

Descrição	Description
Processo de extração de contaminantes voláteis da cortiça por dessorção térmica	Process for the extraction of volatile contaminants from cork by thermal desorption
Âmbito da invenção	Scope of the Invention
A presente invenção diz respeito a um processo para a extração de contaminantes voláteis da cortiça por dessorção térmica, ou seja por fornecimento de energia térmica para quebra da ligação entre o contaminante volátil e a cortiça. Este processo tem aplicação nomeadamente em peças de cortiça, mais especificamente rolhas naturais completas de cortiça e granulados. Este processo é capaz de remover contaminantes voláteis, nomeadamente o 2,4,6 tricloroanisol, usualmente designado por TCA, bem como outros contaminantes com propriedades semelhantes. A remoção baseia-se no processo de dessorção estimulada por temperatura em que se quebra a ligação entre o contaminante volátil e a cortiça, sendo os contaminantes libertados da superfície das células de cortiça para a fase gasosa e posteriormente removidos por bombas de vácuo. Através deste processo, a cortiça é aquecida até um intervalo de temperatura bem determinado a fim de fornecer energia suficiente às moléculas de contaminante para quebrarem a sua ligação com a cortiça. Este processo é realizado em vácuo durante um tempo específico, a fim de permitir a dessorção e a remoção dos contaminantes mesmo em células interiores da cortiça. No caso de o processo que se descreve ser aplicado a rolhas naturais completas, este processo permite descontaminar simultaneamente grandes quantidades de rolhas naturais completas, tipicamente entre 10.000 e 50.000 por dia, em cada equipamento onde for realizado. Desta forma, o presente processo torna-se uma alternativa economicamente competitiva à análise rolha a rolha.	The present invention relates to a process for the extraction of volatile contaminants from cork by thermal desorption, i.e., by supplying thermal energy to break the bond between the volatile contaminant and cork. This process has its application namely in cork pieces, more specifically natural cork stoppers and granulates. This process is able of removing volatile contaminants, namely 2,4,6-trichloroanisole, commonly referred as TCA, as well as other contaminants with similar properties. The removal is based on a temperature stimulated desorption process in which the bond between the volatile contaminant and cork is broken followed by its release from the surface of the cork cells into the gas phase and subsequently removed by vacuum pumps. By this process, cork is heated to a well-determined temperature range to provide sufficient energy to the contaminant molecules to break their bond with cork. This process is carried out under vacuum for a specific time length in order to allow desorption and removal of contaminants even if present in the innermost cells of each piece of cork. If this process is applied to whole natural corks, it allows to simultaneously decontaminate large quantities of whole natural corks, typically ranging 10.000 to 50.000 per day, per equipment. In this way, the present process becomes an economically competitive alternative to individual cork stopper analysis.

Antecedentes da Invenção <u>A contaminação da cortiça</u> A cortiça é um material celular cujas células estão preenchidas com ar. O volume de ar dentro das células ocupa 70% a 80% do volume total. Sendo um material natural, é compreensível que em determinadas condições de temperatura e humidade possa alojar vários microrganismos. Como resultado da acção desses microrganismos são produzidos alguns metabolitos com aromas intensos que permanecem na cortiça mesmo após a sua desinfeção. Esses metabolitos constituem a principal fonte de contaminantes da cortiça. Os contaminantes da cortiça podem estar presentes na cortiça, à temperatura ambiente, na fase gasosa dentro do volume interior das células, na fase sólida sob a forma de micro ou nanocristais e adsorvida na superfície interna das células da cortiça. A exposição da cortiça a vácuo é capaz de remover contaminantes na fase gasosa. Se a cortiça for aquecida até uma temperatura acima do ponto de sublimação ou ebulição, então o contaminante sólido ou líquido mudará de fase para vapor e poderá também ser removido por vácuo. Este processo é muitas vezes incorretamente confundido com dessorção térmica, mas na realidade é apenas uma vaporização térmica, eventualmente assistida por vácuo. Quando os contaminantes estão adsorvidos as suas moléculas estão diretamente ligadas à superfície da cortiça. Neste caso, nem o vácuo nem o aquecimento, produzirão algum efeito na dessorção dos contaminantes da superfície se a temperatura de aquecimento não fornecer a energia suficiente para quebrar a ligação da molécula do contaminante à superfície. As ligações entre as moléculas adsorvidas e a superfície podem ser mais fortes do que as ligações que se formam entre si quando estão na fase sólida ou líquida. Portanto, para se descrever o mecanismo de dessorção térmica de contaminantes na cortiça é necessário compreender qual	Background of the Invention <u>The contamination of cork</u> Cork is a cellular material whose cells are filled with air. The volume of air inside the cells occupies 70% to 80% of the total volume. Being a natural material, it is expected that under certain conditions of temperature and humidity it can house several microorganisms. As a result of microorganisms activity, metabolites having intense aromas are produced, which may remain in the cork even after their disinfection. These metabolites are the main source of cork contaminants. Cork contaminants may be present in cork at room temperature in the gas phase inside the inner cell volume, in the solid phase in the form of micro or nanocrystals and adsorbed on the inner surface of the cork cells. The exposure of cork to vacuum is able to remove contaminants in the gas phase. If cork is heated to a temperature above the sublimation or boiling point, then any solid or liquid contaminant will change phase to vapor and may also be removed by vacuum. This process is often incorrectly mistaken as thermal desorption, but in reality it is only a thermal evaporation, eventually assisted by vacuum. When contaminants are in the adsorbed phase their molecules are directly attached to the cork surface. In this case, neither the vacuum nor the heating will have any effect on the desorption of the surface contaminants if the heating temperature does not provide enough energy to break the bond that attaches the contaminant molecule to the surface. The bonds between adsorbed molecules and the surface may be stronger than the bonds between similar molecules when they are in the solid or liquid phase. Therefore, in order to describe the mechanism of thermal desorption of contaminants in cork, it is necessary to know which is binding energy to the surface in order to heat the system to
---	--

é a energia da sua ligação à superfície, a fim de se poder aquecer o sistema até uma temperatura que forneça uma energia suficiente para quebrar essa ligação a uma taxa suficientemente elevada para produzir a dessorção de todo o contaminante num intervalo de tempo razoável. Como referido, o processo de dessorção térmica não é o mesmo que uma mudança de fase. Vários compostos podem estar adsorvidos em superfícies sem coexistirem na fase sólida ou na fase líquida. Uma superfície tem cerca de 10^{15} sítios de adsorção por cada cm^2. Se apenas 10% desses sítios de adsorção receberem uma molécula do contaminante, então em apenas 1 cm^2 poderão estar adsorvidas tantas moléculas como o equivalente a 35 ng de TCA. Tendo em conta a estrutura celular da cortiça, uma rolha de cortiça tem uma área total na ordem dos 5 m^2. Portanto, é muito fácil a cortiça estar contaminada com TCA sem haver duas moléculas de TCA perto uma da outra para poder haver condensação ou cristalização. A mudança de fase pode-se dar tanto por alteração da temperatura, como por alteração da pressão, como por um efeito conjugado de alteração da temperatura e da pressão. Por exemplo, nos liofilizadores, a mudança de fase dá-se apenas por diminuição da pressão. Mas, para ocorrer dessorção o processo é diferente — a diminuição de pressão não tem nenhum efeito na dessorção, apenas tem a temperatura da superfície, ou também a irradiação com electrões ou com outras formas de radiação. A pressão apenas está relacionada com o processo de adsorção, ou de readsorção, pelo que é importante ser baixa para poder controlar esse efeito. Sendo as quantidades típicas do contaminante TCA na cortiça da ordem de 10 a 200 ng por rolha, é muito questionável que possa existir na fase sólida sob a forma de diminutos cristais no seu interior. A taxa de sublimação de um contaminante sólido à temperatura ambiente pode ser calculada com base na sua pressão de vapor, considerando que todas as moléculas libertadas não regressam à fase condensada, por exemplo ficando adsorvidas noutra parte do material. Para o TCA à temperatura de 20°C a pressão de vapor é de 1,5 Pa o que resulta numa taxa de sublimação de $5,6 \text{ g/m}^2/\text{s}$ ou	a temperature which provides sufficient energy to break this bond at a rate high enough to produce desorption of the all contaminants within a reasonable time length. As mentioned before, the process of thermal desorption is not the same as a process of phase change. Different compounds may be adsorbed on surfaces without coexisting in the solid phase or in the liquid phase. A surface has about 10^{15} adsorption sites per cm^2. If only 10% of these adsorption sites receive one contaminant molecule, then only 1 cm^2 can adsorb as many molecules as the equivalent of 35 ng of TCA. Taking into account the cork cellular structure, A cork stopper, for example, has a total area in the order of 5 m^2. Therefore, it is understandable that one cork can be contaminated with TCA without having two molecules of TCA together that would enable the condensation or crystallization process. The phase change may occur either by changing the temperature, by changing the pressure, or by a combined effect of changing temperature and pressure. For example, in the freeze-dryers, the phase change is achieved only by decreasing the pressure. But for desorption the process is different - the decrease in pressure alone has no effect on desorption, only has the surface temperature, or also irradiation with electrons or other forms of radiation. Pressure is only related to the adsorption process, or to readorption, so it is important to be kept low in order to control this effect. Since typical amounts of TCA contaminant in cork are in the range of 10 to 200 ng per stopper, it is very questionable that it can exist in the solid phase in the form of tiny crystals in the interior. The rate of sublimation of a solid contaminant at ambient temperature can be calculated on the basis of its vapor pressure, considering that all released molecules do not return to the condensed phase, for example by being adsorbed on another part of the material. For TCA at 20°C the vapor pressure is 1,5 Pa which results in a sublimation rate of $5,6 \text{ g/m}^2/\text{s}$ or $5,6 \text{ }\mu\text{g/mm}^2/\text{s}$. At 100°C TCA is in the liquid state and its
--	---

5,6 µg/mm²/s. À temperatura de 100°C o TCA está no estado líquido e a sua taxa de vaporização é 600 vezes superior à taxa de sublimação a 20°C. Portanto, no caso da contaminação total de uma rolha ser da ordem de 10 a 200 ng, mesmo que em algum momento o TCA exista sob a forma de micro ou nanocristais, em pouco tempo sublimará à temperatura ambiente ou evaporará se aquecido acima do ponto triplo. Mas, após a sua sublimação, as moléculas de TCA permanecerão na cortiça, espalhadas pela superfície das células na fase adsorvida. Basta uma superfície de 1/50.000 da superfície interna total de uma rolha com apenas 10% dos sítios de adsorção cobertos, para adsorver 35 ng de TCA. Esta adsorção é termodinamicamente estável, visto ser conhecido que uma rolha contaminada permanece assim por um período indeterminado de tempo.	evaporation rate is 600 times higher than the sublimation rate at 20°C. Therefore, if a stopper has a contamination in the range of 10 to 200 ng, even if at some point the TCA exists in the form of micro or nanocrystals, in a very short time it will sublime at room temperature or evaporate if heated above the triple point. But, after its sublimation, TCA molecules will remain in the cork, spread on the cells surface in the adsorbed phase. A surface of 1/50.000 of the total inner surface of a stopper with only 10% of the adsorption sites filled is enough to adsorb 35 ng of TCA. This adsorption is thermodynamically stable since it is known that a contaminated stopper remains so for an indeterminate period of time.
<u>Processos de descontaminação da cortiça</u>	<u>Cork decontamination processes</u>
As rolhas de cortiça são o principal produto da indústria corticeira. Sendo a rolha de cortiça um produto natural e um vedante com permeabilidade adequada ao engarrafamento de vinho, é o material de eleição da maior parte dos produtores e dos consumidores de vinho.	Cork stoppers are the main product of the cork industry. Since cork stoppers are a natural product and a closure with suitable permeability for bottling wine, it is the material of choice for most wine producers and consumers.
Todavia, a presença de contaminantes tem sido a principal objeção ao uso de rolhas de cortiça por parte de alguns produtores e consumidores de vinho. Por exemplo, quando a rolha está contaminada com TCA, este contaminante migra para o vinho dando origem a um aroma e sabor desagradáveis que lhe são característicos. Por este motivo, a utilização de rolhas de cortiça para engarrafamento de vinho tem sido questionada, tendo resultado no aparecimento de vedantes alternativos que têm conquistado uma parte significativa deste mercado.	However, the presence of contaminants has been the main objection to the use of cork stoppers by some wine producers and consumers. For example, when the stopper is contaminated with TCA, this contaminant migrates to the wine, giving rise to an unpleasant aroma and taste which is characteristic. For this reason, the use of cork stoppers for wine bottling has been questioned, resulting in alternative stoppers that have conquered a significant part of this market.
Desde que foi identificado o problema da migração para o vinho de contaminantes da cortiça, nomeadamente por TCA, que tem havido um enorme esforço por parte da indústria corticeira em encontrar soluções para as rolhas contaminadas. Uma das abordagens tem sido o aperfeiçoamento dos processos de lavagem da cortiça de modo a remover os seus contaminantes, com soluções líquidas aquecidas, fluidos pressurizados ou vapores	Since the problem of migration to the wine of cork contaminants was identified, particularly the TCA, there has been a huge effort from the cork industry to find solutions for the contaminated stoppers. One approach has been the improved washing processes in order to remove contaminants with heated liquid solutions, pressurized fluids or high pressure superheated vapors. Another approach has been to decompose the

sobreaquecidos a alta pressão. Outra abordagem tem sido a de decompor os contaminantes em outras moléculas que não afetem a percepção sensorial pelos consumidores, por exemplo através de radiação gama. Uma terceira aproximação tem sido a introdução de métodos rápidos de detecção que permitem a análise individual das rolhas e a sua exclusão em caso da contaminação estar acima do limiar de detecção sensorial. Uma última abordagem tem sido a desodorização da cortiça, através da remoção dos seus contaminantes voláteis por processos que associam a temperatura elevada a baixas pressões. É nesta última abordagem que esta invenção se enquadra. Foram identificados dois documentos de patente que descrevem equipamentos e processos que sujeitam a cortiça ao aquecimento e a vácuo de forma a remover os contaminantes voláteis da cortiça. No documento FR2884750 (A1) é descrito um dispositivo para descontaminação de rolhas de cortiça em que as rolhas são introduzidas num tambor rotativo dentro de uma câmara de vácuo. Embora refira o uso de aquecedores dentro da câmara de vácuo, apenas descreve o eventual pré-aquecimento a temperaturas de 40°C ou 50°C. Para controlar o processo de descontaminação, descreve o uso de um espectrómetro de massa para monitorizar a concentração de TCA na fase gasosa. Quando a intensidade de TCA indicada pelo espectrómetro de massa atinge um valor considerado suficientemente baixo, então o processo de descontaminação pode ser terminado. Embora a ideia de se usar um espectrómetro de massa seja muito interessante, não existem espectrómetros de massa com sensibilidade suficiente para detetarem o TCA nos níveis de concentração típicos de uma rolha contaminada, mesmo se for aquecida num pequeno volume. Se rolhas contaminadas estiverem misturadas com outras rolhas não contaminadas numa grande câmara, a concentração de TCA é muito menor tornando ainda mais difícil a sua detecção por espectrometria de massa. Espectrómetros de massa têm sido usados para identificar o TCA, sempre após pré-concentração, por exemplo, através de SPME-GC (Single Phase Micro-Extraction Gas Chromatography)	contaminants into other molecules that do not affect the sensory perception by consumers, for example through gamma radiation. A third approach has been the introduction of rapid detection methods that allow individual analysis of stoppers and their exclusion in the case of contamination is above the sensory detection threshold. One last approach has been the deodorization of cork, through the removal of its volatile contaminants by processes that combine high temperature with low pressures. It is in this latter approach that this invention fits. Two patent documents have been found describing equipment and processes using heating and vacuum to remove volatile contaminants from cork. FR2884750 (A1) discloses a device for decontamination of cork stoppers in which the stoppers are introduced into a rotary drum inside a vacuum chamber. While referring to the use of heaters inside the vacuum chamber, it only describes preheating at temperatures of 40 °C or 50 °C. To control the decontamination process, it describes the use of a mass spectrometer to monitor the concentration of TCA in the gas phase. When the TCA intensity, as indicated by the mass spectrometer, reaches a value considered sufficiently low, then the decontamination process can be ended. Although the idea of using a mass spectrometer is very interesting, there are no mass spectrometers with sufficient sensitivity to detect the TCA at the typical concentration levels found in contaminated stoppers, even if it is heated in a small volume. If contaminated stoppers are together with uncontaminated stoppers in a large chamber, the concentration of TCA is much lower making it even more difficult to be detected by mass spectrometry. Mass spectrometers have been used to identify TCA, always after preconcentration, for example, through SPME-GC (Single Phase Micro-Extraction Gas Chromatography) but never directly. The lack of mass spectrometers with sufficient sensitivity has been one of the reasons why direct stopper analysis is still
--	--

mas nunca diretamente. A inexistência de espectrômetros de massa com sensibilidade suficiente tem sido um dos motivos pelos quais a análise rolha a rolha ainda não é possível com esses equipamentos. Nada é referido neste documento quanto à temperatura necessária para aquecer as rolhas quando em vácuo e faz depender o tempo de tratamento de um sinal (do espectrômetro de massa) que não é tecnicamente possível de adquirir. No documento EP2639025 é descrito não só um equipamento como também um processo para a eliminação de contaminantes. Nos termos deste documento, após um estágio de recristalização dos haloanisóis, a cortiça é reaquecida em vácuo para que os contaminantes, então dessorvidos, sejam removidos pelas bombas de vácuo. Contudo, diferentemente do processo referido no presente pedido de patente, o processo referido no documento EP2639025 compreende um estágio de recristalização que antecede o estágio de dessorção, e que supostamente facilita a posterior remoção dos contaminantes. Embora este documento refira um amplo intervalo de temperatura, recomenda uma temperatura entre 100°C e 135°C e associa a temperatura de tratamento à temperatura de ebulição em função da pressão. Nada refere quanto à energia de dessorção dos contaminantes nem associa a temperatura de tratamento a essa energia que é característica de cada contaminante. Ademais, associa o grau de eliminação diretamente ao tempo e à temperatura, sugerindo que é proporcional a estas grandezas e que qualquer temperatura acima do ponto de ebulição do contaminante é eficaz se o tempo for mais longo. Afirmo mesmo que a dessorção térmica de contaminantes pode ocorrer à temperatura ambiente desde que a pressão seja inferior à pressão de vapor, como se de uma simples mudança de fase se tratasse. Um outro detalhe diferenciador do documento EP2639025 é o facto de as experiências descritas terem sido realizadas com granulado de cortiça, de dimensões desconhecidas e cujo processo de contaminação não é referido. Não apresenta nenhum resultado que tenha sido obtido com rolhas naturais completas contaminadas naturalmente.	not possible with such equipment. In this document nothing is referred regarding which temperature is required to heat the stoppers when in vacuum, and makes the treatment time dependent on signal (from the mass spectrometer), which is not technically possible to acquire. EP2639025 (B1) discloses not only an apparatus but also a process for the elimination of contaminants. According to this document, after a recrystallization stage of the haloanisols, the cork is reheated in a vacuum so that the desorbed contaminants, are removed by the vacuum pumps. However, unlike the process in the present patent application, the process described in EP2639025 (B1) requires a recrystallization stage which precedes the desorption stage, and which supposedly facilitates subsequent contaminants removal. Although this document refers to a wide temperature range, it recommends a temperature between 100 ° C and 135 °C and links the treatment temperature with the contaminant boiling temperature as a function of the pressure. Nothing is referred regarding the desorption energy of any contaminant and does not relates the process temperature with that energy, which is characteristic of each contaminant. Furthermore, it associates the degree of extraction directly to time and temperature, suggesting that is proportional to these quantities and that any temperature above the contaminant boiling point is effective if time is long enough. It states that thermal desorption may occur at ambient temperature if pressure is lower than vapor pressure, as for a simple phase change. Another important distinctive detail is that the described experiments were carried out with cork granulates, of unknown dimensions and whose contamination process is not mentioned. It does not present any results obtained with whole natural corks.
--	---

Não foi encontrado nenhum documento que descreva o processo de dessorção térmica de um modo distinto de uma mudança de fase do contaminante e que identifique a energia com que os contaminantes estão ligados à superfície da cortiça. Também não foi encontrado nenhum documento que descreva a taxa (ou velocidade) de dessorção em função da temperatura de modo a se poder estabelecer as condições em que a remoção de contaminantes ocorre de uma forma rápida e eficaz. Ademais, também não se encontrou nenhum documento que estabeleça uma relação clara entre a pressão no exterior da rolha e a pressão no seu interior em função do tempo, de modo a poder-se compreender qual é o tempo necessário para se fazer vácuo no interior da rolha, condição necessária para se remover o contaminante dessorvido e limitar a sua readsorção.	No documents were found that describe the thermal desorption process as distinct from a contaminant phase change, addressing the binding energy of contaminants to the cork surface. No document has also been found which describes the desorption rate as a function of temperature in order to establish the conditions in which the removal of contaminants occurs in a quick and efficient manner. Furthermore, no document was found which establishes a clear relationship between the pressure on outside of the stopper and the pressure therein as a function of time, to be able of understanding the time required to make vacuum inside the stopper, which is a necessary condition to remove the desorbed contaminant and limit its reabsorption.
---	--

Enquadramento da invenção A presente invenção descreve um processo para a extração de contaminantes voláteis da cortiça através de dessorção térmica em vácuo, capaz de reduzir significativamente ou mesmo eliminar a presença de contaminantes. O processo referido na presente invenção resulta da combinação concertada de 3 variáveis: temperatura, pressão e tempo. Estas variáveis são combinadas em intervalos bem definidos de modo a garantir a redução da concentração dos contaminantes presentes na cortiça até valores inferiores do limite de deteção sensorial, e próximo ou abaixo do limite atual de quantificação da técnica SPME GC/MS. No caso específico do TCA, a sua libertação começa a uma temperatura acima de 120°C. Neste intervalo de temperatura, a superfície aquecida da cortiça fornece às moléculas de TCA a energia que é necessária para quebrar a sua ligação à superfície da cortiça com uma taxa que permite a libertação de todas as moléculas de TCA rapidamente. Para outros contaminantes a temperatura é ajustada na proporção da sua energia de dessorção. Para rolhas naturais completas com um diâmetro de 24 mm e um comprimento de 45 mm, a duração do tratamento é tipicamente entre 6 e 24 horas. Deste modo é possível estabelecer uma pressão de pelo menos 1 mbar dentro de todas as células de cortiça e produzir a dessorção da maior parte dos contaminantes presentes. A pressão de 1 mbar corresponde aproximadamente a 1% da pressão de vapor de TCA a 160°C. Para outras formas de cortiça os tempos são ajustados na proporção do quadrado da menor distância ao ponto mais interior da peça de cortiça. A pressão exterior tem que ser da ordem de 0,1 mbar ou menor de modo a ser possível atingir uma pressão menor ou igual a 1 mbar no interior da cortiça no tempo de 24	Framework of the invention The present invention disclosures a process for the extraction of volatile contaminants from cork through vacuum desorption, suitable to reduce significantly, or even to eliminate, the presence of contaminants. The process of the present invention results from the concerted combination of 3 variables: temperature, pressure and time. These variables are combined in well defined intervals to assure the effective reduction of the amount of contaminants in cork, to below the sensory detection limit, and close to, or below, the current quantification limit of the SPME GC / MS technique. In the specific case of TCA, its removal occurs at a temperature above 120°C. In this temperature range, the heated cork surface provides to TCA molecules the required energy to break their bond to the cork surface at a rate, which allows the release of all TCA molecules rapidly. For other contaminants, the temperature is adjusted in proportion to their desorption energy. For whole natural stoppers having 24 mm in diameter and 45 mm long, the process time is typically between 6 and 24 hours. With this time, it is possible to generate a pressure of at least 1 mbar within all cork cells and desorb the majority of the contaminant amount in cork. The pressure of 1 mbar corresponds to approximately 1% of the TCA vapor pressure at 160 ° C. For other shapes of cork pieces, the process time is adjusted by the ratio of the square of the smallest distance to the innermost point of the piece of cork. The external pressure must be of the order of 0,1 mbar or less in order to achieve a pressure less than or equal to 1 mbar within the cork after 24 hours for an ideal cork stopper without defects (lenticular channels), with a
--	---

horas, numa rolha de cortiça ideal sem defeitos (sem canais lenticulares), com uma permeabilidade próxima da média da permeabilidade da cortiça. A combinação típica recomendada para as três variáveis é a temperatura de 120°C a 190°C, durante 6 a 24h e a uma pressão menor que 0,1 mbar na câmara de tratamento. O método de aquecimento não é relevante, desde que não produza danos na cortiça. Pode ser por radiação através de uma lâmpada de infravermelhos ou por condução através de um forno com furos de dimensões próximas do diâmetro da rolha. Tem de ser assegurada a uniformidade do processo de aquecimento, bem como espaço aberto suficiente para ser possível fazer vácuo por todos os lados da rolha. Uma forma de realização é conseguida colocando as rolhas num tambor rotativo com furos ou aberturas e com o eixo horizontal, que roda lentamente dentro de uma câmara de vácuo cilíndrica, com aquecimento radiativo no interior do tambor. As rolhas rebolam umas sobre as outras enquanto são aquecidas e ao mesmo tempo expostas ao vácuo produzido por um bomba rotativa de dois estágios. Uma câmara de vácuo com 1 m³ pode tratar em simultâneo 10.000 rolhas ou mais, o que torna o processo descrito nesta invenção uma solução economicamente viável para tratar todas as rolhas sem pré-seleção, isto é, rolhas contaminadas e rolhas não contaminadas.	permeability close to the known average permeability of cork. The typical combination recommended for the three variables is a temperature from 120°C to 190°C, for 6 to 24 hours and a chamber pressure lower than 0,1 mbar. The heating technique is not relevant as long as it does not damage the cork pieces. Heating may be produced by radiation using an infrared lamp or by conduction through an oven with holes of dimensions close to the diameter of the stopper. The uniformity of the heating process must be ensured, as well as sufficient space to allow the vacuum to reach on all sides of the stopper. One embodiment is achieved by placing the stoppers in a rotating drum with holes or openings and horizontal axis, which rotates slowly inside a cylindrical vacuum chamber, with radiative heating inside the drum. Corks will roll over one to another while being heated and, at the same time, exposed to the vacuum produced by a two-stage rotary pump. A 1 m³ vacuum chamber can simultaneously treat 10.000 corks or more, which makes the process described in this invention an economically viable solution for processing all stoppers without pre-selection, i.e., contaminated stoppers and uncontaminated stoppers.
--	--

Vantagens da invenção O processo de dessorção descrito na presente invenção apresenta as seguintes vantagens: • O processo é capaz de reduzir a concentração de contaminantes das rolhas de cortiça, nomeadamente do TCA, por um valor médio entre 10 e 100 vezes se for aplicado com uma temperatura de 180°C durante 24h e uma pressão na câmara na ordem de 0,1 mbar. • O processo é eficaz para extrair não apenas a fração libertável de contaminante em solução hidro-alcoólica como também a totalidade do contaminante espalhado pelo volume da peça de cortiça, mesmo que esteja no seu interior. • No caso das rolhas, é um processo economicamente competitivo comparativamente com a análise rolha-a-rolha pois é capaz de processar todas as rolhas sem necessidade de pré-seleção. • Permite a descontaminação simultânea de grandes quantidades de rolhas, tipicamente superiores a 10.000 rolhas num tempo não superior a 24 h. • Como o teor de humidade da cortiça é reduzido a zero através do aquecimento em vácuo, este processo pode substituir com vantagem a secagem da cortiça em estufa.	Advantages of the Invention The desorption process described in the present invention shows the following advantages: • The process is able of reducing the concentration of contaminants in cork stoppers, namely TCA, by an average value between 10 and 100 times if it is applied with a temperature of 180 °C for 24 hours and a pressure in the chamber in the order of 0,1 mbar. • The process is effective in extracting not only the releasable fraction of the contaminant in the hydro-alcoholic solution but also the total contaminant spread within the cork volume even if it is well inside cork. • In the case of stoppers, it is an economically competitive process compared to the individual stopper analysis because it is capable of processing all stoppers without the need for pre-selection. • Allows simultaneous decontamination of large quantities of stoppers, typically greater than 10.000 stoppers in a time not exceeding 24 hours. • As the moisture content of cork is reduced to zero through vacuum heating, this process can advantageously replace the stage of drying cork in an oven.
Descrição das Figuras Para complementar a descrição apresentada e para permitir uma melhor compreensão desta invenção, apresentam-se um conjunto de figuras que devem ser consideradas como meros exemplos e não restritivos de modo algum do âmbito da invenção. A figura 1 apresenta um gráfico com o resultado experimental da taxa de dessorção de TCA resultante do aquecimento em vácuo, com uma taxa de aquecimento de 0,5 K por minuto, de cortiça contaminada. A taxa de	Brief description of drawings To complement the foregoing description and to enable a better understanding of this invention, it is provided a set of figures that are to be considered as mere examples and not in any way restrictive of the scope of this invention. Figure 1 shows a graph with the experimental result of the TCA desorption rate during heating of contaminated cork in vacuum with a heating rate of 0,5 K per minute. The TCA desorption rate was measured by a mass

dessorção de TCA foi medida com um espectrômetro de massa, através do íão de massa 195 dalton, que corresponde ao fragmento de ionização mais abundante. O pico de dessorção obtido foi próximo de 160°C. A redução da taxa de dessorção que é evidente depois do pico de dessorção, acontece porque a quantidade de TCA na cortiça diminui ao longo do processo de aquecimento. Havendo menos TCA para desorver, a taxa de dessorção é, evidentemente, menor. A zona Z1 representa o intervalo de temperaturas onde a libertação é muito lenta, a zona Z2 representa o intervalo de temperaturas adequadas para a dessorção de TCA e a zona Z3 representa o intervalo no qual se começa a observar a alteração das propriedades mecânicas da cortiça. Na figura 2 encontra-se representada a constante de tempo de dessorção de TCA em função da temperatura. Pode-se observar que apenas para temperaturas próximas ou superiores ao pico de dessorção (160°C) a constante de tempo é baixa o suficiente para que o processo de dessorção possa ocorrer num intervalo de tempo com interesse prático. Na figura 3 está representado o resultado da evolução da pressão no ponto mais interior de uma rolha com 24 mm de diâmetro e 45 mm de comprimento, quando o exterior está em vácuo absoluto. Considerou-se que a permeabilidade da rolha é igual a 1,85 cm³(PTN)/(cm.d.atm), que cada uma das células tem um volume de 2,0×10⁻⁸ cm³ e que não possui defeitos como canais lenticulares. Após um atraso de 1,5 h a pressão diminui um factor de 10 por cada 5,0 h, necessitando de aproximadamente 16 h para atingir 1 mbar. Todos os outros pontos da rolha estarão a pressões mais baixas.	spectrometer, through the ion of mass 195 dalton, which corresponds to the most abundant ionization fragment. The desorption temperature peak was close to 160 °C. The decrease of the desorption rate, which is visible after the desorption peak, occurs due to the decrease of the amount of TCA in the cork throughout the heating process. If there is less TCA to desorb, the desorption rate is, of course, lower. Zone Z1 represents the range of temperatures at which release is very slow, zone Z2 represents the temperature range suitable for desorption of TCA and zone Z3 represents the interval at which the change in the mechanical properties of cork becomes very relevant. Figure 2 shows the TCA desorption time constant as a function of temperature. It can be seen that only for temperatures near or above the maximum desorption temperature (160 °C) the time constant is low enough so the desorption process can occur in a time length of practical use. In having figure 3 is shown the pressure evolution at the innermost point of a stopper 24 mm in diameter and 45 mm in length when the outside is in absolute vacuum. The permeability of the cork was taken as 1,85 cm³ (NPT) / (cm.d.atm), that every cell has a volume of 2,0 × 10⁻⁸ cm³ and that it has no defects as lenticular channels. After a 1,5 h delay the pressure decreases by a factor of 10 every 5,0 h, requiring approximately 16 h to reach 1 mbar. All other cells on the stopper will be at lower pressures.
---	---

Descrição detalhada da invenção	Detailed description of the Invention
A presente invenção descreve um processo para remoção de contaminantes voláteis da cortiça através do mecanismo de dessorção térmica em vácuo num intervalo de temperatura bem definido. Para se entender o carácter inventivo deste processo, é necessário vincar a diferença entre condensação e adsorção e entre as mudanças de fase sublimação e vaporização e o processo de dessorção. Numa condensação, as moléculas do condensado estão ligadas umas às outras formando uma gota ou um cristal. Numa adsorção, as moléculas estão ligadas diretamente a uma superfície. Se a concentração for muito baixa (como é o caso), as moléculas adsorvidas não interagem entre si mas apenas com a superfície (adsorção de Langmuir). A adsorção de água num sistema de vácuo é um bom exemplo para ilustrar a diferença entre a adsorção em superfícies e a sua condensação. Quando se faz vácuo num sistema de alto-vácuo (pressões entre 10^{-3} mbar e 10^{-8} mbar) a composição do gás residual é dominada pelo vapor de água. No entanto, este intervalo de pressões está muito abaixo da pressão de vapor da água à temperatura ambiente que é de aproximadamente 20 mbar. Portanto, esse intervalo de pressões é incompatível com a presença de água no estado líquido ou mesmo sólido (excepto se a água estiver a temperaturas próximas de -200°C). Como é sabido, a água que se liberta para a fase gasosa é proveniente principalmente das superfícies metálicas de todo o sistema de vácuo, onde as moléculas de água estão adsorvidas. A dessorção da água desses materiais à temperatura ambiente, dá-se de uma forma muito lenta. Se um sistema de alto-vácuo estiver em operação contínua durante 1 ano (o que é comum), após esse tempo a água ainda será dominante na composição do gás residual. Apenas quando se aquece o sistema a temperaturas próximas, ou acima, de 120°C durante muitas horas é que se consegue reduzir significativamente a quantidade de água dentro do sistema. Seria de pensar que um sistema a essa pressão, com bombeamento contínuo, conseguisse remover toda a água	The present invention describes a process for removing volatile contaminants from cork through the vacuum desorption mechanism in a well-defined temperature range. In order to understand the inventive character of this process, it is necessary to stress the difference between condensation and adsorption and between the sublimation and vaporization phase changes and the desorption process. Upon condensation, similar molecules are attached to each other to form a liquid drop or a crystal. In adsorption, molecules are bound directly to a surface. If the concentration is too low (as is the case), the adsorbed molecules do not interact with each other but only with the surface (Langmuir adsorption). Adsorption of water in a vacuum system is a good example to illustrate the difference between adsorption on surfaces and their condensation. When vacuum is generated in a high vacuum system (pressures between 10^{-3} mbar and 10^{-8} mbar) the composition of the residual gas is dominated by water vapor. However, this pressure range is well below the vapor pressure of water at ambient temperature, which is approximately 20 mbar. Therefore, this pressure range is incompatible with the presence of water in the liquid or even in the solid state (unless the water is at temperatures close to -200°C). As it is known, the water released into the gaseous phase comes mainly from the metal surfaces of the entire vacuum system where the water molecules are adsorbed. Desorption of water from these materials at ambient temperature is very slow. If a high vacuum system is under continuous operation for 1 year (which is common), after that time water will still be the main peak in the composition of the residual gas. Only when the system is heated to temperatures close to, or above, 120°C for many hours the amount of water in the vacuum system is significantly reduced. One would think that a system at this pressure, under continuous pumping, could remove all the water quickly.

rapidamente. Isso apenas acontece com a água condensada em forma líquida ou em gelo, mas não com a água adsorvida. A dessorção é tão lenta à temperatura ambiente que a composição do gás residual praticamente não muda numa escala de tempo de meses ou anos. Mas quando se aquece a alta temperatura, então o processo de dessorção é suficientemente rápido. O mesmo acontece com o TCA e contaminantes semelhantes adsorvidos na cortiça. Baixar a pressão não remove as moléculas de TCA adsorvidas, não importa quão baixa seja a pressão. Esta experiência foi realizada várias vezes, por exemplo deixando cortiça contaminada durante vários dias a pressões inferiores a 10^{-6} mbar. Após este tempo, a cortiça permanecia igualmente contaminada, comprovando a natureza adsorvida do TCA na cortiça. No entanto, se cristais de TCA forem deixados num frasco de vidro (em cuja superfície a adsorção é desprezável) a uma pressão inferior à pressão de vapor (1,5 Pa), mesmo à temperatura ambiente o TCA será completamente removido pela bomba de vácuo em pouco tempo. É evidente que o processo de dessorção do TCA da cortiça não é o mesmo que um processo de mudança de fase como a sublimação ou a vaporização.	However, this only happens with condensed water in liquid form or ice, but not with adsorbed water. Desorption develops so slowly at room temperature that the composition of the residual gas hardly changes over a time scale of months or years. But when we bake the system at high temperature the desorption process is fast enough. The same is true for TCA and for similar contaminants adsorbed on cork. Lowering the pressure does not remove adsorbed TCA molecules, no matter how low the pressure is. This experiment was performed several times, for example leaving contaminated cork for several days at pressures below 10^{-6} mbar. After this time, the cork remained equally contaminated, proving the adsorbed nature of the TCA molecules on cork. However, if TCA crystals are left in a glass vial (on the surface of which the adsorption is negligible) at a pressure lower than the vapor pressure (1,5 Pa), even at room temperature the TCA will be completely removed by the vacuum pump soon. It is clear that the desorption process of cork TCA is not the same as a phase change process such as sublimation or vaporization.
<u>Escolha da temperatura de dessorção</u> A determinação da temperatura de dessorção de um contaminante pode ser realizada através de uma experiência designada por dessorção a temperatura programada (TPD, <i>Temperature Programmed Desorption</i>). Para realizar esta experiência aquece-se em vácuo (10^{-8} a 10^{-5} mbar) uma superfície preparada com a espécie química que queremos dessorver. Enquanto se aquece a uma taxa constante, um espectrómetro de massa mede a concentração relativa do gás que é dessorvido e que passa para a fase gasosa. Esta quantidade de gás é o balanço entre o gás que está sendo libertado e o que está a ser retirado pelas bombas de vácuo que operam em contínuo. Para se realizar esta experiência com cortiça, usaram-se fatias finas que foram contaminadas com TCA e apertadas nas paredes de um forno. Como o nível de contaminação	<u>Calculation of desorption temperature</u> The determination of the desorption temperature of a contaminant may be carried out by an experiment called Temperature Programmed Desorption (TPD). To perform this experiment, the previously contaminated surface is heated under vacuum (10^{-8} to 10^{-5} mbar). While heating at a constant rate, a mass spectrometer measures the relative concentration of the desorbed gas now in the gas phase. This amount of gas is the balance between the gas being released from the surface and that which is being removed by the vacuum pump that run continuously. To perform this experiment with cork, thin slices were used which were contaminated with TCA and tightened on the walls of an oven. As the typical contamination level of

típico da cortiça contaminada naturalmente é extremamente baixo e está para além do limite de detecção dos espectrómetros de massa, preparou-se uma amostra que foi contaminada com uma quantidade acrescida de TCA de modo a ser facilmente detetada. Durante o aquecimento a taxa constante, registou-se a intensidade do ião com massa 195 dalton que é característico do TCA, tendo-se obtido o resultado representado na figura 1. Pode-se observar que a taxa de dessorção máxima de TCA ocorreu próximo da temperatura de 160°C, temperatura que é designada de pico de dessorção. A redução da taxa de libertação após do pico de dessorção é consequência da redução da concentração dos contaminantes na cortiça, que ao longo do processo de aquecimento vão sendo dessorvidos. Se a temperatura for inferior a 120°C a libertação de TCA faz-se com uma taxa muito lenta. Esta experiência permite estabelecer a temperatura a partir da qual a dessorção ocorre a uma velocidade aceitável.	naturally contaminated cork is extremely low and is beyond the detection limit of mass spectrometers, a sample has been prepared with an increased amount of TCA so as to be easily detected. During heating at a constant rate, the intensity of the ion with mass 195 dalton, that is characteristic of the TCA, was recorded, obtaining the result represented in figure 1. It can be observed that the maximum desorption rate of TCA occurred near the temperature of 160 ° C, which temperature is termed as the desorption peak. The decrease on the desorption rate after the desorption peak is a consequence of the reduction of the concentration of contaminants on cork, which are desorbed throughout the heating process. If the temperature is below 120 ° C the TCA desorption is developed at a very slow rate. This experiment allows to establish the temperature at which desorption occurs at an acceptable rate.
<i>P.A. Redhead</i> demonstrou como calcular a energia de dessorção com base na temperatura correspondente ao pico de dessorção. O valor que se obtém é de 1,39 eV ou 134 kJ/mol. Visto que a cortiça tem uma composição química muito rica, é possível que esta energia possa ter algumas variações, relacionada com o tipo de cortiça ou com outras variáveis, nomeadamente associadas aos processos de limpeza. O cálculo da energia de dessorção apresentado pressupõe que o processo de dessorção é de primeira ordem, ou seja, que as moléculas de TCA são dessorvidas sem dissociação, o que é compatível com o facto de o padrão de fragmentação do espectro de massa obtido por dessorção ser igual ao espectro obtido diretamente a partir da fase gasosa. Para se estabelecer o intervalo de temperatura para dessorver outros contaminantes típicos da cortiça, deve-se usar o mesmo método a fim de se determinar o pico de dessorção.	<i>P.A. Redhead</i> demonstrated how to calculate the desorption energy based on the temperature desorption peak. The obtained value is 1,39 eV or 134 kJ / mol. Since cork has a very rich chemical composition, it is possible that this energy may have some deviations, related to the type of cork or other variables, namely associated with the cleaning processes. This calculation of the desorption energy assumes that the desorption process is of first order, meaning that TCA molecules are desorbed without dissociation. This is compatible with the clear similarity between the fragmentation pattern of the desorption mass spectrum and the spectrum obtained directly from TCA in the gas phase. In order to establish the temperature range to desorb other typical cork contaminants, the same technique should be used in order to determine the desorption peak.
A energia de dessorção calculada para o TCA é mais do dobro da entalpia de vaporização que é de 62 kJ/mol e bastante superior à entalpia de sublimação que é de 83,4 kJ/mol. Este valor confirma que as moléculas do TCA estão mais fortemente ligadas à cortiça do que a outras moléculas de TCA. Portanto, a energia necessária para	The desorption energy obtained for the TCA is more than twice the enthalpy of vaporization which is 62 kJ/mol. This value reveals that TCA molecules are more strongly bound to cork than to other TCA molecules. Therefore, the energy required to evaporate the TCA is not sufficient to produce its desorption from cork so this invention should not be confused with processes of thermal evaporation or

vaporizar ou para sublimar o TCA não é suficiente para produzir a sua dessorção da cortiça pelo que esta invenção não deve ser confundida com processos de vaporização térmica ou de vaporização assistida por vácuo. Como é conhecido, a energia de ligação é quantizada, ou seja, não poderá haver dessorção se não for fornecida às moléculas do contaminante uma energia igual ou superior à energia de ligação, não importa quanto tempo se espere. Por outro lado, a energia de um grupo de moléculas a uma determinada temperatura não é singular mas segue uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Portanto, existem sempre algumas moléculas com energia mais elevada. Mas, para temperaturas abaixo do pico de dessorção, a sua percentagem é tão baixa que o processo de dessorção se torna muitíssimo lento. A taxa de dessorção, que designaremos por R_{des}, descreve o número de moléculas que desorvem de uma superfície por unidade de tempo e é igual à variação do número de moléculas que continuam na superfície. Como é conhecido, a taxa de dessorção é descrita pela relação: $R_{des} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} \theta e^{-\frac{E_{des}}{RT}}$ onde: $\theta \rightarrow$ concentração absoluta de moléculas na superfície $E_{des} \rightarrow$ energia de dessorção $R \rightarrow$ constante dos gases $k \rightarrow$ constante de Boltzmann $h \rightarrow$ constante de Planck $T \rightarrow$ temperatura absoluta A dependência do tempo da concentração de moléculas adsorvidas na superfície pode ser obtida integrando θ em ordem ao tempo, o que resulta em: $\theta(t) = \theta_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ onde: $\theta_0 \rightarrow$ concentração inicial de moléculas na superfície	evaporation assisted by vacuum. As it is known, the binding energy is quantized, that is, desorption cannot occur if the energy of the contaminant is not supplied to the molecules of the contaminant, no matter how long we wait. On the other hand, the energy of molecules at a given temperature is not singular but follows a Maxwell-Boltzmann distribution. Therefore, there are always some molecules with higher energy. But for temperatures below the maximum desorption rate temperature, its percentage is so low that the desorption process is extremely slow. The rate of desorption, which we will denote by R_{des}, describes the amount of molecules desorbed from a surface per unit time and is equal to the change in the number of molecules that remain on the surface. As is known, the desorption rate is described by: $R_{des} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} \theta e^{-\frac{E_{des}}{RT}}$ where: $\theta \rightarrow$ absolute concentration of molecules on the surface $E_{des} \rightarrow$ desorption energy $R \rightarrow$ gas constant $k \rightarrow$ Boltzmann's constant $h \rightarrow$ Planck's constant $T \rightarrow$ absolute temperature The time dependence of the concentration of adsorbates on the surface can be obtained by integrating θ in time, which results in: $\theta(t) = \theta_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ where: $\theta_0 \rightarrow$ initial concentration of molecules on the surface $\tau \rightarrow$ time constant given by
---	--

$\tau \rightarrow$ constante de tempo dada por:

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{\frac{E_{des}}{RT}}$$

Esta constante de tempo τ descreve o tempo para que a concentração de adsorvido diminua para 37% e, por conseguinte, permite avaliar a velocidade do processo de dessorção. A figura 2 apresenta graficamente a constante de tempo em função da temperatura, usando a energia calculada para o TCA.

Ao fim de um tempo $t = \tau$ a concentração na superfície diminui para $\approx 37\%$ e ao fim de $t_{1\%} = \tau \times \ln(100)$ a concentração diminui para 1% do valor inicial. A tabela seguinte apresenta o resultado deste parâmetro para algumas temperaturas, com base no valor de E_{des} apresentado antes para o TCA.

Temperatura	Tempo para reduzir a concentração para 1%, $t_{1\%}$
20 °C	165 séculos
120 °C	93 horas
150° C	4,7 horas
180 °C	22 minutos

Nestes cálculos considerou-se que todas as moléculas dessorvidas estão expostas ao vácuo absoluto, não em células interiores da cortiça, e que são retiradas prontamente pelas bombas de vácuo não regressando à superfície. Devido à baixa permeabilidade da cortiça, é difícil reduzir a pressão nas células interiores, o que faz com que o tempo necessário seja maior do que o indicado na tabela.

Portanto, não basta aquecer a cortiça até qualquer temperatura no intervalo entre 20°C e 300°C, ou acima da temperatura de ebulição do contaminante, para remover o contaminante. É necessário aquecer a cortiça até uma temperatura próxima ou superior ao pico de dessorção para que o processo de dessorção possa ocorrer em tempo útil. Se as temperaturas forem inferiores, o tempo necessário é tão longo que o processo não tem interesse prático. Por outro lado, se a temperatura for muito

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{\frac{E_{des}}{RT}}$$

This time constant τ describes the time for the adsorbed concentration decrease to 37% and therefore provides a way to evaluate the desorption rate. Figure 2 graphically shows the time constant as a function of temperature, using the energy calculated for the TCA.

After a time $t = \tau$ surface concentration decreases to $\approx 37\%$ and after $t_{1\%} = \tau \times \ln(100)$ the concentration decreases to 1% of its initial value. The following table shows the result of this parameter for some temperatures, based on the value of E_{des} presented before for the TCA.

Temperature	Time to reduce the concentration to 1%, $t_{1\%}$
20 °C	165 centuries
120 °C	93 hours
150° C	4,7 hours
180 °C	22 minutes

In these calculations all desorbed molecules were assumed to be exposed to absolute vacuum, not in inner cork cells, which may be readily withdrawn by vacuum pumps and not returning to the surface. Due to the low permeability of cork, it is difficult to reduce the pressure in the inner cells, which causes the required time to be longer than that in the table.

Therefore, it is not enough to heat the cork to any temperature in the range of 20°C to 300°C or above the boiling temperature of the contaminant to remove it. It is necessary to heat the cork to a temperature close to or above the maximum desorption temperature so that the whole desorption process can occur in a useful time. If temperatures are lower, the time required is so long that the process has no practical interest. On the other hand, if the temperature is too high, above 190°C, the mechanical properties of cork will be greatly affected. Therefore, for

elevada, acima de 190°C, as propriedades mecânicas da cortiça serão demasiado afectadas. Portanto, para o TCA existe apenas uma estreita janela de temperatura em que o processo de dessorção térmica pode ser realizado com eficácia — entre aproximadamente 120°C e 190°C. O aquecimento da cortiça a temperaturas inferiores apenas facilita a sublimação do contaminante que eventualmente possa existir na fase sólida, ou a ebulição de contaminante que por acção do calor esteja liquefeito, para posterior remoção pelas bombas de vácuo. Mas, produz um efeito muito reduzido nas moléculas adsorvidas na cortiça, porque a energia fornecida termicamente não é suficiente para quebrar a ligação, que no caso do TCA é de $\approx 1,39$ eV. Ademais, como anteriormente referido, sendo o contaminante o TCA, a maior parte existe na forma adsorvida, pelo que o tratamento a temperaturas inferiores a 120° nunca conseguirá remover o TCA na sua totalidade num tempo útil. Há ainda um outro aspecto importante a considerar. No intervalo de temperatura entre 120°C e 190°C, o processo de dessorção dá-se rapidamente, desde que seja garantida uma pressão suficientemente baixa e a mesma temperatura em todo o volume contaminado da cortiça. <u>Determinação da temperatura no interior da cortiça</u> A evolução da temperatura interior da cortiça quando é aquecida pela superfície exterior pode ser facilmente medida ou mesmo calculada com base na difusividade térmica da cortiça que é conhecida. Para uma rolha de 24 mm de diâmetro e 44 mm de comprimento obteve-se experimentalmente o valor de 14 minutos para a temperatura interior atingir 160°C quando o exterior é aquecido a 180°C. Este valor é muito próximo do que se obtém teoricamente a partir da lei de Fourier para a transmissão de calor. Portanto, não é necessário muito tempo para se estabelecer o equilíbrio térmico. No entanto, o tempo de estabilização para a pressão é muito mais longo. <u>Evolução da pressão no interior da cortiça</u>	the TCA there is only a narrow temperature window in which the thermal desorption process can be effectively performed - between about 120 ° C and 190 ° C. Heating cork at lower temperatures only facilitates sublimation of any contaminant that eventually may exist in the solid phase, or its boiling if already liquefied, for later removal by vacuum pumps. However, it produces only a very small effect on adsorbed molecules on the cork, because the energy thermally supplied is not enough to break the bond, which in the case of TCA is $\approx 1,39$ eV. In addition, as mentioned above, the contaminant being the TCA, should exist predominantly in the adsorbed form, whereby the treatment at temperatures below 120°C will never be able to fully remove the TCA in a useful time. There is yet another important aspect to consider. In the temperature range of 120°C to 190°C, the desorption process takes place rapidly provided that a sufficiently low pressure and the same temperature is ensured throughout the cork's contaminated volume. <u>Determination of the temperature inside the cork</u> The evolution of the temperature inside cork when heated by the outer surface can be easily measured or even calculated based on the thermal diffusivity of cork, which is known. For a stopper 24 mm in diameter and 44 mm long the experimental value was 14 minutes for the inner temperature to reach 160°C when the outside was heated to 180 °C. This value is very close to what is theoretically obtained from the Fourier law for heat transfer. Therefore, it does not take much time to establish the thermal equilibrium. However, the stabilization time for the pressure is much longer. <u>Pressure evolution inside cork</u> Cork can be described by a 3 dimensional matrix of small
---	--

A cortiça pode ser descrita por uma matriz a 3 dimensões de pequenos volumes ligados por canais com diâmetros da ordem de 40 nm. Uma rolha pode ter 1.000 milhões desses volumes ou células cheias de ar à pressão atmosférica. É razoável considerar que a contaminação possa estar em qualquer parte da peça de cortiça, provavelmente espalhada por muitas células. A condutância de escoamento de cada canal entre células pode ser estimado a partir de medidas de permeação. O volume médio de cada célula é conhecido. Com base nestes dois valores é possível simular o escoamento do gás que está nas células interiores para o exterior, quando se faz vácuo no exterior. A Figura 3 representa o resultado de uma simulação deste tipo, onde se descreve a evolução da pressão na célula mais interior de uma rolha de 24 mm de diâmetro e 45 mm de comprimento. Nesta simulação considerou-se uma rolha ideal sem defeitos possuindo uma permeabilidade de $1,85 \text{ cm}^3(\text{PTN})/(\text{cm.d.atm})$ e que cada célula tem um volume de $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$. A pressão na célula mais interior da rolha demora cerca de 16 horas para atingir 1 mbar. A presença de defeitos como os canais lenticulares pode acelerar o bombeamento do interior, porque estes defeitos estabelecem caminhos de maior condutância entre vários pontos da rolha. No entanto, se a permeabilidade for menor do que o valor médio, como pode acontecer em muitas rolhas, o tempo para bombeamento será maior. De facto, a permeabilidade da cortiça seca não comprimida pode variar muito levando-se a esperar que em algumas rolhas o tempo de bombeamento possa ainda ser maior. Ademais os cálculos foram efectuados usando-se a permeabilidade da cortiça para o ar à temperatura ambiente. Para se corrigir o caudal de ar para o contaminante TCA cuja massa é $M_{TCA} = 211,48 \text{ g/mol}$, tem de se ter em conta que o escoamento dos gases entre as células de cortiça é predominantemente efectuado em regime molecular. Assim, o caudal do TCA que sai do interior da cortiça será $\sqrt{M_{ar}/M_{TCA}} \approx 0,37$ do caudal do ar, o que provoca um enriquecimento relativo do TCA no interior, bem como de outras espécies voláteis de elevada	volumes connected by channels with diameters of the order of 40 nm. A cork stopper may have 1 billion of these volumes or cells filled with air at atmospheric pressure. One should assume that contamination might be in any position of the cork piece, probably spread by many cells. The flow conductance for each channel between cells can be estimated from permeation measurements. The mean volume of each cell is known. Based on these two values it is possible to simulate the gas flow from inner cells to boundary, when vacuum is generated outside the stopper. Figure 3 represents the result of a simulation of this type, which describes the evolution of the pressure in the innermost cell of a stopper 24 mm in diameter and 45 mm in length. In this simulation an ideal cork without defects having a permeability of $1,85 \text{ cm}^3 (\text{NPT})/(\text{cm.d.atm})$ was considered and a cell volume of $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$. The pressure in the innermost cell of the stopper takes about 16 hours to reach 1 mbar. The presence of defects such as the lenticular channels can speed up pumping, because such defects provide higher conductance connections between several points in the cork. However, if the permeability is less than the average value, as can happen in many stoppers, the time for pumping will be longer. In fact, the permeability of the uncompressed dry cork can vary greatly, leading one to expect that in some stoppers the pumping time may be even greater. Moreover, these calculations were made using the cork permeability for air at room temperature. In order to correct the airflow for that of TCA contaminant whose mass is $M_{TCA} = 211,48 \text{ g/mol}$, it must be taken into account that the flow between cork cells is predominantly under the molecular regime. Thus, the flow rate of the TCA leaving the interior of the cork will be $\sqrt{M_{ar}/M_{TCA}} \approx 0,37$ that of the air flow, which causes a relative enrichment of the TCA inside cork, as well as other volatiles with a high molar mass. On the other hand, as the temperature is higher (180°C), the flow rate increases with $\sqrt{T}$, which produces an increase by a factor of 1,25 with respect to the flow rate
---	---

massa molar. Por outro lado, como a temperatura é mais elevada (180°C), o caudal cresce com $\sqrt{T}$ o que produz um aumento por um factor de 1,25 em relação ao caudal a 20°C. Combinando estes dois efeitos, a pressão de TCA leva cerca do dobro do tempo a descer a mesma razão do que o ar, ou seja cerca de 32 h para atingir 1 mbar no ponto mais interior de uma rolha perfeita (sem canais lenticulares) com uma permeabilidade igual ao valor médio da permeabilidade da cortiça não comprimida. Quando os contaminantes são dessorvidos a alta temperatura, ficam retidos sob a forma gasosa diluídos nos outros gases existentes no interior das células. No entanto, mesmo a alta temperatura é de esperar que uma parte desses contaminantes possa ser readsorvido. Como a taxa de adsorção é diretamente proporcional à pressão, é importante baixar a pressão, não apenas para remover os contaminantes que já estejam na fase gasosa mas também para limitar a sua readsorção no interior das células. Na eventualidade de haver algum contaminante condensado no interior de algumas células, o aumento da temperatura obrigará este contaminante a mudar de fase para vapor. A pressão de vapor do contaminante TCA a 160°C é de aproximadamente 100 mbar. Portanto, a uma pressão de 1 mbar não poderá existir mais de 1% da quantidade inicial de TCA proveniente de eventuais micro ou nanocristais. Esta pressão apenas é atingida se o exterior estiver a uma pressão muito menor que 1 mbar e se esperar várias horas. Realizaram-se simulações da evolução da pressão no interior da cortiça com várias dimensões. Verificou-se que o tempo de bombeamento cresce na proporção direta da área externa do volume simulado, se as proporções forem mantidas. Portanto, o tempo necessário para se fazer vácuo no interior de peças de cortiça de qualquer tamanho pode ser corrigido, na proporção da sua área externa, ou de uma forma aproximada, pelo quadrado da menor distância da superfície ao ponto mais interior da peça de cortiça.	at 20 °C. Combining these two effects, the TCA pressure takes about twice as long to descend the same ratio as the air, that is about 32 h to reach 1 mbar at the innermost point of a perfect stopper (without lenticular channels) having a permeability equal to the average value of the permeability of the non-compressed cork. When contaminants are desorbed at high temperature, they are retained as a mixture of gases diluted within the cells. However, even at high temperature it is expected that a part of these contaminants can be readsorbed. As the rate of adsorption is directly proportional to the pressure, it is important to lower the pressure, not only to remove the contaminants already in the gas phase but also to limit their readsorption inside the cells. In the event of having some contaminant condensed, as small crystals, inside some cells, the increase in temperature will force this contaminant to be quickly vaporized. The vapor pressure of TCA at 160°C is approximately 100 mbar. Therefore, at a pressure of 1 mbar, there can be no more than 1% of the initial amount of TCA from micro or nanocrystals. This pressure is only reached if the outside pressure is much less than 1 mbar and after several hours of pumping. Simulations of the pressure evolution inside cork with different dimensions and shapes were carried out. It has been found that the pumping time increases in the direct proportion of the external area of the cork volume, if the proportions are maintained. Therefore, the time required to pump within cork pieces of any size can be corrected, in proportion to its external area, or roughly, by the square of the smallest distance from the surface to the innermost point of the cork piece. Since this process can be applied directly to cork stoppers, granulate and other forms of cork, it is necessary to take
---	---

Uma vez que este processo pode ser aplicado diretamente a rolhas de cortiça, a granulado e a outras formas de cortiça, é necessário ter em consideração que não basta fazer vácuo no exterior da cortiça para que a pressão no interior diminua. É necessário esperar o tempo necessário para se atingir uma pressão suficientemente baixa nas células mais interiores para que a extração se dê eficazmente em todo o volume. Quando a cortiça é sujeita a vácuo, pode ocorrer alguma deformação devido à expansão do gás no seu interior ou devido à libertação de algumas tensões residuais nas paredes das células. Este efeito poderá ser minimizado se a geração de vácuo for realizada em degraus. Nomeadamente, mas não exclusivamente, durante o 1º degrau a pressão é mantida a 750 mbar durante 20 minutos, no segundo degrau a pressão passa para 500 mbar durante o mesmo tempo, depois para 250 mbar durante 20 minutos e por fim o bombeamento é realizado em contínuo, atingindo-se a pressão limite da bomba até ao fim do tempo de tratamento planeado. A exposição da cortiça a temperaturas elevadas durante tempo prolongado pode reduzir algumas das propriedades mecânicas da cortiça, como a resistência à torção ou a capacidade de recuperação após a compressão. Este efeito pode ser minimizado se o tempo em que a cortiça é exposta à temperatura de dessorção (aproximadamente 120° a 190°C para a dessorção do TCA) não for o tempo total do tratamento. A temperatura é programada para ser, nomeadamente, 120°C durante 80% do tempo de tratamento a fim de se bombear o interior da cortiça. Depois aumenta-se a temperatura acima do pico de dessorção (160° C para o TCA), durante uma hora ou pouco mais. Desta forma, o contaminante é dessorvido e removido e o impacto da temperatura na estrutura da cortiça é minimizado. Deve-se garantir que no fim do processo é realizada a admissão de ar não contaminado para dentro da câmara. Em vez de ar seco poderá ser introduzido uma mistura de ar com vapor de água de modo a repor o conteúdo de humidade na cortiça e recuperar as propriedades mecânicas. Também poderão ser adicionados agentes branqueadores como peróxido de	into account that it is not enough to make vacuum outside cork so that the pressure inside reduces. It is necessary to wait for the required time to reach a sufficiently low pressure in the inner cells so that the extraction takes place effectively throughout the volume. When the cork is subjected to vacuum, some deformation may occur due to expansion of the gas therein or due to the release of some residual stresses on the cell walls. This effect can be minimized if the vacuum generation is performed in steps. In particular, but not exclusively, during the 1st stage the pressure is maintained at 750 mbar for 20 minutes, in the second step the pressure decreases to 500 mbar during the same time, then to 250 mbar for 20 minutes and finally the pumping is performed at the pump pressure limit up to the end of the planned processing time. Exposure of cork to high temperatures for a long time may reduce some of the mechanical properties of cork, such as torsion resistance or the ability to recover after compression. This effect can be minimized if the time at which the cork piece is at the desorption temperature (approximately 120°C to 190°C for TCA) is not the total treatment time. The temperature may be programmed to be, namely, 120 °C for 80% of the treatment time in order to pump the interior of the cork. The temperature is then raised above the maximum desorption rate (160°C for TCA) for an hour or more. In this way, the contaminant is desorbed and removed and the temperature impact on the cork structure is minimized. One should ensure that uncontaminated air is admitted into the chamber at the end of the process. Instead of dry air, a mixture of air and water vapor can be introduced in order to restore the moisture content of the cork and recover the mechanical properties. Bleaching agents such as hydrogen peroxide, or active reagents to degrade the remaining contaminants, for example by means of advanced oxidation processes, may also be added.
---	--

hidrogénio ou reagentes que degradem os contaminantes remanescentes por exemplo através de processos de oxidação avançada. É conveniente que este processo de extração quando aplicado a rolhas naturais seja introduzido antes da fase da retificação. A ocorrência de eventuais alterações dimensionais serão então corrigidas pelas operações de topejamento e ponçagem, quando as dimensões finais das rolhas forem regularizadas. A presente invenção descreve um processo de extração de contaminantes voláteis que tem em conta a combinação concertada das 3 variáveis: temperatura, tempo e pressão no exterior da rolha. A temperatura é a variável mais crítica porque tem de ser próxima do pico de dessorção para que o processo possa ser viável e ter aplicação à escala industrial. Para a extração do TCA, a temperatura deverá atingir valores entre 120°C e 190°C. O tempo total deverá ser entre 6 h e 24 h para que seja possível gerar uma pressão da ordem de 1 mbar no interior de rolhas de elevada qualidade (com pouco defeitos). Por fim, a pressão exterior deverá ser menor que 0,1 mbar para que seja possível atingir a pressão de aproximadamente 1 mbar no interior da rolha. A combinação adequada destas 3 variáveis garante a redução da concentração de contaminantes como o TCA por um factor significativo, conforme se demonstra nos exemplos seguintes, sem produzir alteração significativa das propriedades de vedação das rolhas.	It is desirable that this extraction process when applied to natural stoppers is introduced before the rectification step. The occurrence of any dimensional changes will be corrected by such operations, when the final dimensions of the stoppers are confirmed. The present invention describes a process for extracting volatile contaminants which takes into account a concerted combination of the three variables: temperature, time and pressure outside the stopper. Temperature is the most critical variable since has to be close to the desorption peak, so the process may be viable and find an industrial application. For example, for the extraction of TCA, the temperature should reach values between 120°C and 190°C. The total time length should be between 6 h and 24 h so that it is possible to generate a pressure of the order of 1 mbar inside high quality corks (having little defects). Finally, the outside pressure should be less than 0,1 mbar so that it is possible to reach the pressure of approximately 1 mbar inside the stopper. The appropriate combination of these 3 variables ensures the reduction of the concentration of contaminants such as TCA by a significant factor, as shown in the following examples, without producing a significant change in the sealing properties of the stoppers.
--	--

Exemplos

A presente invenção foi validada com amostras contaminadas artificialmente e com amostras contaminadas naturalmente, conforme se descreve nos seguintes exemplos:

Primeiro exemplo

Oito rolhas naturais completas foram contaminadas artificialmente no interior da rolha através da injeção de 10 µL de uma solução de 10 mg/L de TCA em etanol. O total de TCA adicionado foi de 100 ng em cada rolha. Foram processadas durante 24h em vácuo a 180°C tendo a pressão final atingido um valor da ordem de 10^{-4} mbar. As rolhas foram depois analisadas por SPME GC/MS num laboratório de referência que mediu a concentração de TCA libertado após maceração de 24 h em solução hidro-alcoólica. Uma igual quantidade de rolhas foi contaminada do mesmo modo mas não foi sujeita ao processo descrito neste documento para servir de referência após análise do TCA libertado nas mesmas condições. A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos.

Amostra	TCA injetado	Tratamento	TCA libertado (ng/L)	Média (ng/L)
P1 (referência)	100 ng	0 h	26,8	18,2
P2 (referência)	100 ng	0 h	18,2	
P3 (referência)	100 ng	0 h	8,1	
P4 (referência)	100 ng	0 h	19,8	
P9	100 ng	24 h, 180°C	< 0,5	< 0,5
P10	100 ng	24 h, 180°C	0,61	
P11	100 ng	24 h, 180°C	< 0,5	
P12	100 ng	24 h, 180°C	< 0,5	

Nota: O limite de deteção de TCA por SPME-GC/MS é de 0,5 ng/L no laboratório referido

Segundo exemplo

Utilizaram-se 4 rolhas naturais completas com contaminação natural nas quais era conhecida a concentração de TCA libertável. Foram processadas durante 24 h em vácuo a 180°C tendo a pressão final atingido um valor na ordem de 10^{-4} mbar. As rolhas foram

Examples

The present invention has been validated with artificially contaminated samples and with naturally contaminated samples, as described in the following examples:

First example

Eight whole natural corks were artificially contaminated inside the cork by the injection of 10 µL of a 10 mg/L TCA solution in ethanol. The total TCA added was 100 ng in each stopper. They were processed for 24 hours in vacuum at 180 °C and the final pressure reached a value on the order of 10^{-4} mbar. The stoppers were then analyzed by SPME GC/MS in a reference laboratory, which measured the concentration of releasable TCA after maceration of 24 h in hydro-alcoholic solution. An equal amount of stoppers was similarly contaminated but was not subjected to the procedure described herein to serve as reference after analysis of the released TCA under the same conditions. The following table shows the obtained results.

Sample	TCA injected	Process	Releasable TCA (ng/L)	Average (ng/L)
P1 (reference)	100 ng	0 h	26,8	18,2
P2 (reference)	100 ng	0 h	18,2	
P3 (reference)	100 ng	0 h	8,1	
P4 (reference)	100 ng	0 h	19,8	
P9	100 ng	24 h, 180°C	< 0,5	< 0,5
P10	100 ng	24 h, 180°C	0,61	
P11	100 ng	24 h, 180°C	< 0,5	
P12	100 ng	24 h, 180°C	< 0,5	

Note: Detection limit of TCA is 0,5 ng/L in this laboratory

Second example

4 complete natural corks with natural contamination were used in which the concentration of releasable TCA was known. They were processed for 24 h in vacuum at 180 °C and the final pressure reached a value in the order of 10^{-4} mbar. The stoppers were then analyzed individually by

depois analisadas individualmente por SPME GC/MS num laboratório de referência que mediu a concentração de TCA libertado após maceração de 24h em solução hidro-alcoólica. Por fim, foram trituradas e analisaram-se de novo pelo mesmo método para se obter o TCA total. Os valores de TCA libertável medidos após aplicação do processo descrito neste documento foram todos abaixo do limiar de detecção humano. Os valores de TCA total apresentam valores bastante baixos, indicando que o TCA residual não ficou escondido dentro da rolha.

Amostra	Indicação de TCA (ng/L)	Tratamento	TCA libertado (ng/L)	TCA total (ng/rolha)
Q3	44,9	24 h, 180°C	1,7	0,09
Q4	26,8	24 h, 180°C	1,0	0,26
Q5	27,4	24 h, 180°C	1,1	0,35
Q6	28,1	24 h, 180°C	1,3	0,37
Média =	26,27		1,27	0,42

Terceiro exemplo

Um lote de 25 rolhas todas com a indicação positiva da presença de TCA resultante de contaminação natural mas com concentração desconhecida, foi processado durante 24 h em vácuo a 180°C tendo a pressão final atingido um valor na ordem de 10^{-1} mbar. As rolhas foram depois analisadas em conjunto por SPME GC/MS num laboratório de referência que mediu a concentração de TCA libertado após maceração de 24 h em solução hidro-alcoólica. O resultado do TCA libertável foi de 0,8 ng/L para o conjunto das 25 rolhas, bastante abaixo do limiar de detecção humano. Depois as rolhas foram trituradas e o TCA total foi analisado, tendo-se obtido o valor de 4,0 ng/L o que corresponde a um valor médio de 0,2 ng/rolha.

SPME GC/MS in a reference laboratory, which measured the concentration of TCA released after maceration of 24 h in hydro-alcoholic solution. Finally, they were ground and analyzed again by the same method to measure the total TCA. The values of releasable TCA measured after application of the process described herein were all below the human detection threshold. Total TCA values are quite low, indicating that the residual TCA was not hidden inside the cork.

	TCA content (ng/L)	Process	Releasable TCA (ng/L)	Total TCA (ng/cork)
Q3	44,9	24 h, 180°C	1,7	0,09
Q4	26,8	24 h, 180°C	1,0	0,26
Q5	27,4	24 h, 180°C	1,1	0,35
Q6	28,1	24 h, 180°C	1,3	0,37
Average =	26,27		1,27	0,42

Third example

A batch of 25 stoppers all with the positive indication of the presence of TCA resulting from natural contamination but with unknown concentration, was processed for 24 h in vacuum at 180 °C and the final pressure reached a value in the order of 10^{-1} mbar. The stoppers were then analyzed all together by SPME GC/MS in a reference laboratory, which measured the concentration of TCA released after maceration of 24 h in hydro-alcoholic solution. The result of the releasable TCA was 0,8 ng/L for all 25 stoppers, well below the human detection threshold. The corks were then grounded and the total TCA was analyzed, giving a value of 4,0 ng/L corresponding to a mean value of 0,2 ng/stopper.

Referências [1] Redhead, P. A. Thermal desorption of gases. Vacuum 1962, 12, 203–211. [2] Capítulo 6 do Handbook of Vacuum Technology; Jousten, K., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009. [3] Teodoro, O. M. N. D.; Fonseca, A. L.; Pereira, H.; Moutinho, A. M. C. Vacuum physics applied to the transport of gases through cork. Vacuum 2014, 109, 397–400. [4] Faria, D. P.; Fonseca, A. L.; Pereira, H.; Teodoro, O. M. N. D. Permeability of cork to gases. J. Agric. Food Chem. 2011, 59, 3590–3597.	References [1] Redhead, P. A. Thermal desorption of gases. Vacuum 1962, 12, 203–211. [2] Capítulo 6 do Handbook of Vacuum Technology; Jousten, K., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009. [3] Teodoro, O. M. N. D.; Fonseca, A. L.; Pereira, H.; Moutinho, A. M. C. Vacuum physics applied to the transport of gases through cork. Vacuum 2014, 109, 397–400. [4] Faria, D. P.; Fonseca, A. L.; Pereira, H.; Teodoro, O. M. N. D. Permeability of cork to gases. J. Agric. Food Chem. 2011, 59, 3590–3597.
---	--

Figuras

Figura 1

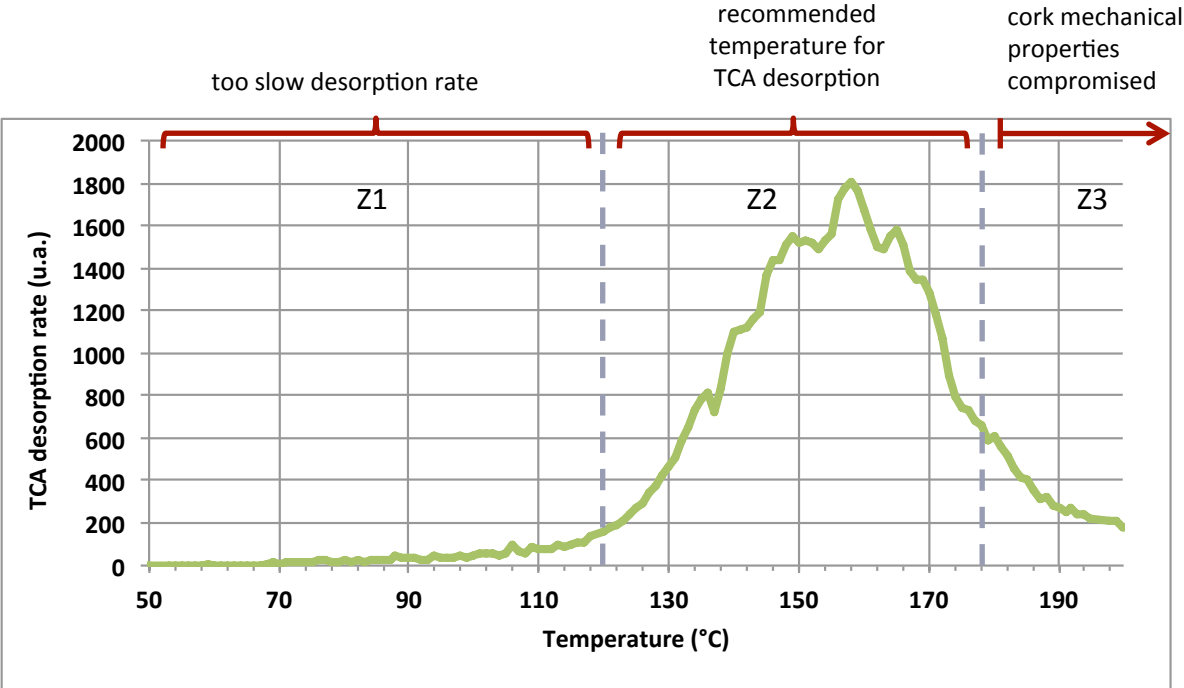
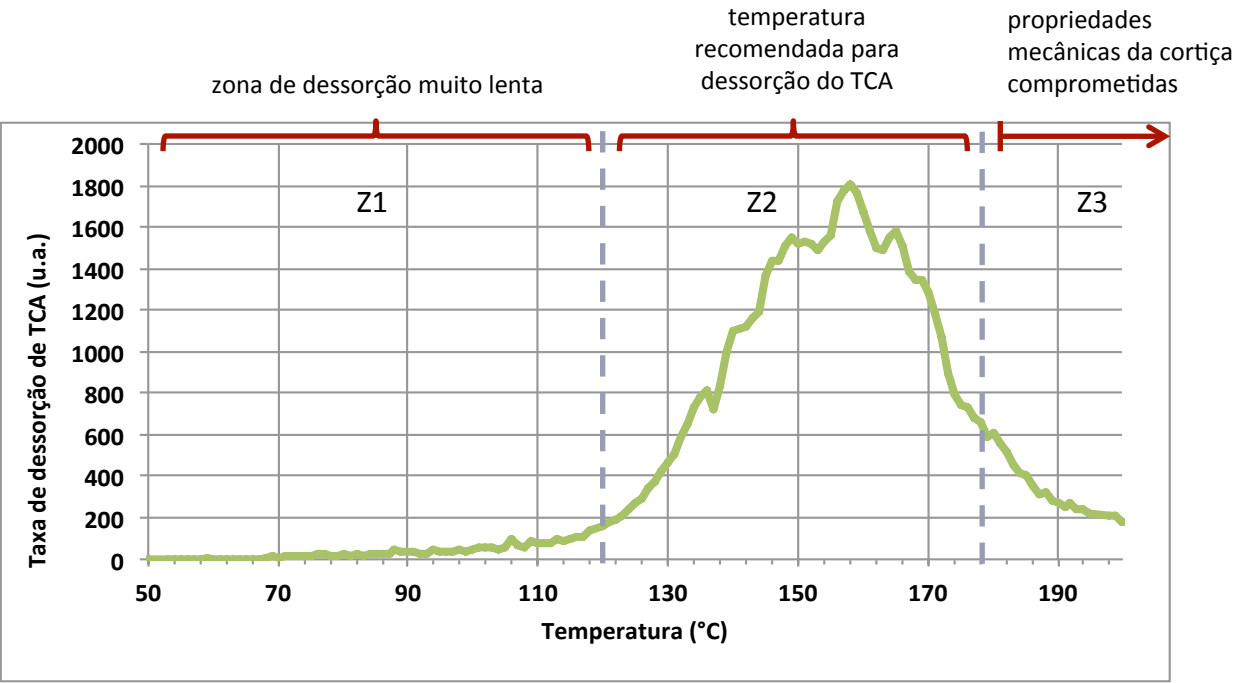


Figura 2

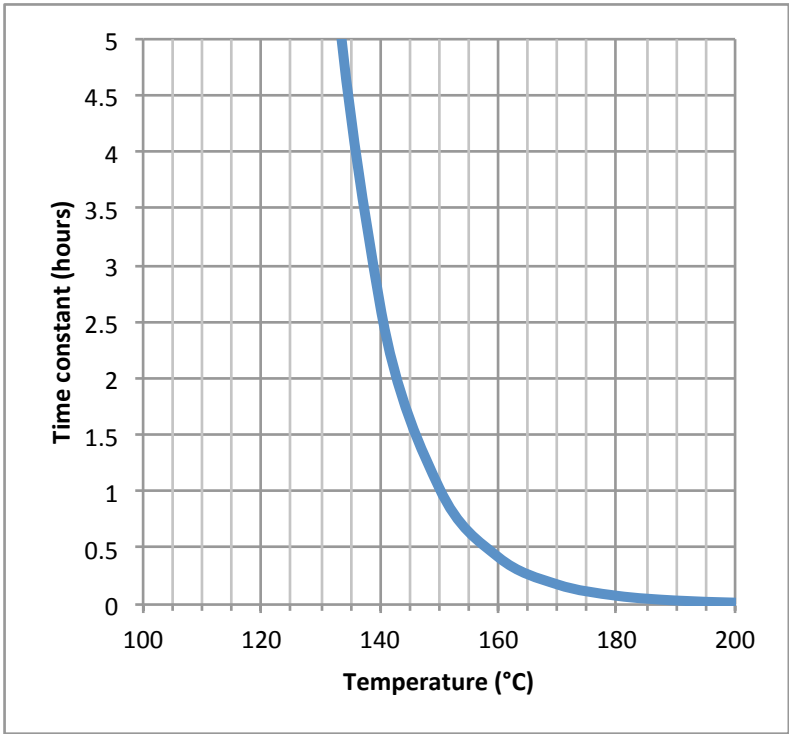
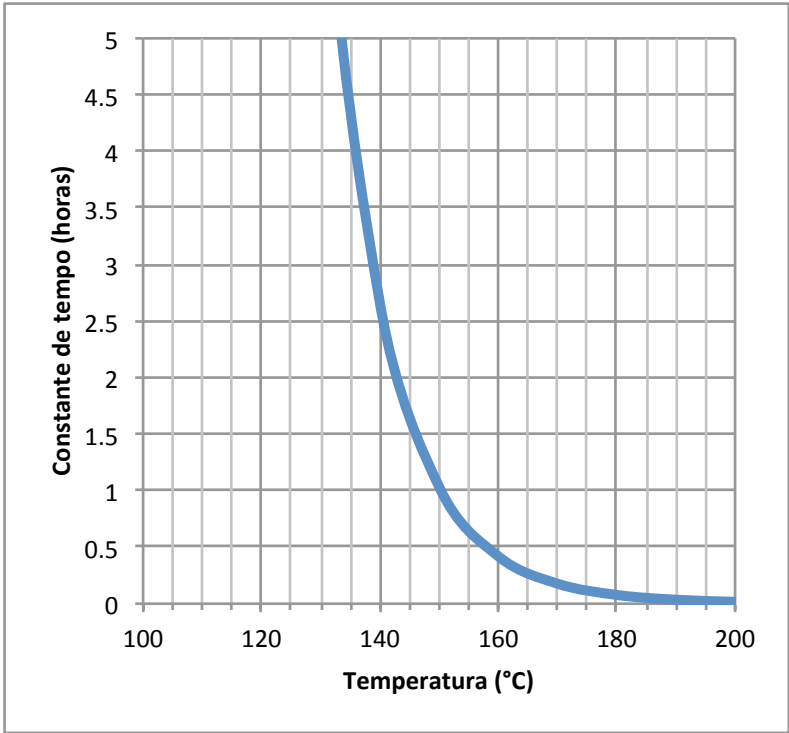
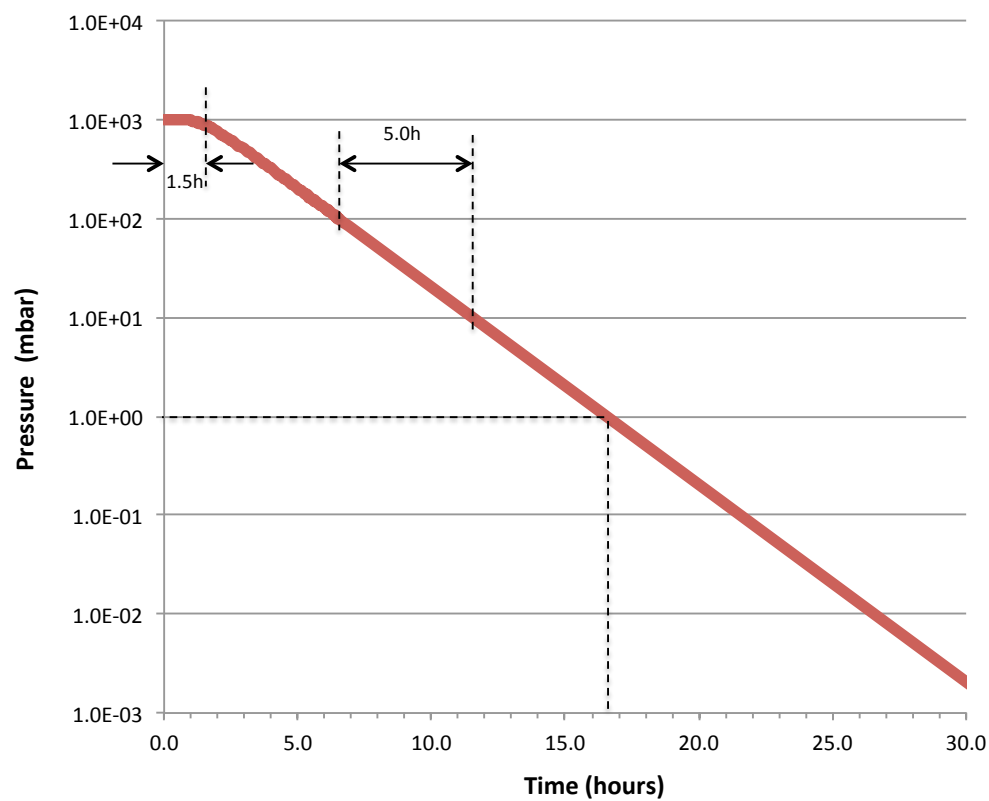
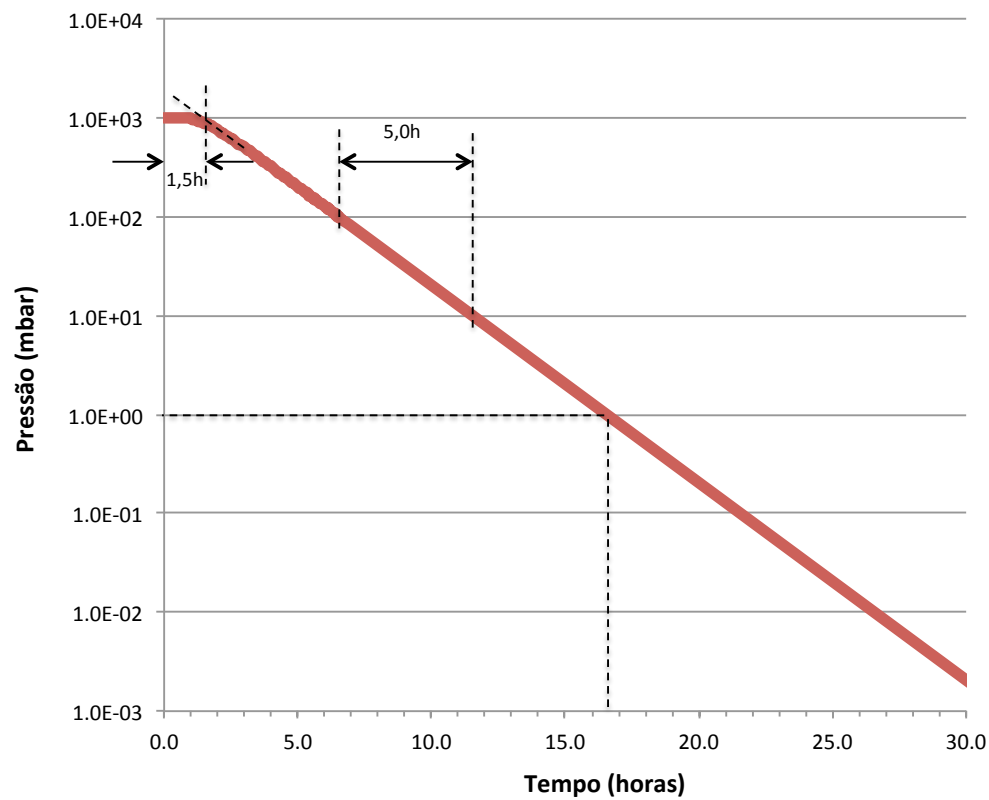


Figura 3



Reivindicações

1. Processo de extração de contaminantes voláteis da cortiça caracterizado pelo fornecimento de energia térmica para quebra da ligação entre o contaminante volátil e a cortiça compreendendo os seguintes passos:
 - a. As peças de cortiça, serem introduzidas numa câmara de vácuo;
 - b. A pressão ser reduzida abaixo de 10 mbar;
 - c. A cortiça ser aquecida até uma temperatura superior a 90% da temperatura absoluta correspondente ao pico de dessorção do contaminante que se pretende remover sem que ultrapasse os 190°C;
 - d. O tempo de tratamento ser ajustado na proporção do grau de extração pretendido e do tamanho das peças de cortiça que se pretende tratar;
 - e. Passado o tempo de tratamento, a câmara ser ventilada;
 - f. A cortiça ser retirada e o processo ser concluído.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a temperatura de tratamento estar compreendida entre 120 °C e 190 °C e o contaminante volátil ser o 2,4,6 tricloroanisol.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2 para uma eficiência média de extração não inferior a 90%, caracterizado por o tempo de tratamento estar compreendido entre 6 e 24 horas para rolhas de cortiça natural com um diâmetro compreendido entre 23 mm e 25 mm e um comprimento compreendido entre 38 mm e 55 mm.
4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o tempo de tratamento para formas de cortiça que não sejam rolhas ter como base o tempo indicado na reivindicação 3, ajustado na proporção do quadrado da menor distância da superfície ao ponto mais interior da peça a ser tratada.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1 em que a pressão mínima na câmara, é menor que 1 mbar, mais concretamente entre 0,01 mbar e 1 mbar.
6. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por a diminuição da pressão ser realizada gradualmente.
7. Processo de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por a diminuição da pressão ser realizada em degraus.
8. Processo de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por no 1º degrau que ocorre entre 1% e 5% do tempo de tratamento, a pressão estar compreendida entre 500 mbar e 1000 mbar, mais concretamente entre 650 mbar e 850 mbar, mais especificamente 750 mbar; por no 2º no degrau que ocorre entre os 2% e os 10% do tempo de tratamento, a pressão estar compreendida entre 250 mbar e 750 mbar, mais concretamente entre 400 mbar e 600

Claims

1. Process for extracting volatile contaminants from cork where in it comprises the supply of thermal energy to break the bond between the volatile contaminant and the cork comprising the following steps:
 - a. Pieces of cork being loaded into a vacuum chamber;
 - b. The pressure in the chamber being reduced below 10 mbar;
 - c. The cork being heated to a temperature above 90% of the absolute temperature corresponding to the desorption peak of the contaminant to be removed without exceeding 190°C;
 - d. The treatment time being adjusted in proportion to the degree of extraction desired and the size of the pieces of the cork to be treated;
 - e. After the treatment time, the chamber being vented;
 - f. The cork pieces being unloaded and the process is concluded.
2. Process according to claim 1, wherein the treatment temperature is comprised between 120°C and 190°C and the volatile contaminant is 2,4,6-trichloroanisole.
3. Process according to claim 2 for an average extraction efficiency of not less than 90%, wherein the treatment time is comprised between 6 to 24 hours for natural cork stoppers with a diameter ranging 23 mm to 25 mm and a length ranging 38 mm to 55 mm.
4. Process according to claim 2, wherein the treatment time for other shapes and sizes being based on the time indicated in claim 3, adjusted in the ratio of the square of the smallest distance from the surface to the innermost point of the piece to be treated.
5. Process according to claim 1 wherein the minimum pressure in the chamber is less than 1 mbar, more precisely between 0,01 mbar and 1 mbar.
6. Process according to claim 2, wherein the pressure decrease occurs gradually.
7. Process according to the preceding claim, wherein the pressure decrease being carried out in steps.
8. Process according to the preceding claim, wherein the pressure in the 1st step that occurs between 1% and 5% of the treatment time, being comprised between 500 mbar and 1000 mbar, more precisely between 650 mbar and 850 mbar, more specifically 750 mbar; in the 2nd step that occurs between 2% and 10% of the treatment time, the pressure being comprised between 250 mbar and 750 mbar, more concretely between 400 mbar and 600 mbar, more specifically

mbar, mais especificamente 500 mbar; por no 3º degrau que ocorre entre os 3% e os 15% do tempo de tratamento, a pressão estar compreendida entre 50 mbar e 500 mbar, mais concretamente entre 150 mbar e 350 mbar, mais especificamente 250 mbar; por no 4º degrau que ocorre entre os 4% e os 100% do tempo de tratamento ser a pressão limite produzida pela bomba de vácuo.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aumento da temperatura de tratamento ser realizado linearmente de um só vez.
10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aumento da temperatura de tratamento ser realizado em vários degraus.
11. Processo de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por no 1º degrau que ocorre durante 75% a 85% do tempo de tratamento, a temperatura de tratamento estar no intervalo de 120°C a 140°C e no 2º degrau que ocorre no restante tempo de tratamento, a temperatura estar acima da temperatura do pico de dessorção.

500 mbar; in the 3rd step, which takes place between 3% and 15% of the treatment time, the pressure being comprised between 50 mbar and 500 mbar, more precisely between 150 mbar and 350 mbar, more specifically 250 mbar; in the 4th step that occurs between 4% and 100% of the treatment time being the limit pressure produced by the vacuum pump.

9. Process according to claims 1, wherein the increase of the treatment temperature being carried out linearly in one-step.
10. Process according to claim 1, wherein the increase of the treatment temperature being carried out in several steps.
11. Process according to the preceding claim, wherein the 1st step that occurs between 75% to 85% of the treatment time, the treatment temperature being in the range of 120°C to 140°C and in the 2nd step that occurs in the remaining treatment time, the treatment temperature being above the maximum desorption temperature.