



**Miguel Santos Fernandes Lasbarrères Camelo**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Garantia de Satisfação de Cliente a nível de TCA**

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

*Orientador:* Engenheiro Martim Teixeira, Corticeira Amorim

*Co-orientador:* Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT/UNL

Júri:

*Presidente:* Professor Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira, FCT/UNL

*Arguente:* Doutor Rui Manuel ferreira Dias, Corticeira Amorim

*Vogal:* Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT/UNL



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Maio 2020**



**Miguel Santos Fernandes Lasbarrères Camelo**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Garantia de Satisfação de Cliente a nível de TCA**

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

*Orientador:* Engenheiro Martim Teixeira, Corticeira Amorim

*Co-orientador:* Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT/UNL

Júri:

*Presidente:* Professor Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira, FCT/UNL

*Arguente:* Doutor Rui Manuel ferreira Dias, Corticeira Amorim

*Vogal:* Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT/UNL

**Maio 2020**

### **Garantia de Satisfação de Cliente a nível de TCA**

Copyright © Miguel Santos Fernandes Lasbarrères Camelo, 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.

*Gostaria de dedicar esta dissertação aos meus pais, **Maria de Piedade Santos Fernandes** e **Rui Manuel Lasbarrères Camelo**, pelo que fizeram por mim nestes 24 anos. Ensinarão-me o que era a felicidade incondicional da família e a importância do esforço pessoal. À minha avó **Maria dos Santos Fernandes** por ser a melhor pessoa que conheço e por me ensinar o verdadeiro valor da humildade e de ajudar o próximo. À minha avó **Lídia Orestes Lasbarrères da Silva**, que partiu demasiado cedo e não pode ver-me concluir esta etapa. Que olhes por mim com orgulho.*

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Amorim, e especialmente à Equipar, pela oportunidade de realizar a minha tese de mestrado nesta unidade industrial. Não posso deixar de agradecer a maneira com fui bem recebido por todas as pessoas.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Eng. Martim Teixeira, por toda a disponibilidade, orientação e acima de tudo, amizade.

Devo também um enorme agradecimento ao laboratório da Equipar, principalmente ao Pedro Madeira, à Edite Lino, à Marina Neves e à Margarida Rabita, por toda a paciência que tiveram comigo e por toda a ajuda prestada ao longo do estágio.

Não posso deixar de agradecer ao Sr. Mário e ao Sr. António por toda a ajuda e apoio ao longo do estágio.

Aos meus colegas estagiários, Inês Jóia, Luís Vilas, Mariana Ferreira e Rui Lopes pela paciência e discussões amigáveis.

Agradeço também ao meu co-orientador, o Professor Mário Eusébio, pela disponibilidade e paciência que teve.

Agradeço à minha família por todo o apoio e motivação incondicional que me têm dado ao longo da minha vida.

À Solange Dias por toda a paciência, apoio, motivação e carinho que me tem dado ao longo destes anos.

Aos meus amigos, os da faculdade, os do futebol, os mais antigos, obrigado pelo apoio que me deram. Para os momentos bons e menos bons, ter-vos na minha vida tem sido inesquecível.

## Resumo

A presente dissertação visa o estudo da influência das variáveis no processo de remoção de 2,4,6-Tricloroanisol (TCA) do granulado de cortiça a partir do método ROSA (Rate of Optimal Steam Application), num novo equipamento adquirido, Grupo ROSA 6. O objetivo passa por garantir que o granulado Rolha Champanhe Técnica (RCT) tratado na UI-Equipar esteja 99% livre de contaminação de TCA. Para este efeito foram realizadas várias análises.

Realizou-se um estudo para averiguar o grau de heterogeneidade de teor de TCA no granulado RCT num lote de *BigBags* (BBs), adquiridos externamente. Os BBs analisados individualmente apresentam valores de variância de entre 3,4 e 36,5. Globalmente o lote apresenta uma variância de 23,2. Esta heterogeneidade pode levar ao tratamento desadequado do granulado.

A partir da análise dos dados históricos dos parâmetros de operação dos equipamentos já existentes, averiguou-se quais os parâmetros que têm influência na erradicação de TCA de granulado RCT. A velocidade de operação foi o parâmetro que apresentou maior influência na erradicação de TCA.

Realizou-se então um desenho de experiências (DOE) para determinar qual a influência de dois parâmetros de operação no tratamento de granulado RCT no Grupo 6. Sendo estes a velocidade de operação e o número de passagens, que equivale ao número de tratamentos a que o granulado está sujeito.

Com recurso à análise Kruskal-Wallis foi possível determinar que, o número de passagens têm uma maior influência no tratamento do granulado RCT quando a velocidade de operação é maior.

À parte disto, realizou-se uma Análise de Modos de Falha e Efeitos (AMFE) nos equipamentos inerentes ao processo do Grupo ROSA 6, usados em prol do objetivo desta dissertação. Foi possível averiguar potenciais problemas desde a qualidade do produto, tal como entupimentos nos extratores de vapor de água, à segurança dos operadores, e até potenciais ajustes aos equipamentos. Quantificou-se para cada problema o Número de Prioridade de Risco (NPR). De salientar que problemas com NPR superiores a 160 foram assinalados como, potencialmente, graves e definidos como prioritários para ações corretivas. Daqui é possível criar um plano de intervenções, para melhorar os aspetos presentes na AMFE, definido com base no (NPR) de cada problema assinalado. Quanto maior o NPR mais célere tem de ser a intervenção.

**Palavras-Chave:** 2,4,6-Tricloroanisol, Granulado RCT, ROSA, Heterogeneidade, Kruskal-Wallis, AMFE.



## Abstract

This dissertation aims to study the influence of variables in the process of 2,4,6-Trichloroanisole (TCA) removal from cork granules using the ROSA (Rate of Optimal Steam Application) method, in a new equipment purchased, Grupo ROSA 6. The objective was to ensure that the Technical Champagne Cork (in Portuguese, *Rolha Champanhe Técnica*, RCT) granules treated at UI-Equipar are 99% free of TCA contamination. For this purpose, several analyzes were carried out.

A study was performed to ascertain the degree of heterogeneity of TCA content in the RCT granules in a batch of BigBags (BBs), acquired externally. The BBs individually analyzed showed variance values between 3,4 and 36,5. Overall, the batch had a variance of 23,2. This heterogeneity can lead to an inadequate treatment of the granules.

The analysis of the historical data of the existing equipment operating parameters allowed the identification of which ones have an influence on the eradication of TCA from RCT granules. The speed of operation was the parameter that had the greatest influence on the TCA eradication.

An experimental design (in Portuguese, *Desenho de Experiências*, DOE) was then established to determine what are the influences of two operating parameters on the treatment of RCT granules in Grupo 6. These parameters include the operating speed and the number of passages, which is equivalent to the number of treatments applied to the granulate.

Using Kruskal-Wallis analysis, it was possible to determine that the passage number has a greater influence on the RCT granules treatment for a high operating speed.

Furthermore, a Failure Modes and Effects Analysis (FMEA) was performed on the equipment inherent to the Grupo 6 process, used for the purpose of this dissertation. It was possible to ascertain potential problems from the quality of the product, such as blockages of the water vapor extractors, the operators safety, and even potential equipment adjustments. The Risk Priority Number (RPN) was quantified for each problem. It should be noted that problems with RPN greater than 160 were identified as potentially serious and defined as priorities for corrective actions. From here, it is possible to create an intervention plan to improve the aspects present in the FMEA, defined in the RPN of each problem identified. The higher the RPN, the faster the intervention must be.

**Keywords:** 2,4,6-Trichloroanisole, RCT granules, ROSA, Heterogeneity, Kruskal-Wallis, FMEA



# Índice

|        |                                                                  |    |
|--------|------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Introdução.....                                                  | 1  |
| 1.1.   | Contextualização do problema.....                                | 1  |
| 1.2.   | Enquadramento e Objetivos.....                                   | 2  |
| 1.3.   | Estrutura da dissertação.....                                    | 2  |
| 2.     | Caso de Estudo .....                                             | 3  |
| 2.1.   | Unidade Industrial Equipar .....                                 | 3  |
| 3.     | Estado de Arte.....                                              | 11 |
| 3.1.   | Do Montado à Cortiça.....                                        | 11 |
| 3.2.   | Contaminação do Vinho .....                                      | 14 |
| 3.3.   | Haloanisóis .....                                                | 18 |
| 3.4.   | Clorofenóis .....                                                | 20 |
| 3.5.   | Diferentes Tipos de Remoção de TCA.....                          | 22 |
| 3.6.   | Técnicas de análise.....                                         | 23 |
| 3.7.   | Minitab Statistical Software .....                               | 25 |
| 3.8.   | Análise de Modos de Falha e Efeitos.....                         | 25 |
| 4.     | Metodologia: Materiais e Métodos .....                           | 29 |
| 4.1.   | Análise dos dados históricos.....                                | 29 |
| 4.2.   | Análise à heterogeneidade do granulado .....                     | 29 |
| 4.3.   | Validação do método Duplo ROSA .....                             | 31 |
| 4.4.   | Análise de Modos de Falha e Efeitos.....                         | 33 |
| 5.     | Apresentação e Discussão de Resultados .....                     | 37 |
| 5.1.   | Análise dos dados históricos.....                                | 37 |
| 5.2.   | Análise à heterogeneidade do granulado .....                     | 39 |
| 5.3.   | Validação do método Duplo ROSA .....                             | 43 |
| 5.3.1. | Análise de Modos de Falha e Efeitos .....                        | 58 |
| 6.     | Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro .....                  | 67 |
|        | Referências Bibliográficas.....                                  | 71 |
|        | Anexos .....                                                     | 73 |
|        | Anexo I. Critérios internos de qualidade, em termos de TCA ..... | 73 |
|        | Anexo II. Blocos de dados .....                                  | 74 |
|        | Anexo III. Testes de Normalidade.....                            | 78 |
|        | Anexo IV. Valores médios para cada passagem do Duplo ROSA .....  | 88 |

# Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 - Da esquerda para a direita, Rolha aglomerada e Rolha TwinTop. ....                                                                                                                                                                                                                  | 3  |
| Figura 2.2 - Processo produtivo da trituração da UI-Equipar .....                                                                                                                                                                                                                                | 4  |
| Figura 2.3 - Processo produtivo na fábrica TT.....                                                                                                                                                                                                                                               | 4  |
| Figura 2.4 - Processo produtivo na fábrica AGLO.....                                                                                                                                                                                                                                             | 4  |
| Figura 2.5 - Processo produtivo na fábrica EQD. ....                                                                                                                                                                                                                                             | 5  |
| Figura 2.6 - Fluxo produtivo dos Grupos 1,2,3,5 na secção ROSA. ....                                                                                                                                                                                                                             | 6  |
| Figura 2.7 - Fluxo produtivo do Grupo 4 na secção ROSA. ....                                                                                                                                                                                                                                     | 6  |
| Figura 2.8 - Fluxo produtivo do Grupo 6 na secção ROSA. ....                                                                                                                                                                                                                                     | 6  |
| Figura 2.9 - No plano superior encontra-se o Mini-Silo. No plano inferior encontra-se a alimentação usando BBs. ....                                                                                                                                                                             | 7  |
| Figura 2.10 - Grupo 6.....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 8  |
| Figura 2.11 - Secador rotativo posterior ao Grupo 6. ....                                                                                                                                                                                                                                        | 9  |
| Figura 3.1 - Distribuição do montado no mundo.....                                                                                                                                                                                                                                               | 11 |
| Figura 3.2 - Produção mundial de cortiça.....                                                                                                                                                                                                                                                    | 14 |
| Figura 3.3 - Síntese de TCA a partir do TCP.....                                                                                                                                                                                                                                                 | 19 |
| Figura 3.4 – Estrutura de fenol e derivados clorofenólicos.....                                                                                                                                                                                                                                  | 21 |
| Figura 3.5 - Roda dos aromas Quercus.....                                                                                                                                                                                                                                                        | 24 |
| Figura 4.1 - Representação da primeira abordagem utilizada.....                                                                                                                                                                                                                                  | 30 |
| Figura 4.2 - Representação da segunda abordagem utilizada.....                                                                                                                                                                                                                                   | 30 |
| Figura 4.3 - Esquema representativo da experiência. ....                                                                                                                                                                                                                                         | 31 |
| Figura 5.1 - Dados históricos de Granulado RCT de 2014 a 2018.....                                                                                                                                                                                                                               | 37 |
| Figura 5.2 – Eficiência de tratamento em função da velocidade. Os pontos a laranja representam os valores médios de eficiência para as velocidades de 6, 8, 10 e 12 Hz. A linha laranja a tracejado representa a regressão linear calculada para os pontos representados na figura. ....         | 38 |
| Figura 5.3 - Dados históricos do granulado RCT com a variação de velocidade para 2018. A linha cinzenta com o marcador “x” representa o valor médio de redução de TCA (TCA.in-TCA.out), enquanto que a linha amarela com o marcador “♦” representa o valor médio de velocidade de operação. .... | 39 |
| Figura 5.4 - Caixa de bigodes dos diferentes BBs, BB 3, BB 11, BB 2 e BB 24. ....                                                                                                                                                                                                                | 41 |
| Figura 5.5 - Distribuição do teor de TCA no granulado utilizado. ....                                                                                                                                                                                                                            | 41 |
| Figura 5.6 - Caixa de bigodes do panorama global e das diferentes sequências, 1ª Sequência, 2ª Sequência, 3ª Sequência. ....                                                                                                                                                                     | 42 |
| Figura 5.7 - Representação gráfica dos resultados globais de cada passagem para 460 RPM. ....                                                                                                                                                                                                    | 45 |
| Figura 5.8 - Representação gráfica dos resultados globais de cada passagem para 620 RPM. ....                                                                                                                                                                                                    | 47 |
| Figura 5.9 - Representação gráfica dos resultados globais de cada passagem para 300 RPM. ....                                                                                                                                                                                                    | 50 |
| Figura 5.10 - Teste de normalidade para o 1º bloco de dados.....                                                                                                                                                                                                                                 | 52 |
| Figura 5.11 - Teste de normalidade para os dados transformados do 1º bloco de dados. ....                                                                                                                                                                                                        | 53 |
| Figura 5.12 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 1º bloco de dados. ....                                                                                                                                                                  | 57 |
| <br>Figura II.1 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 2º bloco de dados.....                                                                                                                                                                                                          | 78 |
| Figura II.2 - Teste de normalidade para os valores transformados do 2º bloco de dados. ....                                                                                                                                                                                                      | 79 |
| Figura II.3 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 3º bloco de dados.....                                                                                                                                                                                                              | 79 |
| Figura II.4 - Teste de normalidade para os valores transformados do 3º bloco de dados. ....                                                                                                                                                                                                      | 80 |
| Figura II.5 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 4º bloco de dados.....                                                                                                                                                                                                              | 81 |

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura II.6 - Teste de normalidade para os valores transformados do 4º bloco de dados.                                       | 81 |
| Figura II.7 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 5º bloco de dados.                                              | 82 |
| Figura II.8 - Teste de normalidade para os valores transformados do 5º bloco de dados.                                       | 82 |
| Figura II.9 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 6º bloco de dados.                                              | 83 |
| Figura II.10 - Teste de normalidade para os valores transformados do 6º bloco de dados.                                      | 83 |
| Figura II.11 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 7º bloco de dados.                                             | 84 |
| Figura II.12 - Teste de normalidade para os valores transformados do 7º bloco de dados.                                      | 84 |
| Figura II.13 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 8º bloco de dados.                                             | 85 |
| Figura II.14 - Teste de normalidade para os valores transformados do 8º bloco de dados.                                      | 85 |
| Figura II.15 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 9º bloco de dados.                                             | 86 |
| Figura II.16 - Teste de normalidade para os valores transformados do 9º bloco de dados.                                      | 86 |
| Figura II.17 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 10º bloco de dados.                                            | 87 |
| Figura II.18 - Teste de normalidade para os valores transformados do 10º bloco de dados.                                     | 87 |
| Figura III.1 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 2º bloco de dados.  | 88 |
| Figura III.2 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 3º bloco de dados.  | 88 |
| Figura III.3 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 4º bloco de dados.  | 89 |
| Figura III.4 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 5º bloco de dados.  | 89 |
| Figura III.5 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 6º bloco de dados.  | 90 |
| Figura III.6 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 7º bloco de dados.  | 90 |
| Figura III.7 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 8º bloco de dados.  | 91 |
| Figura III.8 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 9º bloco de dados.  | 91 |
| Figura III.9 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 10º bloco de dados. | 92 |

## Índice de Tabelas

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1 - Tipos de granulados usados na produção de rolhas técnicas. ....                                                                 | 3  |
| Tabela 3.1 - Principais compostos responsáveis pela contaminação do vinho e respetivos limites de deteção. ....                              | 16 |
| Tabela 3.2 - Compostos com papel na contaminação. ....                                                                                       | 17 |
| Tabela 3.3 - Diferentes limites de deteção e perceção do TCA em diversos vinhos. ....                                                        | 20 |
| Tabela 4.1 - Designação dos fatores do DOE com os respetivos níveis ....                                                                     | 32 |
| Tabela 4.2 – Matriz de planeamento. ....                                                                                                     | 32 |
| Tabela 5.1 - Valores médios de TCA (ppt) para a entrada, saída e redução para cada velocidade analisada no ano de 2018. ....                 | 38 |
| Tabela 5.2 - Amostragem dos BBs analisados, BB 3 e BB 11, e respetivas variâncias. .                                                         | 40 |
| Tabela 5.3 - Amostragem dos BBs analisados, BB 2 e BB 24, e respetivas variâncias. .                                                         | 40 |
| Tabela 5.4 - Valores médios e respetivas variâncias para o panorama global e cada sequência. ....                                            | 42 |
| Tabela 5.5 - Valores de entrada para a velocidade de 460 RPM. ....                                                                           | 43 |
| Tabela 5.6 - Valores de entrada para a velocidade de 460 RPM, expandido. ....                                                                | 43 |
| Tabela 5.7 - Valores de TCA obtidos na 1ª passagem a 460 RPM. ....                                                                           | 44 |
| Tabela 5.8 – Valores de TCA obtidos na 2ª passagem a 460 RPM. ....                                                                           | 44 |
| Tabela 5.9 - Eficiências para a velocidade de 460 RPM. ....                                                                                  | 45 |
| Tabela 5.10 - Valores de entrada para a velocidade de 620 RPM. ....                                                                          | 45 |
| Tabela 5.11 - Valores de entrada para a velocidade de 620 RPM, expandido. ....                                                               | 46 |
| Tabela 5.12 – Valores de TCA obtidos após a 1ª passagem a 620 RPM. ....                                                                      | 46 |
| Tabela 5.13 – Valores de TCA obtidos após a 2ª passagem a 620 RPM. ....                                                                      | 47 |
| Tabela 5.14 - Eficiências para a velocidade de 620 RPM. ....                                                                                 | 48 |
| Tabela 5.15 - Valores de entrada para a velocidade de 300 RPM. ....                                                                          | 48 |
| Tabela 5.16 - Valores de entrada para a velocidade de 300 RPM, expandido. ....                                                               | 48 |
| Tabela 5.17 - Fase de arranque para a 1ª passagem a 300 RPM. ....                                                                            | 49 |
| Tabela 5.18 - Fase de arranque para a 2ª passagem a 300 RPM. ....                                                                            | 49 |
| Tabela 5.19 - Eficiências para a velocidade de 300 RPM. ....                                                                                 | 50 |
| Tabela 5.20 - Eficiência de cada passagem e global para cada velocidade. ....                                                                | 51 |
| Tabela 5.21 - Eficiência de cada passagem e global para 300 RPM e 620 RPM. ....                                                              | 51 |
| Tabela 5.22 - DOE adaptado. ....                                                                                                             | 52 |
| Tabela 5.23 - Os diferentes DOE usados para a análise Kruskal-Wallis. ....                                                                   | 54 |
| Tabela 5.24 - Análise Kruskal-Wallis após fixar o número de passagens para 1. ....                                                           | 54 |
| Tabela 5.25 - Análise Kruskal-Wallis após fixar o número de passagens para 2. ....                                                           | 55 |
| Tabela 5.26 - Análise Kruskal-Wallis após fixar a velocidade para 300 RPM. ....                                                              | 55 |
| Tabela 5.27 - Análise Kruskal-Wallis após fixar a velocidade para 620 RPM. ....                                                              | 55 |
| Tabela 5.28 - Valores-p para os diferentes DOE. ....                                                                                         | 56 |
| Tabela 5.29 - Média de valores do 1º bloco de dados. ....                                                                                    | 57 |
| Tabela 5.30 – AMFE do Grupo 6. S-Severidade, O-Ocorrência, D-Deteção. ....                                                                   | 59 |
| Tabela 5.31 - Ações corretivas recomendadas e ações corretivas realizadas no período do estágio. S-Severidade, O-Ocorrência, D-Deteção. .... | 65 |
|                                                                                                                                              |    |
| Tabela I.1 - Critérios internos, de TCA, para aceitação de matéria prima e produtos na UI-Equipar. ....                                      | 73 |
| Tabela II.1 - Nomenclatura para as diferentes velocidades e número de passagens. ...                                                         | 74 |
| Tabela II.2 - Valores de TCA do 1º bloco de dados. ....                                                                                      | 74 |
| Tabela II.3 - Valores de TCA do 2º bloco de dados. ....                                                                                      | 74 |
| Tabela II.4 - Valores de TCA do 3º bloco de dados. ....                                                                                      | 75 |
| Tabela II.5 - Valores de TCA do 4º bloco de dados. ....                                                                                      | 75 |
| Tabela II.6 - Valores de TCA do 5º bloco de dados. ....                                                                                      | 75 |
| Tabela II.7 - Valores de TCA do 6º bloco de dados. ....                                                                                      | 76 |
| Tabela II.8 - Valores de TCA do 7º bloco de dados. ....                                                                                      | 76 |

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| Tabela II.9 - Valores de TCA do 8º bloco de dados.....    | 76 |
| Tabela II.10 - Valores de TCA do 9º bloco de dados.....   | 77 |
| Tabela II.11 - Valores de TCA do 10º bloco de dados. .... | 77 |

## Lista de Abreviaturas

AD – alta densidade

AGLO – Aglomerada

AMFE – Análise Modos de Falha e Efeitos

ANOVA – Análise de variância

BB – *BigBag*

BD – Baixa densidade

CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono

CP - 2-Clorofenol

CPOMT- *Chlorophenol O-Metiltransferase*

d<sub>5</sub>-TCA - d<sub>5</sub>-2,4,6-Tricloroanisol

DCA – 2,4-Dicloroanisol

DCP - 2,4-Diclorofenol

DELFIN - *Direct Environmental Load Focussed Inactivation*

DOE – Desenho de experiências

ECD – Captura de eletrões

EQD – Equipar Distribuição

HS – Cabeça de amostra

INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação

NPR – Número de Prioridade de Risco

PCA – Pentacloroanisol

PCP - Pentaclorofenol

RA – Rolha aglomerada

RCT – Rolha champanhe técnica

RN – Rolha *Neutrocork*

ROSA – Rate of Optimal Steam Application

SPME – microextração em fase sólida

TBA – 2,4,6-Tribromoanisol

TCA – 2,4,6-Tricloroanisol

TCA<sub>3</sub> – 2,3,6-Tricloroanisol

TCP – 2,4,6-Triclorofenol

TeCA – 2,3,4,6-Tetracloroanisol

TeCP – 2,3,4,6-Tetraclorofenol

TT – *TwinTop*

UI – Unidade industrial

# 1. Introdução

## 1.1. Contextualização do problema

Um dos problemas que afeta a indústria vinícola é o “*cork taint*” ou sabor a rolha. Este problema é causado pela presença de compostos contaminantes, responsáveis por desvios sensoriais indesejados.

Estima-se uma contaminação de entre 2,5 e 5% de rolhas [1]. A presença de compostos contaminantes é responsável por perdas de, aproximadamente, 100 milhões de Euros por ano, no mundo inteiro [2].

Como o nome indica, este problema é constantemente associado à cortiça e, por isso, é sobre a indústria corticeira que recaem os desafios de encontrar soluções para este problema. Dos vários compostos responsáveis por esta contaminação esta é, frequentemente, associada ao 2,4,6-Tricloroanisol (TCA). Estima-se que a presença deste composto está na origem de cerca de 80% das contaminações do vinho [3], induzindo no vinho sabores e aromas indesejados, tais como o sabor a mofo e aromas terrosos, entre muitos outros.

Devido aos elevados prejuízos, é urgente que os fornecedores de rolhas desenvolvam métodos para diminuir os níveis de TCA.

Existem vários métodos de erradicação de TCA, desde o uso de vapor de água, ao uso de CO<sub>2</sub> supercrítico ou até mesmo uso de radiação. Na UI-Equipar é usado o sistema ROSA (*Rate of Optimal Steam Application*) em granulados. Este sistema consiste numa aplicação direta de vapor de água no granulado de forma a extrair o TCA do mesmo. A eficiência do ROSA foi quantificada por agentes externos e apresentou resultados entre 75-85% [3].

No ano de 2018 a UI-Equipar teve um aumento de 367% reclamações devido a contaminação por TCA, em comparação com 2017. Sendo no contexto global 33% das reclamações totais de 2018 na UI-Equipar. Por essa razão foi implementado em 2019 um equipamento novo de erradicação de TCA, denominado por Grupo 6. Semelhante aos já usados na UI-Equipar este equipamento tem potencial para atingir eficiências maiores.

Esta dissertação insere-se na problemática da presença de TCA nos produtos da UI-Equipar.

Com o intuito de diminuir o número de reclamações e assegurar sempre que o produto está conforme, o objetivo desta dissertação passa por validar o novo equipamento adquirido pela UI-Equipar. Isto é, garantir que este apresenta uma eficiência de tratamento igual ou superior aos restantes equipamentos já usados. Além da validação, o estudo do método Duplo ROSA alinhado com os objetivos da UI-Equipar em atingir uma eficiência tratamento mais elevado garantindo que 99% do granulado tratado na UI-Equipar possua valores de TCA não detetável, ou seja, abaixo de 0,5 ppt (partes por trilião).

## **1.2. Enquadramento e Objetivos**

A presente dissertação tem como principal objetivo a validação do método Duplo ROSA. Para isso foram realizadas várias análises e experiências, tais como:

- Caracterização dos equipamentos existentes na UI-Equipar;
- Validação no novo equipamento adquirido, comparando com os já existentes;
- Realização de uma análise de modos de falha e efeitos ao novo equipamento e equipamentos adjacentes;
- Experiência de validação do método a implementar.

## **1.3. Estrutura da dissertação**

A presente dissertação está estruturada nos seguintes pontos:

### **Capítulo 1 – Introdução**

Introdução ao contexto do problema e à dissertação com os objetivos quanto à validação do novo método Duplo ROSA.

### **Capítulo 2 – Caso de Estudo**

Descrição da matéria-prima, do montado até à cortiça. Apresentação da Corticeira Amorim, da Unidade Industrial Equipar, do processo produtivo com incidência no processo produtivo do Grupo 6 do setor ROSA.

### **Capítulo 3 – Estado de Arte**

Revisão bibliográfica da indústria relativa à problemática do TCA na cortiça. E ainda, as ferramentas utilizadas na apresentação e discussão de resultados.

### **Capítulo 4 – Metodologia: Materiais e Métodos**

Descrição das metodologias utilizadas na presente dissertação para obtenção de dados e métodos experimentais das experiências efetuadas.

### **Capítulo 5 – Apresentação e Discussão de Resultados**

Apresentação e discussão das análises e experiências referidas anteriormente.

### **Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões de Trabalho futuro**

Resumo das principais conclusões do trabalho realizado e apresentação de sugestões de trabalho futuro.

## 2. Caso de Estudo

### 2.1. Unidade Industrial Equipar

#### 2.1.1. Introdução

Na UI-Equipar produz-se rolhas técnicas aglomeradas e rolhas técnicas *TwinTop* [4], como apresentado na Figura 2.1.



Figura 2.1 - Da esquerda para a direita, Rolha aglomerada e Rolha *TwinTop*.

Estas rolhas são produzidas com recurso a diferentes granulados, RCT, RA ou RN. Estes granulados apresentam dimensões e características diferentes, como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Tipos de granulados usados na produção de rolhas técnicas.

| Granulado | Designação              | Granulometria (mm) |
|-----------|-------------------------|--------------------|
| RCT       | Rolha Champanhe Técnica | entre 3 e 7        |
| RA        | Rolha Aglomerada        | entre 2 e 3        |
| RN        | Rolha <i>Neutrocork</i> | entre 1 e 2        |

Existe um diverso leque de calibres, tipo de granulado, tonalidades e outras características de rolhas produzidas. Fica ao critério do cliente escolher o tipo de rolha que quer. O processo que leva à produção das rolhas técnicas está descrita no subcapítulo 2.1.2.

#### 2.1.2. Processo produtivo

O processo produtivo de rolhas na UI-Equipar começa na receção de matéria prima. Esta pode vir na forma de Refugo, Broca e Especial e é encaminhada para a trituração.

Na Figura 2.2 está representado o fluxo produtivo de granulado, incluindo tratamento.

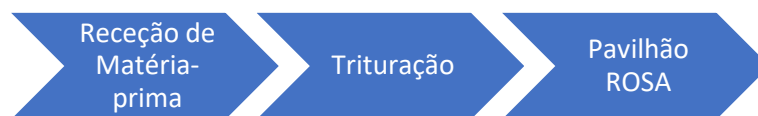


Figura 2.2 - Processo produtivo da trituração da UI-Equipar

No processo de trituração, a matéria prima dá origem a 5 produtos e um resíduo (terras). Os 5 produtos na UI-Equipar são:

- RCT;
- RA;
- RN;
- BD;
- AD.

Destes apenas o RCT, RA e RN, são usados na UI-Equipar para a produção de rolhas técnicas *TwinTop* e aglomeradas.

Dos silos da trituração, o granulado é encaminhado para o pavilhão ROSA onde é tratado para remoção de TCA. Este tratamento é o foco desta dissertação por isso será explicado em mais detalhe posteriormente.

Do pavilhão ROSA, o granulado é encaminhado para o pavilhão *TwinTop* (TT) ou para o pavilhão Aglomerada (AGLO) consoante a necessidade e procura dos mesmos, ou ainda para expedição. O esquema presente na Figura 2.3 representa o fluxo produtivo no pavilhão TT.

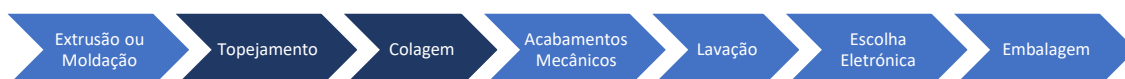


Figura 2.3 - Processo produtivo na fábrica TT.

No pavilhão AGLO, o fluxo difere ligeiramente visto que não inclui a etapa de topejamento e colagem, como representado no esquema da Figura 2.4.

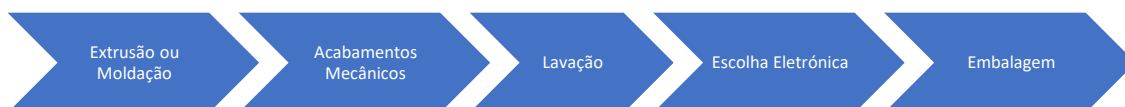


Figura 2.4 - Processo produtivo na fábrica AGLO.

Na primeira fase da Extrusão, o granulado é misturado com cola, látex, óleo parafínico em quantidades definidas consoante o tipo de granulado. No caso da Moldação não se usa látex na mistura.

Se o granulado for para extrudir, a mistura é encaminhada para a linha correspondente da misturadora. Esta linha é constituída por 8 extrusoras onde, por ação de aquecimento e compressão, são formados bastões. Quando atingem o tamanho desejado, os bastões são cortados por uma serra ativada no momento.

Caso seja para moldar, a mistura é encaminhada para moldes que, através da ação de compressão e aquecimento, forma os corpos desejados.

Após a Moldação, os corpos podem apresentar irregularidades no topo. Durante o processo seguinte, o topejamento, os corpos são alisados no topo, ou seja, topejados.

Na etapa seguinte, durante a Colagem, são colados discos no topo dos corpos. Estes discos são categorizados com base na sua qualidade, influenciando o preço do produto final. De modo a garantir a eficácia desta etapa, após a colagem, os corpos são encaminhados para uma estufa onde ocorre a solidificação da cola.

Posteriormente, os corpos são encaminhados para os Acabamentos Mecânicos, onde são retificados e/ou chanfrados, de acordo com a especificação desejada. A partir desta etapa, o produto adquire a designação de rolha.

Na Lavação, tem-se como objetivo o despoeiramento das rolhas e a definição da sua tonalidade. As rolhas são expostas a vários produtos químicos, conforme o desejado, em ciclos que variam entre 1 hora e 30 minutos a 3 horas.

Após a lavação, as rolhas são escolhidas eletronicamente. Neste processo, são avaliados os defeitos nas rolhas e nos discos e as rolhas são classificadas consoante o tipo e quantidade de defeitos que apresentam, sendo-lhes atribuída uma classe que é refletida no preço do produto final. As rolhas aprovadas seguem para a Embalagem ou são encaminhadas para a Equipar Distribuição (EQD).

Na Figura 2.5 está representado o fluxo produtivo na EQD.



Figura 2.5 - Processo produtivo na fábrica EQD.

As rolhas que são enviadas para a EQD são tratadas e/ou marcadas a tinta ou fogo, aumentando o seu valor comercial.

Todas as rolhas expedidas para cliente externo são encaminhadas para o armazém que está encarregue da expedição de rolhas.

### 2.1.3. Fluxo produtivo do sistema ROSA

Como referido anteriormente, o sistema ROSA consiste numa destilação com vapor de água com o intuito de remover TCA dos granulados de cortiça. A Figura 2.6 representa o fluxograma do setor ROSA no tratamento de granulado RCT

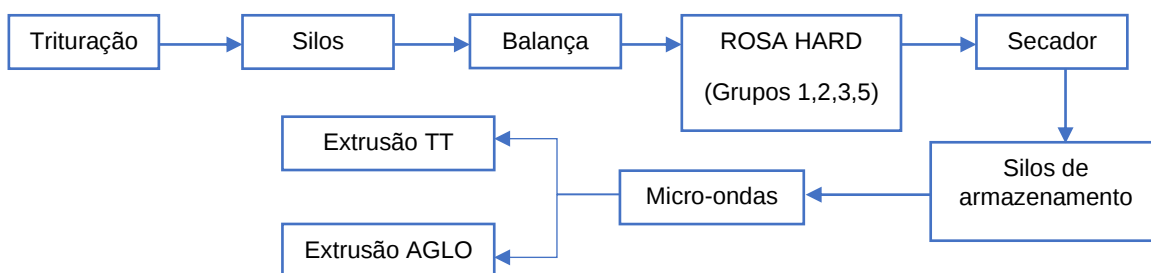


Figura 2.6 - Fluxo produtivo dos Grupos 1,2,3,5 na secção ROSA.

A Figura 2.6 representa o fluxo produtivo do setor ROSA no tratamento de granulado RA ou RN.

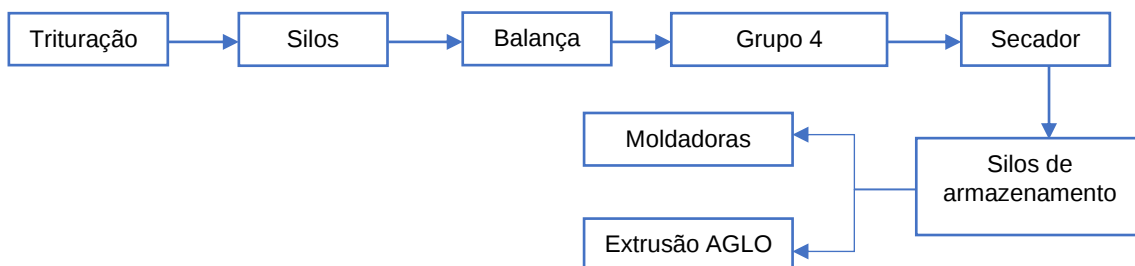


Figura 2.7 - Fluxo produtivo do Grupo 4 na secção ROSA.

No entanto, no contexto desta dissertação foi usado o novo grupo implementado no início de 2019, denominado de Grupo 6. Diferente dos anteriores, o fluxo deste é descrito na Figura 2.8.

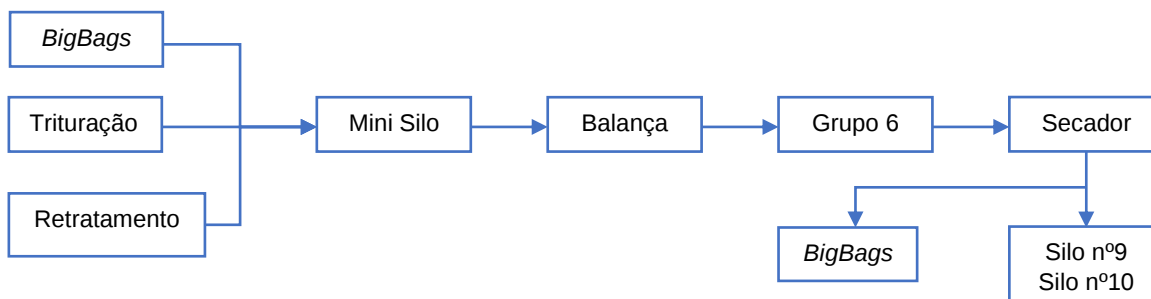


Figura 2.8 - Fluxo produtivo do Grupo 6 na secção ROSA.

O processo começa com a alimentação do mini silo, Figura 2.9, que assegura alimentação de granulado constante ao grupo de forma a garantir continuidade do processo.



Figura 2.9 - No plano superior encontra-se o Mini-Silo. No plano inferior encontra-se a alimentação usando BBs.

Este mini silo pode ser alimentado por diferentes vias. Podem ser usados *BigBags* (BBs), Figura 2.9, ou pode ser alimentado por transporte pneumático diretamente de silos existentes na secção Trituração ou dos silos 9 e 10 para novo tratamento.

Do mini silo segue para a balança onde é medido o caudal mássico de granulado que entra no grupo.

O Grupo 6, Figura 2.10, consiste em dois pares de tubos cilíndricos sobrepostos. Cada um dos tubos tem doze entradas de vapor que, podem estar fechadas ou abertas, consoante o tipo de granulado e granulometrias do mesmo. O granulado é aumentado na parte superior do grupo. Percorre todo o comprimento dos tubos superiores, com o auxílio dos sem-fim, antes de cair por gravidade para os tubos inferiores. Após percorrer os tubos inferiores segue para o secador.



Figura 2.10 - Grupo 6.

Esta é a etapa mais importante na erradicação do TCA. Nesta etapa do processo o granulado está em contato direto com o vapor. Esta etapa é essencial na redução de níveis de TCA. Como explicado no subcapítulo 3.3.1, o TCA apresenta uma volatilidade muito alta. Com uma temperatura de volatilização de 60°C o contato direto com vapor de água, a temperaturas superiores a 120°C, é essencial para elevar a temperatura do granulado e do meio ambiente. As temperaturas dentro dos tubos do Grupo 6 atingem os 100°C. A esta temperatura o TCA presente no granulado volatiliza e juntamente com o vapor de água é retirado pela extração do grupo. No entanto, o granulado aumenta a sua percentagem de humidade e aumenta o valor de massa volúmica e fica, assim, fora dos parâmetros necessários para a produção de corpos.

É então necessário que depois de tratado o granulado, este seja encaminhado para o secador rotativo de maneira a corrigir para a especificação desejada, representado na Figura 2.11.



Figura 2.11 - Secador rotativo posterior ao Grupo 6.

O secador em questão é um secador rotativo. O granulado é seco devido ao contato indireto com vapor que passa por tubos dentro do secador.

Depois do secador, o granulado é encaminhado consoante a necessidade dos clientes internos e externos, podendo ser armazenado tanto em BB ou nos silos número 9 e 10.

#### 2.1.4. Controlo de TCA em Granulados

O controlo de TCA à chegada dos granulados, na secção ROSA, é realizado de maneiras diferentes consoante a origem destes.

Se for proveniente da trituração interna é retirada uma amostra por turno antes do tratamento por cada tipo de granulado e sempre que mudam de lote. As amostras são devidamente identificadas com o tipo de granulado, respetivo lote, hora a que foi retirada e qual o turno onde foi retirada.

Se for granulado adquirido externamente, o controlo é mais apertado. Num lote de 24 BBs são retiradas amostras de 5 BBs de acordo com o procedimento interno. Sempre identificadas com o nome do fornecedor, respetivo lote e número do BB. Desta maneira se o resultado de TCA for o indesejado é rejeitado o BB analisado, o anterior e o posterior, e finalmente devolvido ao fornecedor.

O controlo de TCA após tratamento, difere apenas no número de amostras. São retiradas amostras de 2h em 2h de cada um dos tubos dos grupos, conforme uma escala.

Após a recolha as amostras são encaminhadas para o laboratório e é feita uma análise cromatográfica. Aqui de cada amostra são retiradas 45 gramas, no caso de ser RCT e RA, e 35 gramas se for RN, e colocadas num frasco de 0,5L. A cada frasco com RCT ou RA é adicionado 425 ml de solução hidroalcoólica a 12%, frascos com RN levam 450 ml. De seguida os frascos são colocados na estufa a 30°C durante 50 minutos. Após este tempo, cada frasco é pipetado.

De cada frasco são pipetados 10 ml para um *vial* de cromatografia onde previamente se colocou entre 2 e 3 gramas de cloreto de sódio. De seguida, são pipetados 100 µl de solução padrão interno de 2,3,6-TCA. Daqui as amostras seguem para o cromatógrafo para análise do teor de TCA.

Como dito anteriormente, no caso de ser granulado adquirido externamente, esta análise vai decidir se o granulado é aprovado para consumo ou é rejeitado. No entanto, o mesmo não se passa com o granulado produzido internamente. Como é proveniente de um lote de matéria-prima que já foi previamente analisado e aprovado, este é consumido mesmo antes de serem conhecidos os resultados.

### 3. Estado de Arte

#### 3.1. Do Montado à Cortiça

##### 3.1.1. O Montado

O montado de sobreiro é um dos mais ricos ecossistemas do mundo. São dos mais peculiares ecossistemas pelo delicado equilíbrio que apresentam e por apenas existirem na bacia mediterrânea. Desenvolvem-se desde o nível do mar até 500 metros de altura nos climas quentes e húmidos mediterrânicos. Ocorrendo de forma natural em Portugal e Espanha, o sobreiro também existe, na Europa, no sul de França e na costa ocidental de Itália, e em África, nomeadamente, Marrocos, Argélia e Tunísia. A Figura 3.1 representa a distribuição do montado no mundo, onde é evidente a sua predominância na Península Ibérica [5].

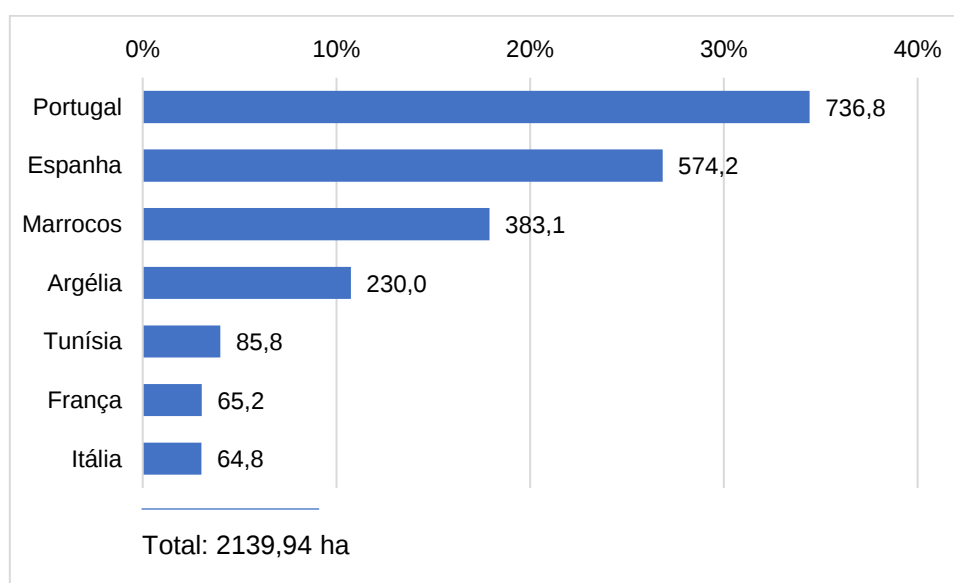


Figura 3.1 - Distribuição do montado no mundo.

A área do montado tem vindo a crescer cerca de 3% nos últimos 10 anos, como consequência de diversos programas de reflorestação. Mais de 130 mil hectares foram plantados em Portugal e Espanha nas duas últimas décadas [5].

##### 3.1.2. O Sobreiro e o Descortiçamento

O sobreiro, também conhecido por *Quercus suber* L., é capaz de produzir cortiça de forma sustentável e com a máxima qualidade. Típico da região mediterrânica, pode viver, em média, 200 anos, apesar dos vários descortiçamentos que sofre ao longo da vida. É uma árvore perene, possuindo folhagem verde todo o ano, o que permite que realize fotossíntese durante um tempo mais prolongado do que árvores de folhagem sazonal.

Em Portugal, o sobreiro tem estatuto de património nacional desde dezembro de 2011. Esta árvore está legalmente protegida e o seu abate é ilegal ao abrigo do Decreto-Lei nº 254/2009 de 24 de setembro [6].

São necessários 25 anos para que o sobreiro comece a produzir cortiça viável para a produção de rolhas. No primeiro descortiçamento, também designado por desbóia, obtém-se uma cortiça com uma estrutura bastante irregular e com elevada dureza. É designada por cortiça virgem e, devido às suas características, não pode ser utilizada para a produção de rolhas, sendo por isso utilizada para pavimentos ou isolamentos, entre outros. Nove anos depois da desbóia, procede-se ao segundo descortiçamento, que resulta numa cortiça de estrutura regular, mas que ainda apresenta uma dureza imprópria para a produção de rolhas. Esta cortiça é designada por cortiça secundária.

É só a partir do terceiro descortiçamento que se obtém cortiça com as propriedades necessárias para ser utilizada na produção de rolhas [7]. É chamada cortiça amadia ou de reprodução e apresenta uma estrutura regular. A partir desta altura, o sobreiro fornece cortiça de qualidade de nove em nove anos, durante cerca de um século e meio, resultando em aproximadamente 15 descortiçamentos durante toda a vida do sobreiro.

A extração de cortiça é realizada no final da Primavera e durante o Verão, entre meados de maio até agosto. É fundamental que o clima seja propício ao descortiçamento.

Em Portugal, o descortiçamento de sobreiros está legislado. O Decreto-Lei nº 169/2001 de 25 de maio [8], alterado pelo Decreto-Lei nº 155/2004, de 30 de junho [9], aborda várias regras para o descortiçamento do sobreiro.

Neste decreto-lei são abordados vários tópicos, de salientar:

- A desbóia só é permitida em sobreiros que, a 1,30 metros do solo, tenham um perímetro igual ou superior a 70 centímetros.
- A altura do descortiçamento não pode exceder múltiplos de perímetro do tronco, medidos a 1,30 metros do solo:
  - 2 vezes, para árvores produtoras de cortiça virgem;
  - 2,5 vezes, para árvores produtoras de cortiça secundária;
  - 3 vezes, para árvores produtoras de cortiça amadia.
- Não é permitida a extração de cortiças de amadia ou secundária em sobreiros com menos de 9 anos de criação, exceto quando autorizado pelo ICNF para efeitos de acertos de meças ou folhas de extração.
- No ato de extração é obrigatória a inscrição, com tinta indelével e de forma visível, do algarismo das unidades do ano de extração.

### 3.1.3. A Cortiça

A cortiça é a casca do sobreiro [7]. É uma matéria 100% vegetal, extraída dos sobreiros sem prejudicar o normal desenvolvimento do sobreiro. Faz parte do sistema de periderme (pele) que reveste o caule/tronco da árvore.

A cortiça é um material único pelas suas características e abrangência de aplicações em que pode ser utilizada. Entre outras características, salienta-se a sua densidade baixa, cerca de 0,16 gramas por centímetro cúbico, ser impermeável a líquidos e gases, ser elástica e compressível, e ser um ótimo isolante térmico e acústico. Estas características conferem à cortiça a sua elevada aplicabilidade [10].

As características referidas acima devem-se à estrutura celular e à composição química da cortiça. A cortiça é composta por:

- Suberina (45%)
- Leninha (27%)
- Polissacarídeos (12%)
- Ceróides (6%)
- Taninos (6%)

O principal componente da cortiça é a suberina, uma mistura de ácidos orgânicos, e que constitui a base de formação das paredes celulares. Devido à sua composição química, impede a passagem de gases e líquidos, conferindo impermeabilidade à cortiça [11].

A cortiça é formada através do processo contínuo de adição de anéis de cortiça por um conjunto de células mãe, também conhecido por felogénio. A homogeneidade da cortiça no revestimento da árvore deve-se à capacidade do felogénio se manter em atividade durante toda a vida do sobreiro.

Na Figura 3.2 está representada a produção anual mundial de cortiça. É de salientar que a produção anual de cortiça em Portugal é, em média, de 100 mil toneladas.

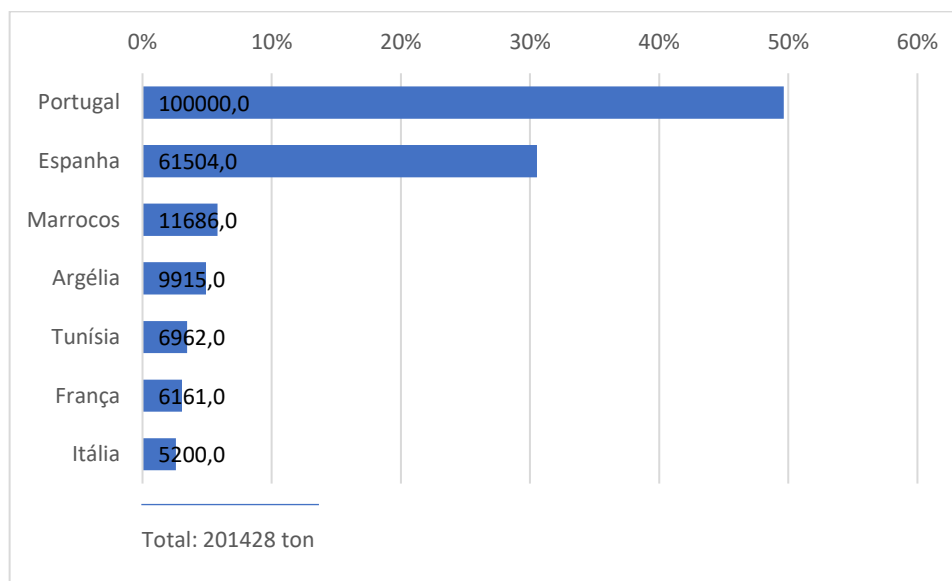


Figura 3.2 - Produção mundial de cortiça.

### 3.2. Contaminação do Vinho

A contaminação do vinho pode suceder antes do engarrafamento ou por contacto com uma rolha contaminada [12]. Não se sabe ao certo qual das duas é mais frequente visto que, normalmente, a contaminação é sempre associada à rolha e não se fazem os devidos despistes.

No primeiro caso, a contaminação ocorreu na adega. Nesta situação, tanto as rolhas como o vinho podem ser alvo de contaminação [13]. Se as adegas não usarem sistemas de limpeza eficientes e sem produtos clorados, a produção de compostos contaminantes é quase inevitável. No cenário em que apenas o vinho está contaminado, por estar em contato com superfícies contaminadas ou até mesmo barris contaminados, a rolha, após o engarrafamento, pode atuar como um agente descontaminante do vinho, devido à migração de compostos contaminantes do vinho para a rolha [14].

No segundo caso, trata-se de uma contaminação que aconteceu anteriormente à extração das pranchas de cortiça da árvore [15]. Neste caso, durante o processo de produção de rolhas, não foi realizado o tratamento indicado à matéria prima ou não foram respeitadas as diversas normas da indústria.

A migração de compostos presentes na cortiça que contaminam o vinho depende de vários fatores:

- A solubilidade dos compostos no vinho e a sua afinidade pela superfície e interior da cortiça;

- A localização dos compostos na rolha, se estão na superfície ou na parte interna;
- A velocidade da migração dos compostos presentes na rolha para o vinho;
- O volume de vinho em contato com a rolha.

A indústria corticeira passou por inúmeras evoluções desde os primeiros combates à contaminação. Estão registadas cerca de 691 patentes relacionadas com a cortiça, desde aplicações e processo industriais [7].

Várias estratégias de prevenção foram aplicadas, entre as quais [2]:

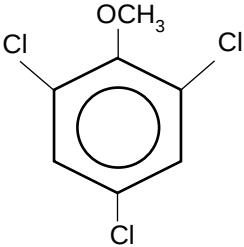
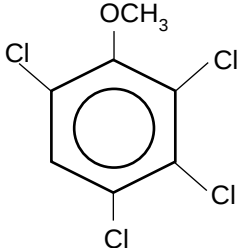
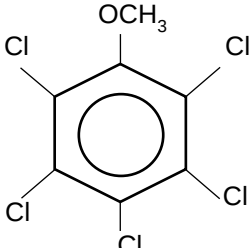
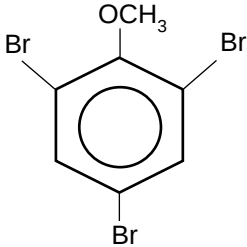
- Melhores métodos de colheita e controlo nas florestas;
- Rigorosos métodos de armazenamento de matéria prima;
- Novos procedimentos de escolha de cortiça;
- A alteração de soluções cloradas para soluções hidróxidas na limpeza e despoeiramento das rolhas;
- A implementação de análises químicas com recurso a cromatografia de forma a identificar e rejeitar contaminações;
- Proibição do uso de compostos clorados em todas as fases do processo de fabrico de rolhas.

Para além da melhoria nas estratégias de prevenção, têm sido desenvolvidos diversos sistemas de certificação de qualidade, de forma a garantir que o produto tem a qualidade desejada [16].

- Systecode;
- Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR);
- *Hazard Analysis and Critical Control Points* (HACCP);
- Normas ISO, tais como, ISO 9001 (Qualidade); ISO 22000 (Segurança alimentar), e ISO 14001 (Ambiente);
- *Forest Stewardship Council®* (FSC®).

Existem vários compostos capazes de contaminar o vinho. A Tabela 3.1 mostra os principais compostos responsáveis pela contaminação [12].

Tabela 3.1 - Principais compostos responsáveis pela contaminação do vinho e respectivos limites de detecção.

| Composto     | Estrutura                                                                           | Limites de detecção                                                                                                        |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2,4,6-TCA    |    | Em água:<br>30-300 pg/L<br>Em solução alcoólica (vinho):<br>1,5-3 ng/L                                                     |
| 2,3,4,6-TeCA |    | Em água:<br>4 ng/L<br>Em solução alcoólica (vinho):<br>10-15 ng/L (vinho branco ou tinto)<br>5 ng/L (vinhos efervescentes) |
| PCA          |   | > 50 µg/l                                                                                                                  |
| 2,4,6-TBA    |  | Em água:<br>8-30 pg/L<br>Em solução alcoólica (vinho):<br>3,4 ng/L                                                         |

No entanto, existem outros compostos capazes de contaminar o vinho. A Tabela 3.2 indica, entre os já mencionados, os restantes compostos e respetivos papéis na contaminação do vinho [3].

Tabela 3.2 - Compostos com papel na contaminação.

| <b>Composto</b>                     | <b>Papel na contaminação</b>                                                |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| TCA                                 | Principal contributo                                                        |
| 2,4-DCA                             | Improvável de ser um contributo significativo                               |
| 2,6-DCA                             |                                                                             |
| TeCA                                | Improvável de ser um contributo significativo                               |
| PCP                                 | Improvável de ser um contributo significativo                               |
| 2-Metoxi-3,5-dimetilpirazina (MDMP) | Causa primária, mas requer mais estudos                                     |
| Geosmina                            | Possível causa primária, mas degrada-se muito rápido                        |
| 1-Metilisoborneol                   | Contributo significativo                                                    |
| 1-octa-3-ona                        | Contributo significativo                                                    |
| 1-octa-3-ol                         |                                                                             |
| Guaiacol                            | Provável causa primária, mas pouco provável de ser contributo significativo |
| Sesquiterpenos                      | Incerto, requer mais estudos                                                |
| cis-1,5-Octadien-3-ona              | Incerto, apresentam-se em concentrações pequenas para causar contaminação   |
| cis-1,5-Octadien-3-ol               |                                                                             |
| 2-Metoxi-3-iso-propilpirazina       | Possível contributo significativo                                           |

De seguida, são explicados os principais compostos responsáveis pela contaminação do vinho, nomeadamente o 2,4,6-Tricloroanisol (TCA).

### 3.3. Haloanisóis

Haloanisóis são compostos orgânicos derivados de clorofenóis. São sintetizados por, maioritariamente, fungos filamentosos como resposta biológica para diminuir a toxicidade dos clorofenóis. Estes organismos produzem haloanisóis através de reações de metil-oxidação. Para isto desenvolveram duas estratégias diferentes [12]:

- Segregação de enzimas oxidativas para degradar os compostos fenólicos fora das células;
- Como os clorofenóis são compostos lipossolúveis, podem difundir-se no interior destes fungos. No interior das células, os fungos promovem a ativação da enzima *Clorofenol O-Metiltransferase* (CPOMT), responsável pela síntese de haloanisóis. Esta enzima é responsável pela síntese da maior parte dos haloanisóis, nomeadamente, cloroanisóis e bromoanisóis.

Os haloanisóis apresentam, logicamente, uma toxicidade inferior à dos clorofenóis, e após serem segregados são rapidamente adsorvidos por madeiras, cortiças ou qualquer outro material onde haja crescimento de fungos filamentosos. Devido ao extenso uso dos clorofenóis como pesticidas este encontra-se muito presente em solos e aquíferos, como referido no subcapítulo 3.4. Por esta razão a presença de clorofenóis é sistemática, e por consequência, a formação de haloanisóis também.

Haloanisóis são compostos com limites de perceção, isto é, valor mínimo ao qual o composto é sentido no paladar ou olfato, bastante baixos, na ordem de ng/L (nanogramas por litro) [14]. Estes limites baixos, fazem com que quantidades muito pequenas sejam detetadas no aroma e sabor. Estes compostos possuem diversas características que os tornam diferentes, entre eles, a sua alta volatilidade, são facilmente transmitidos pelo ar e têm uma boa capacidade de adesão a diversos materiais.

#### 3.3.1. 2,4,6-Tricloroanisol (TCA)

O 2,4,6-Tricloroanisol (TCA) é um composto apolar, quimicamente estável, que não se degrada no vinho ao longo do tempo [3]. Ou seja, contaminações com TCA permanecem presentes se não houver ações físicas tais como desorção ou absorção pela cortiça. O TCA, para além de não ter qualquer impacto na saúde humana, é caracterizado pela sua elevada volatilidade, apresentando uma temperatura de volatilização de 60°C, e pelo baixo valor de perceção sensorial em vinhos, entre 1,5 a 2 ng/l [17]. Concentrações superiores aos valores indicados causam a deterioração do vinho.

Apesar de existirem várias hipóteses para a produção de TCA [14], apenas uma está cientificamente comprovada: a biometilação de 2,4,6-Triclorofenol (TCP). O TCA tem origem no TCP e pode ser produzido por fungos de forma extra ou intracelular, como referido no subcapítulo

3.3. Na primeira, os fungos segregam enzimas oxidativas, como a lacase, quando entram em contacto com o TCP. Desta maneira, o TCP é degradados fora das células do fungo. Por outro lado, como o TCP é lipossolúvel, tem a capacidade de penetrar a parede celular e podendo atingir o núcleo, onde pode causar danos irreversíveis a proteínas ou ao material genético. Para evitar estes danos, o fungo, imediatamente, ativa a enzima CPOMT. Esta enzima catalisa a metilação do TCP em TCA como representado na Figura 3.3.

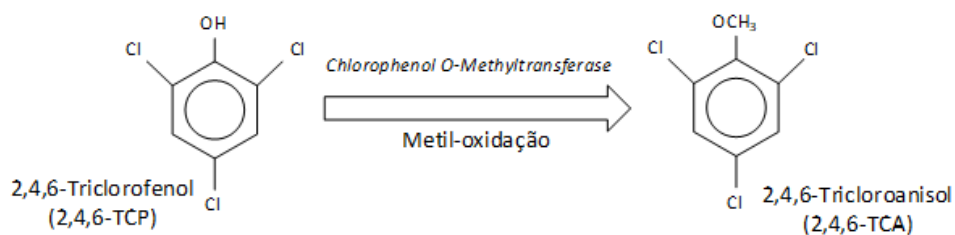


Figura 3.3 - Síntese de TCA a partir do TCP.

O TCA tem diferentes limites de perceção e deteção, consoante o meio onde está inserido. A Tabela 3.3 mostra os diferentes limites em diferentes meios em estudos realizados anteriormente [3].

Tabela 3.3 - Diferentes limites de detecção e percepção do TCA em diversos vinhos.

| Limites de<br>detecção<br>(ng/L)  | Limites de<br>percepção<br>(ng/L) | Meio                            | Referência                     |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1,4                               |                                   | Vinho <i>Pinot Noir</i>         | Duerr (1985)                   |
| 1,5                               |                                   | Vinho branco                    | Thevenet et al.<br>(undated)   |
| 2                                 |                                   | Vinho branco seco               | Hervé et al. (2004)            |
| 2,1                               |                                   | Vinho <i>Chardonnay</i>         | Prescott et al. (2005)         |
| 2,2-4,6                           |                                   | Vários vinhos tinto e<br>branco | Liacopoulos et al. (1999)      |
| 4                                 |                                   | Vinho branco seco sem<br>aroma  | Amon et al. (1989)             |
| 17 <sup>a</sup> /210 <sup>b</sup> |                                   | Vinho branco                    | Suprenant and Butzke<br>(1996) |
|                                   | 4,2                               | Vinho branco                    | Thevenet et al.<br>(undated)   |
|                                   | 6                                 | Vinho branco seco               | Hervé et al. (2004)            |
|                                   | 10                                | Vinho tinto e branco            | Buser et al. (1982)            |

<sup>a</sup>-Painel experiente

<sup>b</sup>-Painel inexperiente

### 3.4. Clorofenóis

Clorofenóis são compostos sintéticos, ou seja, não são encontrados na natureza sem a sua prévia utilização. Devido à sua origem sintética é difícil encontrar microorganismos que consigam degradar estes compostos. Como consequência são compostos que podem existir nos ecossistemas durante décadas [12].

A Figura 3.4 mostra os diferentes compostos clorofenólicos [12].

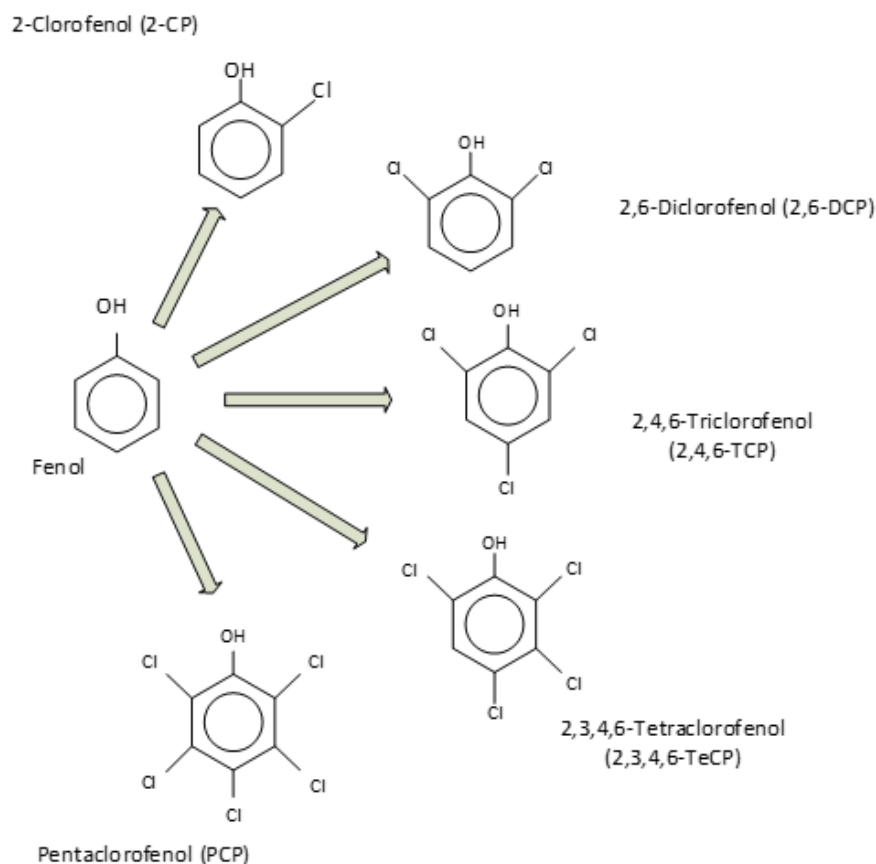


Figura 3.4 – Estrutura de fenol e derivados clorofenólicos.

A família dos clorofenóis tem aplicações diversas, tais como, latas de comida, tintas látex, na agricultura como pesticida, entre outras.

O uso abrangente de clorofenóis deve-se às suas características, tais como [14]:

- Compostos ácidos, polares e lipossolúveis
- Compostos de síntese fácil e baixo custo
- Um grande espectro de utilização

Os clorofenóis estão presentes na cortiça, principalmente, devido à sua extensa utilização como biocidas, nas florestas e campos agrícolas, até finais dos anos 70. Estes biocidas tinham na sua composição compostos como o Triclorofenol (TCP), o tetraclorofenol (TeCP) e, principalmente, o pentaclorofenol (PCP).

Estudos indicam que as 200 000 toneladas usadas por ano na década de 1970-1980 são, ainda hoje, a principal fonte de clorofenóis no ambiente.[15]

Pentaclorofenol é dos clorofenóis com mais vasta utilização em diversas áreas. Atualmente, o uso de pentaclorofenol é restrito a preservantes de madeira devido à toxicidade que apresenta e à facilidade com que permanece no ambiente após a sua utilização [18].

### 3.5. Diferentes Tipos de Remoção de TCA

Entre os diversos métodos de redução de TCA encontra-se o sistema ROSA (*Rate of Optimal Steam Application*). Atualmente, é o método usado na UI-Equipar para redução de TCA no granulado.

O método ROSA consiste na aplicação direta de vapor de água no granulado [19]. Mais detalhadamente, é uma destilação a vapor, controlada, onde vapor de água sob pressão promovem a saída de compostos voláteis da cortiça. A saída destes compostos é promovido pelo aumento de temperatura do granulado e consequente arraste com o vapor de água. A utilização de vapor de água direto pode causar alterações na aparência e nas propriedades físicas da cortiça e consequente a recontaminação da cortiça na condensação do vapor utilizado, se utilizado em condições erradas [19]. Deste modo, o sistema ROSA teve de ser otimizado e aperfeiçoado, de modo a ultrapassar estes problemas, sendo atualmente aplicado a diversos produtos de cortiça.

O sistema ROSA foi validado internamente e por vários estudos independentes. Atualmente, apresenta uma eficiência entre 75% a 80% [3].

Um processo alternativo ao ROSA, designado por *Diamant*, consiste numa extração de fluídos supercríticos. Neste caso, CO<sub>2</sub> supercrítico é usado como o solvente. Este processo distingue-se pela pouca utilização de solvente e pelas altas taxas de retenção de TCA [20].

Existem outros métodos de remoção ou inibição de compostos como o TCA, ou outros compostos responsáveis pela contaminação do vinho. Estes têm uma menor relevância e menos aplicação na indústria quando comparados com os anteriores [21]. Estes métodos serão brevemente abordados:

- Solventes orgânicos

Sistema INNOCORK consiste numa destilação com recurso a álcool etílico, com resultados acima dos 50% dos níveis de contaminação [14].

- Radiação

DELFIN (*Direct Environmental Load Focussed Inactivation*) usa radiação micro-ondas para penetrar na cortiça e por ação do calor volatilizar os compostos presentes na cortiça.

- Radiação Beta

A companhia IONMED desenvolveu tecnologias de remoção com base nas radiações  $\beta$  (Beta) de forma a esterilizar a cortiça, no entanto, não elimina os cloroanísóis já presentes.

- Radiação GAMA

O INETI (Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação) desenvolveu uma tecnologia com base em radiações  $\gamma$  (Gama).

- Aditivos

Symbios - Utilização de um aditivo para a água de cozedura, este aditivo adere às paredes das células da cortiça e à prancha de cortiça, inibindo o crescimento microbiano.

- Enzimas

SUBERBASE- Com recurso a enzimas que oxidam compostos fenólicos é reduzido a contaminação na cortiça [22].

### **3.6. Técnicas de análise**

De modo a averiguar se existem compostos contaminantes na amostra a analisar, existem duas análises que se podem fazer, uma análise qualitativa e uma análise quantitativa.

A análise qualitativa permite identificar se existem compostos contaminantes na amostra, no entanto, não permite saber ao certo a quantidade destes. Esta análise denomina-se análise sensorial.

A análise quantitativa permite identificar se existem compostos contaminantes e a quantidade destes na amostra analisada. Para esta análise são usados métodos cromatográficos. Estes métodos são o melhor modo de avaliar uma contaminação e é reconhecido como o método mais fiável.

#### **3.6.1. Análise Sensorial**

A análise sensorial é uma das técnicas implementadas no controlo de qualidade, para averiguar possíveis contaminações. Esta análise permite identificar se o objeto em estudo, rolas ou discos, está ou não contaminado, através do olfato ou paladar. Apesar de ser impossível quantificar a contaminação, permite ao laboratório fazer uma avaliação qualitativa da contaminação.

O limite de deteção de compostos contaminantes varia com base na experiência do avaliador e varia entre avaliadores, mesmo quando estes são igualmente experientes. O limite de deteção indica o valor mínimo do estímulo sensorial ao qual existe a perceção de contaminação e varia consoante a solução usada na análise, quer seja apenas água ou soluções alcoólicas.

Como referido anteriormente, há vários compostos contaminantes e cada um emite um ou vários aromas característicos que indicam a sua presença. Para ajudar na determinação da

contaminação, a Quercus elaborou uma roda dos aromas dos compostos mais frequentes na cortiça, Figura 3.5 [23].



Figura 3.5 - Roda dos aromas Quercus.

### 3.6.2. Análise Cromatográfica por GC-SPME

De modo a quantificar o teor de TCA presente, recorre-se à cromatografia gasosa e ao método de microextração em fase sólida (SPME).

A técnica de SPME pode funcionar com duas abordagens diferentes [24]:

- Sistema de duas fases: amostra ocupa o volume total do recipiente;
- Sistema de três fases: amostra ocupa parcialmente o volume total do recipiente. Neste caso, as três fases correspondem à amostra, líquida ou sólida, ao espaço de cabeça da amostra (HS) e ao suporte sólido do recipiente.

Existem ainda duas diferenças no uso da cromatografia gasosa. A diferença entre as duas é o tipo de detetor usado e o padrão interno utilizado [25].

Uma delas é o uso de um detetor de captura de eletrões (ECD). Neste caso, o padrão utilizado é o 2,3,6-Tricloroanisol (TCA<sub>3</sub>). Este padrão tem a mesma composição atómica do TCA, mas apresenta uma distribuição diferente da posição dos átomos de cloro, de forma a ser possível a distinção entre os dois. É importante a concentração do padrão ser bem definida e específica para permitir uma quantificação precisa da contaminação.

A outra maneira passa pelo uso de um detetor de espectrometria de massa, e neste caso o padrão para a análise do TCA seria o d<sub>5</sub>-2,4,6-tricloroanisol (d<sub>5</sub>-TCA). Neste padrão as moléculas apresentam a mesma estrutura, mas possuem uma maior massa.

O método cromatográfico veio possibilitar a quantificação do teor de TCA, sendo uma ajuda vital no combate ao TCA.

### 3.7. Minitab Statistical Software

O Minitab é um programa de análise estatística, com uma interface intuitiva. Esta interface permite uma aprendizagem fácil e rápida. Este programa é composto por ferramentas, tais como, Cartas de Controlo, Desenho de Experiências (DOE), Estatística básica, Controlo de Qualidade, entre muitas outras [26].

Associado ao trabalho Seis Sigma é utilizado por diversas empresas, pois facilita a ligação entre conceitos estatísticos e objetivos, auxiliando quaisquer decisões a tomar.

### 3.8. Análise de Modos de Falha e Efeitos

A análise de modos de Falha (AMFE), ou em inglês *Failure Mode and Effects Analysis* (FMEA), é uma metodologia qualitativa usada para averiguar potenciais problemas e garantir que estes sejam analisados ao longo de todo o processo de desenvolvimento da mesma. Um importante aspecto da AMFE é a avaliação de risco na parte inicial do desenvolvimento e a reavaliação de risco após cada mudança realizada [27]. É de salientar que cada AMFE deve analisar cada componente do produto ou processo em questão de forma a ser o mais minucioso.

A AMFE pode ser realizada para uso interno, por exemplo, numa fábrica. Desta maneira determina-se se o processo ou produto são adequados para o objetivo pretendido. Ou então a AMFE pode ser realizada para o cliente que vai usufruir do produto, ou seja, o *End user* ou cliente final. Neste caso serve para o cliente poder estar ciente de todas as possíveis falhas e poder atuar conforme o problema que existir [28].

Existem 3 diferentes situações nas quais uma AMFE pode e deve ser aplicada:

- Novo *design*, nova tecnologia, novo processo ou novo produto;
- Modificações ao já existente *design* ou processo;
- Uso de um *design* ou processo já existente para outra aplicação.

A AMFE não pode ser considerado como um evento único, mas sim como um compromisso de avaliação de risco e de melhoria, num longo período [29].

O desenvolvimento de uma AMFE aborda as seguintes fases:

- Identificação de potenciais falhas de processo que afetem as expectativas;
- Potenciais consequências;
- Potenciais causas de modos de falha;
- Aplicações do controlo atual;
- Nível de risco;
- Redução de risco.

A estrutura básica de um AMFE aborda os seguintes tópicos:

- Funções ou requisitos do produto ou processo em análise;
- Modos de falha quando os requisitos não são cumpridos;
- Efeitos dos modos de falha quando os requisitos não são cumpridos;
- Potenciais causas dos modos de falha;
- Ações e controlo para responder às causas do modo de falha;
- Ações para prevenir recorrência do modo de falha.

Identificar e perceber as funções, requerimentos e especificações relevantes é fundamental na determinação dos modos de falha e na análise das causas das mesmas.

Cada tópico presente na estrutura de uma AMFE tem um propósito único e estão detalhados mais abaixo:

Modos de Falha é definido como as várias formas em que os requisitos do processo podem falhar. De salientar que apesar da falha ainda não ter ocorrido, não impossibilita que ela venha a acontecer.

Potenciais modos de falha devem ser descritos com termos técnicos, mas de modo a que o cliente perceba, de maneira a que os possa identificar caso aconteçam. Um grande número de modos de falha no mesmo equipamento/processo pode indicar que o mesmo não é o mais adequado.

Potenciais efeitos de falha são definidos como efeitos de modos de falha do ponto de vista do cliente. Os efeitos da falha são descritos em termos que o cliente possa notar ou experienciar. O cliente pode ser interno ou pode ser o consumidor final. A determinação dos potenciais efeitos incluem a análise das consequências das falhas e a severidade dessas consequências.

Potenciais causas de falha é um indicador de como a falha ocorreu. Permite identificar uma fraqueza no processo ou design que, no futuro, poderá originar um modo de falha. Averiguar detalhadamente a causa da falha permite a identificação de controlos adequados e elaboração de planos de ação.

Controlo pode ter várias vertentes, desde o controlo à base da deteção de problema com à base de prevenção de problemas. São as ações ou instrumentos que permitem prevenir ou detetar as causas da falha ou o modo de falha. Controlos são aplicados a design de produto ou processo de fabrico.

Um dos principais pontos na elaboração de uma AMFE é o número de prioridade de risco (NPR), a partir de três indicadores, a severidade, que indica o impacto da falha no cliente; a ocorrência, que indica a frequência com que a falha pode ocorrer; e a deteção, que indica a capacidade atual de detetar e/ou prevenir a falha.

Em suma, a AMFE de processo é importante porque reduz o risco de falha em processos de produção a partir da [30]:

- Identificação e avaliação das funções do processo e especificações do mesmo.
- Identificação e avaliação modos de falha relacionados com o processo e os efeitos potenciais das falhas no processo ou no cliente;
- Identificação causas potenciais de falha no processo;
- Execução de um sistema de prioridades de ações e controlo de processo a implementar.



## 4. Metodologia: Materiais e Métodos

### 4.1. Análise dos dados históricos

A análise de dados históricos permite analisar as tendências passadas e, neste caso, averiguar as eficiências de tratamento de granulado na UI-Equipar. Uma análise mais detalhada permite averiguar que parâmetros de operação que, à partida, têm influência na eficiência no tratamento.

Foram analisados os dados para granulado RCT e RA, mas apenas apresentadas as análises para o granulado RCT visto ser este o foco desta dissertação.

Averiguou-se quais os parâmetros que podiam influenciar o tratamento do granulado RCT, e, posteriormente, foram analisados todos os grupos que tratam RCT como se fossem um só. Apesar de cada grupo ser independente em termos de parâmetros de operação, eles operam sempre com parâmetros iguais entre si. Daqui podemos retirar uma conclusão global sobre os grupos, desprezando as variâncias intrínsecas a cada um.

Para esta análise foram usados vários ficheiros Excel usados no dia a dia da fábrica. Para averiguar as condições de operação dos grupos no período de 2018 foram usados os seguintes ficheiros:

- “RCT.ROSA.HARD”
- “RA.ROSA”

Do ponto de vista da qualidade foi usado o seguinte ficheiro:

- “TCA2018\_EQ”

O que os ficheiros têm em comum é que em cada um é registado a data e hora da amostra. Daqui foi possível estabelecer uma ligação entre as condições de operação com os resultados de TCA de cada amostra. No final foram usados os valores médios diários para averiguar a influência dos diferentes parâmetros de operação.

Primeiramente foi analisado a velocidade dos sem-fim dos grupos. De seguida estudou-se o outro parâmetro que podia ter influência direta, o número de injetores de vapor de água ligados durante o tratamento.

### 4.2. Análise à heterogeneidade do granulado

Na fase inicial da experiência de validação do método Duplo ROSA, analisou-se a heterogeneidade de teor de TCA no lote de granulado que seria usado na experiência. Numa primeira abordagem retirou-se 1 amostra por *BigBag* (BB), no topo e com o auxílio do instrumento

para esse efeito. Após análise dos valores retirados destas amostras decidiu-se retirar mais 2 amostras por cada BB, com um procedimento análogo à primeira amostragem.

Para além disto decidiu-se usar 2 abordagens diferentes em alguns BBs de maneira a compreender melhor o nível de heterogeneidade.

Na Figura 4.1 está representada a primeira abordagem. Retiraram-se 5 amostras em posições diferentes, mas ao mesmo nível, neste caso foram retiradas 5 amostras em posições diferentes do topo do BB. A Figura 4.1 é uma representação da primeira abordagem do ponto de vista do topo do BB.

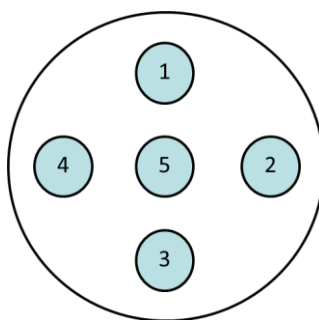


Figura 4.1 - Representação da primeira abordagem utilizada.

Numa outra abordagem foram retiradas 5 amostras, mas na mesma posição e ao mesmo nível, como representado na Figura 4.2.

Semelhante à Figura 4.1 a Figura 4.2 também uma representação da primeira abordagem do ponto de vista do topo do BB.

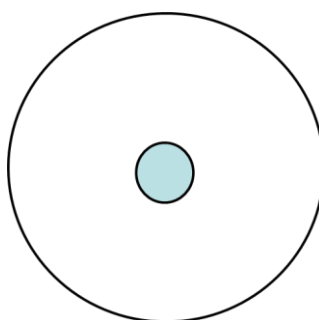


Figura 4.2 - Representação da segunda abordagem utilizada.

Após a recolha das amostras, estas seguiram para o laboratório para quantificação do teor de TCA usando o método cromatográfico.

Após análise dos resultados das amostras retiradas, calculou-se a média e a variância para cada BB e para o panorama geral do lote. Desta maneira é possível averiguar a heterogeneidade do granulado com base nos desvios das amostras em relação à média.

As amostras recolhidas foram utilizadas, não só para o estudo da heterogeneidade, como referido anteriormente, mas também para caracterizar os parâmetros de entrada da experiência de validação do método Duplo ROSA. Assim, foram retiradas 3 amostras por BB, o que dá um total de 78 amostras.

### 4.3. Validação do método Duplo ROSA

O objetivo final desta experiência é averiguar se alguma combinação de parâmetros de operação atinge os valores delineados na abordagem a este método. Os valores pretendidos para o granulado tratado é de 99% abaixo do limite de deteção, ou seja, 0,5 ppt e 1% entre 0,5 e 1 ppt.

O método Duplo ROSA consiste num duplo tratamento. Neste caso com o auxílio do Grupo 6 da secção ROSA foi testado este método. Ou seja, o granulado é tratado uma vez e após estabilização é tratado novamente, como está presente na Figura 4.3.

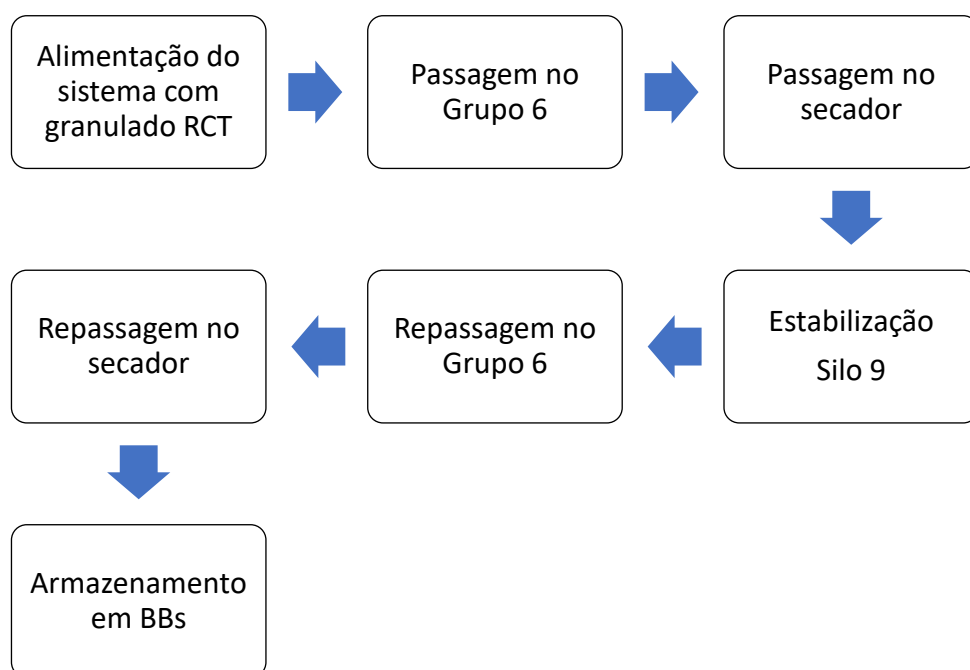


Figura 4.3 - Esquema representativo da experiência.

Os parâmetros variáveis ao processo são a velocidade, o número de injetores de vapor de água abertos e o número de passagens. No entanto, o número de injetores foi fixado para 24 por impossibilidade de alteração. Daqui criou-se um Desenho de Experiências (DOE) usando 2 fatores, o número de passagens com 2 níveis e a velocidade com 3 níveis, presente na Tabela 4.1.

As velocidades de 620 RPM e 300 RPM foram escolhidas aplicando uma variação da velocidade atual estabelecida para o funcionamento da máquina, que corresponde a 460 RPM. Desta maneira avaliou-se o impacto de uma variação de 160 RPM na eficiência do tratamento.

Tabela 4.1 - Designação dos fatores do DOE com os respectivos níveis

| Designação | Fator               | Níveis |     |     |
|------------|---------------------|--------|-----|-----|
| <b>A</b>   | Número de Passagens | 1      | -   | 2   |
| <b>B</b>   | Velocidade          | 300    | 460 | 620 |

Na Tabela 4.2 está representada a matriz de planeamento usada. Foi usada a metodologia Taguchi de Mistura de níveis.

Tabela 4.2 – Matriz de planeamento.

| Nº experiência | A | B | AB |
|----------------|---|---|----|
| <b>1</b>       | 1 | 1 | 1  |
| <b>2</b>       | 2 | 1 | 1  |
| <b>3</b>       | 1 | 2 | 2  |
| <b>4</b>       | 2 | 2 | 3  |
| <b>5</b>       | 1 | 3 | 3  |
| <b>6</b>       | 2 | 3 | 2  |

De uma maneira ponderada dividiu-se o lote usado em três frações, coorespondendo cada uma a um nível do fator B. Este lote constituído por 26 BBs foi dividido consoante o caudal mássico de consumo de granulado, representado da seguinte maneira :

- 5 BBs para a velocidade de 300 RPM;
- 9 BBs para a velocidade de 460 RPM;
- 10 BBs para a velocidade de 620 RPM.

Este consumo perfaz um total de 24 BBs, uma vez que 2 nunca foram consumidos na experiência devido a compromissos internos da fábrica. No início foram retiradas 3 amostras de cada BB, assim para efeitos de análise do método só foram contabilizadas as amostras dos 24, perfazendo um total de 72 amostras retiradas e analisadas para valores de entrada.

Em cada uma das 6 expriências, descritas na Tabela 4.2, foram retiradas cerca de 110 amostras, o que perfaz um total de 660 amostras retiradas e, posteriormente, analisadas. Estas amostras foram tiradas ao longo da realização de cada experiência, sendo que foram desprezados os valores das amostras retiradas na fase de arranque por questões de normalização dos parâmetros do processo.

Para avaliar a eficiência foi usada a Equação ( 4.1 ).

$$Eff(\%) = \frac{Entrada\ (valores\ médios) - Saída\ (valores\ médios)}{Entrada\ (valores\ médios)} \times 100 \quad (4.1)$$

A partir desta fórmula foram calculadas 3 eficiências para cada velocidade.

A Equação ( 4.2 ) é usada para calcular a eficiência após a 1ª passagem para cada velocidade.

$$Eff(\%) = \frac{Entrada\ (BBs) - Saída\ (1^a\ Passagem)}{Entrada\ (BBs)} \times 100 \quad (4.2)$$

A Equação ( 4.3 ) é usada para calcular a eficiência do tratamento após a 2ª passagem usando os valores da 1ª passagem como valores de entrada, obtendo-se um valor que permite quantificar a eficiência apenas da segunda passagem

$$Eff(\%) = \frac{Entrada\ (1^a\ Passagem) - Saída\ (2^a\ Passagem)}{Entrada\ (1^a\ Passagem)} \times 100 \quad (4.3)$$

Por fim a Equação ( 4.4 ) é usada para calcular a eficiência global para cada uma das velocidades estudadas.

$$Eff(\%) = \frac{Entrada\ (BBs) - Saída\ (2^a\ Passagem)}{Entrada\ (BBs)} \times 100 \quad (4.4)$$

No final analisou-se qual a velocidade que apresentou melhor eficiência no tratamento do granulado.

Usando o programa Minitab e a ferramenta ANOVA, averiguou-se a qualidade dos dados e tentou-se determinar qual seria o melhor nível de operação. No entanto, isto não foi possível, visto que as amostras não seguiam uma distribuição normal. Por isso usou-se o método de Kruskal-Wallis para determinar se haveria diferenças entre as médias de cada bloco de dados. Desta maneira é possível averiguar-se quais os parâmetros com influência no tratamento.

#### **4.4. Análise de Modos de Falha e Efeitos**

Foi efetuada uma AMFE ao processo de tratamento de granulado que envolve o Grupo 6 e todos os equipamentos associados. Esta análise foi realizada de modo a corrigir falhas no processo, algumas visualizadas durante o processo de arranque e ao longo do estágio e algumas hipotéticas que podem acontecer. Como dito anteriormente, todos os possíveis e existentes modos de falha devem estar registados neste documento de forma a este ser o mais completo e detalhado. É importante estabelecer que para a quantificação de todos os índices presentes nesta AMFE foi usada uma escala contínua de 1 a 10.

A análise inicia-se com a definição de 5 distintas áreas de processo, entre elas, Alimentação de granulado, Remoção de TCA, Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica, Armazenamento de granulado, e por fim Transporte. Daqui identificam-se todos os equipamentos que correspondem a cada área de processo, por exemplo, o Secador está inserido na correção dos parâmetros de humidade e massa volúmica. Identificados os equipamentos, são registados todos os modos de falha existentes e potenciais modos de falha.

De seguida averigua-se o efeito potencial da falha, podendo afetar a qualidade do produto, ou o fluxo de produção, ou a integridade dos equipamentos, ou até mesmo a segurança dos operadores. Neste momento é definido o valor do índice de Severidade. Este índice indica quão grave é a falha, e se for superior a 8 pode implicar falhas de segurança.

Identificada a falha e o efeito que esta pode ter, analisa-se a causa da falha. A esta causa está ligado outro índice, o índice de Ocorrência. Como o nome indica este índice revela a frequência com que estas falhas ocorrem.

Por último são identificados os controlos atuais do processo a nível de prevenção e deteção das falhas. Aqui é quantificado o último índice, índice de Deteção. Este permite quantificar se os controlos aplicados ao processo são suficientes para impedir que a falha ocorra.

Quantificados os 3 índices, calcula-se o Número de Prioridade de Risco (NPR). Este é calculado através da Equação ( 4.5 ).

$$NPR = Severidade \times Ocorrência \times Deteção \quad (4.5)$$

O NPR quantifica a falha e se devem ser realizadas ações corretivas a curto prazo, médio prazo ou longo prazo com base nos critérios adotados pela empresa.

Foram também calculados outros indicadores híbridos, tais como, o SD (Severidade x Deteção) e o SO (Severidade x Ocorrência). Estes indicadores são importantes porque o NPR pode categorizar uma falha como não sendo grave e pode ser um resultado enganador. Ou seja, se uma falha tiver um índice de Severidade alto, mas tiver um dos índices, Deteção ou Ocorrência baixos, pode resultar num NPR baixo. Estes indicadores híbridos servem para demonstrar que apesar do NPR ser baixo podem ter de ser realizadas ações corretivas devido à gravidade da falha.

O indicador SD é calculado através da Equação ( 4.6 ).

$$SD = Severidade \times Deteção \quad (4.6)$$

Enquanto que o indicador SO é calculado através da Equação ( 4.7 ).

$$So = Severidade \times Ocorrência \quad (4.7)$$

Calculados todos os indicadores, determina-se as ações corretivas a realizar, o departamento responsável por realizá-las e ainda se pode estipular um prazo para a realização destas. A estipulação destes prazos é mais crítica quando as falhas são graves e precisam de ações corretivas a curto prazo. O último passo da AMFE é recalcular o NPR para as falhas identificadas após terem sido realizadas ações corretivas.



## 5. Apresentação e Discussão de Resultados

### 5.1. Análise dos dados históricos

Na Figura 5.1 estão representados os dados históricos da UI-Equipar relativamente ao granulado RCT entre 2014 e 2018. Pode verificar-se o aumento do valor de TCA à entrada dos grupos em 2018. Este aumento levou à alteração do parâmetro de velocidade dos sem-fim.

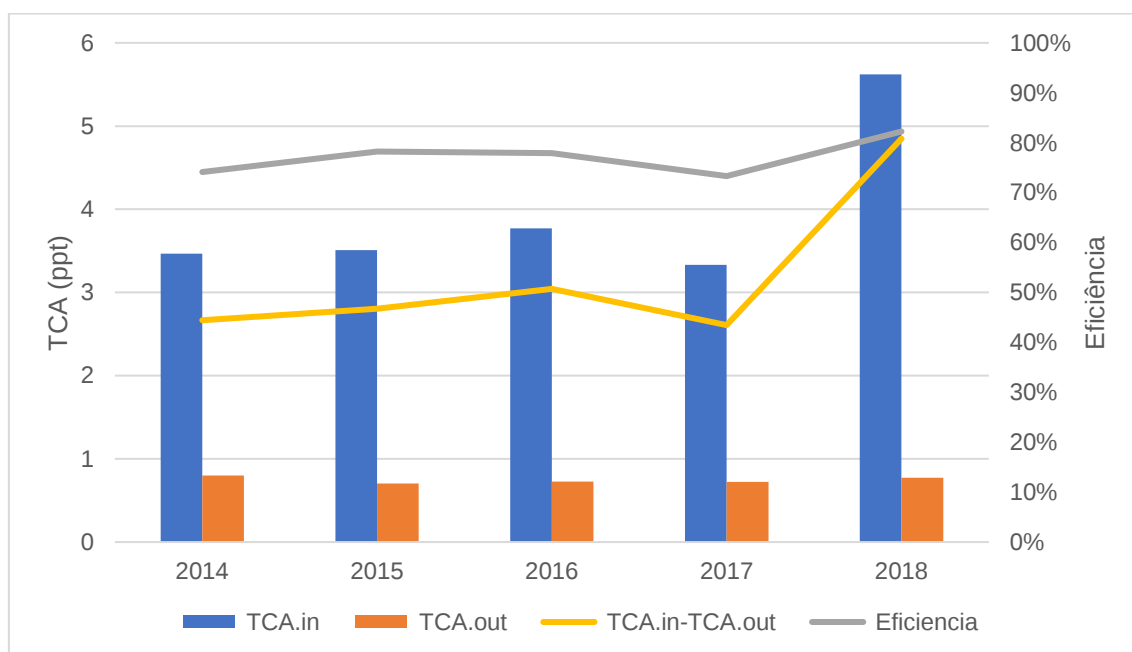


Figura 5.1 - Dados históricos de Granulado RCT de 2014 a 2018.

Outro parâmetro relevante é o número de injetores de vapor de água ligados visto que é por contato com o vapor que o TCA volatiliza e é removido do granulado. No entanto, este não sofreu alteração pelo que não é possível estabelecer uma correlação com a eficiência de tratamento.

#### 5.1.1. Influência da velocidade de operação na eficiência do tratamento

Por forma a verificar a influência da velocidade de rotação dos sem-fim no teor de TCA reduzido optou-se por fazer a comparação entre os valores de TCA diários com a respetiva velocidade de operação para o ano de 2018.

A Tabela 5.1 representa os valores médios de entrada, redução e saída de TCA, em ppt, para as diferentes velocidades usadas no estudo.

Tabela 5.1 - Valores médios de TCA (ppt) para a entrada, saída e redução para cada velocidade analisada no ano de 2018.

|                   | Velocidades (Hz) |       |       |       |
|-------------------|------------------|-------|-------|-------|
|                   | 6                | 8     | 10    | 12    |
| <b>Entrada</b>    | 8,3              | 7,0   | 5,8   | 4,0   |
| <b>Saída</b>      | 0,6              | 0,7   | 0,8   | 0,8   |
| <b>Redução</b>    | 7,7              | 6,3   | 5,1   | 3,3   |
| <b>Eficiência</b> | 92,4%            | 87,3% | 85,3% | 75,0% |

É de notar que aparenta haver uma influência da velocidade de processo na eficiência de tratamento, dado que para velocidades mais baixas os valores médios de saída de TCA são menores.

Na Figura 5.2 está representado os valores de eficiência em função da velocidade. É possível verificar a influência da velocidade na eficiência do tratamento. Por exemplo a velocidade de 12 Hz, apresenta uma menor eficiência de tratamento, de apenas 75 %, quando comparada com velocidades menores, como por exemplo 8 Hz, para a qual foi atingida uma eficiência de 87%. Estes resultados vão de acordo com o expectável, uma velocidade maior apresenta uma menor eficiência de tratamento.

Isto pode estar relacionado com o tempo de residência do granulado no grupo, uma vez que estão diretamente relacionados. Quanto maior for a velocidade de operação menor é o tempo de residência do granulado no grupo, ou seja, menor é o tempo que está exposto ao vapor de água.

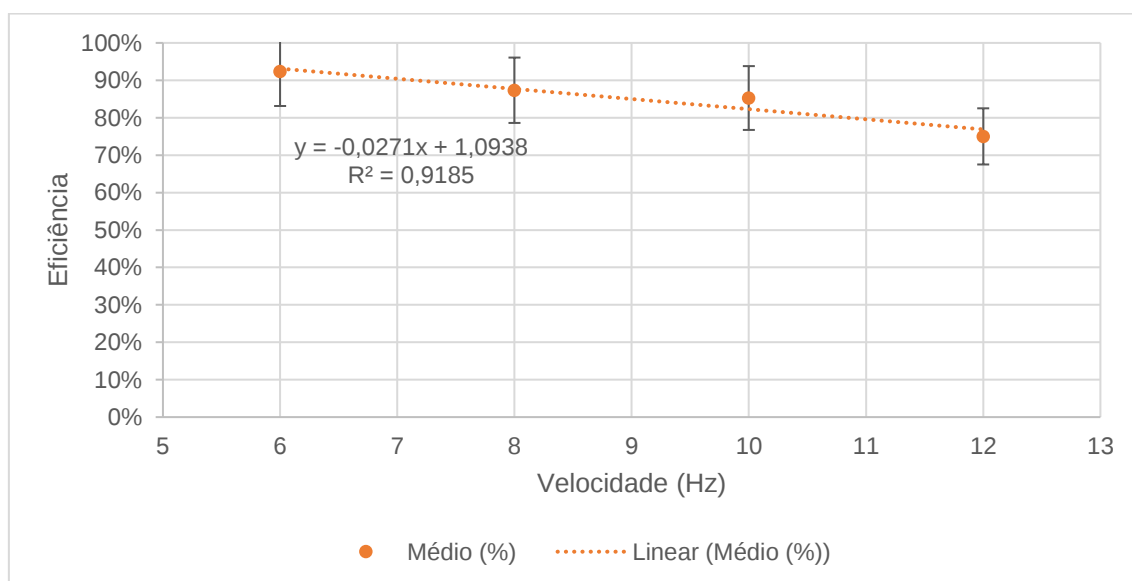


Figura 5.2 – Eficiência de tratamento em função da velocidade. Os pontos a laranja representam os valores médios de eficiência para as velocidades de 6, 8, 10 e 12 Hz. A linha laranja a tracejado representa a regressão linear calculada para os pontos representados na figura.

A Figura 5.3 mostra o histórico de 2018 da UI-Equipar. Foi com base nos dados deste ano que foi analisada a influência da velocidade de operação na eficiência do tratamento. É possível observar uma relação entre a redução de TCA (TCA.in-TCA.out) e a velocidade. Mais evidente entre os meses de abril e maio onde é notório o aumento da redução de TCA e a diminuição da velocidade, e entre os meses de agosto e setembro onde é explícita a situação contrária.

É ainda possível verificar que quanto maior for o teor de TCA à entrada (TCA.in) parece ser mais fácil retirá-lo. Isto porque, para valores de velocidade constantes, observa-se uma clara relação entre o TCA à entrada (TCA.in) e a redução (TCA.in-TCA.out). Mais concretamente nos primeiros 3 meses do ano e nos últimos 2, onde a velocidade permaneceu constante.

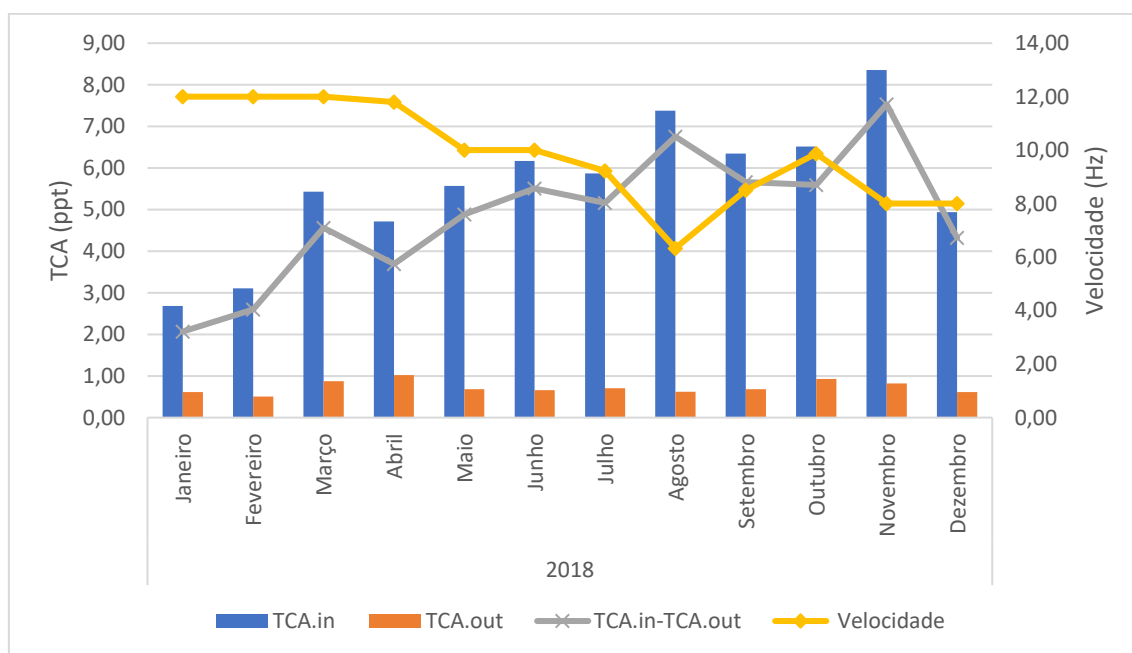


Figura 5.3 - Dados históricos do granulado RCT com a variação de velocidade para 2018. A linha cinzenta com o marcador “x” representa o valor médio de redução de TCA (TCA.in-TCA.out), enquanto que a linha amarela com o marcador “♦” representa o valor médio de velocidade de operação.

De salientar a sazonalidade que o TCA apresenta. Com base na Figura 5.3 é possível verificar uma variação nos valores de TCA de entrada, o que indica que existem alturas do ano, nomeadamente, nos meses da primavera e verão, onde as condições de crescimento dos fungos responsáveis pela biometilação do TCA são ideais.

## 5.2. Análise à heterogeneidade do granulado

De forma a verificar a existência de heterogeneidade do granulado e aplicando a primeira abordagem, 5 amostras de sítios diferentes, mas ao sempre ao mesmo nível, foram analisado dois BBs, BB 3 e BB 11.

A Tabela 5.2 mostra que, utilizando a primeira abordagem, existe variação no teor de TCA na amostragem. Quando se compara os dois BBs, o BB 11 não exhibe uma variância tão alta (3,4)

como o BB 3 (36,5). A variância do BB 3 é cerca de 10 vezes superior à variância do BB 11. Para além disso, isto pode traduzir-se em problemas durante o processo produtivo. Isto porque o nível de aceitação de matéria prima adquirida externamente, em forma de granulado, na UI-Equipar estipula que para valores de TCA em BB acima de 10 ppt devem ser rejeitados e não devem ser consumidos no processo.

Na Tabela 5.2 é possível verificar que, se fosse retirado apenas a amostra na posição 5 do BB 3 este seria aprovado para consumo. No entanto, as outras quatro amostras indicam que o BB deveria ser rejeitado visto que apresentam todas valores acima de 10 ppt, inclusive uma apresenta valores acima dos 20 ppt.

A Tabela 5.2 é o resultado da análise ao BB 3 e BB 11.

Tabela 5.2 - Amostragem dos BBs analisados, BB 3 e BB 11, e respetivas variâncias.

| Posição   | 3.1  | 3.2  | 3.3  | 3.4  | 3.5 | 11.1 | 11.2 | 11.3 | 11.4 | 11.5 |
|-----------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| TCA       | 14,9 | 21,3 | 13,5 | 13,0 | 4,4 | 15,0 | 19,3 | 17,8 | 19,2 | 19,3 |
| Variância |      |      | 36,5 |      |     |      |      | 3,4  |      |      |

Com recurso à segunda abordagem, ou seja, retirando 5 amostras do mesmo sítio do BB, foram analisados os BBs 2 e 24.

Pela Tabela 5.3 é possível verificar que, ambos os BBs, apresentam variação nos resultados amostrais mesmo sendo estas retiradas, sensivelmente, sempre da mesma posição e ao mesmo nível. No entanto, o BB 24 apresenta uma variância (4,8) cerca de 5 vezes inferior ao BB 2 (22,7). Estes BBs são semelhantes aos anteriores, BB 3 e BB 11, no sentido em que, entre eles, foram usadas as mesmas metodologias e apresentam resultados muito distintos

Neste caso, tem-se o mesmo problema referido anteriormente, onde se se retirar apenas uma amostra poderá induzir em erro e levar a decisões de aprovação ou rejeição erradas. Ou seja, o BB 2 apresenta o mesmo problema do BB 3. Se fosse retirado apenas a amostra na posição 4 ou 5 este seria aprovado para consumo, enquanto que de acordo com os outros valores seria rejeitado.

A Tabela 5.3 é o resultado da análise ao BB 2 e BB 24.

Tabela 5.3 - Amostragem dos BBs analisados, BB 2 e BB 24, e respetivas variâncias.

| Posição   | 2.1  | 2.2  | 2.3  | 2.4 | 2.5 | 24.1 | 24.2 | 24.3 | 24.4 | 24.5 |
|-----------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| TCA       | 20,2 | 12,7 | 12,8 | 7,6 | 9,8 | 18,1 | 13,5 | 13,1 | 16,7 | 14,0 |
| Variância |      |      | 22,7 |     |     |      |      | 4,8  |      |      |

É, por isso, de salientar a importância de analisar os níveis de TCA em várias amostras provenientes do mesmo BB, devido à elevada heterogeneidade do mesmo.

A Figura 5.4 mostra a dispersão dos dados através da elaboração de uma caixa de bigodes, ou *boxplot*.

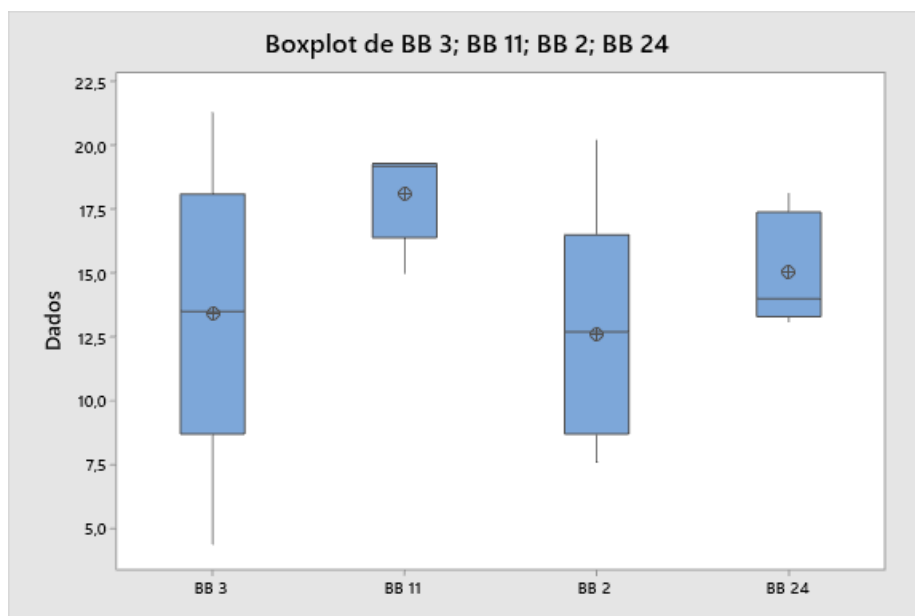


Figura 5.4 - Caixa de bigodes dos diferentes BBs, BB 3, BB 11, BB 2 e BB 24.

Para além de análises individuais, realizou-se uma análise global do granulado de modo a averiguar-se a heterogeneidade no lote inteiro.

A Figura 5.5 representa os diferentes valores individuais de TCA para cada BB. Cada série de dados corresponde a cada sequência de amostras realizada. No total foram realizadas 3 sequências de amostras.

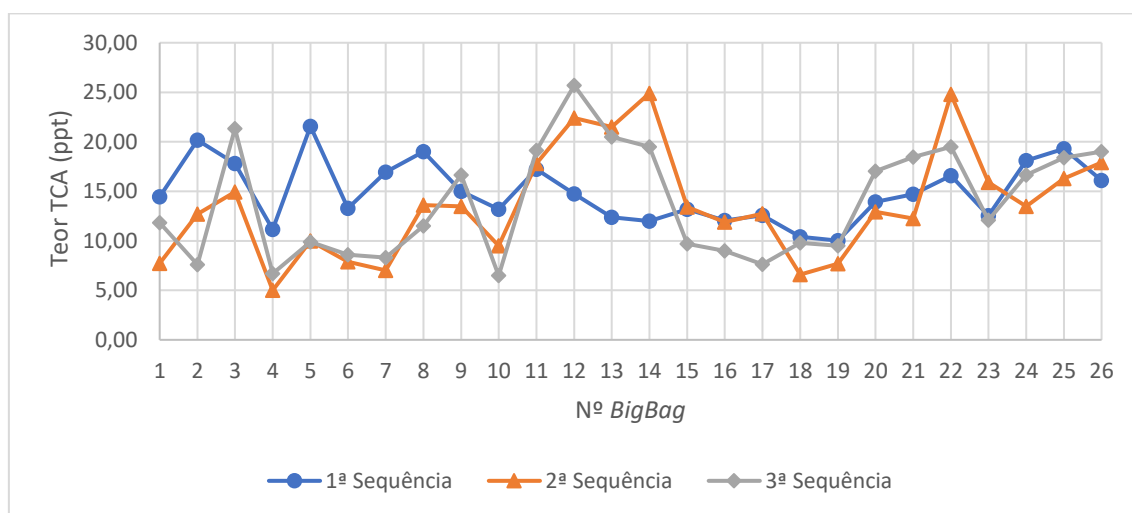


Figura 5.5 - Distribuição do teor de TCA no granulado utilizado.

Na Figura 5.5 é evidente a heterogeneidade do teor de TCA ao longo dos diferentes BB para cada sequência. Como referido anteriormente, esta heterogeneidade pode trazer problemas relativamente à qualidade do produto e à eficiência do processo de tratamento.

A Tabela 5.4 mostra os diferentes valores médios e respetivas variâncias para cada sequência e do panorama global.

Tabela 5.4 - Valores médios e respetivas variâncias para o panorama global e cada sequência.

|                    | Global | 1ª Sequência | 2ª Sequência | 3ª Sequência |
|--------------------|--------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Média (ppt)</b> | 14,1   | 14,9         | 13,6         | 13,9         |
| <b>Variância</b>   | 23,2   | 9,7          | 29,9         | 30,9         |

A Figura 5.6 mostra a dispersão dos dados da Tabela 5.4 através da elaboração de uma caixa de bigodes.

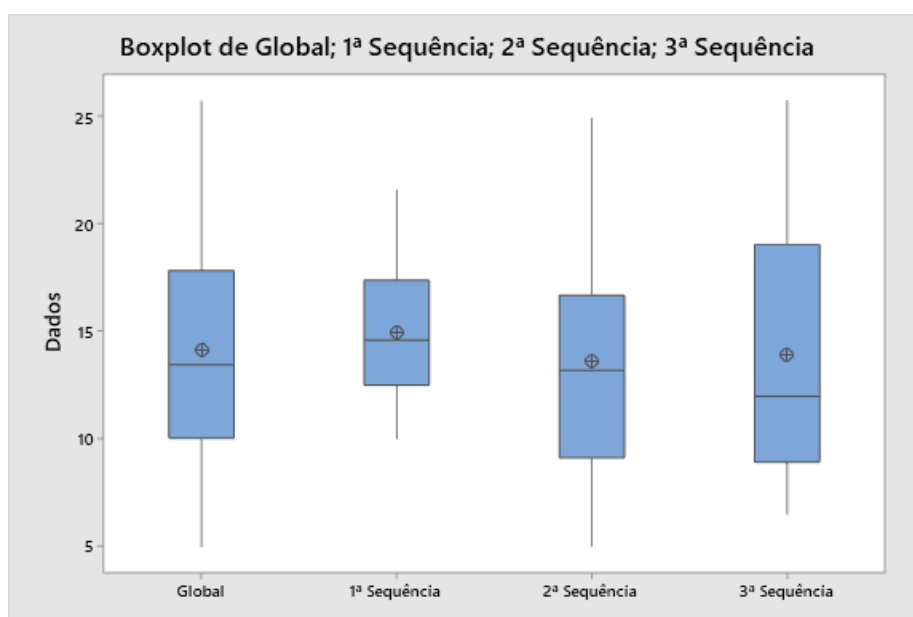


Figura 5.6 - Caixa de bigodes do panorama global e das diferentes sequências, 1ª Sequência, 2ª Sequência, 3ª Sequência.

Apesar das variâncias não serem todas iguais são, ainda assim, muito elevadas, podendo dar origem a problemas na determinação da qualidade do produto. Esta heterogeneidade leva a crer que a matéria prima que originou este granulado pode não ter sido alvo das melhoras práticas para erradicação do TCA. A extração da cortiça da árvore, a cozedura das pranchas de cortiça ou até o armazenamento da matéria prima pode ter sido defeituosa e não ter sido seguido as boas práticas rolheiras.

O facto de o teor de TCA em granulado poder ser tão diferente levanta algumas questões sobre os dados de eficiências dos diferentes equipamentos. E por esta razão é imperativo a validação de métodos de erradicação de TCA que possam combater esta heterogeneidade. O método Duplo ROSA visa dar resposta a este problema.

### 5.3. Validação do método Duplo ROSA

Para a validação do método Duplo ROSA começou por se avaliar a eficiência para cada passagem e para cada velocidade estudada. Houve uma separação da fase de arranque do resto das amostras, sendo que as tabelas apresentadas representam a fase de arranque e o global para cada passagem e para cada velocidade.

Foi testada a velocidade de 460 RPM visto ser esta a estipulada para o funcionamento normal do equipamento, sendo assim a de controlo.

- 460 RPM

A Tabela 5.5 representa os valores de TCA usados como TCA inicial ou TCA de entrada, com os intervalos usados na UI-Equipar.

Tabela 5.5 - Valores de entrada para a velocidade de 460 RPM.

| <0,5ppt | [0,5-1]ppt | [1-2]ppt | [2-6]ppt | [6-10]ppt | >10ppt |
|---------|------------|----------|----------|-----------|--------|
| 0       | 0          | 0        | 0        | 2         | 29     |
| 0%      | 0%         | 0%       | 0%       | 6%        | 94%    |

A Tabela 5.6 mostra os valores de entrada com intervalos diferenciados dos usados na UI-Equipar, de modo a perceber-se melhor a gama de valores.

Tabela 5.6 - Valores de entrada para a velocidade de 460 RPM, expandido.

| <12ppt | [12-14]ppt | [14-16]ppt | [16-18]ppt | [18-20]ppt | [20-22]ppt2 | >22ppt |
|--------|------------|------------|------------|------------|-------------|--------|
| 3      | 5          | 3          | 6          | 8          | 2           | 4      |
| 10%    | 16%        | 10%        | 19%        | 26%        | 6%          | 13%    |

Da Tabela 5.6 podemos retirar que o granulado em termos de TCA, está longe do habitual usado na UI-Equipar. Apesar de se saber previamente que o granulado teria valores de TCA acima do limite estipulado, visto tratar-se de um lote rejeitado por contaminação de TCA, não se sabia ao certo quais seriam estes valores.

O valor médio de teor de TCA nos BBs usados nesta velocidade é de 17,17 ppt. Comparando com o valor médio de 2018, 5,6 ppt, podemos verificar que a o teor médio de TCA é mais do triplo do que a média de 2018.

A Tabela 5.7 representa os resultados, entrada e saída, para a 1ª passagem a 460 RPM.

Tabela 5.7 - Valores de TCA obtidos na 1ª passagem a 460 RPM.

|                 | <0,5 ppt | [0,5-1] ppt | [1-2] ppt | [2-6] ppt | [6-10] ppt | >10 ppt |
|-----------------|----------|-------------|-----------|-----------|------------|---------|
| <b>Arranque</b> | 0        | 0           | 0         | 4         | 3          | 0       |
|                 | 0%       | 0%          | 0%        | 57%       | 43%        | 0%      |
| <b>Global</b>   | 87       | 14          | 1         | 6         | 3          | 0       |
|                 | 78%      | 13%         | 1%        | 5%        | 3%         | 0%      |

Aqui podemos visualizar que na primeira passagem conseguiu-se um bom resultado, obtendo-se 78% dos resultados nos valores desejados. No entanto, este resultado demonstra que uma passagem a esta velocidade não chega para se atingir o objetivo pretendido, obter 99% dos valores abaixo de 0,5 ppt.

A Tabela 5.8, corresponde à segunda passagem deste granulado. O objetivo é aumentar a percentagem de amostras abaixo de 0,5 ppt e aproximá-la o mais possível dos 99%.

Tabela 5.8 – Valores de TCA obtidos na 2ª passagem a 460 RPM.

|                 | <0,5 ppt | [0,5-1] ppt | [1-2] ppt | [2-6] ppt | [6-10] ppt | >10 ppt |
|-----------------|----------|-------------|-----------|-----------|------------|---------|
| <b>Arranque</b> | 0        | 0           | 1         | 0         | 7          | 0       |
|                 | 0%       | 0%          | 13%       | 0%        | 88%        | 0%      |
| <b>Global</b>   | 14       | 47          | 23        | 22        | 20         | 0       |
|                 | 11%      | 37%         | 18%       | 17%       | 16%        | 0       |

Podemos visualizar que os 78% de amostra com níveis de TCA inferiores a 0,5 ppt obtidos na primeira passagem passaram para apenas 11% na segunda passagem. Ou seja, aconteceu o contrário do que era suposto e ocorreu uma contaminação do granulado previamente tratado. São propostas algumas possíveis causas para o sucedido, tais como, mistura de granulados. Isto pode ter sucedido visto que durante o período de estabilização o grupo foi usado para o tratamento de granulado RA e como este não exige um tratamento tão severo, a acumulação deste no secador pode ter contaminado as amostras de RCT. Outra possível causa é o entupimento dos extratores de vapor do Grupo 6. Se estes tivessem entupidos pode ter havido uma condensação de vapor de água contaminado, levando à posterior contaminação do granulado. Infelizmente, este segundo ponto não pode ser verificado pois entre a realização da experiência e o processamento das amostras ocorreu a paragem anual da fábrica para limpeza e manutenção dos equipamentos.

A Figura 5.7 representa os valores globais de cada passagem, estando representado a percentagem para as diferentes gamas. É possível verificar a contaminação que ocorreu entre a 1ª e 2ª passagem.

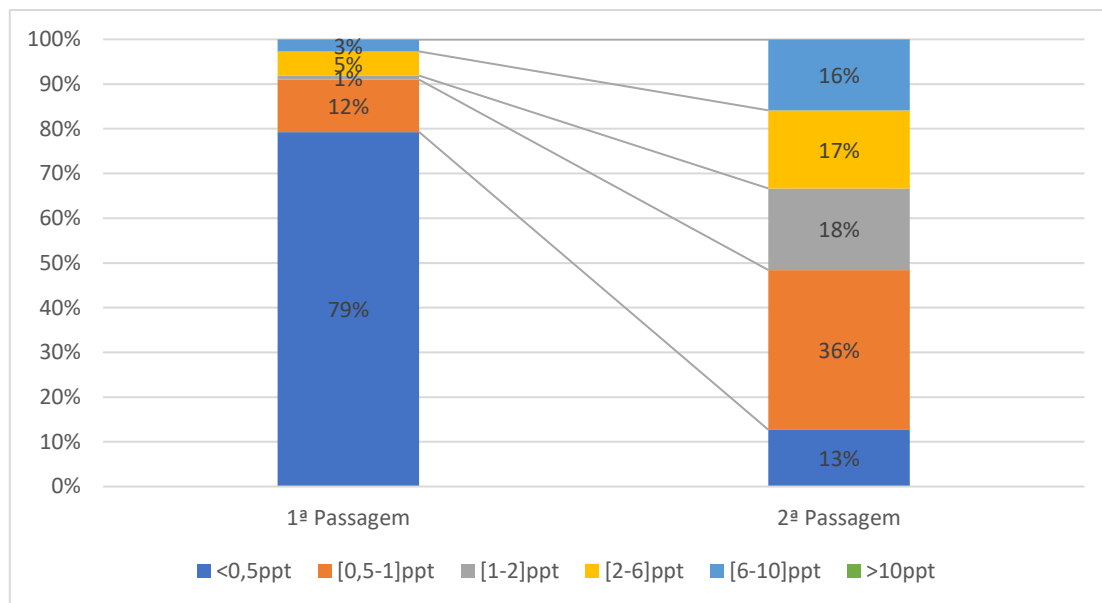


Figura 5.7 - Representação gráfica dos resultados globais de cada passagem para 460 RPM.

De qualquer modo, foi analisada a eficiência de redução dos valores de TCA para esta velocidade. Foram usadas as equações ( 4.2 ), ( 4.3 ) e ( 4.4 ) com o valor médio de entrada, 17,17 ppt, e os valores médios da 1ª e 2ª passagem, respetivamente, 0,92 e 2,32.

A Tabela 5.9 representa os valores de eficiência para cada passagem e no panorama global.

Tabela 5.9 - Eficiências para a velocidade de 460 RPM.

| Etapa              | Eficiência |
|--------------------|------------|
| Após a 1ª Passagem | 95%        |
| Após a 2ª Passagem | -153%      |
| Total              | 87%        |

Apesar de uma primeira passagem promissora os resultados expostos na Tabela 5.9 provam claramente que houve uma contaminação na segunda passagem do granulado.

De seguida foi testada a velocidade de 620 RPM.

- 620 RPM

A Tabela 5.10 representa os valores de TCA usados como TCA inicial ou TCA de entrada.

Tabela 5.10 - Valores de entrada para a velocidade de 620 RPM

| <0,5ppt | [0,5-1]ppt | [1-2]ppt | [2-6]ppt | [6-10]ppt | >10ppt |
|---------|------------|----------|----------|-----------|--------|
| 0       | 0          | 0        | 2        | 11        | 20     |
| 0%      | 0%         | 0%       | 6%       | 33%       | 61%    |

Como realizado anteriormente para se ter uma melhor noção dos valores de TCA analisados foi feita outra tabela, Tabela 5.11, com intervalos diferenciados dos usados na UI-Equipar.

Tabela 5.11 - Valores de entrada para a velocidade de 620 RPM, expandido.

| <12ppt | [12-14]ppt | [14-16]ppt | [16-18]ppt | [18-20]ppt | [20-22]ppt2 | >22ppt |
|--------|------------|------------|------------|------------|-------------|--------|
| 16     | 11         | 1          | 2          | 2          | 1           | 0      |
| 48%    | 33%        | 3%         | 6%         | 6%         | 3%          | 0%     |

Da Tabela 5.11 podemos retirar que este granulado é semelhante ao anterior, ou seja, que a qualidade do granulado, em termos de TCA, é de qualidade inferior à habitualmente usada na UI-Equipar.

O valor médio de teor de TCA nos BBs usados nesta velocidade é de 11,59 ppt. Comparando com o valor médio de 2018, 5,6 ppt, podemos verificar que a o teor médio de TCA é, sensivelmente, o dobro da média de 2018.

A Tabela 5.12 apresenta os resultados das amostras para as diferentes fases após a primeira passagem para a velocidade de 620 RPM.

Tabela 5.12 – Valores de TCA obtidos após a 1ª passagem a 620 RPM.

|                 | <0,5 ppt | [0,5-1] ppt | [1-2] ppt | [2-6] ppt | [6-10] ppt | >10 ppt |
|-----------------|----------|-------------|-----------|-----------|------------|---------|
| <b>Arranque</b> | 0        | 0           | 0         | 6         | 0          | 0       |
|                 | 0%       | 0%          | 0%        | 100%      | 0%         | 0%      |
| <b>Global</b>   | 43       | 29          | 32        | 7         | 0          | 0       |
|                 | 39%      | 26%         | 29%       | 6%        | 0%         | 0%      |

Para a velocidade de 620 RPM, na primeira passagem não se conseguiu um bom resultado, obtendo-se apenas 39% de granulado com valores de TCA inferiores a 0,5 ppt. No entanto, a maioria das amostras (65%) está situada abaixo do valor de 1 ppt o que é um bom indicador tendo em conta o ponto de partida. À semelhança da velocidade 420 RPM, este resultado demonstra que uma passagem a esta velocidade também não chega para se atingir o objetivo pretendido.

A Tabela 5.13 corresponde à segunda passagem deste granulado.

Tabela 5.13 – Valores de TCA obtidos após a 2ª passagem a 620 RPM.

|                 | <0,5 ppt | [0,5-1] ppt | [1-2] ppt | [2-6] ppt | [6-10] ppt | >10 ppt |
|-----------------|----------|-------------|-----------|-----------|------------|---------|
| <b>Arranque</b> | 0        | 11          | 0         | 0         | 0          | 0       |
|                 | 0%       | 100%        | 0%        | 0%        | 0%         | 0%      |
| <b>Global</b>   | 51       | 71          | 0         | 0         | 0          | 0       |
|                 | 42%      | 58%         | 0%        | 0%        | 0%         | 0%      |

Ao contrário do que se sucedeu na velocidade anterior, a segunda passagem a 620 RPM permitiu diminuir o nível de TCA. Apesar disso, podemos visualizar que o objetivo pretendido não foi atingido usando uma velocidade de 620 RPM. No entanto, todas as amostras encontram-se com valores abaixo de 1 ppt. Este é um bom indicador da eficiência do tratamento como descrito na Tabela 5.14.

A Figura 5.8 representa os valores globais de cada passagem. É possível verificar o já constatado anteriormente, todos os valores de TCA encontram-se abaixo de 1 ppt.

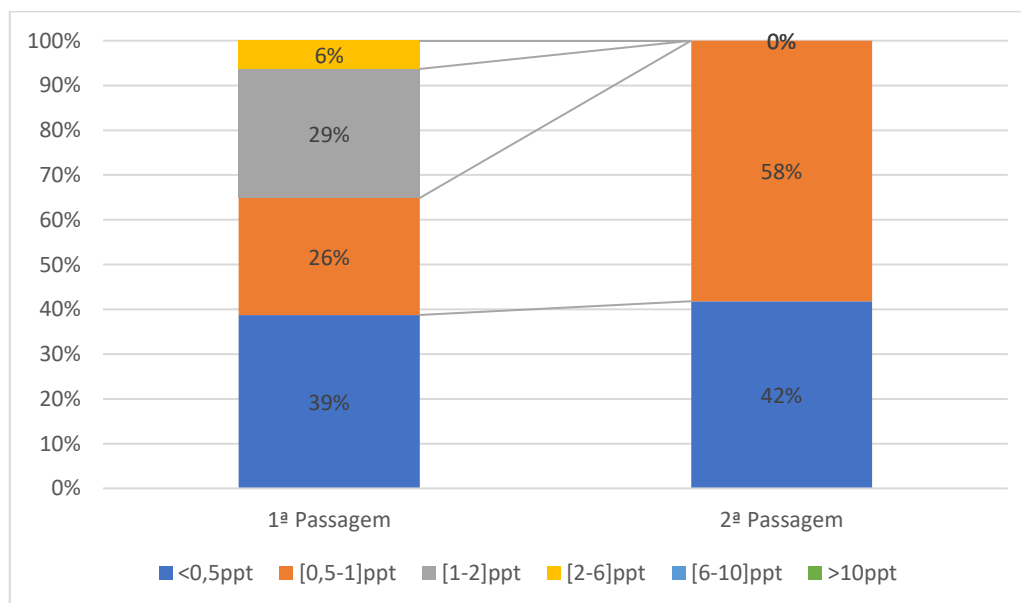


Figura 5.8 - Representação gráfica dos resultados globais de cada passagem para 620 RPM.

Assim foi analisada a eficiência de redução dos valores de TCA para esta velocidade. Foram usadas as equações ( 4.2 ), ( 4.3 ) e ( 4.4 ) com recurso ao valor médio de entrada, 11,59 ppt, e aos valores médios da 1ª e 2ª passagem, respetivamente, 0,89 e 0,57.

A Tabela 5.14 representa os valores de eficiência para cada passagem e no panorama global.

Tabela 5.14 - Eficiências para a velocidade de 620 RPM.

| <b>Etapa</b>              | <b>Eficiência</b> |
|---------------------------|-------------------|
| <b>Após a 1ª Passagem</b> | 92%               |
| <b>Após a 2ª Passagem</b> | 35%               |
| <b>Total</b>              | 95%               |

Estes valores de eficiência mostram que apesar do objetivo não ter sido atingido, o tratamento foi eficiente conseguindo-se reduzir os valores médios de TCA em 95%. A diferença nas eficiências entre as duas passagens pode ser explicado pelo teor inicial de cada etapa. Enquanto que na 1ª passagem o teor inicial era de 11,59 ppt, para a 2ª passagem este valor era de apenas 0,89 ppt. Este resultado pode indicar que é mais fácil retirar o TCA quando este é mais abundante no granulado.

Por último, testou-se a velocidade mais lenta de 300 RPM.

- 300 RPM

A Tabela 5.15 representa os valores de TCA usados como TCA inicial ou TCA de entrada.

Tabela 5.15 - Valores de entrada para a velocidade de 300 RPM.

| <b>&lt;0,5ppt</b> | <b>[0,5-1]ppt</b> | <b>[1-2]ppt</b> | <b>[2-6]ppt</b> | <b>[6-10]ppt</b> | <b>&gt;10ppt</b> |
|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 0                 | 0                 | 0               | 0               | 3                | 9                |
| 0%                | 0%                | 0%              | 0%              | 25%              | 75%              |

Como realizado anteriormente para se ter uma melhor noção dos valores de TCA analisados foi feita outra tabela, Tabela 5.16, com intervalos diferenciados dos usados na UI-Equipar.

Tabela 5.16 - Valores de entrada para a velocidade de 300 RPM, expandido.

| <b>&lt;12ppt</b> | <b>[12-14]ppt</b> | <b>[14-16]ppt</b> | <b>[16-18]ppt</b> | <b>[18-20]ppt</b> | <b>[20-22]ppt2</b> | <b>&gt;22ppt</b> |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| 5                | 3                 | 1                 | 2                 | 1                 | 0                  | 0                |
| 42%              | 25%               | 8%                | 17%               | 8%                | 0%                 | 0%               |

Da Tabela 5.16 podemos retirar que este granulado é bastante semelhante ao usado na velocidade de 620 RPM, ou seja, que a qualidade do granulado, em termos de TCA, está longe da qualidade habitual usado na UI-Equipar.

O valor médio de teor de TCA nos BBs usados nesta velocidade é de 12,79 ppt. Comparando com o valor médio de 2018, 5,6 ppt, podemos verificar que a o teor médio de TCA é, sensivelmente, o dobro da média de 2018.

A Tabela 5.17 apresenta os resultados para as diferentes fases após a primeira passagem para a velocidade de 300 RPM.

Tabela 5.17 - Fase de arranque para a 1ª passagem a 300 RPM.

|                 | <0,5 ppt | [0,5-1] ppt | [1-2] ppt | [2-6] ppt | [6-10] ppt | >10 ppt |
|-----------------|----------|-------------|-----------|-----------|------------|---------|
| <b>Arranque</b> | 0        | 0           | 0         | 10        | 1          | 0       |
|                 | 0%       | 0%          | 0%        | 91%       | 9%         | 0%      |
| <b>Global</b>   | 20       | 65          | 13        | 11        | 1          | 0       |
|                 | 18%      | 59%         | 12%       | 10%       | 1%         | 0%      |

Os resultados obtidos para a primeira passagem, à velocidade de 300 RPM, são inferiores ao esperado. Das três velocidades testadas, esta apresenta os piores resultados após a primeira passagem tendo sido apenas obtida 18% da amostra com valores de TCA dentro dos valores desejados. Este resultado permite concluir que uma passagem a esta velocidade também não é suficiente para atingir o objetivo pretendido.

A Tabela 5.18 corresponde aos valores obtidos após a segunda passagem deste granulado.

Tabela 5.18 - Fase de arranque para a 2ª passagem a 300 RPM.

|                 | <0,5 ppt | [0,5-1] ppt | [1-2] ppt | [2-6] ppt | [6-10] ppt | >10 ppt |
|-----------------|----------|-------------|-----------|-----------|------------|---------|
| <b>Arranque</b> | 6        | 4           | 1         | 0         | 0          | 0       |
|                 | 55%      | 36%         | 9%        | 0%        | 0%         | 0%      |
| <b>Global</b>   | 41       | 63          | 17        | 0         | 0          | 0       |
|                 | 34%      | 52%         | 14%       | 0%        | 0%         | 0%      |

Após a segunda passagem a esta velocidade, apenas 34% do granulado apresenta valores de TCA inferiores a 0,5 ppt. Assim, o objetivo esteve longe de ser atingido usando uma velocidade de 300 RPM. Este resultado é surpreendente visto que, em teoria, quanto mais lenta é a velocidade, melhor é a eficiência do tratamento. A eficiência do tratamento desta velocidade está descrita na Tabela 5.19.

A Figura 5.9 representa os valores globais de cada passagem.

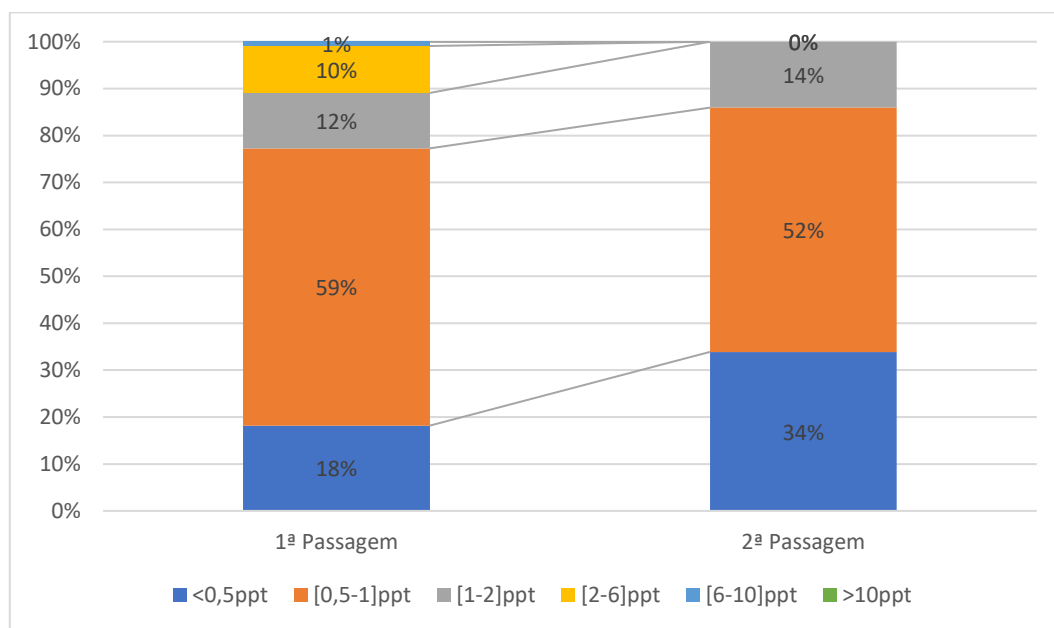


Figura 5.9 - Representação gráfica dos resultados globais de cada passagem para 300 RPM.

Assim foi analisada a eficiência de redução dos valores de TCA para esta velocidade. Foram usadas as equações ( 4.2 ), ( 4.3 ) e ( 4.4 ) com recurso ao valor médio de entrada, 12,79 ppt, e aos valores médios da 1ª e 2ª passagem, respetivamente, 1,19 e 0,72.

Calculou-se, então, a eficiência de tratamento do TCA para cada passagem para 300 RPM, representado na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 - Eficiências para a velocidade de 300 RPM.

| Etapas            | Eficiência |
|-------------------|------------|
| Após a 1ªPassagem | 91%        |
| Após a 2ªPassagem | 37%        |
| Total             | 94%        |

Apesar de não ter apresentado bons resultados, o valor de eficiência mostra que durante o tratamento o teor de TCA atingiu uma redução de 94%. É um valor bom, mas não suficiente para o objetivo pretendido.

A Tabela 5.20 mostra os valores de eficiência para cada velocidade.

Tabela 5.20 - Eficiência de cada passagem e global para cada velocidade.

| Velocidade     | Eficiência  |             |       |
|----------------|-------------|-------------|-------|
|                | 1ª Passagem | 2ª Passagem | Total |
| <b>300 RPM</b> | 91%         | 37%         | 94%   |
| <b>460 RPM</b> | 95%         | -153%       | 87%   |
| <b>620 RPM</b> | 92%         | 35%         | 95%   |

Tendo em conta a contaminação que houve na segunda passagem na velocidade de 460 RPM, para análises posteriores esta velocidade foi desprezada. A Tabela 5.20 foi refeita e a Tabela 5.21 mostra os valores para as velocidades restantes.

Tabela 5.21 - Eficiência de cada passagem e global para 300 RPM e 620 RPM.

| Velocidade     | Eficiência  |             |       |
|----------------|-------------|-------------|-------|
|                | 1ª Passagem | 2ª Passagem | Total |
| <b>300 RPM</b> | 91%         | 37%         | 94%   |
| <b>620 RPM</b> | 92%         | 35%         | 95%   |

A velocidade mais rápida apresenta melhores resultados de eficiência, e em termos de valores finais de teor de TCA. No entanto, estes resultados podem ser explicados pelas diferenças de tratamento de granulado no arranque, pela heterogeneidade do granulado ou até pela quantidade deste dentro do grupo. Ou seja, quanto maior for a quantidade de granulado mais difícil vai ser para que todos os grânulos de cortiça entrem em contacto com o vapor de água tempo suficiente para erradicar todo o TCA presente.

Apesar da experiência ter apresentado valores de eficiência altos, o facto de o granulado usado ter valores iniciais de TCA muito elevados para o normal aceite na UI-Equipar, 5,8 ppt, contribuiu para que não fosse possível atingir os valores de TCA pretendidos no final do tratamento. Não sendo possível afirmar que estes valores de eficiência seriam iguais se fosse usado granulado aceite nos parâmetros da fábrica, fica apenas exposto a influência da velocidade e do número de passagens na eficiência do tratamento.

Por se ter desprezado os valores para a velocidade de 460 RPM, devido a uma provável contaminação da amostra discutida anteriormente, o DOE presente na Tabela 4.1 teve de ser refeito e passou a ser considerado o DOE presente na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 - DOE adaptado.

| Designação | Fator               | Níveis |     |
|------------|---------------------|--------|-----|
| A          | Número de Passagens | 1      | 2   |
| B          | Velocidade          | 300    | 620 |

Para a análise do método poder ser realizada com menor incerteza, dividiu-se as cerca de 100 amostras resultantes da fase contínua de cada experiência em blocos de 10 amostras cada, representadas Anexo II. Os primeiros 5 blocos são constituídos por valores sequenciais no tempo, enquanto os outros 5 são constituídos de dados aleatórios da experiência. A partir daqui realiza-se uma análise de sensibilidade para averiguar se cada bloco de dados apresenta resultados equivalentes entre si.

No entanto, analisando o primeiro bloco dados verifica-se que o pressuposto de normalidade não é cumprido, tal como é visível na Figura 5.10.

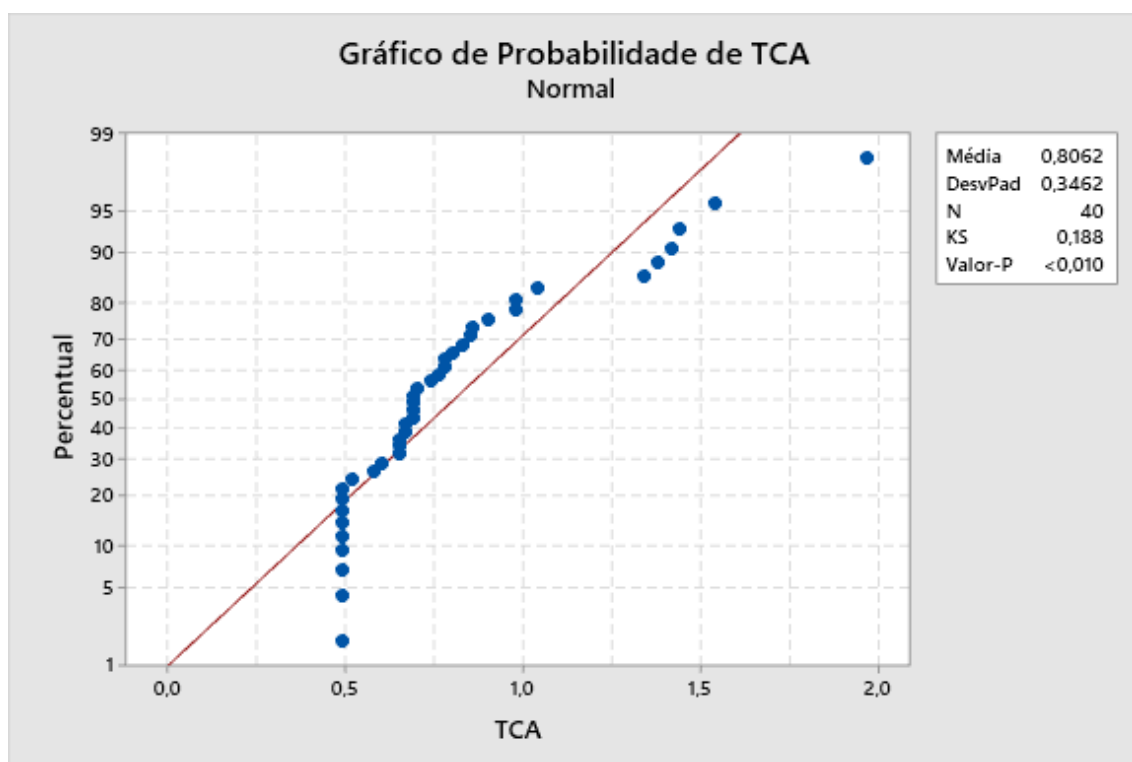


Figura 5.10 - Teste de normalidade para o 1º bloco de dados.

O mesmo acontece para os outros blocos de dados, presentes no Anexo III.

Visto que este pressuposto não é cumprido, procede-se a uma transformação de dados. Neste caso usou-se a transformação Box-Cox, no entanto, os dados transformados também não cumprem o pressuposto da normalidade, tal como é visível na Figura 5.11.



Figura 5.11 - Teste de normalidade para os dados transformados do 1º bloco de dados.

Visto que, para a realização de testes estatísticos ANOVAs, é necessário que o pressuposto de normalidade seja cumprido não foi possível realizar ANOVAs para determinar os fatores significativos. Existem, no entanto, outras análises que não precisam que este pressuposto se cumpra, ou seja, testes não paramétricos, como é o caso do teste de Kruskal-Wallis, Mann-Whitney U, entre outros. Estes testes são estatisticamente mais fracos e, no caso das experiências aqui descritas, o teste mais apropriado seria o de Kruskal-Wallis. O teste de Kruskal-Wallis apenas contempla uma variável dependente, pelo que a análise tem de ser dividida em diferentes DOE.

Para começar esta análise, começou por se fixar o número de passagens para averiguar se as várias velocidades utilizadas no tratamento permitiram obter resultados de TCA estatisticamente diferentes. E de seguida fixou-se as velocidades para avaliar a influência das passagens em cada velocidade.

A Tabela 5.23 representa os diferentes DOE usados.

Tabela 5.23 - Os diferentes DOE usados para a análise Kruskal-Wallis.

| Designação | Fator               | Níveis |     |
|------------|---------------------|--------|-----|
| <b>A</b>   | Número de Passagens | 1      |     |
| <b>B</b>   | Velocidade (RPM)    | 300    | 620 |
| <b>C</b>   | Número de Passagens | 2      |     |
| <b>D</b>   | Velocidade (RPM)    | 300    | 620 |
| <b>E</b>   | Número de Passagens | 1      | 2   |
| <b>F</b>   | Velocidade (RPM)    | 300    |     |
| <b>G</b>   | Número de Passagens | 1      | 2   |
| <b>H</b>   | Velocidade (RPM)    | 620    |     |

Recorrendo ao mesmo método anterior foram usados para análise os mesmo blocos que seriam usados para realizar as ANOVA's. Todos estes testes foram realizados com um intervalo de confiança de 95%, ou seja, o nível de significância é de 0,05, ou 5%.

A Tabela 5.24 representa a análise Kruskal-Wallis, após fixado o número de passagens, usando o DOE representado na Tabela 5.23.

Tabela 5.24 - Análise Kruskal-Wallis após fixar o número de passagens para 1.

|                                  |                                                       |                |                |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| <b>Hipótese nula</b>             | <b>H<sub>0</sub>: todas as médias são iguais</b>      |                |                |
| <b>Hipótese alternativa</b>      | <b>H<sub>0</sub>: no mínimo uma média é diferente</b> |                |                |
| <b>Método</b>                    | <b>GL</b>                                             | <b>Valor H</b> | <b>Valor-p</b> |
| <b>Não ajustado para empates</b> | 1                                                     | 3,29           | 0,07           |
| <b>Ajustado para empates</b>     | 1                                                     | 3,3            | 0,069          |

Como o Valor-p é superior a 0,05 podemos afirmar que não há razão para rejeitar a hipótese nula, que por sua vez indica que para a primeira passagem não há diferença estatística entre os resultados de TCA obtidos com tratamentos às velocidades testadas.

A Tabela 5.25 representa a análise Kruskal-Wallis, fixando o número de passagens para 2, como demonstrado na Tabela 5.23.

Tabela 5.25 - Análise Kruskal-Wallis após fixar o número de passagens para 2.

|                                  |                                                       |         |         |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|---------|
| <b>Hipótese nula</b>             | <b>H<sub>0</sub>: todas as médias são iguais</b>      |         |         |
| <b>Hipótese alternativa</b>      | <b>H<sub>0</sub>: no mínimo uma média é diferente</b> |         |         |
| <b>Método</b>                    | GL                                                    | Valor H | Valor-p |
| <b>Não ajustado para empates</b> | 1                                                     | 0,28    | 0,597   |
| <b>Ajustado para empates</b>     | 1                                                     | 0,29    | 0,593   |

Como no caso anterior o Valor-p é superior a 0,05, ou seja, podemos afirmar que não há razão para rejeitar a hipótese nula. Assim, após duas passagens estas velocidades não causam diferenças estatisticamente significativas para os valores de TCA obtidos após tratamento.

A Tabela 5.26 representa a análise Kruskal-Wallis, após fixado o número de passagens.

Tabela 5.26 - Análise Kruskal-Wallis após fixar a velocidade para 300 RPM.

|                                  |                                                       |         |         |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|---------|
| <b>Hipótese nula</b>             | <b>H<sub>0</sub>: todas as médias são iguais</b>      |         |         |
| <b>Hipótese alternativa</b>      | <b>H<sub>0</sub>: no mínimo uma média é diferente</b> |         |         |
| <b>Método</b>                    | GL                                                    | Valor H | Valor-p |
| <b>Não ajustado para empates</b> | 1                                                     | 1,29    | 0,257   |
| <b>Ajustado para empates</b>     | 1                                                     | 1,31    | 0,252   |

Como nos casos anteriores o Valor-p é superior a 0,05, ou seja, podemos afirmar que não há razão para rejeitar a hipótese nula. A velocidade de 300 RPM não apresenta diferenças estatisticamente significativas para os valores de TCA obtidos entre as duas passagens.

A Tabela 5.27 representa a análise Kruskal-Wallis, após fixado o número de passagens.

Tabela 5.27 - Análise Kruskal-Wallis após fixar a velocidade para 620 RPM.

|                                  |                                                       |         |         |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|---------|
| <b>Hipótese nula</b>             | <b>H<sub>0</sub>: todas as médias são iguais</b>      |         |         |
| <b>Hipótese alternativa</b>      | <b>H<sub>0</sub>: no mínimo uma média é diferente</b> |         |         |
| <b>Método</b>                    | GL                                                    | Valor H | Valor-p |
| <b>Não ajustado para empates</b> | 1                                                     | 5,49    | 0,019   |
| <b>Ajustado para empates</b>     | 1                                                     | 5,51    | 0,019   |

Ao contrário dos casos anteriores o Valor-p é inferior a 0,05, ou seja, podemos afirmar que há razão para rejeitar a hipótese nula. Para a velocidade de 620 RPM, há uma diferença estatisticamente significativa entre os valores de TCA obtidos para as diferentes passagens.

Estas análises permitem deduzir que, ao contrário do esperado, as diferentes velocidades não produzem resultados com diferenças estatisticamente significativas, quer na primeira, quer

na segunda passagem. Por outro lado, o número de passagens para a velocidade mais rápida, 620 RPM, parece ter influência nos resultados obtidos, sendo os valores de TCA obtidos após a segunda passagem estatisticamente diferentes dos obtidos na primeira passagem, como visível na Tabela 5.27.

O mesmo se verifica em metade dos 10 blocos de dados analisados, o que indica que metade das amostras apresentam o mesmo comportamento, visível na Tabela 5.28.

A Tabela 5.28 representa os diferentes Valores-p para cada DOE. Sendo que a letra “A” corresponde ao DOE onde se fixou o número de passagens para um e variou-se a velocidade, “B” corresponde ao DOE onde se fixou o número de passagens para dois e variou-se a velocidade, “C” corresponde ao DOE onde se fixou a velocidade para 300 RPM e variou-se o número de passagens e por último a letra “D” onde se fixou a velocidade para 620 RPM e variou-se o número de passagens.

Tabela 5.28 - Valores-p para os diferentes DOE.

| Nº do Bloco |                           | A            | B            | C            | D            |
|-------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1º Bloco    | Não ajustado para empates | 0,070        | 0,597        | 0,257        | <b>0,019</b> |
|             | Ajustado para empates     | 0,069        | 0,593        | 0,252        | <b>0,019</b> |
| 2º Bloco    | Não ajustado para empates | <b>0,005</b> | 0,290        | <b>0,000</b> | 0,151        |
|             | Ajustado para empates     | <b>0,005</b> | 0,192        | <b>0,000</b> | 0,092        |
| 3º Bloco    | Não ajustado para empates | 0,910        | <b>0,003</b> | 0,140        | <b>0,017</b> |
|             | Ajustado para empates     | 0,910        | <b>0,001</b> | 0,140        | <b>0,007</b> |
| 4º Bloco    | Não ajustado para empates | 0,545        | 0,14         | 1,000        | 0,940        |
|             | Ajustado para empates     | 0,537        | 0,139        | 1,000        | 0,939        |
| 5º Bloco    | Não ajustado para empates | 0,571        | 0,151        | 0,521        | 0,104        |
|             | Ajustado para empates     | 0,569        | 0,148        | 0,519        | 0,102        |
| 6º Bloco    | Não ajustado para empates | 0,545        | 0,14         | 0,212        | <b>0,045</b> |
|             | Ajustado para empates     | 0,544        | 0,132        | 0,208        | <b>0,042</b> |
| 7º Bloco    | Não ajustado para empates | 0,473        | 0,104        | 0,326        | <b>0,031</b> |
|             | Ajustado para empates     | 0,472        | 0,099        | 0,324        | <b>0,029</b> |
| 8º Bloco    | Não ajustado para empates | 0,571        | <b>0,026</b> | 0,734        | <b>0,028</b> |
|             | Ajustado para empates     | 0,570        | <b>0,021</b> | 0,733        | <b>0,024</b> |
| 9º Bloco    | Não ajustado para empates | 0,821        | 0,186        | 0,257        | 0,186        |
|             | Ajustado para empates     | 0,817        | 0,135        | 0,247        | 0,135        |
| 10º Bloco   | Não ajustado para empates | 0,597        | 0,038        | 0,791        | 0,427        |
|             | Ajustado para empates     | 0,584        | 0,032        | 0,788        | 0,396        |

É possível verificar na Tabela 5.28 quais são os resultados relevantes desta análise, a negrito. Com exceção do segundo bloco de dados, que apresenta resultados muito diferentes, os restantes blocos de dados que apresentam resultados ligeiramente diferentes, mas são coerentes entre si. Estes ou não apresentam nenhuma diferença estatisticamente significativa entre as diferentes análises ou apresenta diferenças na análise das velocidades para 2 passagens, o que pode indicar que para uma delas, provavelmente a velocidade de 620 RPM, o número de passagens têm influência no tratamento.

Coerente com a análise Kruskal-Wallis é a análise dos valores médios de TCA. Analisando as médias de cada bloco de dados é possível verificar o mesmo em quase todos. A segunda passagem no grupo tem mais influência no tratamento na velocidade mais rápida, 620 RPM. A Tabela 5.29 apresenta os valores médios de saída para o 1º bloco de dados.

Tabela 5.29 - Média de valores do 1º bloco de dados

|                    | 300 RPM | 620 RPM |
|--------------------|---------|---------|
| <b>1ª Passagem</b> | 0,80    | 1,18    |
| <b>2ª Passagem</b> | 0,68    | 0,63    |

A Figura 5.12 representa os valores na Tabela 5.29. É possível verificar que o declive é mais acentuado na velocidade de 620 RPM. Isto demonstra a influência do número de passagens consoante a velocidade usada.

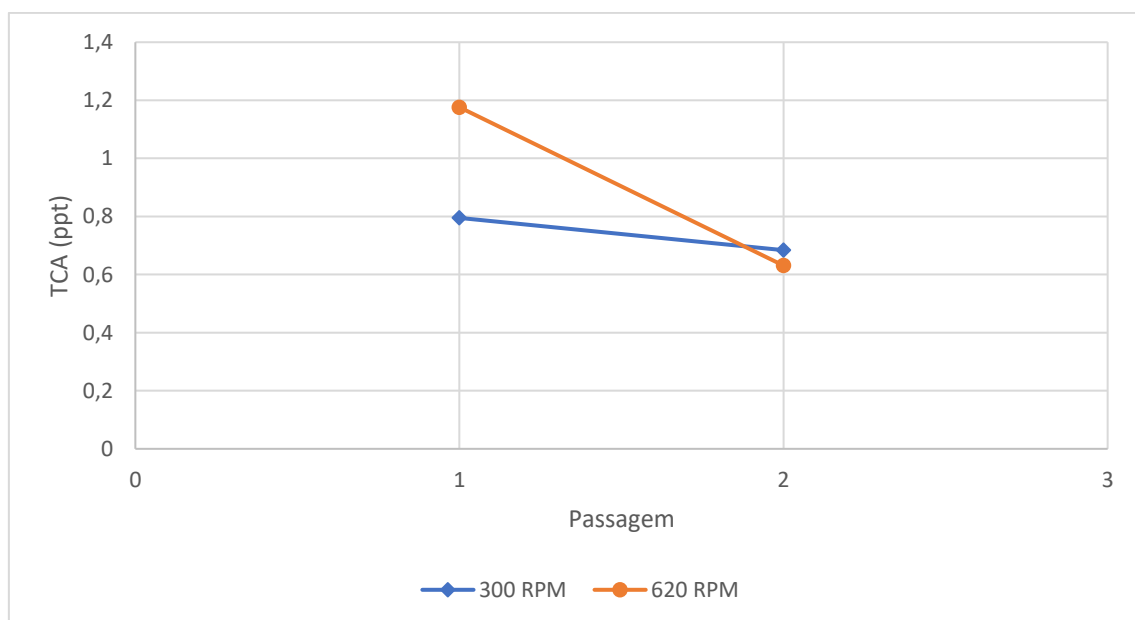


Figura 5.12 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 1º bloco de dados.

A Figura 5.12 evidencia o resultado da análise Kruskal-Wallis para o 1º bloco de dados, que indica que existe, estatisticamente, uma influência do número de passagens para a velocidade de 620 RPM no tratamento para reduzir os níveis de TCA do granulado RCT.

Os restantes gráficos estão presentes no Anexo IV.

Não deixa de ser relevante constatar que, apesar de este estudo ter sido realizado com granulado RCT, devido à sua maior granulometria o mesmo tipo de análise deve ser aplicado aos restantes tipos de granulado, RA e RN. O estudo nestes granulados tem implicações diferentes. Devido às suas características, granulometrias menores, maior área específica, impossibilitam a igualdade de certos parâmetros, como, por exemplo, o número de injetores de vapor de água abertos. Para estes granulados está estipulado, na fábrica, um número máximo de injetores de vapor de água que podem estar abertos.

Para além disso, importa referir que, apesar do método Duplo ROSA permitir obter altos níveis de redução do teor de TCA, é necessário estudar as características físicas deste granulado. Apesar de ter, potencialmente, o poder para erradicar o TCA do granulado, pode torná-lo incapaz de ser processado, isto é, as suas características físico-químicas podem ficar alteradas ao ponto de ser mais difícil, senão impossível, de se produzir rolhas a partir deste. É importante a realização de um estudo que permita conferir se as suas características se mantêm após o método Duplo ROSA.

### **5.3.1. Análise de Modos de Falha e Efeitos**

A Tabela 5.30 representa a parte inicial da AMFE, ou FMEA, que foi realizada nos equipamentos envolvidos no processo de tratamento de granulado usando o Grupo 6.

Tabela 5.30 – AMFE do Grupo 6. S-Severidade, O-Ocorrência, D-Deteção.

| Equipamento do processo                 | Fase do processo         | Modo de Falha Potencial | Efeito(s) Potencial(is) da Falha(s)             | S | Causa(s) e Mecanismo(s) Potencial(is) da Falha(s)       | Controlo atual do Processo |                                                              | D               | NPR   |
|-----------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|---|---------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------|-------|
|                                         |                          |                         |                                                 |   |                                                         | O                          | Prevenção                                                    | Deteção         |       |
| <b>Tolva 7,8</b>                        | Alimentação de Granulado | Falta de matéria Prima  | Falta de Granulado tratado para Cliente interno | 5 | Operador sem disponibilidade                            | 8                          | Operador 100% dedicado ao tratamento                         |                 | 4 160 |
|                                         | Alimentação de Granulado | Falta de matéria Prima  | Falta de Granulado tratado para Cliente interno | 5 | Falha logística                                         | 2                          | Existência de meios suficientes e suplentes em caso de falha |                 | 2 20  |
| <b>Silos Trituração 2,3,4 (Grupo 6)</b> | Alimentação de Granulado | Extrator parado         | Falta de Granulado para tratamento              | 5 | Causa Mecânica                                          | 3                          | Existência de meios suficientes e suplentes em caso de falha | Alarmes visuais | 2 30  |
| <b>Balança Grupo 6</b>                  | Alimentação de Granulado | Falta de matéria Prima  | Falta de Granulado tratado para Cliente interno | 5 | Paragem por falha do funcionamento do sensor da balança | 5                          | Valor mínimo da balança definido para 0,2 kg                 | Sem alarme      | 6 150 |
| <b>Mini-Silo</b>                        | Alimentação de Granulado | Falta de matéria Prima  | Falta de Granulado tratado para Cliente interno | 6 | Entupimento do sem-fim                                  | 5                          | Manutenção reativa                                           | Alarmes visuais | 7 210 |

Tabela 5.30 – AMFE do Grupo 6. S-Severidade, O-Ocorrência, D-Detecção.

| Equipamento do processo | Fase do processo | Modo de Falha Potencial      | Efeito(s) Potencial(is) da Falha(s)  | S | Causa(s) e Mecanismo(s) Potencial(is) da Falha(s) | O | Controlo atual do Processo                 |                 | D | NPR |
|-------------------------|------------------|------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------------------------|---|--------------------------------------------|-----------------|---|-----|
|                         |                  |                              |                                      |   |                                                   |   | Prevenção                                  | Deteção         |   |     |
| <b>Grupo 6</b>          | Remoção de TCA   | Entupimento dentro dos Tubos | Sem tratamento                       | 8 | Funcionamento fora da definição parametrizada     | 3 | Plano de arranque / funcionamento do grupo | Alarmes sonoros | 8 | 192 |
|                         | Remoção de TCA   | Entupimento dentro dos Tubos | Sem tratamento                       | 8 | Sem-fim não ligado                                | 2 | Arranque Manual                            |                 | 7 | 112 |
|                         | Remoção de TCA   | Falta de Vapor               | Tratamento ineficaz / Sem tratamento | 8 | Caldeira ir abaixo                                | 3 | Comunicação entre secções                  |                 | 4 | 96  |
|                         | Remoção de TCA   | Falta de Vapor               | Tratamento ineficaz / Sem tratamento | 8 | Injetor de vapor colmatado com pó de cortiça      | 1 | Manutenção anual                           |                 | 9 | 72  |
|                         | Remoção de TCA   | Falta de Vapor               | Tratamento ineficaz / Sem tratamento | 8 | Entupimento dos extratores de vapor               | 2 | Verificação do caudal de vapor             |                 | 8 | 128 |

Tabela 5.30 – AMFE do Grupo 6. S-Severidade, O-Ocorrência, D-Deteção.

| Equipamento do processo | Fase do processo                                     | Modo de Falha Potencial                   | Efeito(s) Potencial(is) da Falha(s) | S | Causa(s) e Mecanismo(s) Potencial(is) da Falha(s) | Controlo atual do Processo |                                        | D                                     | NPR |         |
|-------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|---|---------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|-----|---------|
|                         |                                                      |                                           |                                     |   |                                                   | O                          | Prevenção                              |                                       |     | Deteção |
| Secador Grupo 6         | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Falta de Vapor                            | Granulado não conforme              | 6 | Caldeira ir abaixo                                | 3                          |                                        |                                       | 4   | 72      |
|                         | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Temperatura Incorreta                     | Granulado não conforme              | 6 | Temperatura insuficiente                          | 5                          | Alteração do set-point no painel       | Testes realizados (Aqua Boy, Balança) | 4   | 120     |
|                         | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Temperatura Incorreta                     | Granulado não conforme              | 6 | Temperatura em excesso                            | 5                          | Alteração do set-point no painel       | Testes realizados (Aqua Boy, Balança) | 4   | 120     |
|                         | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Acumulação de Granulado dentro do Secador | Granulado não conforme              | 6 | Parâmetros de operação não corretos               | 5                          | Alteração do set-point no painel (RPM) | Alarme sonoro<br>Indicação visual RPM | 4   | 120     |
| Micro-Ondas (todos)     | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Potência insuficiente MO (kW)             | Granulado não conforme              | 7 | Magnetões estragados                              | 6                          | Manutenção reativa                     | Testes realizados (Aqua Boy, Balança) | 4   | 168     |

Tabela 5.30 – AMFE do Grupo 6. S-Severidade, O-Ocorrência, D-Deteção.

| Equipamento do processo | Fase do processo                                     | Modo de Falha Potencial    | Efeito(s) Potencial(is) da Falha(s)         | S  | Causa(s) e Mecanismo(s) Potencial(is) da Falha(s) | O | Controlo atual do Processo                                         |                                                               | D | NPR |
|-------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|----|---------------------------------------------------|---|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---|-----|
|                         |                                                      |                            |                                             |    |                                                   |   | Prevenção                                                          | Deteção                                                       |   |     |
| Micro-Ondas (todos)     | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Potência Excessiva MO (kW) | Granulado não conforme                      | 6  | Parâmetros de operação não corretos               | 3 | Controlo visual no painel                                          | Testes realizados (Aqua Boy, Balança)                         | 4 | 72  |
|                         | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Avaria no Tapete           | Granulado não estabilizado                  | 7  | Tapete avariado                                   | 2 | Controlo visual                                                    | Alarme sonoro                                                 | 4 | 56  |
|                         | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Tapete demasiado lento     | Granulado não estabilizado                  | 6  | Parâmetros de operação não corretos               | 2 | Controlo visual no painel                                          | Testes realizados (Aqua Boy, Balança)                         | 4 | 48  |
|                         | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Tapete demasiado rápido    | Granulado não estabilizado                  | 6  | Parâmetros de operação não corretos               | 2 | Controlo visual no painel                                          | Testes realizados (Aqua Boy, Balança)                         | 4 | 48  |
|                         | Correção dos parâmetros de Humidade e Massa Volúmica | Incêndio                   | Granulado queimado e paragem do equipamento | 10 | Paragem do sistema                                | 2 | Operador 100% dedicado ao tratamento - deteta paragens do sistema. | Alarme visual e sonoro após deteção de incendio à saída do MO | 4 | 80  |

Tabela 5.30 – AMFE do Grupo 6. S-Severidade, O-Ocorrência, D-Deteção.

| Equipamento do processo     | Fase do processo           | Modo de Falha Potencial   | Efeito(s) Potencial(is) da Falha(s) | S | Causa(s) e Mecanismo(s) Potencial(is) da Falha(s) | O | Controlo atual do Processo                         |                   | D | NPR |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---|---------------------------------------------------|---|----------------------------------------------------|-------------------|---|-----|
|                             |                            |                           |                                     |   |                                                   |   | Prevenção                                          | Deteção           |   |     |
| <b>Silos 9,10 (Grupo 6)</b> | Armazenamento de Granulado | Extrator parado           | Processo Parado                     | 5 | Causa Mecânica                                    | 8 | Manutenção reativa                                 |                   | 4 | 160 |
|                             | Armazenamento de Granulado | Silo indisponível         | Processo Parado                     | 5 | Falha logística                                   | 4 | Controlo visual de nível do silo em %              |                   | 5 | 100 |
| <b>BigBags</b>              | Armazenamento de Granulado | BB furado                 | Processo Parado                     | 5 | Desgaste BB                                       | 8 | Duplicação do sistema de alimentação e saída de BB | Operador dedicado | 3 | 120 |
|                             | Armazenamento de Granulado | Sem BigBag Disponível     | Processo Parado                     | 5 | Falha logística                                   | 4 | BB de stock                                        | Operador dedicado | 3 | 60  |
| <b>Empilhador</b>           | Transporte                 | Sem Empilhador Disponível | Incapacidade de alimentação manual  | 5 | Empilhador não se encontra no pavilhão            | 7 | Comunicação entre secções                          | Operador dedicado | 2 | 70  |
|                             | Transporte                 | Sem Empilhador Disponível | Incapacidade de abastecer para BBs  | 3 | Empilhador não se encontra no pavilhão            | 4 | Comunicação entre secções                          |                   | 1 | 12  |

Tabela 5.30 – AMFE do Grupo 6. S-Severidade, O-Ocorrência, D-Deteção.

| Equipamento do processo | Fase do processo | Modo de Falha Potencial   | Efeito(s) Potencial(is) da Falha(s) | S | Causa(s) e Mecanismo(s) Potencial(is) da Falha(s) | O | Controlo atual do Processo       |         | D | NPR |
|-------------------------|------------------|---------------------------|-------------------------------------|---|---------------------------------------------------|---|----------------------------------|---------|---|-----|
|                         |                  |                           |                                     |   |                                                   |   | Prevenção                        | Deteção |   |     |
|                         | Transporte       | Sem Empilhador Disponível | Incapacidade de alimentação manual  | 3 | Empilhador já está a ser usado                    | 5 | Gestão de trabalho pelo operador |         | 1 | 15  |
|                         | Transporte       | Sem Empilhador Disponível | Incapacidade de abastecer para BBs  | 3 | Empilhador já está a ser usado                    | 5 | Gestão de trabalho pelo operador |         | 1 | 15  |
|                         | Transporte       | Empilhador avariado       | Incapacidade de processos manuais   | 5 | Causa Mecânica ou Elétrica                        | 2 | Manutenção reativa               |         | 1 | 10  |

De salientar que a Tabela 5.30 é apenas um excerto do resultado da AMFE. Calculado o NPR propuseram-se ações corretivas para algumas das falhas identificadas. Definiu-se que falhas com valores de NPR iguais ou superiores a 160 eram falhas com ações corretivas prioritárias. Desta maneira foram realizadas ações corretivas para alguns pontos identificados como graves e/ou prioritários. A Tabela 5.31 representa as ações corretivas recomendadas e as ações corretivas que foram realizadas durante o estágio.

Tabela 5.31 - Ações corretivas recomendadas e ações corretivas realizadas no período do estágio.  
S-Severidade, O-Ocorrência, D-Deteção.

| Causa(s) e Mecanismo(s) Potencial(is) da Falha(s)              | Ações Recomendadas NPR >160                             | Responsável e Prazo       | Ações Tomadas                                           | Resultado das ações corretivas |   |   |     |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|---|---|-----|
|                                                                |                                                         |                           |                                                         | S                              | O | D | NPR |
| <b>Operador sem disponibilidade</b>                            | Ter 2 operadores                                        |                           |                                                         |                                |   |   |     |
| <b>Falha logística</b>                                         | Planeamento prévio                                      | Operador                  |                                                         |                                |   |   |     |
| <b>Paragem por falha do funcionamento do sensor da balança</b> | Redefinir o valor mínimo para 0,8 kg                    | Manutenção                | Valor mínimo da balança passou a 0,8 kg                 | 5                              | 3 | 6 | 90  |
| <b>Entupimento do sem-fim</b>                                  | Sensor de enchimento do tubo de saída com alarme sonoro | Manutenção                | Sensor de enchimento do tubo de saída com alarme sonoro | 6                              | 5 | 3 | 90  |
| <b>Funcionamento fora da definição parametrizada</b>           | Elaboração do SW de funcionamento do Grupo              | Eng Processo              | Elaboração do SW de funcionamento do Grupo              | 8                              | 2 | 6 | 96  |
| <b>Sem-fim não ligado</b>                                      | Automatizar o arranque dos sem-fim                      | Manutenção + Eng Processo |                                                         |                                |   |   |     |
| <b>Caldeira ir abaixo</b>                                      | Planeamento prévio                                      | Operadores                |                                                         |                                |   |   |     |
| <b>Caldeira ir abaixo</b>                                      | Planeamento prévio                                      | Operadores                |                                                         |                                |   |   |     |

Tabela 5.31 - Ações corretivas recomendadas e ações corretivas realizadas no período do estágio. S-Severidade, O-Ocorrência, D-Deteção.

| Causa(s) e Mecanismo(s) Potencial(is) da Falha(s) | Ações Recomendadas NPR >160                                                | Responsável e Prazo | Ações Tomadas                              | Resultado das ações corretivas |   |   |     |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------|--------------------------------|---|---|-----|
|                                                   |                                                                            |                     |                                            | S                              | O | D | NPR |
| <b>Parâmetros de operação não corretos</b>        | Estabelecer um valor de RPM correspondente ao caudal de granulado desejado | Eng Processo        |                                            |                                |   |   |     |
| <b>Causa Mecânica</b>                             | Normalização da velocidade de extração de granulados                       | Eng Processo        | Elaboração do SW de funcionamento do Grupo | 5                              | 4 | 4 | 80  |

Como a AMFE é um trabalho contínuo, preciso e demorado não foi possível evidenciar todos os potenciais modos de falha existentes e, para os presentes na Tabela 5.30, não foi possível determinar ações corretivas para todos.

É bastante benéfico se esta análise for estendida a toda a secção ROSA de modo a identificar os problemas existentes dos diferentes equipamentos existentes da mesma. Identificar atuais e potenciais modos de falha permitirá atuar nos pontos cruciais de modo a garantir fluidez, e qualidade do produto, segurança de todos os equipamentos e operadores e ainda diminuir a variabilidade do processo e aumentar a sua eficiência.

## 6. Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro

A presença de 2,4,6-tricloroansol (TCA) na cortiça é um problema antigo e recorrente da indústria corticeira. Sendo um dos focos de investigação e desenvolvimento de novos métodos, a erradicação do TCA dos produtos corticeiros tem sido uma longa batalha. As reclamações por TCA na UI-Equipar, em 2018, equivaleram a 33% das reclamações totais, tornando este problema algo impossível de ignorar. Para o combate a este problema na UI-Equipar é usado o sistema ROSA (*Rate of Optimal Steam Application*). O principal objetivo deste trabalho é validar o novo equipamento adquirido pela fábrica e o novo método de tratamento de granulado, denominado Duplo ROSA.

A análise aos dados históricos permite avaliar e concluir quais os parâmetros que têm uma influência direta no tratamento de granulado. De acordo com o expectável quanto maior for a velocidade dos sem-fim do grupo menos eficiente é o tratamento. A velocidade mais lenta analisada, 6 Hz, atingiu eficiências a rondar os 92% enquanto que a velocidade mais rápida, 14 Hz, atingiu eficiências a rondar os 75%. No entanto, não foi possível analisar se há uma redução de eficiência de tratamento se se reduzir o número de injetores de vapor abertos, embora se espere uma redução de eficiência de tratamento ao reduzir o número de injetores de vapor abertos.

A heterogeneidade do teor de TCA no granulado é um problema sério visto que este pode resultar em problemas posteriores de qualidade do produto e eficiências do processo. Na análise individual dos BBs foi possível averiguar que, em ambos os métodos usados, existem BBs onde o teor de TCA é mais heterogéneo do que noutros. O facto de, para métodos iguais, obter-se variâncias no teor de TCA tão diferentes, como por exemplo, para o BB 3, que apresenta uma variância de 36,5 enquanto que o BB 11 apresenta apenas uma variância de 3,4, pode levar a falsas deduções sobre a eficiência do processo. Ou seja, a eficiência do processo torna-se incerta quando não se sabe ao certo qual é o teor de TCA à entrada. O lote analisado apresenta globalmente uma variância de 23,2, um resultado que demonstra a heterogeneidade do teor de TCA no granulado.

O método Duplo ROSA é um método que permite ao granulado ser tratado duplamente de maneira a atingir os valores de TCA pretendidos. É, provavelmente, o melhor método de combater a alta heterogeneidade do teor de TCA em granulados e capaz de obter resultados pretendidos no pior cenário possível. Nesta dissertação estabeleceu-se como objetivo que 99% do granulado tivesse valores de TCA abaixo de 0,5 ppt, ou seja, abaixo do limite mínimo de deteção. De salientar que para os restantes 1% o objetivo era ter entre 0,5 e 1 ppt. Desta maneira traçou-se um DOE para averiguar quais as condições de operação que poderiam atingir o objetivo pretendido. O uso de 3 velocidades diferentes teve como objetivo averiguar melhor a influência deste parâmetro no tratamento do granulado e também se existe algum valor ótimo de velocidade de operação para o tratamento do granulado. No entanto, durante a análise dos

valores de TCA para a velocidade de 460 RPM observou-se uma contaminação do granulado após a segunda passagem no Grupo 6. Por estas razões, foram consideradas nesta análise apenas os resultados obtidos para as velocidades de 300 e 620 RPM.

Apesar dos altos valores de eficiência de tratamento nas velocidades de 300 RPM e 620 RPM, 94% e 95%, respetivamente, nenhuma delas foi capaz de atingir o objetivo pretendido. A 300 RPM, 34% do granulado apresentou valores abaixo de 0,5 ppt e 14% acima de 1 ppt, claramente aquém do objetivo. A 620 RPM 42% do granulado apresentou valores abaixo de 0,5 ppt e os restantes 58% abaixo de 1 ppt. Apesar de esta velocidade ter apresentado melhores resultados do que os obtidos para velocidade de 300 RPM, estes foram ainda assim inferiores ao objetivo traçado.

De salientar que a qualidade do granulado, em termos de teor de TCA, usado é bastante inferior ao usado habitualmente na UI-Equipar de modo a ser testado o pior cenário possível. Apesar de se poder pensar que estes resultados, com estas condições iniciais na qualidade do granulado, possam ser diretamente relacionados com os padrões internos da fábrica, ou seja, fazer a extrapolação para o valor máximo do critério de aceitação interno, é errado fazê-lo pois não existe uma comprovada linearidade entre os valores de entrada e a eficiência do tratamento. Para tal teriam de ser repetidas as experiências usando um granulado dentro dos parâmetros aceites na fábrica. Fica apenas o bom indicador de desempenho do Grupo 6 tendo em conta os resultados obtidos e tendo em conta que o equipamento estava a ser testado no pior cenário possível.

A diferença nestes podem dever-se à heterogeneidade do granulado, ou até mesmo à quantidade de granulado consumido por cada velocidade. Seria expectável que a velocidade de 300 RPM apresentasse melhores resultados, aplicando o pressuposto de quanto mais lento mais eficiente é o tratamento. No entanto, estes resultados não se verificam, o que indica que talvez tenha sido passado o valor ótimo de velocidade e se tenha atingido um ponto de saturação da atmosfera dentro do grupo sendo a extração de vapor insuficiente para extrair o valor todo. Outra explicação pode ser a quantidade de granulado exposto ao vapor, isto é, com uma velocidade maior a mesma quantidade de granulado está mais dispersa dentro do grupo fazendo com que haja uma maior exposição deste ao vapor de água.

A análise de modos de falha e efeitos permitiu averiguar quais são alguns dos problemas, referentes ao processo associado ao Grupo 6. De salientar algumas medidas efetuadas durante esta dissertação, como a alteração do valor mínimo da balança e a elaboração de um *standard work* do funcionamento do Grupo, de modo a corrigir falhas cujo NPR era de 150 e 198, respetivamente.

Sabe-se, no entanto, que a AMFE é um processo demorado e, provavelmente, não foram assinalados todos os potenciais modos de falha sendo que este é uma análise que deve ser continuada e alargada para o resto do setor.

Em suma, pode concluir-se que, para granulado RCT, usando o método Duplo ROSA, o número de passagens, usando velocidades elevadas, tem uma maior influência na erradicação de TCA do granulado.

São agora apresentadas algumas sugestões de trabalho futuro que surgiram do trabalho realizado e procuram complementar o mesmo:

- Realização do método Duplo ROSA nos restantes granulados, RA e RN;
- Continuação do estudo e implementação da AMFE no setor ROSA;
- Estudo sobre o impacto do método Duplo ROSA, nas etapas seguintes do processo;
- Estudo sobre o efeito do método Duplo ROSA nas características físico-químicas do granulado;
- Reavaliação dos critérios internos da fábrica no momento da compra de matéria-prima;
- Alteração método de amostragem, pelo menos, aos lotes de granulado comprados pela UI-Equipar. Passagem de uma amostragem simples para uma amostragem composta.



## Referências Bibliográficas

- [1] M. I. V Teixeira, M. V. San Romão, M. R. Bronze, and L. Vlias Boas, "2,4,6-trichloroanisole: a consumer panel evaluation," *Ciência e Técnica. Vitivinícola*, vol. 21, no. 2, pp. 53–65, 2006.
- [2] D. Özhan, R. E. Anli, N. Vural, and M. Bayram, "Determination of Chloroanisoles and Chlorophenols in Cork and Wine by using HS-SPME and GC-ECD Detection," *The Institute of Brewing & Distilling*, vol. 115, no. 1, pp. 71–77, 2009.
- [3] M. A. Sefton and R. F. Simpson, "Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine - A review," *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 226–240, 2005.
- [4] Amorim Cork, "PORTFÓLIO." [Online]. Available: <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/>. [Accessed: 04-Apr-2019].
- [5] APCOR, "Floresta." [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/montado/floresta/>. [Accessed: 01-May-2019].
- [6] Diário da República 1ª série Nº 186, *Decreto-Lei nº 254/2009 do Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e das Pescas*, no. 186. 2009, pp. 6822–6848.
- [7] APCOR, "Manual técnico das rolhas," *Assoc. Port. da Cortiça*, p. 56, 2015.
- [8] Diário da República I série-A Nº 121, *Decreto-Lei nº 169/2001 do Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e das Pescas*. 2001, pp. 3053–3059.
- [9] Diário da República I série-A Nº 152, *Decreto-Lei nº 155/2004 do Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e das Pescas*. 2004, pp. 3967–3968.
- [10] A. Cork, "A CORTIÇA." [Online]. Available: <https://www.amorim.com/a-cortica/caracteristicas/>. [Accessed: 01-May-2019].
- [11] APCOR, "Cortiça - o que é?" [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/cortica/o-que-e/>. [Accessed: 02-May-2019].
- [12] J. J. R. Coque, M. . L. Á. Rodríguez, G. Mandira, and R. F. Martínez, "Causes and origins of wine contamination by Haloanisoles (chloroanisoles and bromoanisoles)," *INBIOTEC*, 2006.
- [13] D. A. Barker *et al.*, "Absorption of 2 , 4 , 6-trichloroanisole by wine corks via the vapour phase in an enclosed environment," *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 7, pp. 40–46, 2001.
- [14] E. R. Coque, Juan José Rubio Pérez, G. Mandira, R. F. Martínez, S. C. García, and J. F. M. Rodríguez, M.<sup>a</sup> Luisa Álvarez Marítn, "Wine Contamination by Haloanisoles : Towards the development of biotechnological strategies to remove chloroanisoles from cork stoppers," *INBIOTEC*, 2006.
- [15] R. F. Simpson and M. A. Sefton, "Origin and fate of 2 , 4 , 6-trichloroanisole in cork bark and wine corks," *Aust. J. Grape Wine Res.*, vol. 13, pp. 106–116, 2007.
- [16] APCOR, "Certificação." [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/cortica/qualidade/certificacao/>. [Accessed: 02-May-2019].
- [17] R. J. Andrii Tarasov, Doris Rauhut, "'Cork taint' responsible compounds. Determination of haloanisoles and halophenols in cork matrix: A review," *Talanta*, 2017.
- [18] United States Environmental Protection Agency, "Reregistration Eligibility Decision for Pentachlorophenol," 2008.
- [19] M. Cabral, "ROSA SYSTEM WINNING THE WAR AGAINST TCA," *Amorim & Irmãos*, 2005.

- [20] M. K. Taylor, T. M. Young, C. E. Butzke, and S. E. Ebeler, "Supercritical fluid extraction of 2,4,6-trichloroanisole from cork stoppers," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, no. 6, pp. 2208–2211, 2000.
- [21] APCOR, "Fight against TCA." [Online]. Available: <https://www.apcor.pt/en/fight-against-tca/>. [Accessed: 05-Jun-2019].
- [22] L. Sparre Conrad, W. Rüdiger Sponholz, and O. Berker, "Treatment of cork with a phenol oxidizing enzyme," Patente nº 6152966, 2000.
- [23] S. Moutinho, "A Prova no Binómio Rolha-Vinho," in *Análise sensorial: Uma ferramenta analítica na garantia de inocuidade sensorial das rolhas de cortiça*, 2008.
- [24] T. C. Ravasco, "Validação do Método Cromatográfico de," Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [25] M. F. de S. Dinis, "Caso de Estudo : UI-Equipar . Procedimento de Amostragem de Aparas para," Universidade Nova de Lisboa, 2014.
- [26] Minitab, "Technical Support." [Online]. Available: <https://www.minitab.com/en-us/support/>. [Accessed: 15-Sep-2019].
- [27] M. Down *et al.*, "Potential Failures Mode and Effects Analysis," AIAG, 2008.
- [28] E. Y. SAKURADA, "As técnicas de Análise do Modos de Falhas e seus Efeitos e Análise da Árvore de Falhas no desenvolvimento e na avaliação de produtos.," Universidade de Florianópolis, 2001.
- [29] ASQ, "FAILURE MODE AND EFFECTS ANALYSIS (FMEA)." [Online]. Available: <https://asq.org/quality-resources/fmea>. [Accessed: 06-Aug-2019].
- [30] Quality-one, "Process FMEA." [Online]. Available: <https://quality-one.com/pfmea/>. [Accessed: 07-Aug-2019].

## **Anexos**

### **Anexo I. Critérios internos de qualidade, em termos de TCA**

A Tabela I.1 representa os critérios de aceitação internos da UI-Equipar, em termos de TCA.

Tabela I.1 - Critérios internos, de TCA, para aceitação de matéria prima e produtos na UI-Equipar.

Tabela retirada por questões de confidencialidade.

## Anexo II. Blocos de dados

Devido ao número expressivo de dados amostrais foi necessário dividir os dados em blocos, de modo a diminuir a incerteza ao realizar as análises estatísticas. Cada bloco possui 10 valores de TCA de cada velocidade por nível, perfazendo assim 40 amostras por bloco.

A Tabela I.1 representa a nomenclatura usada na construção dos diversos blocos.

Tabela II.1 - Nomenclatura para as diferentes velocidades e número de passagens.

| A- Velocidade de operação | B- nº de passagens |
|---------------------------|--------------------|
| 1-300RPM                  | 1-Uma passagem     |
| 2-620RPM                  | 2-Duas passagens   |

A Tabela II.2 representa o 1º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.2 - Valores de TCA do 1º bloco de dados.

|                | A1 x B1 | A2 x B1 | A1 x B2 | A2 x B2 |
|----------------|---------|---------|---------|---------|
| Valores de TCA | 0,67    | 1,54    | 0,49    | 0,70    |
|                | 0,65    | 1,97    | 0,69    | 0,52    |
|                | 1,1     | 1,42    | 0,49    | 0,58    |
|                | 0,98    | 1,34    | 1,04    | 0,65    |
|                | 0,98    | 1,38    | 0,78    | 0,67    |
|                | 0,69    | 1,44    | 0,78    | 0,65    |
|                | 0,85    | 0,86    | 0,9     | 0,6     |
|                | 0,8     | 0,83    | 0,49    | 0,69    |
|                | 0,49    | 0,49    | 0,69    | 0,76    |
|                | 0,74    | 0,49    | 0,49    | 0,49    |

A Tabela II.3 representa o 2º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.3 - Valores de TCA do 2º bloco de dados.

|                | A1 x B1 | A2 x B1 | A1 x B2 | A2 x B2 |
|----------------|---------|---------|---------|---------|
| Valores de TCA | 0,93    | 0,58    | 0,49    | 0,49    |
|                | 0,81    | 0,49    | 0,49    | 0,57    |
|                | 0,77    | 0,86    | 0,49    | 0,49    |
|                | 1,08    | 0,58    | 0,49    | 0,49    |
|                | 0,9     | 0,49    | 0,63    | 0,49    |
|                | 0,92    | 0,49    | 0,59    | 0,49    |
|                | 0,92    | 0,49    | 0,49    | 0,49    |
|                | 0,81    | 1,16    | 0,67    | 0,51    |
|                | 0,67    | 0,52    | 0,49    | 0,49    |
|                | 1,45    | 0,49    | 0,71    | 0,49    |

A Tabela II.4 representa o 3º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.4 - Valores de TCA do 3º bloco de dados.

|                       | <b>A1 x B1</b> | <b>A2 x B1</b> | <b>A1 x B2</b> | <b>A2 x B2</b> |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Valores de TCA</b> | 0,94           | 0,49           | 0,7            | 0,49           |
|                       | 0,8            | 0,98           | 0,49           | 0,49           |
|                       | 0,68           | 0,49           | 0,52           | 0,49           |
|                       | 1,03           | 0,61           | 0,7            | 0,49           |
|                       | 0,69           | 1,16           | 0,64           | 0,49           |
|                       | 0,9            | 0,49           | 0,57           | 0,49           |
|                       | 1,04           | 0,62           | 0,5            | 0,65           |
|                       | 0,53           | 2,11           | 0,63           | 0,49           |
|                       | 0,61           | 1,07           | 0,94           | 0,49           |
|                       | 0,75           | 1,12           | 1,07           | 0,49           |

A Tabela II.5 representa o 4º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.5 - Valores de TCA do 4º bloco de dados.

|                       | <b>A1 x B1</b> | <b>A2 x B1</b> | <b>A1 x B2</b> | <b>A2 x B2</b> |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Valores de TCA</b> | 0,52           | 0,63           | 0,49           | 0,49           |
|                       | 0,58           | 0,49           | 0,79           | 0,61           |
|                       | 0,49           | 0,49           | 1              | 0,69           |
|                       | 0,78           | 1,03           | 0,78           | 0,68           |
|                       | 0,55           | 1,01           | 0,65           | 0,64           |
|                       | 0,49           | 1,06           | 0,71           | 0,59           |
|                       | 0,65           | 0,95           | 0,49           | 0,58           |
|                       | 1,11           | 0,49           | 0,81           | 0,53           |
|                       | 1,32           | 0,49           | 0,8            | 0,63           |
|                       | 0,92           | 0,49           | 0,49           | 0,59           |

A Tabela II.6 representa o 5º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.6 - Valores de TCA do 5º bloco de dados.

|                       | <b>A1 x B1</b> | <b>A2 x B1</b> | <b>A1 x B2</b> | <b>A2 x B2</b> |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Valores de TCA</b> | 0,92           | 0,78           | 0,62           | 0,56           |
|                       | 0,73           | 1,13           | 0,8            | 0,65           |
|                       | 0,76           | 0,84           | 0,85           | 0,62           |
|                       | 0,49           | 1              | 0,49           | 0,6            |
|                       | 0,82           | 0,94           | 0,78           | 0,59           |
|                       | 0,53           | 0,94           | 0,49           | 0,61           |
|                       | 1,31           | 1,18           | 0,49           | 0,56           |
|                       | 0,67           | 0,49           | 1,07           | 0,49           |
|                       | 0,97           | 0,49           | 0,65           | 0,62           |
|                       | 0,5            | 0,49           | 0,78           | 0,59           |

A Tabela II.7 representa o 6º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.7 - Valores de TCA do 6º bloco de dados.

|                       | <b>A1 x B1</b> | <b>A2 x B1</b> | <b>A1 x B2</b> | <b>A2 x B2</b> |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Valores de TCA</b> | 0,82           | 0,9            | 0,77           | 0,7            |
|                       | 0,49           | 1,31           | 0,49           | 0,52           |
|                       | 1,03           | 1,97           | 0,9            | 0,49           |
|                       | 0,67           | 0,58           | 0,49           | 0,6            |
|                       | 0,93           | 0,62           | 0,71           | 0,49           |
|                       | 0,49           | 1,12           | 0,63           | 0,49           |
|                       | 0,75           | 0,49           | 0,7            | 0,65           |
|                       | 0,53           | 0,62           | 0,63           | 0,49           |
|                       | 0,78           | 0,49           | 0,49           | 0,58           |
|                       | 0,77           | 0,98           | 0,64           | 0,56           |

A Tabela II.8 representa o 7º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.8 - Valores de TCA do 7º bloco de dados.

|                       | <b>A1 x B1</b> | <b>A2 x B1</b> | <b>A1 x B2</b> | <b>A2 x B2</b> |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Valores de TCA</b> | 1,1            | 1,31           | 0,82           | 0,52           |
|                       | 0,98           | 1,38           | 0,78           | 0,49           |
|                       | 0,63           | 0,58           | 0,49           | 0,57           |
|                       | 1,04           | 0,61           | 0,57           | 0,49           |
|                       | 0,53           | 1,16           | 0,5            | 0,65           |
|                       | 0,78           | 0,99           | 0,61           | 0,49           |
|                       | 1,04           | 1,1            | 0,84           | 0,49           |
|                       | 0,55           | 0,49           | 0,81           | 0,58           |
|                       | 0,65           | 0,94           | 0,49           | 0,59           |
|                       | 0,49           | 0,49           | 0,78           | 0,62           |

A Tabela II.9 representa o 8º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.9 - Valores de TCA do 8º bloco de dados.

|                       | <b>A1 x B1</b> | <b>A2 x B1</b> | <b>A1 x B2</b> | <b>A2 x B2</b> |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Valores de TCA</b> | 0,65           | 1,42           | 1,04           | 0,69           |
|                       | 0,85           | 0,83           | 0,69           | 0,49           |
|                       | 0,75           | 0,86           | 0,49           | 0,49           |
|                       | 0,81           | 0,49           | 0,49           | 0,49           |
|                       | 1,04           | 0,61           | 0,57           | 0,49           |
|                       | 0,83           | 1,04           | 0,88           | 0,49           |
|                       | 0,57           | 0,49           | 0,83           | 0,49           |
|                       | 0,58           | 1,01           | 0,65           | 0,68           |
|                       | 0,5            | 0,94           | 0,78           | 0,6            |
|                       | 0,79           | 0,5            | 0,79           | 0,63           |

A Tabela II.10 representa o 9º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.10 - Valores de TCA do 9º bloco de dados.

|                       | <b>A1 x B1</b> | <b>A2 x B1</b> | <b>A1 x B2</b> | <b>A2 x B2</b> |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Valores de TCA</b> | 0,67           | 1,97           | 0,49           | 0,6            |
|                       | 0,8            | 0,49           | 0,49           | 0,49           |
|                       | 1,08           | 0,49           | 0,49           | 0,49           |
|                       | 0,81           | 0,49           | 0,49           | 0,49           |
|                       | 0,69           | 0,98           | 0,7            | 0,49           |
|                       | 1,19           | 1,11           | 0,65           | 0,49           |
|                       | 1,04           | 1,1            | 0,84           | 0,49           |
|                       | 0,49           | 0,95           | 0,49           | 0,59           |
|                       | 0,58           | 0,49           | 1,07           | 0,56           |
|                       | 0,49           | 0,49           | 0,87           | 0,49           |

A Tabela II.11 representa o 10º bloco de dados usado neste trabalho.

Tabela II.11 - Valores de TCA do 10º bloco de dados.

|                       | <b>A1 x B1</b> | <b>A2 x B1</b> | <b>A1 x B2</b> | <b>A2 x B2</b> |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Valores de TCA</b> | 2,41           | 1,54           | 0,69           | 0,65           |
|                       | 0,68           | 0,58           | 0,49           | 0,49           |
|                       | 1,08           | 0,49           | 0,49           | 0,49           |
|                       | 0,96           | 0,49           | 1,33           | 0,57           |
|                       | 0,69           | 0,98           | 0,7            | 0,49           |
|                       | 0,7            | 0,96           | 0,85           | 0,49           |
|                       | 0,49           | 0,49           | 0,79           | 0,49           |
|                       | 0,49           | 0,49           | 0,8            | 0,53           |
|                       | 0,5            | 0,94           | 0,78           | 0,6            |
|                       | 0,49           | 0,49           | 0,49           | 0,56           |

### Anexo III. Testes de Normalidade

O teste de normalidade serve para verificar se os dados a analisar seguem uma distribuição normal. Ou seja, os dados individuais deviam ter um comportamento linear. O teste de normalidade para todos os blocos de dados indica que em nenhum deles se verifica uma distribuição normal.

A Figura III.1 representa o teste de normalidade para os valores de TCA do 2º bloco de dados.

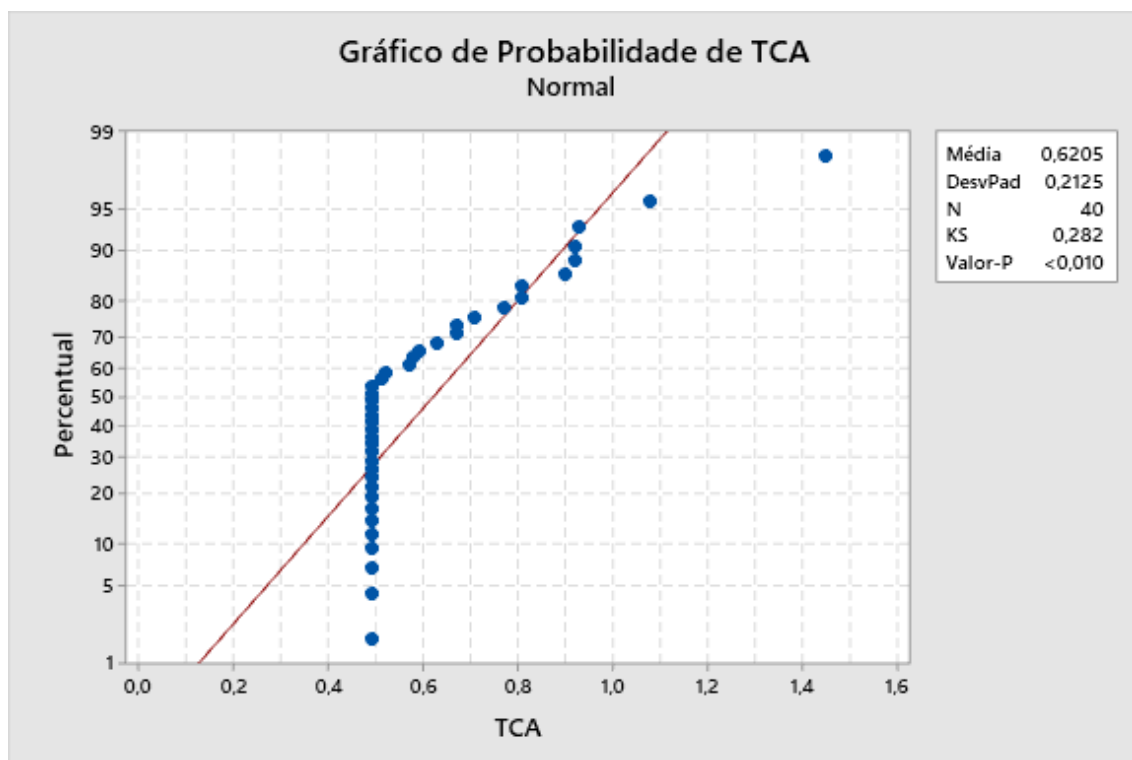


Figura III.1 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 2º bloco de dados.

A Figura III.2 representa o teste de normalidade para os valores transformados do 2º bloco de dados.

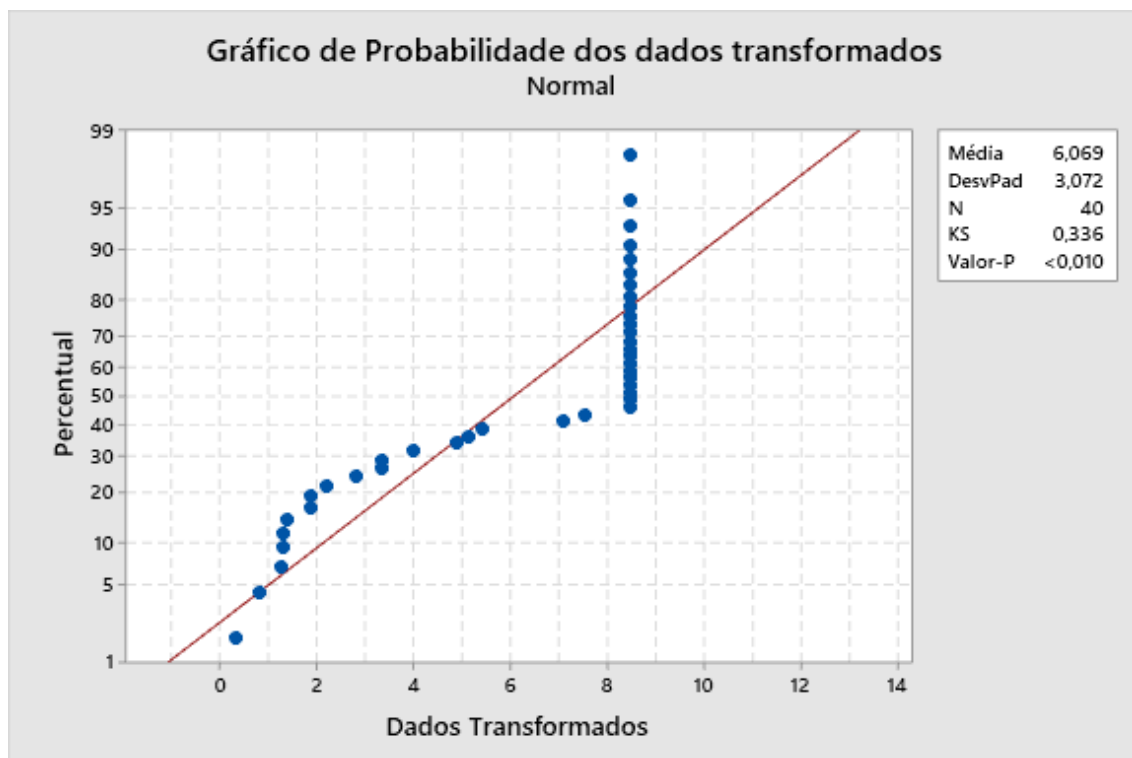


Figura III.2 - Teste de normalidade para os valores transformados do 2º bloco de dados.

A Figura III.3 representa o teste de normalidade para os valores de TCA do 3º bloco de dados.

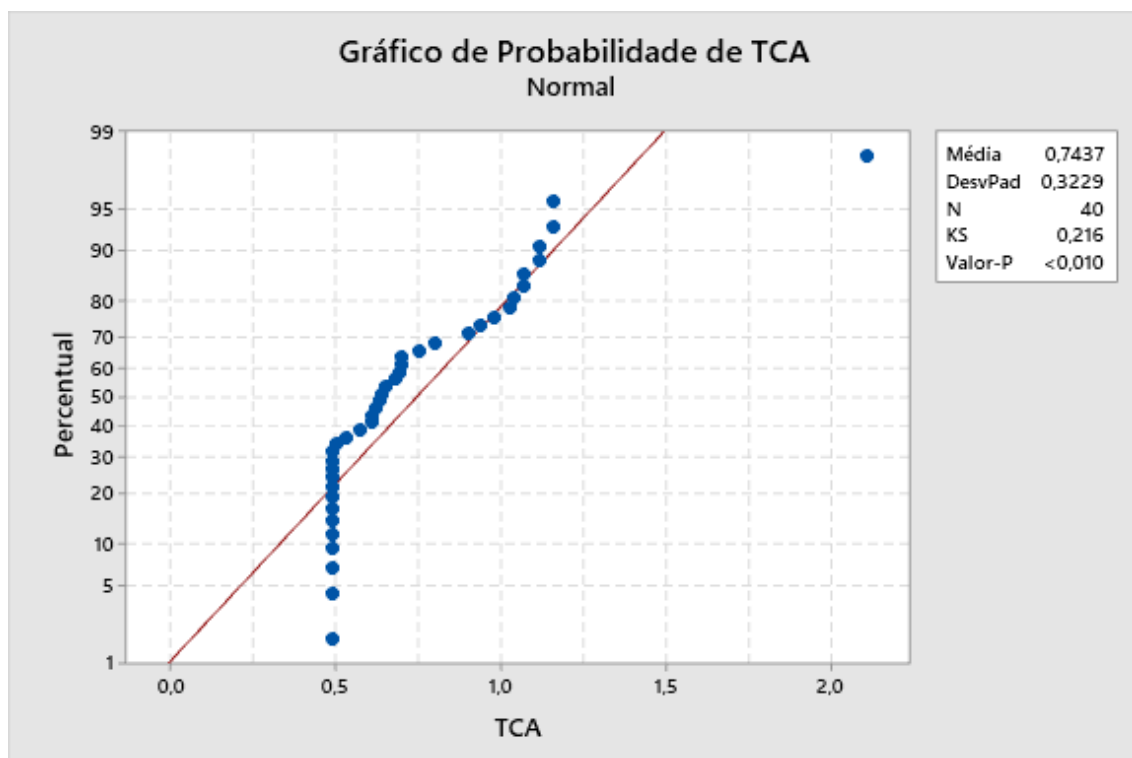


Figura III.3 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 3º bloco de dados.

A Figura III.4 representa o teste de normalidade para os valores transformados do 3º bloco de dados.

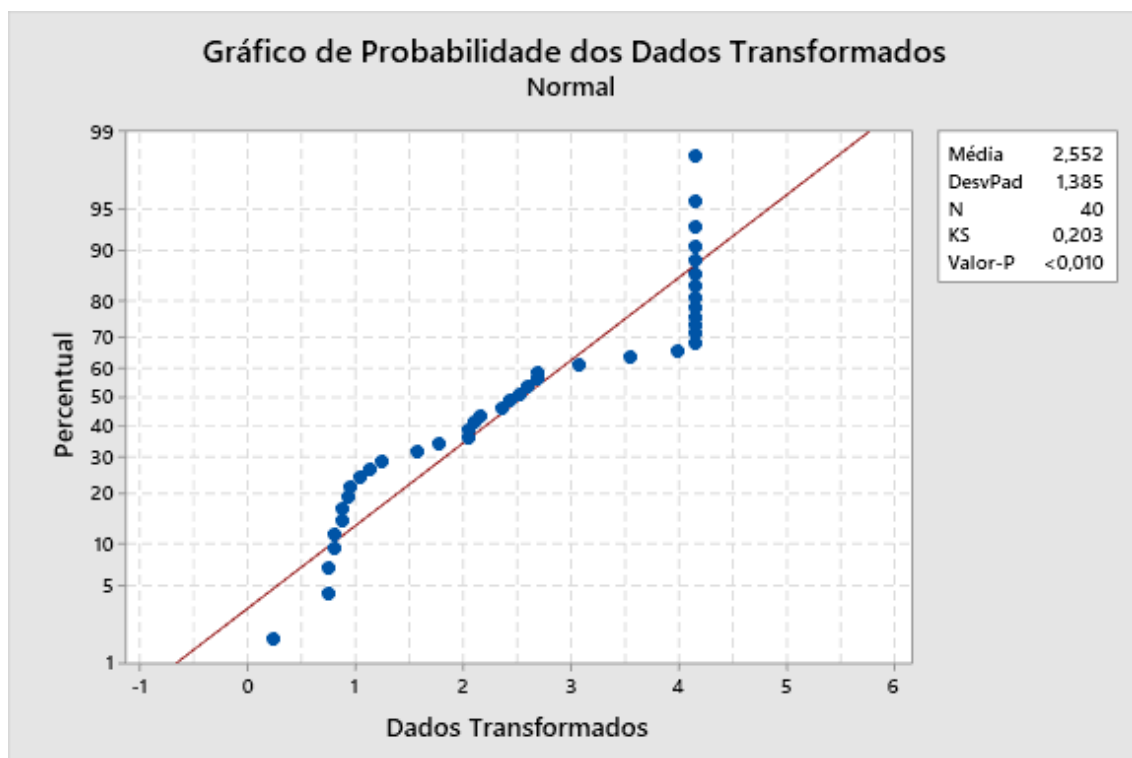


Figura III.4 - Teste de normalidade para os valores transformados do 3º bloco de dados.

A Figura III.5 representa o teste de normalidade para os valores de TCA do 4º bloco de dados.

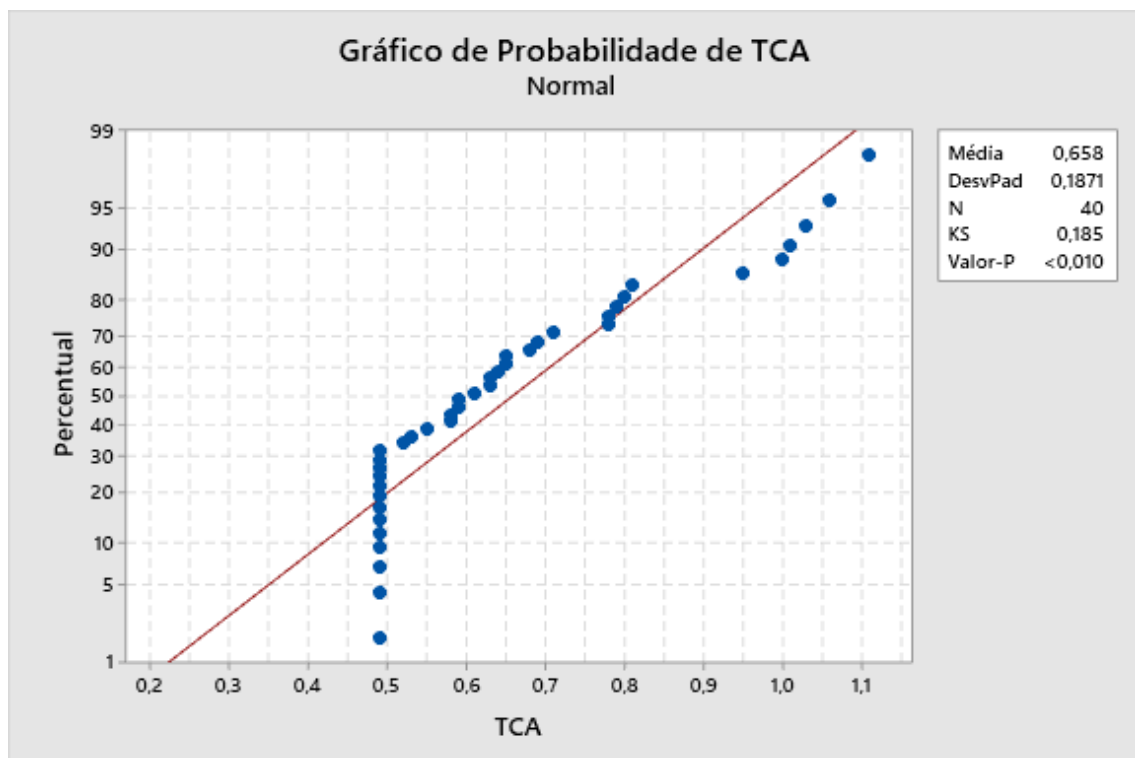


Figura III.5 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 4º bloco de dados.

A Figura III.6 representa o teste de normalidade para os valores transformados do 4º bloco de dados.

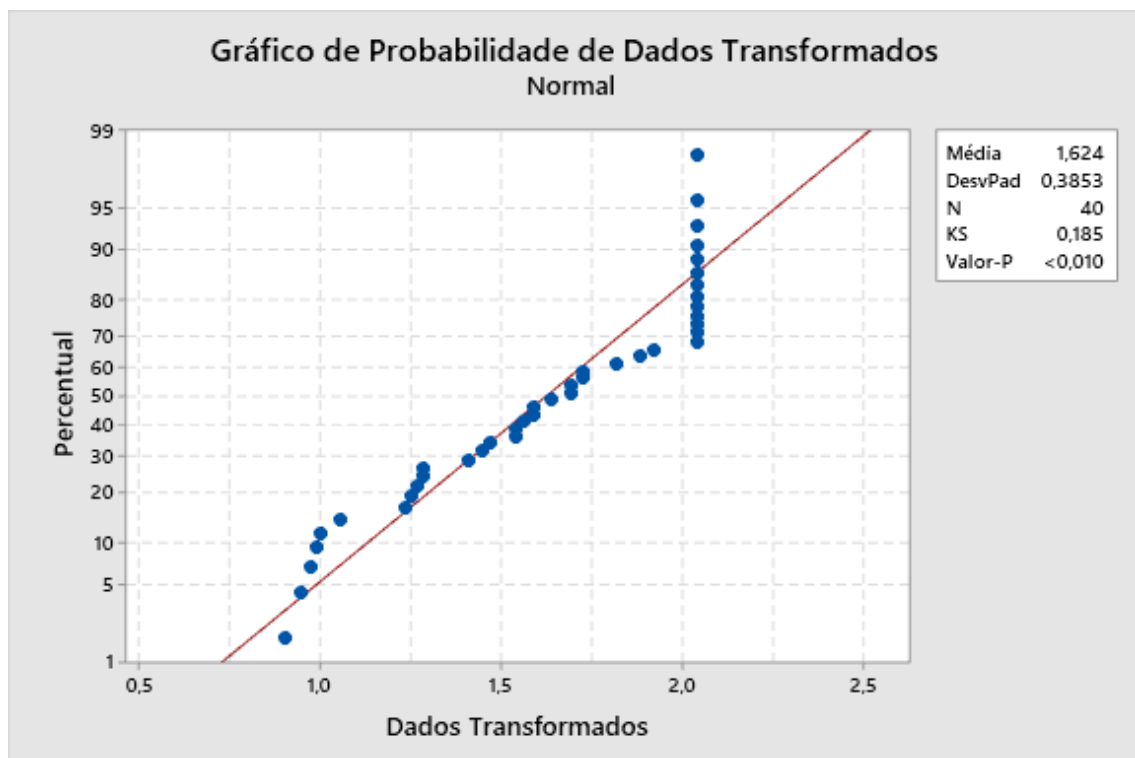


Figura III.6 - Teste de normalidade para os valores transformados do 4º bloco de dados.

A Figura III.7 representa o teste de normalidade para os valores de TCA do 5º bloco de dados.

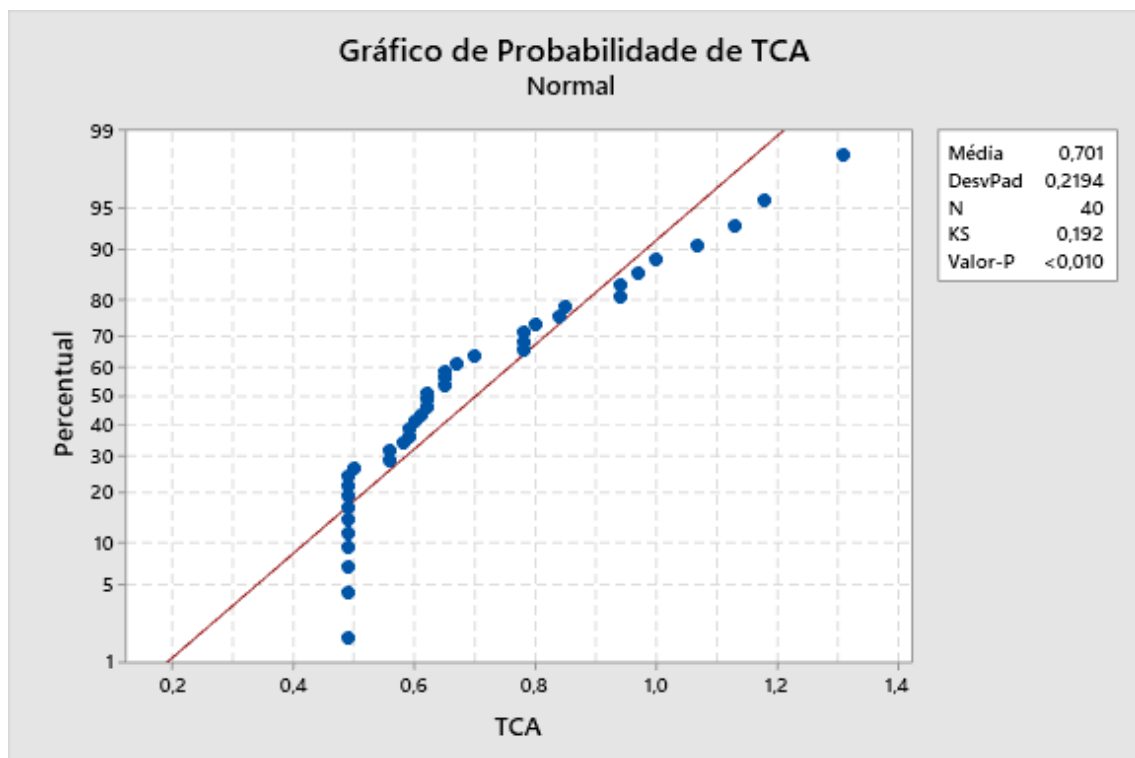


Figura III.7 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 5º bloco de dados.

A Figura III.8 representa o teste de normalidade para os valores transformados do 5º bloco de dados.

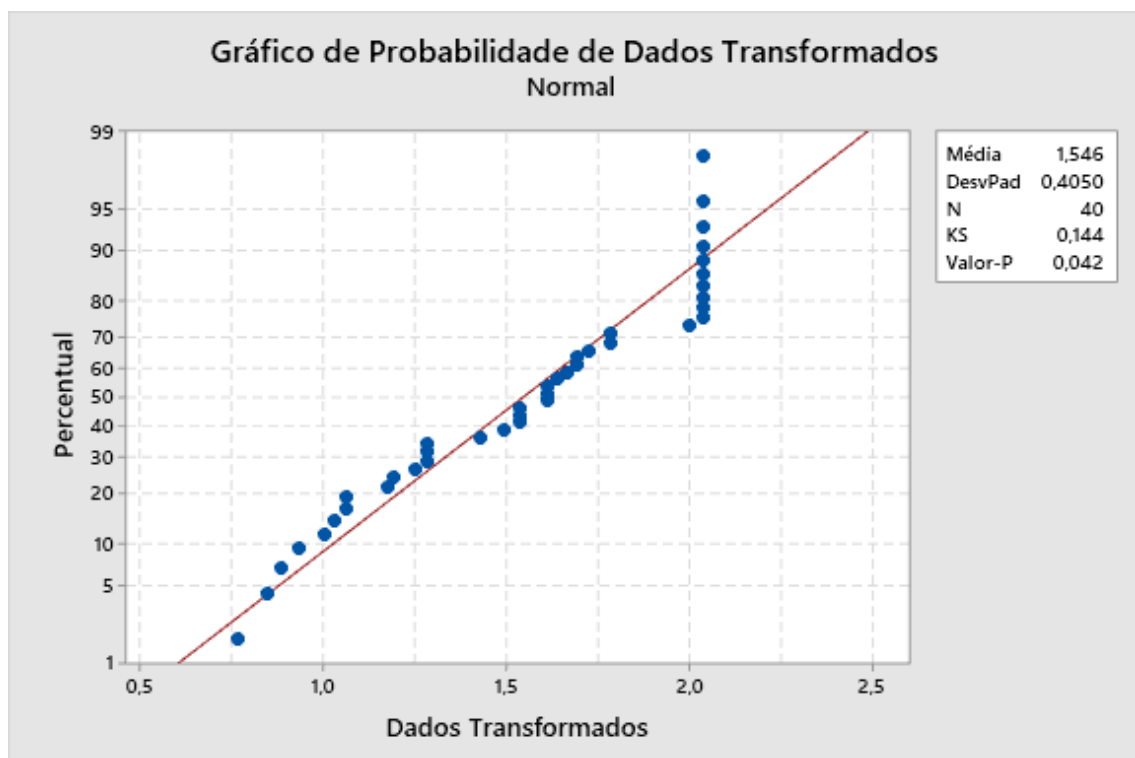


Figura III.8 - Teste de normalidade para os valores transformados do 5º bloco de dados.

A Figura III.9 representa o teste de normalidade para os valores de TCA do 5º bloco de dados.

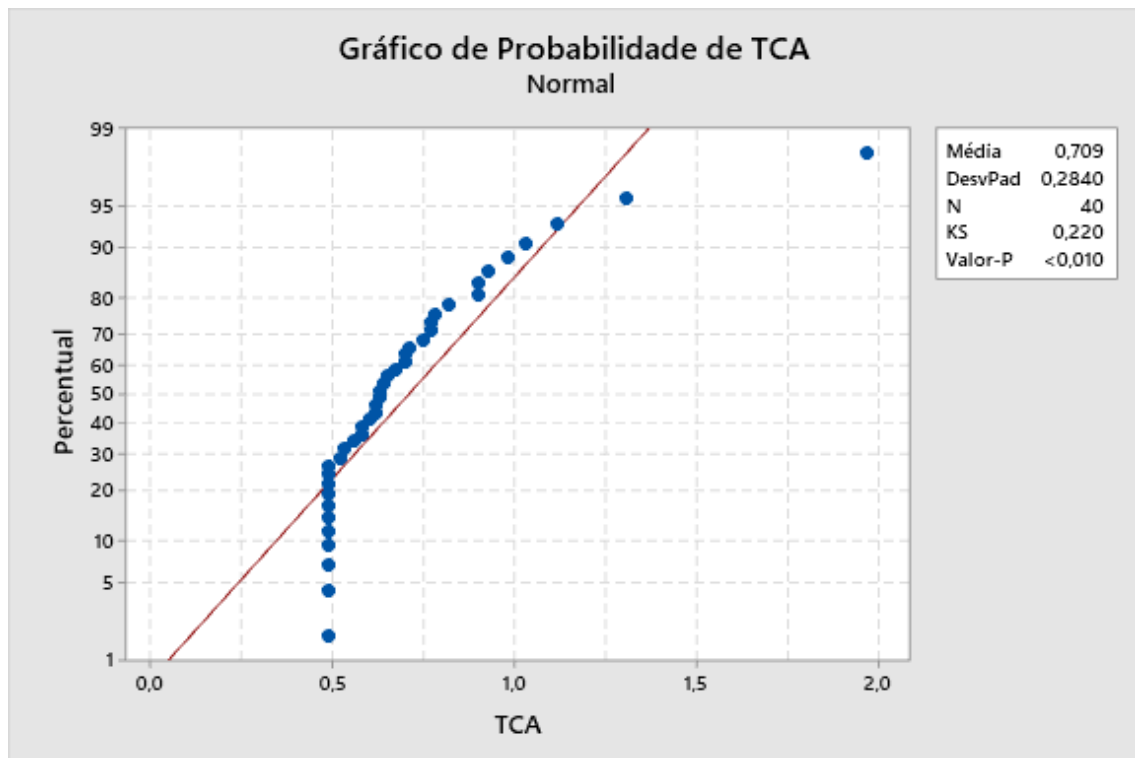


Figura III.9 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 6º bloco de dados.

A Figura III.10 representa o teste de normalidade para os valores transformados do 6º bloco de dados.

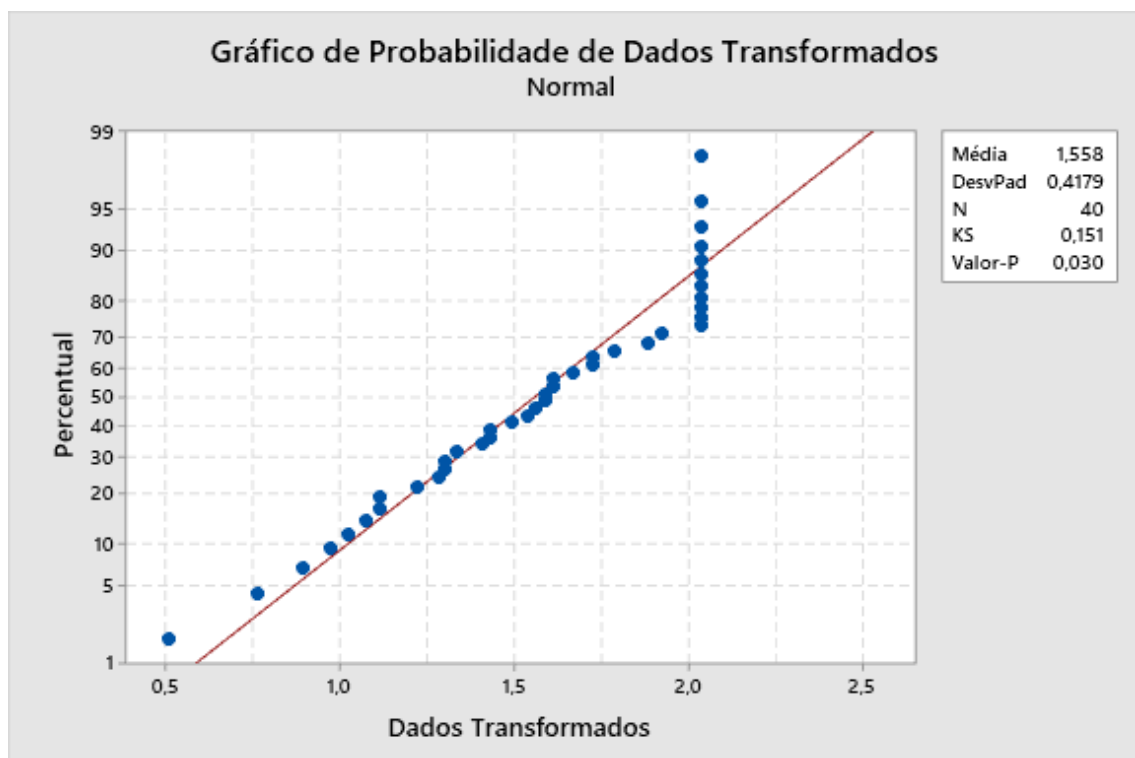


Figura III.10 - Teste de normalidade para os valores transformados do 6º bloco de dados.

A Figura III.11 representa o teste de normalidade para os valores de TCA do 7º bloco de dados.

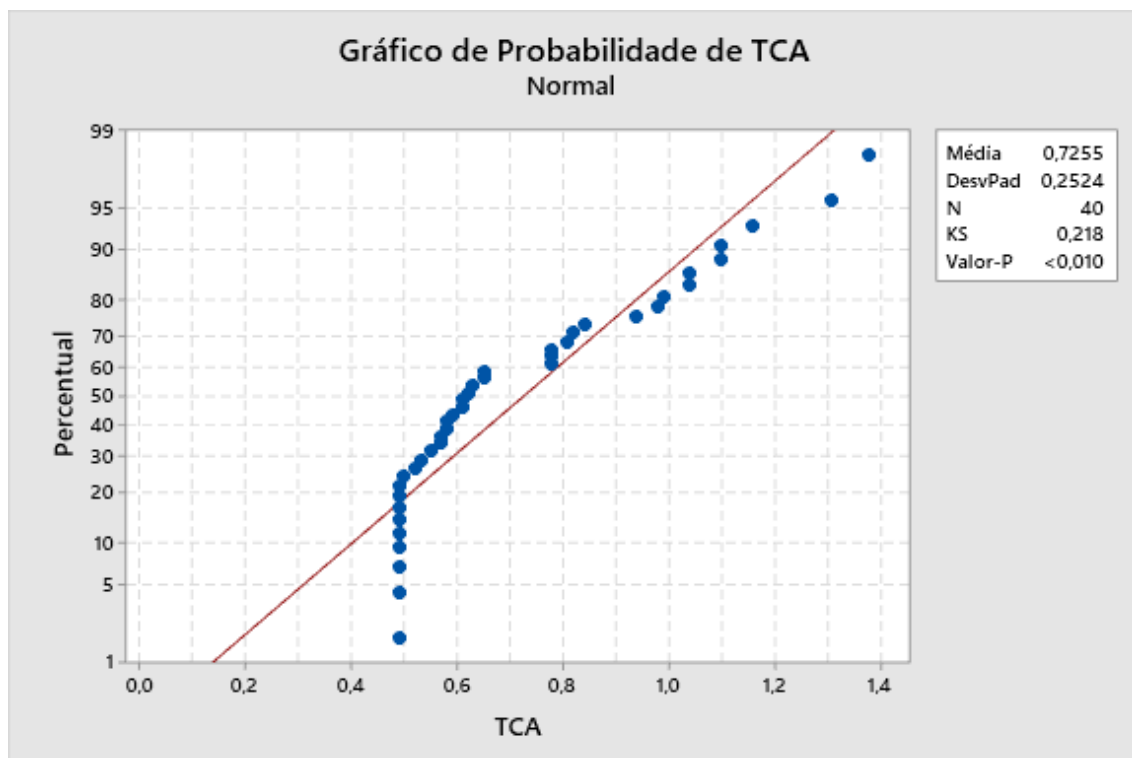


Figura III.11 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 7º bloco de dados.

A Figura III.12 representa o teste de normalidade para os valores transformados do 7º bloco de dados.

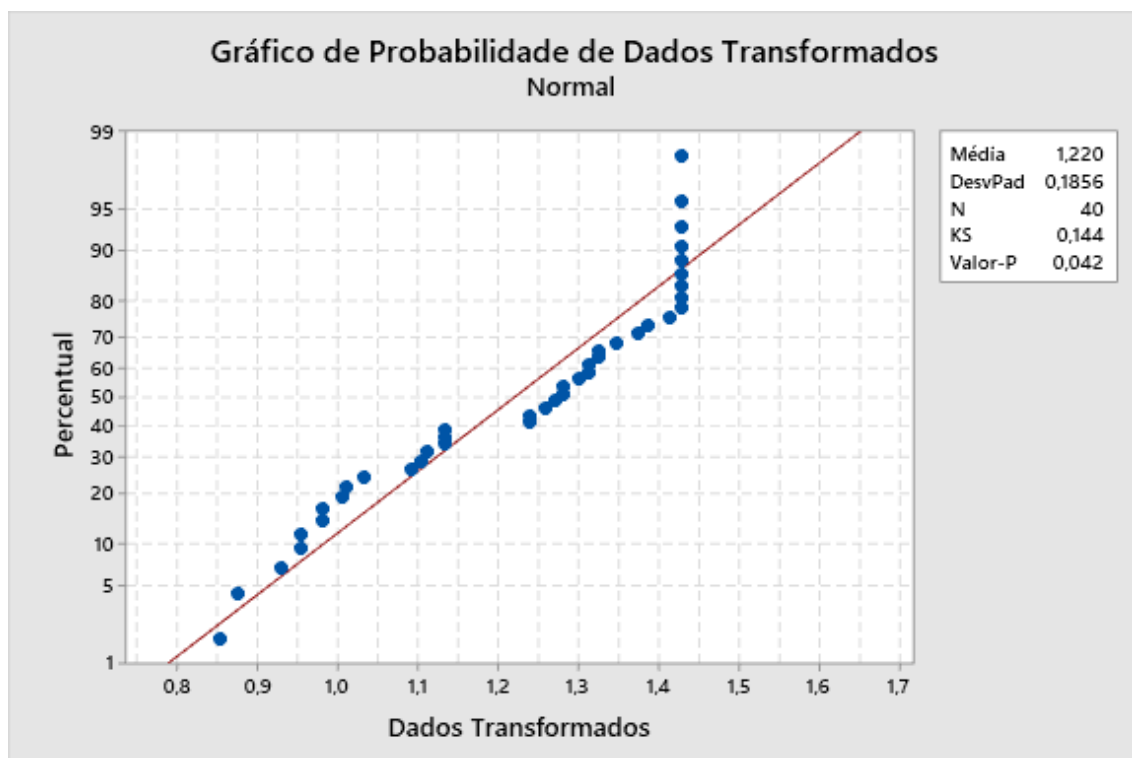


Figura III.12 - Teste de normalidade para os valores transformados do 7º bloco de dados.

A Figura III.13 representa o teste de normalidade para os valores de TCA do 8º bloco de dados.

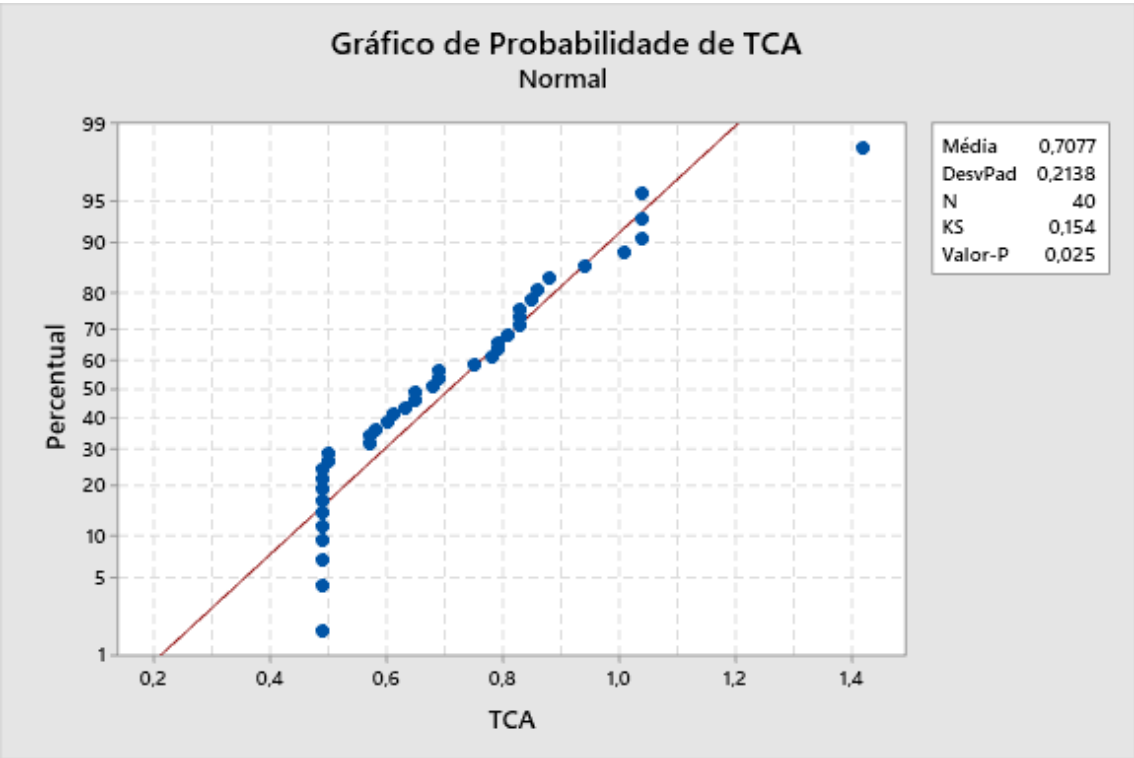


Figura III.13 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 8º bloco de dados.

A Figura III.14 representa o teste de normalidade para os valores transformados do 8º bloco de dados.

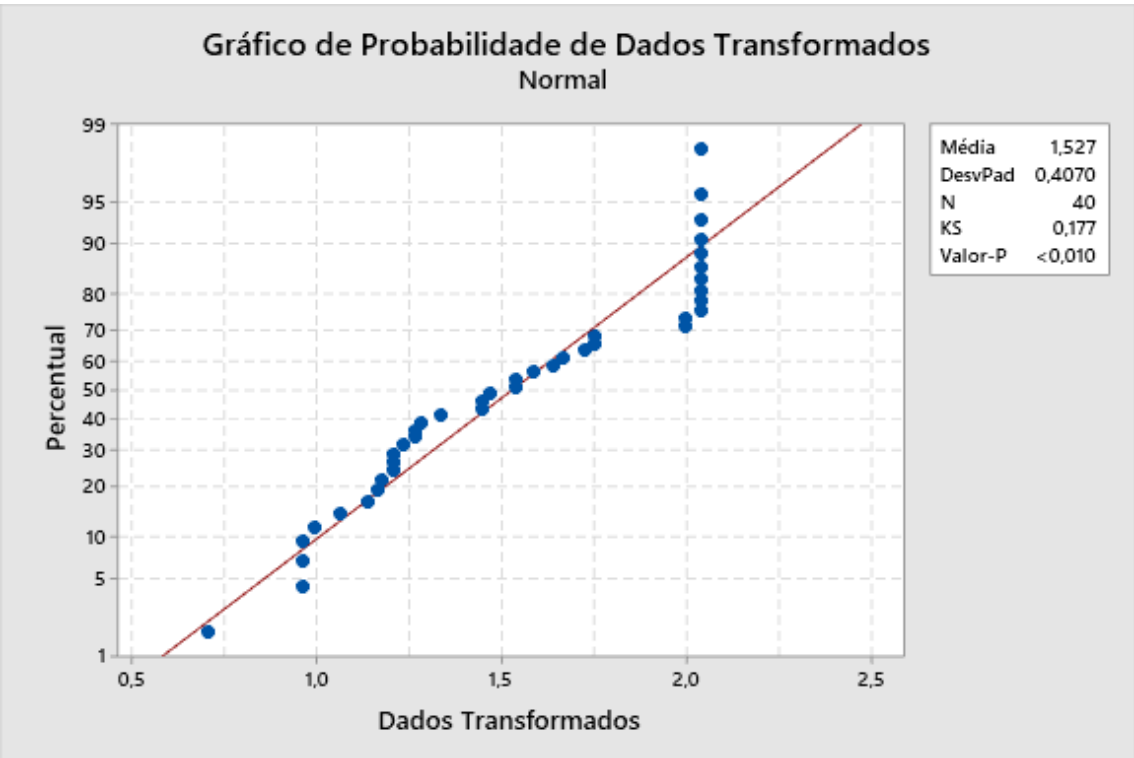


Figura III.14 - Teste de normalidade para os valores transformados do 8º bloco de dados.

A Figura III.15 representa o teste de normalidade para os valores de TCA do 9º bloco de dados.

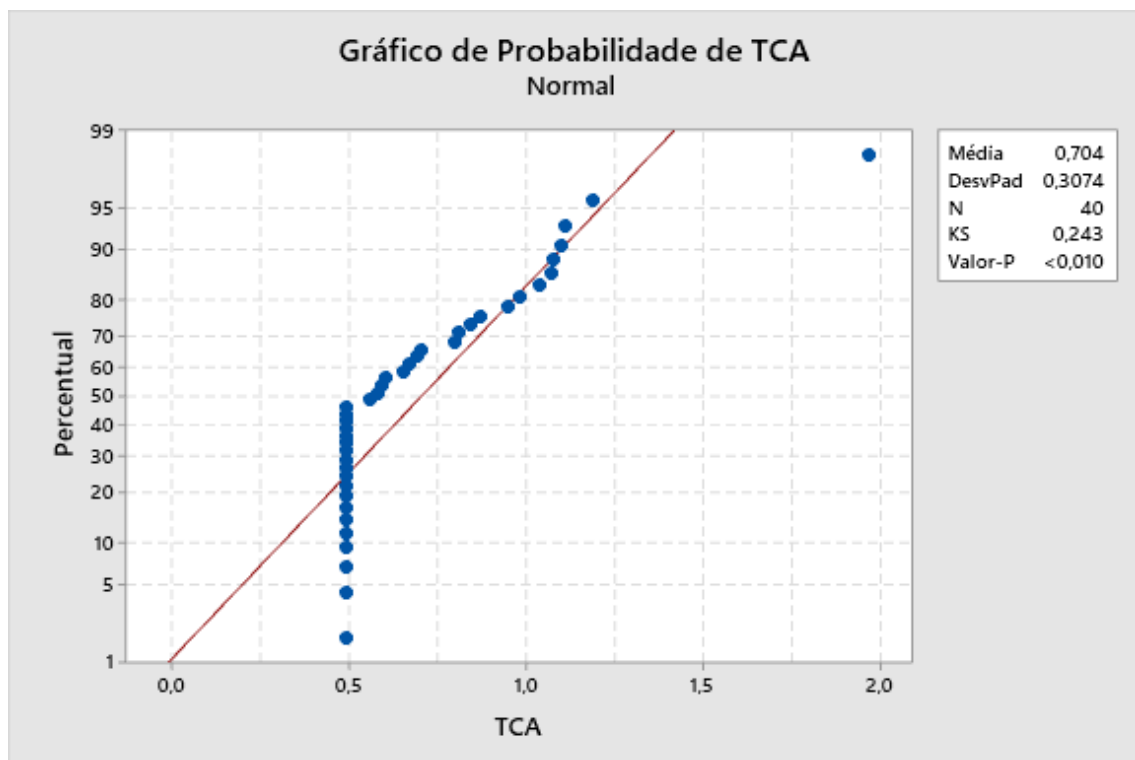


Figura III.15 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 9º bloco de dados.

A Figura III.16 representa o teste de normalidade para os valores transformados do 9º bloco de dados.

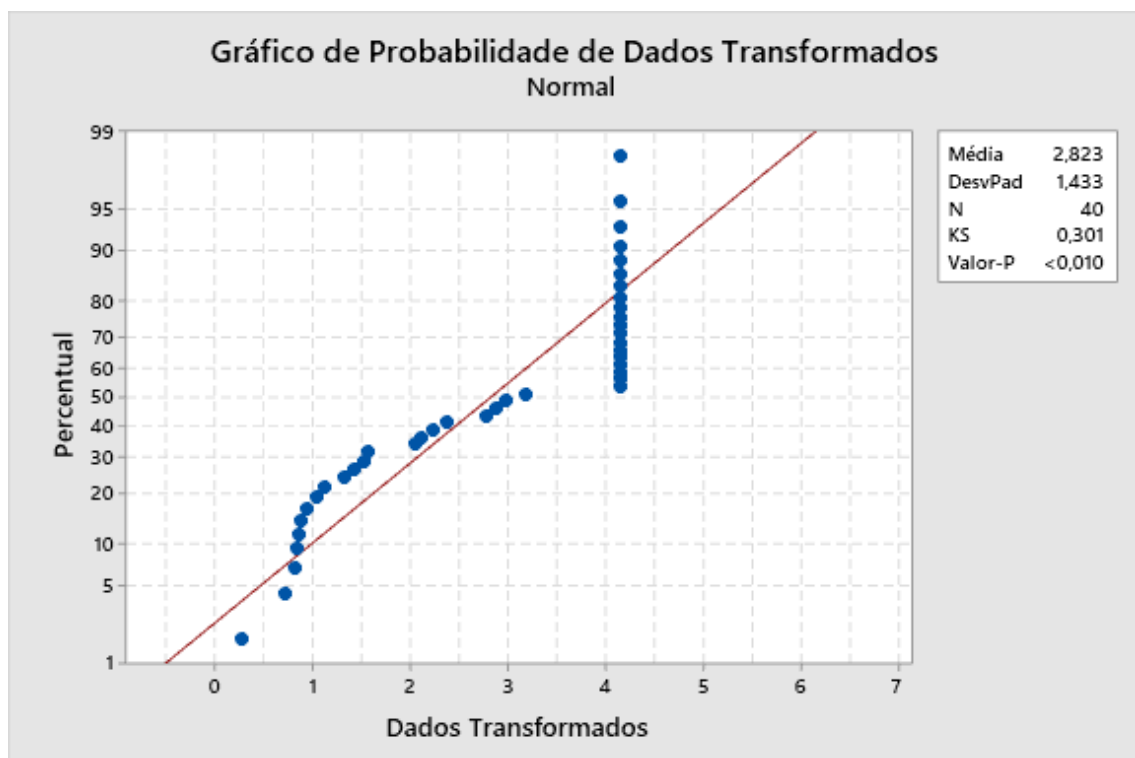


Figura III.16 - Teste de normalidade para os valores transformados do 9º bloco de dados.

A Figura III.17 representa o teste de normalidade para os valores de TCA do 10º bloco de dados.

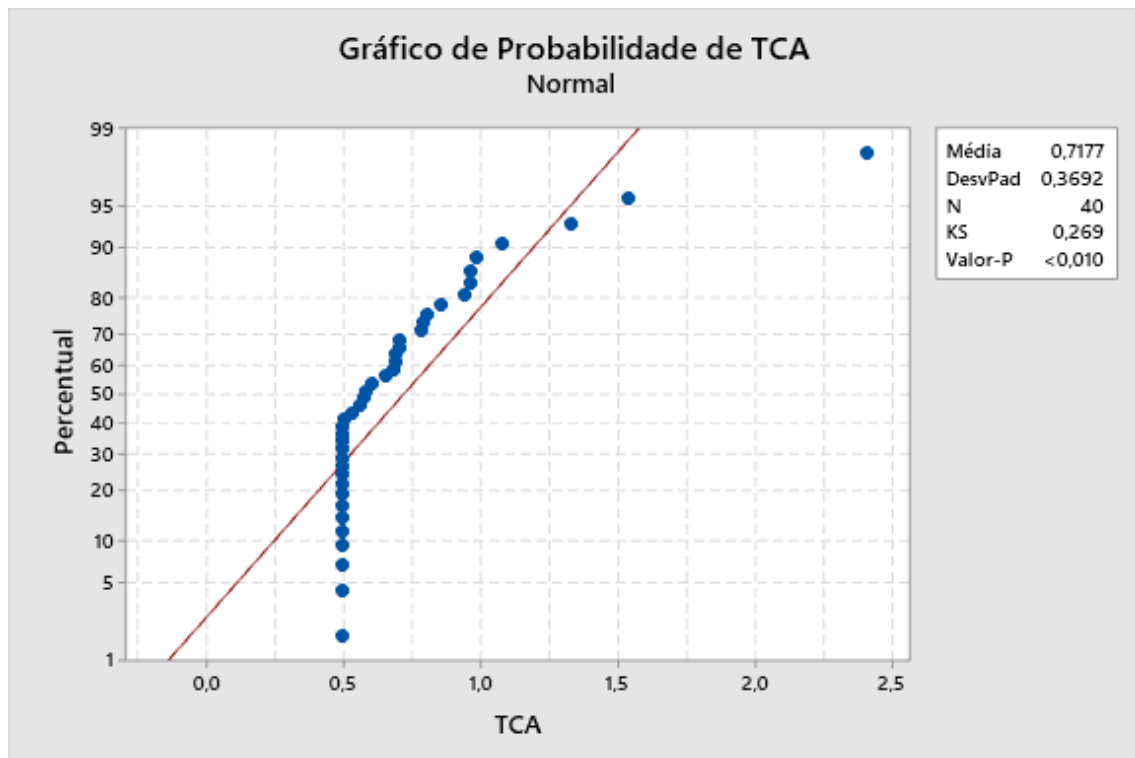


Figura III.17 - Teste de normalidade para os valores de TCA do 10º bloco de dados.

A Figura III.18 representa o teste de normalidade para os valores transformados do 10º bloco de dados.

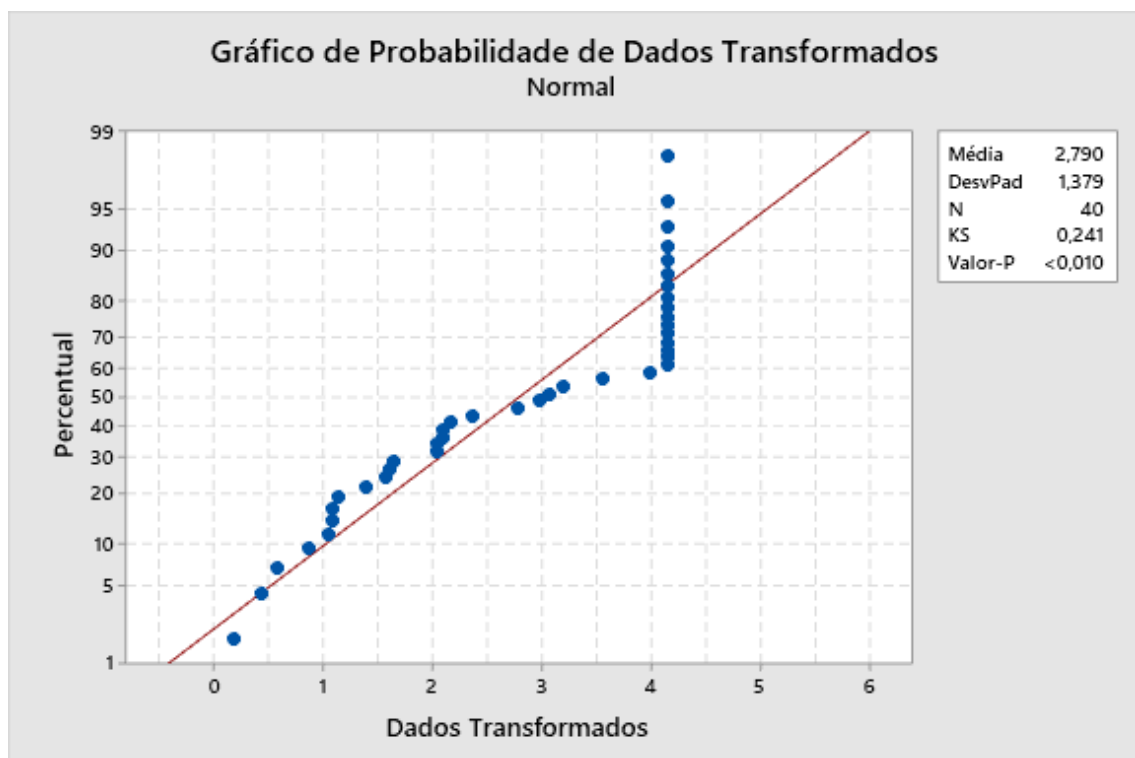


Figura III.18 - Teste de normalidade para os valores transformados do 10º bloco de dados.

## Anexo IV. Valores médios para cada passagem do Duplo ROSA

A representação gráfica dos valores médios permite, com recurso ao declive da reta, ter uma primeira noção da influência do número de passagens em função da velocidade.

A Figura IV.1 mostra a influência do número de passagens para as duas velocidades, 300 e 620 RPM para o 2º bloco de dados.

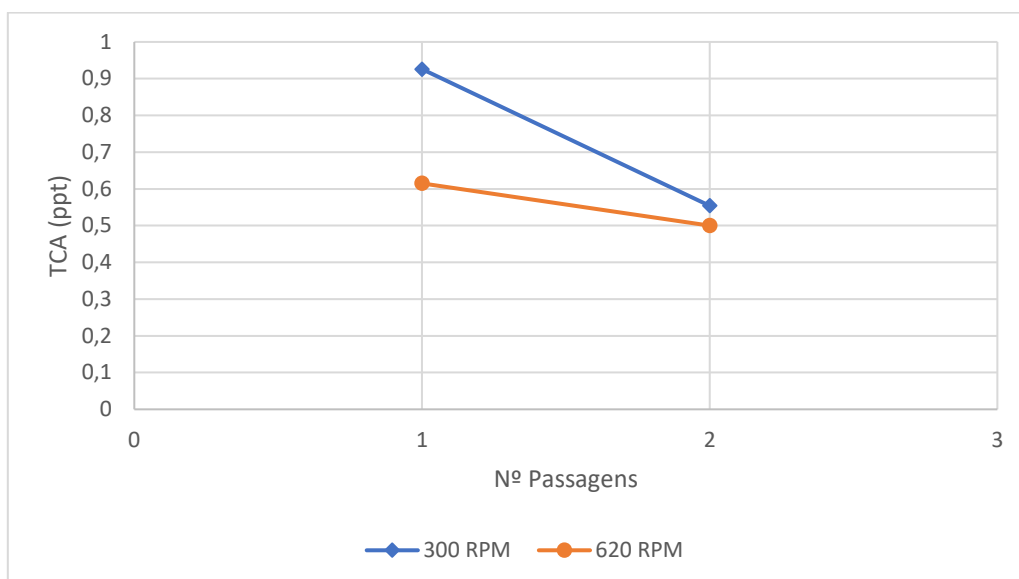


Figura IV.1 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 2º bloco de dados.

A Figura IV.2 mostra a influência do número de passagens para as duas velocidades, 300 e 620 RPM para o 3º bloco de dados.

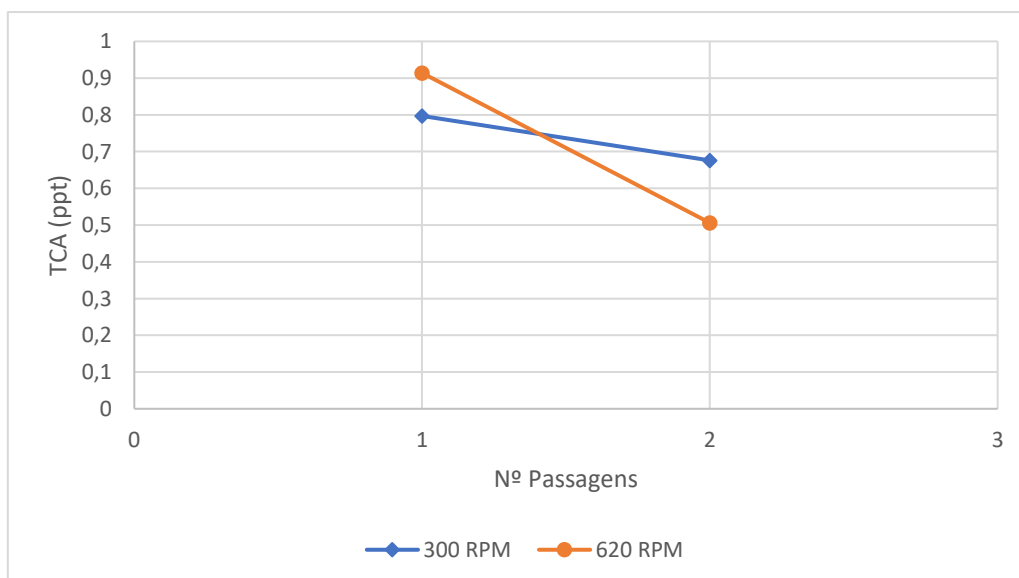


Figura IV.2 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 3º bloco de dados.

A Figura IV.3 mostra a influência do número de passagens para as duas velocidades, 300 e 620 RPM para o 4º bloco de dados.

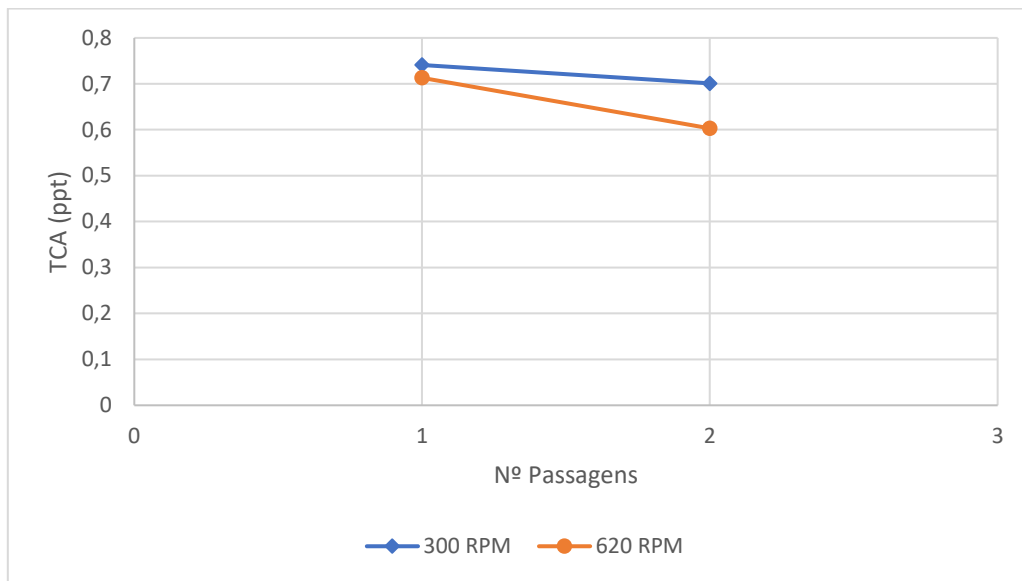


Figura IV.3 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 4º bloco de dados.

A Figura IV.4 mostra a influência do número de passagens para as duas velocidades, 300 e 620 RPM para o 5º bloco de dados.

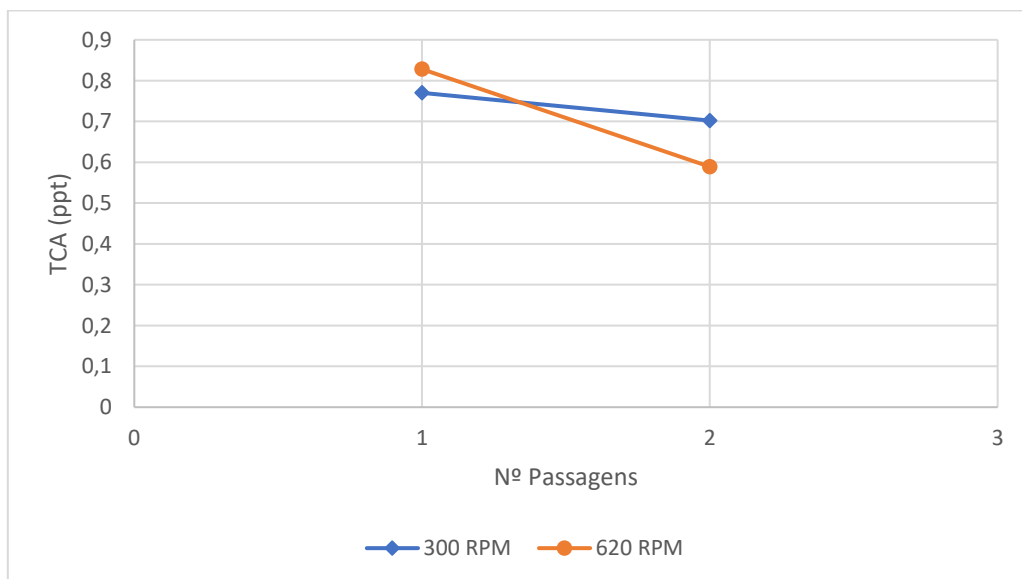


Figura IV.4 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 5º bloco de dados.

A Figura IV.5 mostra a influência do número de passagens para as duas velocidades, 300 e 620 RPM para o 6º bloco de dados.

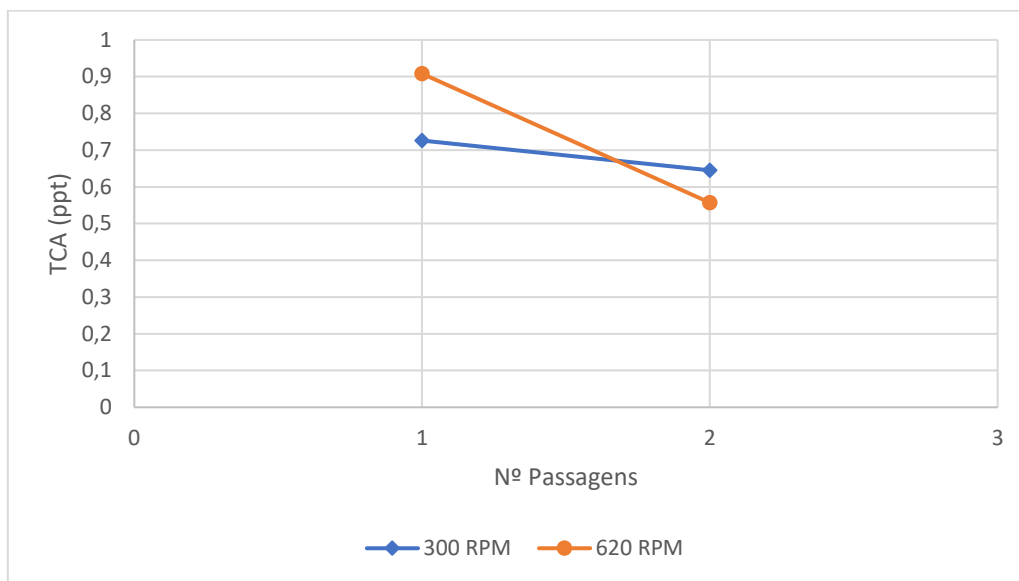


Figura IV.5 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 6º bloco de dados.

A Figura IV.6 mostra a influência do número de passagens para as duas velocidades, 300 e 620 RPM para o 7º bloco de dados.

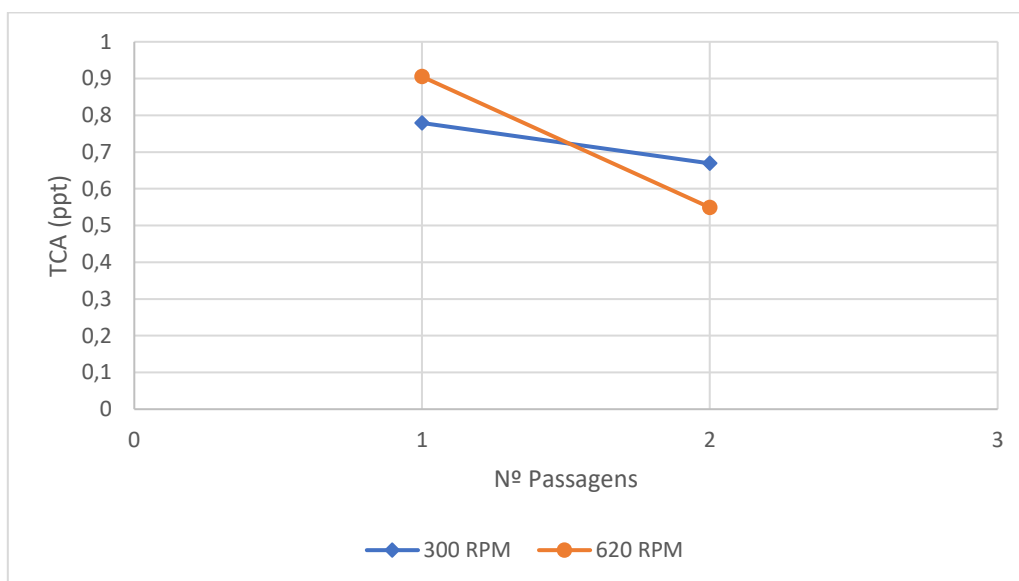


Figura IV.6 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 7º bloco de dados.

A Figura IV.7 mostra a influência do número de passagens para as duas velocidades, 300 e 620 RPM para o 8º bloco de dados.

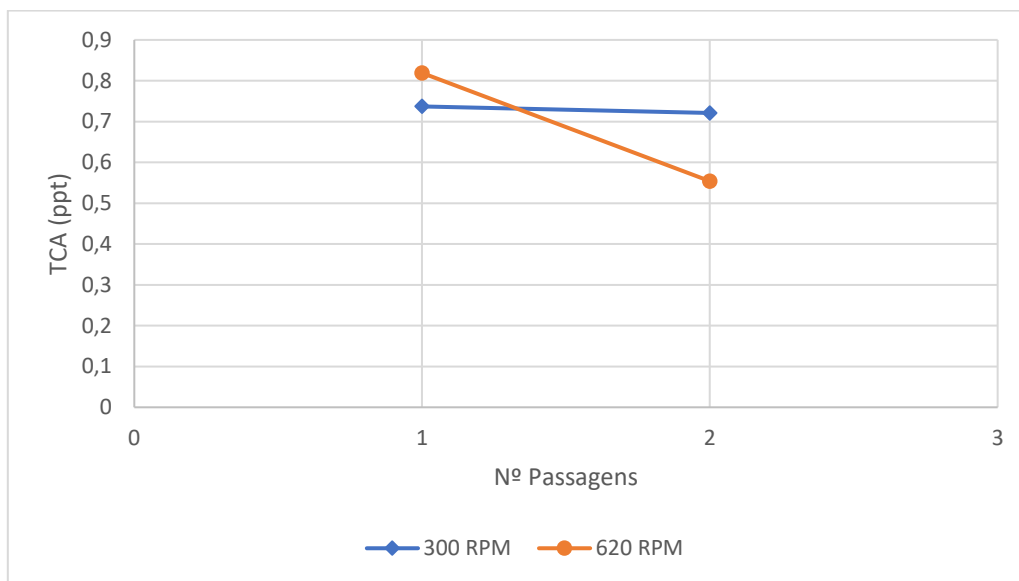


Figura IV.7 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 8º bloco de dados.

A Figura IV.8 mostra a influência do número de passagens para as duas velocidades, 300 e 620 RPM para o 9º bloco de dados.

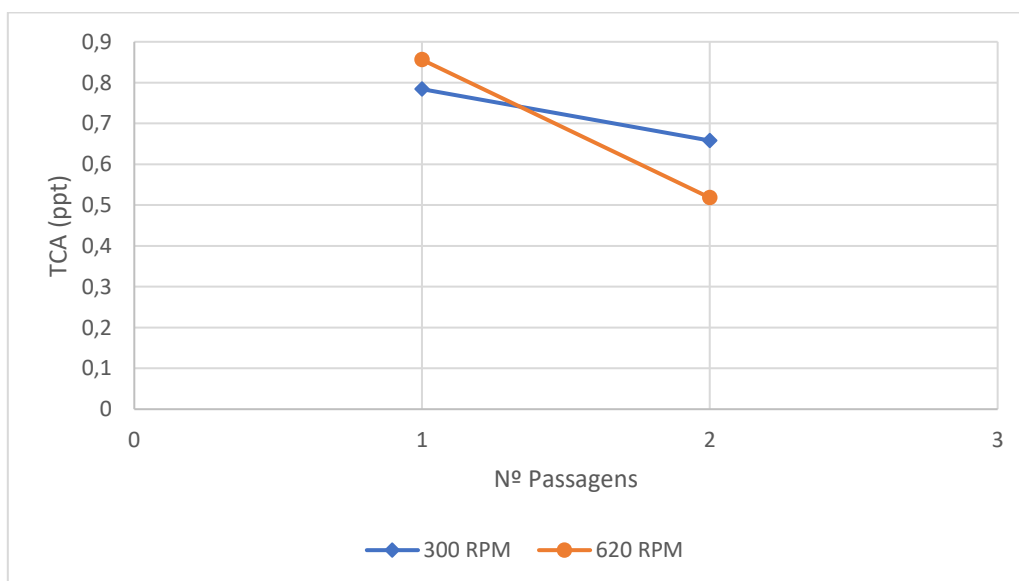


Figura IV.8 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 9º bloco de dados.

A Figura IV.9 mostra a influência do número de passagens para as duas velocidades, 300 e 620 RPM para o 10º bloco de dados.

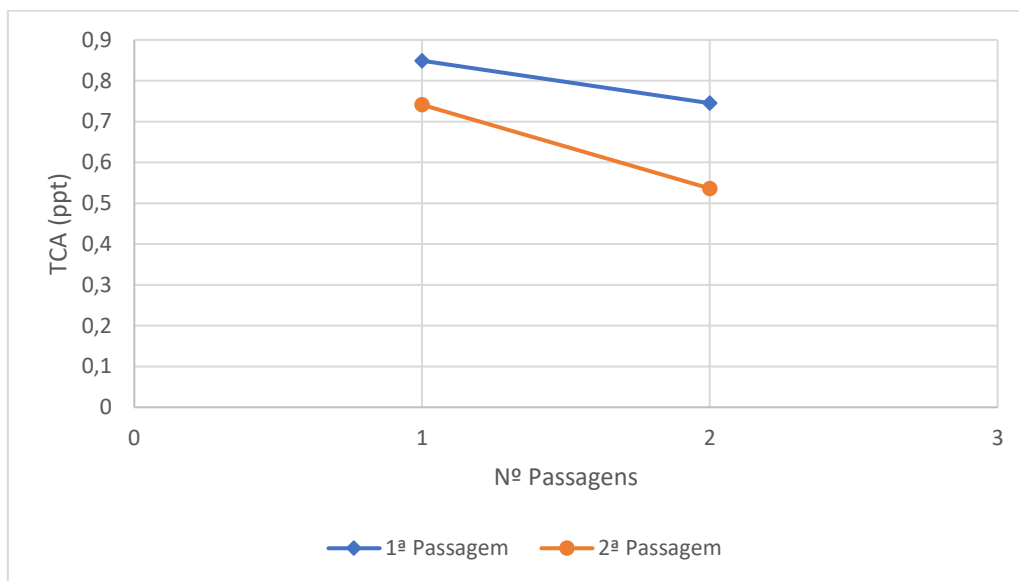


Figura IV.9 - Valores médios de TCA para as diferentes velocidades em função do número de passagens, do 10º bloco de dados.