos de produção.

Efetuaram-se estudos ao comportamento de variadas colas quando em contacto com solução de 20% v/v etanol e 3% v/v ácido acético e 50% v/v etanol e 3% ácido acético. Verificou-se uma diminuição de desempenho das colas em 50% v/v etanol e 3% ácido acético quando comparado com o desempenho das mesmas em solução de 20% v/v etanol e 3% v/v ácido acético.

Sendo que as rolhas microaglomeradas servem para vedar vinhos ou bebidas espirituosas, chegou-se à conclusão que atualmente estas colas são mais estáveis quando em contato com bebidas de mais baixo teor alcoólico como é caso dos vinhos.

Comparativamente às colas atualmente usadas na Amorim, verificou-se que a cola A e D evidenciam um melhor comportamento, principalmente ao nível de recuperação dimensional, demonstrando uma maior estabilidade dimensional ao longo dos testes.

Efetuaram-se também testes de caracterização ao produto final, rolhas microaglomeradas, utilizando-se além da cola standard, outras duas colas no processo de aglomeração. Analisou-se também o efeito da adição de glicerol, um agente reticulante, na produção das rolhas.

Nos testes de absorção em álcool, a cola C demonstrou ser superior às restantes, tanto a nível de capacidade de absorção como a nível de deformação dimensional.

Em relação ao glicerol, não se conseguiu retirar nenhuma conclusão sobre a vantagem da sua adição na formulação do aglomerante. Na caracterização do produto final, em alguns testes realmente observaram-se melhorias, mas noutros o glicerol apresentou-se como uma menos valia.

Também foram analisados e comparados os dois processos de produção de rolhas microaglomeradas. Observou-se que no processo moldação na Amorim, obtém-se rolhas com menor densidade comparadas com as extrusoras, algo que se traduz em maior flexibilidade da rolha, fator que influencia a resistência das rolhas, como se demonstrou no teste de rotura por torção, onde as rolhas de extrusão tiveram um bom desempenho. Também se observa que o processo de moldação é um processo mais estável produzindo rolhas com uma maior uniformidade, demonstrado pelo menor desvio padrão da densidade.

Sendo que utilização das rolhas de extrusão são para bebidas espirituosas, verificou-se nos testes de absorção, que realmente estas rolhas estão melhor preparadas para contacto com bebidas de elevado teor em álcool.

## **6 Avaliação do trabalho realizado**

### **6.1 Objetivos Realizados**

De uma forma geral conseguiu-se cumprir os objetivos iniciais do trabalho, comparou-se a cola standard a 3 novas colas.

Apenas uma das colas testadas, apresentou melhor desempenho em rolha em relação à que se usa atualmente.

Não se conseguiu concluir se a adição de glicerol apresenta vantagens a nível de desempenho das rolhas.

### **6.2 Limitações e Trabalho Futuro**

De uma forma geral, ao longo do trabalho, apresentaram-se algumas dificuldades a nível de disponibilidade do material existente em laboratório. Contudo, todas as tarefas propostas foram completadas a tempo.

Seria interessante num futuro trabalho, realizar testes que permitam analisar o grau de reticulação das diferentes colas de aglomeração, visto este ser um parâmetro com influência nos resultados dos variados ensaios que se efetuaram.

### **6.3 Apreciação Final**

A realização deste trabalho foi bastante interessante a vários níveis, não só permitiu o contacto com ambiente empresarial, e as responsabilidades inerentes, como a oportunidade de pôr em prática os conhecimentos científicos, numa tentativa de resolver problemas reais.

## 7 Referências

- Billmeyer, F.W. (1984). *Textbook of Polymer Science*. 3rd ed. Singapore: John Wiley & Sons.
- Chun, B. C., Chong, M. H. and 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 (DOI: 10.1007/s10853-007-1568-z).
- Colas E Processo de Produção de Rolhas Aglomeradas de Cortiça*. (2017). Apresentação oral. Fabrires Produtos Químicos S.A.
- Cortiça*. (2017). APCOR Associação Portuguesa Da Cortiça. Obtido em dezembro de 2017 de <http://www.apcor.pt/cortica/#Cortica>.
- Doyle, E. N. (1971). *The Development And Use Of Polyurethane Products*. New York: McGraw-Hill Inc., U.S.
- Forrest, M. J. (1999). *Chemical Characterisation Of Polyurethanes*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: Rapra Technology Limited.
- Hager, S.L., Knight, J.E., Helma, G.F., & Argento, B.J. (1997). *A Polyether polyols suitable for flexible polyurethane foam prepared by co-initiation of aqueous solutions of solid polyhydroxyl initiators*. Lyondell Chemical Technology LP. EP0755955A1.
- Júlio, S. (2016). *Avaliação De Variáveis Que Influenciam O Processo De Aglomeração De Rolhas Técnicas De Cortiça*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
- Manual Técnico Rolhas De Cortiça*. (2015). APCOR Associação Portuguesa Da Cortiça. Obtido em dezembro de 2017 de <http://www.apcor.pt/portfolio-posts/manual-tecnico-rolhas-de-cortica/>.
- Pinto, D. (2016). *Aplicação Do Seis Sigma No Processo De Moldação Da Indústria Corticeira*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
- Rashvand, M., & Ranjbar, Z. (2012). *Degradation And Stabilization Of An Aromatic Polyurethane Coating During An Artificial Aging Test Via FTIR Spectroscopy*. *Materials And Corrosion* 65 (1): 76-81. doi:10.1002/maco.201206544.
- Szycher, M. (2013). *Szycher's Handbook Of Polyurethanes*. Boca Raton, CRC Press.

## Anexo A Teor em tratamento

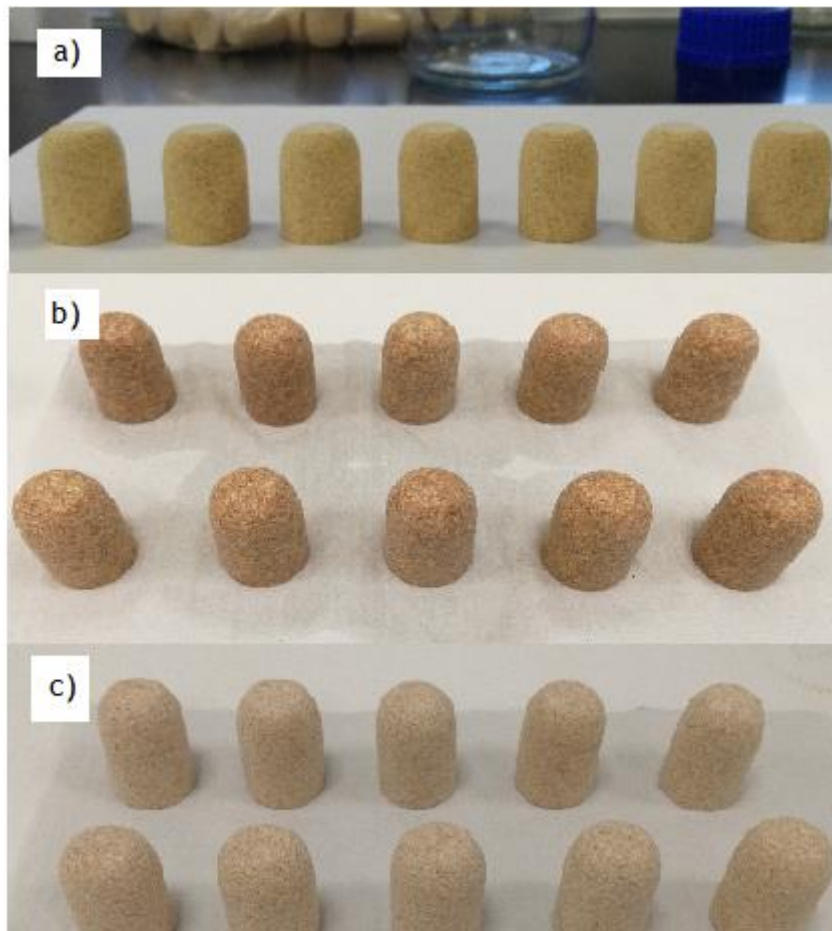
Para a caracterização das rolhas, foi aplicado um tratamento superficial.

Tabela A.1 - Teor em tratamento para as rolhas obtidas por diferentes processos de produção

	Ensaio	Peso Inicial	Peso Final	Teor Tratamento	Teor mg/rolha		Média	Desvio
	NT Tubo 22 mm	1	104,0727	104,104	0,0313	3,9125	Branco	
2		103,8066	103,9005	0,0939	11,7375	SILK 0	12,01	0,25
3		103,6839	103,7826	0,0987	12,3375			
4		107,0288	107,1245	0,0957	11,9625			
NT Tubo 32 mm		Ensaio	Peso Inicial	Peso Final	Teor Tratamento	Teor mg/rolha		Média
	1	104,5535	104,5917	0,0382	4,775	Branco		
	2	101,2925	101,3689	0,0764	9,55	SILK 0	9,63	0,51
	3	106,7536	106,836	0,0824	10,3			
	4	123,2051	123,2775	0,0724	9,05			
Moldação	Ensaio	Peso Inicial	Peso Final	Teor Tratamento	Teor mg/rolha		Média	Desvio
	1	125,891	126,0403	0,1493	18,6625	Branco		
	2	102,9119	103,0557	0,1438	17,975	SILK 0	16,59	2,51
	3	104,9324	105,0822	0,1498	18,725			
	4	100,1703	100,2748	0,1045	13,0625			
Moldação 2	Ensaio	Peso Inicial	Peso Final	Teor Tratamento	Teor mg/rolha		Média	Desvio
	1	130,8633	130,8921	0,0288	3,6	Branco		
	2	125,2613	125,3646	0,1033	12,9125	SILK 0	12,51	0,93
	3	101,8593	101,9665	0,1072	13,4			
	4	122,841	122,9308	0,0898	11,225			



## Anexo B Envelhecimento em maceração



*Figura B.1 - Rolhas moldação 2: estado inicial (a), após serem retiradas da solução (b) e após secarem completamente (c).*