



Ana Rita Varela Gomes

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Caracterização do Fenómeno de Absorção de Líquidos em Rolhas Técnicas de Cortiça

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Ana Matos, Diretora da Qualidade, Amorim & Irmãos/UI-Equipar

Co-orientadores: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria Coelho

Arguentes: Engenheiro. Rui Manuel Ferreira Dias

Vogais: Engenheira Ana Maria Fernandes de
Matos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2015

Caracterização do Fenómeno de Absorção de Líquidos em Rolhas Técnicas de Cortiça

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Ana Matos, Diretora da Qualidade, Amorim & Irmãos/UI-Equipar

Co-orientadores: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Setembro, 2015

Caracterização do Fenómeno de Absorção de Líquidos em Rolhas Técnicas de Cortiça

Copyright © Ana Rita Varela Gomes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*Dedico esta dissertação aos meus Pais, **Amália Varela e João Gomes**, sem eles não seria quem sou hoje e não há palavras que possam expressar o meu agradecimento. Eles são o meu suporte e fazem com que eu nunca desista dos meus sonhos. Aos melhores pais do mundo, obrigado pelo amor incondicional.*

Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado contou com importantes apoios e incentivos aos quais estarei eternamente grata.

Gostaria de agradecer à Amorim & Irmãos a oportunidade de estágio, porque ser aceite para trabalhar nesta empresa foi um privilégio para mim.

À FabriRes, em especial ao Engenheiro José César Pereira, por me terem recebido e esclarecido todas as minhas questões.

À minha orientadora, Engenheira Ana Matos, pela excelente orientação, por me ter proposto um desafio aliciante, por ter partilhado as suas convicções e por todo o incentivo e partilha de ideias.

Ao Professor Mário Eusébio, pela sua orientação, total apoio, disponibilidade, pelo saber que transmitiu, pelas opiniões e críticas, total colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização deste trabalho e por todas as palavras de incentivo.

À equipa do laboratório da qualidade da UI-Equipar que me ajudaram e me integraram de forma tão calorosa e genuína. Um agradecimento especial ao Mário Martins, Susana Castanhas, Mário Ferreira, Cidália Caetano, Eng^a Maria Cortez, Dr. Rui Dias, Professor José Requeijo e Professora Sofia Matos porque sem eles este projeto não se teria realizado, foram uma ajuda preciosa. Agradeço ainda a todos os colaboradores da UI-Equipar por todo o companheirismo boa disposição e espírito de equipa demonstrados.

Aos meus colegas de faculdade por todos os momentos de boa disposição e por tornarem tudo mais fácil ao longo destes anos. Um especial agradecimento ao meu amigo Micael Dinis por me ouvir, por contribuir com o seu sentido crítico e por ter estado sempre presente.

À minha Família, em especial aos meus Pais e à minha Irmã, um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente me oferecem. Ao meu namorado, porque o apoio dele é sempre fundamental.

O meu sincero Obrigado a todos.

Resumo

A presente dissertação foi realizada na UI-Equipar, pertencente ao grupo Amorim & Irmãos, tendo esta uma duração de seis meses. A aplicação mais rentável da cortiça é a rolha natural, seguida da rolha técnica. Esta última foi o foco deste estudo.

Atualmente existe uma enorme preocupação com o controlo da qualidade da cortiça. A absorção de líquidos por parte das rolhas é uma preocupação para a Amorim & Irmãos uma vez que isto implica que a rolha não terá a sua melhor qualidade enquanto vedante e pode prejudicar a qualidade do vinho. O objetivo da empresa é conseguir chegar à meta dos 20% de absorção.

Para caracterizar este fenómeno estimou-se a porosidade das rolhas e a área ocupada pela cola através de um tratamento de imagem. Foi descoberta a relação entre a área específica de contacto da rolha com os líquidos e os valores de absorção obtidos. Aplicou-se o método de absorção para granulados RCT para perceber se os líquidos migram para o interior da rolha pela própria cortiça. Fez-se uma análise microscópica da rolha para casos de absorções superiores a 40% e inferiores a 20%. No sentido de melhoramento do processo implementou-se ainda um desenho de experiências (DOE).

A fixação das moléculas dos líquidos por parte da rolha ocorre devido à porosidade que nelas existe e devido ao facto de a cortiça não ser totalmente impermeável. Em média 13% dos líquidos são absorvidos pelo granulado constituinte da rolha. Rolhas com 20% de absorção têm em média 3 vezes menos poros do que rolhas com absorções superiores a 40%.

O fenómeno está linearmente relacionado com a área específica de contacto da rolha com os líquidos, sendo que preferencialmente este infiltra-se pelos topos e pela sua superfície.

O DOE permitiu perceber de que maneira o processo de aglomeração e de homogeneização da mistura pode ser melhorado. A solução passa por usar granulado com massas volúmicas $\leq 75 \text{ Kg/m}^3$ e que estabilize durante 24h no silo Rosa Hard. Usar 15% de cola na mistura (a adição de cola é feita de acordo com massa de granulado), onde esta fique a agitar durante 5 min e a envelhecer (polimerizar) durante 45 min. A extrusão deve ocorrer a 115° C .

Palavras-chave: Granulado, Absorção, Porosidade, Polimerização.

Abstract

This work was carried out in UI-Equipar, belonging to the Amorim group which took place over six months. The most profitable use of cork is the natural cork, followed by technical cork. The technical cork was the focus of this study.

Currently there is a huge concern with controlling the quality of cork. The absorption of water by the stoppers is a concern for the Amorim & Irmãos because this implies that the stopper will not have its best quality as a seal and can influence the quality of the wine.

The company's goal is to reach 20% absorption on all stoppers. To characterize this phenomenon the porosity of the stoppers and the area occupied by the glue were estimated through an image software. It was discovered the relationship between the specific area of the stopper contact with the water and the absorption values obtained. We applied the method to absorption RCT grainy to see if the water migrates into the cork stopper by itself. There was a microscopic analysis in stoppers with absorptions greater than 40% and less than 20%. To improve the process was implemented an experience design (DOE).

The fixation of water molecules by the stopper occurs due to the porosity therein exists, and due to the fact that cork don't be totally waterproof. On average 13% of water is absorbed by the granules constituting the cork. Stoppers with 20% absorption have on average 3 times less pores than stoppers with absorptions above 40%.

The phenomenon is linearly related to the specific area of the stopper contact with water, it is preferably that infiltrates the surface.

The DOE allowed to realize how the agglomeration process and homogenization of the mixture can be improved. The solution is to use grainy with densities $\leq 75 \text{ kg / m}^3$ and to stabilize for 24 hours in the silo Pink Hard. Use 15% of glue in the mixture, where it stands to stir for 5 min and aging (polymerized) for 45 min. The extrusion should take place at 115° C .

Keywords: Grainy, Absorption, Porosity, Polymerization.

Índice

Introdução.....	1
1.1 <i>Enquadramento e Motivação.....</i>	1
1.1.1 <i>Dados Históricos</i>	2
1.2 <i>Abordagem</i>	6
1.3 <i>Contributo do trabalho para a empresa.....</i>	7
1.4 <i>Organização da Dissertação</i>	7
A Empresa	9
2.1 <i>Corticeira Amorim</i>	9
2.2 <i>UI-Equipar.....</i>	10
2.2.1 <i>Produtos</i>	11
Estado da Arte.....	13
3.1 <i>O sobreiro</i>	13
3.2 <i>A Cortiça</i>	14
3.3 <i>Estrutura macroscópica da cortiça</i>	14
3.4 <i>A estrutura microscópica da cortiça</i>	15
3.5 <i>Composição química da cortiça</i>	15
3.6 <i>Fração aromática da cortiça</i>	16
3.7 <i>Qualidade da cortiça.....</i>	16
3.8 <i>Impermeabilidade</i>	18
3.9 <i>Porosidade.....</i>	18

Processo de Fabrico	19
4.1 <i>Caracterização do Processo de Fabrico.....</i>	19
4.2 <i>Descortiçamento.....</i>	19
4.3 <i>Processo de Produção de Rolhas</i>	20
4.4 <i>Trituração.....</i>	20
4.5 <i>ROSA Hard.....</i>	22
4.6 <i>Extrusão.....</i>	22
4.7 <i>Topejamento e Colagem.....</i>	24
4.8 <i>Retificação</i>	24
4.9 <i>Lavação</i>	25
4.10 <i>Escolha</i>	26
4.11 <i>Embalagem.....</i>	26
4.12 <i>Marcação</i>	26
4.13 <i>Tratamento.....</i>	27
Polimerização	29
5.1 <i>As colas</i>	29
5.2 <i>Poliuretanos e reação de polimerização.....</i>	30
5.3 <i>Reação com água.....</i>	33
Materiais e Métodos	35
6.1 <i>Absorção de líquidos em granulados RCT.....</i>	36
6.2 <i>Termogravimetria.....</i>	38
6.3 <i>Medição da porosidade feita por tratamento de imagem</i>	40
6.4 <i>Uniformidade da cola medida por tratamento de imagem.....</i>	40
6.5 <i>Análise Microscópica das rolhas</i>	44
6.6 <i>Desenho de experiências (DOE).....</i>	46
Apresentação e Discussão de Resultados.....	53
7.1 <i>Análise da Absorção de Líquidos por parte do Granulado RCT</i>	53
7.2 <i>Termogravimetria.....</i>	55
7.3 <i>Medição da Porosidade das Rolhas.....</i>	56
7.4 <i>Análise Microscópica das Rolhas</i>	59
7.5 <i>Uniformidade da Cola medida por tratamento de imagem.....</i>	62

7.6	<i>Desenho de Experiências (DOE)</i>	64
7.6.1	Verificação dos pressupostos da análise de variância	67
7.6.2	Avaliação dos melhores níveis de cada fator	69
	Conclusão	79
	Sugestões de Trabalhos Futuros	83
	Anexos	89
	<i>Anexo A- Ficha de segurança do corante</i>	89
	<i>Anexo B- Tabelas auxiliares do ensaio de absorção do granulado</i>	89
	<i>Anexo C- Tabelas auxiliares ao ensaio da termogravimetria</i>	89
	<i>Anexo D- Tabelas para medição da porosidade feita por tratamento de imagem</i>	90
	<i>Anexo E- Tabelas para a medição da Uniformidade da Cola</i>	93
	<i>Anexo F- DOE</i>	96
	F1 - Benefício que o DOE pode trazer para a empresa.	96
	F2 - Matriz planeamento	97
	<i>Anexo G- Teste de Hipótese t-student</i>	101

Lista de Figuras

Figura 1.1-Resultados de absorção obtidos em 2014 e 2015 pelo processo de moldação.	3
Figura 1.2- Gráficos referentes aos valores de absorção ao longo dos anos de corpos RCT da extrusão AGLO.	4
Figura 1.3-Gráficos referentes aos valores de absorção ao longo dos anos de corpos RCT na extrusão TT.	5
Figura 1.4- Metodologia de trabalho	6
Figura 2.1-Organigrama da empresa.....	10
Figura 3.1 - Área de montado em Portugal por região em percentagem.....	13
Figura 3.2-Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução	14
Figura 3.3-Célula de cortiça: A- corte transversal ou radial; B- corte tangencial.	15
Figura 3.4- Composição química da cortiça.	16
Figura 3.5- Cortiça amadia em corte transversal e tangencial (à direita).....	17
Figura 3.6- Aspeto transversal de um canal lenticular da cortiça natural.....	18
Figura 4.1- Diagrama de blocos do processo de produção de rolhas aglomeradas e rolhas TT.	20
Figura 4.2- Matéria-prima para a trituração.	21
Figura 4.3- Esquema Representativo da extrusão.	24
Figura 4.4-Lado esquerdo: colagem de discos numa rolha TT.Escolha do melhor lado do disco.	24
Figura 4.5-Esquema Representativo da retificação.....	25
Figura 4.6- Rolhas aglomeradas após a lavagem.....	25
Figura 4.7- Escolha eletrónica	26
Figura 4.8-Marcação de rolhas.....	26
Figura 5.1- Estrutura de ressonância do grupo isocianato.....	31
Figura 5.2- Estrutura típica de um pré-polímero de poliuretano.	31
Figura 5.3- À esquerda: 2,4-TDI. À direita: 2,6-TDI.....	32
Figura 5.4-Reação de cura de adesivos à base de poliuretanos	33
Figura 6.1- Amostra de granulado para o ensaio de absorção.....	36
Figura 6.2- Esquema representativo das etapas principais do método usado.....	38
Figura 6.3-Esquema representativo do método usado para o ensaio da termogravimetria.....	39

Figura 6.4- À esquerda: Aqua-Boy usado para medir a humidade do granulado. À direita a balança de humidade Mettler Toledo - MJ33 usada para o mesmo fim.	42
Figura 6.5-Balança OMEGA usada para a pesagem do granulado.	42
Figura 6.6- À direita misturadora usada para se fazer a mistura manual de cola corada. À esquerda: agitador da misturadora.	43
Figura 6.7- Linha 3 da extrusão Twin Top onde foi feita a experiência de corar a cola.	43
Figura 6.8-Fluxograma da primeira etapa deste ensaio. Realização da mistura	44
Figura 6.9-Amostra revestida com o filme de ouro paládio.	45
Figura 6.10- Microscópio FEG - SEM do Instituto Superior Técnico.....	45
Figura 6.11- Planeamento prévio da primeira experiência feita, a equivalente à experiência 6 da matriz aleatória.....	50
Figura 6.12- Esquema representativo de como foi feita a preparação dos silos.	50
Figura 6.13- Fluxograma representativo de como foi feita cada mistura do DOE.	51
Figura 6.14- Equipamento utilizado para o ensaio de permeabilidade.	51
Figura 7.1-Percentagem de absorção medida de acordo com o tipo de granulado analisado. ..	53
Figura 7.2-Relação entre a massa volúmica e a percentagem de absorção medida em cada tipo de granulado.....	54
Figura 7.3-Relação entre a humidade do granulado e a percentagem de absorção medida	55
Figura 7.4-Representação gráfica dos valores de humidade nas diferentes zonas da rolha.....	55
Figura 7.5-Metade de uma rolha que apresenta valores de absorção inferiores a 20%.....	56
Figura 7.6- Contabilização da porosidade através do IPP referente à rolha anterior.....	57
Figura 7.7- Exemplo de uma rolha que apresenta valores de absorção superiores a 40%	57
Figura 7.8-Contabilização da porosidade através do IPP referente à rolha anterior.....	58
Figura 7.9- Relação entre a área específica de poros e a percentagem de absorção das rolhas.....	58
Figura 7.10-Relação entre a massa volúmica das rolhas e a sua percentagem de absorção....	59
Figura 7.11-Exemplo de uma zona porosa de uma rolha com 20% de absorção	60
Figura 7.12- Exemplo de uma zona porosa de uma rolha com 40% de absorção.	60
Figura 7.13-Imagem onde se vê um poro e simultaneamente a presença de.....	61
Figura 7.14-Polimerização da cola observada microscopicamente x150.....	61
Figura 7.15-Aspetto da mistura obtida após a cola ter sido corada.	62
Figura 7.16- Grânulo com falhas na cobertura de cola	62
Figura 7.17- Grânulo coberto de cola.	62
Figura 7.18-Imagem ilustrativa de como fica a rolha após a cola ser corada.....	63
Figura 7.19- A vermelho estão identificados os poros, a amarelo está identificada a cola	64
Figura 7.20-Intervalo de confiança do parâmetro de transformação. Box Cox.	67
Figura 7.21-Gráfico de probabilidades da distribuição normal.....	67
Figura 7.22-Resíduos em função da ordem das experiências dado pelo software Excel.	68
Figura 7.23-Gráfico de resíduos em função dos valores previstos.	69
Figura 7.24-Resposta do sistema em função da variação do fator C.	69
Figura 7.25-Resposta do sistema em função da variação do fator D.	70
Figura 7.26-Resposta do sistema em função da variação do fator E.	70
Figura 7.27-Resposta do sistema em função da variação da iteração AB.	71

Figura 7.28-Resposta do sistema em função da variação da iteração BE.	71
Figura 7.29-Resposta do sistema em função da variação da iteração CD.....	72
Figura 7.30-Resposta do sistema em função da variação da iteração DE.....	72
Figura 7.31- Influência que a temperatura ambiente pode ter no fenômeno de absorção.....	73
Figura 7.32- Influência que a humidade do ar pode ter no fenômeno de absorção.....	73
Figura 7.33- Relação entre a humidade intrínseca do granulado e o fenômeno de absorção. ...	74
Figura 7.34-Gráfico representativo da influência que a massa volúmica do granulado pode ter na absorção das rolhas.	74
Figura 7.35-Gráfico representativo da influência que a massa volúmica do granulado pode ter na absorção de líquidos das rolhas.....	75
Figura 7.36-Relação entre a massa volúmica da rolha, a massa volúmica do granulado e a percentagem de absorção obtida nas rolhas.	75
Figura 7.37- Resultados percentuais obtidos para as experiências realizadas no DOE e as suas respetivas réplicas, onde LSE-limite superior de especificação.	77
Figura 10.1-Gráfico de auxílio à decisão de qual seria o melhor nível para o fator B.....	98
Figura 10.2-Gráfico de auxílio á decisão de qual seria o melhor nível para o fator B.....	99

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Classificação das rolhas produzidas na UI-EQ	12
Tabela 2.2- Granulados produzidos na UI-EQ	11
Tabela 5.1- Caracaterísticas dos aglutinantes usados na UI-Equipar. Fonte: (Químicos, 2010) ..	30
Tabela 6.1- Receita usada para a mistura de cola corada.	41
Tabela 6.2- Fatores que permaneceriam constantes no decurso da experimentação.	46
Tabela 6.3- Fatores de controlo e os respetivos níveis.	47
Tabela 6.4- Matriz aleatória e os respetivos níveis e fatores.	48
Tabela 7.1- Valores de absorção medidos em rolhas feitas com granulado Misto RCT	63
Tabela 7.2- Matriz planeamento com as respostas.	65
Tabela 7.3- Tabela ANOVA dada pelo <i>software Statistica</i>	65
Tabela 7.4- Tabela ANOVA intermédia	66
Tabela 7.5- Tabela ANOVA Condensada.	66
Tabela 7.6- Respostas da absorção do DOE e os resultados de permeabilidade.	76
Tabela 7.7- Fatores e níveis estudados comparativamente com os seus respetivos valores de permeabilidade.	77
Tabela 10.1- Valores individuais das medições de humidade feitas em cinco rolhas.	89
Tabela 10.2- Valores de humidade e massa volúmica de cada amostra de granulado recolhido.	89
Tabela 10.3- Área específica média de cada zona da rolha.	90
Tabela 10.4- Valores médios da área específica e da humidade referentes a cada zona da rolha.	90
Tabela 10.5- Resultados obtidos para retirar as conclusões relativas à porosidade das rolhas com absorções inferiores a 20%	90
Tabela 10.6- tabela usada para tirar as conclusões acerca da porosidade das rolhas com absorções superiores a 40%	91
Tabela 10.7- resultados obtidos na medição da cola pelo IPP	93
Tabela 10.8- Matriz planeamento.	97

Tabela 10.9-Matriz que indica a aleatoriedade das experiências com as respectivas respostas.	97
Tabela 10.10 - Tabela de auxílio ao último pressuposto da Normalidade.	98
Tabela 10.11- Tabela de auxílio à construção dos gráficos 35 e 37	99
Tabela 10.12- Tabela de auxílio à construção do gráfico 36.....	100
Tabela 10.13- Tabela de auxílio à construção do gráfico 38.....	101

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

UI – Unidade Industrial.

EQ – Equipar.

A&I – Amorim e Irmãos.

APCOR – Associação Portuguesa da Cortiça.

CIPR – Código Internacional das Práticas Rolheiras.

RCT – Rolha Champanhe Técnica. Granulado de cortiça de granulometria entre três e quatro milímetros.

RA – Rolha Aglomerada. Granulado de cortiça de granulometria entre dois e três milímetros.

RN – Rolha Neutrocork. Granulado de cortiça de granulometria entre um e dois milímetros.

BB – Big Bags

TT – Twin Top.

EXT – Extrusão.

MLD – Moldação.

AGLO – Aglomerada.

ROSA – Rate of Optimal Steam Application; Sistema de tratamento de mitigação/remoção de TCA para granulado/rolha.

MO - Micro-ondas

Mv – Massa volúmica.

H - Humidade

L(n) – Número da linha.

IPP – Image Pro Plus.

TCA – 2,4,6 – Tricloroanisol.

DOE – Desenho de Experiências.

Rep – Réplica

TDI – Tolueno diisocianato

MDI – Metileno bifenilisocianato



Introdução

1.1 Enquadramento e Motivação

A dissertação em questão é parte integrante do último semestre do 5º ano do Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica da Universidade Nova de Lisboa.

A produção mundial de cortiça ascende a 201 mil toneladas por ano, destacando-se a nível individual Portugal como líder na produção, com 49,6% da produção mundial, seguindo-se a Espanha (30,5%) e Marrocos (5,8%) (*APCOR, 2013*).

Portugal é líder do sector da cortiça no que toca às exportações. Em 2012, tinha uma quota de mercado de 64,7% seguido da Espanha com 16%. Registe-se que esta quota aumentou dois por cento, já que em 2011 era responsável por apenas 62 por cento do total mundial.

O total mundial das exportações de cortiça atingiu em 2012, 1 307 milhões de euros, o que denota uma subida face a 2011 de um por cento, equivalente a mais de 13 milhões de euros (*APCOR, 2013*).

A cortiça é sem dúvida um produto de excelência, e a indústria corticeira implementou minuciosos sistemas de controlo e tratamento de cortiça. O grupo Amorim investe anualmente 6M€ em investigação e desenvolvimento que permitem obter 543M€ de volume de negócio anual. São vendidas anualmente 4 biliões de rolhas (*AMORIM*).

A cortiça, que é extraordinariamente resistente ao desgaste e tem um coeficiente de atrito elevado, está a levar a melhor na "guerra" rolheira contra os seus inimigos de plástico e de metal (*Jornalnegocios15*).

A Associação Portuguesa da Cortiça (*APCOR*), em conjunto com a Confederação Europeia da Cortiça (*CELiège*), promove, divulga e apoia a implementação do Código Internacional das Práticas Rolheiras (*CIPR*), com vista a integrar medidas de controlo de qualidade da produção e dos sistemas produtivos, e o respetivo sistema de qualidade, o Systecode, que assegura o cumprimento do *CIPR* (*Cincork15*).

Uma vez que as rolhas de cortiça estão em contato direto com um alimento, o cumprimento de rígidas práticas de higiene para impedir a contaminação durante a produção é uma preocupação constante. Para tal existe também a certificação em matérias como Sistemas de Gestão de Qualidade (ISO 9001), Sistemas de Gestão da Segurança Alimentar (ISO 22000) e HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point – Análise de Risco e Ponto de Controlo Crítico). Estas normas ISO são atribuídas pela Associação Portuguesa de Certificação (APCER), normas que reconhecem as empresas que adotam padrões elevados de conformidade alimentar com efeitos visíveis na redução ou eliminação dos riscos para a saúde dos consumidores (APCOR, 2013).

No laboratório da Unidade Industrial Equipar são feitos vários ensaios inseridos no controlo de qualidade. A determinação do teor de TCA, compressão/relaxação, perfilab (faz o perfil do gargalo das garrafas), teor de pó, forças de extração, torção, determinação do teor de peróxidos e teste marquês de caceres entre outros. Relativamente à absorção, são feitos três tipos de ensaios:

- Absorção em garrafa (com vinho);
- Capilaridade (em rolhas tratadas e marcadas);
- Absorção em estufa (por imersão total em água).

A presente dissertação insere-se neste último ponto, referente à absorção por imersão. Ter corpos com percentagens muito altas de absorção (>40%) constitui um problema para a A&I uma vez que isto implica que a rolha não terá a sua melhor qualidade enquanto vedante o que terá consequências na qualidade do vinho. Uma rolha com absorções altas pode abrir ao ser extraída da garrafa dando origem a reclamações por parte dos clientes da A&I.

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar bem o fenómeno da absorção das rolhas de cortiça. Perceber como este ocorre, partindo da hipótese de que uma aglomeração menos eficiente implicará valores de absorção superiores a 40%. O objetivo da A&I é chegar a valores de absorção próximos dos 20%, e para isso é necessário um entendimento alargado do processo de extrusão (onde é feita a aglomeração dos corpos).

Na UI-Equipar a aglomeração dos corpos é feita de dois modos, extrusão e moldação. Numa primeira fase do projeto tentou-se perceber qual seria o processo que conduzia mais vezes a corpos não conformes (valores de absorção superiores a 45%), relativamente à absorção, e deste modo restringir o estudo em causa a um só processo. Para isso foi necessário analisar os dados históricos da empresa, possibilitando assim uma decisão fundamentada.

1.1.1 Dados Históricos

Como se mostra na figura 1.1, relativamente a dados de 2014-2015, 2,8% dos corpos produzidos por moldação tinham valores de absorção superiores a 45% (isto em 2014). Em 2015 já não houve corpos produzidos nesta gama de valores, assim sendo não é na moldação que se encontram os valores mais alarmantes.

ABSORÇÃO

■ ≤30%
 ■ 30-45%
 ■ >45%
 — Absorção
 - - - ABS.StdDev
 — LSE

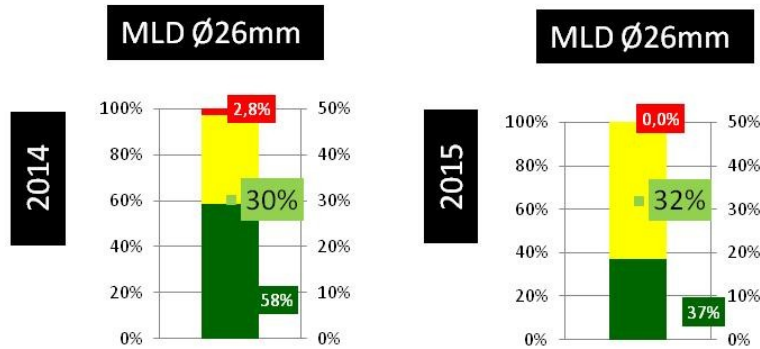


Figura 1.1-Resultados de absorção obtidos em 2014 e 2015 pelo processo de moldação. Fonte: Engenharia de processo. LSE- limite superior de especificação

Existem duas zonas de extrusão na UI-EQ, uma delas é chamada a Extrusão AGLO (fig.1.2) a outra é a extrusão *Twin Top* (fig.1.3). Recorrendo novamente aos dados históricos restringiu-se este estudo à extrusão TT.

ABSORÇÃO – EXT AGLO

■ ≤30%
 ■ 30-45%
 ■ >45%
 — Absorção
 - - - ABS.StdDev
 — LSE



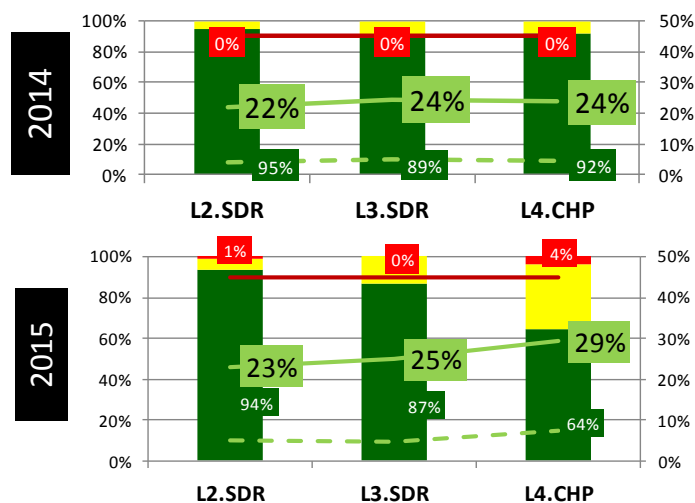


Figura 1.2- Gráficos referentes aos valores de absorção ao longo dos anos de corpos RCT da extrusão AGLO. Engenharia de Processo.

Onde,

GRD – Gordas

SDR – Sidra

CHP – Champanhe

TRB - Turbo

L1- linha 1

L2- linha 2

L3- linha 3

L4 – linha 4

Nos últimos quatro anos os corpos produzidos na extrusão AGLO não apresentaram percentagens de absorção acima dos 45% à exceção do ano 2015. Isto indica como já foi referido que os valores mais alarmantes estão na extrusão TT.

ABSORÇÃO – EXT TT

■ ≤30%
 ■ 30-45%
 ■ >45%
 — Absorção
 - - - ABS.StdDev
 — LSE

RCT.ROSA – EXT Ø26mm

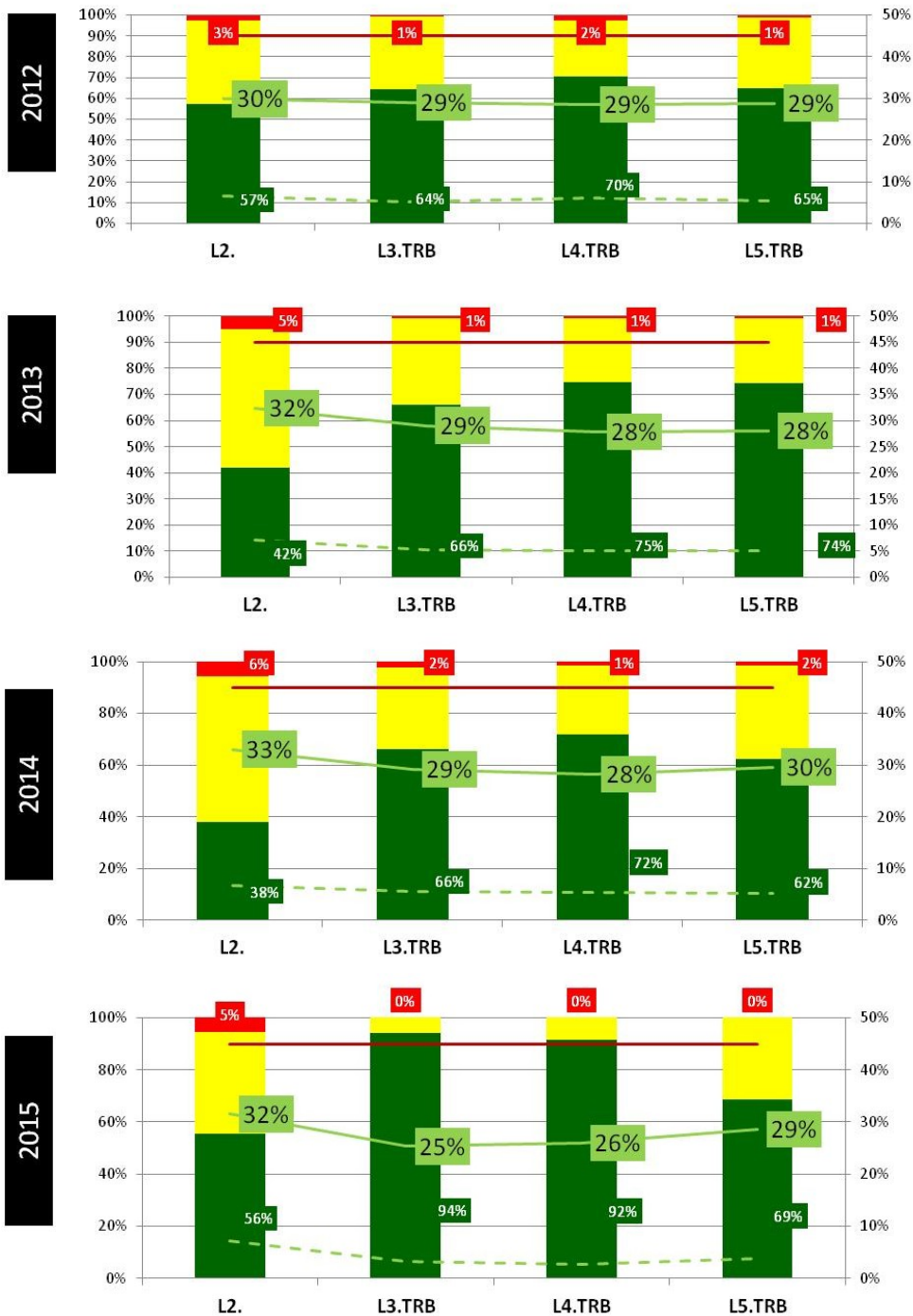


Figura 1.3-Gráficos referentes aos valores de absorção ao longo dos anos de corpos RCT na extrusão TT. Fonte: Engenharia de processo.

A extrusão é um processo complexo, que alberga muitas variáveis (diâmetro do bastão, humidade do granulado, massa volúmica do granulado, tempo de estabilização do granulado, percentagem dos químicos usados, tamanho da misturadora, envelhecimento da mistura, tipo de extrusora (dimensão do forno), temperatura e velocidade das máquinas, entre outros). Assim sendo este processo é controlado com o auxílio de vários tipos de ensaios, são eles:

- Massa volúmica;
- Permeabilidade;
- Absorção;
- Bomba Hidrostática.
- Torção

Não foram considerados os corpos produzidos com granulado RA porque nos últimos quatro anos não se obtiveram valores de absorção acima dos 45%.

1.2 Abordagem

Em primeiro lugar, e para perceber bem o problema em questão, foi necessária uma fase de familiarização com os materiais e métodos envolvidos e ainda com algumas etapas do processo produtivo das rolhas de cortiça.

Depois de entendidos alguns conceitos fundamentais formulou-se uma hipótese de trabalho. Esta etapa foi crucial para o planeamento detalhado dos ensaios (fig1.4) bem como as restrições a serem impostas. Após a sua realização, os resultados foram analisados e foram retiradas as conclusões.

Por último, propuseram-se trabalhos futuros mais alargados e mais detalhados, uma vez que absorção é um problema diário preocupante e requer ainda algum tempo de estudo.

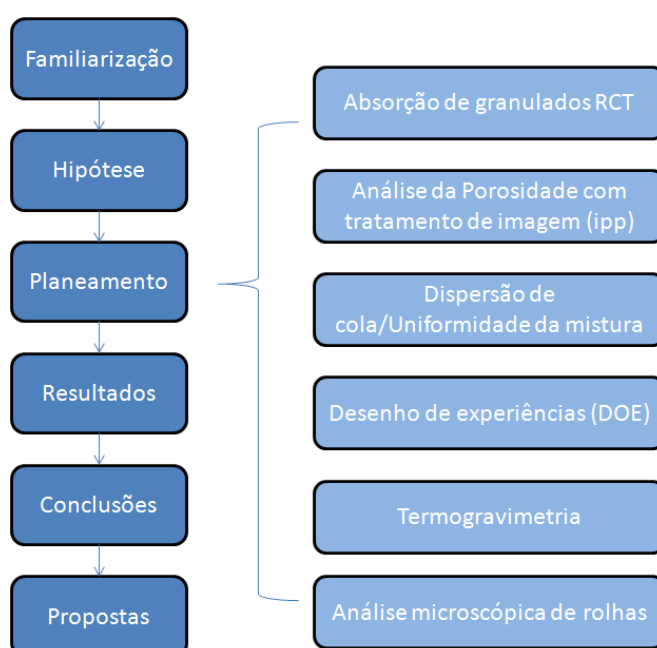


Figura 1.4- Metodologia de trabalho

1.3 Contributo do trabalho para a empresa

Esta dissertação enquadra-se no esforço da Amorim & Irmãos em reforçar a sua aposta na investigação, numa área que permitirá encontrar soluções para uma melhoria no processo e ainda aprofundar o seu conhecimento científico acerca de um problema que se sabe existir mas acerca do qual se sabe muito pouco.

Esta é uma investigação inovadora, que tem por base conhecimentos científicos que permitem uma caracterização fidedigna do que é o fenómeno de absorção. Todo este conhecimento adquirido irá permitir à Amorim & Irmãos ter uma atitude pró-ativa e com conhecimento de causa acerca deste problema, podendo assim caminhar para uma melhoria na qualidade deste produto de excelência que é a rolha de cortiça aglomerada.

1.4 Organização da Dissertação

Capítulo 1 – Introdução, dá ao leitor a noção da problemática que é a absorção, dá a conhecer os dados históricos obtidos para que haja um enquadramento da matéria em estudo. São explicitados os objetivos bem como a abordagem aplicada.

Capítulo 2 – É apresentado o grupo Amorim, a sua organização e ainda a gama de produtos da empresa em que o estudo foi realizado.

Capítulo 3 – É feita a contextualização do estado da arte. Fez-se uma pesquisa bibliográfica acerca da matéria-prima em estudo e do seu mercado. São ainda apresentadas as características físico-químicas da cortiça, para um melhor entendimento do seu comportamento e das suas propriedades.

Capítulo 4 – É referente ao processo de fabrico de rolhas de cortiça, descrevendo as várias etapas do processo.

Capítulo 5 – São apresentados os tipos de cola usados na aglomeração, as suas características e ainda a reação de polimerização das mesmas.

Capítulo 6 – Expõe-se a metodologia que se pretende adotar para a caracterização do fenómeno de absorção bem como os procedimentos de cada ensaio realizado e os seus pressupostos.

Capítulo 7 – É feita a apresentação e discussão dos resultados obtidos para cada ensaio realizado.

Capítulo 8 – É feita uma apreciação final com base nas conclusões retiradas em cada um dos ensaios realizados.

Capítulo 9 – Neste último capítulo apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros que possam ser realizados em redor desta temática.



A Empresa

Neste capítulo será apresentada de uma forma breve a empresa onde se realizou o atual projeto. Será feita uma pequena abordagem ao passado da empresa, a sua dimensão a nível do mercado, bem como a sua organização estrutural.

2.1 Corticeira Amorim

A Corticeira Amorim é a maior empresa mundial de produtos de cortiça e uma das empresas mais internacionalizada, em 2011 este sector contribuiu nas vendas ao mercado externo em 20,5% sendo este um motivo de orgulho para todos os portugueses (APCOR, 2013).

A empresa teve a sua génese numa pequena fábrica de rolhas de cortiça, criada em 1870 por António Alves de Amorim, em plena região do vinho do Porto.

A Amorim tem uma presença mundial significativa, há 144 anos que é líder no setor e 35% da transformação mundial de cortiça é feita pela mesma. A Amorim vende para mais de 20 mil clientes ativos em 103 países sendo uma referência entre os mais conceituados produtores de vinho.

A empresa conta com 296 principais agentes, 84 empresas e 30 unidades industriais. O seu volume anual de negócios é de 543 milhões de euros e conta com 3 350 colaboradores. (AMORIM). A empresa está dividida em cinco diferentes áreas de negócio (matérias-primas, rolhas, revestimentos, aglomerados compósitos e isolamentos), sendo a das rolhas, Amorim & Irmãos. S.A a de maior importância (fig.2.1).

Na década de 90, esta unidade de negócios enfrentou o desafio da qualidade e transformou as ameaças em oportunidades. Investiu milhões de euros na instalação de unidades de processamento, equipadas com tecnologia de última geração, e assumiu uma atitude de constante aposta em Qualidade e Investigação & Desenvolvimento. Cerca de seis milhões de euros são investidos anualmente em I&D (Fonseca, 2013).

A Missão da Amorim & Irmãos está descrita da seguinte forma: “Acrescentar valor à cortiça, de forma competitiva, diferenciada e inovadora, em perfeita harmonia com a Natureza”. Os seus valores constituem um pilar básico presente diariamente nas atividades dentro da empresa. A organização rege-se pelos seguintes valores, orientação para o mercado, criação de valor, responsabilidade económica, social e ambiental e por último, todavia igualmente importante, a motivação dos recursos humanos (AMORIM.).

A Amorim foi a primeira empresa de cortiça no mundo a obter a prestigiosa acreditação Forest Stewardship Council (FSC), esta garante não só uma gestão florestal responsável, como também a rastreabilidade de todo o processo produtivo. Desde a árvore ao consumidor, FSC significa sempre cortiça proveniente de florestas que cumprem rigorosas diretivas ambientais e sociais (APCOR, 2013).

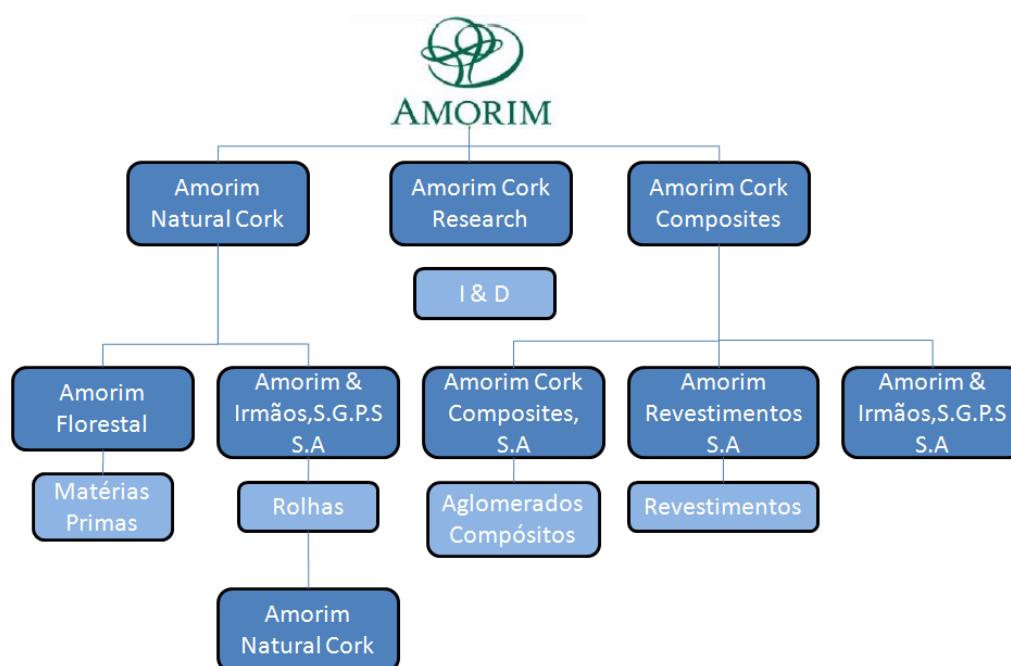


Figura 2.1-Organigrama da empresa.

2.2 UI-Equipar

A Unidade Industrial Equipar, está situada em Coruche e está dividida em cinco secções:

- Cozedura de cortiça - As aparas de cortiça são cozidas em tanques;
- Trituração – produção de granulados;
- Aglomerada – Produção de rolhas de cortiça aglomerada;
- Twin Top – produção de rolhas técnicas com disco;
- Distribuição – marcação e tratamento de rolhas.




2.2.1 Produtos

Tabela 2.1- Classificação das rolhas produzidas na UI-EQ. Adaptado das folhas de especificação de produto do grupo A&I.

Figura	Rolha/Descrição	Semi-acabada	Acabada
	<p>Aglomerada</p> <p>Uma rolha formada por um corpo de granulado aglomerado pela acção de produtos aglomerantes. Ideal para vinhos de consumo rápido. No quais o factor preço aliado à boa performance são determinantes.</p>	X	X
	<p>Aglomerada para Espumosos</p> <p>Uma rolha aglomerada destinada a bebidas com gás de consumo rápido, em que a gama de pressão interna não exceda os 5 bar.</p>	X	X
	<p>Twin Top®</p> <p>Uma rolha técnica constituída por um corpo de cortiça aglomerada e dois discos de cortiça natural nas extremidades. Uma rolha ideal para vinhos frutados com longos períodos de estágio na garrafa;</p>	X	
	<p>Advantec®</p> <p>Esta inovadora rolha técnica revestida integra todas as medidas preventivas e corretivas de combate ao TCA, incluindo o internacionalmente conhecido Sistema ROSA®.</p> <p>Criada para ser uma referência nos vedantes para vinhos de grande rotação, a rolha Advantec® assume-se como uma solução imbatível em termos de preço e desempenho sensorial e técnico</p>	X	X
	<p>Advantec Colours®</p> <p>Lançada em 2012, a nova linha Advantec Colours® é direcionada para um público jovem e para bebidas de consumo rápido. Esta inovadora rolha técnica pretende impressionar o consumidor e dar resposta às necessidades emergentes do mercado, permitindo a combinação da cor da rolha com os elementos decorativos do produto.</p>	X	X

No seu leque de produtos destacam-se ainda os granulados:

Tabela 2.2- Granulados produzidos na UI-EQ

Figura	Granulados	Intervalo de diâmetros (mm)	Descrição
	RCT (Rolha Champanhe e Técnica)	3 – 7	Granulado de cortiça de maior granulometria.
	RA (Rolha Aglomerada)	2 – 3	Granulado de granulometria intermédia.
	RN (Rolha Neutrocork®)	1 – 2	Granulado de cortiça de granulometria fina.
	MD/BD	0,5 – 1	Granulados não destinados à produção de rolhas, provenientes da trituração da cortiça e representativos da sua fração de menor dimensão.
	AD	0,5 – 1	
	ADT	1 – 2	

3

Estado da Arte

3.1 O sobreiro

O sobreiro (*Quercus Suber L.*) é uma árvore que cresce nas regiões mediterrânicas tais como Espanha, Itália, França, Marrocos, Tunísia, Argélia e Principalmente Portugal (fig.3.1), onde existe 736 mil hectares de montado de sobreiro, isto representa 34% da área mundial e 23% da floresta nacional, constituindo uma importante barreira ao avanço da desertificação (APCOR, 2013).

Esta espécie adapta-se a verões quentes e secos, à ocorrência de incêndios e a solos pobres mas com grande plasticidade em relação às condições de solo e clima.

O sobreiro é uma das poucas árvores que possui a capacidade de regeneração da sua casca e uma grande longevidade, vivendo em média 150 a 200 anos, apesar dos muitos descortiçamentos que lhe fazem ao longo da sua existência. No total são feitos aproximadamente cerca de dezasseis descortiçamentos intercalados por períodos mínimos de nove anos (Fonseca, 2013).

O tronco e os ramos são completamente envolvidos por uma camada de um material – a **cortiça** (Pereira, 2006).

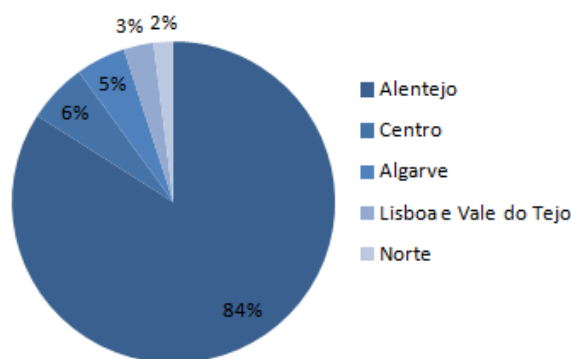


Figura 3.1 - Área de montado em Portugal por região em percentagem.
Fonte: adaptado de (APCOR, 2013).

3.2 A Cortiça

A cortiça possui propriedades únicas e inigualáveis; trata-se de um material muito leve (baixa densidade), praticamente impermeável a líquidos e a gases, elástico e compressível, sendo um excelente isolante térmico e acústico, de combustão lenta e muito resistente ao atrito. Em simultâneo é um material 100% natural, reciclável e renovável, atributos que maximizam o conceito de sustentabilidade que é cada vez mais valorizado pela sociedade (Fonseca, 2013).

Este material, também denominado de tecido soberoso, resulta da capacidade de regeneração contínua e uniforme da felogene do sobreiro ao longo de toda a sua vida (Dinis, 2014).

São necessários em média cerca de 25 anos até que um sobreiro possa ser descortiçado pela primeira vez (desbóia), nesta fase a cortiça extraída, designada de cortiça virgem, é muito irregular e com grande dureza pelo que se torna muito difícil de utilizar na produção de rolhas de cortiça para vinhos, assim este material é utilizado para granular e em seguida utilizado no fabrico de pavimentos e revestimentos ou eventualmente em rolhas de cortiça aglomeradas (Amorim, 2013).

O segundo descortiçamento já apresenta melhores características mas ainda sem o nível de qualidade exigido para o fabrico de rolhas naturais. A esta cortiça dá-se o nome de cortiça secundária (Souza, 2012).

A matéria-prima necessária para o fabrico das rolhas naturais só se obtém no terceiro descortiçamento, onde as pranchas de cortiça já atingiram uma regularidade de propriedades que permitem a sua aplicação na produção de rolhas de cortiça natural. Esta cortiça designa-se de cortiça amadia ou de reprodução (Vasconcelos, 2012).

3.3 Estrutura macroscópica da cortiça

Quando a cortiça é extraída das árvores, fica exposta a parte exterior do entrecasco, que é “empurrada” pelas sucessivas camadas de novas células que se vão formando no interior, originando-se a “raspa”, que é o principal constituinte da “costa” da cortiça (parte externa), que seca, contai e endurece, fendilhando devido ao crescimento. A cortiça virgem não apresenta raspa (fig.3.2) (Gil, 2006).

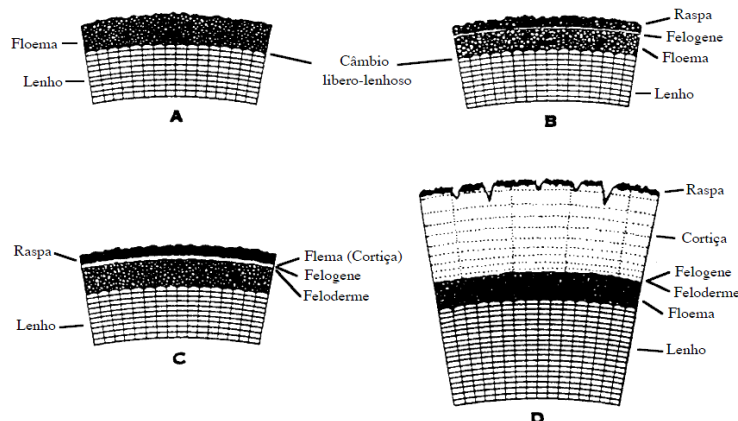


Figura 3.2-Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A-entrecasco, B-30 dias depois, C-No fim do Outono,D-9anos depois.

A estrutura da cortiça é anisotrópica (propriedade física varia com a direção). As três principais direções definidas para a cortiça são a radial (paralela aos raios da árvore), a axial (direção vertical na árvore) e tangencial (perpendicular às outras duas, tangente à circunferência da secção da árvore) (Silva, 2014).

3.4 A estrutura microscópica da cortiça

É importante perceber a estrutura microscópica da cortiça, uma vez que se pretende perceber se existe absorção de líquidos pelo próprio material ou não, e sendo este hidrofóbico espera-se que seja muito pouca.

A cortiça é um tecido constituído por células, dispostas de modo compacto e sem espaços livres, cujo conteúdo desapareceu durante o crescimento. Não é apenas a estrutura do tecido que confere à cortiça as suas características, pois muitas das suas propriedades devem-se também à natureza das membranas celulares (fig.3.3). As células comunicam entre si por microcanais que atravessam a parede celular (plasmodesmos). As membranas celulares possuem uma espessura mais fina nas células geradas na Primavera/Verão (1 a 1,25 μm) e maior nas células de Outono/Inverno (2 a 2,5 μm). Este facto associado à maior ou menor dimensão das células, interfere também nas propriedades físico-mecânicas da cortiça (Gil, 2006).

Podemos dizer que uma célula média de cortiça pode ser representada por um prisma de secção hexagonal, variando o contorno poligonal, usualmente entre quatro e nove lados mas, preferencialmente, entre 5 a 7. Um centímetro cubico de cortiça possui em média entre 30 a 42 milhões de células. Cada anel anual compreende normalmente 50 a 200 camadas de células de largura (1 a 6 mm), sendo esta variação a principal responsável pelas diferentes espessuras nos crescimentos anuais da cortiça (Gil, 2006).

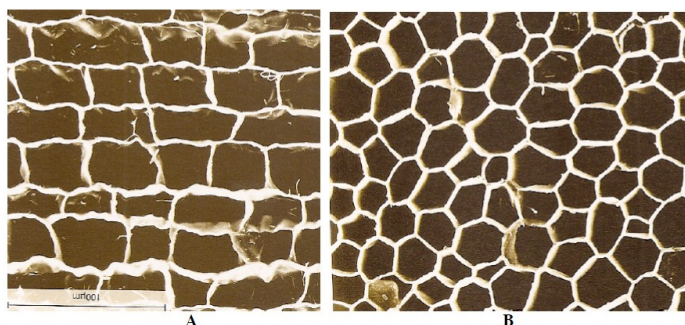


Figura 3.3-Célula de cortiça: A- corte transversal ou radial; B- corte tangencial (Silva, 2010).

3.5 Composição química da cortiça

A cortiça é um tecido suberoso produzido pelo felogénio do sobreiro, sendo constituída por células mortas, cujas membranas celulares sofrem suberificação (impermeabilização) (Fonseca, 2013). A sua constituição química engloba vários tipos de compostos, que tradicionalmente são divididos em cinco grupos (fig.3.4) (Fernandes, 2007):

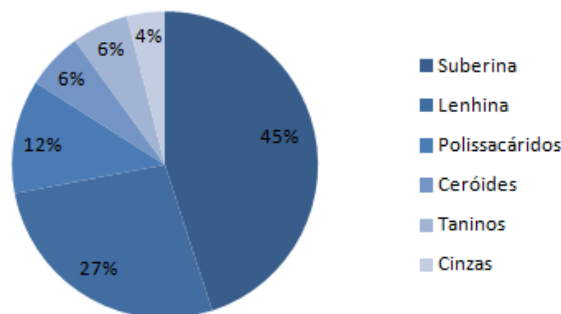


Figura 3.4 - Composição química da cortiça. (Gil)

A suberina é uma mistura de ácidos fenólicos ligados a longas cadeias de ácidos de ácidos gordos (C14-C30) e a lenhina um polímero de três monómeros de fenilpropanoide (álcool de p-hidroxil-cinamil, álcool de coniferil e álcool de sinapil) (*Dinis, 2014*). A suberina é responsável pela compressibilidade e elasticidade da cortiça, enquanto a lenhina é a estrutura das suas paredes *celulares* (*Gil, 2006*).

Assim, a cortiça é constituída por componentes estruturais de forma polimérica complexa e extensa e componentes não estruturais. Estes últimos dividem-se em extrativos e não extrativos. Os extrativos dividem-se nos ceróides, que influem nas características de impermeabilização da cortiça, e nos compostos fenólicos, que parecem desempenhar funções protetoras contra os ataques de organismos biológicos (*Gil, 1993*).

3.6 Fração aromática da cortiça

A fração aromática da cortiça tem sido pouco estudada, no entanto os principais compostos aromáticos presentes na cortiça são os alquilbenzenos. Estes compostos resultam da degradação da lenhina e da componente polifenólica da suberina. Outros compostos aromáticos podem estar presentes na cortiça, contudo, não sendo intrínsecos ao material são alguns contaminantes associados a desvios organoléticos (*Fonseca, 2013*).

3.7 Qualidade da cortiça

Há alguns aspetos exteriores que costumam ser considerados como indicadores da qualidade da cortiça. Em última análise, a qualidade da cortiça é determinada pela homogeneidade da “massa”. A qualidade da cortiça pode traduzir-se nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Os principais fatores responsáveis pela qualidade da cortiça dizem respeito, fundamentalmente, à natureza genética da árvore (*Gil, 2006*).

Correntemente é atribuída às condições do meio uma influência decisiva na qualidade das cortiças onde, a par com outros defeitos a porosidade tem o papel mais relevante (Silva, 2010).

Os defeitos estruturais da cortiça são:

- Porosidade - canais lenticulares que atravessam radialmente a cortiça, e que transversalmente dão origem aos poros (fig.3.5). O tipo de poros, a sua dimensão, quantidade e distribuição, são um fator determinante na qualidade da cortiça (Gil). A porosidade é a característica que mais influência tem no deslocamento das moléculas de água
- para o interior da rolha (absorção).
- O prego – pequenas aglomerações de tecido constituído por células fortemente lenhificadas em detrimento do tecido suberoso (Dinis, 2014);
- O verde – regiões bem definidas com elevados teores de humidade (Dinis, 2014);
- O marmoreado - manchas azuis causadas pela presença de fungos prejudiciais para a cortiça que afetam as suas qualidades organoléticas (Ravasco, 2015);
- A esfoliação – separação, em regiões da prancha, de assentadas de células, em geral associada a anos secos (Ravasco, 2015);
- O enguiado – fendas anormalmente profundas e largas perpendicularmente à direção radial (Dinis, 2014);
- Ataque de animais e pragas – cortiça formigada (formigas), Cortiça cobrilhada (larvas) e cortiça picada (aves) (Ravasco, 2015).

Tendo em conta que o objeto de estudo desta dissertação são rolhas técnicas, implica que a matéria-prima usada é o granulado de cortiça, estes granulados são produzidos a partir de aparas de cortiça variadas, sendo estas exatamente a cortiça com maiores defeitos. Posto isto, o tipo de matéria-prima também terá influência no fenómeno em estudo.

É importante referir ainda que para a indústria rolheira a espessura da cortiça é um parâmetro de qualidade que não pode ser descorado, uma vez que pranchas demasiado finas não podem ser usadas para o fabrico de rolhas.

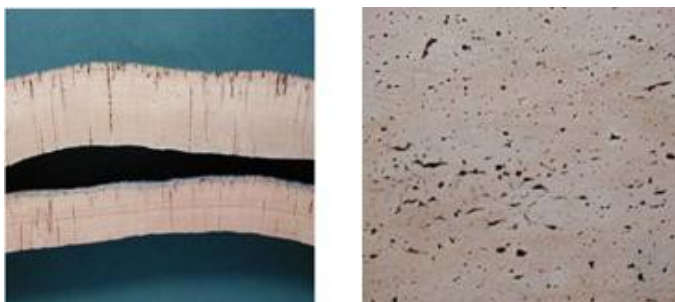


Figura 3.5 - Cortiça amadia em corte transversal (à esquerda) e tangencial (à direita), onde são visíveis os canais lenticulares que atravessam a cortiça, constituindo a sua porosidade (Fonseca, 2013).

A qualidade da cortiça está em grande parte dependente do maior ou menor número de defeitos que apresenta, isto é, de características que alteram o seu desempenho industrial e consequentemente o seu valor comercial.

3.8 Impermeabilidade

É a presença, na parede celular, de camadas alternadas de suberina e cerina (sobretudo a primeira) que, como substância de baixa polaridade e portanto hidrófobas, tornam a cortiça um material muito pouco permeável a líquidos e gases (Silva, 2010).

De facto uma das propriedades da cortiça mais mencionadas é a sua estabilidade química e impermeabilidade. Contudo não se pode dizer que a cortiça seja um material impermeável, na realidade as suas células possuem uma baixa permeabilidade que lhe é conferida pelos teores de suberina existentes nas suas paredes (aproximadamente 40%). No entanto durante o tratamento industrial da cortiça ocorre absorção de águas pelas suas células resultando em alterações de massa, volume e dimensões lineares (Silva, 2010).

3.9 Porosidade

Quando se fala em porosidade não se pode ter em consideração unicamente o número de poros existentes numa determinada área de cortiça mas principalmente a percentagem de área que esses mesmos poros ocupam (fig.3.6)(Silva, 2010). Existe uma porosidade intrínseca da cortiça natural e uma porosidade aparente referente à porosidade criada pela aglomeração.

À medida que são considerados níveis mais elevados no tronco da árvore, e apesar de não haver alterações significativas do número de poros, a porosidade decresce devido fundamentalmente à redução dos diâmetros dos canais lenticulares, mas também à diminuição da espessura da cortiça. Nas cortiças mais grossas, as deformações de origem mecânica provocadas pelas pressões internas a que os canais lenticulares estão sujeitos tendem a aumentar a largura dos canais lenticulares e portanto a elevar a porosidade (Pereira,2006).

A porosidade da cortiça pode atingir valores muito elevados, próximos dos 30%. Neste caso, a cortiça designa-se por *frouxa* ou *bofe* (Pereira,2006).

O *bofe* é um defeito da cortiça causado por canais lenticulares extremamente largos e com diâmetros superiores a 20 mm. Este excesso de porosidades inferioriza extremamente a qualidade da cortiça, impedindo a sua utilização para o fabrico de produtos mais nobres. De qualquer forma, ela é adequada para a produção de aglomerados. Isto pode potenciar mais absorção (ICNF15).

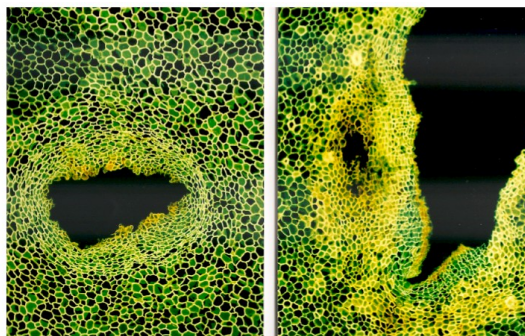


Figura 3.6 - Aspeto transversal de um canal lenticular da cortiça natural (Pereira).

4

Processo de Fabrico

4.1 Caracterização do Processo de Fabrico

Desde a extração da cortiça do sobreiro até à sua transformação numa enorme variedade de produtos e aplicações, existem vários processos de fabrico diferentes, muitas vezes presentes na mesma unidade industrial.

É característico desta indústria, uma inter-relação entre as suas várias atividades produtivas, havendo uma interdependência a nível de matérias-primas, produtos, subprodutos e mesmo resíduos. Então, e tomando alguns exemplos (*Figueiredo, Outubro 2001*):

- A indústria granuladora utiliza como matéria-prima as aparas, os bocados e o refugo e subprodutos da preparação de discos e rolhas naturais, que são considerados subprodutos gerados pelo processo produtivo da indústria preparadora;
- A indústria aglomeradora, por sua vez, usa o granulado de cortiça, produzido pela indústria granuladora, como a sua principal matéria-prima.

4.2 Descortiçamento

Numa primeira fase procede-se ao descortiçamento que é uma das etapas mais importantes na extração da cortiça, sendo realizada por profissionais qualificados em cinco etapas: abrir, separar, traçar, extrair e descalçar. Quando estas operações estiverem concluídas marca-se então o sobreiro de forma a saber em que ano foi realizado o descortiçamento, para que 9 anos depois seja repetido (*Esteves, Outubro, 2010*).

Após esta fase, as pranchas de cortiça têm um período obrigatório de repouso, onde devem permanecer expostas às condições atmosféricas para estabilizar a cortiça, durante pelo menos 6 meses em locais bem arejados e onde não se verifique a acumulação de água. Após

este repouso, a cortiça começa o seu percurso “verdadeiramente” industrial (Amaral, et al., Outubro,2012).

4.3 Processo de Produção de Rolhas

A Unidade Industrial Equipar produz dois grandes tipos de rolhas, as técnicas e as aglomeradas (fig.4.1). A grande diferença entre elas é a incorporação de discos de rolha natural no caso das rolhas técnicas. A rolha aglomerada é composta apenas por um corpo de cortiça aglomerada ao qual se adicionam cola, latex e óleos parafínicos (Roberto, 2011).

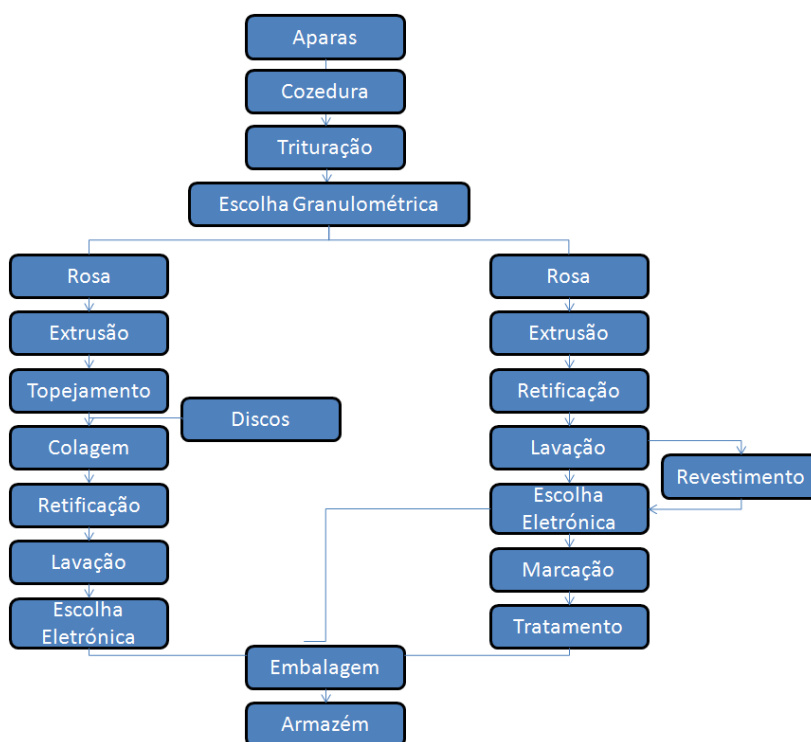


Figura 4.1- Diagrama de blocos do processo de produção de rolhas aglomeradas e rolhas TT (UI-Equipar, 2015).

4.4 Trituração

A principal função da trituração é produzir granulado para consumo na Unidade, nomeadamente RCT e RA, sendo o fabrico de RN, BD/MD, AD e ADT subprodutos que a Unidade utiliza para venda.

Este processo usa como matéria-prima vários tipos de aparas, (fig.4.2) maioritariamente fornecidas por unidades do Grupo. Todas as aparas são controladas à receção.



Figura 4.2- Matéria-prima para a trituração. Apara especial, apara refugo, apara broca.

Grande Trituração

- Os vários tipos de apara são misturados no moinho MDT, conforme composição definida.
- Extração de pedras, materiais ferrosos, entre outros materiais pesados.

Granulação e classificação por tamanho e densidade

- O triturado (Broken) segue para um peneiro onde vai ocorrer a limpeza do granulado
- Secagem do broken.
- Separação por calibres num segundo peneiro para os moinhos K600 e K800.
- Segregação de materiais ferrosos eventualmente existentes no triturado.

Rotex 1

- Divide os granulados por granulometrias
- Consequente separação de terras.

Mesas Densimétricas

- Fazem a separação de granulados por densidade (massa volúmica).
- O material pesado é enviado ao moinho MIM

Ensilagem/Ensaque

- Os granulados produzidos, bem como as terras e o AD, são acondicionados em silos, em particular o RCT e o RA para consumo interno.
- Os restantes calibres e granulados destinados a venda são ensacados em BB (Big Bags).

Armazenagem e Expedição

- Inspeção das condições de transporte.
- Armazenagem por tipo de granulado/cor em BB para serem expedidos.

O granulado RCT produzido na trituração segue para o sistema ROSA.

Segundo as especificações técnicas do granulado RCT na trituração segundo a norma ISO 2190 a humidade do granulado deve estar entre $8\% \pm 3\%$ e a massa volúmica entre $70 \pm 2 \text{ Kg/m}^3$. Entre os 3 a 7mm do tamanho dos grânulos RCT existe uma distribuição de tamanhos. A granulometria é controlada segundo a norma ISO 2030. Assim sendo para cada peneiro existe uma percentagem de grânulos retidos específica.

4.5 ROSA Hard

No controlo da qualidade da cortiça, à chegada ao armazém, além de ocorrer a determinação da percentagem de humidade existe uma especial atenção na determinação do teor de TCA da cortiça. Isto porque, o TCA foi o primeiro composto identificado como causador de desvios organolético prejudiciais aos vinhos (gosto e cheiro a mofo ou bafio).

Na UI-EQ existe três sistemas de ROSA, todos eles funcionam de forma idêntica:

- ROSA (sistema aplicado a granulados RA)
- ROSA Hitec (sistema aplicado ao granulado que tem como destino a produção de rolhas aglomeradas)
- ROSA Hard (sistema aplicado a granulado que tem como destino a produção de rolhas *Twin Top*)

O sistema ROSA trata-se de um tratamento térmico, com injeção de vapor de água, sobre pressão, ao qual os granulados são submetidos com o objetivo de reduzir os níveis de TCA presentes nesta matéria-prima.

É importante referir que neste processo a humidade é corrigida no silo MO, não afetando a massa volúmica do granulado em questão.

A aplicação do ROSA pode ter influência em algumas das propriedades da cortiça, assim é possível que também tenha alguma influência na absorção.

4.6 Extrusão

A extrusão é a etapa do processo produtivo que mais interesse tem para a classificação do fenómeno em estudo nesta dissertação, uma vez que é aqui que é feita a aglomeração das rolhas (fig.4.3).

Na UI-Equipar existem duas zonas de extrusão, a extrusão da *Twin Top* e a extrusão AGLO. Ambas têm a mesma função e funcionam de forma idêntica, a diferença está no tipo de rolhas a que estão destinados os corpos.

Uma vez que existem mais resultados de rolhas não conformes, no que toca a valores de absorção (>45%), na extrusão TT, esta etapa foi estudada com algum pormenor.

A extrusão da *Twin Top* é constituída por quatro linhas (L2, L3, L4, L5), cada linha tem dois lados (A e B) e oito extrusoras. Nesta extrusão é apenas usado granulado RCT que foi sujeito ao processo Rosa *Hard*, sendo que os bastões produzidos são sempre Ø26 mm.

A extrusão AGLO tem a mesma estrutura, três das linhas são dedicadas à extrusão de RCT (Ø30 mm e Ø33 mm) e uma à de RA (Ø26 mm).

O granulado que está armazenado num silo imediatamente acima da misturadora, requer uma especificação de humidade de 8% a 9,5% no verão, caso o granulado não se encontre dentro dos limites da especificação é-lhe adicionada água para que a sua humidade seja assim corrigida.

O granulado é alimentado à misturadora onde são misturados o granulado, a água, a cola, o latex e o óleo parafínico antes da extrusão.

Esta mistura é feita segundo receitas estabelecidas e segundo uma ordem bem definida com intervalos de mistura entre adições.

A adição do granulado é um doseamento volumétrico (144 voltas) e este doseamento não é ajustado de acordo com a massa volúmica do granulado, isto pode ser problemático no que diz respeito a uma aglomeração eficiente. O granulado é adicionado e fica a agitar 30 segundos, depois é adicionada água (caso seja necessário haver um acerto de humidade do granulado), segue-se a adição de cola (15%) que leva cerca de 5 minutos a verter para a misturadora ficando depois mais 30s a agitar.

O latex e o óleo parafínico muitas das vezes são ajustados de acordo com os resultados que estão a ser obtidos no controlo de processo. O latex é então adicionado à mistura do granulado com a cola e fica a agitar 60 segundos, finalmente é adicionado o óleo parafínico que fica a agitar também 60 segundos.

A alimentação dos produtos químicos à misturadora é feita em apenas um ponto de alimentação, o que poderá provocar uma mistura pouco homogénea e conseqüentemente uma pior aglomeração esta é uma hipótese que se pretende averiguar.

No fim de pronta esta mistura é depositada num carro de abastecimento (com cerca de 10 kg de mistura para cada máquina) e é este carro que alimenta as oito extrusoras de uma linha. Uma mistura leva cerca de 45 min a ser consumida por estas mesmas oito máquinas.

Cada extrusora tem um sensor que avisa quando a esta precisa ser novamente alimentada pelo carro. Pelas medições efetuadas, em média de 28 em 28 minutos a extrusora está a pedir mistura.

A extrusão ocorre a uma temperatura de 115 a 150° C (podendo variar um pouco de extrusora para extrusora). É extrudido, continuamente, um bastão de cortiça aglomerada que, após um corte mecânico com o auxílio de lâminas, origina corpos com um comprimento e diâmetro consoante as dimensões do produto final.

Cada extrusora tem 50 tubos de crescimento de bastões, estes levam em média 13 min a crescer, isto é, desde que começam a ser formados até serem cortados pela lâmina móvel da extrusora.

Os corpos fabricados seguem para os tapetes rolantes que terminam nas girafas de alimentação dos cestos de corpos (60 000 corpos por cesto).

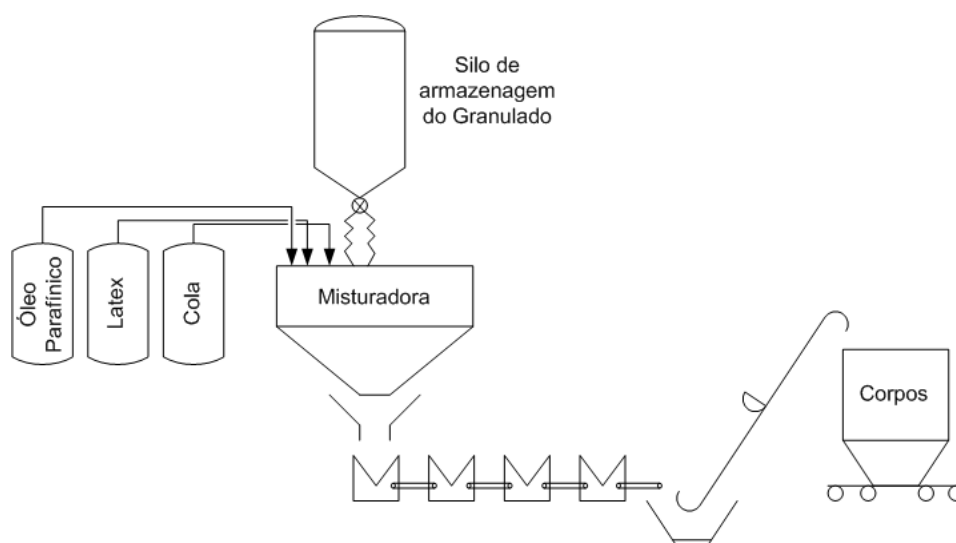


Figura 4.3- Esquema Representativo da extrusão.

4.7 Topejamento e Colagem

Para produzir rolas TT, após a extrusão dos corpos aqueles que são produzidos na L4 têm de ser topejados, isto é, o seu comprimento tem de ser corrigido. Depois segue-se a etapa da colagem dos discos, estes são seleccionados por categorias (AA, A, B e C) e marcado o pior lado do disco (este processo está automatizado) e a colagem é feita de acordo com o produto final pretendido (fig.4.4).



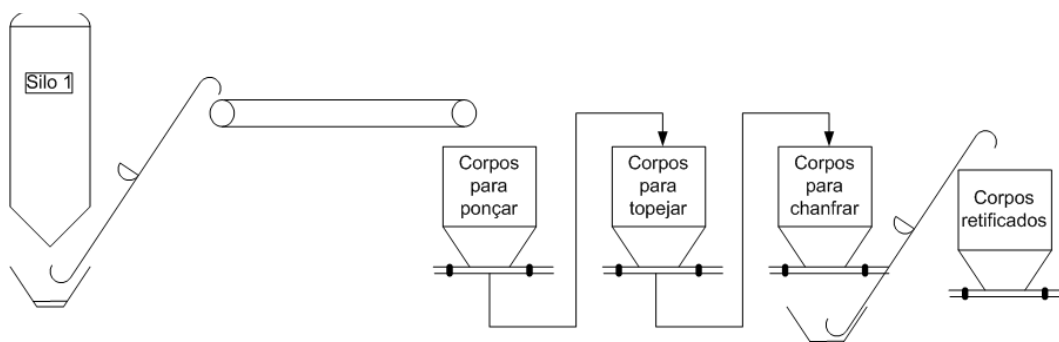
Figura 4.4-Lado esquerdo: colagem de discos numa rola TT e numa rola 0+2. Lado direito: Escolha do melhor lado do disco.

4.8 Retificação

A retificação faz três tipos de acabamentos mecânicos nos corpos (fig.4.5). Estes acabamentos têm em consideração os calibres das rolas pretendidas como produto final. Uma linha de retificação é constituída por uma divisão dedicada à correção do diâmetro (ponçadeiras), uma divisão dedicada à correção do comprimento (topejadeiras) e uma outra dedicada à retificação de chanfros (chanfradeiras), podendo a máquina ser ajustada para chanfrar um dos topos do corpo ou ambos (no caso das rolas aglomeradas).

No final de cada linha existe um cesto de armazenamento das rolhas retificadas. Nesta

Figura 4.5-Esquema Representativo da retificação.



etapa produzem-se cerca de 20 000 rolhas a cada duas horas.

4.9 Lavação

Após a retificação dos corpos estes seguem para mais uma etapa, a lavação. Este é um processo de desinfeção que acaba por conferir cor às rolhas consoante o tipo de lavação que sofrem (fig.4.6).

Das doze máquinas existentes duas delas destinam-se à lavação da rolha Advantec, as restantes destinam-se a lavações do tipo CL0, do tipo STD ou CL2000 e ainda a lavações do tipo cerveja.

A lavação das rolhas é feita com peróxido de hidrogénio e soda cáustica, posteriormente as rolhas seguem para a etapa de escolha.



Figura 4.6- Rolhas aglomeradas após a lavação. À esquerda: rolha com lavação do tipo CL200. Ao centro: rolha com lavação do tipo cerveja. À direita: rolha com lavação do tipo CL0 (lavração natural).

4.10 Escolha

É na escolha que as rolhas são avaliadas. Esta avaliação pode ser feita automaticamente com recurso a máquinas (escolha eletrónica) (fig.4.7), ou manualmente por especialistas.

Nesta etapa avaliam-se os topos e corpo das rolhas. Caso seja detetado algum defeito estas serão reaproveitadas e retificadas, produzindo rolhas de calibre inferior (rebaixe). Por vezes surgem defeitos mais acentuados, nesse caso as rolhas são impróprias para outros calibres e são direcionadas para outros produtos (lenhas).

Depois de escolhidas, as rolhas seguem para o supermercado e irão ser recolhidas posteriormente para embalagem ou marcação.

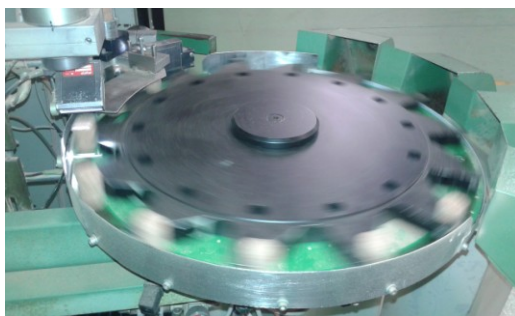


Figura 4.7- Escolha eletrónica

4.11 Embalagem

O embalamento das rolhas é feito em sacas de ráfia. As rolhas destinadas a encomendas são tipicamente embaladas em sacas com capacidade para 5 000 rolhas e posteriormente vendidas a *Sales Companies*. As sacas são paletizadas, identificadas e encaminhadas para o armazém.

4.12 Marcação

Existem dois tipos de marcação na EQD, a marcação feita com tinta e a marcação feita com fogo (fig.4.8). Estas marcações são feitas de acordo com uma nota de encomenda, as rolhas terão assim a marca do cliente, ou qualquer outro símbolo. Isto pode ser feito no topo, corpo ou em ambos (a marcação a tinta é apenas feita no corpo das rolhas).



Figura 4.8-Marcação de rolhas. À esquerda: rolha marcada a fogo, no topo e corpo. Ao centro: rolha marcada a fogo no corpo. À direita: rolha marcada a tinta.

4.13 Tratamento

Nesta etapa as rolhas sofrem um tratamento com um elastómero e silicone que atua nas forças de inserção e extração na garrafa. Posteriormente as rolhas são contadas, analisadas quanto a presença de metais e embaladas em sacos de plástico e caixas de cartão. Permanecem em armazém até à sua expedição.



Polimerização

Um dos fatores mais importantes desta dissertação prende-se por uma melhor compreensão de como a qualidade da aglomeração, irá influenciar a absorção de líquidos (neste caso a água) em corpos de cortiça. Perceber a polimerização das colas usadas na extrusão é um fator importante, uma vez que a colagem do granulado é determinante para se obter uma boa aglomeração.

5.1 As colas

Existem dois tipos de colas usadas na UI-Equipar para o fabrico de rolhas. Estas colas, usadas indiscriminadamente, são elas a FABRICOL AG 202 e a BIOCOL BS 32 (tabela 5.1). Ambas são aglutinantes para granulados de cortiça com base em isocianatos e polióis. Trata-se de um líquido transparente sem matérias em suspensão e isentos de solventes e plastificantes.

Estas colas destinam-se á produção de rolhas aglomeradas de cortiça quer pelo processo de extrusão quer por moldação.

Pode utilizar-se granulado de cortiça com alguma humidade residual o que poderá facilitar a reticulação da resina (*Químicos, 2010*).

O tempo de reação depende da temperatura de trabalho e da dimensão dos bastão e/ou molde (nos casos de rolha moldada) (*Químicos, 2010*).

Tabela 5.1- Características dos aglutinantes usados na UI-Equipar. Fonte: (Químicos, 2010)

Característica	BIOCOL BS 32	FABRICOL AG 202	Unidade
	Valor	Valor	
Viscosidade a 25°C	5000-9000	6000 ± 2000	mPa.s
Teor em Sólidos	97-99	≥97	%
Teor em NCO	3-5	4±1	%
Densidade	1,050-1,070	1,06±0,01	Kg/L
Não extraíveis por acetona após a Polimerização	95-100	≥96	%

No passado a indústria corticeira utilizava como aglomerantes, resinas fenólicas, resinas cardólicas, resinas ureia-formaldeído, mas atualmente a maioria dos aglomerantes são poliuretanos (Fabrires, 2015).

5.2 Poliuretanos e reação de polimerização

Os poliuretanos são polímeros extremamente versáteis. São aplicados numa ampla gama de materiais com propriedades diversas. Estes polímeros podem ser encontrados sob a forma de elastómeros, fibras e espumas, podendo ainda apresentar biocompatibilidade (C.Delpech, Março-99).

Os poliuretanos são sintetizados, por uma reação de poliadição em etapas, basicamente a partir de compostos hidroxilados (OH) e isocianatos (NCO), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois (C.Delpech, Março-99).

As resinas de poliuretano trouxeram algumas vantagens à indústria da cortiça, entre elas destacam-se (Fabrires, 2015):

- Excelente resistência ao calor e humidade;
- Grande resistência mecânica;
- Inócuas (sem emissões ou migrações, quando puras);
- Certificadas para contacto alimentar;
- Permitem a fabricação de produtos rígidos ou altamente flexíveis.

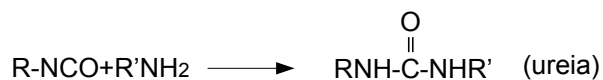
Mas existem também algumas desvantagens:

- Produzidas a partir de matérias-primas de base petroquímica (instáveis no preço e exauríveis);
- Algumas resinas com alto teor de TDI livre (questões de saúde e segurança no seu fabrico e manuseamento).

Os poliuretanos baseiam-se em pré-polímeros que reagem com os grupos terminais de isocianatos (A.Feigenbaum, 2003).

Obtém-se poliuretanos quando um poliól reage com um isocianato, normalmente usa-se tolueno diisocianato (TDI) ou metileno bifenilisocianato (MDI) (A.Feigenbaum, 2003).

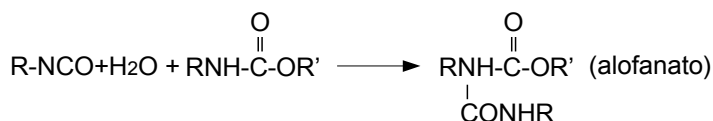
2. Aminas a formar poliureias – **Aminas**



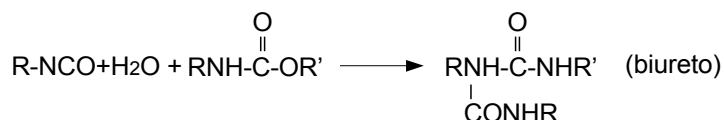
3. Água que origina poliureia e liberta dióxido de carbono que é o principal agente de expansão nas espumas de poliuretano.



4. Grupos **Uretano** a reagir com isocianatos para originar alofanato.



5. Grupo **Ureia** a reagir com isocianatos para originar biureto



Origem das matérias-primas (Fabrires):

Isocianatos

Crude → BTX → Benzeno → MNB → Anilina

Anilina → Isocianato (TDI, MDI)

É importante referir que o aglutinante usado para a produção de rolhas possui duas estruturas de TDI. Este aglutinante possui 20% de 2,4-TDI e 80% de 2,6-TDI (fig.5.3). Estes têm reatividades distintas (*Químicos, 2010*).

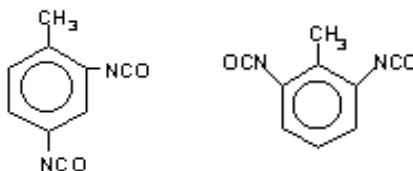


Figura 5.3- À esquerda: 2,4-TDI. À direita: 2,6-TDI.

No processo de produção de rolhas aglomeradas a cortiça usada é humidificada, por forma a acelerar o processo de cura.

- Quantidade de cola
- Quantidade de látex ($\leq 1\%$)
- Quantidade de óleo parafínico
- Temperatura do forno
- Velocidade dos pistões

No processo de extrusão é importante ter em conta também alguns fatores químicos, como é o caso da reatividade da cola, a viscosidade da cola e o tipo de plastificação.

Caso a cola seja muito reativa tem-se como consequência um bastão pesado, caso contrário o bastão poderá abrir e isto causará problemas de vedação bem como de absorção. Se a cola for muito viscosa haverá algumas dificuldades de mistura, em contrapartida uma cola pouco viscosa comporta adição de plastificante (*A. Feigenbaum, 2003*).



Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados nos diferentes ensaios realizados para que fosse possível caracterizar o fenómeno de absorção de líquidos em corpos RCT.

Para perceber qual seria a contribuição que a cortiça enquanto matéria-prima teria no fenómeno de absorção, realizou-se um ensaio, onde se aplicou a norma NP EN 1097-6 em granulados RCT.

Através de um programa de tratamento de imagem estimou-se a porosidade dos corpos. Esta análise fez-se em copros com absorções superiores a 40% e inferiores a 20%, o objetivo seria perceber a influência que a porosidade teria no fenómeno em estudo. Com o mesmo programa tentou relacionar-se a forma como a cola estaria distribuída numa mistura, e o espaço que esta ocuparia numa rolha. O objetivo foi perceber se a mistura estaria a ser feita de forma homogénea e se a cola estaria a preencher ou não os espaços vazios encontrados nas rolhas aglomeradas.

Para perceber se a nível microscópico havia diferenças entre rolhas com absorções superiores a 40% e inferiores a 20% realizou-se um ensaio onde se recolheram amostras de ambos os casos que foram preparadas e analisadas num microscópio SEM.

Relacionou-se a área específica de contacto dos corpos com os líquidos e a percentagem de absorção obtida nos mesmos. Para isso fez-se um ensaio termogravimétrico que indicou o caminho tendencial de entrada dos líquidos no corpo.

Era importante perceber qual era a contribuição que as variáveis existentes no processo de extrusão bem como as suas condições de operação, teriam na absorção dos corpos. Para isso realizou-se um desenho de experiências onde foram seleccionadas algumas das variáveis a analisar. Um DOE é extremamente importante na redução sistemática da variabilidade e consequente melhoria contínua de desempenho de produtos e processos. Este permite determinar quais os fatores controláveis que afetam determinadas características da qualidade e quais os

melhores níveis desses fatores de forma a aumentar a resistência do produto aos fatores ruído, satisfazendo, portanto, os requisitos das diversas partes interessadas no desempenho de uma organização.

Todos os estudos efetuados foram realizados na UI-Equipar no período de Março a Julho de 2015.

6.1 Absorção de Líquidos em granulados RCT

Objetivo: Perceber se há absorção de água através do granulado bem como a sua representatividade percentual num corpo.

Material:

- Tabuleiros com rebordo
- Frascos de 150 ml
- Frascos de boca larga de 2L
- Braçadeira ajustável
- Rede mosquiteira
- Papel de Filtro com 150 mm de diâmetro
- Estufa a 50°C (EN 120 Incubator – Niive)
- Balança analítica com resolução de 0,01 g (METTLER TOLEDO New Classic MF ML 3002)
- Balança de humidade com resolução de 0,001 g (METTLER LJ 16 Moisture Analyser).

Reagentes: Água filtrada.

Amostragem:

As amostras de granulado foram sempre recolhidas de manhã em sacos transparentes (fig.6.1). Para o ensaio de absorções em granulado foram testados três tipos de granulado RCT – granulado de trituração (à entrada do sistema ROSA *Hitec*), granulado Rosa (à entrada do Micro-ondas), e granulado MO (à entrada da extrusão).

Para cada amostra procedeu-se ao registo da data de recolha da amostra bem como a sua humidade, identificando cada saco com o tipo de granulado correspondente. Foram feitas 66 medições na totalidade.



Figura 6.1- Amostra de granulado para o ensaio de absorção.

Procedimento:

Este ensaio foi feito de acordo com a norma NP EN 1097-6 adaptada a granulados de cortiça (fig.6.2) (Algarve, 2005).

1. Após ser feita a recolha das amostras de granulado o mesmo foi colocado em frascos de 150 ml até este estar sensivelmente a meio e efetuou-se a sua pesagem. Utiliza-se a balança digital para este efeito. Foram pesados dois frascos para cada tipo de granulado.
2. Os frascos foram tapados com uma rede mosquiteira que foi presa com uma braçadeira ajustável.
3. Estes frascos foram colocados em frascos de boca larga de 2L dois a dois de acordo com o seu tipo. De seguida encheram-se com água filtrada e foram identificados consoante o tipo de granulado. Colocaram-se na estufa a 50°C durante 72 horas.
4. Retiraram-se os frascos da estufa, a água foi vertida e cada frasco de 150 ml que contém o granulado foi sacudido virado para baixo para eliminar a água residual que não foi absorvida pelo granulado, a rede mosquiteira impede que se perca qualquer grânulo.
5. O granulado foi então espalhado sobre papel de filtro, previamente colocados no fundo dos tabuleiros, e foram ainda colocados filtros por cima do mesmo granulado. Esta prática serve para que mais uma vez, a água residual que envolve cada grânulo do granulado seja absorvida pelos filtros.
6. Passados 30 min fez-se a pesagem final do granulado e mede-se a percentagem de água absorvida pelo mesmo através da fórmula seguinte:

$$\%Absorção = \frac{(mf - mi)}{mi} \times 100$$

Equação 6.1-Cálculo da percentagem de absorção.

Onde,

mi- massa inicial de granulado

mf- massa final de granulado

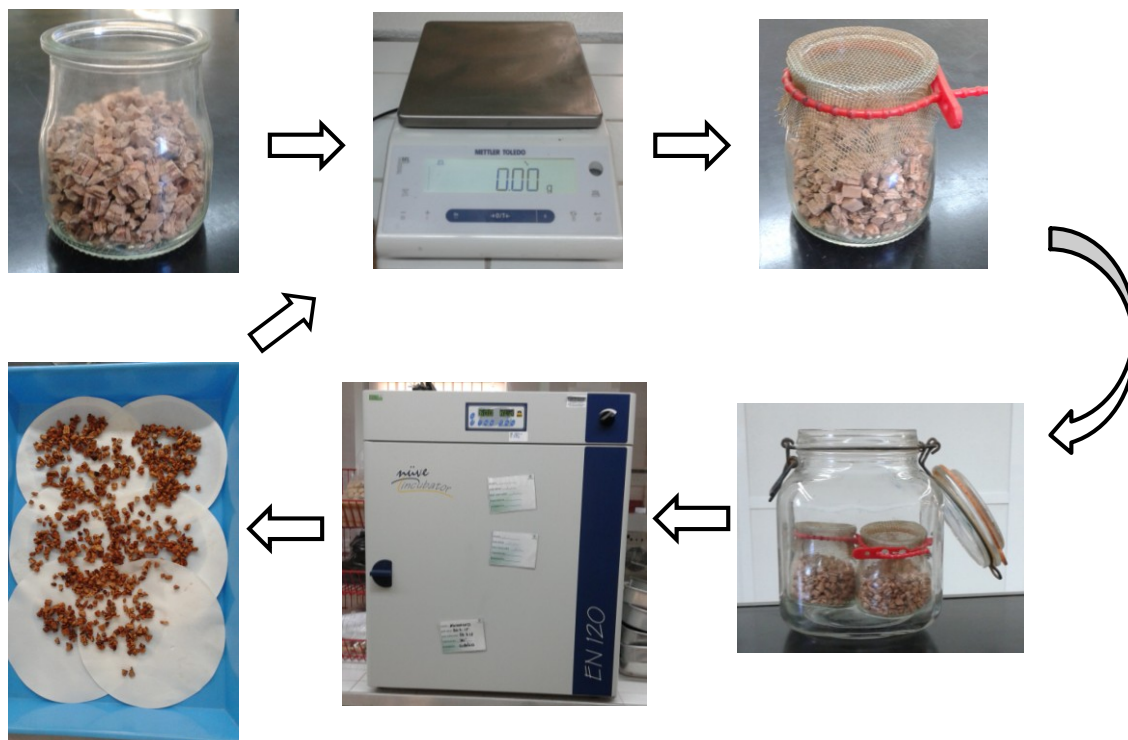


Figura 6.2- Esquema representativo das etapas principais do método usado.

6.2 Termogravimetria

Objetivo: Perceber se há uma zona do corpo onde a água entre preferencialmente.

Material:

- Frascos de 0.5 L
- Tábua de corte
- Luva de Inox
- Faca
- Placa de Petri em plástico
- Balança de humidade com resolução de 0,001 g (METTLER LJ 16 Moisture Analyser).

Reagentes: Água filtrada.

Amostragem:

Para o ensaio da Termogravimetria recolhem-se 10 corpos RCT da linha 3, máquina 2 da extrusão *Twin Top* (TT) com calibre 36,2X26 mm. Antes de se iniciar o ensaio estes corpos foram retificados para 36,2X23,5 mm. Na totalidade foram realizados 5 ensaios.

Procedimento:

1. Imergiram-se os 10 corpos RCT em água filtrada colocando-os nos frascos de 0.5 L. Por cima dos corpos colocaram-se ainda algumas rolhas a fazer de travão de forma a assegurar a permanente imersão da amostra.
2. Colocou-se o conjunto na estufa a 50°C durante 72 h.
3. Retiraram-se os frascos da estufa, verteu-se a água e seleccionou-se um dos 10 corpos da amostra.
4. O corpo seleccionado é cortado em 27 pedaços de dimensões idênticas. Os pedaços que correspondem a uma mesma zona do corpo são marcados com o mesmo número (fig.6.3).
5. Os 27 pedaços obtidos são agrupados consoante a zona do corpo, isto é, os pedaços que representam a mesma localização são analisados todos juntos. Em seguida são colocados numa placa de petri para evitar perdas de humidade significativas.
6. Cada grupo foi então pesado, sempre pela mesma ordem, numa balança de humidade. Registou-se a percentagem de humidade de cada um bem como a massa inicial e a massa final.

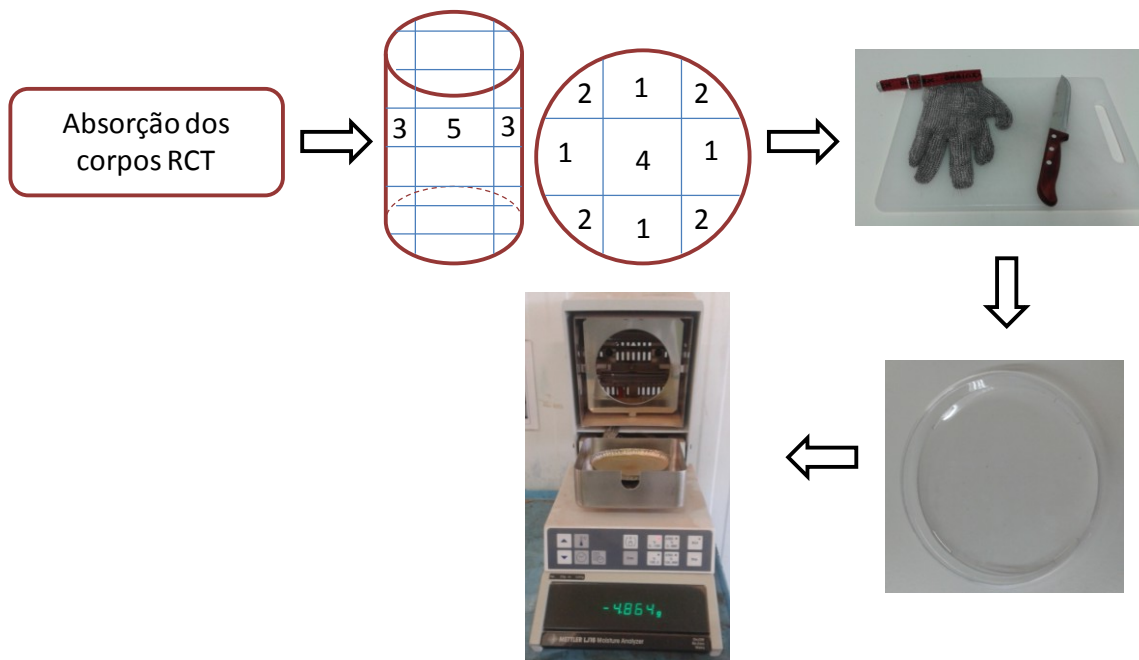


Figura 6.3-Esquema representativo do método usado para o ensaio da termogravimetria.

6.3 Medição da porosidade feita por tratamento de imagem

Objetivo: Perceber se há relação entre a percentagem de absorção e a porosidade do corpo.

Material:

- Tábua de corte
- Luva de latex
- *Software* informático de tratamento de imagem - Image Pro Plus (ipp)
- *Software* informático de armazenamento e tratamento de dados – Controlab.
- Máquina Fotográfica.

Amostragem:

Para este ensaio foi necessária a ajuda de um colaborador da UI-EQ. A sua colaboração prendia-se na segregação de corpos RCT produzidos na TT que apresentassem valores de absorção inferiores a 20% e superiores a 40%. Para cada corpo registou-se o número do relatório a que correspondiam no Controlab. Foram analisados 44 corpos com absorções inferiores a 20% e 84 corpos com absorções superiores a 40%.

Procedimento:

1. Fez-se o registo da massa volúmica e da percentagem de absorção de cada corpo recolhido.
2. Com a ajuda de uma faca afiada cortou-se o corpo ao meio, longitudinalmente e identificou-se cada lado do corpo com letras distintas (lado A e lado B)
3. Fotografou-se o interior do corpo de ambos os lados.
4. Com o auxílio do Sftware Image Pro Plus analisaram-se as fotografias tiradas, fazendo a contagem do número de poros existentes em cada lado do corpo e a sua área correspondente.
5. Registaram-se os resultados.

6.4 Uniformidade da cola medida por tratamento de imagem

Objetivo: Perceber se a mistura de cola na extrusão está a ser feita de forma eficiente e uniforme.

Material:

- Misturadora – Telemecanique
- Sacas de ráfia
- Aparelho para medir a Temperatura ambiente e a humidade do ar

- Jarros de plástico
- Luvas
- Balança Industrial- OMEGA
- Balança analítica com resolução de 0,01 g (METTLER TOLEDO New Classic MF ML 3002)
- Copo de plástico
- Aqua-Boy –KPM
- Balança de humidade com resolução de 0,001 g (METTLER TOLEDO – MJ 33 *Moisture Analyser*).
- Recipiente aberto com cerca de 2 dm³ de volume, conhecido com uma exatidão de 0.005 dm³.
- Racla em material rígido e comprimento superior ao lado dos recipientes cúbicos.
- Tremonha tronco-cónica em aço inoxidável, e respetivo suporte (a base superior da tremonha é aberta sendo a inferior terminada por um tubo cilíndrico).

Reagentes: Cola BIOCOL BS 32, parafina, latex, água, corante UV *resistant color pigment* – *Polymeric colorant blend* (a ficha de segurança do corante está em anexo A).

Amostragem:

Os corpos produzidos por este ensaio tiveram de ser segregados uma vez que o corante usado para corar poliuretanos danifica o produto pretendido, tornando-o não conforme para venda.

Dos 3 000 corpos produzidos com a mistura corada selecionaram-se como amostra 100 corpos aleatoriamente.

Procedimento:

Numa primeira fase deste ensaio foi necessário fazer-se uma mistura corada de granulado, cola, latex, óleos parafínicos e corante verde. Esta mistura foi feita manualmente e não na misturadora usada normalmente no processo. Usou-se a atual receita para as experiências de investigação do processo de extrusão (tabela 6.1).

Tabela 6.1- Receita usada para a mistura de cola corada.

Setor	Granulado (kg)	Latex (kg)	Parafina (kg)	Cola (kg)	Água
TT.EXT	15	0,161	0,289	2,25	qb

A recolha dos 15 kg de granulado RCT foi feita com a ajuda de um colaborador da UI-EQ. Este granulado foi retirado à saída do silo MO e colocado numa saca de ráfia para em

seguida ser pesado (fig.6.4). Tirou-se uma amostra para ser medida a humidade e massa volúmica do granulado (fig.6.5).



Figura 6.4-Balança OMEGA usada para a pesagem do granulado.

A humidade do granulado foi medida quer com o Aqua-Boy quer na balança de humidade de METTLER TOLEDO – MJ 33, nesta última eram pesadas 3 gramas de granulado para efetuar a medição.



Figura 6.5- À esquerda: Aqua-Boy usado para medir a humidade do granulado. À direita a balança de humidade Mettler Toledo - MJ33 usada para o mesmo fim.

A medição da massa volúmica aparente do granulado foi feita de acordo com a norma NP 605-1996.

Recolheram-se os produtos químicos nas quantidades descritas na tabela 6.1 e misturou-se 1% de corante verde UV *resistant color pigment – Polymeric colorant blend* com a cola. Homogeneizou-se esta mistura com a ajuda de uma vara.

Colocou-se o granulado na misturadora e deixou-se a agitar durante 30 segundos, e voltou-se a medir a humidade do granulado com o Aqua-Boy.



Figura 6.6 - À direita misturadora usada para se fazer a mistura manual de cola corada. À esquerda: agitador da misturadora.

Corrigiu-se a humidade adicionando água até se atingir 9% de humidade.

Adicionou-se a cola corada ao granulado que estava a agitar na misturadora e deixou-se a agitar mais 5 minutos. Adicionou-se então o latex e deixou-se a agitar mais 1 minuto. A parafina é adicionada por último ficando a agitar também durante 1 minuto.

Com a ajuda de um colaborador da UI-EQ recolhe-se a mistura concluída para uma saca de rafia e alimenta-se a extrusora (fig.6.7) (máquina 3.2 da linha 3).



Figura 6.7- Linha 3 da extrusão Twin Top onde foi feita a experiência de corar a cola.

Os corpos produzidos foram segregados de ambos os lados da máquina (A e B) e selecionaram-se 100 corpos para análise (50 corpos de cada lado da máquina). Estes corpos foram posteriormente retificados (calibre 36,2x23,5).

Numa segunda etapa deste ensaio foi feita uma análise de imagem idêntica à referida anteriormente, com o auxílio do *software Image Pro Plus*.

Com a ajuda de uma faca bem afiada cortaram-se os corpos ao meio, longitudinalmente e identificam-se os lados do corpo com letras distintas (lado A e lado B)

Após fotografados analisaram-se fazendo a contagem do número de poros existentes em cada lado do corpo e a sua área correspondente. Contabilizou-se ainda a área que a cola ocupa em cada metade do corpo. Tudo isto usando o referido *software*.

No seguinte fluxograma (fig.6.8) é possível observar os principais passos da realização da primeira etapa deste ensaio, a mistura corada.

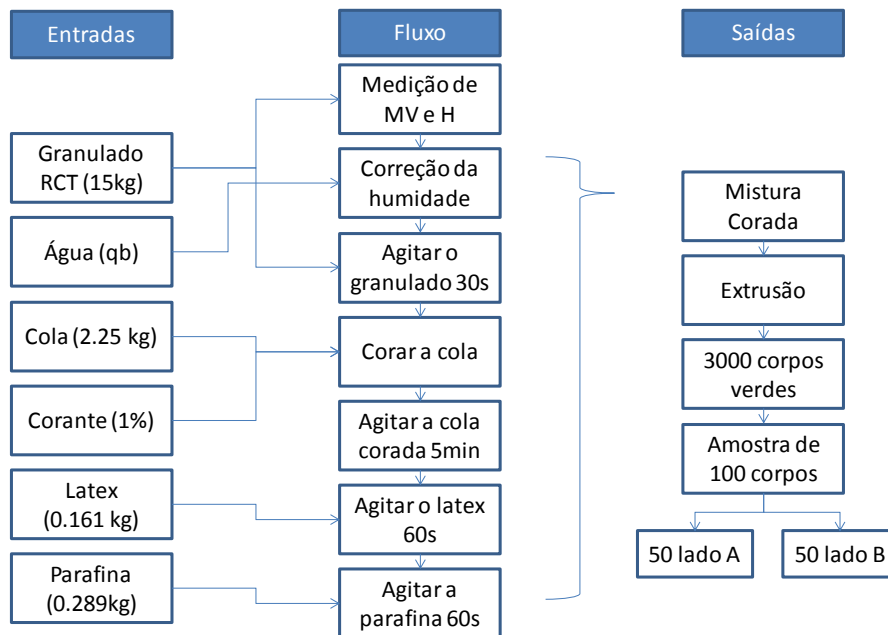


Figura 6.8-Fluxograma da primeira etapa deste ensaio. Realização da mistura.

6.5 Análise Microscópica das rolhas

Material:

- Faca
- Liga de Ouro Paládio
- Quorum technologies – Q150T – ES
- Microscópio FEG (film emission gun) – SEM (scanning electric microscop) – marca: JOEL, modelo: JSM 7001F

Amostragem:

Pretendia-se principalmente perceber quais as diferenças entre os corpos que absorvem menos de 20% de água e os corpos que absorvem mais de 40% de água. Considerou-se importante também tentar perceber o comportamento da cola após a formação dos corpos.

Recolheram-se assim dois corpos exemplos disto mesmo e cortaram-se com o auxílio de uma faca bem afiada (para proporcionar um corte limpo) cerca de 4 cm² do centro do corpo com aproximadamente 2 mm de espessura. As amostras foram identificadas consoante a percentagem de absorção do corpo.

Metodologia:

1. Com o auxílio do Q150 T-ES fez-se uma preparação prévia das amostras recolhidas. Estas foram revestidas por um filme (30 nm de espessura) de uma liga de ouro paládio para que a amostra se tornasse condutora e assim visível ao microscópio (fig.6.9).



Figura 6.9-Amostra revestida com o filme de ouro paládio.

2. Colocaram-se as amostras no microscópio FEG-SEM e registou-se a ordem pela qual ficaram dispostas.
3. Observou-se ao microscópio fotografando sempre e alterando a resolução (fig.6.10).



Figura 6.10- Microscópio FEG (field emission gun) - SEM (scanning electric microscop) do Instituto Superior Técnico.

6.6 Desenho de experiências (DOE)

Objetivo: Perceber quais são as variáveis do processo de extrusão que mais influenciam a percentagem de absorção dos corpos. Escolher a melhor combinação de níveis dos fatores selecionados, tendo em conta que se pretende minimizar a resposta (toda a nomenclatura referente ao DOE encontra-se no anexo F).

Um DOE é extremamente importante na redução sistemática da variabilidade e consequente melhoria contínua de desempenho de produtos e processos. Este permite determinar quais os fatores controláveis que afetam determinadas características da qualidade e quais os melhores níveis desses fatores de forma a aumentar a resistência do produto aos fatores ruído, satisfazendo, portanto, os requisitos das diversas partes interessadas no desempenho de uma organização (Requeijo, 2008).

Numa primeira fase do DOE escolheram-se os fatores e os seus níveis. Esta escolha baseou-se na análise de antecedentes relevantes como, por exemplo, dados recolhidos diariamente na linha de produção, experiências executadas anteriormente e a opinião de especialistas/técnicos envolvidos no processo. Decidiu-se ainda quais os fatores que permaneceriam constantes (tabela 6.2) no decurso da experimentação.

Tabela 6.2- Fatores que permaneceriam constantes no decurso da experimentação.

Fatores constantes	
Tipo de granulado	RCT
kg de granulado	15Kg
Humidade do granulado	9%
Tempo para o acerto da humidade	5 min
Latex	0,161Kg
Tempo do latex a misturar	1min
Parafina	0,289Kg
Tempo da parafina a misturar	1min
Linha de extrusão	Linha 3
Máquina a usar	3.2
Velocidade da máquina	35 Hz
Lado da máquina para amostragem	B
Tempo de recolha da amostra	20 min
Dimensão do bastão	Ø26
Estabilização do granulado MO	16 h

Na tabela 6.3 é possível perceber quais foram os fatores de controlo e os respetivos níveis escolhidos (novamente de acordo com a opinião de especialistas envolvidos no processo).

Tabela 6.3-Fatores de controlo e os respetivos níveis.

Fator	Descrição	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
A	Tempo de estabilização do granulado	16 h	24 h
B	Envelhecimento da mistura	15 min	45 min
C	Temperatura da extrusora	115°C	120°C
D	% de cola	12%	15%
E	Tempo de mistura da cola	5 min	8 min

Após esta escolha foi necessário definir também qual seria o modelo de planeamento do DOE a adotar. Existe atualmente uma gama variadíssima de desenhos. O Planeamento Fatorial Completo avalia o efeito de todas as combinações possíveis das variáveis independentes (fatores de controlo) dos respetivos níveis. O número de experiências a efetuar é definido por 2^k , sendo k o número de fatores a experimentar (Requeijo, 2008). Como o número de experiências aumenta à medida que o número de fatores aumenta, optou-se por utilizar o Planeamento Fatorial Fraccionado, que corresponde a uma fração do fatorial completo. Este permite obter informação sobre o efeito dos fatores, efetuando um número mínimo de experiências.

Decidiu-se fazer um planeamento fatorial fraccionado com um gerador e duas réplicas, assim sendo foram realizadas 16 experiências (contabilizando as réplicas dá um total de 32 misturas realizadas). A *replicação* é a repetição de uma experiência sob condições análogas e é importante ser feita porque permite obter uma estimativa do erro experimental e uma estimativa mais eficiente dos efeitos dos fatores.

Equação 6.2- Obtenção do nº de experiências.

$$2^{k-p} = \text{nº de experiências}$$

$$2^{5-1} = 16$$

k- nº de fatores

p- nº de geradores utilizado na construção do fraccionado

Neste caso temos um fraccionamento do tipo:

Equação 6.3- Tipo de fraccionamento

$$\frac{1}{2^p} = \frac{1}{2}$$

É importante referir que um planeamento fatorial fraccionado tem uma determinada *resolução* que depende da estrutura dos efeitos confundidos. Uma forma simples de determinar a *resolução* consiste em contar o número de letras da palavra mais curta da *relação definição*.

$$\text{Nº de relações identidade} = 2^p - 1 = 1$$

Assim sendo I o *elemento identidade*, tem-se:

$$I \equiv ABCDE$$

Como o número mínimo de letras da relação identidade corresponde a 5, estamos perante uma resolução do fatorial fraccionado tipo V (anexo F), isto é, tanto os efeitos principais como as iterações de dois fatores não estão confundidos entre si, mas as iterações de três fatores estão confundidas com iterações de dois fatores

Com o auxílio *software Statistica* criou-se a matriz planeamento. Considerou-se que os fatores principais correspondem a A, B, C e D e que o fator E seria uma fator gerado ($E \equiv ABCD$). Neste sentido, através da opção "*generators of fractional design*" escolheu-se o fator E como fator gerado, é possível ver na matriz planeamento apresentada no anexo F, que o fator E é o único que não apresenta um padrão de sinais.

Depois de todos estes cálculos realizados conseguiu-se finalmente estabelecer uma matriz planeamento (ver anexo F tabela 10.8).

A condução das experiências foi feita de forma perfeitamente aleatória para garantir que as observações obtidas são variáveis aleatórias independentes. Usando novamente o *Software Statistica* criou-se a tabela 6.4 (matriz aleatória) que mostra a ordem na qual foram realizadas as experiências:

Tabela 6.4- Matriz aleatória e os respetivos níveis e fatores.

Experiência	A	B	C	D	E
6	24h	15 min	120°	12%	8min
16	24h	45min	120°	15%	8min
13	16h	15min	120°	15%	8min
15	16h	45min	120°	15%	5min
1	16h	15min	115°	12%	8min
7	16h	45min	120°	12%	8min
11	16h	45min	115°	15%	8min
3	16h	45min	115°	12%	5min
14	24h	15min	120°	15%	5min
5	16h	15min	120°	12%	5min
10	24h	15min	115°	15%	8min
9	16h	15min	115°	15%	5min
8	24h	45min	120°	12%	5min
4	24h	45min	115°	12%	8min
2	24h	15min	115°	12%	5min
12	24h	45min	115°	15%	5min

Para se obter resultados fidedignos para cada experiência ficou estabelecido que para cada experiência realizada eram feitas duas misturas, a primeira para estabilizar a máquina e a segunda a que efetivamente iria contribuir com os valores da resposta. Assim sendo fizeram-se manualmente 64 misturas.

Material:

- Misturadora – Telemecanique
- Sacas de ráfia
- Aparelho para medir a temperatura ambiente e a humidade do ar
- Jarros de plástico
- Luvas
- Balança Industrial- OMEGA
- Balança analítica com resolução de 0,01 g (METTLER TOLEDO New Classic MF ML 3002)
- Copo de plástico
- Aqua-Boy –KPM
- Balança de humidade com resolução de 0,001 g (METTLER TOLEDO – MJ 33 Moisture Analyser).
- Medcotk – sistema automático de medição de rolhas de cortiça (SAR-2011-01)

Reagentes: Cola BIOCOL BS 32, parafina, latex, água,

Amostragem:

A amostra de cada experiência recolhe-se 20 minutos após a extrusora ser alimentada com uma mistura feita na misturadora manual nas condições pretendidas. Recolhem-se 20 corpos num saco identificado com o número da experiência e o ensaio pretendido (absorção) e mais 8 corpos num outro saco identificado com o número da experiência e o ensaio pretendido (permeabilidade).

Procedimento:

Criaram-se relatórios no Controlab para cada uma das experiências pretendidas. Por exemplo a primeira experiência a ser realizada foi a experiência 6 (tabela 6.4) assim foi criado um relatório quer para a mistura de transição quer para a segunda mistura. O mesmo foi feito para as restantes experiências e suas réplicas.

As experiências foram executadas pela ordem aleatória mas em blocos, isto é, as experiências que tinham o mesmo tempo de estabilização do granulado (fator A) foram agrupadas possibilitando a poupança dos recursos disponibilizados pela empresa quer a nível de instrumentação e matéria-prima quer a nível de recursos humanos.

Todas as experiências feitas necessitaram de um planeamento prévio que foi executado à risca e cronometrado. Na figura 6.11 apresenta-se um exemplo desse mesmo planeamento. O mesmo foi feito para as restantes experiências.

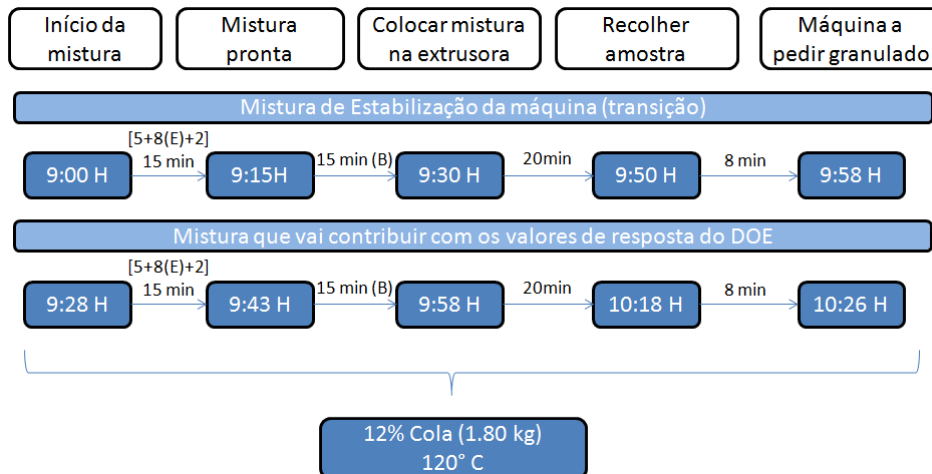


Figura 6.11- Planejamento prévio da primeira experiência feita, a equivalente à experiência 6 da matriz aleatória.

A estabilização do granulado foi a etapa de mais difícil execução uma vez que não podia faltar granulado para o normal funcionamento da fábrica. Era necessária uma preparação quer do silo Rosa Hard quer do silo MO (fig.6.12).

É importante perceber-se que o fator A é referente ao tempo de estabilização do granulado do silo Rosa Hard.

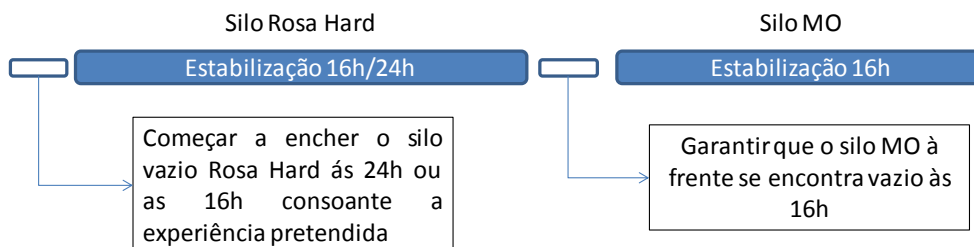


Figura 6.12- Esquema representativo de como foi feita a preparação dos silos.

Com a ajuda de um colaborador da UI-EQ fez-se a recolha de granulado RCT à saída do silo MO. Colocou-se este granulado numa saca de ráfia sendo posteriormente pesado na balança OMEGA (fig. 6.4).

As misturas foram realizadas de acordo com a figura 6.13, o objetivo foi reproduzir o processo produtivo que está atualmente em vigor na fábrica. Para além da medição da massa volúmica e humidade do granulado recolhido, registou-se ainda quer a humidade quer a temperatura ambiente sempre que se iniciava uma mistura. O que variava na execução de cada mistura era a percentagem de cola usada (que era pesada de acordo com os quilos de granulado usado para fazer a mistura – 15 kg) e o tempo que esta ficava a agitar.

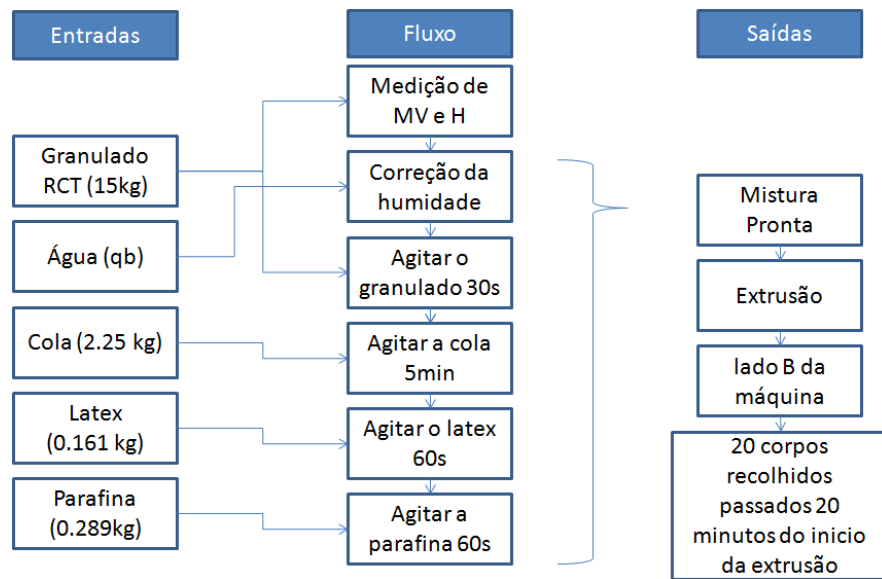


Figura 6.13- Fluxograma representativo de como foi feita cada mistura do DOE.

Com a ajuda de um colaborador da UI-EQ recolheu-se a mistura concluída para uma saca de ráfia e alimentou-se a extrusora (máquina 3.2 da linha 3). A mistura só foi colocada na extrusora após se garantir que esta estava praticamente vazia. Caso a extrusora tivesse granulado em excesso, este era retirado com o auxílio de um balde (para esta tarefa eram precisas duas pessoas). A temperatura da extrusora era ajustada consoante a experiência pretendida.

A extrusora era alimentada com a mistura de transição e depois de gasta colocava-se a segunda mistura, após vinte minutos eram recolhidos 20 corpos usados para o ensaio de absorção e 8 corpos para o ensaio de permeabilidade. Os valores de absorção obtidos pelas amostras da segunda mistura, foram os valores da resposta válidos para o DOE.

Os 20 corpos recolhidos foram posteriormente retificados, numerados e colocados no Medcork para ser medida a massa volúmica dos mesmos antes do ensaio de absorção.

Os 8 corpos colocavam-se num equipamento específico que injeta ar nos corpos a 2 bar de pressão (fig.6.14). Através de um tubo observou-se a existência de fugas nos corpos ou não. A este ensaio dá-se o nome de permeabilidade ou vedação de gás.



Figura 6.14- Equipamento utilizado para o ensaio de permeabilidade.

O ensaio de absorção realizado nos 20 corpos recolhidos foi feito de forma análoga ao ensaio de absorção dos granulados RCT. Este ensaio foi feito 24h depois dos corpos terem sido extrudidos, para possibilitar a estabilização da cola.

Pesaram-se individualmente os corpos numerados registando o valor do peso de cada um.

Imergiram-se em água filtrada, colocando por cima algumas rolhas a fazer de travão de forma a assegurar a permanente imersão da amostra. O conjunto foi colocado na estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 72 h.

Findo este período, os corpos foram colocados de topo sobre o papel de filtro. Colocou-se também um papel de filtro por cima e aguardam-se 30 min. Decorridos os 30 min voltou a pesar-se individualmente cada corpo.

Pela equação 6.1 calculou-se a percentagem de absorção de cada corpo. A resposta de cada mistura é dada pela média dos resultados individuais obtidos e expresso em percentagem, arredondado à décima.

Apresentação e Discussão de Resultados

7.1 Análise da Absorção de Água por parte do Granulado RCT

Das medições de absorção feitas a 66 amostras de granulado RCT conclui-se que em média os granulados absorvem 13,7% de água (fig.7.1). O que permite ainda concluir que a absorção ocorre não só por existirem espaços não preenchidos na rolha mas também pelo granulado constituinte da própria rolha.

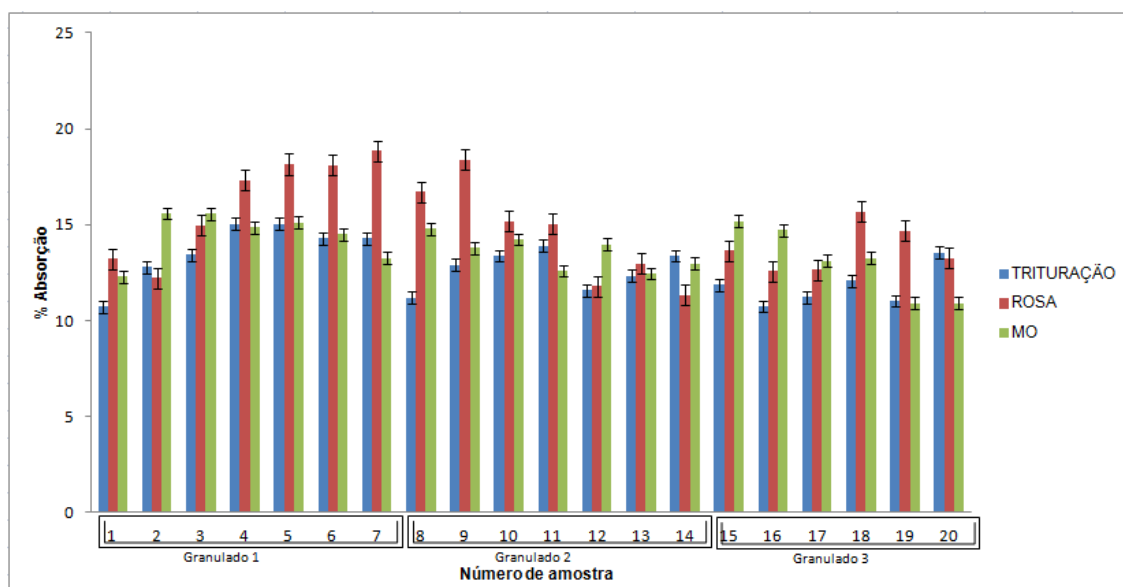


Figura 7.1-Percentagem de absorção medida de acordo com o tipo de granulado analisado.

É importante referir que quando o granulado é usado para a produção dos corpos na extrusão, este fica revestido pelos produtos químicos, assim a sua capacidade de absorção será inferior à referida anteriormente (13.7%).

Pela análise do gráfico da figura 7.1 não se consegue concluir qual é o tipo de granulado que mais absorve, apesar de muitas das medições indicarem que o granulado depois de sofrer o tratamento com ROSA absorve mais. Fazendo um teste de hipótese t-Studente para a diferença de duas médias conclui-se que as médias do granulado ROSA com o granulado de Trituração e com o MO não são estatisticamente iguais para uma significância de 5%. Mas as médias do MO com a Trituração já são estatisticamente iguais (Silva, 2014) (Anexo G).

Para se tentar justificar melhor os dados do gráfico tentou-se relacionar a percentagem de absorção dos granulados com a respetiva humidade e massa volúmica (Anexo B tabela 10.1).

Para a construção do gráfico seguinte (fig.7.2) só se tiveram em conta os valores de absorção medidos no mesmo dia em que foi feita a recolha dos granulados. Isto significa que só estão representados os valores de absorção das amostras “frescas”, uma para cada tipo de granulado dos dias 24 de Abril, 15 de Maio e 1 Junho.

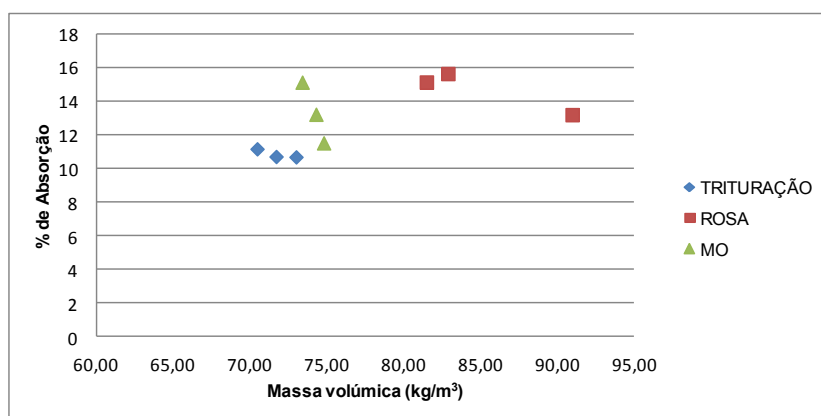


Figura 7.2-Relação entre a massa volúmica e a percentagem de absorção medida em cada tipo de granulado.

Analisando o gráfico da figura 7.2 não se pode concluir que a massa volúmica do granulado esteja diretamente relacionada com a absorção do mesmo, uma vez que, por exemplo, comparando os valores de absorção do MO com o ROSA têm-se valores de massa volúmica bastante diferentes mas os valores de absorção rondam os mesmos valores.

Observa-se ainda que os valores de absorção do granulado de TRITURAÇÃO são os mais baixos bem como a sua massa volúmica.

Fez-se o mesmo tipo de análise agora comparando a absorção dos granulados com a sua respetiva humidade (fig. 7.3). Neste caso, não se pode afirmar que um granulado mais seco irá absorver mais água ou vice-versa.

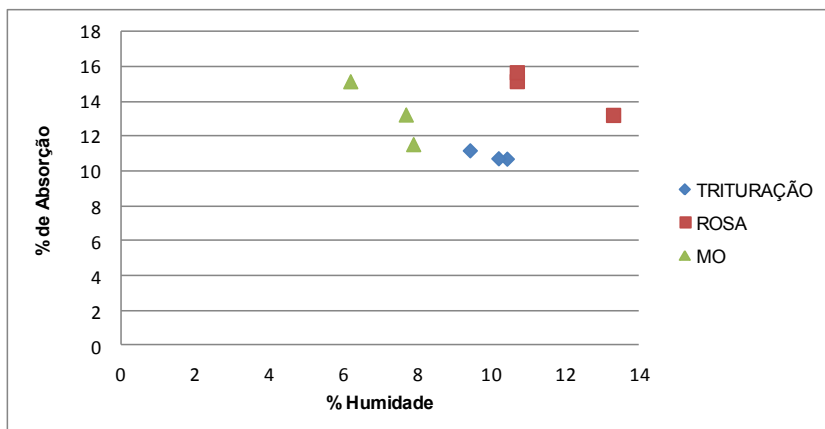


Figura 7.3-Relação entre a humidade do granulado e a percentagem de absorção medida (amostras "frescas").

7.2 Termogravimetria

Este ensaio ajuda a caracterizar o fenómeno de absorção, na medida em que se fica com uma perceção geral de qual será o caminho preferencial que água toma ao penetrar na rolha.

É de referir que o topo dos corpos está mais exposto que o corpo em si, isto devido ao facto de este ser cortado. Assim seria de esperar que a absorção fosse superior nos topos do corpo e na superfície externa do mesmo.

A humidade medida nos 27 pedaços cortados de cinco corpos, mostram uma tendência preferencial da entrada de água nas zonas onde existe maior área de contacto direto com o líquido. Assim, relacionando a humidade com a área específica de contacto obteve-se o gráfico da figura 7.4.

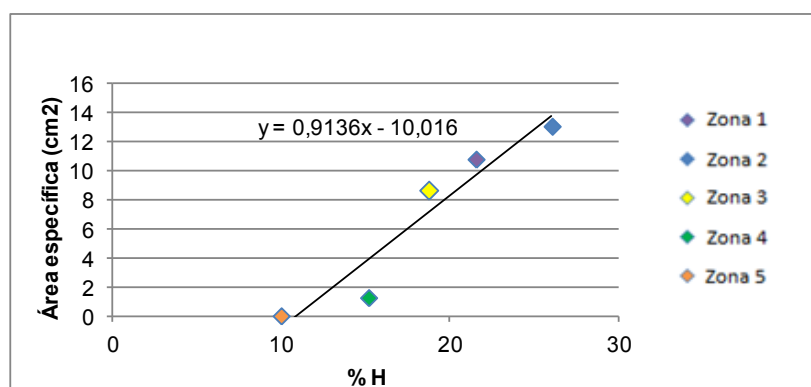


Figura 7.4-Representação gráfica dos valores de humidade medidos nas diferentes zonas da rolha.

Tem-se assim uma tendência que comprova que a absorção está linearmente relacionada com a área específica. Conclui-se assim que os líquidos são absorvidos pelo corpo princi-

palmente pela sua superfície. No anexo C encontram-se as tabelas auxiliares à representação gráfica, bem como os valores individuais de cada ensaio.

7.3 Medição da Porosidade das Rolhas

A porosidade das rolhas foi estimada usando como ferramenta um *software* informático de tratamento de imagem como foi referido anteriormente. A análise feita teve em conta dois tipos de rolhas. Umas tinham absorções abaixo dos 20%, as outras tinham absorções acima dos 40%.

Um dos objetivos desta análise foi também perceber se os poros existentes na rolha estariam distribuídos de forma uniforme, ou se havia alguma zona da rolha onde os poros se formassem preferencialmente.

Em seguida apresenta-se um exemplo de uma rolha cujo seu valor de absorção é inferior a 20%.



Figura 7.5-Metade de um corpo que apresenta valores de absorção inferiores a 20%.

A figura 7.5 é um exemplo de uma rolha bem aglomerada. É evidente pela imagem que os poros estão distribuídos pela rolha não apresentando uma tendência preferencial. O mesmo se observou nas restantes 256 metades analisadas. Existe um gradiente radial de temperatura no momento em que o bastão de cortiça está a ser produzido na extrusão. Este gradiente levaria a um gradiente de porosidade ao longo da rolha. Tal não se verificou. Inclusive verificou-se que o problema de absorções superiores a 45% é menor para rolhas de maior diâmetro. Esta observação permitiu excluir a espessura do bastão como variável para o DOE.

O programa identifica os poros (coloridos a vermelho na fig.7.6), conta-os e permite ainda saber a área referente a cada poro.

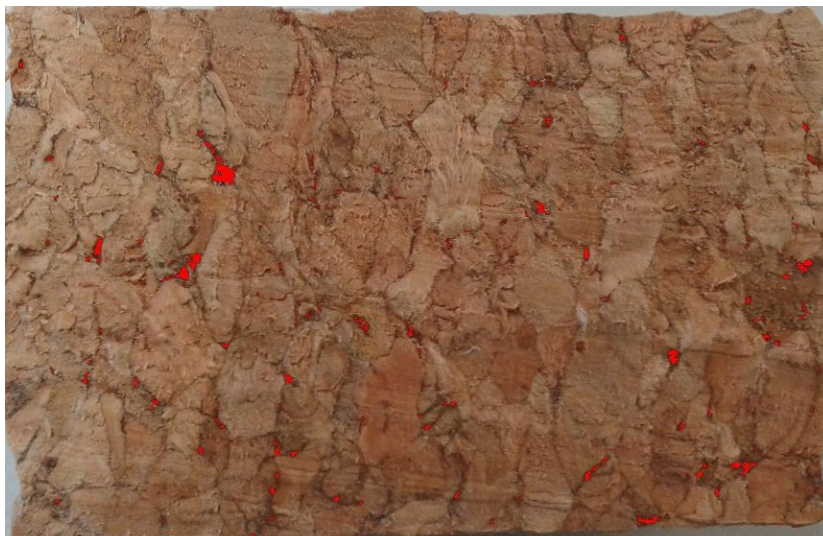


Figura 7.6- Contabilização da porosidade através do IPP referente ao corpo anterior.

Considerando a rolha como uniforme, os dados recolhidos pelo IPP serviram para se ter uma estimativa relativa à sua porosidade.

Dos 44 corpos analisados com absorções abaixo de 20% conclui-se que em média estes apresentam 198 poros, o que equivale a uma área específica da rolha de 0,5%. Este é o valor estimado para o espaço vazio existente nos corpos (Anexo D tabela 10.5).

Na figura 7.7 apresenta-se um exemplo de um corpo com valores de absorção superiores a 40%.



Figura 7.7- Exemplo de um corpo que apresenta valores de absorção superiores a 40%

Neste caso é evidente que a aglomeração não foi tão eficiente. Observam-se não só mais poros, como também de maiores dimensões. Na figura 7.8 observa-se o mesmo corpo após a análise no IPP.

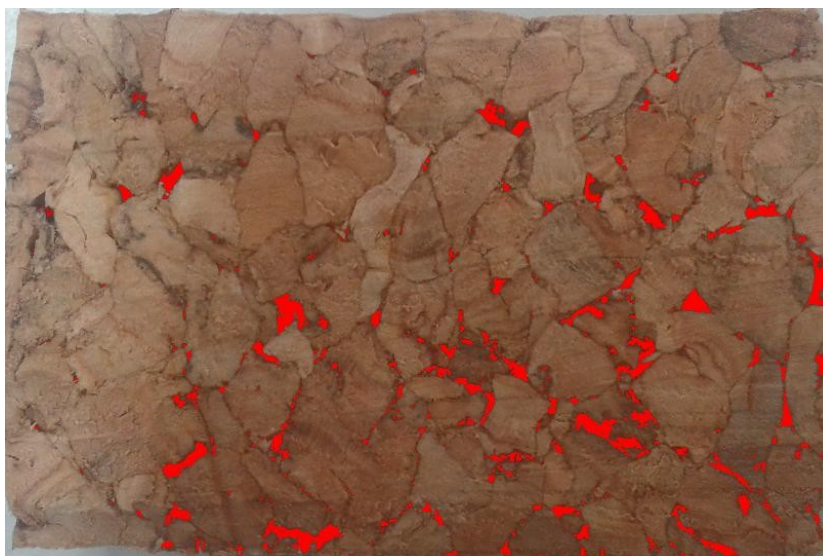


Figura 7.8-Contabilização da porosidade através do IPP referente ao corpo anterior.

Quando é efetuada a contagem tem de se ter em consideração que existem regiões da rolha onde a cortiça é mais escura por natureza, é importante perceber se o programa não está a contabilizar essa área como um poro. Para evitar alguns erros de medição esta análise foi feita de forma cuidada e sempre com a rolha na mão para uma melhor observação e para se obterem resultados fidedignos.

Dos 83 corpos analisados com absorções acima de 40% conclui-se que em média estes apresentam 525 poros, o que equivale a uma área específica da rolha de 2,2%. Este é o valor estimado para o espaço vazio existente nos corpos (Anexo D tabela 10.6).

A figura 7.9 mostra a relação entre área específica de poros e a percentagem de absorção das rolhas.

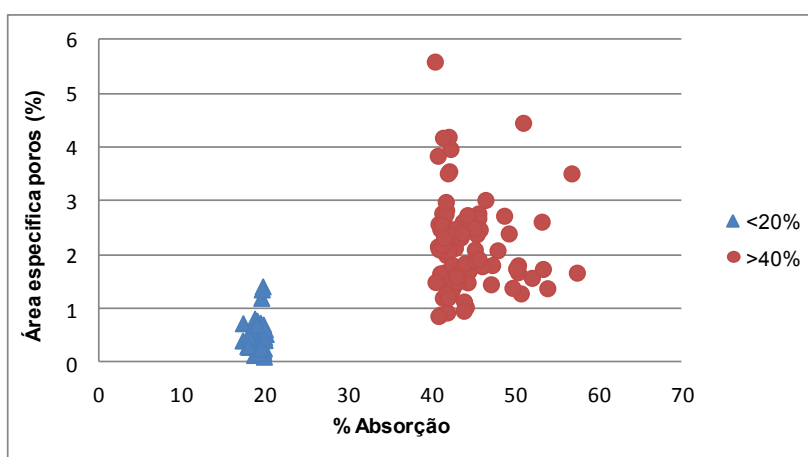


Figura 7.9- Relação entre a área específica de poros e a percentagem de absorção dos corpos.

Observa-se que a absorção está diretamente relacionada com a área específica dos poros, uma vez que quanto menor for a área específica menor será também a absorção de líquidos nos corpos.

Este ensaio permitiu ainda concluir que existem corpos com massas volúmicas na mesma gama de valores, mas onde a percentagem de absorção pode variar entre os 20 e os 40% (fig.7.10).

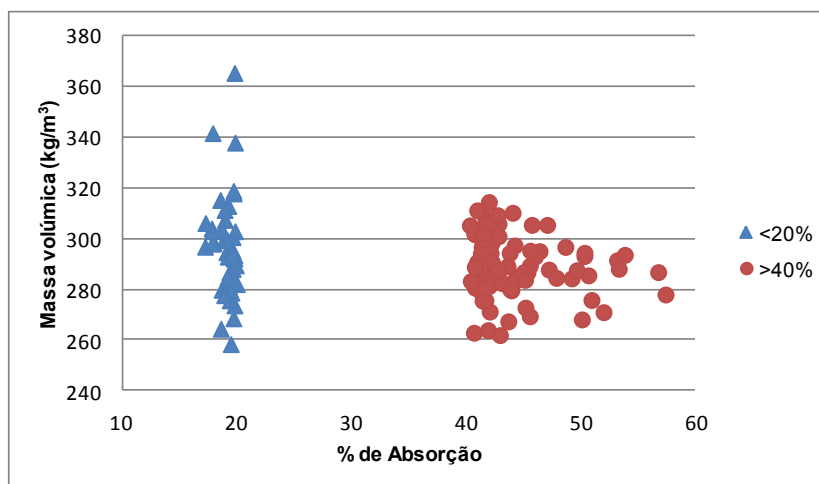


Figura 7.10-Relação entre a massa volúmica dos corpos e a sua percentagem de absorção.

7.4 Análise Microscópica das Rolhas

A observação microscópica das rolhas foi feita com o intuito de complementar o ensaio da medição da porosidade.

Microscopicamente não se observaram diferenças significativas entre rolhas com absorções acima de 40% e abaixo de 20%. A estrutura molecular é semelhante. Foram encontrados mais poros na amostra de 40% de absorção mas os seus poros são semelhantes aos encontrados na amostra de 20%.

Na figura 7.11 observa-se uma zona porosa de uma rolha com 20% de absorção. Percebe-se que onde existe um poro existe também cola, vê-se ainda que a polimerização ocorreu mas não foi suficiente para cobrir na totalidade o poro (zona delimitada a cheio). Em contrapartida existem zonas da rolha que ficaram bem aglomeradas, onde se percebe a diferença da estrutura molecular de grânulo para grânulo da cortiça e onde se vê que a cola preencheu o espaço entre eles (zona delimitada a tracejado).

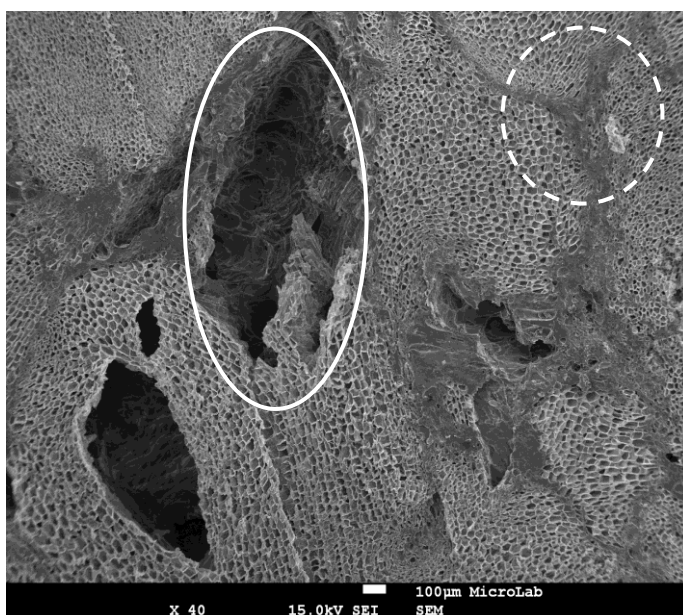


Figura 7.11-Exemplo de uma zona porosa de uma rolha com 20% de absorção

Na figura 7.12 observa-se a estrutura microscópica de uma rolha com absorção superior a 40%.

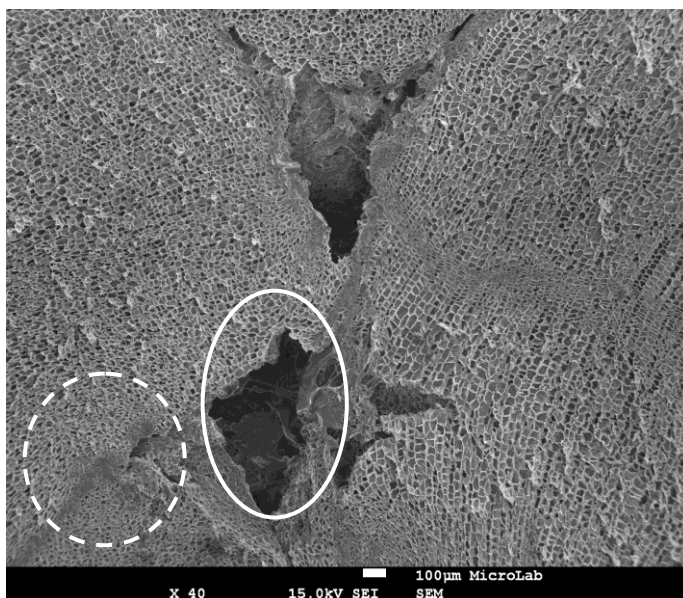


Figura 7.12- Exemplo de uma zona porosa de um corpo com 40% de absorção. Resolução: x40.

Comparando as duas figuras pode concluir-se que microscopicamente não existem diferenças significativas. Nas zonas delimitadas a tracejado é notória a diferença estrutural das células da cortiça de grânulo para grânulo.

Na maioria dos poros encontrados nas amostras recolhidas era notória a presença de cola (fig.7.13).

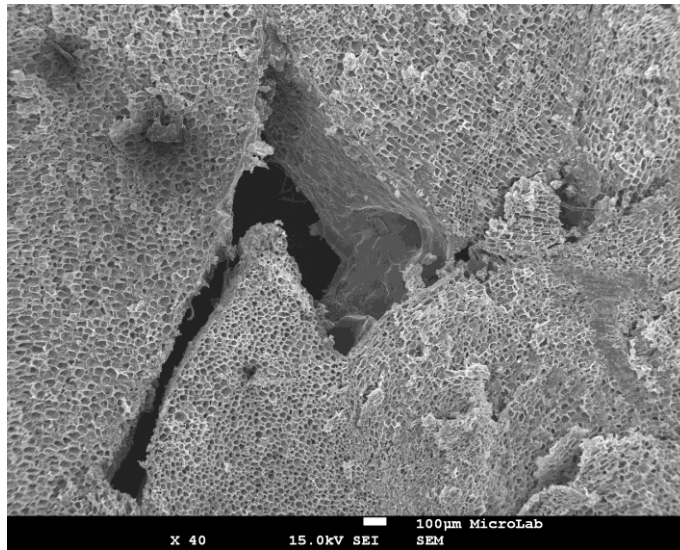


Figura 7.13 -Imagem onde se vê um poro e simultaneamente a presença de cola.

Um dos objetivos deste ensaio foi ainda tentar perceber como seria o comportamento da cola no interior do corpo. A título ilustrativo, observou-se ao microscópio que muitas das vezes a polimerização pode não ser completa, ou então a cola distende. É provável que a quantidade de cola usada não seja a suficiente para cobrir na totalidade os poros existentes na rolha. A figura 7.14 é um bom exemplo disto mesmo. É visível mais uma vez a diferença estrutural da cortiça que envolve este mesmo poro.

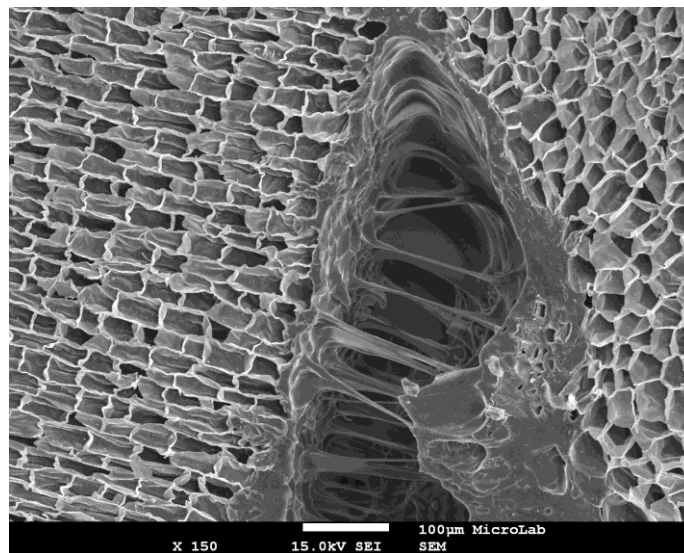


Figura 7.14-Polimerização da cola observada microscopicamente x150

7.5 Uniformidade da Cola medida por tratamento de imagem

Quando é feita uma mistura na extrusão, a cola cai para a misturadora num só ponto de aplicação. Na tentativa de se tentar perceber se a cola é bem misturada realizou-se este ensaio corando a cola.

Observando a mistura obtida (fig.7.15), percebe-se que existem zonas do granulado que não receberam cola. Independentemente disso, se esse grânulo se unir com outro coberto de cola, seria de esperar uma boa aglomeração.



Figura 7.15-Aspecto da mistura obtida após a cola ter sido corada.

O granulado não é uniforme, e apresenta fendas e formas bastante distintas. O facto de o granulado ter dimensões que variam dos 3 mm aos 7 mm pode constituir um problema na questão da aglomeração uma vez que estes grânulos nunca encaixam na perfeição uns nos outros. Seria de esperar então que a cola preenchesse os espaços intra-granulares (fig.7.16 e 7.17).



Figura 7.16- Grânulo coberto de cola.



Figura 7.17- Grânulo com falhas na cobertura de cola

Quando o granulado é mais disforme é mais difícil haver um espalhamento de cola que envolva cada grânulo na totalidade. A cola existente na mistura deveria ser a suficiente para colmatar as falhas que pudessem existir nesta envolvência e proporcionar ainda assim uma boa aglomeração. Através de resultados obtidos num outro ensaio realizado na UI-Equipar onde se produziram corpos com granulado RCT e RA em simultâneo (tabela 7.1) consegue-se afirmar que a diferença de tamanhos entre os grânulos do granulado pode também ser uma mais-valia.

Tabela 7.1-Valores de absorção medidos em rolhas feitas com granulado Misto comparativamente com outras rolhas feitas com granulado RCT

Granulados	Absorção	>45%	≤45%	Número de Rolhas
3 a 7 (RCT)	32%	15	362	377
2 a 7 (Misto)	29%	1	275	276

Pelo que é evidenciado na tabela 7.1 os corpos produzidos com granulados mistos absorvem em média menos líquidos, uma vez que os grânulos mais pequenos ocupam o espaço deixado pelos grânulos maiores possibilitando assim a redução da porosidade do corpo. No caso das rolhas feitas com granulados mistos só uma delas apresentou absorções acima dos 45% enquanto as feitas com granulado RCT quinze delas estavam acima do limite de especificação. Posto isto, produzir rolhas com um granulado misto, aparenta ser uma possível solução para o problema de corpos não conformes, no que diz respeito à absorção.

Usando novamente o *Image Pro Plus* fez-se uma análise semelhante à já referida para a porosidade dos copos. Contabilizou-se a área do corpo ocupada pela cola numa mesma mistura. O objetivo é perceber se todas os corpos analisadas têm aproximadamente os mesmos valores de cola, provando assim que esta estaria uniformemente distribuída por toda a mistura.

Sempre que é contabilizada a área de cola são também contabilizados os poros. Isto é feito na tentativa de tentar perceber se nas mediações do poro já teria lá existido cola ou não (fig.7.18 e 7.19).



Figura 7.18-Imagem ilustrativa de como fica o corpos após a cola ser corada.

É notório que muitos dos poros estão cobertos com cola, e todos eles estão envolvidos pela mesma.

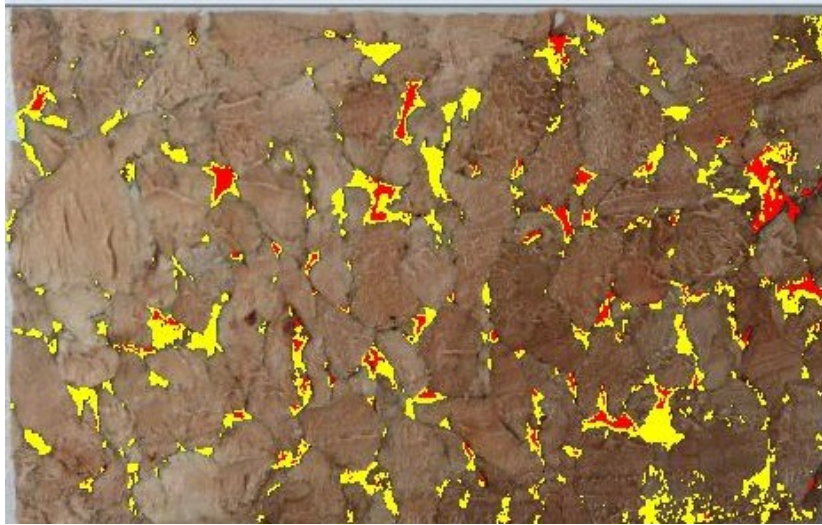


Figura 7.19- A vermelho estão identificados os poros, a amarelo está identificada a cola. Análise feita ao corpo anterior

Após serem analisadas 200 metades de corpos conclui-se que em média 4,9% da rolha representa a área específica ocupada pela cola (Anexo E tabela 10.7).

7.6 Desenho de Experiências (DOE)

As percentagens elevadas de absorção é um problema real e para o qual ainda não foi encontrada uma solução. Na tentativa de tentar melhorar o processo de aglomeração dos corpos decidiu-se fazer um desenho de experiências (DOE).

Para a análise de resultados do DOE foi utilizado um *software* específico de modo a facilitar o estudo, designado por *Statistica*.

Na tabela 7.2 apresentam-se as respostas obtidas para cada experiência bem como os valores da percentagem de absorção das respetivas réplicas, onde A é o tempo de estabilização do granulado, B é o envelhecimento da mistura, C é a temperatura da extrusora, D é a percentagem de cola que é pesada, E é o tempo que a cola fica a misturar. Mais uma vez é de referir que as respostas apresentadas na tabela resultam de uma média de 20 medições do valor da percentagem de absorção da mesma experiência as chamadas *medições repetidas*.

Após a realização dos ensaios, deve utilizar-se por princípio, a análise de variância para o tratamento dos resultados obtidos. A análise de variância permite determinar de forma objetiva quais os fatores e/ou iterações que estatisticamente afetam significativamente a resposta, posteriormente é possível determinar a combinação de níveis que conduz à maximização dos objetivos pré-estabelecidos. A análise de variância é denotada por ANOVA, termo frequentemente usado que sintetiza a análise anglo-saxónica *analysis of variance*.

Tabela 7.2- Matriz planeamento com as respostas.

Ordem Padrão	A	B	C	D	E	Y1	Y2
(1)	-1	-1	-1	-1	1	29,25	29,48
a	1	-1	-1	-1	-1	23,33	27,34
b	-1	1	-1	-1	-1	28,26	28,68
ab	1	1	-1	-1	1	25,09	26,36
c	-1	-1	1	-1	-1	26,93	29,49
ac	1	-1	1	-1	1	35,89	36,39
bc	-1	1	1	-1	1	32,60	31,88
abc	1	1	1	-1	-1	25,27	28,35
d	-1	-1	-1	1	-1	24,60	23,19
ad	1	-1	-1	1	1	25,84	27,90
bd	-1	1	-1	1	1	25,61	26,00
abd	1	1	-1	1	-1	22,81	23,15
cd	-1	-1	1	1	1	24,95	26,53
acd	1	-1	1	1	-1	26,99	25,95
bcd	-1	1	1	1	-1	27,96	26,43
abcd	1	1	1	1	1	24,53	25,90

Para determinar quais são os efeitos significativos para um nível de significância de 5% é necessário a construção da tabela ANOVA (tabela 7.3).

Tabela 7.3- Tabela ANOVA dada pelo software Statistica.

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)A	3,6065	1	3,60654	2,35361	0,144528
(2)B	7,1930	1	7,19298	4,69411	0,045707
(3)C	47,9051	1	47,90514	31,26271	0,000041
(4)D	98,8878	1	98,88782	64,53381	0,000001
(5)E	39,3129	1	39,31288	25,65543	0,000115
1 by 2	52,9638	1	52,96383	34,56399	0,000023
1 by 3	7,7489	1	7,74891	5,05691	0,038968
1 by 4	1,2613	1	1,26130	0,82312	0,377731
1 by 5	6,0827	1	6,08267	3,96952	0,063678
2 by 3	0,8556	1	0,85560	0,55836	0,465762
2 by 4	2,0263	1	2,02634	1,32238	0,267064
2 by 5	14,2540	1	14,25398	9,30209	0,007640
3 by 4	11,1190	1	11,11899	7,25621	0,015976
3 by 5	1,5875	1	1,58753	1,03602	0,323894
4 by 5	16,6861	1	16,68613	10,88930	0,004520
Error	24,5175	16	1,53234		
Total SS	336,0081	31			

Pela tabela anterior é possível chegar a uma conclusão relativamente aos efeitos significativos. Todos os valores representados a vermelho são significativos, isto é:

- Efeitos significativos: B, C, D, E e as iterações AB, AC, BE, CD e DE
- Efeitos não-significativos: A e iterações AD, AE, BC, BD e CE

É ainda possível considerar que a variação dos efeitos não significativos é puramente residual e adicioná-la à variação do erro. Obtém-se assim uma nova tabela ANOVA, designada por ANOVA condensada (tabela 7.5).

Tabela 7.4- Tabela ANOVA intermédia

Factor	SS	df	MS	F	p
(2)B	7,1930	1	7,19298	3,96234	0,059095
(3)C	47,9051	1	47,90514	26,38910	0,000038
(4)D	98,8878	1	98,88782	54,47349	0,000000
(5)E	39,3129	1	39,31288	21,65595	0,000122
1 by 2	52,9638	1	52,96383	29,17573	0,000020
1 by 3	7,7489	1	7,74891	4,26858	0,050797
2 by 5	14,2540	1	14,25398	7,85197	0,010385
3 by 4	11,1190	1	11,11899	6,12502	0,021514
4 by 5	16,6861	1	16,68613	9,19175	0,006126
Error	39,9374	22	1,81534		
Total SS	336,0081	31			

Depois de se ter construído uma nova tabela desta vez retirando os efeitos não-significativos observou-se que o efeito B e a interação AC deixam de ser significativos. Isto pode ser explicado, uma vez que $F_{5\%,1,22,g,l} = 4,301$ o valor de F_0 para estes efeitos é inferior ao $F_{crítico}$ tornando-os não significativos. Assim sendo estes efeitos foram também retirados possibilitando a construção da ANOVA condensada (tabela 7.5).

Tabela 7.5- Tabela ANOVA Condensada.

Factor	SS	df	MS	F	p
(3)C	47,9051	1	47,90514	20,95002	0,000122
(4)D	98,8878	1	98,88782	43,24592	0,000001
(5)E	39,3129	1	39,31288	17,19243	0,000364
1 by 2	52,9638	1	52,96383	23,16230	0,000067
2 by 5	14,2540	1	14,25398	6,23359	0,019798
3 by 4	11,1190	1	11,11899	4,86259	0,037271
4 by 5	16,6861	1	16,68613	7,29723	0,012468
Error	54,8793	24	2,28664		
Total SS	336,0081	31			

Conclui-se assim que os efeitos significativos para os valores de absorção são: C (temperatura de extrusão), D (percentagem de cola), E (tempo de mistura) e as interações AB, BE, CD e DE. Como o $F_{5\%,1,24,g,l} = 4,260$ e todos os valores de F_0 presentes na tabela são superiores ao $F_{crítico}$ pode confirmar-se que estes são os efeitos significativos.

Há por vezes necessidade de se proceder à transformação de dados, especialmente quando a hipótese de a variância ser constante é fortemente violada. O tipo de relação que existe entre a variância de um determinado número de observações e a respetiva média pode indicar qual a transformação mais adequada.

A utilização do método Box Cox permite determinar o parâmetro de transformação mais adequado de forma a assegurar a homogeneidade de variância e a Normalidade dos dados (fig.7.20).

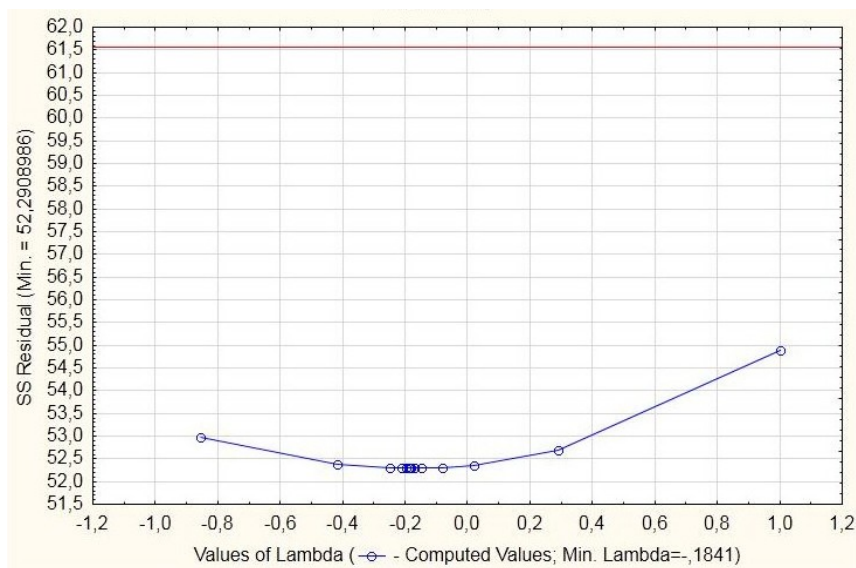


Figura 7.20-Intervalo de confiança do parâmetro de transformação. Box Cox.

Usando este método e analisando a figura 7.20, conclui-se que não é necessário realizar uma transformação de dados uma vez que a unidade ($\lambda=1$) se encontra abaixo do intervalo de confiança de 95% (marcado no gráfico pela linha vermelha). Portanto, à priori a hipótese da variância ser violada não se verifica.

7.6.1 Verificação dos pressupostos da análise de variância

A partir dos valores previstos, determinam-se os resíduos. A análise dos resíduos, que deve ser sempre efetuada para validar os pressupostos da análise de variância, tem de verificar, se os mesmos são independentes e normalmente distribuídos e se a variância é constante.

Os gráficos seguintes não parecem indicar problemas graves no que se refere à violação das hipóteses da Normalidade (fig.7.21), e independência (fig.7.22) e homogeneidade (fig.7.23) da variância.

Normalidade

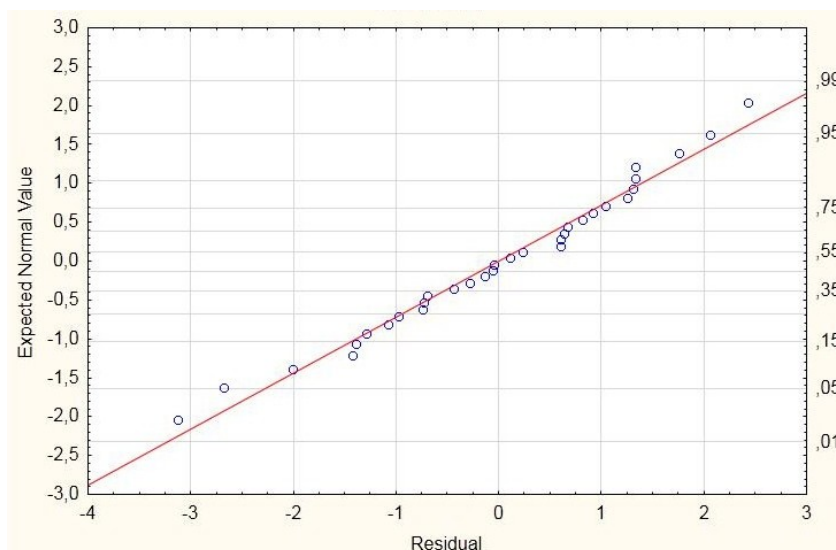


Figura 7.21-Gráfico de probabilidades da distribuição normal

Para se verificar se os resíduos estão Normalmente distribuídos foi feita a construção do gráfico de probabilidades da distribuição Normal. Uma vez que os resíduos se dispõem linearmente demonstram que não existe violação do pressuposto da Normalidade. Contudo, pode haver um resíduo cujo valor seja muito superior aos restantes, um *outlier*, o que pode afetar a análise de variância.

O valor normalizado é calculado por:

$$\frac{e_{ij}}{\sqrt{MS_{erro}}}$$

Se os resíduos forem Normalmente distribuídos com média nula e variância constante, os resíduos normalizados terão também uma média nula e variância unitária. Os valores dos resíduos estão compreendidos entre +/- 3.

O maior valor obtido para os resíduos é de aproximadamente 2,5. O valor normalizado será portanto $2,5/\sqrt{2.28} = 1,66$ sendo este valor inferior a 3 pode-se afirmar que não existe problemas de *outlier*.

Independência

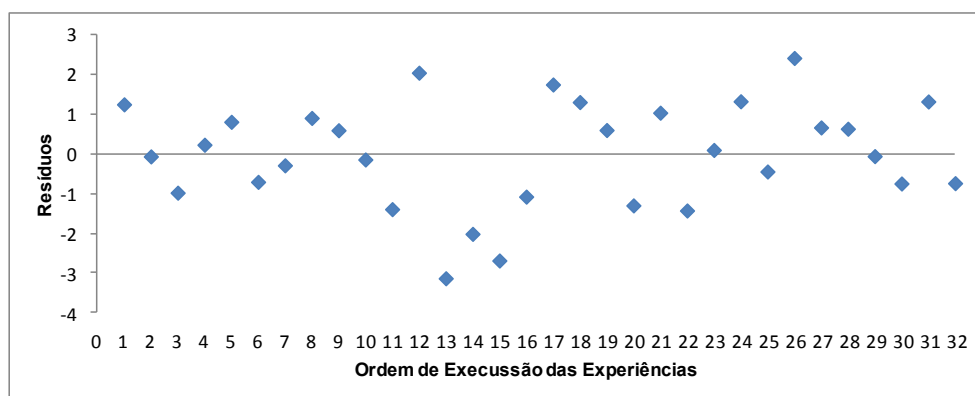


Figura 7.22-Resíduos em função da ordem das experiências dado pelo software Excel.

Como os resíduos se dispõem de forma aleatória, sem haver qualquer tipo de tendência, a hipótese da independência é satisfeita.

Homogeneidade da variância

Para verificar se a variância é constante, fez-se o gráfico dos resíduos em função dos valores previstos ou estimados (fig. 7.23).

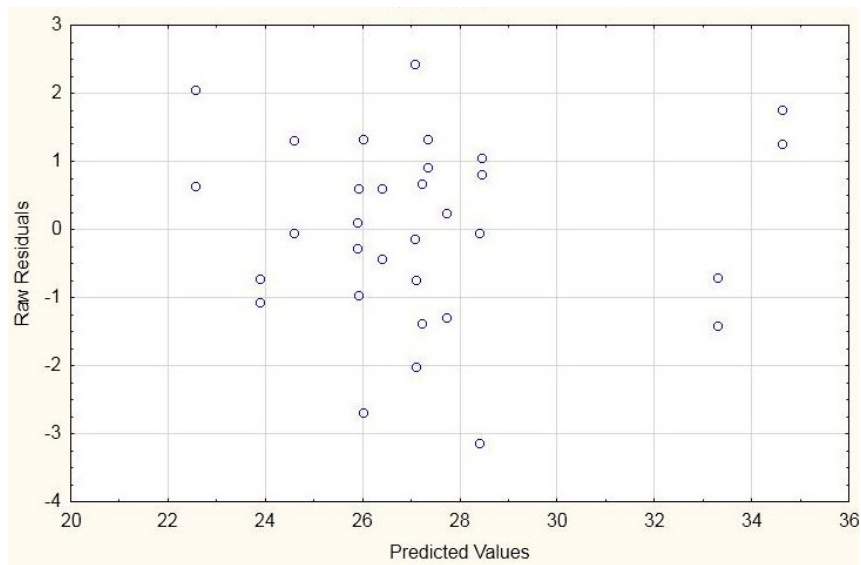


Figura 7.23-Gráfico de resíduos em função dos valores previstos.

Mais uma vez a aleatoriedade dos pontos visíveis no gráfico anterior, indicam que o pressuposto da variância ser constante não é violado.

Fazendo ainda a média dos resíduos obtém-se o valor zero. Verifica-se portanto o último pressuposto da Normalidade (Anexo F tabela 10.10).

7.6.2 Avaliação dos melhores níveis de cada fator

Para além da identificação da análise de resíduos, é necessário também determinar quais são os melhores níveis dos fatores ensaiados, pois só assim será possível proceder-se à melhoria do processo.

Para tal, recorre-se à análise dos gráficos correspondentes à variação das respostas dos fatores significativos, que se apresentam em seguida.

É importante referir que o que se pretende é minimizar o valor da percentagem de absorção dos corpos, assim a escolha dos níveis foi feita mediante o valor mais próximo de vinte por cento de absorção.

Avaliação do fator C- Temperatura da extrusora

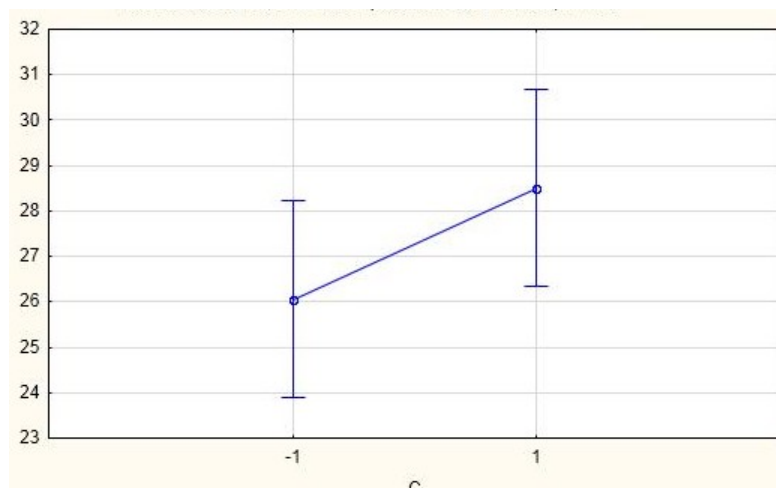


Figura 7.24-Resposta do sistema em função da variação do fator C.

Pela análise da figura 7.24, conclui-se que o melhor nível referente ao fator C será o baixo (C⁻), isto é, obtêm-se absorções mais baixas quando a extrusora opera a 115°C.

Avaliação do fator D – Percentagem de Cola

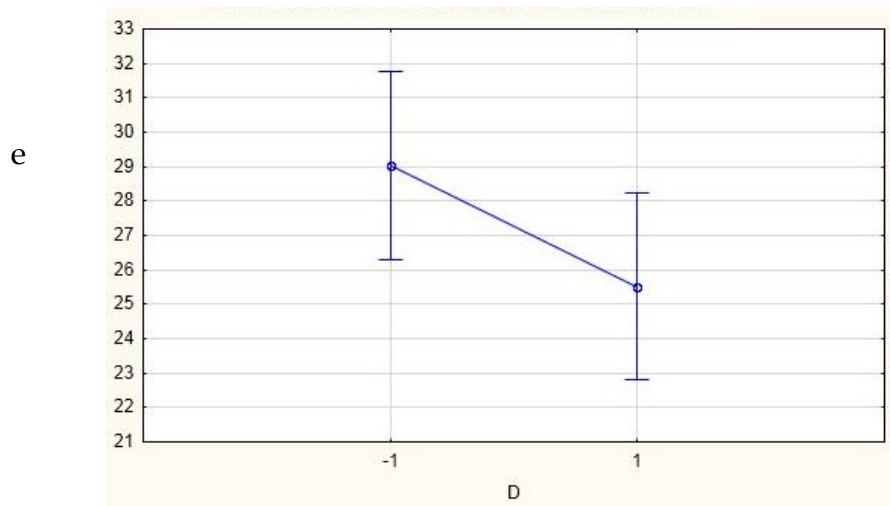


Figura 7.25-Resposta do sistema em função da variação do fator D.

Pela análise da figura 7.25, conclui-se que o melhor nível referente ao fator D será o alto (D⁺), isto é, obtêm-se absorções mais baixas quando a percentagem de cola usada é maior, ou seja, neste caso 15% (2,25 kg).

Avaliação do fator E – Tempo de mistura

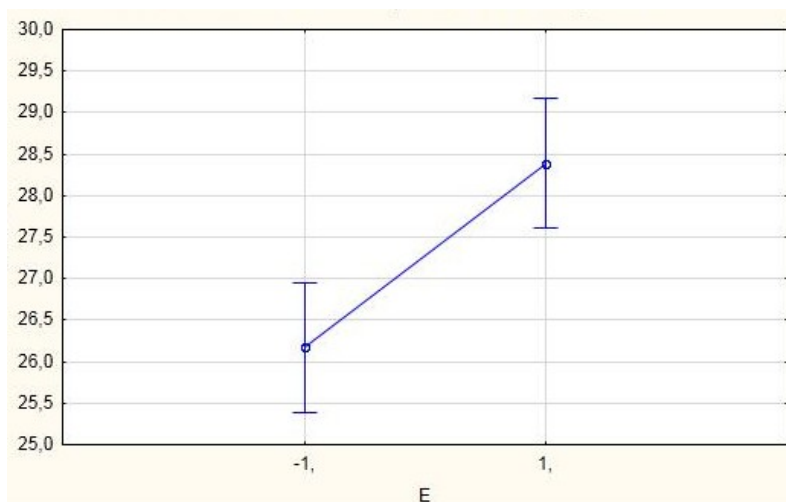


Figura 7.26-Resposta do sistema em função da variação do fator E.

Pela análise da figura 7.26, conclui-se que o melhor nível referente ao fator E será o baixo (E⁻), isto é, obtêm-se absorções mais baixas quando o tempo que a mistura está a misturar a cola é menor (5 min).

Fez-se o mesmo tipo de análise também para as iterações significativas (AB, BE, CD, DE).

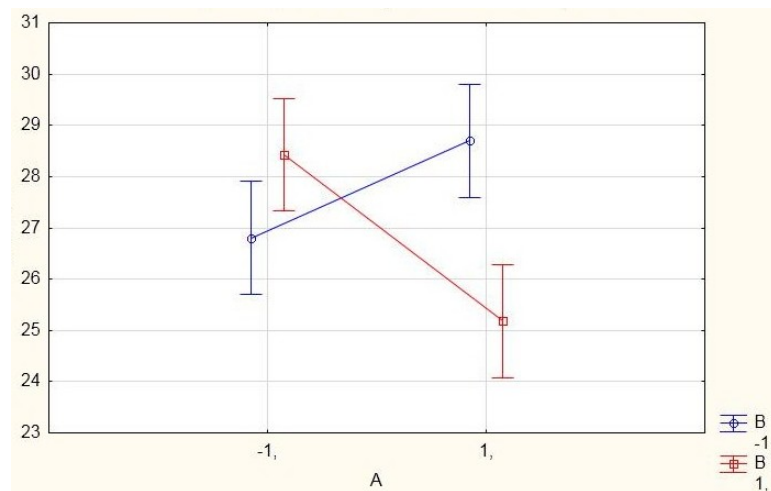


Figura 7.27-Resposta do sistema em função da variação da interação AB.

Os fatores A e B isoladamente não são significativos, mas a sua interação é. Assim através da análise do gráfico anterior consegue-se concluir quais são os melhores níveis para ambos. Obtêm-se percentagens de absorção mais baixas quando se tem tanto A como B no nível alto. Isto é quando o granulado está a estabilizar no silo Rosa Hard 24h (A^+) e a mistura tem um envelhecimento de 45 min (B^+).

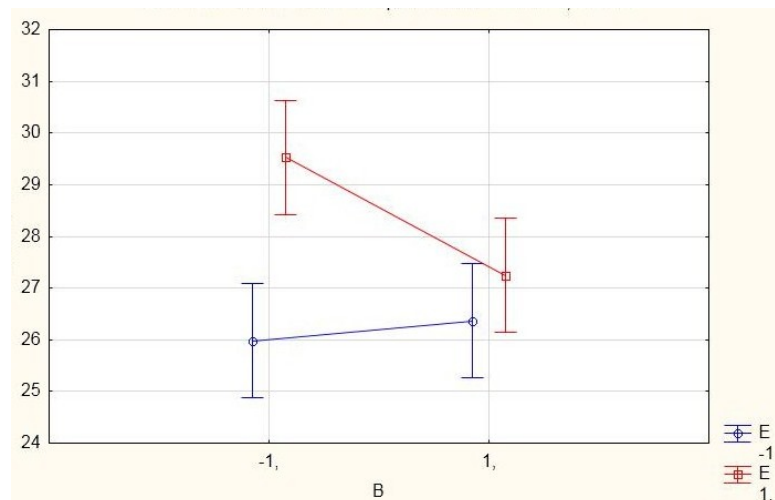


Figura 7.28-Resposta do sistema em função da variação da interação BE.

Neste caso observa-se na figura 7.28 que para B e E o melhor nível é para ambos o baixo. Uma vez que pela figura 7.27 o melhor nível para B é o alto construíram-se os gráficos das figuras 10.1 e 10.2 em anexo F, para confirmar qual seria então o melhor nível para B. Nesses gráficos observa-se novamente que B^+ é o melhor nível para B.

Pelo gráfico da figura 10.1 observa-se que os valores de absorção para o nível alto de B e para nível baixo de B não variam muito, assim pode-se concluir que na realidade o melhor nível para B é o nível alto.

Têm-se melhores absorções quando se tem uma estabilização de granulado de 24h (B^+) e um tempo de mistura de cola de 5 min (E^-). Esta conclusão corrobora o que foi referido para o gráfico da figura 7.26.

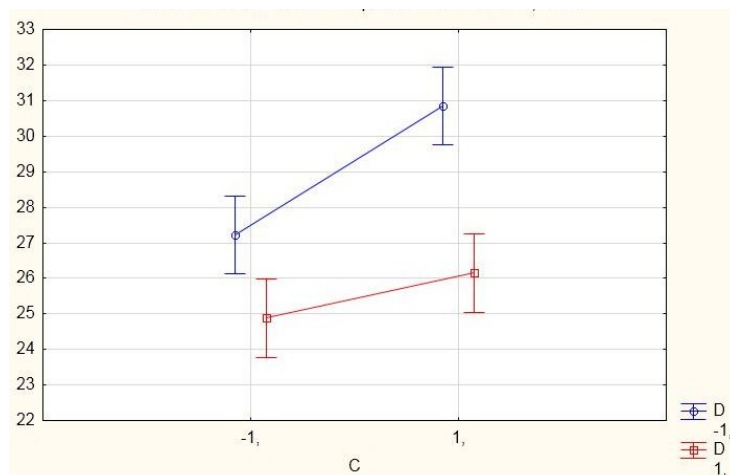


Figura 7.29-Resposta do sistema em função da variação da interação CD

Observando a figura 7.29, conclui-se que se obtêm absorções mais baixas quando a extrusora opera a 115°C (C^-) e quando se utiliza 15% de cola (D^+). Confirmam-se assim as conclusões retiradas pelos gráficos 7.24 e 7.25.

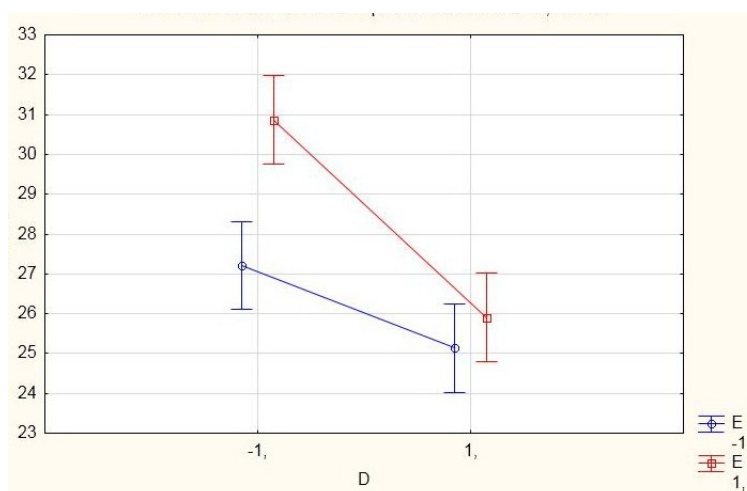


Figura 7.30-Resposta do sistema em função da variação da interação DE.

Mais uma vez confirmam-se as conclusões anteriores, obtêm-se melhores valores de absorção quando D^+ e E^- .

Posto isto, através do DOE pode afirmar-se que os fatores que mais influenciam a absorção são, a temperatura de operação da extrusora, a percentagem de cola usada nas misturas e o tempo que esta fica a misturar. Conclui-se que a aglomeração das rolhas deve ser feita quando se tem um granulado estabilizado com 24h (A^+), um envelhecimento da mistura de

45 min (B⁺), a extrusora deve operar a 115°C (C⁻), deve usar-se 15% de cola (D⁺) e esta deve misturar durante 5 min (E⁻).

Durante o período de execução das experiências algumas variáveis foram consideradas ruído, exemplo disso são a temperatura ambiente e a humidade atmosférica da sala onde eram feitas as experiências.

Para se perceber que peso teriam estas variáveis no fenómeno de absorção construíram-se os seguintes gráficos (fig. 7.31 e 7.32):

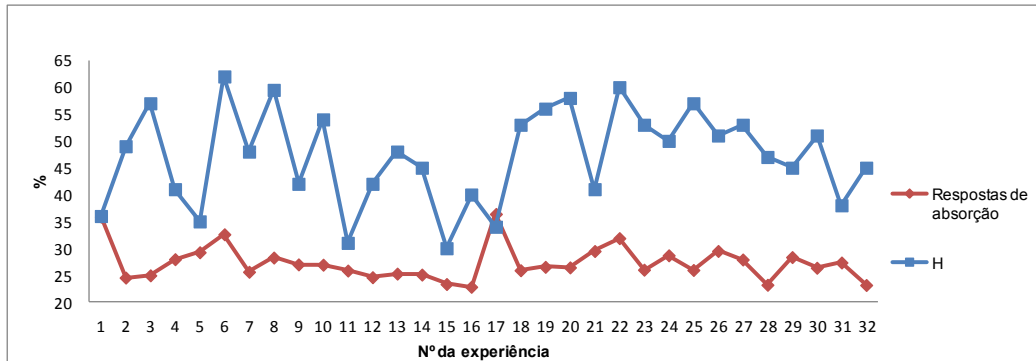


Figura 7.31- Influência que a humidade do ar pode ter no fenómeno de absorção.

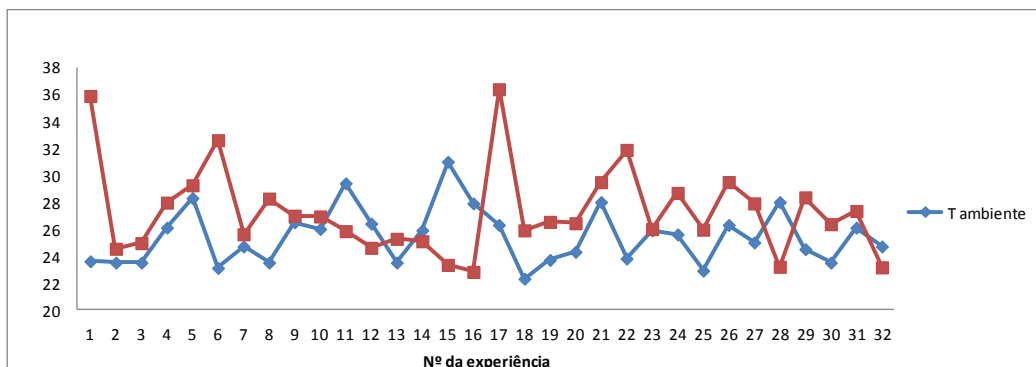


Figura 7.32- Influência que a temperatura ambiente pode ter no fenómeno de absorção.

Sabe-se que quanto mais alta for a temperatura ambiente mais baixa será a humidade relativa do ar. Assim, seria de esperar que quanto mais alta fosse a temperatura ambiente, maior seria a percentagem de líquidos absorvida pelos corpos.

Observando os gráficos anteriores esta hipótese não se verifica. Não é possível criar uma relação de linearidade entre as variáveis descritas e a resposta de absorção de líquidos nos corpos.

Sabe-se ainda, pelo capítulo 5, que a humidade intrínseca do granulado seria a variável que mais influência teria na reticulação da cola. Seria assim de esperar que quanto maior fosse a humidade intrínseca do granulado, mais facilidade teria a cola em reticular, mais poros da rolha seriam preenchidos, logo melhores valores de absorção seriam obtidos (fig. 7.33).

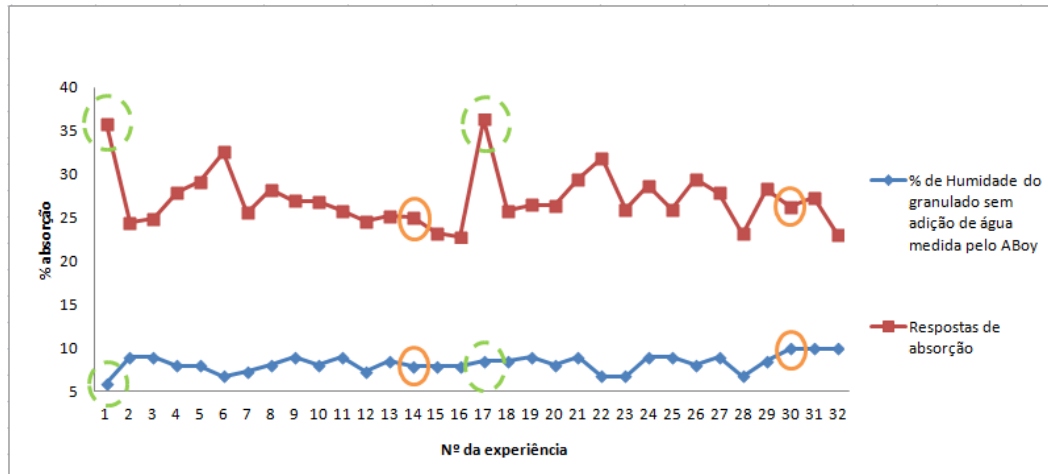


Figura 7.33- Relação entre a umidade intrínseca do granulado e o fenômeno de absorção.

A tracejado está representada a experiência 1, e a cheio a experiência 14 e as suas respectivas réplicas. A experiência 1 foi feita com um granulado que tinha 6% de umidade intrínseca e a sua réplica foi feita com um granulado que tinha 8,5% de umidade intrínseca. Observando o gráfico conclui-se que os respetivos valores percentuais de absorção desta experiência não variam significativamente. O mesmo acontece com a experiência 14. Assim sendo a hipótese referida anteriormente não se verifica.

Perceber a influência da massa volúmica na absorção, foi uma preocupação constante, pois empiricamente deveria ser algo fácil de explicar, mas na prática não é isto que se verifica.

Para tentar dar resposta a esta questão tentou-se perceber como é que a massa volúmica do granulado influencia a absorção de líquidos nas rolhas.

Para esta análise escolheram-se duas das experiências feitas no DOE, onde as rolhas foram feitas sob as mesmas condições mas onde a diferença de valores de massa volúmica dos granulados era mais acentuada. Como as réplicas são experiências iguais mas feitas em dias diferentes a massa volúmica do granulado não é a mesma, possibilitando assim tirarem-se conclusões.

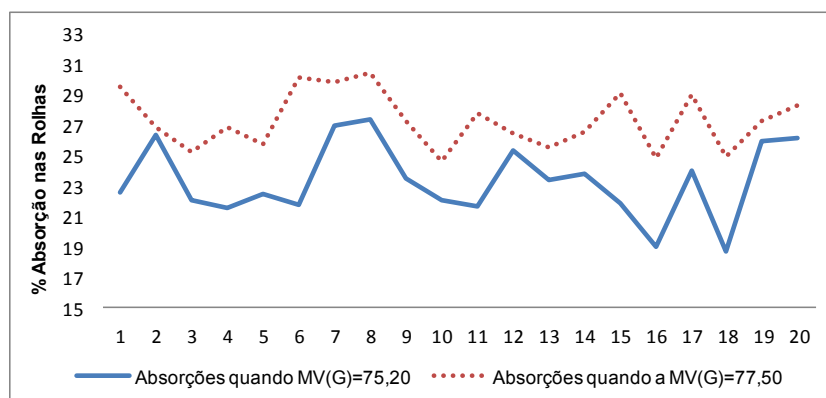


Figura 7.34-Gráfico representativo da influência que a massa volúmica do granulado pode ter na absorção das rolhas.

A figura 7.34 é referente à experiência 15 do DOE. Foram recolhidos 20 corpos em dois dias diferentes mas onde as condições de produção das rolhas foram as mesmas (Anexo F tabela 10.11). Pode concluir-se que quando se tem massas volúmicas de granulado mais baixa, a absorção de líquidos por parte das rolhas é também inferior.

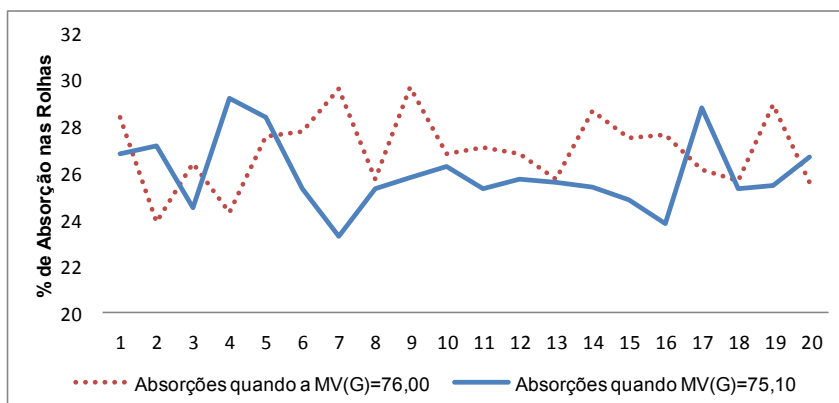


Figura 7.35-Gráfico representativo da influência que a massa volúmica do granulado pode ter na absorção de água das rolhas

A figura 7.35 serviu para confirmar se esta relação se mantinha. Escolheu-se novamente uma experiência do DOE (experiência 9) e fez-se o mesmo tipo de análise.

Neste exemplo a relação não é tão evidente como no exemplo anterior mas a discrepância de valores da massa volúmica do granulado também não é tão acentuada. Ainda assim, dos vinte corpos analisados catorze deles corroboram o que foi dito relativamente ao gráfico da figura 7.34.

Nas experiências realizadas a percentagem de cola adicionada é feita em função do peso e não do volume de granulado, na prática acontece o inverso. Quando a massa volúmica do granulado é menor, significa que após a passagem pelo MO muitas vezes os grânulos expandem. Assim sendo para uma mistura com o mesmo peso (15kg) é necessária uma maior quantidade de grânulos. Na prática está a ser adicionada mais cola.

Pegando nos dados da experiência 15 do DOE, onde a diferença da MV(G) entre a réplica e a experiência é maior, obteve-se a figura 7.36:

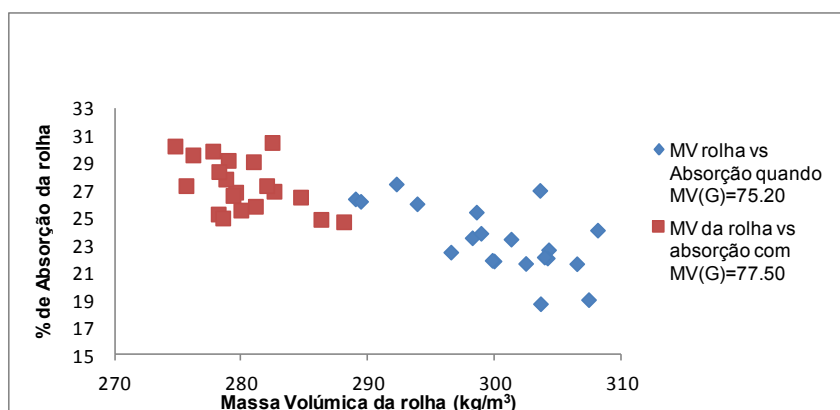


Figura 7.36-Relação entre a massa volúmica da rolha, a massa volúmica do granulado e a percentagem de absorção obtida nas rolhas.

Analisando o gráfico anterior, um granulado com massa volúmica mais baixa (75,20 kg/m³), produz rolhas com massas volúmicas mais altas e absorções mais baixas (excetuando cinco dos valores representados a azul).

Um dos ensaios de controlo do processo de extrusão é a permeabilidade ou vedação de gás. Por vezes existem fugas na permeabilidade da rolha ao gás. Quando uma rolha se deixa atravessar por ar, seria de esperar que também se deixasse atravessar por líquidos, assim sendo, seria espectável ter absorções mais altas quando há fugas.

Numa tentativa de relacionar a permeabilidade com o fenómeno de absorção construiu-se a tabela 7.6. Como se pode constatar pela análise da tabela, nem sempre o facto de existirem fugas implica que a percentagem de absorção das rolhas seja maior. Parece não existir uma relação de linearidade entre o ensaio de absorção e o de permeabilidade

Tabela 7.6- Respostas da absorção do DOE e os resultados de permeabilidade.

Ordem Padrão	Y1	Fugas	Y2	Fugas
1	29,25	0	29,48	0
2	23,33	2	27,34	0
3	28,26	0	28,68	0
4	25,09	0	26,36	0
5	26,93	0	29,49	3
6	35,89	0	36,39	0
7	32,60	1	31,88	0
8	25,27	0	28,35	1
9	24,60	0	23,19	0
10	25,84	0	27,90	0
11	25,61	1	26,00	0
12	22,81	2	23,15	1
13	24,95	0	26,53	0
14	26,99	1	25,95	0
15	27,96	0	26,43	0
16	24,53	0	25,90	0

Para se perceber a influência que cada nível estudado teria na permeabilidade, e para verificar se os resultados de permeabilidade seriam coerentes com as conclusões retiradas com a ajuda do *Software Statistica* fez-se a construção da tabela 7.7. De acordo com a tabela, os melhores valores de permeabilidade foram obtidos para A⁺ (24h de tempo de estabilização de granulado), B⁺ (Um envelhecimento da mistura de 45 min), C⁺ (120°C para a temperatura de operação da extrusora), D⁻ (12% para a percentagem de cola) e E⁻ (5 min de tempo de mistura para a cola).

Assim sendo, verifica-se que para a temperatura da extrusora e para a percentagem de cola os resultados não estão de acordo com os que foram obtidos no DOE para a resposta da absorção.

Tabela 7.7- Fatores e níveis estudados comparativamente com os seus respectivos valores de permeabilidade.

Tempo de estabilização (G)		Fugas
16h		2,50%
24h		1,25%
Envelhecimento da mistura		Fugas
15min		2,19%
45min		1,56%
Temperatura da extrusora		Fugas
115°		3,13%
120°		0,63%
% cola		Fugas
12		1,56%
15		2,19%
Tempo de mistura		Fugas
5min		1,25%
8min		2,50%

De seguida apresentam-se a globalidade dos resultados do DOE.

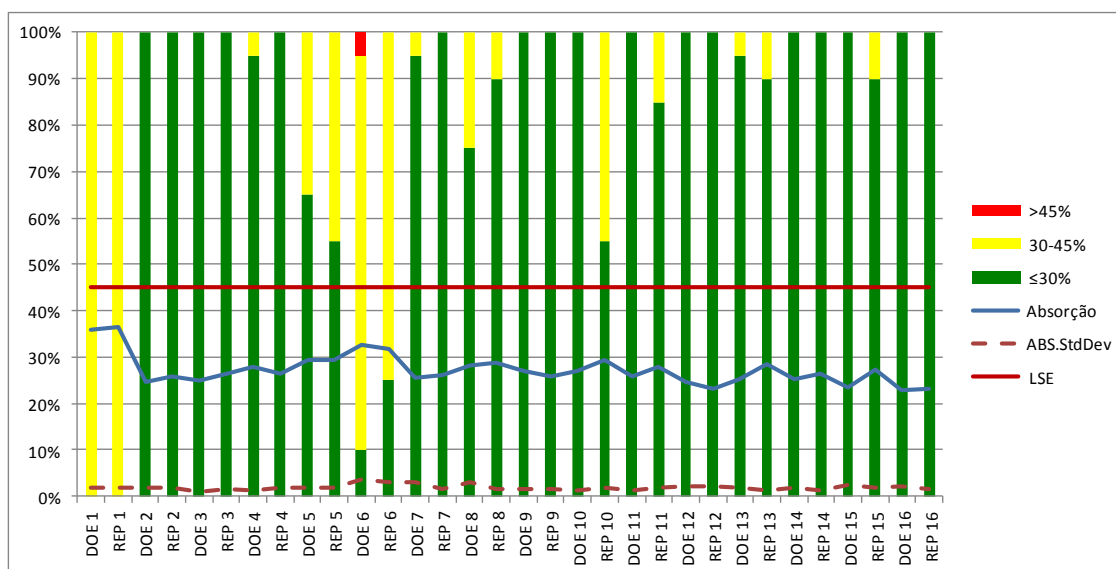


Figura 7.37- Resultados percentuais obtidos para as experiências realizadas no DOE e as suas respectivas réplicas, onde LSE-limite superior de especificação.



Conclusão

O fenómeno de absorção de líquidos em rolhas de cortiça está diretamente relacionado com a área específica de contacto da cortiça com o líquido. Os líquidos infiltram-se na rolha não só pelos espaços vazios que esta apresenta, mas também pelo granulado que a constitui (cerca de 13% no pior dos cenários, porque na realidade o granulado que é usado para a produção dos corpos na extrusão, fica revestido pelos produtos químicos, assim a sua capacidade de absorção será inferior a esta). Preferencialmente os líquidos migram para o interior do corpo pelos topos pela superfície do mesmo.

Uma rolha, que apresente mais de 40% de absorção, tem em média três vezes mais poros que uma rolha com 20% de absorção (sendo este o objetivo pretendido pela A&I). Isto significa que rolhas não conformes, apresentam em média quatro vezes mais área específica de vazios (espaços não preenchidos por cola). Considerando a rolha como uniforme, esta é uma estimativa credível da porosidade de uma rolha. É importante referir que corpos que absorvem menos de 20% de líquidos têm 0,5% de espaço vazio e corpos com 40% de absorção apresentam uma porosidade de 2,2%.

O processo de aglomeração deve ser melhorado no sentido de se produzirem rolhas com uma porosidade o mais semelhante possível e de forma sistemática. Nos seis meses de estudo foram encontradas 44 rolhas com absorções abaixo dos 20% e 83 com absorções acima dos 40%. Isto demonstra que existem falhas no processo produtivo, e juntamente com os dados recolhidos pode concluir-se que a aglomeração não é feita da forma mais eficiente.

Em média a cola ocupa 4,9% da área de uma rolha, esta polimeriza devido à sua reação com a água. Uma vez corada foi possível constatar visualmente que a mistura de cola com o granulado não é uniforme/homogénea. Uma hipótese para a melhoria da mistura seria alterar a forma como a água é adicionada. Em vez cair num só ponto da mistura, esta adição poderia ser feita em forma de chuveiro permitindo um espalhamento mais uniforme por uma maior área de mistura. O mesmo se aplica aos produtos químicos constituintes de uma mistura. A estabili-

zação do granulado também poderia ser feita de modo a não ser necessária a adição de água à mistura.

Seria de esperar que quanto maior fosse a percentagem de cola usada numa mistura mais espaços vazios seriam preenchidos, produzindo assim maior quantidade de rolhas dentro da conformidade. Esta hipótese é confirmada pelo DOE, mas é importante referir que não se pode aumentar indefinidamente a cola numa mistura uma vez que isso traria problemas no que diz respeito à torção e à massa volúmica da rolha.

Pela própria definição de absorção seria ainda de esperar que quanto mais massivo fosse o corpo menos quantidade de líquido migraria para o seu interior. Isto na prática não é verificado. Quando um corpo tem massas volúmicas mais altas significa que este sofreu mais pressão na sua formação. A pressão exercida na formação do corpo pode conduzir a dois cenários possíveis:

- A pressão exercida é aplicada durante o tempo de residência suficiente para que haja a reticulação da cola e esta adere na totalidade à cortiça preenchendo os espaços vazios.
- A pressão aplicada é muita inicialmente, mas não durante o tempo suficiente para que as cadeias do polímero fiquem completas. Assim a cola pode sair, porque não teve tempo suficiente para reticular e o corpo expande formando-se poros.

Esta é uma hipótese que pode justificar o facto da massa volúmica aparentemente não ter um comportamento linear na caracterização do fenómeno de absorção.

Pelo DOE conclui-se que é possível o processo de aglomeração das rolhas ser melhorado. A probabilidade de alcançar o objetivo proposto pela A&I de se produzirem rolhas com 20% de absorção, aumenta quando são controladas as variáveis da mistura.

- Esta mistura deve ser feita com um granulado que está a estabilizar 24h no silo Rosa Hard. Uma possível justificação para este fator prende-se com o facto de o granulado possivelmente necessitar de mais horas para que a variação das suas características seja menor.
- O envelhecimento da mistura deve ser de 45 min, as cadeias do polímero necessitam de 24h para a polimerização estar completa, o facto de uma mistura mais velha proporcionar melhores resultados na resposta pode estar diretamente relacionada com o tempo de polimerização. Uma outra hipótese para a obtenção deste resultado prende-se pelo facto da escolha do nível do fator não ser crítica o suficiente para o fenómeno em estudo.
- A temperatura de operação da extrusora deve ser 115°C. As máquinas turbo têm resistências duas vezes maiores que as usadas anteriormente (Standard) no fabrico de rolhas. Assim produzem-se mais rolhas em menos tempo, e pode baixar-se a temperatura de 120 para 115°C resultando num produto de melhor qualidade.

- Deve usar-se 15% de cola, como seria de esperar pelo que já foi referido anteriormente
- A cola deve estar a misturar 5 min, este é o fator significativo e não o envelhecimento da mistura, é provável que quando a cola fica a misturar menos tempo, esta reaja de forma mais favorável à polimerização.

Quanto mais baixa for a massa volúmica do granulado ($\leq 75 \text{ kg/m}^3$), melhores resultados de absorção de líquidos nas rolhas são obtidos. Um granulado com massa volúmica mais baixa produz rolhas com massas volúmicas mais altas e absorções mais baixas. A adição de cola é feita de acordo com a massa de granulado, logo se a massa volúmica é menor adiciona-se na realidade mais cola por unidade de área de superfície de granulado. Admitindo que em média a distribuição granulométrica do granulado é semelhante.

Não é possível concluir nada acerca da influência que humidade e temperatura ambiente, onde ocorre a extrusão das rolhas, possam ter relativamente ao fenómeno de absorção. O mesmo se aplica à humidade intrínseca do granulado, esta variável não aparenta ter um comportamento linear relativamente ao fenómeno em estudo como seria de esperar à priori. Também não foi encontrada nenhuma relação entre o ensaio de permeabilidade ao gás e a absorção de líquidos por parte das rolhas.



Sugestões de Trabalhos Futuros

Esta dissertação pretende abrir portas a novos estudos relativamente à absorção de líquidos em rolhas de cortiça. Em seguida apresentam-se algumas sugestões.

- **Adição de Pontos Centrais ao Fatorial Fracionado**

Nos fatoriais 2^{k-p} cada fator tem apenas dois níveis, assumindo-se que os efeitos são lineares, ou seja que a alteração da resposta tem um comportamento linear entre os dois níveis do fator. Interessará portanto averiguar se a curvatura é ou não significativa e, caso seja, utilizar um desenho que possibilite o ajustamento de um modelo de 2ª ordem. Um dos métodos utilizados para investigar se o efeito da curvatura é acentuado consiste na adição de pontos centrais ao planeamento. Os pontos centrais são experiências em que os fatores têm os níveis correspondentes ao nível intermédio dos níveis usados no 2^{k-p} , ou seja têm o nível codificado igual a zero.

Esta adição de pontos centrais ao planeamento revela-se extremamente útil na medida em que; permite testar os termos quadráticos puros necessários, proporciona uma estimativa independente da Variação Residual e não altera a estimativa dos efeitos dos fatores e das iterações.

- **DOE com outros fatores**

Efetuar um DOE com outras variáveis do processo de extrusão iria permitir perceber se alguma das variáveis que não foram consideradas neste trabalho são ou não significativas para a resposta. (massa volúmica do granulado, tempo de estabilização do granulado no silo MO, tipo de silo, temperatura e humidade atmosférica na zona de armazenamento dos silos, velocidade de cozedura dos bastões, velocidade da máquina, tipo de máquina, lado da máquina, percentagem de latex usada na mistura bem como de parafina e a forma como é adicionada a água à mistura).

- **Caracterização do fenómeno de absorção ao longo das diversas etapas do processo produtivo de rolhas.**

Para uma caracterização do fenómeno de absorção mais aprofundada, sugere-se que se faça um estudo detalhado do mesmo mas não só na extrusão. O objetivo seria tentar perceber se existe alguma etapa produtiva que prejudique significativamente a absorção das rolhas, desde do momento em que são produzidas até se obter o produto final.

- **Comparação entre a Extrusão e a Moldação**

Seria interessante comparar detalhadamente a moldação com a extrusão, numa tentativa de melhoramento do processo. O objetivo seria conseguir obter-se valores de absorção de líquidos nas rolhas dentro da mesma gama de valores em ambos os processos. Seria importante tentar perceber se o número de grãos por rolha afetaria ou não a absorção. Poderiam ser feitas experiências neste sentido na moldação.

- **Alteração do Tipo de Cola (TDI vs MDI)**

Experimentar alterar o tipo de cola usada atualmente (TDI) para uma cola MDI e tentar perceber se esta tem influência na absorção de líquidos nas rolhas de cortiça. Descobrir se uma cola com cadeias poliméricas maiores (MDI) é mais eficiente na aglomeração dos corpos ou não.

- **Alteração do Tipo de Misturadora e de Agitador**

Sendo a misturadora retangular, muitas das vezes fica granulado incrustado nos cantos da mesma onde o parafuso sem fim (agitador) não o consegue alcançar. A ideia de fazer ensaios numa misturadora com outra geometria (por exemplo uma betoneira), e ver se os resultados de absorção sofrem melhorias pode ser uma solução que contribua para o melhoramento da uniformidade da mistura.

- **Investigação da Extrusão.**

Sendo que a absorção é tanto maior quanto maior for o número de orifícios presentes no corpo, faria sentido, investigar a extrusão de modo a que fosse possível controlar os corpos produzidos de maneira a terem o menor número de poros possível.

Bibliografia

A.Feigenbaum. 2003. Mechanism of migration from agglomerated cork stoppers. *Safety assessment criteria of agglomerated cork stoppers for champagne wine cork producers.* 2003.

algarve, Universidade do. 2005. Tecnologia do betão. *Determinação da massa volúmica e absorção de água.* 2005.

Amaral, Daniel, et al. Outubro,2012. *Como se fazem as rolhas de cortiça?* Outubro,2012.

AMORIM. [Online] [Citação: 19 de Março de 2015.] www.amorim.com.

Amorim, Hugo Miguel Oliveira. 2013. Quantificação do 2,4,6-tricloroanisol em macerações hidroalcoólicas de rolhas de cortiça. Porto : s.n., Julho de 2013.

APCOR. 2013. *Cortiça Cork 2013.* 2013.

Avezu, Schauvliege K &. 2012. SOLKANE® 365 for Polyurethane Foam - FEIPUR. *FEIPUR.* s.l. : Solvay, 2012.

BASF. BASF. [Online] [Citação: 28 de Março de 2015.] www.polyurethanes.basf.com.

Bayer Material Science. *Bayer Material Science.* [Online] [Citação: 9 de Maio de 2015.]

<http://200.182.3.36/bpo/home.nsf/DocsBySubject/03256C3E0049754803256C8B0060A29A?OpenDocument&nav=FBOO-5KQQ38>.

Bayer. 2012. Poliuretanos e a Economia da Energia. Porto F : s.n., 2012.

C.Delpech, Fernanda M.B. Coutinho e Maria. Março-99. Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície. Março-99.

Catarina André, Inês Delgado. Migration of MDI from agglomerated cork stoppers into food simulants.

Ceausescu, Elena. *Stereospecific Polymerization of Isoprene.*

Cincork. [Online] [Citação: 3 de Abril de 2015.] <http://www.cincork.com/articles/show/ccipr.html>.

2013. *Cortiça Cork*. s.l. : APCOR, 2013.

Dinis, Micael Filipe de Sousa. 2014. *Procedimento de Amostragem de Aparas para Quantificação de 2,4,6-tricloroanisol.* 2014.

Esteves, Daniel Tiago Grifo. Outubro, 2010. *Desenvolvimento, caracterização e avaliação do comportamento termo-mecânico de um novo material constituído principalmente por cortiça.* Outubro, 2010.

Fabries. 2015. *Colas e Processos de Produção de rolhas Aglomeradas de Cortiça.* 2015.

Fernandes, Ana Luísa Mosquiteira Alves Pires. 2007. *Impacto da rolha de cortiça na composição polifenólica de vinhos tintos engarrafados.* 2007.

Figueiredo, José Miguel. Outubro 2001. Guia Técnico Sectorial. *Indústria da cortiça.* Lisboa : s.n., Outubro 2001.

Fonseca, Maria Filomena Paiva. 2013. *2,4,6-Tricloroanisol:validação do método de análise e estudos de adsorção e dessorção em rolhas de cortiça.* 2013.

Gil, Luís. 2006. A cortiça como material de construção. *Manual Técnico da cortiça.* 2006.

Gil, Luís Manuel C.C. 1993. *A Química da Cortiça: Ponto de Situação.* 1993.

GONÇALVES, JOÃO FILIPE. 2014. *CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS AGLOMERADOS DE CORTIÇA PARA ISOLAMENTO TÉRMICO E ACÚSTICO.* 2014.

Instituto da conservação da natureza e das florestas. *ICNF.* [Online] [Citação: 7 de Março de 2015.] <http://www.icnf.pt/portal/florestas/gf/prdflo/mont/qual-defeit>.

Jornal de negocios. [Online] [Citação: 20 de Maio de 2015.] http://www.jornaldenegocios.pt/empresas/detalhe/rolhas_de_corticcedila_datildeo_quo ttampaquot_agraves_concorrentes_nos_estados_unidos.html.

Kloss, Juliana Regina. 2007. *Síntese e caracterização de Poliuretanos.* 2007.

Pereira, Helena. 2006. *A Cortiça: características naturais*. Santa Maria da Feira : s.n., 20 de Maio de 2006.

Portal de Engenharia Química.
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=92&Itemid=196#7. [Online]

Químicos, Fabres - Produtos. 2010. FABRICOL AG 202. *Ficha técnica.* 2010.

Requeijo, Zulema Lopes Pereira e José Gomes. 2008. *Planeamento e Controle Estatístico de Processos.* s.l. : Livros e Revistas, Lda, 2008.

Silva, Elizabete Filomena dos Santos. 2014. *Controlo de Qualidade de Rolhas de Cortiça Microaglomeradas.* 2014.

Silva, Maria Emília Calvão Moreira da. 2010. *Apontamentos de tecnologia dos Produtos Florestais-A cortiça as suas características e Propriedades.* 2010.

Silva, Tais Medeiros. 2014. *Teste t-student* . s.l. : Faculdade de Estatística, 2014.

Souza, Elizely Leopoldina Silva. 2012. Estado fitossanitário do Montado do Sobro. 2012.

UI-Equipar. 2015. 2015.

Vasconcelos, Bárbara Correia de. 2012. *Migração de 2,4,6-TCA através de rolhas Neutrocork para um vinho e implementação do método de análise para MSMP.* 2012.

Portal de Engenharia Química.
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=92&Itemid=196#7. [Online]

Químicos, Fabres - Produtos. 2010. FABRICOL AG 202. *Ficha técnica.* 2010.

Silva, Elizabete Filomena dos Santos. 2014. *Controlo de Qualidade de Rolhas de Cortiça Microaglomeradas.* 2014.

Silva, Maria Emília Calvão Moreira da. 2010. *Apontamentos de tecnologia dos Produtos Florestais-A cortiça as suas características e Propriedades.* 2010.

Silva, Tais Medeiros. 2014. *Teste t-student* . s.l. : Faculdade de Estatística, 2014.

Souza, Elizely Leopoldina Silva. 2012. Estado fitossanitário do Montado do Sobro. 2012.

UI-Equipar. 2015. 2015.

Vasconcelos, Bárbara Correia de. 2012. *Migração de 2,4,6-TCA através de rolhas Neutrocork para um vinho e implementação do método de análise para MSMP.* 2012.

Anexos

Anexo A- Ficha de segurança do corante.

Por questões de dimensão, este documento vai anexado em CD juntamente com a presente dissertação.

Anexo B- Tabelas auxiliares do ensaio de absorção do granulado

Tabela 10.1- Valores de humidade e massa volúmica de cada amostra de granulado recolhido.

	24-Abr			15-Mai			01-Jun		
	Aqua Boy	Balança	Mv(Kg/m ³)	Aqua Boy	Balança	Mv(Kg/m ³)	Aqua Boy	Balança	Mv(Kg/m ³)
Trituração	-	10,43	73	-	9,43	70,46	-	10,2	71,7
Entrada MO (Rosa)	11	13,3	91	9,5	10,7	81,5	10,5	10,7	82,9
Entrada da Extrusão (MO)	8	7,9	74,8	7	7,7	74,3	7	6,2	73,4

Anexo C – Tabelas auxiliares ao ensaio da termogravimetria

Tabela 10.2- Valores individuais das medições de humidade feitas em cinco rolhas.

Data	Zona	mi	mf	%H
18-Mai	1	1,941	0,394	20,28
	2	1,145	0,250	22,24
	3	1,402	0,215	15,41
	4	0,366	0,046	12,02
	5	0,220	0,017	8,22
22-Mai	1	2,385	0,546	22,51
	2	1,255	0,362	28,61
	3	1,484	0,293	19,99
	4	0,615	0,111	17,96
	5	0,273	0,037	13,14
29-Mai	1	2,501	0,566	22,11
	2	1,31	0,381	29,08
	3	1,397	0,263	19,17
	4	0,622	0,106	17,93
	5	0,252	0,039	10,98
01-Jun	1	2,011	0,434	21,59
	2	1,428	0,341	24,38
	3	1,58	0,294	18,87
	4	0,365	0,044	13,11
	5	0,218	0,014	8,88
05-Jun	1	1,987	0,425	21,49
	2	0,934	0,235	26,03
	3	1,653	0,338	20,71
	4	0,467	0,07	14,93
	5	0,236	0,018	8,86

Tabela 10.3- Área específica média de cada zona da rolha.

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	Média	Área específica total (cm ²)
1	1,39	1,33	1,5	1,4	1,53	1,43	1,1	1,12	1,35	10,8
2	1,99	2,18	0,93	2,36	1,29	1,54	1,54	1,30	1,64	13,1
3	1,32	0,96	0,84	0,84	1,08	1,56	1,04	0,96	1,075	8,6
4	0,48	0,72							0,6	1,2
5	0								0	0

Tabela 10.4- Valores médios da área específica e da humidade referentes a cada zona da rolha.

	Média zona 1	Média zona 2	Média zona 3	Média zona 4	Média zona 5
% de Humidade	21,60	26,07	18,83	15,19	10,02
Área específica total (cm ²)	10,8	13,1	8,6	1,2	0

Anexo D- Tabelas para medição da porosidade feita por tratamento de imagem.

Tabela 10.5- Resultados obtidos para retirar as conclusões relativas à porosidade das rolhas com absorções inferiores a 20%

<20%					
Nº amostra	Calibre	%Abs	Mv aparente	Ntotal de poros	Área específica poros (%)
1	31,2x26	19,47	258,40	182	1,20
2	31,2x26	19,64	288,07	222	1,41
3	31,2x26	19,53	278,73	215	1,36
4	36,2x26	19,84	337,97	245	0,42
5	36,2x26	18,55	315,31	254	0,63
6	37,0x26	17,22	296,85	176	0,41
7	37,0x26	19,79	293,47	165	0,46
8	36,2x26	18,67	279,86	222	0,81
9	36,2x26	20,00	282,11	135	0,53
10	37,0x26	17,80	304,04	176	0,30
11	36,2x26	19,63	300,65	85	0,27
12	37,0x26	19,84	302,98	94	0,41
13	37,0x26	19,09	294,71	95	0,22
14	36,2x26	19,25	312,96	77	0,31
15	36,2x26	18,88	299,61	209	0,57
16	36,2x26	19,16	299,37	209	0,50
17	36,2x26	18,96	307,45	329	0,77
18	36,2x26	18,66	303,65	176	0,42
19	31,2x26	19,72	317,90	254	0,57
20	31,2x26	18,93	311,36	304	0,66

21	37,0x26	19,35	286,78	338	0,74
22	37,0x26	19,21	292,92	126	0,64
23	37,0x26	19,62	295,34	135	0,65
24	37,0x26	17,97	298,26	133	0,29
25	37,0x26	19,31	281,05	269	0,56
26	36,2x26	19,17	281,99	323	0,63
27	37,0x26	17,26	306,23	283	0,73
28	37,0x26	19,70	318,90	130	0,70
29	36,2x26	17,85	298,07	203	0,49
30	36,2x26	19,46	283,26	284	0,56
31	36,2x26	19,70	268,58	108	0,22
32	36,2x26	18,60	264,46	87	0,14
33	36,2x26	19,79	292,22	111	0,26
34	36,2x26	19,79	273,69	75	0,11
35	36,2x26	19,38	275,68	142	0,40
36	36,2x26	19,71	292,27	123	0,18
37	36,2x26	19,20	284,84	97	0,17
38	36,2x26	19,79	365,49	242	0,47
39	36,2x26	17,89	341,74	179	0,30
40	36,2x26	17,87	302,96	338	0,31
41	37,0x26	19,64	294,32	259	0,69
42	37,0x26	19,39	279,90	207	0,26
43	36,2x26	19,91	289,49	311	0,61
44	36,2x26	18,89	277,70	374	0,69
Média:				198	0,523

Tabela 10.6- tabela usada para tirar as conclusões acerca da porosidade das rolhas com absorções superiores a 40%

>40%					
Nº amostra	Calibre	%Abs	Mv aparente	Ntotal de poros	Área específica poros (%)
1	31,2x26	42,06	271,25	525	3,55
2	31,2x26	50,94	275,82	711	4,46
3	31,2x26	43,68	267,38	612	2,62
4	31,2x26	45,56	269,38	776	2,77
5	31,2x26	40,77	280,70	468	2,12
6	31,2x26	49,21	284,36	524	2,40
7	36,2x26	40,68	262,89	801	3,84
8	36,2x26	45,56	289,37	656	2,68
9	36,2x26	42,83	305,94	515	2,33
10	37,0x26	41,89	302,14	622	3,52
11	36,2x26	40,33	305,27	761	5,60
12	36,2x26	40,77	301,74	793	2,57
13	36,2x26	46,41	295,11	509	3,02
14	36,2x26	40,99	286,82	576	2,48
15	36,2x26	41,22	283,32	478	2,78
16	36,2x26	41,36	296,81	319	2,65

17	36,2x26	41,69	308,12	423	2,83
18	31,2x26	42,21	298,23	449	3,97
19	31,2x26	45,73	305,49	312	2,47
20	36,2x26	44,24	297,35	631	2,74
21	36,2x26	41,61	304,77	471	2,76
22	36,2x26	41,61	303,25	446	2,45
23	36,2x26	41,15	279,73	247	2,56
24	36,2x26	41,70	292,05	391	2,00
25	36,2x26	40,71	302,12	429	2,16
26	36,2x26	42,09	304,27	404	1,28
27	36,2x26	47,07	305,48	439	1,45
28	36,2x26	42,00	301,73	460	1,48
29	36,2x26	42,83	301,02	503	2,48
30	36,2x26	41,51	302,24	500	1,67
31	36,2x26	42,74	309,30	491	2,13
32	36,2x26	41,75	306,54	640	1,64
33	36,2x26	41,99	314,50	611	4,20
34	36,2x26	44,06	310,26	448	1,03
35	36,2x26	41,31	311,04	539	4,18
36	36,2x26	40,97	311,23	450	1,65
37	36,2x26	42,14	294,29	528	2,36
38	36,2x26	43,44	282,09	569	2,32
39	36,2x26	56,76	286,83	711	3,51
40	36,2x26	47,22	287,84	501	1,81
41	36,2x26	45,35	286,74	433	2,38
42	36,2x26	50,32	293,20	395	1,68
43	36,2x26	53,17	291,51	539	2,62
44	36,2x26	44,39	284,89	544	1,70
45	36,2x26	51,99	271,01	594	1,57
46	36,2x26	50,33	294,46	591	1,81
47	36,2x26	53,85	293,65	622	1,38
48	36,2x26	44,27	283,37	539	1,49
49	36,2x26	53,32	288,14	685	1,74
50	36,2x26	50,67	285,56	516	1,28
51	36,2x26	47,87	284,56	550	2,08
52	36,2x26	45,02	286,80	468	2,50
53	36,2x26	42,35	287,99	421	1,53
54	36,2x26	42,00	281,33	495	2,07
55	36,2x26	42,27	290,56	582	1,31
56	36,2x26	42,40	284,70	473	1,81
57	36,2x26	43,95	279,63	781	1,84
58	36,2x26	42,47	283,15	513	1,38
59	36,2x26	43,05	282,62	629	1,50
60	36,2x26	43,61	289,18	706	2,39

61	36,2x26	43,84	280,09	497	1,13
62	36,2x26	40,97	290,80	532	0,89
63	36,2x26	41,29	294,17	509	1,20
64	31,2x26	45,14	283,78	444	2,10
65	31,2x26	48,66	296,78	332	2,73
66	36,2x26	40,88	282,45	578	2,10
67	36,2x26	42,87	287,51	745	1,64
68	36,2x26	41,26	288,95	524	2,18
69	36,2x26	49,66	287,59	577	1,39
70	31,2x26	40,41	283,25	388	1,49
71	36,2x26	41,69	275,70	539	1,28
72	36,2x26	41,82	281,80	414	0,93
73	36,2x26	41,90	263,91	347	1,20
74	36,2x26	41,44	275,57	429	2,31
75	36,2x26	41,65	280,52	498	2,98
76	36,2x26	50,10	268,14	441	1,74
77	36,2x26	57,40	277,99	328	1,67
78	36,2x26	45,18	272,81	596	1,88
79	36,2x26	42,95	261,96	522	1,59
80	36,2x26	46,00	292,92	414	1,79
81	36,2x26	40,76	288,86	426	0,86
82	36,2x26	43,80	294,38	539	0,96
83	36,2x26	45,59	295,30	680	1,92
Média:				525	2,18

Anexo E- Tabelas para a medição da Uniformidade da Cola feita por tratamento de imagem

Tabela 10.7- resultados obtidos na medição da cola pelo IPP

Nº amostra	Área cola A (mm2)	Área cola B (mm2)	Área específica cola (%)
1	46,23	58,64	6,51
2	38,40	32,88	4,43
3	45,52	48,29	5,83
4	37,02	66,97	6,46
5	29,80	47,56	4,80
6	30,86	23,21	3,36
7	68,99	33,90	6,39
8	60,99	42,99	6,46
9	59,70	27,19	5,40
10	44,67	49,49	5,85

11	65,30	23,16	5,49
12	83,88	23,10	6,64
13	41,06	38,41	4,94
14	24,04	32,38	3,50
15	51,84	20,68	4,50
16	32,05	32,47	4,01
17	32,30	40,47	4,52
18	24,46	21,80	2,87
19	66,17	15,00	5,04
20	27,03	23,13	3,12
21	37,93	25,63	3,95
22	45,74	41,95	5,45
23	29,80	36,54	4,12
24	62,83	44,72	6,68
25	26,03	31,22	3,56
26	55,41	50,03	6,55
27	35,56	29,29	4,03
28	51,82	26,82	4,88
29	19,90	57,94	4,83
30	47,40	25,44	4,52
31	54,67	64,23	7,39
32	32,74	47,37	4,98
33	12,05	34,64	2,90
34	17,95	25,76	2,72
35	48,90	13,01	3,84
36	41,84	11,54	3,32
37	26,35	30,78	3,55
38	73,50	28,58	6,34
39	24,19	55,01	4,92
40	27,77	77,81	6,56
41	62,76	60,86	7,68
42	58,95	60,79	7,44
43	65,55	63,40	8,01
44	39,06	52,11	5,66
45	29,20	38,45	4,20
46	41,07	22,13	3,93
47	28,63	22,82	3,20
48	29,03	35,62	4,02
49	33,75	37,30	4,41
50	44,98	57,41	6,36

51	42,21	30,94	4,54
52	41,74	23,29	4,04
53	46,26	50,13	5,99
54	60,77	65,04	7,81
55	31,13	30,87	3,85
56	34,13	39,26	4,56
57	30,39	39,74	4,36
58	41,66	44,35	5,34
59	21,65	27,64	3,06
60	57,17	63,30	7,48
61	62,81	28,29	5,66
62	35,47	42,29	4,83
63	47,36	71,75	7,40
64	63,10	31,82	5,90
65	41,25	37,05	4,86
66	27,93	84,25	6,97
67	40,72	16,28	3,54
68	34,05	31,44	4,07
69	33,12	38,83	4,47
70	13,09	15,91	1,80
71	37,22	27,84	4,04
72	39,52	13,62	3,30
73	25,46	24,41	3,10
74	40,70	19,99	3,77
75	76,40	24,92	6,29
76	16,70	21,18	2,35
77	38,85	24,88	3,96
78	20,46	19,41	2,48
79	32,86	26,32	3,68
80	22,60	28,05	3,15
81	41,73	30,47	4,48
82	54,07	28,99	5,16
83	53,54	39,71	5,79
84	34,98	29,13	3,98
85	53,36	39,42	5,76
86	36,28	60,78	6,03
87	41,84	59,76	6,31
88	42,72	35,33	4,85
89	58,08	75,49	8,30
90	43,04	25,70	4,27
91	54,12	24,28	4,87
92	14,34	22,54	2,29
93	61,14	30,43	5,69
94	31,55	18,66	3,12
95	39,03	43,79	5,14
96	35,50	39,39	4,65
97	57,44	87,69	9,01
98	49,33	35,79	5,29
99	28,84	25,56	3,38
100	29,30	40,83	4,36
Média	41,33	37,48	4,89

Anexo F- DOE

O DOE é uma experimentação assente em fundamentos estatísticos sólidos que pode constituir um dos fatores críticos de sucesso de uma empresa, possibilitando a satisfação das expectativas dos clientes, a diminuição do tempo de desenvolvimento de um produto, a melhoria contínua da qualidade e a redução de custos (Requeijo, 2008).

Na terminologia do DOE há alguns termos e conceitos que importa clarificar para uma melhor compressão da matéria exposta.

Entende-se por *experiência* (ou ensaio) um teste no qual se efetuam, propositadamente, alterações a certas variáveis ou parâmetros do processo (os *fatores*) para observar as mudanças que ocorrem numa ou mais características e identificar as respetivas causas. (Requeijo, 2008)

Os fatores podem ser controláveis ou não. Um *fator controlável* é uma variável cujos valores são alterados pelos investigadores com o intuito de se determinar o *efeito* numa ou em mais *respostas*. Os valores que o fator assume designam-se por *níveis*, podendo estes ser qualitativos ou quantitativos. (Requeijo, 2008)

O *efeito* de um fator é a alteração média observada na resposta quando o fator muda de nível. Designa-se por *resposta* o resultado de uma experiência, ou seja, no contexto da Gestão da Qualidade a *resposta* será a característica da qualidade que os investigadores estão interessados em otimizar. Neste caso concreto é a percentagem de absorção em corpos RCT produzidos na *Twin Top*.

Resolução V: tanto os efeitos principais como as iterações de dois fatores não estão confundidos entre si, mas as iterações de três fatores estão confundidas com iterações de dois fatores.

F1 - Benefício que o DOE pode trazer para a empresa.

- Experimentação simultânea de vários fatores com o máximo de eficiência.
- Determinação, com a máxima precisão, das estimativas dos efeitos de cada um dos fatores, bem como de cada uma das iterações.
- Obtenção de uma estimativa do erro experimental.
- Determinação dos fatores que influenciam significativamente a resposta.
- Verificação da existência de iterações significativas entre os diversos fatores.
- Determinação da melhor combinação de níveis dos fatores que permitem obter valores da resposta em torno de um objetivo. (Neste caso percentagens de absorção o mais próximas de 20% possível).
- Determinação da melhor combinação de níveis dos fatores que conduz à redução da variabilidade da resposta.

F2 - Matriz planejamento

Tabela 10.8- Matriz planejamento.

Ordem Padrão	A	B	C	D	E
(1)	-1	-1	-1	-1	1
a	1	-1	-1	-1	-1
b	-1	1	-1	-1	-1
ab	1	1	-1	-1	1
c	-1	-1	1	-1	-1
ac	1	-1	1	-1	1
bc	-1	1	1	-1	1
abc	1	1	1	-1	-1
d	-1	-1	-1	1	-1
ad	1	-1	-1	1	1
bd	-1	1	-1	1	1
abd	1	1	-1	1	-1
cd	-1	-1	1	1	1
acd	1	-1	1	1	-1
bcd	-1	1	1	1	-1
abcd	1	1	1	1	1

Tabela 10.9-Matriz que indica a aleatoriedade das experiências com as respectivas respostas.

Matriz Aleatória	A	B	C	D	E	Y1	Y2
6	1	-1	1	-1	1	35,89	36,39
16	1	1	1	1	1	24,53	25,90
13	-1	-1	1	1	1	24,95	26,53
15	-1	1	1	1	-1	27,96	26,43
1	-1	-1	-1	-1	1	29,25	29,48
7	-1	1	1	-1	1	32,60	31,88
11	-1	1	-1	1	1	25,61	26,00
3	-1	1	-1	-1	-1	28,26	28,68
14	1	-1	1	1	-1	26,99	25,95
5	-1	-1	1	-1	-1	26,93	29,49
10	1	-1	-1	1	1	25,84	27,90
9	-1	-1	-1	1	-1	24,60	23,19
8	1	1	1	-1	-1	25,27	28,35
4	1	1	-1	-1	1	25,09	26,36
2	1	-1	-1	-1	-1	23,33	27,34
12	1	1	-1	1	-1	22,81	23,15

Tabela 10.10 - Tabela de auxílio ao último pressuposto da Normalidade.

Experiência	Resíduos
1	0,81486
2	-2,68236
3	0,91282
4	-2,01032
5	-0,13532
6	1,25583
7	-0,69935
8	-3,13014
9	2,05334
10	-1,38707
11	-0,28225
12	-1,07148
13	-0,97218
14	0,60218
15	0,23736
16	-0,05736
17	1,04486
18	1,32764
19	1,33282
20	-0,74032
21	2,42468
22	1,75583
23	-1,42137
24	-0,05014
25	0,64054
26	0,67293
27	0,10544
28	-0,73148
29	0,60782
30	-0,43782
31	-1,29264
32	1,31264
Média	0,00000

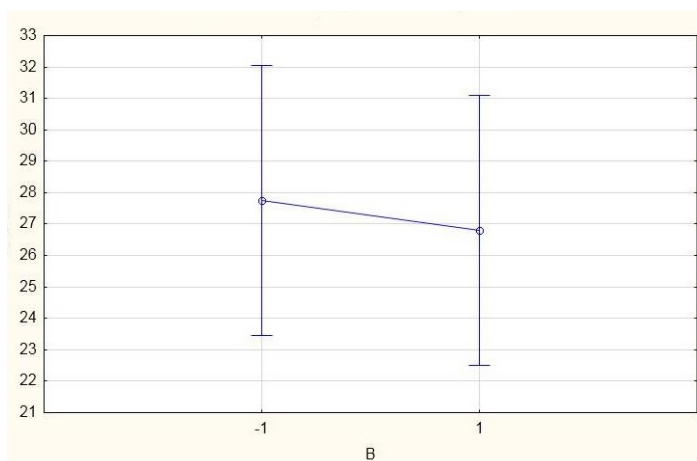


Figura 10.1-Gráfico de auxílio à decisão de qual seria o melhor nível para o fator B. 98

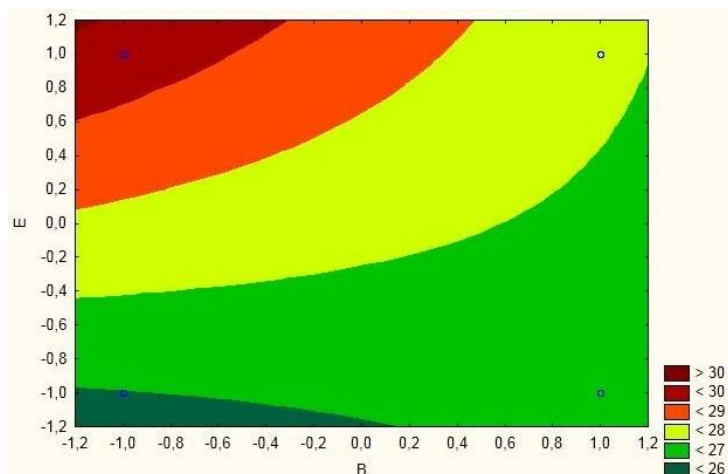


Figura 10.2-Gráfico de auxílio á decisão de qual seria o melhor nível para o fator B.

Analisando as figuras 75 e 76 pode dizer-se que o fator B pode ser usado quer no nível alto quer no nível baixo, mas uma vez que pelo gráfico 28 o B⁺ é o nível mais indicado e sendo o fator A e B linearmente dependentes com correlação positiva, afirma-se assim que o melhor nível para B é B⁺.

Tabela 10.11- Tabela de auxílio à construção dos gráficos das figuras 7.33 e 7.34

Experiência 15				
Nº Amostra	MV(G)=75,20		MV(G)=77,50	
	% Absorção	MV Rolha	% Absorção	MV Rolha
1	22,61	304,29	29,56	276,17
2	26,34	289,01	26,83	279,55
3	22,01	304,19	25,23	278,17
4	21,59	306,52	26,90	282,58
5	22,44	296,56	25,80	281,11
6	21,79	299,98	30,21	274,75
7	26,96	303,60	29,84	277,74
8	27,43	292,25	30,47	282,43
9	23,49	298,25	27,31	282,00
10	22,08	303,95	24,66	288,09
11	21,61	302,48	27,79	278,77
12	25,37	298,58	26,47	284,68
13	23,39	301,32	25,52	279,96
14	23,82	298,94	26,59	279,34
15	21,84	299,83	29,16	278,96
16	18,96	307,45	24,84	286,29
17	24,05	308,16	29,06	280,95
18	18,66	303,65	24,94	278,53
19	25,98	293,89	27,31	275,62
20	26,16	289,43	28,34	278,22

Tabela 10.12- Tabela de auxílio à construção do gráfico da fig.7.35

Experiência 9				
Nº Amostra	MV(G)=76,00		MV(G)=75,10	
	% Absorção	MV Rolha	% Absorção	MV Rolha
1	28,37	267,80	26,82	268,34
2	23,89	275,01	27,15	274,80
3	26,40	274,38	24,50	279,05
4	24,31	271,84	29,22	283,84
5	27,58	274,44	28,37	274,40
6	27,75	268,73	25,35	275,56
7	29,59	264,75	23,26	269,03
8	25,75	274,93	25,33	288,45
9	29,67	269,92	25,83	272,45
10	26,84	268,15	26,27	274,01
11	27,08	273,46	25,30	271,39
12	26,79	269,04	25,76	275,20
13	25,70	270,77	25,59	273,03
14	28,64	269,62	25,36	271,78
15	27,51	271,96	24,82	274,35
16	27,67	275,50	23,79	272,08
17	26,16	273,61	28,81	271,14
18	25,65	266,37	25,30	270,30
19	28,92	268,71	25,48	266,85
20	25,58	275,98	26,67	277,08

Tabela 10.13- Tabela de auxílio à construção do gráfico da fig.7.37.

Rótulos de Linha	Absorção	ABS.StdDev	LSE	≤30%	30-45%	>45%
DOE 1	36%	1,8%	45%	0%	100%	0%
REP 1	36%	1,9%	45%	0%	100%	0%
DOE 2	25%	1,8%	45%	100%	0%	0%
REP 2	26%	1,8%	45%	100%	0%	0%
DOE 3	25%	0,9%	45%	100%	0%	0%
REP 3	27%	1,6%	45%	100%	0%	0%
DOE 4	28%	1,4%	45%	95%	5%	0%
REP 4	26%	1,8%	45%	100%	0%	0%
DOE 5	29%	1,9%	45%	65%	35%	0%
REP 5	29%	1,8%	45%	55%	45%	0%
DOE 6	33%	3,7%	45%	10%	85%	5%
REP 6	32%	3,1%	45%	25%	75%	0%
DOE 7	26%	3,1%	45%	95%	5%	0%
REP 7	26%	1,6%	45%	100%	0%	0%
DOE 8	28%	3,1%	45%	75%	25%	0%
REP 8	29%	1,6%	45%	90%	10%	0%
DOE 9	27%	1,6%	45%	100%	0%	0%
REP 9	26%	1,5%	45%	100%	0%	0%
DOE 10	27%	1,4%	45%	100%	0%	0%
REP 10	29%	1,7%	45%	55%	45%	0%
DOE 11	26%	1,4%	45%	100%	0%	0%
REP 11	28%	1,8%	45%	85%	15%	0%
DOE 12	25%	2,0%	45%	100%	0%	0%
REP 12	23%	2,2%	45%	100%	0%	0%
DOE 13	25%	1,9%	45%	95%	5%	0%
REP 13	28%	1,3%	45%	90%	10%	0%
DOE 14	25%	1,9%	45%	100%	0%	0%
REP 14	26%	1,2%	45%	100%	0%	0%
DOE 15	23%	2,5%	45%	100%	0%	0%
REP 15	27%	1,9%	45%	90%	10%	0%
DOE 16	23%	2,1%	45%	100%	0%	0%
REP 16	23%	1,5%	45%	100%	0%	0%

Anexo G- Teste de Hipótese t-student

Considerando, que as variâncias das populações são iguais, porém, desconhecidas, ou seja, $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$. Então, para testar a igualdade das médias, vamos considerar a variável

$$T = \frac{(\bar{X} - \bar{Y}) - (\mu_1 - \mu_2)}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

que tem distribuição *t* de Student com $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade.

Aqui, s_p é o desvio padrão agrupado é dado por

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Onde,

s_1^2 : variância da amostra proveniente da população 1.

s_2^2 : variância da amostra proveniente da população 2.

Para realizar o teste de igualdade de duas médias com variâncias iguais, porém desconhecidas devem realizar-se os seguintes passos:

Estabelecer a hipótese:

$H_0: \mu_1 = \mu_2$

$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$

Fixar o nível de significância neste caso $\alpha = 5\%$

Determinar a região crítica:

Se o teste é bilateral, determinamos os pontos críticos

$-t_{\alpha/2}$ e $t_{\alpha/2}$ tais que $\mathbb{P}[T < -t_{\alpha/2}] = \mathbb{P}[T > t_{\alpha/2}] = \alpha/2$

