



Sandra Carina Oliveira Magalhães **Revisão das especificações e dos métodos de ensaio de caracterização do produto Top Series**



Sandra Carina Oliveira Magalhães **Revisão das especificações e dos métodos de ensaio de caracterização do produto Top Series**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Mário Manuel Quilheiro Simões, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Mestre Lúcia Filipa da Silva Loureiro, responsável pelo laboratório de qualidade da Amorim Top Series, S.A.

Dedico este trabalho à minha família, namorado e amigos pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Mestre Lígia Filipa da Silva Loureiro
diretora de qualidade da Amorim Top Series. S.A

agradecimentos

É com muita satisfação que expresso aqui o mais profundo agradecimento a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível.

Ao meu orientador, Doutor Mário Simões, pela disponibilidade e conhecimentos transmitidos na concretização deste trabalho.

À Doutora Lúcia Loureiro e Doutora Sarah Pontes pela orientação, apoio, incentivo e sugestões que me deram ao longo deste projeto.

Ao Doutor Avelino Silva pela orientação no cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos em cada método.

À Amorim & Irmãos, S.A. pela oportunidade concedida e a todos aqueles que contribuíram para o meu processo de integração na empresa.

À Catarina Sá, Cristiana Santos, Eliana Reis e Tiago Pacheco com quem tive o prazer de trabalhar e partilhar ideias para este projeto, sempre acompanhados de um bom ambiente de trabalho.

Aos meus amigos pela paciência, por todo o amor e força que me deram ao longo de toda esta fase.

Ao meu namorado pelo carinho, amizade, paciência e apoio incondicional que me transmitiu em todos os momentos

E por fim, e mais importante, aos meus pais, por acreditarem sempre em mim, por terem sempre palavras de confiança, pelo amor incondicional e por tornarem tudo isto possível com muito esforço.

O meu muito obrigada a todos!

palavras-chave

Rolha natural, rolha microaglomerada, cortiça, bebidas espirituosas, métodos de controlo de qualidade, métodos físico-mecânicos e químicos

resumo

A presente dissertação, realizada durante o estágio na unidade de negócios Amorim Top Series S.A, teve como principais objetivos a análise e revisão dos métodos laboratoriais de controlo de qualidade das rolhas capsuladas, utilizadas em bebidas espirituosas, através da realização de um estudo do seu comportamento face ao ajuste dos métodos ao teor alcoólico real de 40% (v/v) a que as rolhas são sujeitas, bem como o levantamento e posterior comparação da eficácia dos principais métodos de controlo de qualidade presentes nos cadernos de encargos dos principais clientes.

Este estudo é fundamental, uma vez que todas as características apresentadas no produto final têm de estar de acordo com os requisitos pré-estabelecidos pelo cliente e, por isso, é de extrema importância que todos os produtos sejam controlados com o maior rigor possível, em todas as fases do produto, apostando sempre na melhoria contínua ao longo de todo o processo produtivo. Nesse sentido, este trabalho também servirá de auxílio para o possível desenvolvimento futuro de um novo caderno de encargos específico da unidade.

A adaptação dos métodos de controlo de qualidade ao teor alcoólico das bebidas espirituosas, permitiu verificar que, em contacto com um teor alcoólico médio de 40% (v/v), tanto as rolhas naturais como as rolhas microaglomeradas apresentam maior capilaridade, absorção e libertação de partículas quando comparadas com os mesmos métodos realizados segundo as metodologias documentadas internamente que, na sua maioria, são as utilizadas no controlo de qualidade de rolhas para vinhos, que apresentam um teor alcoólico de 12% (v/v), em média. No método de determinação do teor de tratamento presente nas rolhas conclui-se que o tratamento de superfície não é facilmente extraído pela ação da solução de alto teor alcoólico e na determinação do teor de peróxidos das rolhas em solução alcoólica a 40% (v/v) verificou-se que ocorre uma possível reação de oxidação/redução que se traduz em teores de peróxidos inferiores comparando com os obtidos no método interno, utilizando água. Nos ensaios de inserção e extração concluiu-se que o conteúdo da garrafa e a temperatura da mesma são fatores que interferem na força necessária para introduzir e extrair a rolha da garrafa.

Através do estudo comparativo da eficácia dos principais métodos presentes nos cadernos de encargos dos principais clientes foram elaboradas possíveis sugestões em três dos principais métodos de controlo de qualidade: teor de tratamento, teor de pó e teor de peróxidos como alterações na forma de como o branco é realizado e na solução utilizada na maceração.

keywords

Natural cork stopper, micro agglomerate stopper, cork, spirits, quality control methods, chemical and physical-mechanic methods

abstract

The present dissertation, made during an internship at the Amorim Top Series company had, the following goals: the analysis and review of the efficiency of the quality control methods for capped stoppers, used in spirits, through the realization of a study regarding the methods' performance using an alcoholic content of 40% (v/v) to which the stoppers are subject; and the study and comparison of the major quality control methods used in the main clients' specifications.

This study has a considerable importance, since all the characteristics featured in the final product must be in accordance with the specification pre-established by the client and, for that matter, is extremely important that all the products are controlled with the highest accuracy, in all the product phases, choosing the continuous improvement during the process.

Thus, this work will also serve to develop new specification that will be exclusively for this unit.

The adaptation of the quality control methods to the alcoholic content present in spirits allowed to verify that, when in contact with a 40% (v/v) content, the natural cork stoppers and the micro agglomerate stoppers show an increase in capillarity, absorption and dust release, if compared with the same methods made according to the internal methodologies that are usually carried out in the quality control of wine stoppers, that have a 12% (v/v) of alcoholic content.

In the treatment content determination method, it is shown that the surface treatment is not easily extracted by the action of the higher alcoholic content in the solution. In the peroxide content determination method of the stoppers placed in the 40% (v/v) alcoholic solution was verified that a possible redox reaction could take place, evidenced by a decrease in peroxide contents if compared with the values obtained using the internal method, having water as the contact solution. In the insertion and extraction tests it was verified that the content and temperature of the bottle are factors that can interfere in the force required to enter and to extract the stopper into and from the bottle.

With the comparative study of the efficiency of the major methods shown in the specification from the main clients, some suggestions were made in three main quality control methods: treatment, dust and peroxide content, changing both the way the controls are carried out and the solution used in the maceration procedure.

ÍNDICE

Índice de Tabelas	x
Índice de Figuras	xiii
Lista de Acrónimos e Abreviaturas	xvi
Lista de Símbolos	xvii
1. Introdução.....	1
1.1.Enquadramento do Projeto	1
1.2.A empresa	1
1.3.Produutos Top Series.....	3
2. Contextualização	5
2.1.O Sobreiro e a Cortiça	5
2.2.Estrutura física e propriedades da cortiça.....	6
2.3.Composição química da cortiça.....	7
2.4.Processo de produção de rolhas.....	8
2.4.1.Preparação da cortiça	8
2.4.2.Produção de rolhas naturais	9
2.4.3.Produção de rolhas colmatadas.....	11
2.4.4.Produção de rolhas aglomeradas e microaglomeradas	11
2.5.Controlo de Qualidade das Rolhas	12
2.5.1.Métodos de Controlo de Qualidade aplicados às rolhas	13
2.5.1.1.Testes Físico-Mecânicos	13
2.5.1.2.Testes Químicos.....	17
2.5.1.3.Análise Sensorial	17
2.5.1.4.Análise Visual.....	18
2.5.2.Métodos de Controlo de Qualidade aplicados às rolhas capsuladas.....	18
2.5.2.1.Testes Físico-Mecânicos	19
2.5.2.2.Análise Visual.....	20
3. Materiais e Métodos	21
3.1.Materiais	21
3.2.Métodos que necessitam de revisão.....	22
3.2.1.Capilaridade	23
3.2.2.Absorção em estufa.....	23

3.2.3. Absorção em garrafa	24
3.2.4. Teor de tratamento	24
3.2.5. Teor de pó	24
3.2.6. Teor de peróxidos	25
3.2.7. Ensaio de inserção	25
3.2.8. Ensaio de extração	25
3.3. Métodos obtidos da análise aos cadernos de encargos dos principais clientes ..	26
3.3.1. Teor de tratamento	26
3.3.2. Teor de pó	27
3.3.3. Teor de peróxidos	27
3.4. Resistência da colagem a ciclos térmicos e de humidade	28
4. Discussão e Análise de Resultados	29
4.1. Revisão dos métodos e suas especificações	29
4.2. Análise comparativa entre os métodos internos e os realizados pelos principais clientes	46
4.3. Resistência da colagem a ciclos térmicos e de humidade	54
5. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	57
5.1. Outros trabalhos realizados	58
Bibliografia.....	59
Anexos.....	61
Anexo A – Fluxograma da empresa ^[5]	61
Anexo B – Tabela comparativa entre os métodos internos e os métodos adotados pelos principais clientes	62
Anexo C – Representação de todos os resultados obtidos em cada método	66
Anexo D – Cálculo do erro associado ao resultado médio de cada método ^[33]	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Tipos de rolhas utilizadas na ATS.....	3
Tabela 2- Tipos de cápsulas utilizadas na ATS ^[6]	4
Tabela 3- Composição e função dos vários componentes químicos da cortiça ^[19]	8
Tabela 4- Tabela resumo dos testes de controlo de qualidade aplicados às rolhas, na ATS13	
Tabela 5 - Tabela resumo dos testes de controlo de qualidade aplicados às rolhas capsuladas, na ATS	18
Tabela 6 – Identificação dos métodos aplicados às rolhas que devem ser testados	22
Tabela 7- Identificação dos métodos aplicados às rolhas capsuladas que devem ser testados	23
Tabela 8 - Resumo das diferentes metodologias encontradas para quantificar o tratamento de superfície aplicado à rolha.....	26
Tabela 9 – Resumo das diferentes metodologias encontradas para quantificar o teor de pó libertado pela rolha.....	27
Tabela 10- Resumo das diferentes metodologias encontradas para quantificar o teor de peróxidos presente na rolha.....	28
Tabela 11- Valores médios de capilaridade obtidas para rolhas naturais e microaglomeradas aquando do contacto com soluções alcoólicas de 12% (v/v) e 40% (v/v).....	31
Tabela 12- Valores médios de absorção em estufa obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas aquando do contacto com água e solução alcoólica a 40% (v/v)	32
Tabela 13- Valores médios de absorção em garrafa obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas aquando do contacto com soluções alcoólicas a 12% (v/v) e a 40% (v/v).....	34
Tabela 14- Valores médios de teor de tratamento obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas utilizando hexano e solução alcoólica a 40% (v/v)	36
Tabela 15- Valores médios de teor de pó obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas utilizando água e solução alcoólica a 40% (v/v).....	38
Tabela 16- Resultados médios obtidos na quantificação de peróxidos pelo método interno e ajustado de rolhas naturais e microaglomeradas após passarem pelo processo de lavação	40

Tabela 17- Resultados médios obtidos na quantificação de peróxidos pelo método interno e ajustado de rolhas naturais e microaglomeradas, de produto final	42
Tabela 18- Resultados médios e respetivo erro associado para a força de inserção obtida em garrafas vazias, cheias com EtOH a 40% (v/v) e cheias com água para os dois tipos de rolha.....	43
Tabela 19- Resultados médios e respetivo erro associado para a força de extração de rolhas naturais em garrafas vazias, cheias com EtOH a 40% (v/v) e cheias com água sujeitas a diferentes temperaturas	45
Tabela 20- Resultados médios e respetivo erro associado para a força de extração de rolhas microaglomeradas em garrafas vazias, cheias com EtOH a 40% (v/v) e cheias com água sujeitas a diferentes temperaturas.....	45
Tabela 21- Valores médios de teor de tratamento obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas nos diferentes métodos	47
Tabela 22- Valores médios obtidos no branco do método de quantificação de tratamento para rolhas naturais e microaglomeradas nos diferentes métodos	47
Tabela 23- Valores médios obtidos na quantificação de pó em rolhas naturais e microaglomeradas para as diferentes metodologias.....	49
Tabela 24- Resultados médios obtidos na quantificação de peróxidos nos diferentes métodos realizados a rolhas naturais e microaglomeradas após passarem pelo processo de lavação.....	52
Tabela 25- Resultados médios obtidos na quantificação de peróxidos através dos diferentes métodos realizados a rolhas naturais e microaglomeradas de produto final	54
Tabela 26- Tabela comparativa entre os métodos internos e os métodos adotados pelos principais clientes, realizados às rolhas	62
Tabela 27- Tabela comparativa entre os métodos internos e os métodos adotados pelos principais clientes, realizados às rolhas capsuladas	64
Tabela 28- Resultados obtidos na capilaridade nos 2 tipos de rolha em EtOH a 12% (v/v) e 40% (v/v).....	66
Tabela 29- Resultados obtidos nos ensaios de absorção em estufa em água e solução alcoólica a 40% (v/v) de rolhas naturais	67
Tabela 30- Resultados obtidos nos ensaios de absorção em estufa em água e solução alcoólica a 40% (v/v) de rolhas microaglomeradas	68

Tabela 31- Resultados obtidos nos ensaios prolongados de absorção em estufa em água e solução alcoólica a 40% (v/v) de rolhas naturais	69
Tabela 32- Resultados obtidos nos ensaios prolongados de absorção em estufa em água e solução alcoólica a 40% (v/v) de rolhas microaglomeradas	70
Tabela 33- Resultados obtidos nos ensaios de absorção em garrafa em solução alcoólica a 12% (v/v) e 40% (v/v) de rolhas naturais.....	71
Tabela 34 - Resultados obtidos nos ensaios de absorção em garrafa em solução alcoólica a 12% (v/v) e 40% (v/v) de rolhas microaglomeradas.....	71
Tabela 35- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de tratamento através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico e do método 2, em rolhas naturais	72
Tabela 36- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de tratamento através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico e do método 2, em rolhas microaglomeradas	73
Tabela 37- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de pó através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico, método 2 e método 3, de rolhas naturais	74
Tabela 38- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de pó através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico, método 2 e método 3, de rolhas microaglomeradas	75
Tabela 39- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de pó utilizando o método ajustado, mas com o tempo de temperatura de secagem do método 3, em rolhas naturais e microaglomeradas	76
Tabela 40- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de pó utilizando o método ajustado, mas a solução do método 3, em rolhas naturais e microaglomeradas	76
Tabela 41- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de peróxidos através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico, do método 2, do método 3 e do método 4 em rolhas naturais após a lavagem	77
Tabela 42- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de peróxidos através do método 1, do método ajustado ao teor alcoólico, do método 2, do método 3 e do método 4 em rolhas microaglomeradas após a lavagem	78

Tabela 43- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de peróxidos através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico, do método 2, do método 3 e do método 4 em rolhas naturais de produto final	79
Tabela 44- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de peróxidos através do método 1, do método ajustado ao teor alcoólico, do método 2, do método 3 e do método 4 em rolhas microaglomeradas de produto final	80
Tabela 45- Resultados obtidos nos ensaios de determinação da força de inserção de rolhas naturais e microaglomeradas em garrafas vazias, cheias com solução alcoólica a 40% (v/v) e cheias com água.....	81
Tabela 46- Resultados obtidos nos ensaios de determinação da força de extração a diferentes temperaturas de rolhas naturais em garrafas vazias, cheias com solução alcoólica a 40% (v/v) e cheias com água	82
Tabela 47- Resultados obtidos nos ensaios de determinação da força de extração a diferentes temperaturas de rolhas microaglomeradas em garrafas vazias, cheias com solução alcoólica a 40% (v/v) e cheias com água	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura organizacional do grupo Amorim, S.A.	2
Figura 2- Acabamento chanfrado e boleado, respetivamente.....	4
Figura 3- Exemplos de algumas especialidades	4
Figura 4- Tipos de cortiça e sua finalidade.....	6
Figura 5 - Visualização do tecido celular da cortiça na direção radial, ao microscópio ^[13] ..	6
Figura 6- Descortiçamento do sobreiro (à esquerda) e Cozedura da cortiça (à direita)	8
Figura 7 - Resumo do processo de fabricação de rolhas naturais.....	9
Figura 8 – À esquerda, Medcork utilizado no ensaio dimensional e determinação de humidade; à direita, Aqua-Boy equipamento de medição de humidade.....	14
Figura 9- Extralab Plus da Egitron	19
Figura 10- Demonstração do teste de colagem.....	20
Figura 11- Estrutura da molécula de etanol e sua polaridade.....	29

Figura 12- Representação gráfica dos resultados obtidos para a progressão capilar em rolhas naturais em contacto com teor alcoólico de 12% (v/v) e 40% (v/v), com os respetivos erros associados	30
Figura 13- Representação gráfica dos resultados obtidos para a progressão capilar em rolhas microaglomeradas em contacto com um teor alcoólico de 12% (v/v) e 40% (v/v), com os respetivos erros associados	30
Figura 14- Imagens que evidenciam a diferença de progressão capilar relativamente ao teor alcoólico de 12% (v/v) e 40% (v/v); A – Rolhas Naturais, B – Rolhas Microaglomeradas.	31
Figura 15- Representação gráfica dos resultados de absorção em estufa obtidos no estudo prolongado durante 40 dias para rolhas naturais	33
Figura 16- Representação gráfica dos resultados de absorção em estufa obtidos no estudo prolongado durante 40 dias para rolhas microaglomeradas	33
Figura 17- Aspeto físico das rolhas após uma semana de absorção em garrafa a 37°C, em solução alcoólica a 12% (v/v), à esquerda, e em solução alcoólica a 40% (v/v), à direita, de rolhas naturais e rolhas microaglomeradas.	35
Figura 18 – Imagens representativas da diferença visual obtida no método utilizando hexano (A) e no método utilizando solução alcoólica a 40% (v/v) (B)	37
Figura 19- Imagens representativas da diferença visual obtida no método utilizando água (A) e no método utilizando solução alcoólica a 40% (v/v) (B) em rolhas naturais	39
Figura 20- Imagens representativas da diferença visual obtida no método utilizando água (A) e no método utilizando solução alcoólica a 40% (v/v) (B) em rolhas microaglomeradas	39
Figura 21- Imagens representativas da diferença visual obtida nas tiras reativas no método utilizando água (interno) e no método ajustado utilizando solução alcoólica a 40% (v/v), em rolhas naturais e microaglomeradas	41
Figura 22- Representação gráfica dos resultados obtidos nos diferentes ensaios e resultado médio da força de inserção de rolhas naturais, com os respetivos erros associados.....	42
Figura 23- Representação gráfica dos resultados obtidos nos diferentes ensaios e resultado médio da força de inserção de rolhas microaglomeradas, com os respetivos erros associados.....	43

Figura 24- Representação gráfica dos resultados médios obtidos da força de extração das rolhas naturais (à esquerda) e microaglomeradas (à direita) de garrafas vazias, cheias com solução alcoólica e água, sujeitas a diferentes temperaturas, com os respectivos erros associados.....	44
Figura 25- Imagens representativas da diferença visual obtida no método 1, 2 e 3 respetivamente, para rolhas naturais	49
Figura 26- Imagens representativas da diferença visual obtida no método 1, 2 e 3 respetivamente, para rolhas microaglomeradas	50
Figura 27- Imagens representativas da diferença visual obtida nas tiras e solução de maceração nos diferentes métodos.....	52
Figura 28- Exemplos do que é aceitável e não é aceitável após a realização do teste de colagem	55
Figura 29- Resultados obtidos nos ensaios de resistência da montagem a ciclos térmicos e de humidade às duas colas utilizadas na ATS.....	55
Figura 30- Aspeto visual de ambas as colas após os ciclos.....	56

LISTA DE ACRÓNIMOS E ABREVIATURAS

Acabamento boleado	Bol
Acabamento chanfrado	Chf
Ácido Acético	AA
Amorim TopSeries	ATS
Classe Extra	Ext
Classe Superior	Sup
Código Internacional das Práticas Rolheiras	CIPR
Corticeira Amorim & Irmãos, S.A	A&I
Etanol	EtOH
Organização internacional da padronização	ISO
Poli(cloreto de vinilo)	PVC
Rolha com corpo de aglomerado de cortiça	Neutro
Tratamento de superfície	TS
Tratamento de superfície: emulsão de silicone e parafina	TS4
2,4,6- Tricloroanisol	TCA
Unidade industrial Amorim Distribuição	AD
Unidade industrial Champcork	CHK
Unidade industrial de Investigação e Desenvolvimento	I&D
Unidade industrial PortoCork	PTK
Unidade industrial Vasconcelos & Lyncke	VL
Universidade de Aveiro	UA

LISTA DE SÍMBOLOS

Ab_{H_2O}	Percentagem de água absorvida	%
Ab_{EtOH}	Percentagem de solução alcoólica a 40% absorvida	%
C	Comprimento da rolha	mm
D	Diâmetro da rolha	mm
L	Quantidade de peróxidos por unidade de volume	mg.rolha ⁻¹
m_f	Massa final da rolha	g
m_i	Massa inicial da rolha	g
n	Número de rolhas	-
Ov	Ovalidade da rolha	mm
$P1$	Massa da placa de petri + filtro	g
$P2$	Massa da placa de petri + filtro + pó	g
$T1$	Massa do matraz	g
$T2$	Massa do matraz + tratamento	g
T_b	Massa do matraz + extrato do branco	g
T_{bi}	Massa do matraz do branco	g
$T_{peróxidos}$	Quantidade de peróxidos por rolha	mg.rolha ⁻¹
$T_{pó}$	Quantidade de pó por rolha	mg.rolha ⁻¹
$T_{tratamento}$	Quantidade de tratamento por rolha	mg.rolha ⁻¹
V	Volume de solução utilizado	L

Lista de símbolos utilizados no cálculo dos erros associados aos resultados de cada método

σ_{AB}	Erro das várias medições realizadas na absorção em estufa
$\overline{\sigma_{AB}}$	Erro médio associado às várias medições realizadas na absorção em estufa
σ_{disp}	Erro associado à dispersão dos resultados
σ_i	Incerteza do aparelho associado a cada medição
σ_L	Incerteza associada ao teor de peróxidos lido no equipamento
$\sigma_{medições}$	Erro associado às várias medições realizadas com o equipamento
σ_{m_i}	Incerteza associada à massa inicial da absorção em estufa
σ_{m_f}	Incerteza associada à massa final da absorção em estufa
σ_{P1}	Incerteza associada à massa inicial no teor de pó

σ_{P2}	Incerteza associada à massa final no teor de pó
σ_{T1}	Incerteza associada à massa inicial no teor de tratamento
σ_{T2}	Incerteza associada à massa final no teor de tratamento
σ_{T_b}	Incerteza associada à massa final do branco no teor de tratamento
$\sigma_{T_{bi}}$	Incerteza associada à massa inicial do branco no teor de tratamento
$\sigma_{T_{peróxidos}}$	Erro das várias medições realizadas no teor de peróxidos
$\overline{\sigma_{T_{peróxidos}}}$	Erro médio associado às várias medições realizadas no teor de peróxidos
$\sigma_{T_{pó}}$	Erro das várias medições realizadas no teor de pó
$\overline{\sigma_{T_{pó}}}$	Erro médio associado às várias medições realizadas no teor de pó
$\sigma_{T_{tratamento}}$	Erro das várias medições realizadas no teor de tratamento
$\overline{\sigma_{T_{tratamento}}}$	Erro médio associado às várias medições realizadas no teor de tratamento
σ_v	Incerteza associada ao volume de solução utilizado
$\sigma_{\bar{X}}$	Erro global associado ao resultado médio obtido
N	Número de repetições realizadas em cada método
$t_{N-1; 1-\frac{\alpha}{2}}$	Parâmetro de ajuste t-student para um intervalo de confiança de 95% e N-1 graus de liberdade
\bar{X}	Valor médio das várias medições
X_i	Valor obtido em cada medição

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento do Projeto

O presente projeto teve como objetivo adequar e avaliar a eficácia das metodologias laboratoriais, aplicadas na empresa, às características das rolhas capsuladas, que normalmente são utilizadas em bebidas de elevado teor alcoólico. Todo este estudo servirá também de auxílio para o desenvolvimento do novo caderno de encargos da Amorim Top Series, S.A. (ATS) que é um documento que tem como objetivo definir padrões, uniformizando condutas, de forma a que todas as características do produto final sejam avaliadas seguindo os mesmos parâmetros.^[1]

O laboratório do departamento de controlo de qualidade da ATS assegura a qualidade das rolhas capsuladas ao longo de todo o processo de fabrico realizando vários testes, documentados internamente, que se baseiam no CIPR (Código Internacional das Práticas Rolheiras) e nas ISO (International Organization for Standardization) associadas que garantem a correta realização dos mesmos. No entanto, a maioria destes métodos foram inicialmente estabelecidos para vinhos tranquilos que, em média, apresentam um teor alcoólico de 12% (v/v) e, por isso, é importante que estes sejam ajustados de forma a estarem adequados às características das bebidas espirituosas que, em média, apresentam um teor alcoólico de 40% (v/v). Nesse sentido, foi analisado o comportamento da rolha face ao ajuste dos métodos ao teor alcoólico médio das bebidas espirituosas, de modo a verificar de que forma é que afeta os resultados e quais as alterações a fazer aos métodos.

Neste trabalho, também foi realizado o levantamento de todos os testes e especificações utilizados pelos principais clientes, fruto da leitura e análise dos respetivos cadernos de encargos, para posteriormente avaliar e comparar com os realizados internamente, de modo a garantir a escolha dos testes mais eficientes.

Através da análise dos cadernos de encargos dos principais clientes também foi possível selecionar novos testes que podem ser acrescentados aos métodos internos de forma a melhorar a avaliação da qualidade do produto ATS.

1.2. A empresa

A Corticeira Amorim está sediada em Santa Maria de Lamas, concelho de Santa Maria da Feira, tendo iniciado a sua atividade numa pequena fábrica em 1870.^[2] Após quatro

gerações, é responsável por 35% da transformação mundial de cortiça, sendo líder mundial há 146 anos na produção e fornecimento de rolhas de cortiça em qualquer segmento de vinho e em qualquer parte do mundo. É uma empresa inovadora e ambientalmente responsável, que desenvolve aplicações de cortiça não apenas em produtos tradicionais de alto valor acrescentado, como as rolhas, mas também produtos que incorporam avançada tecnologia de fabrico apresentando um vasto portefólio de elevada qualidade: indústria automóvel, aeronáutica, construção e indústria vinícola.^[3]

O grupo Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A encontra-se organizado em 6 unidades de negócio: matérias-primas, rolhas, rolhas capsuladas, revestimentos, aglomerados de compósitos e isolamentos, como se pode verificar na figura 1, apostando cada vez mais na inovação e desenvolvimento através da unidade de I&D. É constituída por 82 empresas espalhadas pelo mundo, apresentando um volume de negócios anual de 605M€ e mais de 22 000 clientes ativos, tendo sempre como missão acrescentar valor à cortiça de forma competitiva, diferenciada e inovadora.^[4]

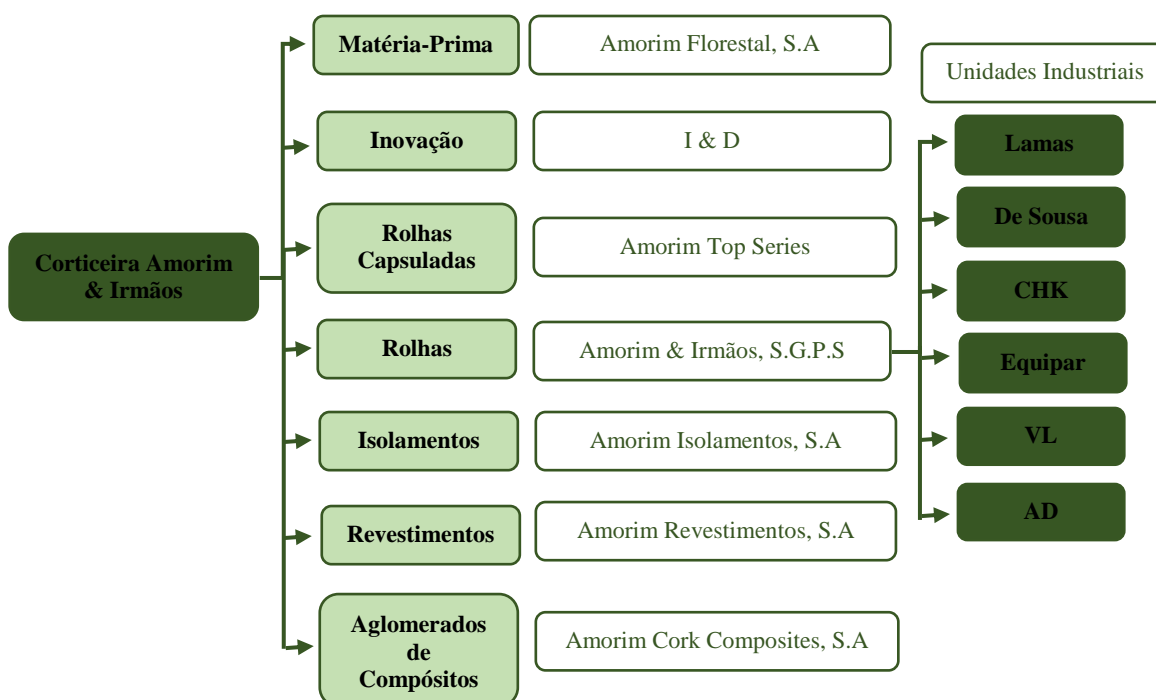


Figura 1- Estrutura organizacional do grupo Amorim, S.A.

Esta dissertação, realizada em ambiente empresarial com o objetivo de obter o nível de Mestre em Engenharia Química, realizou-se na Amorim Top Series, tendo sido desenvolvida em ambiente laboratorial, no departamento de controlo de qualidade da mesma.

A ATS é a única unidade industrial do grupo que produz rolhas capsuladas, já que o seu mercado está direcionado para as bebidas espirituosas. Além disso, também comercializa variadíssimos produtos de cortiça com diferentes funções, designadas especialidades. As rolhas já chegam a esta unidade em forma de corpo cilíndrico, mas depois são trabalhadas, transformadas e tratadas de acordo com os requisitos definidos e, no final, ainda lhes é aplicada uma cápsula também pré-definida pelo cliente. Por estas razões, os produtos desta unidade são mais diversificados e personalizáveis às especificações do cliente.

Atualmente conta com cerca de 84 colaboradores, apresentando uma produção diária de cerca de 800 mil rolhas capsuladas e mais de 450 clientes espalhados por mais de 50 países, atingindo em 2015 um volume de vendas de quase 28 milhões de euros. Para uma melhor compreensão do funcionamento da empresa, no anexo A está representado um fluxograma de produção de rolhas capsuladas.

1.3. Produtos Top Series

Como já foi referido, a ATS fabrica rolhas capsuladas, ou seja, à rolha de cortiça é associada a cápsula, que pode ser de diferentes materiais, obtendo-se um produto de valor acrescentado que, para além de ser decorativo, confere à cortiça a característica de poder ser utilizada como vedante para as bebidas espirituosas passando a poder ser extraída e inserida várias vezes sem se inutilizar.^[5]

No que diz respeito à rolha, esta unidade utiliza 3 principais tipos de rolha: natural, *neutrotop* (microaglomerada) e *acquamark* (colmatada). Na tabela 1 são apresentadas algumas características destes tipos de rolha.

Tabela 1- Tipos de rolhas utilizadas na ATS

Rolha Natural	<i>Neutrotop</i> ®	<i>Acquamark</i> ®
Rolha de elevada qualidade como vedante e efeito na evolução da maturação de bebida alcoólica	Rolha muito usada em bebidas de consumo rápido. Tem um aspeto apelativo e é de fácil extração	Rolha de classe inferior que passa por um processo estrutural de colmatagem para melhorar o seu desempenho
		





Dentro do mesmo tipo de rolha, a ATS ainda apresenta vários tipos de calibres, acabamentos (figura 2), lavações e tratamentos de superfície.



Figura 2- Acabamento chanfrado e boleado, respetivamente

Para além da longa lista de diferentes rolhas adequadas a cada cliente, também existe uma grandiosa variedade de cápsulas, que se dividem em quatro categorias diferentes:

Tabela 2- Tipos de cápsulas utilizadas na ATS ¹⁶¹

Prestige	Elegance	Premium	Classic
Cápsulas feitas exclusivamente a partir de materiais nobres e metais preciosos	Cápsulas de design único constituídas por cerâmica, madeira, metal ou plástico metalizado	Cápsulas altamente diferenciadas ao nível das cores, formatos, relevos e materiais	Cápsulas com diferenciação de cores e formas
			

Na figura 3, estão representadas as especialidades que também são feitas de cortiça e consistem em rolhas personalizadas consoante os desejos do cliente em formatos não *standard*. Estes produtos possuem diferentes aplicações nas várias áreas como: indústria farmacêutica, construção civil, produtos alimentares, decoração, cosméticos e outros.



Figura 3- Exemplos de algumas especialidades

2. CONTEXTUALIZAÇÃO

Com o objetivo de entender melhor o produto em questão, neste capítulo é introduzida a caracterização da matéria-prima especificando as suas propriedades, o processo produtivo dos vários tipos de rolha e os métodos de controlo de qualidade realizados, para uma melhor perceção do comportamento dos vários tipos de rolha, naturais, colmatadas ou microaglomeradas, aquando do contacto com bebidas espirituosas que apresentam um elevado teor alcoólico.

2.1. O Sobreiro e a Cortiça

A cortiça é uma matéria-prima totalmente natural e renovável, extraída do tronco e ramos do sobreiro, *Quercus suber L*, sob a forma de peças semi-tubulares, habitualmente entre maio e agosto, numa fase mais ativa do crescimento da árvore, tornando-se mais fácil descascá-la sem ferir o tronco, e com uma periodicidade legal mínima de nove anos.^{[7][9]} Esta árvore sobrevive em ambientes com elevadas temperaturas e escassez de água, encontrando-se maioritariamente na bacia ocidental do Mediterrâneo e possui uma vida útil entre 170 a 200 anos e, por isso, pode ser descortiçada em média 18 vezes sendo retirados de cada sobreiro cerca de 40 a 60 kg de cortiça. É uma árvore que se regenera após lhe ser retirada a cortiça do tronco, isto é, consegue produzi-la de novo.^[8]

Desta forma e ao contrário do que acontece em algumas culturas florestais destinadas a transformações industriais, a cultura do sobreiro não implica a degradação do ambiente, não apresentando, assim, aspetos ambientais negativos. Por outro lado, a plantação de sobreiros contribui para a fixação de uma fauna natural variada, evitando a desertificação e apoiando em diversas atividades de pastorícia.^{[7][10]}

Após o descortiçamento, obtêm-se as pranchas de cortiça que são separadas pela grossura; as mais finas são utilizadas na produção de rolhas técnicas e discos e as mais grossas para produção de rolhas naturais. Só a partir do terceiro descortiçamento, amadia, é que as pranchas de cortiça apresentam as características necessárias para produzir rolha natural sendo as pranchas do primeiro descortiçamento, virgem, e as pranchas do segundo, segundeira, utilizadas para produzir granulados, como se pode verificar na figura 4.^{[11][12]}

A Europa possui cerca de 60% da área total de florestas de sobreiros e detém mais de 80% da produção mundial de cortiça, onde se destaca Portugal, que é o maior produtor e

transformador mundial de cortiça, processando cerca de três quartos de toda a cortiça produzida mundialmente.^[11]

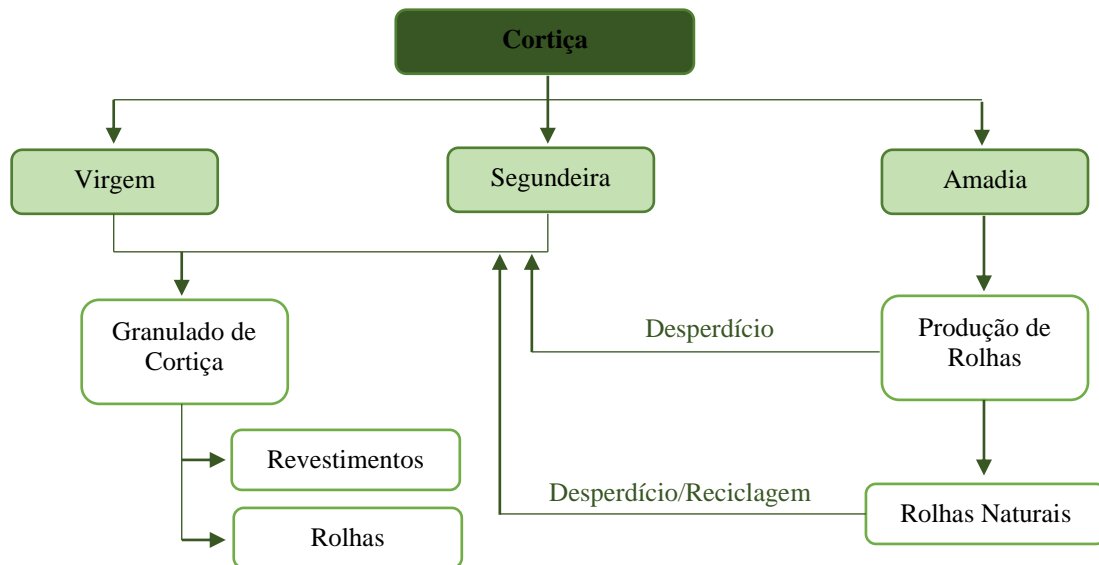


Figura 4- Tipos de cortiça e sua finalidade

2.2. Estrutura física e propriedades da cortiça

A cortiça é um tecido celular constituído por células prismáticas de paredes finas suberificadas, ocas e fechadas, contendo um gás semelhante ao ar no seu interior, formando canais lenticulares que crescem na direção radial da árvore.^[13]

Ao nível microscópico, a cortiça é um tecido homogéneo constituído por células, dispostas de modo compacto, sem espaços livres, de uma forma regular, cujo conteúdo desaparece durante o crescimento, sofrendo um posterior processo de suberificação (impermeabilização) das membranas celulares.^[14]

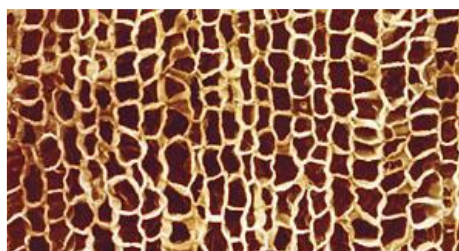


Figura 5 - Visualização do tecido celular da cortiça na direção radial, ao microscópio ^[13]

Todas estas características fazem com que a cortiça seja um material celular que possui propriedades únicas que lhe conferem um carácter inigualável, tais como:

Leveza – é uma matéria-prima muito leve, sendo constituída por uma estrutura compacta com quase 36 milhões de células por cm^3 cheias de ar (cerca de 89,7% do seu volume), permitindo que flutue.^[15]

Densidade - esta característica depende do tipo de cortiça, da cozedura, das dimensões das células e dos canais lenticulares presentes na sua estrutura. A densidade da cortiça utilizada para o fabrico de rolhas é cerca de 200 a 250 kg/m^3 .^[16]

Porosidade – é definida pela fração de volume ocupada pelos canais lenticulares. É uma propriedade muito importante na determinação da qualidade da cortiça, sendo avaliada na secção tangencial das pranchas. A cortiça destinada ao fabrico de rolhas apresenta uma porosidade abaixo dos 10%.^[16]

Flexibilidade/compressibilidade – a compressibilidade da cortiça depende de fatores como a temperatura e a velocidade com que é efetuada a compressão. A deformação elástica resulta da flexão das paredes e arestas das células, sendo praticamente reversível e uniforme até cerca de metade da sua largura sem perder flexibilidade. Esta particularidade é designada memória elástica.^[16]

Impermeabilidade – a suberina e os ceroides, componentes hidrofóbicos presentes na cortiça, são a causa desta ser um material pouco permeável a líquidos e a gases.^[17]

2.3. Composição química da cortiça

A estrutura química global da cortiça tem sido alvo de estudo intenso, verificando-se que esta depende de vários fatores, como a origem geográfica, a qualidade da árvore e ainda das diferentes zonas do sobreiro, da qual a cortiça é recolhida.^[18]

A parede das células de cortiça possui uma base estrutural de lenhina e celulose com suberina, polifenóis e extratáveis, sendo constituída por cinco camadas: duas camadas de natureza celulósica (que foram as paredes celulares), duas camadas mais espessas suberificadas que conferem impermeabilidade e uma camada média, lenhificada, que funciona como suporte estrutural, conferindo rigidez. O tipo de dimensão, quantidade e distribuição dos poros existentes numa cortiça constituem um fator da sua avaliação para a indústria rolheira.^[19]

A distribuição dos componentes presentes na cortiça varia consoante o autor, mas de uma forma geral identificam-se cinco grupos:

Tabela 3- Composição e função dos vários componentes químicos da cortiça ^[19]

Componente	% Composição	Função
Suberina	45	Confere elasticidade e compressibilidade
Lenhina	27	Mantém a forma das paredes celulares dos componentes estruturais
Polissacarídeos	12	Responsável pela estrutura física da cortiça
Ceroides	6	Impermeabilizam a cortiça
Taninos	6	Libertam cor e são responsáveis pela conservação do material protegendo-o contra agressões exteriores
Inorgânicos	4	

2.4. Processo de produção de rolhas

O presente estudo foca-se na implementação e avaliação dos métodos de controlo de qualidade realizados às rolhas desta unidade. Nesse sentido, é importante compreender os processos de transformação da cortiça em rolhas naturais, aglomeradas/microaglomeradas ou colmatadas. Após o processo de produção das rolhas, para se obter a rolha capsulada é aplicada uma cola à rolha, num dos topos, de forma a unir a rolha à cápsula que pode ser de madeira, plástico, metal ou uma combinação de vários materiais.

2.4.1. Preparação da cortiça

Enquanto matéria-prima, o ciclo de vida da cortiça começa com a extração da casca dos sobreiros, a que se chama descortiçamento. Depois de extraída, a cortiça entra no processo industrial e no processo produtivo, onde passa por várias etapas.



Figura 6- Descortiçamento do sobreiro (à esquerda) e Cozedura da cortiça (à direita)

Descortiçamento – processo de colheita da cortiça. A cortiça é retirada do sobreiro com o auxílio de machados em porções de forma retangular, denominadas pranchas. Estas, após um período de estabilização, são separadas de acordo com a sua qualidade e aplicabilidade (rolhas, discos ou aglomerados de cortiça). Após serem empilhadas, são colocadas ao ar livre de modo a ficarem sujeitas a diferentes condições atmosféricas durante, pelo menos, 6 meses, para estabilizar a cortiça.

Cozedura – imersão total das pranchas de cortiça em água limpa a ferver com o objetivo de limpar a cortiça, extrair substâncias hidrossolúveis, aumentar a espessura e a elasticidade, e amaciar as pranchas. As pranchas devem cozer durante pelo menos 1 hora, a uma temperatura próxima dos 100 °C e depois devem estabilizar, entre 1 a 4 semanas, para adquirir uma consistência e um teor de humidade homogêneos. Após este período, são separadas segundo a sua espessura, qualidade e porosidade.

2.4.2. Produção de rolhas naturais

Após a cozedura da cortiça esta, passa para as seguintes fases do processo de produção de rolhas naturais:

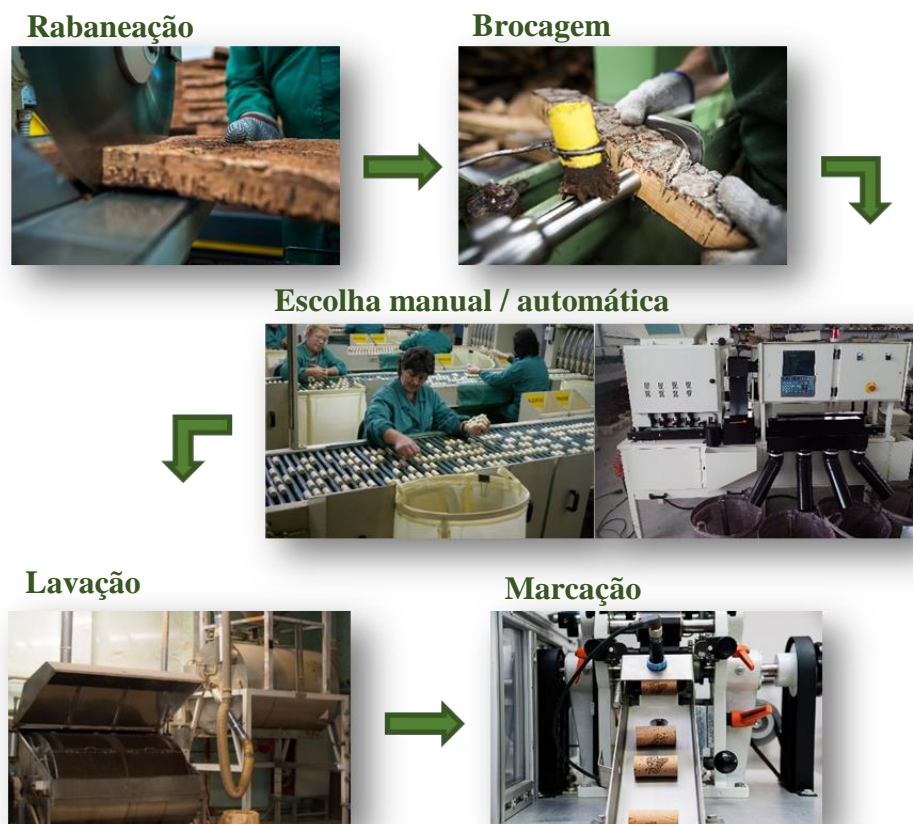


Figura 7 - Resumo do processo de fabricação de rolhas naturais

Rabaneação – nesta etapa, as pranchas de cortiça que têm espessura suficiente para produzirem rolhas, são cortadas em várias secções transversais obtendo o que se designa “rabanadas” ou tiras.

Brocagem – processo em que as tiras são perfuradas com uma broca de forma a obter uma rolha cilíndrica sem deformação, próxima dos limites dimensionais.

Escolha Prévia – para melhorar a produtividade e evitar que as rolhas com defeitos passem às fases seguintes, é realizada uma escolha prévia, em máquinas automáticas ou manualmente.

Secagem – as rolhas são colocadas em dispositivos de secagem onde são submetidas a um tratamento térmico de forma a reduzir o seu teor de humidade.

Retificação dimensional / Boleamento e Chanframento das rolhas – nesta fase, as rolhas passam por várias operações mecânicas, como polimento dos topos e do corpo da rolha, de forma a garantir as dimensões da rolha necessárias.

Escolha de rolhas – tal como na escolha prévia, esta também pode ser realizada de forma automática ou manual e as rolhas são separadas de acordo com a sua classe: Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º e 5º, por ordem decrescente de qualidade.

Lavação e secagem – a lavação é um processo onde se utiliza peróxido de hidrogénio, na maioria das vezes, que se destina a assegurar a limpeza, o despoeiramento e a desinfeção das rolhas. Após a lavação, é necessário garantir uma boa secagem, um processo de tratamento térmico que garante um teor de humidade dentro dos parâmetros, um bom comportamento mecânico e estabilidade microbológica.

Revestimento – depois de lavadas, alguns tipos de rolhas mais específicos podem sofrer uma operação que consiste em revestir a superfície da rolha com uma camada pigmentada para uniformizar a cor da sua superfície e melhorar a vedação após o arrolamento. O revestimento é composto por um produto à base de elastómeros, polímero que suporta grandes deformações antes da rutura, em emulsão aquosa e um corante que pode ser de diferentes cores como por exemplo, creme, salmão, branco ou castanho.

Marcação – algumas rolhas passam por uma etapa em que é impresso um texto e/ou logótipo, dependendo da especificação do cliente. A marcação pode ser realizada a tinta, indução eléctrica ou laser.

Tratamento de Superfície – esta etapa tem como objetivo lubrificar, impermeabilizar e reduzir a libertação de partículas da superfície da rolha para facilitar a sua introdução e extração do gargalo da garrafa. As rolhas são tratadas com uma emulsão de parafina e silicone, de um modo geral.

2.4.3. Produção de rolhas colmatadas

As rolhas colmatadas são rolhas de qualidade inferior devido à sua elevada porosidade e, por essa razão, passam por um processo que melhora a sua aparência. Estas passam pelas mesmas etapas de produção de rolhas naturais, com a diferença de que, após a lavação e a secagem, passam por uma etapa designada de colmatagem que consiste em obturar as lenticelas das rolhas com uma mistura de pó de cortiça e cola proveniente da retificação de rolhas.

2.4.4. Produção de rolhas aglomeradas e microaglomeradas

As rolhas técnicas apresentam um comportamento mais homogéneo, sendo constituídas por um corpo de aglomerado ou microaglomerado de cortiça, resultado da trituração de todos os resíduos aproveitáveis e pranchas com a espessura insuficiente para produzir rolhas naturais. O seu processo de fabrico é o seguinte:

Granulação – trituração dos resíduos de cortiça, dando origem a vários granulados de diferentes dimensões que compõem os corpos das rolhas, sendo posteriormente armazenados em silos ou sacos de matéria sintética arejados de forma a conservar as suas características, como humidade e peso específico. Normalmente, é utilizado um granulado de 0,4-1 mm para as rolhas microaglomeradas.

Aglomerção – esta etapa consiste na aglutinação do granulado de cortiça, realizada através de um processo que envolvendo a adição de aglutinantes e aditivos de forma a moldar rolhas de cortiça aglomerada.

Depois de obtidos os corpos, o processo de fabrico de rolhas técnicas segue as etapas já referidas: retificação dimensional/boleamento e chanframento das rolhas, escolha, lavação e secagem, marcação e tratamento de superfície.

2.5. Controlo de Qualidade das Rolhas

A Amorim Top Series alia a qualidade e prestígio de uma rolha de cortiça ao luxo exigido por cada cliente, sendo uma empresa certificada pelas normas de Qualidade ISO 9001 e ISO 22000, pelo Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR) e segundo o FSC STD-40-004 (Forest Stewardship Council). Desta forma, a ATS assegura a qualidade dos seus produtos ao longo de todo o processo de fabrico efetuando os testes de controlo de qualidade de acordo com o método interno implementado, sendo realizado da mesma forma em todas as unidades industriais da Amorim & Irmãos, que se baseia no CIPR e nas normas ISO associadas. De um modo geral, os métodos de ensaio de controlo de qualidade são realizados à rolha, à capsula e à rolha capsulada e são separados de acordo com o tipo de característica que é analisada, sendo agrupados da seguinte forma: ensaios visuais, sensoriais, físico-mecânicos e químicos.

Normalmente, a ATS compra os corpos cilíndricos após terem passado pelo processo de brocagem (processo externo) e, assim que esres chegam à unidade, são realizados os primeiros ensaios visuais, dimensionais e análises quantitativas, e só depois de estarem aprovadas em todos os parâmetros é que passam pelo restante processo de produção que também vai sendo controlado através de ensaios físicos, principalmente. No final do processo produtivo, para cada encomenda é elaborado um boletim de controlo de qualidade que resume todas as propriedades físicas da rolha, como dimensões, humidade, densidade e peso específico, e todas as propriedades químicas, como teor de peróxidos, teor de pó, quantificação de tratamento, absorção, entre outros, dependendo do que é exigido no caderno de encargos de cada cliente.

No que diz respeito às cápsulas, a ATS tem uma zona fabril que se dedica à injeção de cápsulas de plástico, mas como também compra cápsulas a diferentes fornecedores, estas também passam por ensaios visuais e dimensionais antes de chegarem à linha de produção.

Assim, uma vez que o presente trabalho está focado na análise de todos os testes de controlo de qualidade, é oportuno realizar uma breve descrição dos mesmos, para um melhor entendimento das possíveis variáveis a serem testadas, em cada um deles. Nas secções seguintes é apresentado um resumo dos testes realizados em ambiente laboratorial na ATS.

2.5.1. Métodos de Controlo de Qualidade aplicados às rolhas

Na tabela 4 são apresentados os testes de controlo de qualidade realizados às rolhas e um pequeno resumo explicativo de cada método.

Tabela 4- Tabela resumo dos testes de controlo de qualidade aplicados às rolhas, na ATS

Tipo de Teste	Nome do Teste	Caraterística Analisada	Documentos Internos do Método	Referência do Método
Físico-Mecânicos	Ensaio Dimensional	Comprimento; Diâmetro; Ovalidade; Massa; Peso específico	ME.GR.DCQ.18 ME.RA.DCQ.04	NP1705 NP2803-1 ^[31]
	Determinação da Humidade	Humidade	ME.GR.DCQ.04	NP2803-2 ^[24]
	Capilaridade	Tratamento de Superfície	ME.DQL.28	NP2803-5 ^[32]
	Absorção em Água	Absorção da Rolha	ME.DQL.46	-
	Absorção em Garrafa	Absorção da Rolha	ME.GR.DCQ.49	-
	Determinação do Teor de Tratamento	Quantidade de Tratamento	ME.GR.DCQ.01 / RA.DCQ.79	-
	Determinação do Teor de Pó	Teor de Pó	ME.GR.DCQ.02	ISO9727-7 ^[28]
	Determinação do Teor de Peróxidos	Teor de Peróxidos	ME.GR.DCQ.03/ IL.GR.DCQ.01	ISO9727-7 ^[28]
Químicos	Migração de Cor	Migração de Pigmento da Rolha para o Líquido	Não documentado	-
	Análise Cromatográfica de TCA	Teor de TCA	ME.RA.DCQ.05 / IT.GR.ID.01 / E.PR.DCQ.06	-
Sensorial	Análise Sensorial	Odores Estranhos	ME.GR.DCQ.37	ISO22308 ^[30]
Visual	Análise da Classe Visual e Defeitos	Classe Visual	ME.RA.DCQ.02	-

2.5.1.1. Testes Físico-Mecânicos

a. Ensaio dimensional

A análise dimensional tem como objetivo verificar se as rolhas estão de acordo com as caraterísticas requeridas e é realizada de acordo com as normas NP 1705 e NP 2803. A determinação do comprimento, diâmetro, ovalidade, massa e peso específico é realizada

num sistema automático designado *Medcork* da *Egitron* ou, para medições mais simples, como comprimento e diâmetro, estas podem ser realizadas utilizando o paquímetro que têm as seguintes intervalos de especificação: C: $\pm 0,5\text{mm}$ D: $\pm 0,4\text{mm}$ Ov: $< 0,3\text{mm}$

b. Determinação da humidade

Na determinação da humidade utiliza-se um medidor analógico de humidade para produtos sólidos, um Aqua-Boy, determinando o teor relativo em água na massa da rolha por condutimetria ou utiliza-se o *Medcork* da *Egitron*, um sistema automático de medição.

É essencial determinar a humidade das rolhas de cortiça, uma vez que, se apresentarem valores de humidade baixos, as rolhas perdem propriedades mecânicas como elasticidade e compressibilidade, enquanto que se apresentarem valores de humidade elevados promovem o crescimento microbológico. A especificação define que todas as rolhas deverão ter uma percentagem de humidade relativa entre 4% - 8%; no entanto, para clientes de países mais quentes, este intervalo é mais pequeno, entre 5% - 8%.



Figura 8 – À esquerda, Medcork utilizado no ensaio dimensional e determinação de humidade; à direita, Aqua-Boy equipamento de medição de humidade

c. Capilaridade

A principal função da rolha é ser vedante de bebidas alcoólicas. Por isso, é essencial perceber o seu comportamento quando exposta a essas condições. Este método consiste na avaliação da progressão capilar do líquido nas rolhas quando entram em contacto com vinho ou solução alcoólica a 12% (v/v) corada durante 24h medindo-se posteriormente, com um paquímetro, o pico mais alto a partir da linha de contacto com o líquido. Este método não apresenta uma especificação definida.

d. Absorção em estufa

Este ensaio permite a determinação da percentagem de água absorvida por rolha de cortiça, colocando conjuntos de 4 rolhas, previamente pesados, em frascos cheios de água durante 72 horas numa estufa a 50 °C. Posteriormente, o cálculo da percentagem de água absorvida é realizado da seguinte forma:

$$Ab_{H_2O}(\%) = \frac{mf - mi}{mi} \times 100 \quad (1)$$

Onde, *mi* representa a massa inicial do conjunto de 4 rolhas e *mf* a massa final do mesmo conjunto em gramas. Este método apresenta uma especificação definida em <70% para rolhas naturais e <40% para rolhas microaglomeradas.

e. Absorção em Garrafa

Este ensaio consiste na determinação de vinho ou solução alcoólica a 12% (v/v) absorvido pelas rolhas de cortiça, colocando as garrafas cheias, arrolhadas e deitadas, por um período de uma semana na estufa, à temperatura de 37 °C. Para cada ensaio utilizam-se 6 rolhas, que têm de ser pesadas antes do arrolhamento e após a extração da garrafa. A percentagem de absorção é calculada pela mesma equação 1, apresentada na absorção de água. Este método não apresenta uma especificação definida.

f. Determinação do teor de tratamento

O tratamento de superfície aplicado às rolhas influencia as propriedades de superfície das rolhas, a absorção de líquidos e a molhabilidade.

Este teste é realizado com o objetivo de determinar se a quantidade de tratamento que é aplicado nas rolhas está correta. Para isso, são realizados 2 ensaios de 8 rolhas tratadas mais um ensaio branco, realizado com rolhas sem tratamento de superfície. Elas são colocadas em hexano com agitação durante 20 minutos; posteriormente é feita a filtração do extrato obtido com um filtro de pregas, para um matraz. Por fim, este é colocado no evaporador rotativo, com o banho a 65°C, para evapora-lo e, após ser seco na estufa e arrefecido no exsiccador, é pesado. O teor de tratamento é determinado da seguinte forma:

$$T_{tratamento} \left(\frac{mg}{rolha} \right) = \frac{[(T_2 - T_1) - (T_b - T_{bi})] \times 1000}{n} \quad (2)$$

Onde T1 corresponde ao peso do matraz vazio em gramas, T2 o peso do matraz com o extrato, T_{bi} o peso do matraz vazio do branco, em gramas, T_b o peso do matraz com o

extrato do branco, em gramas e n o número de rolhas utilizado. A especificação deste teste é diferente dependendo do tipo de tratamento aplicado e do calibre da rolha.

g. Determinação do teor de pó

O presente método é realizado segundo a norma ISO 9727-7 e tem como objetivo determinar o pó libertado por rolha de cortiça, em contacto com água destilada. Os testes são realizados em matrizes com 8 rolhas e 200 mL de água destilada onde são colocados a agitar e posteriormente filtrados sob vácuo, de modo a que o pó libertado fique retido na membrana. Após secar na estufa e arrefecer no exsiccador, é feita uma diferença das massas inicial e final em mg/rolha:

$$T_{pó} \left(\frac{mg}{rolha} \right) = \frac{(P2 - P1) \times 1000}{n} \quad (3)$$

Onde $P1$ é o peso da placa de petri mais filtro, em gramas, $P2$ é $P1$ mais o pó obtido, em gramas, e n corresponde ao número de rolhas utilizadas no ensaio. A especificação do teor de pó é diferente dependendo do tipo de rolha:

Natural: $\leq 1,5$ mg/rolha Colmatada: ≤ 2 mg/rolha Neutrocork: ≤ 1 mg/rolha

h. Determinação do teor de peróxidos

No sentido de limpar e/ou desinfetar as rolhas, estas são lavadas com peróxido de hidrogénio e, por isso, é necessário verificar o teor de peróxidos residual que permanecem nas rolhas dado que níveis altos de peróxidos nas rolhas podem ter impacto nos níveis de dióxido de enxofre em bebidas alcoólicas, prejudicando a sua qualidade.^{[20][21]}

Neste ensaio, 8 rolhas são colocadas a macerar com água destilada em agitação durante 1 hora e posteriormente é medido o nível de peróxidos com o aparelho RQflex e calculada a quantidade de peróxidos por rolha através da seguinte equação:

$$T_{per\ óxidos} \left(\frac{mg}{rolha} \right) = \frac{L \times v}{n} \quad (4)$$

Onde L corresponde ao teor de peróxidos do extrato lido no RQflex em mg/L, v é o volume de solução utilizado em L e n é o número de rolhas utilizado no ensaio. A especificação deste teste indica que o teor de peróxidos tem que ser inferior ou igual a 0,1 mg/rolha.

2.5.1.2. Testes Químicos

a. Migração de cor

Este método consiste em verificar a migração de compostos corados da rolha para a bebida. Para isso, um determinado número de rolhas, dependendo do calibre, é colocado a macerar numa solução alcoólica a 40% (v/v) durante 10 dias e, diariamente, é medida a absorvência da maceração num espectrofotómetro a um comprimento de onda de 420 nm e os resultados obtidos são comparados com os de referência.

b. Análise cromatográfica de TCA

O TCA, 2,4,6-tricloroanisol, é considerado o principal responsável pela contaminação das rolhas de cortiça em bebidas alcoólicas, sendo detetável devido ao cheiro a mofo na bebida. A maioria destes microrganismos não resiste quando as rolhas são submetidas aos tratamentos e a temperaturas elevadas; no entanto, microrganismos mais fortes podem permanecer e levar à formação de TCA.^[22]

No sentido de garantir a qualidade dos seus produtos e eliminar este contaminante, cada unidade da Amorim prepara as suas amostras a analisar realizando uma maceração de um número de rolhas, dependendo do calibre, durante 24 horas em solução alcoólica a 12% (v/v) e posteriormente estas são levadas para o Departamento de Investigação & Desenvolvimento (I&D) que realiza a quantificação do TCA através de *Stir Bar Sorptive Extraction* combinada com Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa, ou seja, SBSE-GC/MS com um limite de deteção de 0,5 ng/L.^[23]

2.5.1.3. Análise Sensorial

Este método é realizado segundo a norma ISO 22308 e consiste num teste olfativo para a identificação de possíveis odores associados à cortiça. Um determinado número de rolhas de um lote, dependendo do calibre, são colocadas a macerar em água desionizada ou em solução alcoólica a 12% durante 24 horas e à temperatura ambiente; segue-se a análise sensorial em que cada provador deve identificar quais as amostras de rolhas que apresentam odores não aceitáveis. O limite de perceção sensorial do TCA é cerca de 10 ng/L.^[22] A especificação deste teste indica que o lote é rejeitado se 10% ou mais das amostras apresentarem odores não aceitáveis.

2.5.1.4. Análise Visual

No sentido de verificar se o lote apresenta a qualidade pretendida pelo cliente, é realizada uma análise visual aos corpos e topos das rolhas sendo estas separadas em classes: Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º, 5º e 6º por ordem decrescente de qualidade, bem como a separação dos defeitos das rolhas: verde, bicho, fenda, mal acabadas, entre outros. Apenas é aceitável um desvio de -5% em relação à amostra padrão ou de referência.

2.5.2. Métodos de Controlo de Qualidade aplicados às rolhas capsuladas

Antes de seguir para o processo de capsulagem, todas as cápsulas passam pelo controlo de qualidade sendo realizados testes dimensionais e visuais. Na tabela 5 são apresentados os testes de controlo de qualidade realizados às rolhas já capsuladas e um pequeno resumo explicativo de cada método.

Tabela 5 - Tabela resumo dos testes de controlo de qualidade aplicados às rolhas capsuladas, na ATS

Tipo de Teste	Nome do Teste	Caraterística Analisada	Documentos Internos do Método	Referência do Método
Físico-Mecânicos	Ensaio Dimensional	Comprimento; Diâmetro da cápsula e da rolha	IC.RA.DCQ.01	NP 2922
	Determinação da Força de Extração	Força de Extração	ME.GR.DCQ.50	NP 2803-4 ISO9727-5
	Ensaio de Torção / Rutura	Momento e Ângulo de Rutura	ME.RA.DCQ.12	-
	Ensaio de Inserção	Força de Inserção	Não documentado	-
	Teste de Tração da Colagem	Força de Rutura	ME.RA.DCQ.08	-
	Teste de Colagem	Colagem	ME.RA.DCQ.01	NP 2922
	Teste de Leakage e de Retração à Temperatura	Presença de Fugas	ME.RA.DCQ.09	-
Visual	Análise Visual da Montagem	Deteção de pingos de cola, Cápsulas riscadas e Rolhas tortas	IC.RA.DCQ.01	NP 2922

2.5.2.1. Testes Físico-Mecânicos

a. Ensaio dimensional

A análise dimensional da montagem é essencial visto que, no final, quando a rolha já se encontra colada à cápsula, as dimensões da cápsula, da rolha e do conjunto têm de estar asseguradas para que não existam problemas na linha de engarrafamento dos clientes visto que, as rolhas capsuladas fora das suas especificações dimensionais, podem provocar falhas de vedação e rutura do plano de colagem ou presença de fugas caso a rolha esteja fora dos seguintes intervalos de especificação: C: $\pm 0,4\text{mm}$ D: $\pm 0,4\text{mm}$

b. Determinação da força de extração, Ensaio de inserção e Ensaio de torção/rutura

Para estes ensaios físicos é utilizado o mesmo equipamento, uma prensa dinamométrica, o *Extralab Plus* da *Egitron*, (figura 9).

O primeiro método, determinação da força de extração, tem como objetivo a determinação da força necessária para se extrair uma rolha da garrafa, no sentido de verificar se o tratamento aplicado às rolhas reduz o atrito entre o gargalo da garrafa e a rolha. Este teste pode ser realizado de duas formas: teste de extração simples e teste de extração e torção. O resultado obtido de cada ensaio é expresso em decaNewton (daN) e deverá estar compreendido entre 5-11 daN, segundo a especificação associada ao teste.

No ensaio de inserção é avaliada a força necessária para inserir a rolha capsulada no gargalo da garrafa. Os resultados obtidos devem estar compreendidos entre 15 a 20daN.

Por último, o ensaio de rutura da rolha capsulada destina-se a avaliar o momento e o ângulo necessário para que ocorra rutura da rolha capsulada à temperatura ambiente. Os resultados obtidos também são expressos em decaNewton e devem ser superiores a 20 daN se a descolagem da cápsula for total e superiores a 15 daN se a descolagem for parcial.



Figura 9- Extralab Plus da Egitron

c. Teste de Colagem

O presente método tem como objetivo determinar a eficácia da colagem nas rolhas com cápsula com o auxílio de uma régua, figura 10, exercendo um esforço lateral na rolha até esta partir ou descolar a rolha da cápsula. A especificação refere que as rolhas estão bem coladas quando pelo menos 98% das rolhas da amostra apresentam uma área coberta com cortiça igual ou superior a 60%.

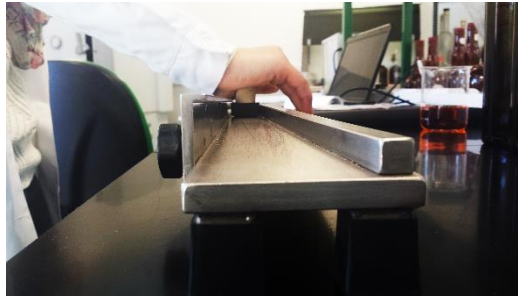


Figura 10- Demonstração do teste de colagem

d. Teste de leakage e de retração à temperatura

Neste método é avaliada a possibilidade de existência de fugas nas rolhas, colocando em repouso prolongado garrafas capsuladas e cheias com uma solução alcoólica com a mesma percentagem em etanol da bebida associada às temperaturas de -30 °C, 18 °C, 25 °C e 45 °C, sucessivamente. No final de cada intervalo de temperatura é retirada a rolha da garrafa e é medido de imediato o seu diâmetro e comprimento, em vários pontos. A percentagem de retração é calculada através da diferença de dimensões, obtida e inicial.

2.5.2.2. Análise Visual

A análise visual da montagem serve para detetar alguns defeitos que ainda possam existir como pingos de cola, cápsulas riscadas devido ao processo de capsulagem, ou rolhas capsuladas tortas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No sentido de adequar as condições utilizadas nos ensaios laboratoriais às condições mais próximas da aplicação real, este trabalho divide-se essencialmente em duas etapas.

Na primeira etapa, é realizado um estudo do comportamento da rolha face a um teor alcoólico médio de 40% (v/v) e, nesse sentido, é feita, revisão de todos os métodos, de forma a conseguir adaptar os métodos de ensaio para rolhas que estão em contacto com bebidas de elevado teor alcoólico.

Na segunda etapa, foi realizada uma análise comparativa entre os métodos e especificações internos e os utilizados pelos principais clientes. Para isso, foi criada uma tabela, onde foram descritos todos os métodos e especificações internos e os exigidos pelos clientes que tanto podem estar descritos nos cadernos de encargos como remeter para ISO associadas. De seguida, foram escolhidos novos métodos utilizados pelos principais clientes para testar e analisar a eficácia e os resultados obtidos, comparando-os com os obtidos nos métodos internos. A partir desta análise, também foi possível testar um novo método que pode ser acrescentado à lista de ensaios realizados pela ATS.

3.1. Materiais

Neste estudo, todas as amostras de rolhas de cortiça utilizadas foram fornecidas pela ATS. Foram utilizadas rolhas naturais e microaglomeradas do calibre e do tratamento de superfície mais produzido, designado ao longo do trabalho como TS4. Para o mesmo tipo de teste foram utilizadas rolhas do mesmo lote de forma a tentar manter constantes as características físicas e químicas das rolhas, para que fosse possível comparar resultados entre métodos diferentes; no entanto, é importante referir que não foi possível garantir a igualdade das rolhas dentro do lote. As rolhas utilizadas em todos os ensaios foram:

Naturais: 27x19,5 mm ext. chf. TS4 Microaglomeradas: 27x19,2 mm neutro chf. TS4

Na determinação do teor de peróxidos, para além das rolhas descritas, também foram utilizadas rolhas acabadas de lavar e, por isso, sem tratamento de superfície:

Naturais: 27x19,4mm ext. chf. s/TS Microaglomeradas: 27x19,5mm neutro chf. s/TS

Na realização de todos os métodos foram utilizados vários reagentes/solventes:

Etanol – Para preparar as soluções alcoólicas, com uma pureza de 96% (v/v).

Hexano – Utilizado na quantificação do teor de tratamento das rolhas, assumindo-se que os tratamentos aplicados à superfície da rolha são solúveis neste solvente.

Ácido Tartárico – Utilizado no ajuste de pH a 3,5 numa das metodologias apresentadas pelos principais clientes, para quantificar o pó da rolha.

Ácido Acético – Utilizado na preparação de soluções com diferentes concentrações em métodos de quantificação dos peróxidos presentes na rolha devido ao processo de lavação.

Iodeto de Potássio e Amido - Utilizados no método qualitativo do teor de peróxidos na rolha, presente no caderno de encargos de um dos principais clientes.

3.2. Métodos que necessitam de revisão

Primeiramente foi realizada uma avaliação a todos os testes de forma a identificar quais os que têm a necessidade de serem adaptados ao teor alcoólico das bebidas espirituosas, ou seja, os métodos que atualmente são realizados em teores alcoólicos mais baixos ou em água. A tabela 6, mostra a avaliação feita aos métodos de controlo de qualidade realizados às rolhas.

Tabela 6 – Identificação dos métodos aplicados às rolhas que devem ser testados

Aplicação	Nome do Teste	Não Necessita	Necessita
Testes de Controlo de Qualidade às Rolhas	Ensaio Dimensional	✓	
	Determinação da Humidade	✓	
	Capilaridade		✓
	Absorção em Estufa		✓
	Absorção em Garrafa		✓
	Determinação do Teor de Tratamento		✓ *
	Determinação do Teor de Pó		✓
	Determinação do Teor de Peróxidos		✓
	Migração de Cor	✓	
	Análise Cromatográfica de TCA	✓ **	
	Análise Sensorial	✓ ***	
	Análise da Classe Visual e Defeitos	✓	

* Neste teste foi avaliada a quantidade de tratamento que sai da rolha quando esta está em contacto com solução alcoólica a 40% (v/v).

** Como já foi referido na secção anterior, este teste é realizado utilizando uma solução alcoólica a 12% (v/v); no entanto, este teste não pode ser discutido uma vez que as macerações são preparadas na unidade, mas a sua quantificação é realizada no departamento de I&D e por isso não é possível alterar este método.

*** Sendo uma análise sensorial, os odores a TCA são facilmente detetáveis em água ou em teores alcoólicos baixos pois para teores alcoólicos elevados, a maioria dos odores seriam camuflados pela elevada quantidade de etanol.

Da mesma forma, todos os métodos de controlo de qualidade aplicados às rolhas já capsuladas foram avaliadas, como mostra a tabela 7.

Tabela 7- Identificação dos métodos aplicados às rolhas capsuladas que devem ser testados

Aplicação	Nome do Teste	Não Necessita	Necessita
Testes de Controlo de Qualidade às Rolhas	Ensaio Dimensional	✓	
	Determinação da Força de Extração		✓
	Ensaio de Torção/ Rutura	✓	
	Ensaio de Inserção		✓
	Teste de Tração da Colagem	✓	
	Teste de Colagem	✓	
	Teste de Leakage e de Retração à Temperatura	✓	
	Análise Visual da Montagem	✓	

Todos os métodos que foram testados já se encontram resumidamente explicados no capítulo 2.5., mas é importante referir, de uma forma mais detalhada, as modificações feitas para realizar o ajuste dos métodos ao teor alcoólico das bebidas espirituosas.

3.2.1. Capilaridade

Este método foi realizado nas condições já descritas no ponto 2.5.1.1.c. desta dissertação e os resultados foram comparados com o mesmo método alterando a solução utilizada para solução alcoólica a 40% (v/v). Após as 24h, mediu-se com um paquímetro o pico mais alto a partir da linha de contacto com o líquido, em ambos os métodos. Para cada método e para cada tipo de rolha foram realizadas 6 repetições e, em cada repetição, foram utilizadas 6 rolhas.

3.2.2. Absorção em estufa

O método de absorção em estufa foi realizado em água, como descrito no ponto 2.5.1.1.d., e em solução alcoólica a 40% (v/v) mantendo os restantes passos do método. A percentagem de absorção das rolhas foi calculada segundo a equação 1.

Para cada metodologia e para cada tipo de rolha foram realizadas 2 repetições e, em cada repetição, foram utilizados 5 frascos com 4 rolhas cada um. Além disso, também foi realizado um ensaio prolongado no tempo, de 5 frascos com 4 rolhas para cada tipo de solução, onde as rolhas foram retiradas dos frascos, pesadas e voltaram a ser colocadas nos frascos na estufa, ao longo de mais de um mês, com o objetivo de comparar e verificar se durante um período mais alargado de absorção, se existem diferenças entre o comportamento das rolhas face à absorção, em água e em solução alcoólica a 40% (v/v).

3.2.3. Absorção em garrafa

Também neste método é avaliada a capacidade de absorção da rolha, sendo realizado como descrito no ponto 2.5.1.1.e. desta dissertação, mas foi também realizado alterando o conteúdo da garrafa para uma solução alcoólica a 40% (v/v) de forma a verificar como é que este parâmetro afeta os resultados. Para cada metodologia e para cada tipo de rolha foram realizados 6 ensaios. A percentagem de absorção foi calculada pela equação 1.

3.2.4. Teor de tratamento

A quantificação do teor de tratamento presente na rolha é realizada utilizando hexano porque os tratamentos aplicados à superfície da rolha são solúveis neste solvente. Assim, este método foi realizado como descrito no ponto 2.5.1.2.a. desta dissertação e os resultados obtidos foram comparados com os obtidos para o mesmo método, mas utilizando uma solução alcoólica a 40% (v/v) e o banho do evaporador rotativo a 100 °C. Para cada metodologia e para cada tipo de rolha foram realizadas 6 repetições e em cada ensaio foram utilizadas 8 rolhas. Por fim, o teor de tratamento por rolha foi calculado segundo a equação 2.

3.2.5. Teor de pó

Tal como nos outros testes, este foi realizado segundo o que foi descrito no ponto 2.5.1.1.b. mas também foi realizada uma réplica do método, substituindo a quantidade de água destilada pela mesma quantidade de solução alcoólica a 40% (v/v). Para cada metodologia e para cada tipo de rolha foram realizadas 6 repetições e, em cada ensaio foram utilizadas 8 rolhas. O teor de pó por rolha foi calculado segundo a equação 3.

3.2.6. Teor de peróxidos

Este método foi realizado como descrito no ponto 2.5.1.1.c.; e, alterando a solução que está em contacto com as rolhas, 200 mL de água, para uma solução alcoólica a 40% (v/v). O teor em peróxido foi calculado segundo a equação 4.

Nos testes foram utilizadas, numa primeira fase, rolhas que tinham passado pelo processo de lavagem há pouco tempo e, por isso, rolhas sem tratamento, de forma a obter valores do teor de peróxidos suficientemente elevados para ser possível a comparação de resultados. Numa segunda fase, os testes foram realizados a rolhas de produto final para verificar se, para teores em peróxidos muito mais baixos, a sensibilidade dos métodos era a mesma. Para cada metodologia e para cada tipo de rolha foram realizados 6 ensaios e, em cada ensaio, foram utilizadas 8 rolhas.

3.2.7. Ensaio de inserção

Este ensaio, que tem como objetivo determinar a força necessária para inserir a rolha no gargalo para verificar se o tratamento de superfície aplicado é suficientemente lubrificante e se a rolha está adequada à garrafa, foi realizado no sentido de uniformizar condutas, uma vez que não se encontra documentado internamente e por isso não é sempre realizado da mesma forma. Nesse sentido, a força de inserção foi determinada utilizando garrafas vazias, cheias com água e cheias com solução alcoólica a 40% (v/v), de modo a verificar como é que estes fatores afetam os resultados. Este teste foi realizado utilizando o equipamento descrito no ponto 2.5.2.1.b. desta dissertação e 24 garrafas *standard* da unidade, 4 ensaios de 6 garrafas, para cada situação e para cada tipo de rolha.

3.2.8. Ensaio de extração

Vários lotes de rolhas capsuladas são exportados da unidade para países em que as temperaturas são muito mais altas/baixas ou até com condições de armazenamento diferentes da temperatura ambiente, como, por exemplo, em congelador. É por isso muito importante verificar de que forma é que estes fatores afetam os resultados.

Tal como no ensaio anterior, este teste foi realizado no sentido de uniformizar a metodologia aplicada, visto que no ensaio atual não está especificado o conteúdo das garrafas, nem a que temperatura deve ser feito. Assim, após a determinação das forças de inserção do teste apresentado anteriormente, as mesmas garrafas *standard* vazias, cheias

com água e cheias com solução alcoólica a 40% (v/v), foram colocadas na vertical em ambientes com diferentes temperaturas, -18,4 °C, 8,5 °C, 21 °C e 35 °C, durante 24 horas. Após uma hora de repouso à temperatura ambiente, procedeu-se à determinação da força de extração da rolha capsulada do gargalo da garrafa. Este teste foi realizado utilizando o equipamento descrito no ponto 2.5.2.1.b. desta dissertação e para cada temperatura foram utilizadas 6 garrafas de cada tipo e para cada tipo de rolha, natural e microaglomerada.

3.3. Métodos obtidos da análise aos cadernos de encargos dos principais clientes

Após a recolha de todos os métodos adotados pelos principais clientes, presentes nos respetivos cadernos de encargos, foram testadas em laboratório as diferentes metodologias encontradas para o mesmo método, inclusive as internas, no sentido de comparar os resultados obtidos nos diferentes métodos e tentar encontrar metodologias que se aproximem das características das bebidas espirituosas. Nesta análise foram testados os métodos químicos mais utilizados no controlo de qualidade das rolhas: teor de tratamento, pó e peróxidos. O método 1 corresponde ao método interno e os restantes correspondem a métodos de clientes, designados por “Cliente X” de acordo com a tabela do anexo B.

3.3.1. Teor de tratamento

Para a quantificação do tratamento aplicado à rolha, foram testadas apenas duas metodologias diferentes. Na tabela 8 é apresentado o resumo dos métodos.

Tabela 8 - Resumo das diferentes metodologias encontradas para quantificar o tratamento de superfície aplicado à rolha

Método 1 - ATS	Método 2 – Cliente 1 e 7
Nº de rolhas: 8	Nº de rolhas: 3
Matraz de 500mL + 100mL de hexano	Matraz de 250mL + 100mL de hexano
Agitação: 20 min	Agitação: 30 min
Filtrar: para matraz de 200 mL com filtro de pregas	Filtrar: para matraz de 200 mL com filtro de pregas
Evaporador rotativo	Evaporador rotativo
Secagem: 2h a 103°C	Secagem: 30min a 80°C

De uma forma geral, em ambos os métodos as rolhas são colocadas a agitar num matraz com 100 mL de hexano durante 20 e 30 minutos respetivamente. De seguida, a solução obtida é filtrada por um filtro de pregas para um matraz de 200 mL que é colocado

no evaporador rotativo para evaporar o hexano. No final, os matrizes são colocados a secar às respectivas condições de temperatura e tempo, arrefecem no exsiccador e são pesados. A quantidade de tratamento por rolha é calculada pela equação 2.

Para cada método e para cada tipo de rolha, foram realizadas 6 repetições mais um branco. No método 1 o branco é realizado da forma descrita na tabela 8, utilizando rolhas do mesmo lote, mas sem tratamento; já no método 2, o branco é realizado também da forma descrita na tabela, mas sem acrescentar as rolhas.

3.3.2. Teor de pó

Para a quantificação da quantidade de partículas libertadas pela rolha, foram testadas três metodologias diferentes. Na tabela 9 é apresentado o resumo dos métodos testados.

Tabela 9 – Resumo das diferentes metodologias encontradas para quantificar o teor de pó libertado pela rolha

Método 1 - ATS	Método 2 – Cliente 1 e 7	Método 3 – Cliente 3
<p>Nº de rolhas: 8</p> <p>Matraz de 500mL + 200mL Água destilada</p> <p>Agitação: 30 min</p> <p>Filtrar: membrana 1,2 µm</p> <p>Secagem: 2h a 103°C</p>	<p>Nº de rolhas: 4</p> <p>Matraz de 500mL + 250mL Sol. EtOH 10% (v/v)</p> <p>Agitação: 10 min</p> <p>Filtrar: membrana 1,2 µm</p> <p>Secagem: 1h a 103°C</p>	<p>Nº de rolhas: 10</p> <p>Matraz de 1L + 250mL Sol. EtOH 40% (v/v) c/ajuste de pH 3,5</p> <p>Agitação: 30 min</p> <p>Filtrar: membrana 1,2 µm</p> <p>Secagem: 24h a 40°C</p>

De uma forma geral, as rolhas são colocadas a agitar com a respetiva solução durante o respetivo tempo; de seguida, a maceração é passada por uma membrana de 1,2µm colocada num sistema de filtração a vácuo. Por fim, a membrana é seca às diferentes condições de temperatura e tempo, arrefece no exsiccador e é pesada. A quantidade de pó por rolha é calculada pela equação 3, já apresentada. Para cada método e para cada tipo de rolha foram realizadas 6 repetições.

3.3.3. Teor de peróxidos

Tal como apresentado no ponto 3.2.6. deste trabalho, também aqui, em todos os métodos apresentados na tabela 10, foram utilizadas primeiramente rolhas que tinham passado recentemente pelo processo de lavação e, depois, os mesmos métodos foram

realizados com rolhas de produto final. Na tabela 10 é apresentado um resumo dos vários métodos testados para a determinação do teor em peróxidos nas rolhas.

Tabela 10- Resumo das diferentes metodologias encontradas para quantificar o teor de peróxidos presente na rolha

Método 1 - ATS	Método 2- Cliente 1	Método 3 – Cliente 3	Método 4 – Cliente 4
<p>Nº de rolhas: 8</p> <p>Matraz de 500mL + 100mL de Água destilada</p> <p>Agitação: 1h</p> <p>Medição: Aparelho RQflex</p>	<p>Nº de rolhas: 3</p> <p>Matraz de 500mL + 100mL Sol. AA 0,2% (v/v)</p> <p>Agitação: 1h</p> <p>Medição: Aparelho RQflex</p>	<p>Nº de rolhas: 1 rolha cortada</p> <p>Matraz de 250mL + 20mL Sol. AA 2% (v/v)</p> <p>Agitação: 1h</p> <p>Medição: Aparelho RQflex</p>	<p>Nº de rolhas: 5</p> <p>Matraz de 500 mL + 200mL Água destilada + 4g KI + 1mL AA + 5 mL Sol. Amido 0,1% (m/v)</p> <p>Agitação: 30min</p> <p>Medição: Observar a mudança de cor</p>

Os três primeiros métodos apresentam alguns parâmetros em comum, como o tempo de agitação e a forma como foi realizada a quantificação dos peróxidos em mg/L que posteriormente foi utilizada no cálculo da quantidade de peróxidos em mg/rolha (equação 3); no entanto, diferenciam-se na solução utilizada para a extração dos peróxidos. O último método é apenas qualitativo, ou seja, na presença de peróxidos a solução de maceração das rolhas passa de transparente para azul. Para cada método e para cada tipo de rolha foram realizadas 6 repetições mais um branco, onde o método é realizado normalmente, mas não se adicionam as rolhas.

3.4. Resistência da colagem a ciclos térmicos e de humidade

Da análise realizada aos cadernos de encargos, foi encontrado e testado um novo método, realizado por dois dos clientes (Clientes 3 e 6), que tem como objetivo avaliar a eficácia da colagem das rolhas capsuladas após serem sujeitas a vários ciclos de temperatura e humidade. As rolhas foram então dispostas num tabuleiro de inox apoiadas pela cápsula e foram colocadas na câmara climática a 70 °C e 90% HR durante 16 h. De seguida, o mesmo tabuleiro foi colocado no congelador a -18 °C durante 3 h e depois 5 h na câmara climática a 70 °C e 50% HR. Por fim, o tabuleiro é colocado à temperatura ambiente durante 2 h, é realizado o teste de colagem (ponto 2.5.2.1.c.), e é avaliado o desempenho da colagem tendo em conta a base interior da cápsula e o topo da rolha que esteve em contacto com a cápsula, para os dois tipos de cola utilizados na unidade.

4. DISCUSSÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1. Revisão dos métodos e suas especificações

Este trabalho tem como objetivo ajustar os métodos e as especificações utilizados no controlo de qualidade das rolhas da Amorim Top Series, às características das bebidas com que estarão em contacto, as bebidas espirituosas. Na maioria dos métodos, a característica ajustada foi o teor alcoólico, que em média, é 40% (v/v); no entanto, bebidas como conhaque e whisky, que são dos principais tipos de bebidas espirituosas para os quais a ATS vende rolhas capsuladas, apresentam características muito próprias, como por exemplo um pH ácido.

De seguida são apresentados os resultados obtidos para os vários métodos. É analisado e comparado o comportamento da rolha face à adição do etanol ou aumento do teor alcoólico para 40% (v/v) nas metodologias internas e é discutida a possível alteração da especificação face a esse ajuste do método que, ou é extrapolada tendo em conta a especificação já implementada no método interno, ou é uma proposta que tem em conta os resultados médios obtidos, quando o método não apresenta uma especificação implementada.

É esperado que, ao aumentar o teor alcoólico das soluções utilizadas nos vários métodos, a interação entre as rolhas e a solução alcoólica a 40% (v/v) seja favorecida comparativamente com a interação com água ou solução alcoólica a 12% (v/v), soluções utilizadas nos métodos atualmente implementados. Isto porque, tanto a cortiça como os produtos utilizados no tratamento de superfície, possuem características hidrofóbicas. E, apesar da molécula de etanol ser polar, apresenta na sua composição, cadeias com características hidrofóbicas, figura 11, que permitem que exista uma maior afinidade entre a solução e as rolhas.

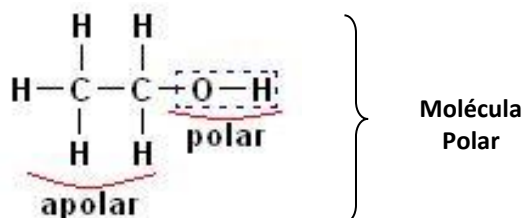


Figura 11- Estrutura da molécula de etanol e sua polaridade

- **Capilaridade**

Analisou-se a progressão capilar de um conjunto de 6 ensaios, cada ensaio utilizando 6 rolhas naturais, tanto para o teor alcoólico de 12% (v/v) como para 40% (v/v) e os resultados médios de cada ensaio estão representados na figura 12.

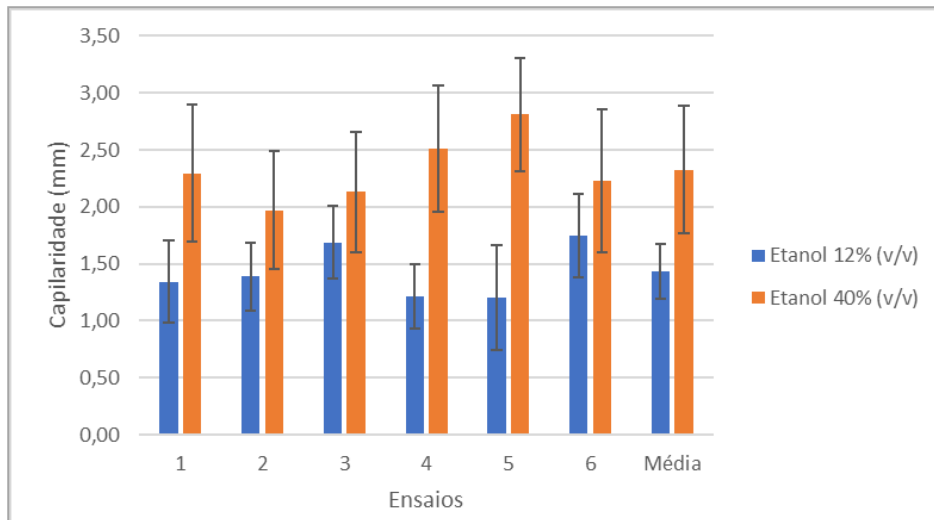


Figura 12- Representação gráfica dos resultados obtidos para a progressão capilar em rolhas naturais em contacto com teor alcoólico de 12% (v/v) e 40% (v/v), com os respetivos erros associados

Da mesma forma, foram realizados ensaios de rolhas microaglomeradas:

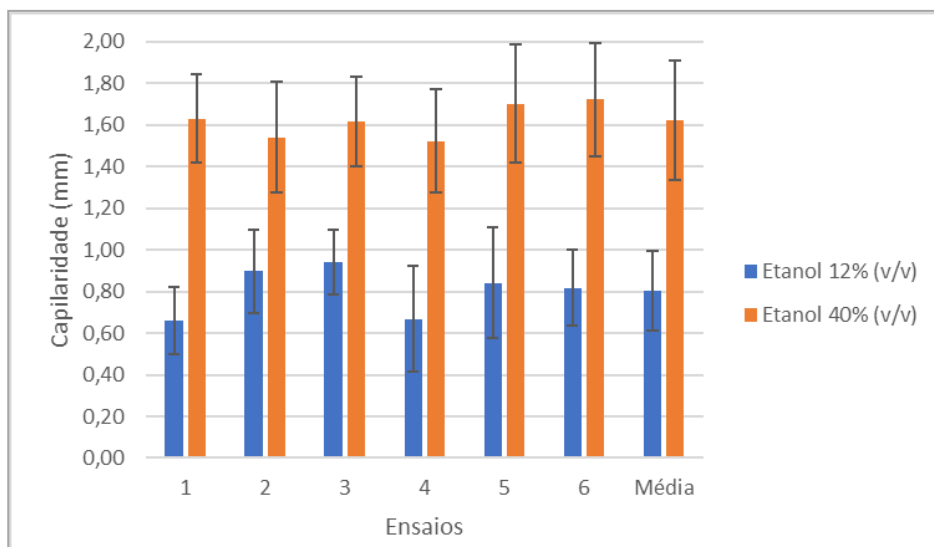


Figura 13- Representação gráfica dos resultados obtidos para a progressão capilar em rolhas microaglomeradas em contacto com um teor alcoólico de 12% (v/v) e 40% (v/v), com os respetivos erros associados

Os resultados médios obtidos para a progressão capilar dos 6 ensaios para os dois tipos de rolha e com o respetivo erro associado foram:

Tabela 11- Valores médios de capilaridade obtidas para rolhas naturais e microaglomeradas aquando do contacto com soluções alcoólicas de 12% (v/v) e 40% (v/v)

Tipo de Teste	Capilaridade (mm)	
	Rolhas Naturais	Rolhas Microaglomeradas
EtOH 12% (v/v)	1,43 ± 0,19	0,80 ± 0,09
EtOH 40% (v/v)	2,33 ± 0,52	1,62 ± 0,11

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada ensaio estão representados no anexo C.1 e o cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo D.1.

Analisando os resultados médios obtidos, é possível afirmar que a progressão capilar é maior para teores alcoólicos superiores, ou seja, elevados teores alcoólicos permitem uma maior progressão através do tratamento de superfície aplicado à rolha a partir da linha de contacto com o líquido, tornando o tratamento de superfície menos eficiente, (figura 14). Por estas razões a solução corada utilizada no método deveria ser alterada, passando a ser realizada utilizando solução alcoólica a 40% corada. Para além de se adequar às características das bebidas onde o produto é utilizado, o aumento do teor alcoólico afeta significativamente os resultados e, por isso, o controlo de qualidade das rolhas seria mais realista, ou seja, de acordo com teor alcoólico médios das bebidas espirituosas.

Também é importante referir que em ambas as situações as soluções apenas conseguem atravessar as primeiras camadas da rolha de cortiça, apenas superficial, sendo mais evidente em rolhas naturais em contacto com a solução alcoólica a 40% (v/v).

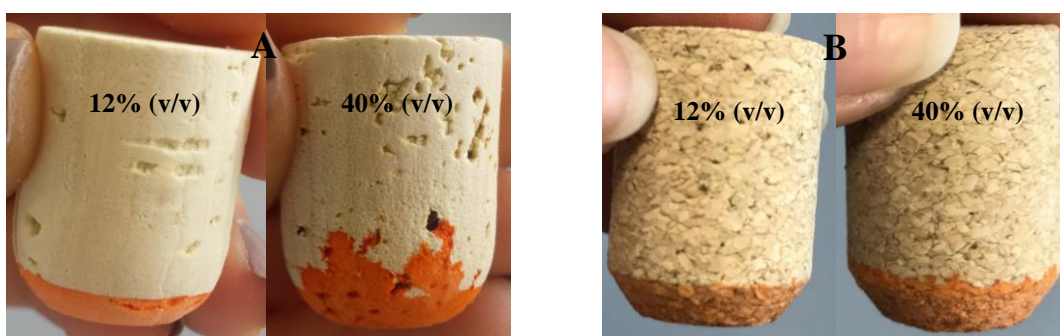


Figura 14- Imagens que evidenciam a diferença de progressão capilar relativamente ao teor alcoólico de 12% (v/v) e 40% (v/v); A – Rolhas Naturais, B – Rolhas Microaglomeradas.

Também se verifica que, em ambas as situações, as rolhas microaglomeradas apresentam menor progressão capilar que as rolhas naturais possivelmente pelo facto de

estas apresentarem uma maior porosidade e, por isso, a progressão do líquido através da superfície da rolha ser facilitada.

Passando à especificação do método, a ATS não apresenta um valor de capilaridade estipulado para a validação das rolhas; no entanto, para o método utilizando a solução alcoólica de 40% (v/v) e considerando o resultado médio obtido válido para todas as rolhas testadas a proposta para uma especificação do método seria a média de capilaridade de cada ensaio ser: < 2,5 mm para rolhas naturais e < 1,8 mm para rolhas microaglomeradas.

- **Absorção em estufa**

No estudo feito à absorção em estufa, os ensaios foram realizados em água e em solução alcoólica a 40% (v/v), a rolhas naturais e microaglomeradas. A percentagem de absorção média obtida em cada caso está representada na tabela 12.

Tabela 12- Valores médios de absorção em estufa obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas aquando do contacto com água e solução alcoólica a 40% (v/v)

Tipo de Teste	Absorção em Estufa (%)	
	Rolhas Naturais	Rolhas Microaglomeradas
H ₂ O	61,1 ± 4,2	19,9 ± 0,3
EtOH 40% (v/v)	75,5 ± 4,6	30,6 ± 0,8

Ao avaliar a quantidade de água destilada e de solução alcoólica a 40% (v/v) absorvida pelas rolhas, verifica-se que esta é superior aquando do contacto com a solução alcoólica, como esperado. Esta diferença é cerca de 14% para as rolhas naturais e cerca de 11% para as rolhas microaglomeradas e, por isso, seria importante alterar o método de forma a adequá-lo ao teor alcoólico das bebidas espirituosas.

Comparando também os resultados obtidos entre os dois tipos de rolha, verifica-se que as rolhas naturais apresentam uma percentagem de absorção, tanto em água como em solução alcoólica, superior às rolhas aglomeradas, mais de 40% em ambos os casos, isto deve-se ao facto de as rolhas naturais apresentarem uma porosidade superior às das rolhas microaglomeradas. Sendo as rolhas microaglomeradas menos porosas e com um corpo mais compacto, as rolhas apresentam um aspeto mais uniforme comparando com o das rolhas naturais. Por este motivo, obtêm-se resultados mais homogéneos entre si uma vez que as rolhas apresentam um comportamento semelhante nas várias repetições dos ensaios. Esta ideia é confirmada através da análise dos resultados obtidos para cada ensaio,

presentes do anexo C.2, e através do erro associado a cada resultado médio, calculado segundo o anexo D.2 que, no caso das rolhas microaglomeradas, são ambos inferiores aos das rolhas naturais. O erro associado aumenta, contudo, ligeiramente em ambos os tipos de rolha, nos ensaios realizados em solução alcoólica, resultado de um comportamento da rolha mais heterogéneo.

No sentido de verificar qual seria o comportamento das rolhas naturais e microaglomeradas face a um período de absorção mais alargado, foi realizado um ensaio prolongado no tempo, calculando a absorção das rolhas, tanto em água como em solução alcoólica a 40% (v/v), ao longo de 40 dias. Os resultados obtidos estão apresentados no anexo C.2. e a representação gráfica desses mesmos resultados estão apresentados na figura 15 para rolhas naturais e na figura 16 para rolhas microaglomeradas.

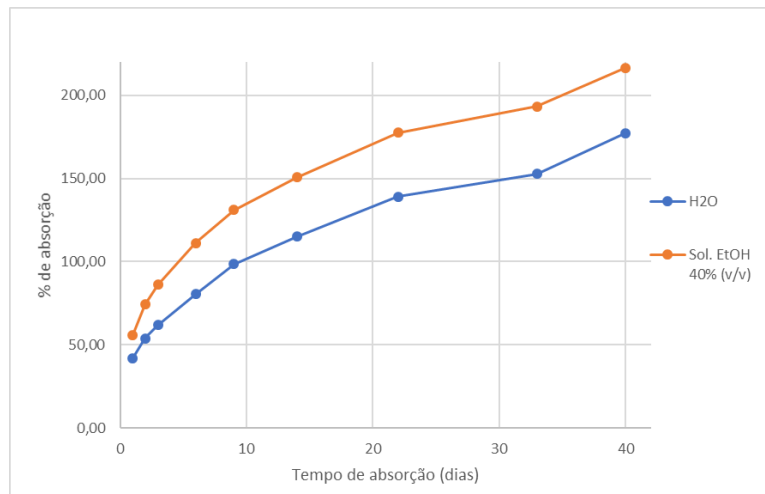


Figura 15- Representação gráfica dos resultados de absorção em estufa obtidos no estudo prolongado durante 40 dias para rolhas naturais

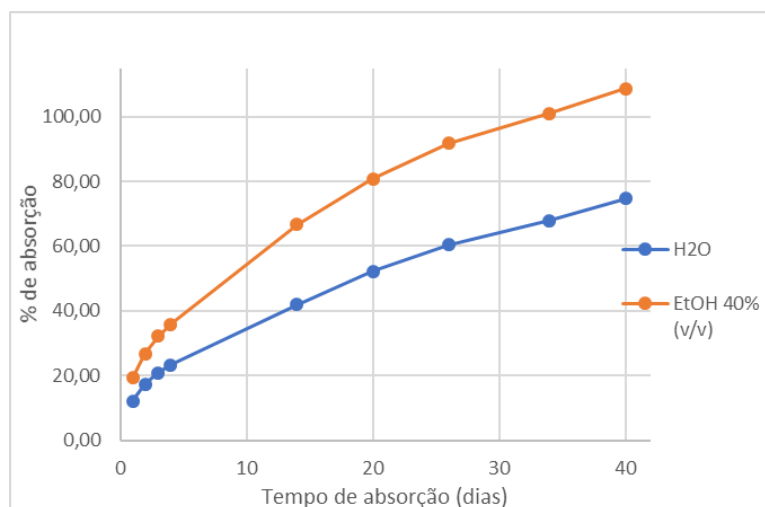


Figura 16- Representação gráfica dos resultados de absorção em estufa obtidos no estudo prolongado durante 40 dias para rolhas microaglomeradas

A partir da análise dos resultados apresentados, verifica-se que, ao longo dos 40 dias, não foi alcançado um valor estável de absorção tanto nas rolhas naturais como nas microaglomeradas, sendo obtidos gráficos que apresentam sempre um aumento gradual da percentagem de absorção. Também da análise de ambos os gráficos, foi possível verificar que a percentagem de absorção em solução alcoólica a 40% (v/v) é sempre superior à percentagem de absorção em água ao longo dos 40 dias, confirmando as conclusões retiradas no método de absorção ao longo de 3 dias.

No que diz respeito à especificação do método, a *ATS* apresenta um intervalo aceitável de percentagem de absorção em água de rolhas naturais até 70% e para rolhas microaglomeradas até 40%; no entanto, para o método utilizando solução alcoólica de 40% (v/v) a especificação deve ser mais elevada. Considerando o resultado médio obtido válido para todas as rolhas testadas e realizando uma extrapolação, a proposta para uma especificação do método seria a média obtida em cada ensaio de absorção em estufa ser inferior a 85% - 90% para as rolhas naturais e inferior a 60% - 65% para as rolhas microaglomeradas.

- **Absorção em garrafa**

Tal como no método anterior, foi avaliada a capacidade de absorção da rolha seguindo a metodologia documentada internamente, que requer que as garrafas sejam cheias com solução alcoólica a 12% (v/v). Como alternativa alterou-se o conteúdo da garrafa para solução alcoólica a 40% (v/v). Os resultados obtidos para ambas as situações e para os dois tipos de rolha estão representados na tabela 13.

Tabela 13- Valores médios de absorção em garrafa obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas aquando do contacto com soluções alcoólicas a 12% (v/v) e a 40% (v/v)

Tipo de Teste	Absorção em Garrafa (%)	
	Rolhas Naturais	Rolhas Microaglomeradas
EtOH 12% (v/v)	12,5 ± 2,9 %	7,6 ± 2,2 %
EtOH 40% (v/v)	20,7 ± 6,0 %	11,8 ± 3,0 %

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada ensaio estão representados no anexo C.3. e o cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo D.2.

Como seria de esperar, para os dois tipos de rolha foram obtidos valores médios de absorção superiores quando o método é realizado utilizando solução alcoólica com um teor em etanol mais elevado, como também se pode ver na figura 17, porque leva a um aumento da afinidade e promove a interação com as rolhas, aumentando a absorção das mesmas.

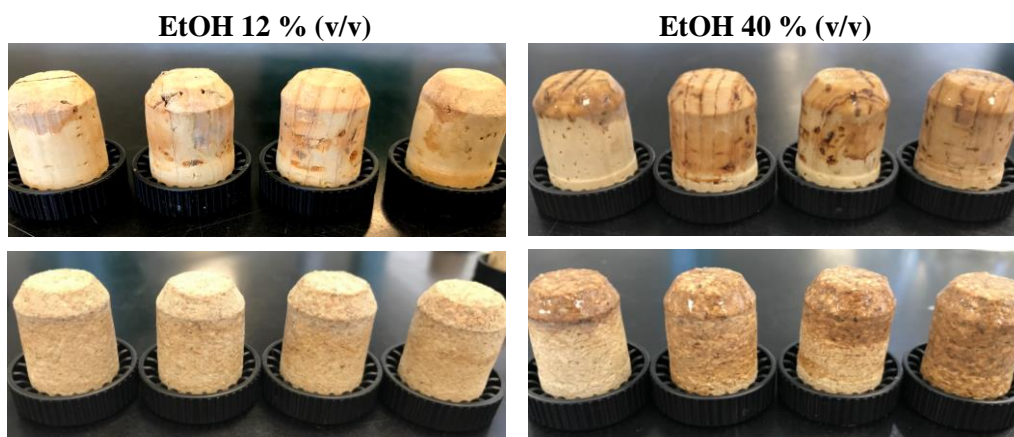


Figura 17- Aspeto físico das rolhas após uma semana de absorção em garrafa a 37°C, em solução alcoólica a 12% (v/v), à esquerda, e em solução alcoólica a 40% (v/v), à direita, de rolhas naturais e rolhas microaglomeradas.

Tal como na absorção em estufa, na absorção em garrafa as rolhas naturais apresentam uma percentagem de absorção superior às rolhas microaglomeradas apesar da área de contacto com o líquido ser inferior. Da análise aos erros associados a cada resultado médio também se verifica, embora não tão explícito que, para as rolhas microaglomeradas, os resultados dos erros são ambos inferiores aos das rolhas naturais, e aumentam ligeiramente em ambos os tipos de rolha nos ensaios realizados em solução alcoólica a 40% (v/v).

Por estas razões, tal como os métodos anteriores, propõe-se a reformulação deste método, alterando o tipo de solução utilizada nas garrafas. No que diz respeito à especificação do método, a ATS não apresenta um valor estipulado para a validação das rolhas sujeitas ao método de absorção em garrafa; no entanto, para o método utilizando a solução alcoólica de 40% (v/v) e considerando o resultado médio obtido válido para todas as rolhas testadas, a proposta para uma especificação do método seria a média de cada ensaio ser < 30% para rolhas naturais e < 20% para rolhas microaglomeradas.

- **Teor de tratamento**

O método de quantificação do tratamento de superfície nas rolhas foi realizado segundo o procedimento interno tendo-se também realizado o ajuste ao teor alcoólico médio das bebidas espirituosas. Este ajuste não é, no entanto, realizado com a intensão de

modificar a metodologia, já que os tratamentos de superfície são bastante solúveis em hexano e o objetivo deste método é quantificar todo o TS presente na rolha. Este ajuste tem como objetivo verificar qual a quantidade de tratamento que é extraído da rolha quando está em contacto com uma solução alcoólica a 40% (v/v). Os resultados médios obtidos para o método utilizando hexano e solução alcoólica, estão representando na tabela 14.

Tabela 14- Valores médios de teor de tratamento obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas utilizando hexano e solução alcoólica a 40% (v/v)

Tipo de Teste	Teo de tratamento de superfície (mg/rolha)	
	Rolhas Naturais	Rolhas Microaglomeradas
Hexano	7,70 ± 1,50	10,80 ± 0,60
EtOH 40% (v/v)	1,30 ± 0,30	0,30 ± 0,09

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada ensaio estão representados no anexo C.4. e o procedimento de cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo D.3.

Analisando os resultados obtidos para o método implementado internamente, verifica-se que ambos os tipos de rolha se encontram dentro do intervalo de referência que é 9 ± 2 mg/rolha para este calibre e tratamento de superfície, sendo aceitáveis de acordo com os parâmetros de controlo de qualidade para o método de quantificação de tratamento. No que diz respeito aos erros associados aos resultados médios neste método, obteve-se um valor superior no caso das rolhas naturais possivelmente devido à acumulação de mais ou menos tratamento e pó nos poros destas, fazendo variar mais os resultados entre si em relação às rolhas microaglomeradas que são menos porosas e apresentam um corpo mais homogéneo.

Passando à análise dos resultados obtidos para o método realizado utilizando a solução alcoólica, foram obtidos valores bastante inferiores comparando com os obtidos no método normal com hexano, concluindo-se que o tratamento de superfície aplicado às rolhas não é facilmente extraído aquando do contacto com etanol a 40% (v/v). De facto, o hexano é um solvente de baixa polaridade, apresentando maior afinidade para os produtos utilizados nos tratamentos de superfície, de natureza hidrofóbica. Os resultados obtidos refletem esta característica, em contraste com o etanol a 40%, uma solução aquosa com menor afinidade para esses produtos hidrofóbicos.

Verifica-se também que, nestas condições, foi extraída uma maior quantidade de tratamento no caso das rolhas naturais e os erros associados aos resultados médios neste

método também foram superiores neste tipo de rolhas, tal como foi obtido no método interno. Isto reforça a hipótese que já foi referida, de que o facto de as rolhas naturais apresentarem uma grande porosidade, podem acumular mais ou menos tratamento o que se traduz numa maior variabilidade de resultados.

Também é importante referir que, nos resultados obtidos no segundo método, não se pode considerar que a massa corresponde apenas ao tratamento de superfície porque, visualmente, o matraz apresenta uma grande quantidade de partículas provenientes da cortiça arrastadas pela solução alcoólica que o filtro de pregas não conseguiu reter; o mesmo não acontece quando o método é realizado com hexano, como se pode ver na figura 18.

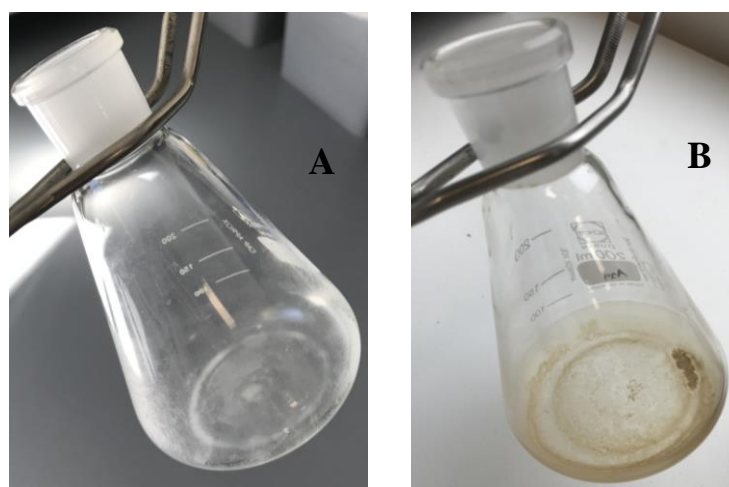


Figura 18 – Imagens representativas da diferença visual obtida no método utilizando hexano (A) e no método utilizando solução alcoólica a 40% (v/v) (B)

Como se pode ver na figura 18(A), o hexano extrai apenas o tratamento de superfície, o mesmo não acontece quando o método é realizado utilizando solução alcoólica, onde o extrato obtido não corresponde apenas a tratamento de superfície, mas sim a uma mistura de tratamento e resíduos de cortiça, visível na figura 18 (B) que pode ser pó, pigmentos, taninos, polissacarídeos e substâncias inorgânicas. Por isso, a quantidade real de tratamento de superfície extraída neste método apesar de baixa, é ainda inferior à obtida.

Assim, é possível afirmar que a interação entre a cortiça e o hexano é menos invasiva, interagindo apenas com as primeiras camadas da rolha, onde está presente o tratamento de superfície, e a interação entre a cortiça e a solução alcoólica, apesar de não extrair muito tratamento, consegue interagir com as camadas mais profundas da rolha e por isso extrai resíduos da cortiça. E é por esta razão que os resultados obtidos para o método em solução alcoólica, são inferiores no caso das rolhas microaglomeradas porque, como as rolhas são

menos porosas e mais densas, a solução não consegue alcançar as camadas mais internas das rolhas e por isso não arrasta tantos resíduos de cortiça.

Contudo, apesar de se concluir que o tratamento de superfície não é muito afetado pela ação das soluções de alto teor alcoólico, estas podem proporcionar a passagem de partículas da rolha para a bebida, o que pode ser um problema.

- **Teor de pó**

O método de determinação do teor de pó foi analisado realizando vários ensaios de acordo com o método atualmente realizado, em água, e de acordo com o método ajustado, em solução alcoólica a 40% (v/v) de forma a tentar perceber de que maneira é que esta alteração influencia a remoção de partículas de pó da rolha. Os resultados médios obtidos para ambas as metodologias estão representados na tabela 15.

Tabela 15- Valores médios de teor de pó obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas utilizando água e solução alcoólica a 40% (v/v)

Tipo de Teste	Teor de pó (mg/rolha)	
	Rolhas Naturais	Rolhas Microaglomeradas
H ₂ O	0,49 ± 0,13	0,25 ± 0,08
EtOH 40% (v/v)	2,39 ± 0,27	1,54 ± 0,15

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada ensaio estão representados no anexo C.5. e o procedimento de cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo D.4.

Da análise aos resultados médios de teor de pó obtidos, verifica-se que, para ambos os tipos de rolha, ocorre uma maior libertação de partículas quando o método é realizado utilizando solução alcoólica a 40% (v/v). Este facto pode ser explicado pelo aumento da capacidade hidrofóbica da solução por parte da presença do etanol, já explicada, que favorece a interação entre as rolhas e a solução alcoólica e que, possivelmente, promove a capacidade de dissolver componentes da cortiça que a água não consegue, que fazem com que sejam obtidos valores superiores, nos ensaios de quantificação de pó. Estas diferenças também são perceptíveis pela visualização dos filtros dos ensaios às rolhas naturais (figura 19) e às rolhas microaglomeradas (figura 20).

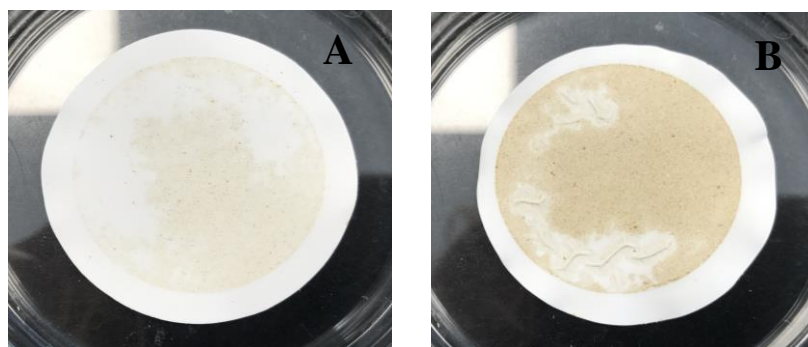


Figura 19- Imagens representativas da diferença visual obtida no método utilizando água (A) e no método utilizando solução alcoólica a 40% (v/v) (B) em rolhas naturais

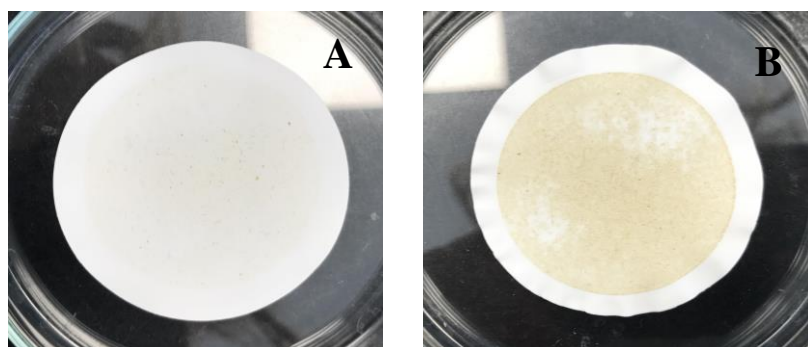


Figura 20- Imagens representativas da diferença visual obtida no método utilizando água (A) e no método utilizando solução alcoólica a 40% (v/v) (B) em rolhas microaglomeradas

Da análise visual dos filtros é evidente a intensificação da cor acastanhada correspondente aos ensaios do método que utiliza solução hidroalcoólica e, a partir de estudos já realizados anteriormente às membranas para ambos os tipos de ensaios, como por exemplo FTIR, verificou-se que são libertadas mais partículas de pó, mas simultaneamente é extraído parte do tratamento de superfície. Ou seja, apesar da massa obtida não corresponder na totalidade a partículas de pó, a solução alcoólica a 40% (v/v) consegue “penetrar” melhor nos poros da rolha extraindo uma maior quantidade de pó, chegando a ultrapassar o valor aceitável de 1,5 mg/rolha e 1,0 mg/rolha para rolhas naturais e microaglomeradas, respetivamente.

Tendo em conta os argumentos referidos, o método deveria ser reformulado passando a ser realizado nas condições de ajuste ao teor alcoólico porque, apesar de ser realizada uma quantificação que não corresponde apenas a pó, aproxima mais o método à realidade visto que, depois do engarrafamento, a rolha também poderá libertar tanto pó como tratamento para a bebida de elevado teor alcoólico. No entanto, na segunda parte desta discussão, podem ser consideradas outras metodologias mais eficientes provenientes do levantamento realizado aos cadernos de encargos.

Comparando também os resultados médios obtidos nos ensaios para rolhas naturais e microaglomeradas verifica-se que as quantidades de pó libertado pelas rolhas naturais em ambos os ensaios foram superiores, como também seria de esperar já que as rolhas naturais são mais porosas e menos densas em relação às rolhas microaglomeradas. Por esta razão, a solução consegue alcançar as camadas mais internas das rolhas e por isso arrastar uma maior quantidade de resíduos de cortiça. Analisando os respetivos erros associados aos resultados médios verifica-se que, no caso das rolhas naturais, os resultados são mais irregulares, o que se traduz numa maior variabilidade, pelo facto de estas apresentarem corpos mais heterogéneos entre si relativamente aos das rolhas microaglomeradas que são praticamente todos iguais.

No que diz respeito à especificação do método, caso este fosse realizado nas condições de ajuste, a ATS teria de alterar o intervalo aceitável de teor de pó para rolhas naturais e para rolhas microaglomeradas, já referido. Considerando o resultado médio obtido válido para todas as rolhas testadas, e realizando uma extrapolação, a proposta para a especificação do método seria a média obtida em cada ensaio de quantificação de pó ser < 7,3 mg/rolha para as rolhas naturais e ser < 6,16 mg/rolha para as rolhas microaglomeradas.

- **Teor de peróxidos**

Como já referido, o método de quantificação do teor de peróxidos foi realizado segundo os procedimentos normais e substituindo a solução de maceração para a solução alcoólica a 40% (v/v). A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos em ambos os métodos, realizados a rolhas naturais e microaglomeradas, 3 dias após a lavagem de forma a serem obtidos valores suficientemente elevados para uma melhor comparação de resultados.

Tabela 16- Resultados médios obtidos na quantificação de peróxidos pelo método interno e ajustado de rolhas naturais e microaglomeradas após passarem pelo processo de lavagem

Tipo de Teste	Teor de peróxidos em rolhas acabadas de lavar (mg/rolha)	
	Naturais	Microaglomeradas
H₂O	0,208 ± 0,037	0,164 ± 0,014
EtOH 40% (v/v)	0,140 ± 0,024	0,135 ± 0,012

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada ensaio estão representados no anexo C.5. e o procedimento de cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo D.4.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que se obtêm teores de peróxidos mais baixos quando as rolhas estão em contacto com solução alcoólica a 40% (v/v) e essa diferença também é visível através da tonalidade azul mais clara, presente nas tiras reativas no método ajustado.

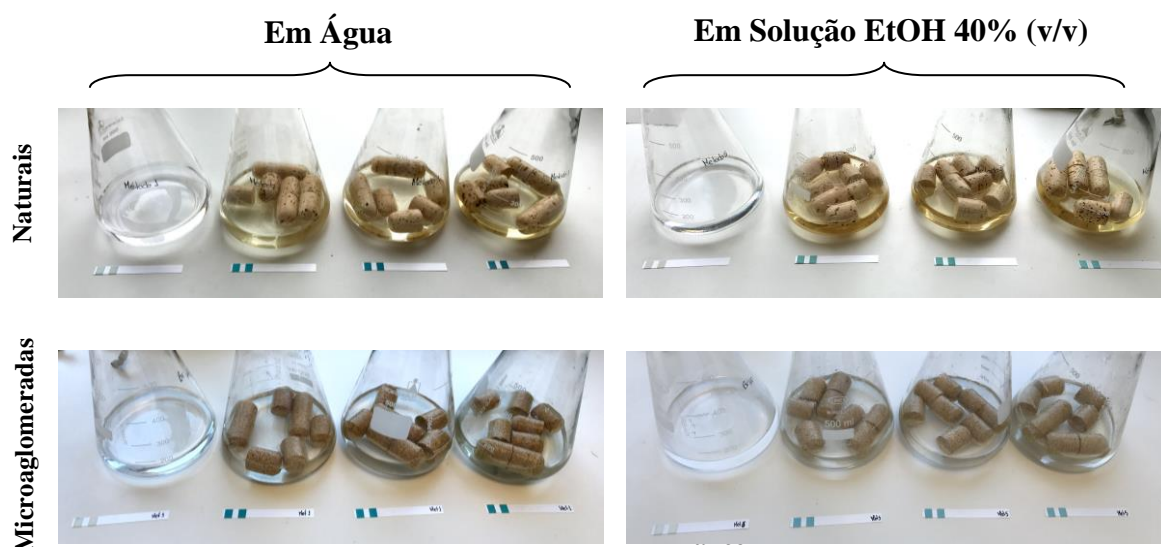
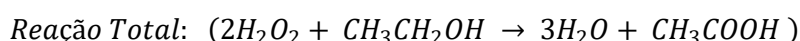
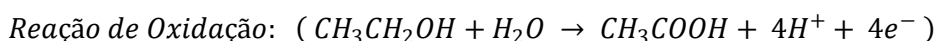
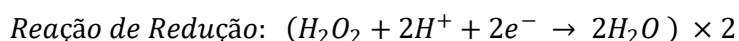


Figura 21- Imagens representativas da diferença visual obtida nas tiras reativas no método utilizando água (interno) e no método ajustado utilizando solução alcoólica a 40% (v/v), em rolhas naturais e microaglomeradas

Estes resultados não seriam de esperar visto que, como foi verificado nos testes anteriores, a interação entre a solução e a rolha é beneficiada pela presença de teores alcoólicos elevados, como também já foi explicado. Por isso foram estudadas possíveis reações que pudessem estar na origem desta diminuição. E, fruto dessa pesquisa, este fenómeno pode ser explicado pela ocorrência de reações paralelas nomeadamente a oxidação do etanol a ácido acético e conseqüente redução do peróxido de hidrogénio (presente nas rolhas) a água, como mostram as reações seguintes:



Para verificar se os métodos apresentavam a mesma sensibilidade para teores de peróxidos muito mais baixos, foram realizados ensaios utilizando rolhas naturais e

microaglomeradas de produto final, de onde se retiram as mesmas conclusões, como se pode ver na tabela 17.

Tabela 17- Resultados médios obtidos na quantificação de peróxidos pelo método interno e ajustado de rolhas naturais e microaglomeradas, de produto final

Tipo de Teste	Teor de peróxidos em rolhas de produto final (mg/rolha)	
	Naturais	Microaglomeradas
H ₂ O	0,012 ± 0,003	0,021 ± 0,003
EtOH 40% (v/v)	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000

Assim, é possível afirmar que a modificação do método, passando a realizá-lo em solução alcoólica, não seria benéfica porque o método é menos eficiente, no entanto a informação recolhida pode ser importante a título informativo ou para estudos futuros.

No que diz respeito a possíveis alterações a fazer ao método, seria importante acrescentar ao procedimento um ensaio em branco, de forma a garantir que a solução utilizada na maceração das rolhas não está contaminada por peróxidos.

- **Ensaio de inserção**

Foram realizados vários ensaios para determinar a força de inserção necessária para introduzir a rolha na garrafa, sendo realizados para rolhas naturais e microaglomeradas em garrafas *standard* vazias, cheias com solução alcoólica a 40% (v/v) e cheias com água. De seguida estão representados os resultados obtidos nestes ensaios.

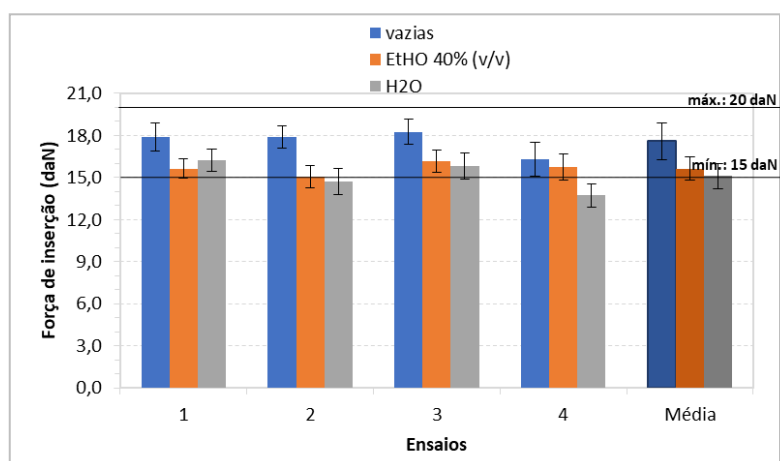


Figura 22- Representação gráfica dos resultados obtidos nos diferentes ensaios e resultado médio da força de inserção de rolhas naturais, com os respetivos erros associados

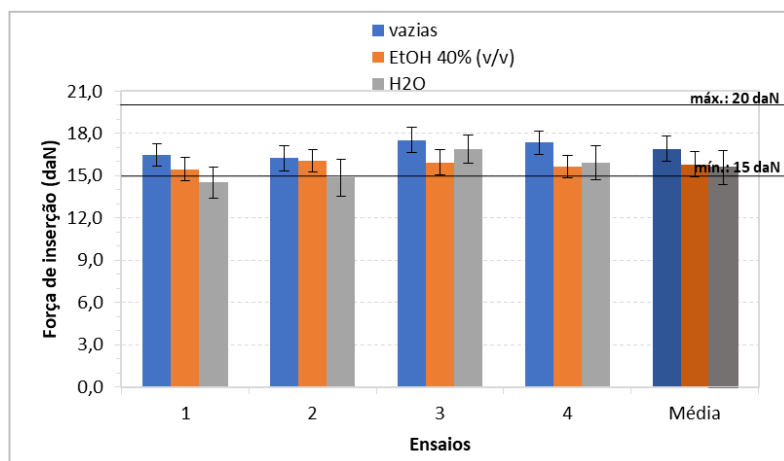


Figura 23- Representação gráfica dos resultados obtidos nos diferentes ensaios e resultado médio da força de inserção de rolhas microaglomeradas, com os respetivos erros associados

Nos gráficos também se encontram designados os limites aceitáveis de força de inserção das rolhas. Na tabela seguinte estão representados os resultados médios obtidos com os respetivos erros associados:

Tabela 18- Resultados médios e respetivo erro associado para a força de inserção obtida em garrafas vazias, cheias com EtOH a 40% (v/v) e cheias com água para os dois tipos de rolha

Tipo de Teste	Ensaio de Inserção (daN)	
	Rolhas Naturais	Rolhas Microaglomeradas
Vazias	17,6 ± 1,3	16,9 ± 0,9
EtOH 40% (v/v)	15,6 ± 0,8	15,8 ± 0,9
H ₂ O	15,1 ± 0,9	15,6 ± 1,2

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada tipo de ensaio estão representados no anexo D.7. e o procedimento de cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo E.6.

Analisando os resultados médios obtidos, verifica-se que para ambos os tipos de rolha, apesar da diferença não ser muito significativa, é necessário exercer uma maior força quando as garrafas se encontram vazias.

Sendo a força de inserção da rolha, equivalente à força de atrito entre a rolha e a parede da garrafa, mais a força para deslocar a massa de ar ocupada pela rolha seria de esperar, que no caso das garrafas cheias, a força de inserção fosse maior já que o volume de ar é menor, traduzindo-se numa maior pressão sobre a rolha. No entanto, o fator que pode contribuir para uma menor força de inserção, no caso das garrafas cheias, é o facto de os gargalos poderem estar mais húmidos, apesar das garrafas terem sido cheias com o

auxílio de um funil, que faz com que diminua a força de atrito e, conseqüentemente, diminui a força de inserção.

Assim, conclui-se que o conteúdo das garrafas é um fator que interfere nos resultados e, por isso, a determinação das forças de inserção deve ser realizada utilizando garrafas cheias com água ou solução alcoólica, pois é nestas condições que as garrafas são arrolhadas.

- **Ensaio de extração**

Na determinação da força de extração, foram realizados vários ensaios para rolhas naturais e microaglomeradas em garrafas *standard* vazias, cheias com solução alcoólica a 40% (v/v) e cheias com água sujeitas a temperaturas de -18,5 °C, 8,5 °C, 21,0 °C e 35,0 °C durante 24 horas com o objetivo de verificar de que forma é que estes fatores afetam a extração. De seguida estão representados os resultados médios obtidos nestes ensaios.

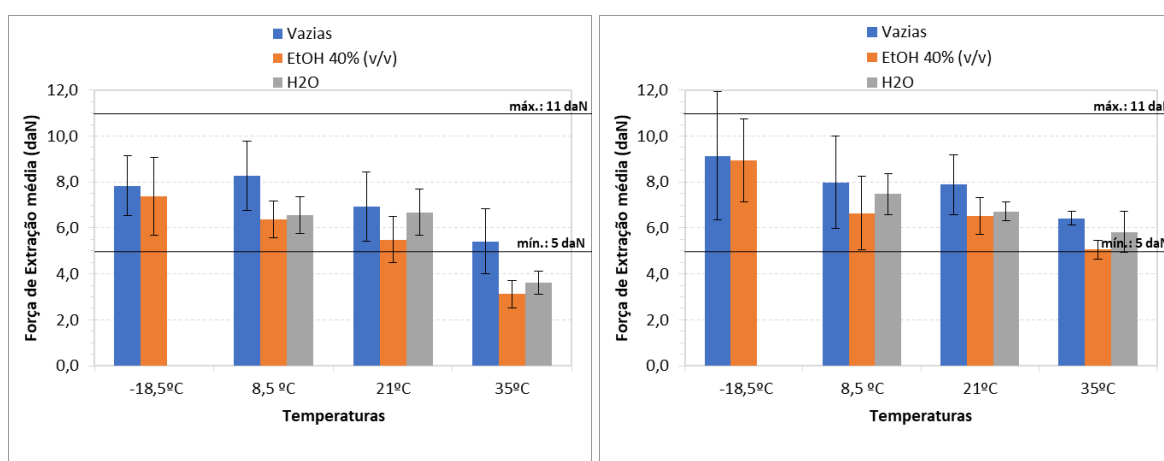


Figura 24- Representação gráfica dos resultados médios obtidos da força de extração das rolhas naturais (à esquerda) e microaglomeradas (à direita) de garrafas vazias, cheias com solução alcoólica e água, sujeitas a diferentes temperaturas, com os respetivos erros associados

Nos gráficos também se encontram designados os limites aceitáveis de força de extração das rolhas. Nas tabelas seguintes estão representados os resultados médios obtidos com os respetivos erros associados para rolhas naturais e microaglomeradas, respetivamente:

Tabela 19- Resultados médios e respetivo erro associado para a força de extração de rolhas naturais em garrafas vazias, cheias com EtOH a 40% (v/v) e cheias com água sujeitas a diferentes temperaturas

Tipo de Teste	Ensaio de Extração (daN)			
	-18,5°C	8,5°C	21,0°C	35,0°C
Vazias	7,8 ± 1,3	8,3 ± 1,5	6,9 ± 1,5	5,4 ± 1,4
EtOH 40% (v/v)	7,4 ± 1,7	6,4 ± 0,8	5,5 ± 1,0	3,1 ± 0,6
H ₂ O	-	6,6 ± 0,8	6,7 ± 1,0	3,6 ± 0,5

Tabela 20- Resultados médios e respetivo erro associado para a força de extração de rolhas microaglomeradas em garrafas vazias, cheias com EtOH a 40% (v/v) e cheias com água sujeitas a diferentes temperaturas

Tipo de Teste	Ensaio de Extração (daN)			
	-18,5°C	8,5°C	21,0°C	35,0°C
Vazias	9,1 ± 2,9	8,0 ± 2,0	7,9 ± 1,3	6,4 ± 0,3
EtOH 40% (v/v)	8,9 ± 1,8	6,6 ± 1,6	6,5 ± 0,8	5,1 ± 0,4
H ₂ O	-	7,5 ± 0,9	6,7 ± 0,4	5,8 ± 0,9

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada tipo de ensaio estão representados no anexo C.8. e o procedimento de cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo D.6.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que, para ambos os tipos de rolha, a força de extração diminui à medida que a temperatura aumenta e que, para a mesma temperatura, a força de extração é superior para os ensaios realizados com garrafas vazias.

O facto de a força de extração das rolhas diminuir com o aumento da temperatura pode ser causado pelo facto de a cortiça se tornar mais flexível por ação da temperatura e, por essa razão é que esta diferença não é tão significativa no caso das rolhas microaglomeradas, já que são rolhas menos flexíveis. Outra razão, pode ser pelo facto de a rolha ficar exposta a uma maior pressão de vapor causada por alguma evaporação. E, comparando os resultados obtidos para as garrafas cheias com água e solução alcoólica verifica-se que estas últimas apresentam uma força de extração inferior porque, a uma temperatura constante, o etanol apresenta uma pressão de vapor mais elevada do que a água, e por isso a solução alcoólica também apresenta uma pressão de vapor superior. O aumento da temperatura também promove a evaporação da solução, que se vai alojar na massa de ar presente no gargalo, aumentando a facilidade de extração.

Conclui-se então que os ensaios de força de extração devem ser realizados com as garrafas cheias com solução alcoólica a 40% (v/v) e à temperatura média da sua utilização.

4.2. Análise comparativa entre os métodos internos e os realizados pelos principais clientes

No seguimento do estudo de adequação e análise da eficácia dos métodos atualmente adotados pela ATS, nesta segunda fase do projeto foi realizado um estudo com o objetivo de saber quais os métodos de controlo utilizados pelos principais clientes para controlar as encomendas de rolhas capsuladas que chegam às suas empresas e compará-los com os métodos internamente implementados.

Todas as empresas de marcas de bebidas alcoólicas que trabalham com produtos ATS e requerem que o seu produto apresente características muito rigorosas, devem apresentar o seu caderno de encargos onde devem explicitar quais os parâmetros e especificações a que o produto deve obedecer de forma a ficar implementado no sistema.

A partir desses cadernos de encargos foram escolhidos os mais completos e exigentes, e foi criado um ficheiro, apresentado no anexo B, onde foram colocadas as informações de forma extensiva de todas as especificações, o procedimento detalhado e as respetivas referências de todos os métodos, presentes nesses cadernos ou em documentação referenciada no mesmo como ISO's. Desta forma, o ficheiro apresenta uma compilação de fácil acesso e bastante perceptível de toda a informação relevante no que diz respeito ao controlo de qualidade das rolhas capsuladas feito pelos principais clientes. Após a conclusão do ficheiro, foram escolhidos os métodos de determinação do teor de tratamento, pó e peróxidos, pois são os métodos mais úteis no controlo de qualidade realizados em laboratório e são os que apresentam maior variabilidade de metodologias, de forma a determinar qual a mais eficaz e que deve ser implementada.

Contudo, apesar de o ficheiro de ter sido realizado com o intuito de determinar se os clientes apresentavam métodos de controlo de qualidade mais eficientes e inovadores para posteriormente poderem ser adotados pela ATS, este também poderá ser útil em situações de reclamação por parte do cliente, porque facilmente se pode verificar se o controlo realizado à amostra de referência da encomenda está de acordo com as especificações exigidas ou se é pelo facto de o cliente realizar o método de uma forma diferente que obtém resultados diferentes que faz com que fique fora das especificações exigidas.

- **Teor de tratamento**

Do levantamento dos métodos realizados nos cadernos de encargos, foi recolhida apenas uma metodologia diferente aplicada à quantificação do TS aplicado às rolhas.

Os dois métodos, apesar de utilizarem o mesmo solvente de extração do tratamento de superfície e utilizarem as mesmas técnicas de filtração e evaporação do mesmo, apresentam diferentes formas de realização do branco, diferente número de rolhas, volume de matraz, tempo de agitação, tempo e temperatura de secagem. Na tabela 21 estão representados os resultados médios obtidos no método implementado internamente (método 1) e no método realizado por um dos clientes da ATS (método 2).

Tabela 21- Valores médios de teor de tratamento obtidos para rolhas naturais e microaglomeradas nos diferentes métodos

Tipo de Teste	Teor de tratamento (mg/rolha)	
	Rolhas Naturais	Rolhas Microaglomeradas
Método 1	7,70 ± 1,50	10,80 ± 0,60
Método 2	11,94 ± 1,56	13,46 ± 1,54

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada ensaio estão representados no anexo C.4. e o procedimento de cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo D.3.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que, para o mesmo tipo de rolha, foram obtidos valores superiores de tratamento de superfície no caso do método 2; no entanto esta diferença é explicada pela diferença de massas obtidas no ensaio do branco, como se pode ver na tabela 22.

Tabela 22- Valores médios obtidos no branco do método de quantificação de tratamento para rolhas naturais e microaglomeradas nos diferentes métodos

Ensaio Branco	Rolhas Naturais	Rolhas Microaglomeradas
Método 1 – rolhas s/TS	2,06 mg/rolha	1,21 mg/rolha
Método 2 – s/ rolhas	0,35 mg/rolha	0,38 mg/rolha

No método 1, o branco é realizado normalmente, mas são adicionadas rolhas sem tratamento; no método 2, este também é aplicado seguindo o procedimento normal, mas não são adicionadas rolhas ao ensaio. Assim, como a massa do branco é subtraída à média dos restantes ensaios e no método 2 esses mesmos valores são bastante inferiores, obtêm-se valores médios de tratamento de superfície superiores neste caso.

Analisando as diferentes formas de realização do branco, é de esperar que, para o método 1, sejam obtidos valores superiores pelo facto de ser realizado com rolhas sem tratamento e, por isso, libertam para o extrato vários tipos de partículas provenientes das

rolhas; já o método 2 apresenta valores bastante inferiores para o branco uma vez que conta apenas com a massa de resíduos de hexano e possivelmente alguma humidade. Tendo em conta que o branco deve seguir todas as etapas do procedimento analítico e que deve ser uma amostra que contém todos os constituintes exceto o que está em análise.

Ambos os brancos realizados apresentam inconvenientes. No caso do branco realizado no método 1, apesar de se poder considerar que a massa obtida contém os mesmos constituintes que os restantes ensaios exceto o tratamento de superfície, as rolhas sem tratamento de superfície libertam uma quantidade de partículas muito superior à quantidade libertada pelas rolhas tratadas, e o filtro de pregas não consegue reter totalmente. Por isso, estamos a subtrair um ensaio branco demasiado elevado sendo obtidas quantidades de tratamento de superfície por rolha inferiores às quantidades reais. O método 2 não apresenta um branco com os mesmos constituintes dos ensaios exceto o tratamento porque apesar das rolhas tratadas não libertarem uma quantidade de partículas tão elevada como as rolhas sem tratamento, esse valor não é nulo e por isso obtêm-se quantidades de tratamento de superfície superiores aos reais.

Considerando as falhas de ambos os ensaios em branco, e não existindo outra forma de o realizar, conclui-se que o branco que mais se adequa e aproxima à realidade é a forma como é realizado no método 2, considerando que a quantidade de partículas que as rolhas tratadas libertam para o hexano pode ser considerada desprezável uma vez que quando é feita a quantificação do TS a rolhas tratadas, o filtro de pregas fica praticamente limpo e quando são utilizadas rolhas sem tratamento, o filtro fica cheio de partículas de cortiça.

Tendo em conta as restantes diferenças entre os métodos, o método 2 utiliza menos rolhas, mas também utiliza um matraz mais pequeno; por isso, neste aspeto, é preferível o método 1, porque são analisadas mais rolhas. No que diz respeito ao tempo de agitação, é preferível o do método 2 porque é ligeiramente superior e aumenta o tempo de contacto com o hexano. Por fim, o tipo de secagem mais eficiente é o aplicado no método 2, 24 horas a 80 °C; no entanto, não é muito adequado devido ao tempo excessivo e utilizando o tipo de secagem do método 1, 2 h a 103 °C, visualmente, o extrato também aparenta estar bastante seco.

A partir da análise realizada, propõe-se que no método interno seja alterada a forma como é realizado o ensaio em branco e deve ser aumentado o tempo de agitação para 30 minutos.

No que diz respeito à especificação do método, a ATS apresenta intervalos de valores estipulados para a validação das rolhas sujeitas ao método que dependem do calibre e do tipo de tratamento de superfície aplicado às rolhas. Assim, para as alterações sugeridas, estes intervalos teriam de ser reformulados, sendo necessária a realização de um estudo onde teriam de ser feitos vários ensaios com diferentes calibres e tipos de tratamento no sentido de avaliar de que forma é que estas alterações influenciam os resultados.

- **Teor de pó**

Do levantamento dos métodos realizados nos cadernos de encargos, foram recolhidas mais duas metodologias diferentes para quantificação do pó presente nas rolhas. Na tabela 23, estão representados os resultados médios obtidos no método implementado internamente (método 1) e nos métodos realizados por clientes (métodos 2 e 3).

Tabela 23- Valores médios obtidos na quantificação de pó em rolhas naturais e microaglomeradas para as diferentes metodologias

Tipo de Teste	Teor de pó (mg/rolha)	
	Rolhas Naturais	Rolhas Microaglomeradas
Método 1	0,49 ± 0,13	0,25 ± 0,08
Método 2	0,14 ± 0,27	0,04 ± 0,03
Método 3	0,83 ± 0,09	0,61 ± 0,03

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada ensaio estão representados no anexo C.5. e o procedimento de cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo D.4.

Os três métodos apresentam metodologias e resultados bastante diferentes que se verificam também através da análise visual dos filtros obtidos em cada um dos métodos, como se pode ver nas figuras 26 e 27 para ensaios utilizando rolhas naturais e microaglomeradas, respetivamente.



Figura 25- Imagens representativas da diferença visual obtida no método 1, 2 e 3 respetivamente, para rolhas naturais



Figura 26- Imagens representativas da diferença visual obtida no método 1, 2 e 3 respectivamente, para rolhas microaglomeradas

Analisando, primeiramente, o segundo método verifica-se que este utiliza condições de ensaio que se afastam das condições reais de aplicação, visto que é um método utilizado por um cliente produtor de vinhos e, por isso, é realizado utilizando solução alcoólica a 10% (v/v). Contudo, o intuito deste projeto é encontrar metodologias que se adequam às condições de aplicação do produto para o qual as rolhas são produzidas. Assim, o método 2 não apresenta argumentos para substituir o método interno porque, para além de ser realizado utilizando uma solução com baixo teor alcoólico, também apresenta um tempo de agitação insuficiente comparativamente com os restantes métodos.

Passando à análise do método 3, este apresenta condições de ensaio bastante semelhantes às presentes nas bebidas espirituosas porque para além de ser realizado com o teor alcoólico pretendido, também apresenta um ajuste ao pH, que normalmente é ácido; no entanto apresenta, um tempo de secagem demasiado elevado. Nestas condições, foram obtidos resultados médios de teor de pó superiores aos obtidos pelo método interno, como seria de esperar. Este apresenta, no entanto, valores inferiores aos que foram obtidos no método apenas com o ajuste ao teor alcoólico, realizado na primeira parte desta discussão, onde foram obtidos resultados médios de $2,39 \pm 0,27$ mg/rolha para as rolhas naturais e $1,54 \pm 0,15$ mg/rolha para as rolhas microaglomeradas.

Com o objetivo de avaliar esta diferença tão elevada, foram variadas algumas condições de ensaio que diferem nos dois métodos. Assim, primeiro foi realizado o método ajustado (método similar ao interno mas utilizando a solução alcoólica a 40% (v/v)), mas aplicando o tempo e a temperatura de secagem do método 3 da qual se obteve um resultado médio de 6 repetições de 2,31 mg/rolha para as rolhas naturais e 1,49 mg/rolha para as rolhas microaglomeradas que são valores muito próximos dos obtidos para o método ajustado com o tempo e temperatura normal de secagem. De seguida, realizou-se o método

ajustado, mas utilizando a solução alcoólica com o ajuste de pH a 3,5 do método 3, do qual se obteve teores de pó médios de 6 ensaios de 2,45 mg/rolha para as rolhas naturais e 1,51 mg/rolha para as rolhas microaglomeradas que também são resultados muito próximos dos obtidos no método ajustado realizado normalmente. Os resultados obtidos para as duas situações e para os dois tipos de rolha e para cada ensaio também estão representados no anexo D.5.

Desta forma, verifica-se que não são, nem o tempo e a temperatura de secagem, nem a acidez da solução, que levam a resultados tão diferentes de teor de pó nos métodos. Logo, esta diferença é possivelmente provocada pelo volume do matraz utilizado em cada ensaio que, no caso no método 3, é muito maior, de 1L, e, por isso, o contacto e a fricção entre as rolhas diminuem, levando a uma menor libertação de pó causada “apenas” pela ação da solução envolvente, aproximando o método à situação real.

Por fim, conclui-se que a melhor forma de realização do método seria a do método 3, alterando o tempo e temperatura de secagem para as condições do método interno e excluindo a adição do ácido, visto que fica com a mesma eficiência, fica mais rápido e não interfere nos resultados. No que diz respeito à especificação do método, para estas condições, a ATS teria de alterar o intervalo aceitável de teor de pó para rolhas naturais e para rolhas microaglomeradas. E, considerando o resultado médio obtido válido para todas as rolhas testadas, e realizando uma extrapolação, a proposta para a especificação do método seria a média obtida em cada ensaio de quantificação de pó ser $< 2,5$ mg/rolha para as rolhas naturais e ser $< 2,4$ mg/rolha para as rolhas microaglomeradas.

- **Teor de peróxidos**

Para o método de quantificação do teor de peróxidos presente nas rolhas foram encontradas e posteriormente testadas em ambiente laboratorial mais três metodologias diferentes para além do método interno (método 1), que também foi testado de forma a existir um termo de comparação. Na tabela 24 apresentam-se os resultados médios obtidos para os diferentes métodos e tipos de rolhas, 3 dias após passarem pelo processo de lavagem, pois o teor de peróxidos está mais elevado, em relação às rolhas de produto final, o que facilita a comparação entre métodos.

Tabela 24- Resultados médios obtidos na quantificação de peróxidos nos diferentes métodos realizados a rolhas naturais e microaglomeradas após passarem pelo processo de lavagem

Tipo de Teste	Teor de peróxidos em rolhas acabadas de lavar (mg/rolha)	
	Naturais	Microaglomeradas
Método 1	0,208 ± 0,037	0,164 ± 0,014
Método 2	0,279 ± 0,100	0,140 ± 0,020
Método 3	0,305 ± 0,059	0,177 ± 0,015
Método 4	Positivo	Positivo

Os resultados obtidos para os dois tipos de rolha e para cada ensaio estão representados no anexo C.5. e o procedimento de cálculo dos erros associados a cada resultado médio está explicado no anexo D.4.

Na figura 28 está representada a diferença visual entre as tiras reativas e a solução de maceração obtida em cada um dos métodos.

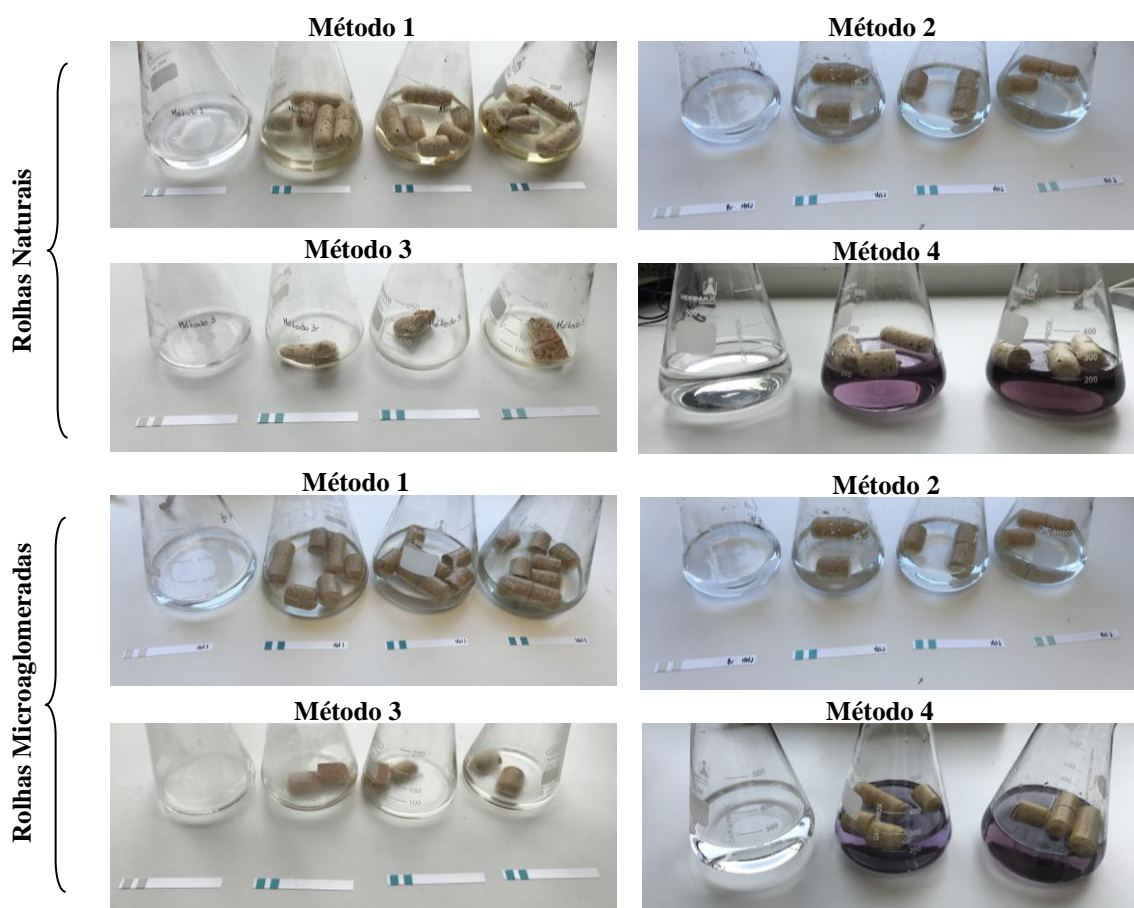
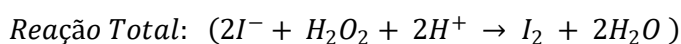
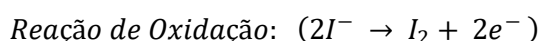
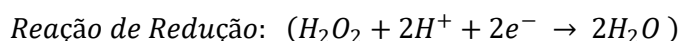



Figura 27- Imagens representativas da diferença visual obtida nas tiras e solução de maceração nos diferentes métodos

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que os métodos 2 e 3 apresentam resultados médios de teor de peróxidos superiores ao obtido no método interno. No entanto, apesar de ambos os métodos utilizarem uma solução de maceração de ácido acético, não é possível afirmar, diretamente, que o ácido acético é a razão pela qual os valores obtidos para o teor de peróxidos foram superiores porque, para retirar conclusões mais fiáveis, seria necessário fazer variar o número de rolhas, a solução de maceração e o volume de solução utilizado, entre os métodos 1, 2 e 3, de modo a verificar quais as variáveis que influenciam os resultados e tornam o método mais ou menos eficiente.

Comparando os métodos 2 e 3, verifica-se que este último é aparentemente mais eficiente na extração dos peróxidos presentes na rolha, apresentando apenas o inconveniente de se utilizar apenas uma rolha cortada a meio por ensaio; por isso, teriam de ser realizadas várias repetições para a análise de uma amostra relativamente alargada, por exemplo 10 ensaios.

O método 4 é apenas qualitativo, sendo a presença dos peróxidos verificada pela mudança de cor da solução de maceração das rolhas. Esta mudança de cor é possível pela ocorrência da reação de redução do peróxido de hidrogénio a água e consequente reação de oxidação do iodeto (devido à adição de iodeto de potássio) a iodo que, na presença de amido, também adicionado à solução de maceração, torna a solução azul, como é possível verificar nas reações seguintes:




 Solução fica azulada ← Na presença de amido

No sentido de verificar se, para quantidades de peróxidos mais baixas, as conclusões retiradas eram as mesmas, os métodos também foram realizados para ambos os tipos de rolha na forma de produto final, uma vez que é nestas condições que normalmente este teste é realizado. Na tabela 25 estão representados os resultados médios obtidos.

Tabela 25- Resultados médios obtidos na quantificação de peróxidos através dos diferentes métodos realizados a rolhas naturais e microaglomeradas de produto final

Tipo de Teste	Teor de peróxidos em rolhas de produto final (mg/rolha)	
	Naturais	Microaglomeradas
Método 1	0,012 ± 0,003	0,021 ± 0,003
Método 2	0,019 ± 0,010	0,033 ± 0,017
Método 3	0,045 ± 0,022	0,062 ± 0,007
Método 4	Positivo	Positivo

Verifica-se que, em todos os métodos e para os dois tipos de rolha, os resultados obtidos se encontram dentro da especificação que é < 0,1 mg/rolha e por isso todos aceitáveis de acordo com os parâmetros de controlo de qualidade. E, tal como foi verificado na situação anterior, o método 3 revelou ser o mais eficiente na extração dos peróxidos presentes nas rolhas, apesar de o método 4 (sendo ele apenas qualitativo), também se revelar bastante sensível a quantidades tão pequenas de peróxidos.

Assim, através dos resultados obtidos, é possível concluir que o método mais apropriado para a determinação da quantidade de peróxidos em mg/rolha é, aparentemente, a técnica utilizada no método 3 com a proposta de serem realizados pelo menos 10 ensaios por lote ou aumentar a quantidade de rolhas cortadas por ensaio e consequentemente aumentar também a quantidade de solução proporcionalmente.

Por fim, dado que os valores obtidos para os testes realizados ao produto final, são bastante inferiores à especificação aplicada, esta pode ser mantida para o novo método.

4.3. Resistência da colagem a ciclos térmicos e de humidade

A partir do levantamento dos métodos, fruto da leitura e análise aos cadernos de encargos dos principais clientes, para além de se ter tido em conta diferentes formas de avaliação dos parâmetros controlados na unidade, também foram tidos em conta os métodos que não são realizados na unidade, mas com interesse para serem acrescentados à lista de ensaios de controlo de qualidade realizados pela ATS. Apesar do método de resistência da colagem a ciclos térmicos e de humidade já ter sido realizado ocasionalmente para validação de um produto novo, este foi testado para as duas colas utilizadas na unidade, no sentido de validar o método.

Neste método, as rolhas capsuladas são colocadas num tabuleiro e são sujeitas a vários ciclos de temperatura e humidade, chegando a provocar choques térmicos às rolhas devido às trocas rápidas entre ciclos. No final é realizado o teste da colagem *standard* descrito no ponto 2.5.2.1.c.. Desta forma, o método apresenta várias características relevantes visto que é muito importante que a união entre a rolha e a cápsula seja resistente a variações de temperatura e humidade que podem ser sentidas durante o transporte, armazenamento e/ou variações bruscas do clima.

Após o teste de colagem, no qual é exercida uma força para separar a rolha da cápsula, deve observar-se a zona da colagem. A base interior da cápsula deve permanecer praticamente coberta por cortiça para ser aceite, como se pode ver na figura 29.



Figura 28- Exemplos do que é aceitável e não é aceitável após a realização do teste de colagem

A figura 30 ilustra os resultados obtidos em 50 rolhas capsuladas, para ambas as colas.

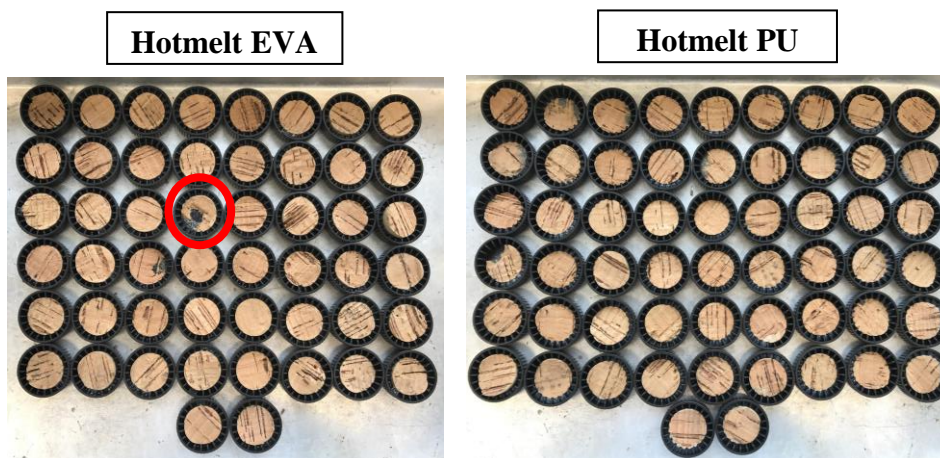


Figura 29- Resultados obtidos nos ensaios de resistência da montagem a ciclos térmicos e de humidade às duas colas utilizadas na ATS

Após a realização do teste da colagem, verifica-se que no ensaio realizado às rolas coladas com a hotmelt EVA existe uma cápsula no limite inferior de aceitação, assinalada a vermelho na imagem. As restantes encontram-se dentro dos limites aceitáveis. No ensaio realizado às rolas coladas com hotmelt PU, todas as cápsulas se encontram dentro do intervalo aceitável, de acordo com os parâmetros anteriormente apresentados. Visualmente, a cola hotmelt EVA apresentava um aspeto mais viscoso após os ciclos, mas a cola PU permaneceu intacta, como se pode ver na figura 31.



Figura 30- Aspeto visual de ambas as colas após os ciclos

Tendo em conta a especificação do método, conclui-se que ambas as colas revelaram ser bastante resistentes a este novo método.

5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS DE TRABALHO FUTURO

O projeto de dissertação desenvolvido na unidade de negócios Amorim Top Series S.A. teve como objetivo a revisão dos métodos e respetivas especificações de controlo de qualidade, de forma a adequá-los às características das rolhas capsuladas utilizadas, normalmente, em bebidas espirituosas que apresentam um teor alcoólico elevado.

Na primeira fase do projeto, foi analisado o comportamento da rolha face ao ajuste dos métodos ao teor alcoólico médio de 40% (v/v) onde se verificou que, para teores alcoólicos mais elevados, a interação com as rolhas é favorecida graças ao aumento da quantidade de cadeias hidrofóbicas presentes nas moléculas de etanol que, conseqüentemente, aumentam a afinidade entre a solução e as rolhas que também possuem características hidrofóbicas. E, analisando os resultados obtidos em cada método, conclui-se que:

- Os ensaios de capilaridade, absorção em estufa e absorção em garrafa devem ser reformulados passando a ser realizados substituindo a solução implementada no método interno pela solução alcoólica a 40% (v/v) pois afeta significativamente os resultados e aproxima-se das características das bebidas espirituosas.

- Os ensaios de inserção e extração devem ser realizados tendo em conta o seu conteúdo e a temperatura média da sua utilização pois assim aproximam-se da situação real.

Na segunda fase do projeto foi realizada uma análise aos cadernos de encargos dos principais clientes, de forma a realizar o levantamento de todos os testes e especificações. Depois, foram testados em laboratório os diferentes métodos encontrados para a quantificação do teor de tratamento, pó e peróxidos de forma a compará-los com os realizados internamente. Desta análise conclui-se que:

- No método de determinação do teor de tratamento, deve ser reformulada a forma como é realizado o ensaio em branco e o tempo de agitação deve ser aumentado para 30 minutos, de forma a melhorar a eficiência da extração do tratamento de superfície.

- Na determinação do teor de pó libertado, verificou-se que o melhor é o método 3 mas utilizando o tempo e a temperatura de secagem do método interno.

- Na determinação do teor de peróxidos, verificou-se que o método mais eficiente é o que utiliza solução de ácido acético a 2% (v/v), com a proposta de serem realizados pelo menos 10 ensaios por lote ou aumentar a quantidade de rolhas cortadas por ensaio.

Também fruto deste trabalho, foi possível recolher e validar um novo método que sujeita as rolhas capsuladas a ciclos térmicos e de humidade, avaliando a resistência da montagem. Por essa razão, o método deve ser acrescentado à lista de métodos de controlo de qualidade visto que avalia uma característica essencial na qualidade do produto.

Durante a realização do estágio/dissertação a maior dificuldade encontrada foi o cálculo das especificações para os métodos propostos, visto que o número de resultados obtidos era insuficiente e seria necessário um maior número de ensaios, para diferentes tipos de rolha, classes, lavações e tratamentos de superfície para obter uma estimativa mais fiável para a especificação do método, uma vez que estes parâmetros afetam o comportamento das rolhas.

. Assim, como perspetivas de trabalho futuro, poder-se-ia criar um historial de resultados para os diferentes métodos, utilizando diferentes tipos de rolhas, lavações e tratamentos de superfície de forma a obter uma especificação mais fiável.

5.1. Outros trabalhos realizados

A realização deste estágio permitiu a execução de tarefas de rotina em trabalhos internos da empresa, mais especificamente nas atividades diárias do departamento de qualidade da Amorim Top Series como, preparação de amostras de TCA, quantificação do tratamento de superfície, pó e peróxidos, controlo de qualidade de amostras de produto final, ensaios de análise sensorial, controlo de humidade, entre outras atividades adjacentes necessárias ao funcionamento do laboratório.

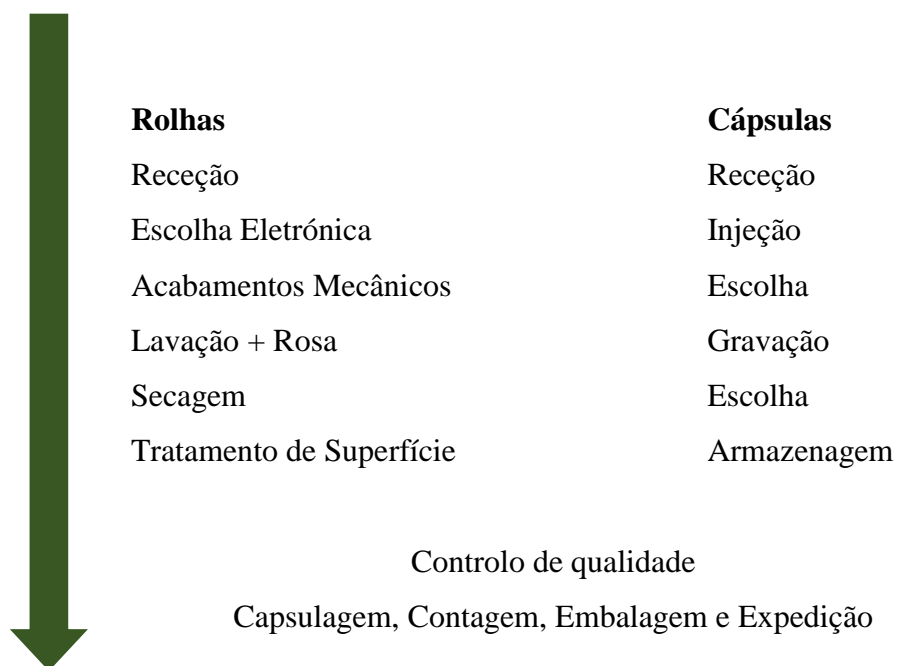
BIBLIOGRAFIA

- [1] «Caderno de especificações». Disponível em: <http://br.ccm.net/contents/577-caderno-de-especificacoes>. [Acedido: 15-Fev-2017].
- [2] Amorim, «Para um produto singular, uma empresa com saber». Disponível em: <http://www.amorimcork.com/amorim-irmaos-cork-stoppers-business-unit/>, fevereiro de 2017
- [3] Amorim & Irmãos, S.A. Manual da Organização - Sistema de Gestão Integrado, Edição Amorim & Irmãos, S. A.: Santa Maria de Lamas, fevereiro de 2017.
- [4] Corticeira Amorim, S.G.P.S, Apresentação Institucional CORTICERIA AMORIM, S.G.P.S: Choice - Comunicação Global, Lda., fevereiro de 2017.
- [5] Amorim Top Series – A empresa. Disponível em: <http://www.topseriesamorim.com/pt/client/skins/categoria.php?cat=4>. [Acedido: 2-Mar-2017]
- [6] Amorim Cork – Catálogo de produtos Top Series Unit. Disponível em: <http://www.amorimcork.com/pt/products/catalogue/top-series/>. [Acedido: 2-Mar-2017]
- [7] Gil L. 1998. Cortiça - Produção, Tecnologia e Aplicação, Ed InEtI, Lisboa.
- [8] Silva, S.P., Sabino, M.A., Fernandes, E.M., et al., Cork: properties, capabilities and applications, International Materials Reviews, 2005. 50(6).
- [9] «Amorim». Disponível em: <http://www.amorimcork.com/natural-cork/raw-material-and-production-process/>. [Acedido: 12-Mar-2017].
- [10] «Aglomerado de Cortiça», Quercus - Assoc. Nac. Consevação da Nat.
- [11] Barberis, A, Dettori, S., Filigheddu, M.R., Management problems in Mediterranean cork oak forest: post-fire recovery. Journal of Arid Environments, 2003, 54(3), pp.565-569.
- [12] Graça, J., Os tipos de cortiça e os produtos da sua transformação industrial. Departamento de Engenharia Florestal, Instituto Superior de Agronomia - Lisboa, 2002.
- [13] Fortes, M. A.; Rosa, M. E.; Pereira, H, A Cortiça. IST Press: Lisboa, 2004.
- [14] APCOR; Cortiça, Cultura, Natureza, Futuro: Rolhas de Cortiça. Cork Information Bureau 2010.
- [15] Promocork – As propriedades da cortiça. Disponível em: <http://promocork.com/properties-cork.php?l=pt>, consultado a março de 2017
- [16] Conde E, Cadahia E, GarciaVallejo MC, Simon BF and Adrados JRG, Low molecular weight polyphenols in cork of Quercus suber. J. Agric. Food Chem., 1997. 45(7): 2695-2700.

- [17] Silva ME, Cortiça - as suas características e propriedades. Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais, UTAD, 2010.
- [18] Pereira H, Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. Wood Sci. Technol., 1988. 22(3): 211-218.
- [19] Bicho, M. M. F. S. F.; A rolha de cortiça: da floresta á utilização. Santa Maria de Lamas: APCOR - Associação Portuguesa de Cortiça, 2003
- [20] Celiege - European Cork Federation, Código International das Práticas Rolheiras (CIPR). Versão 6.3, 2008
- [21] Natural Cork User Group, Guia International para a compra de rolhas de cortiça para vinhos tranquilos. Santa Maria de Lamas, 2007.
- [22] Pereira CS, Marques JJF, and San Romao MV, Cork taint in wine: Scientific knowledge and public perception - A critical review. Crit. Rev. Microbiol., 2000. 26(3): 147-162.
- [23] Rudy H, Off Flavors in Wine:Corky - Efficient and sensitive determination of TCA and other off-flavors GERSTEL Solutions Worldwide, 2011. 11: 9-11.
- [24] IPQ, «Norma Portuguesa NP 2803.2 - Rolhas de cortiça. Ensaio físicos - Humidade», 1996.
- [25] ISO, «International Standard ISO 9727 -3 - Cylindrical cork stoppers — Physical», 2007.
- [26] IPQ, «Norma Portuguesa NP 4502 - Rolhas de cortiça - Determinação de resíduos de peróxidos. Método expedito», 2011.
- [27] IPQ, «Norma Portuguesa NP 4296 - Rolhas de Cortiça. Pesquisa de oxidantes», 1995.
- [28] ISO, «International Standard ISO 9727-7 - Cylindrical cork stoppers — Physical tests», 2007.
- [29] ISO, « International Standard ISO 20752 - Cork stoppers - Determination of releasable 2, 4, 6 - trichloroanisol (TCA)», 2014.
- [30] ISO, «Internatinal Standard ISO 22308 - Cork stoppers - Sensory analysis», 2005.
- [31] IPQ, «Norma Portuguesa NP 2803.1 - Rolhas de cortiça. Ensaio físicos- Dimensões ovalidade e mva», 1996.
- [32] IPQ, «Norma Portuguesa NP 2803.5- Rolhas de cortiça. Ensaio físicos. Comportamento à vedação», 1996.
- [33] A. Afonso e C. Nunes, Estatística e Probabilidades - Aplicações e Soluções em SPSS.Portugal: Escolar Editora, 2010., pp 216-219

ANEXOS

Anexo A – Fluxograma da empresa ^[5]



Todos os produtos da Amorim Top Series S.A., respeitam a regulamentação e a legislação existentes para produtos em contacto com produtos alimentares.

Anexo B- Tabela comparativa entre os métodos internos e os métodos adotados pelos principais clientes

Tabela 26- Tabela comparativa entre os métodos internos e os métodos adotados pelos principais clientes, realizados às rolhas

Métodos	AMORIM TOP SERIES	CLIENTE 1	CLIENTE 2	CLIENTE 3	CLIENTE 4	CLIENTE 5	CLIENTE 6	CLIENTE 7
Teor de Humidade	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>4 % - 8 % HR</p> <p>NORMA NP 2803-2^[24] Interna: ME.GR.DCQ.04</p> <p>Nº rolhas /ensaio: O mesmo nº de rolhas do ensaio dimensional</p> <p>Descrição do teste: Condutimetria (higrómetro 2 agulhas- Aqua Boy) Resultado: Média aritmética dos valores.</p>	<p>natural: 5 % - 8 % HR / neutro: 4 % - 8 % HR</p> <p>ISO 9727-3^[25]</p> <p>Através do medidor de humidade ou: identificar e pesar cada rolha. Colocar no forno a 103°C ± 4°C durante 24 horas e depois no exsiccador durante pelo menos 30 minutos. Pesar cada rolha e registar. Colocar de novo as rolhas na estufa mais 2h, colocar no exsiccador e pesar. Repetir o último procedimento até obter duas pesagens consecutivas com uma diferença inferior a 10mg. Resultado: A humidade é expressa em % e arredondado às décimas: H=(mi-mf)/mf *100</p>	<p>natural: 5 % - 8 % HR / neutro: 3 % - 8 % HR</p> <p>Condutimetria (higrómetro - Aqua Boy)</p>	<p>natural: 5 % - 8 % HR</p>	<p>5 % - 8 % HR</p> <p>NP 2803-2^[24]</p> <p>Através do medidor de humidade ou.: Cortar cada rolha no sentido do diâmetro em 4 peças iguais, identificar e pesar individualmente. Colocam-se as rolhas separadas entre si na estufa a 103 ± 2°C durante a 3h e posteriormente no exsiccador durante 30min. Por fim reúnem-se as 4 peças de cada rolha, determinando a sua massa novamente. Resultado: A humidade é expressa em % e arredondado às décimas: H=(mi-mf)/mf *100</p>	<p>5 % - 9 % HR</p>	<p>5 % - 8 % HR</p>	<p>natural: 4 % - 8 % HR / neutro: 2 % - 7 % HR</p> <p>ISO 9727-3^[25]</p> <p>Através do medidor de humidade ou: identificar e pesar cada rolha. Colocar no forno a 103°C ± 4°C durante 24 horas e depois no exsiccador durante pelo menos 30 minutos. Pesar cada rolha e registar. Colocar de novo as rolhas na estufa mais 2h, colocar no exsiccador e pesar. Repetir o último procedimento até obter duas pesagens consecutivas com uma diferença inferior a 10mg. Resultado: A humidade é expressa em % e arredondado às décimas: H=(mi-mf)/mf *100</p>
Teor de Peróxidos	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>≤ 0,1 mg/rolha</p> <p>NORMA NP 4502^[26] Interna: IL.GR.DCQ.01 / ME.GR.DCQ.03</p> <p>Nº rolhas/ensaio: 8 (2 ensaios)</p> <p>Condições do teste: Colocar 8 rolhas num matraz de 500 ml e adicionar 100 ml de água destilada. Agitar 1 hora. Determinação reflectométrica (RQflex). Resultado: Média aritmética dos valores.</p>	<p>< 0,2 mg/rolha</p> <p>NP4502^[26]</p> <p>3 rolhas / ensaio</p> <p>Com uma proveta, medir 100mL de solução acética a 0,2% (v/v) para um erlenmeyer de 250 ou 500 mL, dependendo do calibre da rolha, garantindo que rodam sobre o eixo. Adicionar 3 rolhas por ensaio e colocar a agitar 1h. Método A: Tirar uma tira do kit peróxidos e mergulhar a zona de reação na solução durante 2 s. Após 15s comparar com a cor apresentada na tira com a escala de cores do kit. Método B: Determinação reflectométrica. Resultado: Expresso em mg/rolha arredondado à décima, é a média aritmética dos resultados obtidos. Resíduos (mg/rolha)= (Kk x v)/n ; Kk - Valor lido, v- Volume de solução (L), n- nº de rolhas</p>	<p>< 0,1 mg/rolha (independente da dimensão da rolha)</p> <p>< 1,0 mg/rolha</p>	<p>< 0,1 mg/rolha</p> <p>1 rolha/ ensaio (10 ensaios)</p> <p>Em cada erlenmeyer, colocar 1 rolha cortada em dois no sentido do comprimento (perpendicular às lenticelas) e 20 mL de solução de ácido acético glacial a 2% v/v.. Deixar macerar e agitar durante 1h. Imergir a parte reativa de uma faixa de sensor na solução durante 1 segundo. Comparar a cor da fita com a cor do intervalo de referência do kit de deteção, após 15 segundos. Resultado: Cada cor corresponde a uma concentração de peróxidos (mg/L) , passar para mg/rolha</p>	<p>5 rolhas/ ensaio (3 ensaios) + 1 branco (s/rolhas)</p> <p>Num erlenmeyer de 500mL colocar 200mL de água destilada, 4g de iodeto de potássio, 1mL de ácido acético glacial e 5mL de solução de amido a 0,1% (m/v) e 5 rolhas. Colocar a agitar 30 minutos. Após a agitação verificar imediatamente se ficou azulada. Resultado: o resultado do branco tem que ser negativo. O resultado é positivo se aparecer cor azulada que é visível quando a concentração do iodo é 2x10⁻⁵ M e a concentração do iodeto maior do que 4x10⁻⁴ M, a 23°C</p>	<p>NEGATIVO</p> <p>0 mg/rolha</p> <p>CTCOR-69 (sem acesso)</p>	<p>< 0,2 mg / rolha</p> <p>NP 4502^[26]</p> <p>3 rolhas / ensaio</p> <p>Com uma proveta, medir 100mL de solução acética a 0,2% (v/v) para um erlenmeyer de 250 ou 500 mL, dependendo do calibre da rolha, garantindo que rodam sobre o eixo. Adicionar 3 rolhas por ensaio e colocar a agitar 1h. Método A: Tirar uma tira do kit peróxidos e mergulhar a zona de reação na solução durante 2 s. Após 15s comparar com a cor apresentada na tira com a escala de cores do kit. Método B: Determinação reflectométrica. Resultado: Expresso em mg/rolha arredondado à décima, é a média aritmética dos resultados obtidos. Resíduos (mg/rolha)= (Kk x v)/n ; Kk - Valor lido, v- Volume de solução (L), n- nº de rolhas</p>	
Teor de Pó	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>Natural: ≤ 1,5 mg/rolha Colmatada: ≤ 2 mg/rolha Neutrocork: ≤ 1 mg/rolha</p> <p>NORMA ISO 9727-7^[28] Interna: ME.GR.DCQ.02</p> <p>Nº rolhas/ensaio: 8 (2 ensaios)</p> <p>Condições do teste: Colocar filtros de 1,2 µm em caixas de petri durante 30 minutos na estufa a 103°C. Após este tempo, colocar a secar no exsiccador 30 minutos e pesar. Colocar 8 rolhas num matraz de 500 ml + 200 ml de H2O destilada. Agitar 30 min. Filtrar o líquido numa membrana de 1,2 µm. Deixar resíduo secar durante 2 horas, a 103 °C e pesar. Resultado: Massa de resíduo seco / nº rolhas</p>	<p>natural: < 1.0 mg/rolha / neutro: < 0.3 mg/rolha</p> <p>ISO 9727-7^[28]</p> <p>4 rolhas/ensaio</p> <p>Colocar filtros de 1,2 µm em caixas de petri durante 30 minutos na estufa a 103°C. Após este tempo, colocar a secar no exsiccador 30 minutos e pesar. Num balão cónico de 500mL colocar 4 rolhas e adicionar 250mL de solução etanólica de 10% (v/v). Colocar 10 minutos a agitar. Filtrar a vácuo a solução etanólica obtida através de uma membrana de microfibra de vidro com 1,2 µm de porosidade, previamente seca e pesada. Enxaguar as rolhas, o balão cónico e o funil de filtração com a solução etanólica e filtrar. Levantar a membrana à estufa a 103 ± 4°C durante 1h. Colocar no exsiccador 30 minutos e depois pesar a membrana à temperatura ambiente. Resultado: a quantidade de pó é expressa em miligramas e arredondado à 0,1mg</p>	<p>< 1,0 mg/rolha</p>	<p>Natural: até XO 1-1,2mg/rolha; Prestige e Ultra 0,6 mg/rolha Neutro: 0,5 mg/rolha</p> <p>10 rolhas/ensaio</p> <p>Colocar filtros de 1,2 µm em caixas de petri durante 30 minutos na estufa a 30°C. Após este tempo, colocar a secar no exsiccador 30 minutos e pesar. Preparar uma solução etanólica 40% V/V e ajustar pH a 3,5 com ácido tartárico e filtrar a solução com uma membrana 0,22 µm. Colocar 10 rolhas no balão de erlenmeyer de 1 litro + 250 ml da solução preparada e agitar durante 30 min. Filtrar a solução com uma membrana 1,2 µm. Secar resíduo a 30°C, durante 24h e pesar. Resultado: Massa de resíduo seco / nº rolhas em miligramas</p>	<p>≤ 1,0 mg/rolha</p> <p>MI CTCOR (sem acesso)</p>	<p>1,0 mg/rolha</p> <p>CTCOR-01 (sem acesso)</p>	<p>natural: < 1,0 mg/rolha neutro: < 0,5 mg/rolha</p> <p>ISO 9727-7^[28]</p> <p>4 rolhas/ensaio</p> <p>Colocar filtros de 1,2 µm em caixas de petri durante 30 minutos na estufa a 103°C. Após este tempo, colocar a secar no exsiccador 30 minutos e pesar. Num balão cónico de 500mL colocar 4 rolhas e adicionar 250mL de solução etanólica de 10% (v/v). Colocar 10 minutos a agitar.. Filtrar a vácuo a solução etanólica obtida através de uma membrana de microfibra de vidro com 1,2 µm de porosidade, previamente seca e pesada. Enxaguar as rolhas, o balão cónico e o funil de filtração com a solução etanólica e filtrar. Levantar a membrana à estufa a 103 ± 4°C durante 1h. Colocar no exsiccador 30 minutos e depois pesar a membrana à temperatura ambiente. Resultado: a quantidade de pó é expressa em miligramas e arredondado à 0,1mg</p>	
Teor em TCA	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>Produto final: natural vi ≤2 ng/L, aglomerada vi ≤1 ng/L</p> <p>NORMA Interna: E.PR.DCQ.06 / IT.GR.ID.01</p> <p>Nº rolhas/ensaio: Depende do calibre</p> <p>Condições do teste: Preparar a solução etanólica a 12% e colocar a agitar. Depois da solução repousar, retirar cerca de 900mL de solução para uma proveta de 1000mL e medir o teor alcoólico com o alcoolímetro. Colocar a macerar as rolhas em soaks com a solução alcoólica a 12% durante 24h. Depois colocar em frascos com uma pequena amostra devidamente identificados. Proceder a análise por cromatografia gasosa da maceração. (realizado noutra unidade).</p>	<p>≤ 3 ng/l (por ensaio) / ≤ 2 ng/l (média)</p> <p>ISO 20752^[29]</p> <p>Interna: 40 rolhas (no mínimo) Externa: 30 rolhas</p> <p>Muito resumidamente: As rolhas são sujeitas a uma maceração em solução alcoólica a 12% (v/v) durante 24h +/- 2h, seguido de uma mico extração e pela quantificação de TCA por: GC-MS: Cromatografia gasosa/ espectrometria de massa ou GC/ECD: Cromatografia gasosa/ detetor de captura de eletrões Resultado: O resultado é apresentado em ng/L</p>	<p>< 2 ng/L light: 2 - 5 ng/L</p> <p>amostra representativa do lote</p> <p>É realizada a análise GC/SPME quando são detetados odores estranhos na análise sensorial</p>	<p>≤ 3,0 ng/l</p> <p>ISO 20752^[29]</p> <p>Interna: 40 rolhas (no mínimo) Externa: 30 rolhas</p> <p>Muito resumidamente: As rolhas são sujeitas a uma maceração em solução alcoólica a 12% (v/v) durante 24h +/- 2h, seguido de uma mico extração e pela quantificação de TCA por: GC-MS: Cromatografia gasosa/ espectrometria de massa ou GC/ECD: Cromatografia gasosa/ detetor de captura de eletrões Resultado: O resultado é apresentado em ng/L</p>	<p>3 ppt (ng/L) por cada soak 2 ppt (ng/L) média dos soaks</p>			

Tabela 26- Tabela comparativa entre os métodos internos e os métodos adotados pelos principais clientes, realizados às rolhas (continuação)

Métodos	AMORIM TOP SERIES	CLIENTE 1	CLIENTE 2	CLIENTE 3	CLIENTE 4	CLIENTE 5	CLIENTE 6	CLIENTE 7
Teor de Tratamento	ESPECIFICAÇÃO	Rolha 27x20 - TS0: 7,0 ± 2 mg/rolha TS2: 8 ± 2 mg/rolha TS4 4: 9 ± 2 mg/rolha	6 mg ± 3 mg ou ≥ 3 g /m² (rolha 25.35 x 19mm)	Diâmetro ≤ 21 mm - 7 mg ± 2 mg; 21-25 mm - 9 mg ± 3 mg; ≥ 25 mm - 4 11 mg ± 3 mg	- A parafina deve ter um ponto de fusão ≥ 58°C e deve responder às normas alimentares em vigor	5 - 9 mg/ rolha (valor típico para rolhas de diâmetro 27mm)		6 mg/rolha ± 3 mg/rolha Ponto de Fusão do revestimento ≥ 62°C
	NORMA	Interna: IT.RA.IND.04 e ME.GR.DCQ.01						
Análise Sensorial	ESPECIFICAÇÃO	Lote é rejeitado se 10% das amostras apresentarem off-flavours	livre de qualquer odor	< 3% defeitos sensoriais. Pode incluir 1 "intenso" ou "moderado"	No máximo 1 odor forte e 3 fracos	Interna: Ausência de defeitos Externa: <1%- intensos, moderados ou ligeiros		livre de qualquer odor para além do que é característico da cortiça
	NORMA	ISO 22308 ^[30] Interna: ME.GR.DCQ.37	ISO 22308 ^[30]			Interna: MI GCU Externa: ISO 22308 ^[30]		ISO 22308 ^[30]
Análise Dimensional	ESPECIFICAÇÃO	Comprimento ± 1,0mm Diâmetro ± 0,4mm Ovalidade ≤0,3 mm Chanfro 4 ± 1 mm	± 0.3 mm		Comprimento ± 1,0mm Diâmetro ± 0,3mm Ovalidade ≤0,3mm Boleado ± 1mm	Comprimento ± 1,0 mm Diâmetro ± 0,5 mm	Comprimento ± 1,0mm Diâmetro ± 0,4mm Ovalidade ≤ 0,3mm Boleado ± 1mm	Comprimento exposto ± 0,5 mm Diâmetro ± 0,3mm Ovalidade ≤ 0,3 mm
	NORMA	NP 2803-1 ^[31] Interna: ME.GR.DCQ.18 e ME.RA.DCQ.04		remete para as fichas de especificação do produto s/acesso	NP 2803-1 ^[31]	NP 2803-1 ^[31]	NP 2803-1 ^[31] ISO 9727	NP 2803-1 ^[31]
Capilaridade	ESPECIFICAÇÃO				1 mm + 0,5 mm			
	NORMA	Interna: ME.DQL.28			ISSO 2803-5 ^[32]			

Tabela 27- Tabela comparativa entre os métodos internos e os métodos adotados pelos principais clientes, realizados às rolhas capsuladas

Métodos	AMORIM TOP SERIES	CLIENTE 1	CLIENTE 2	CLIENTE 3	CLIENTE 4	CLIENTE 5	CLIENTE 6	CLIENTE 7
Leakage	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>NORMA</p> <p>Nº rolhas / ensaio:</p> <p>Condições do teste:</p>	<p>Ausência de fugas</p> <p>Interna: ME.RA.DCQ.09</p> <p>1 rolha/ ensaio (10 ensaios)</p> <p>Medir as rolhas, proceder ao engarrafamento e deixar em repouso durante 24h. Retirar a rolha da garrafa e medir de imediato o comprimento e 3 vezes o diâmetro com um paquímetro. Colocar de novo a rolha na garrafa. De seguida as garrafas são submetidas às temperaturas -30°C, 18°C, Tamb e 45°C, sucessivamente de acordo com o seguinte procedimento: 1- Pesar as garrafas, já devidamente engarrafadas. 2- Colocar as garrafas horizontalmente no equipamento à devida temperatura. 3- Após 7 dias, pesar novamente as garrafas. 4- Retirar a rolha da garrafa e medir imediatamente a rolha no comprimento e 3 x diâmetro. Resultado: A % de perda de líquido é calculada através da diferença de massas depois e antes das condições a que estiveram sujeitas e dividir pela massa inicial. O resultado é a média aritmética dos valores individuais arredondados às décimas. A % de retração é calculada através da diferença de dimensões (ponto a ponto) depois e antes das condições a que estiveram sujeitas e dividir pela dimensão inicial. O resultado é a média aritmética dos valores individuais arredondados às décimas.</p>	<p>< 5 g (perda de massa)</p> <p>Garrafa colocada a 42 °C, 72 horas.</p>	<p>MÉTODO1: Num ambiente seco a 60°C, colocar as garrafas de conhaque arrolhadas e deitadas. O teste termina quando existir uma fuga. O teste é válido se a temperatura do conhaque for inferior a 37°C aquando da fuga. Ou</p> <p>MÉTODO 2: 5 garrafas são cheias até ao nível, arrolhadas e colocadas em pé num forno seco a 50°C durante 8 horas. O teste é válido se há ausência de expulsão ou deterioração do arrolhamento</p>			<p>perda < 1 mL</p> <p>48 amostras</p> <p>1- Pesar todas as garrafas individualmente com uma balança calibrada capaz de pesar 1 casa decimal. 2- Colocar 12 garrafas em cada uma das seguintes condições climáticas na posição horizontal e vertical: • Ambiente (21°C) • Frio (4°C) • Quente e seco (40°C / 25 % HR) • Quente e húmido (40°C / 50 % HR)</p> <p>3- Pesar as garrafas em intervalos semanais 4- Após quatro semanas o peso final é comparado com o peso inicial e o volume de líquido perdido é calculado. Deve ser medida qualquer elevação da rolha no gargalo. Critério: O teste é válido se a perda for < 1 mL</p>	<p>Não se observa push up da rolha</p> <p>12 rolhas / método</p> <p>Realizar a medição do diâmetro e altura de 12 rolhas. MÉTODO1: Encher 12 garrafas com a sua capacidade máxima com solução alcoólica e secar o interior dos gargalos. Arrolhar as garrafas com as rolhas medidas. Colocar as garrafas na estufa a 40°C na horizontal durante 72h. ou MÉTODO2: Encher 12 garrafas com a sua capacidade máxima com solução alcoólica e secar o interior dos gargalos. Arrolhar as garrafas com as rolhas medidas. Colocar as garrafas na estufa a 40°C na vertical durante 72h.</p>
	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>NORMA</p> <p>Nº rolhas/ensaio:</p> <p>Condições do teste:</p>				<p>O resultado do teste não deve ser significativo, tomando um risco ≤ 5%</p> <p>2 rolha/ensaio (2 ensaios + 1 branco)</p> <p>Encher até meio 3 garrafas de 70 cl. com conhaque jovem (Pure White). Tapar as 2 garrafas com rolhas revestidas de cola e uma garrafa com rolha normal durante um semana, à temperatura ambiente (20°C) e ausência de luz. Após esse período, abrir habilmente as garrafas, fechá-las com novas rolhas e agitar. Deixar repousar 24 horas e realizar a degustação. Resultados: A degustação é feita por um teste triangular e por 7 degustadores no mínimo</p>			
Contaminação Organoalética pela Cola de Montagem	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>NORMA</p> <p>Nº rolhas/ensaio:</p> <p>Condições do teste:</p>	<p>98% das rolhas apresentarem ≥ 60% de área coberta com cortiça</p>	<p>colagem > 75% (teste similar ao teste da régua)</p>	<p>colagem > 50%</p>	<p>- A cola deverá garantir uma montagem resistente até à temperatura de 50°C e duração mínima de 3 anos. A colagem não deverá apresentar erros ou pontos de cola</p> <p>Inserção/ Extração</p> <p>20 rolhas</p> <p>Realização do teste de extração com torção à mão. Resultado: O teste é válido se não existir separação da rolha e da cápsula</p>	<p>Ausência de quebra pelo plano de colagem</p> <p>Resistência do plano de colagem</p> <p>MI CTCOR (sem acesso)</p>	<p>Amostra não quebra</p> <p>Inserção/ Extração</p> <p>20 rolhas</p> <p>1- Introduzir manualmente a rolha na garrafa. 2- Remover as rolhas. A extração é feita segurando a rolha entre o polegar e o indicador, puxando ao mesmo tempo. Critério: O teste é válido se a amostra não quebra</p>	<p>> 90%</p> <p>Teste à Colagem</p> <p>Aplicar uma pressão sobre a rolha capsulada a fim de a partir.</p>
	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>Nome do teste:</p> <p>NORMA</p> <p>Nº rolhas/ensaio:</p> <p>Condições do teste:</p>	<p>entre 5 - 11 daN</p> <p>Determinação da força de extração e torção</p> <p>Interna: ME.GR.DCQ.50</p> <p>Limpar o interior dos gargalos com hexano, efetuar o arrolhamento das garrafas e deixar repousar 1h. No equipamento ExtraLab Plus configurar: Tipo de teste: Champanhe/Capsulada Configuração do teste: Extração e torção Altura do vedante: altura da cápsula Ângulo: 120°C Fixar a garrafa no equipamento e iniciar o ensaio. Repetir para todas as rolhas Resultado: A força de extração da amostra é a média aritmética dos resultados obtidos para a força de extração de cada rolha. O resultado final é expresso em daN.</p>			<p>Resistência da montagem a ciclos térmicos e de humidade</p> <p>8 rolhas/ensaio</p> <p>Colocar as rolhas capsuladas sobre um tabuleiro e seguir as seguintes indicações: •16 horas em recinto climático a 70°C e 90%HR •3 horas no congelador a -20°C •5 horas em recinto climático a 70°C e 50% HR (as trocas devem ser realizadas em 2 minutos) • Manter durante 24 horas, a 23°C e 50% HR Realizar o teste de inserção/extração Critério: O teste é válido se a amostra não quebra</p>	<p>Ausência de fugas a 0,5 bar</p> <p>Vedação a Líquido</p> <p>NP 2803-5^[32] Colheita de amostras segundo a norma NP 2922 • Determinar as dimensões das rolhas. • Limpar os tubos com hexano, para remover impurezas. • Introduzir as rolhas nos tubos selecionados, com o auxílio da rolhadora. Deixar estabilizar 60 minutos. • Colocar em cada tubo, 5 mL de solução etanólica a 10% (v/v) e fixam-se os tubos no suporte. • Esperar 10 minutos. Registrar a progressão da solução nessas condições (pressão interna a 0 kg/cm²) • Registrar a distância da maior progressão do líquido em cada rolha e o nº de tubos em que ocorreu fuga (perda de líquido). O ensaio termina para os tubos que evidenciam fuga (perda a 100% do comprimento) • Repetir os pontos anteriores, aumentando sucessivamente a pressão, por escalões de 0,5 kg/cm²</p>	<p>Amostra não quebra</p> <p>Resistência da montagem a ciclos térmicos e de humidade</p> <p>8 rolhas/ensaio</p> <p>Colocar as rolhas capsuladas sobre um tabuleiro e seguir as seguintes indicações: •16 horas em recinto climático a 70°C e 90%HR •3 horas no congelador a -20°C •5 horas em recinto climático a 70°C e 50% HR (as trocas devem ser realizadas em 2 minutos) • Manter durante 24 horas, a 23°C e 50% HR Realizar o teste de inserção/extração Critério: O teste é válido se a amostra não quebra</p>	<p>Ausência de fugas de líquido</p> <p>Capacidade de vedação ao líquido</p> <p>Colocar rolha em garrafas cheias com solução alcoólica a 40%(v/v). A rolha deve impedir a fuga de uma garrafa colocada a 40°C durante 48 horas.</p>
Testes à Resistência da Montagem	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>Nome do teste:</p> <p>NORMA</p> <p>Nº rolhas/ensaio:</p> <p>Condições do teste:</p>							
	<p>ESPECIFICAÇÃO</p> <p>Nome do teste:</p> <p>NORMA</p> <p>Nº rolhas/ensaio:</p> <p>Condições do teste:</p>							

Tabela 27- Tabela comparativa entre os métodos internos e os métodos adotados pelos principais clientes, realizados às rolhas capsuladas (continuação)

Métodos	AMORIM TOP SERIES	CLIENTE 1	CLIENTE 2	CLIENTE 3	CLIENTE 4	CLIENTE 5	CLIENTE 6	CLIENTE 7
ESPECIFICAÇÃO							Amostra não quebra	
Nome do teste:	Determinação da força de extração simples			Resistência à humidade e a baixas temperaturas			Resistência à humidade e a baixas temperaturas	
NORMA								
Nº rolhas/ensaio:				8 rolhas/ensaio			8 rolhas/ensaio	
Condições do teste:	Limpar o interior dos gargalos com hexano, efetuar o arrolhamento das garrafas e deixar repousar 1h. No equipamento ExtraLab Plus configurar: Tipo de teste: Champanhe/Capsulada Configuração do teste: Extração Altura do vedante: altura da capsula Fixar a garrafa no equipamento e iniciar o ensaio. Repetir para todas as rolhas. Resultado: A força de extração da amostra é a média aritmética dos resultados obtidos para a força de extração de cada rolha. O resultado final é expresso em daN.			Disponibilizar as rolhas num tabuleiro e colocar às seguintes condições: 6 horas em recinto climático a 23°C e 85 % HR; 6 dias no congelador a 5°C Realizar a inserção e extração manual da rolha numa garrafa. Resultado: O teste é válido se não existir separação da rolha e da cápsula.			Disponibilizar as rolhas capsuladas num tabuleiro. ▪ Colocar em recinto climático a 23°C e 85 % HR durante 6 dias. ▪ 6 dias no congelador a 5°C. Realizar o teste de inserção/extração Critério: O teste é válido se a amostra não quebra	
ESPECIFICAÇÃO	Descolagem total superior 20 daN Descolagem parcial superior 15 daN						Força de Inserção = Força de Gmie	
Nome do teste:	Ensaio de torção/rutura			Flacidez e rastejamento da cola			Força de Inserção	
NORMA								
Nº rolhas/ensaio:	1 rolha/ ensaio (10 ensaios)			8 rolhas/ ensaio			48 rolhas	
Condições do teste:	Preparar conjunto de mordentes no Extralab Plus de forma a que a cápsula fique no suporte inferior. Configurar o equipamento: Tipo de teste: Rutura Configuração do teste: Torção Ângulo do vedante: Inserir a altura do exposto da rolha Ângulo de descolagem: 180º Fixar a rolha no equipamento e iniciar o ensaio. Resultados: Média do momento de torção em daN.cm. O momento da torção é superior à força de extração acrescido de 5 daN.cm			As rolhas são colocadas com a cápsula para cima numa câmara climática a 60°C e 90% HR durante 16 horas. Resultado: O teste é válido se há ausência de flacidez ou rastejamento da cola			Utilizar as rolhas que foram utilizadas no teste dimensional. Idealmente, as rolhas devem ser aplicadas em garrafas cheias para refletir a configuração típica. 1- Encher as garrafas com a bebida até à sua capacidade correta; 2- Inserir as rolhas nas garrafas cheias com um Lloyd instrument. 3- Registrar a força necessária para inserir a rolha, numa tabela Critério: É válido se a força de inserção estiver dentro dos parâmetros aceitáveis.	
ESPECIFICAÇÃO	entre 15 - 20 daN							
Nome do teste:	Determinação da força de inserção						Força de Extração	
NORMA								
Nº rolhas/ensaio:	1 rolha/ ensaio (10 ensaios)						48 rolhas	
Condições do teste:	Preparar conjunto de garras corretos. No equipamento ExtraLab Plus configurar: Tipo de teste: Champanhe/Capsulada Configuração do teste: Inserção Altura do vedante: altura do exposto Fixar a garrafa no equipamento, iniciar o ensaio e pousar a rolha no gargalo (sem inserir), quando o equipamento permitir. Repetir procedimento para todas as rolhas. Resultado: A força de extração da amostra é a média aritmética dos resultados obtidos para a força de extração de cada rolha. O resultado final é expresso em daN.						Nota: utilizar as rolhas que foram usadas no teste de Leakage climático. Após a conclusão dos testes de leakage, medir o momento de torção de todas as 48 garrafas utilizando um Torquemeter e registar os resultados numa tabela.	
ESPECIFICAÇÃO	Força de tração média > 40 daN							
Nome do teste:	Teste de tração de colagem							
NORMA								
Nº rolhas/ensaio:	10 rolha capsuladas/ ensaio (4 ensaios)							
Condições do teste:	Colar uma cápsula 9J00 no outro extremo da rolha e deixar repousar durante 24h. Colocar 10 rolhas para cada uma das temperaturas -30°C, -18°C, T. amb e 45°C durante 48 horas. Após as 48h, proceder à determinação da força de tração no ExtraLab Puls com a seguinte configuração: Tipo de teste: Rutura Configuração do teste: Extração Altura do vedante: 10 mm Resultado: o resultado final é a média aritmética dos resultados obtidos, expresso em decaNewton (daN) e arredondado à unidade.							

Testes à Resistência da Montagem

Anexo C – Representação de todos os resultados obtidos em cada método

Anexo C.1. – Resultados obtidos na capilaridade

Tabela 28- Resultados obtidos na capilaridade nos 2 tipos de rolha em EtOH a 12% (v/v) e 40% (v/v)

Ensaio - Rolhas Naturais		EtOH 12%	EtOH 40%
		$X_i \pm 0,01$	$X_i \pm 0,01$
1	1	1,28	1,45
	2	1,31	2,21
	3	0,85	1,47
	4	2,71	1,32
	5	0,89	0,98
	6	1,01	6,34
2	1	0,72	1,57
	2	1,56	3,37
	3	1,33	1,80
	4	1,95	1,49
	5	1,40	1,89
	6	1,37	1,71
3	1	1,57	4,66
	2	1,46	2,05
	3	2,80	2,12
	4	0,78	1,65
	5	1,85	0,69
	6	1,67	1,61
4	1	0,83	2,70
	2	0,91	1,58
	3	1,86	1,67
	4	1,87	2,86
	5	0,89	3,02
	6	0,91	3,26
5	1	0,78	1,47
	2	1,57	8,58
	3	1,82	1,80
	4	1,04	1,09
	5	0,68	1,46
	6	1,31	2,47
6	1	1,35	2,06
	2	1,78	1,78
	3	0,79	2,62
	4	2,03	1,26
	5	2,57	2,12
	6	1,98	3,53

Ensaio - Rolhas Microaglomeradas		EtOH 12%	EtOH 40%
		$X_i \pm 0,01$	$X_i \pm 0,01$
1	1	0,88	1,28
	2	0,57	1,12
	3	0,46	1,78
	4	1,18	2,16
	5	0,00	1,69
	6	0,87	1,76
2	1	0,74	1,28
	2	0,60	2,18
	3	0,76	1,25
	4	1,40	1,58
	5	1,08	1,37
	6	0,80	1,59
3	1	0,86	1,79
	2	0,84	1,27
	3	1,01	2,18
	4	0,86	1,12
	5	0,97	1,69
	6	1,11	1,65
4	1	1,02	1,44
	2	0,56	1,24
	3	1,02	1,49
	4	0,00	1,38
	5	0,71	2,31
	6	0,70	1,28
5	1	0,72	1,15
	2	0,97	1,90
	3	0,73	1,88
	4	0,86	1,61
	5	0,95	1,62
	6	0,81	2,06
6	1	0,76	1,76
	2	0,87	1,79
	3	0,67	2,04
	4	0,83	1,72
	5	1,06	1,25
	6	0,72	1,78

Anexo C.2. – Resultados obtidos na absorção em estufa

Tabela 29- Resultados obtidos nos ensaios de absorção em estufa em água e solução alcoólica a 40% (v/v) de rolhas naturais

Ensaio - Rolhas Naturais			(mi ± 0,0001) g	(mf ± 0,0001) g	Ab (%)	Ab médio (%)
H ₂ O	1	1	4,9688	8,6296	73,7	61,1
		2	5,0848	7,8134	53,7	
		3	5,5468	8,8958	60,4	
		4	5,2001	8,2148	58,0	
		5	5,5582	8,9602	61,2	
	2	1	5,4473	8,9879	65,0	
		2	5,3751	8,5660	59,4	
		3	5,0370	8,0998	60,8	
		4	5,1456	7,9128	53,8	
		5	4,7507	7,8397	65,0	
EtOH 40% (v/v)	1	1	6,0954	10,8037	77,2	75,5
		2	5,5678	10,0771	81,0	
		3	5,5932	9,2555	65,5	
		4	5,7777	9,6269	66,6	
		5	5,3120	9,3630	76,3	
	2	1	5,2867	9,8706	86,7	
		2	5,9325	10,2360	72,5	
		3	5,5724	10,0797	80,9	
		4	4,7238	8,2306	74,2	
		5	5,0065	8,7287	74,3	

Tabela 30- Resultados obtidos nos ensaios de absorção em estufa em água e solução alcoólica a 40% (v/v) de rolhas microaglomeradas

Ensaio - Rolhas Microaglomeradas			(mi ± 0,0001) g	(mf ± 0,0001) g	Ab (%)	Ab médio (%)
H₂O	1	1	10,2766	12,3511	20,2	19,9
		2	10,2715	12,3020	19,8	
		3	10,2297	12,2340	19,6	
		4	10,5606	12,6202	19,5	
		5	10,5964	12,7154	20,0	
	2	1	10,7428	12,8484	19,6	
		2	10,4514	12,5654	20,2	
		3	10,3954	12,4786	20,0	
		4	10,4156	12,5825	20,8	
		5	10,5973	12,6674	19,5	
EtOH 40% (v/v)	1	1	10,4177	13,5230	29,8	30,6
		2	10,4019	13,5467	30,2	
		3	10,5072	13,6462	29,9	
		4	10,3378	13,4252	29,9	
		5	10,4460	13,6481	30,7	
	2	6	10,1281	13,2991	31,3	
		7	10,1734	13,3523	31,2	
		8	10,1495	13,3225	31,3	
		9	10,2762	13,6672	33,0	
		10	10,3218	13,3288	29,1	

Tabela 31- Resultados obtidos nos ensaios prolongados de absorção em estufa em água e solução alcoólica a 40% (v/v) de rolhas naturais

Ensaio		inicial ± 0,0001	Após /dias				Após /dias				Após /dias				Após /dias						
			1	Ab (%)	Ab médio	Desvio	2	Ab (%)	Ab médio	Desvio	3	Ab (%)	Ab médio	Desvio	6	Ab (%)	Ab médio	Desvio			
		m1 ± 0,0001 g					m2 ± 0,0001 g					m3 ± 0,0001 g					m4 ± 0,0001 g				
H2O	1	5,0575	7,7492	53,2	41,8	6,9	8,5796	69,6	53,9	9,5	8,9776	77,5	61,9	9,5	10,0442	98,6	80,5	11,3			
	2	4,8536	6,7020	38,1			7,3748	51,9			7,8288	61,3			8,7365	80,0					
	3	5,5247	7,4825	35,4			8,0057	44,9			8,4595	53,1			9,2630	67,7					
	4	5,6659	8,1022	43,0			8,7380	54,2			9,1695	61,8			10,1910	79,9					
	5	5,2138	7,2728	39,5			7,7559	48,8			8,1079	55,5			9,1861	76,2					
EtOH 40% (v/v)	1	5,4839	8,5674	56,2	55,9	6,6	9,4843	72,9	74,2	10,3	10,1946	85,9	86,2	13,8	11,5278	110,2	111,1	21,3			
	2	5,5809	8,4166	50,8			9,0879	62,8			9,5553	71,2			10,6248	90,4					
	3	4,9187	8,1806	66,3			9,3698	90,5			10,2103	107,6			12,1406	146,8					
	4	5,0125	7,4938	49,5			8,8132	75,8			9,4708	88,9			10,1968	103,4					
	5	5,5353	8,6643	56,5			9,3440	68,8			9,8185	77,4			11,3260	104,6					

Após /dias				Após /dias				Após /dias				Após /dias				Após /dias			
9	Ab (%)	Ab médio	Desvio	14	Ab (%)	Ab médio	Desvio	22	Ab (%)	Ab médio	Desvio	33	Ab (%)	Ab médio	Desvio	40	Ab (%)	Ab médio	Desvio
m7 ± 0,0001 g				m8 ± 0,0001 g				m12 ± 0,0001 g				m14 ± 0,0001 g				m15 ± 0,0001 g			
11,0426	118,3	98,5	12,8	11,8936	135,2	115,0	12,8	13,1761	160,5	139,1	13,5	13,9023	174,9	152,9	15,7	15,0160	196,9	177,4	13,4
9,6772	99,4			10,4504	115,3			11,5990	139,0			12,5063	157,7			13,4402	176,9		
10,0963	82,7			11,1437	101,7			12,3431	123,4			12,8003	131,7			14,3133	159,1		
11,1796	97,3			12,2682	116,5			13,3247	135,2			14,0543	148,1			15,6136	175,6		
10,1644	95,0			10,7624	106,4			12,3685	137,2			13,1478	152,2			14,5281	178,6		
12,4520	127,1	131,2	26,4	13,5348	146,8	150,6	33,5	14,9305	172,3	177,5	38,1	15,8620	189,2	193,4	42,2	17,0156	210,3	216,6	46,2
11,4451	105,1			12,1028	116,9			13,2645	137,7			13,9901	150,7			15,1122	170,8		
13,5188	174,8			15,0250	205,5			16,7428	240,4			17,8449	262,8			19,3356	293,1		
11,5871	131,2			12,5970	151,3			13,8028	175,4			14,6357	192,0			15,8014	215,2		
12,0601	117,9			12,8795	132,7			14,4896	161,8			15,0672	172,2			16,2515	193,6		

Tabela 32- Resultados obtidos nos ensaios prolongados de absorção em estufa em água e solução alcoólica a 40% (v/v) de rolhas microaglomeradas

Ensaio	mi ± 0,0001	Após /dias				Ab médio (%)	Desvio	Após /dias				Ab médio (%)	Desvio	Após /dias				Ab médio (%)	Desvio
		1	Ab (%)					2	Ab (%)					3	Ab (%)				
		m1 ± 0,0001 g				m2 ± 0,0001 g				m3 ± 0,0001 g				m4 ± 0,0001 g					
H2O	1	10,4465	11,6632	11,6	12,1	0,4	12,0928	15,8	17,3	1,2	12,4380	19,1	20,8	1,3	12,7155	21,7	23,3	1,5	
	2	10,1638	11,3864	12,0			12,1112	19,2			12,4662	22,7			12,7707	25,6			
	3	10,4531	11,7532	12,4			12,2532	17,2			12,6473	21,0			12,9130	23,5			
	4	10,4107	11,6425	11,8			12,1950	17,1			12,5674	20,7			12,8249	23,2			
	5	10,6330	11,9700	12,6			12,4729	17,3			12,8107	20,5			13,0221	22,5			
EtOH 40% (v/v)	1	10,3272	12,1845	18,0	19,2	0,8	12,8650	24,6	26,7	1,6	13,3898	29,7	32,3	1,9	13,7938	33,6	35,9	1,9	
	2	10,4584	12,4494	19,0			13,1661	25,9			13,7591	31,6			14,0899	34,7			
	3	10,2054	12,2365	19,9			13,1381	28,7			13,7691	34,9			14,1446	38,6			
	4	10,4611	12,5462	19,9			13,3133	27,3			13,8651	32,5			14,2632	36,3			
	5	10,6039	12,6604	19,4			13,4741	27,1			14,0684	32,7			14,4591	36,4			

Após /dias				Após /dias				Após /dias				Após /dias				Após /dias			
14	Ab (%)	Ab médio (%)	Desvio	20	Ab (%)	Ab médio (%)	Desvio	26	Ab (%)	Ab médio (%)	Desvio	34	Ab (%)	Ab médio (%)	Desvio	40	Ab (%)	Ab médio (%)	Desvio
m5 ± 0,0001 g				m6 ± 0,0001 g				m7 ± 0,0001 g				m8 ± 0,0001 g				m9 ± 0,0001 g			
14,7081	40,8	42,0	2,3	15,7765	51,0	52,3	3,9	16,7162	60,0	60,5	5,5	17,6247	68,7	68,0	6,5	18,3640	75,8	74,7	7,2
14,8329	45,9			16,0350	57,8			17,1177	68,4			18,0367	77,5			18,7964	84,9		
14,7396	41,0			15,6505	49,7			16,3783	56,7			17,0220	62,8			17,6651	69,0		
14,8030	42,2			16,0968	54,6			16,9640	62,9			17,7012	70,0			18,4525	77,2		
14,9084	40,2			15,7507	48,1			16,4105	54,3			17,1077	60,9			17,7238	66,7		
16,4509	59,3	66,6	5,7	17,9195	73,5	80,7	6,2	19,1347	85,3	91,7	6,0	19,9948	93,6	101,0	6,8	20,8080	101,5	108,6	7,5
17,3898	66,3			18,8785	80,5			19,9916	91,2			20,9639	100,5			21,8615	109,0		
17,8725	75,1			19,4308	90,4			20,5772	101,6			21,6299	111,9			22,5330	120,8		
17,4739	67,0			18,9726	81,4			20,0118	91,3			21,0524	101,2			21,7854	108,3		
17,5345	65,4			18,8635	77,9			20,0686	89,3			20,9668	97,7			21,5951	103,7		

Anexo C.3. – Resultados obtidos na absorção em garrafa

Tabela 33- Resultados obtidos nos ensaios de absorção em garrafa em solução alcoólica a 12% (v/v) e 40% (v/v) de rolhas naturais

Ensaio		(mi ± 0,0001) g	(mf ± 0,0001) g	Ab (%)	Ab médio (%)
EtOH 12% (v/v)	1	3,5836	3,8810	8,3	12,5
	2	3,4393	3,9975	16,2	
	3	3,4643	3,9584	14,3	
	4	3,6829	4,1096	11,6	
	5	3,5505	3,9477	11,2	
	6	3,6182	4,1011	13,3	
EtOH 40% (v/v)	1	3,4798	4,0154	15,4	20,7
	2	3,3952	3,9589	16,6	
	3	3,6079	4,5835	27,0	
	4	3,4790	4,4225	27,1	
	5	3,4730	3,9985	15,1	
	6	3,3592	4,1205	22,7	

Tabela 34 - Resultados obtidos nos ensaios de absorção em garrafa em solução alcoólica a 12% (v/v) e 40% (v/v) de rolhas microaglomeradas

Ensaio		(mi ± 0,0001) g	(mf ± 0,0001) g	Ab (%)	Ab médio (%)
EtOH 12% (v/v)	1	4,7435	5,0167	5,8	7,6
	2	4,7224	5,2655	11,5	
	3	4,8450	5,2040	7,4	
	4	4,7297	4,9975	5,7	
	5	4,6778	5,0319	7,6	
	6	4,7085	5,0812	7,9	
EtOH 40% (v/v)	1	4,7134	5,1619	9,5	11,8
	2	4,9349	5,7129	15,8	
	3	4,9973	5,6693	13,4	
	4	4,9472	5,3835	8,8	
	5	4,9410	5,6133	13,6	
	6	4,8977	5,3612	9,5	

Anexo C.4. – Resultados obtidos na quantificação do teor de tratamento das rolhas

Tabela 35- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de tratamento através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico e do método 2, em rolhas naturais

Tipo de Ensaio	Ensaio	(T1 ± 0,0001) g	(T2 ± 0,0001) g	T_{Tratamento} (mg/rolha)	T_{tratamento médio} (mg/rolha)
Método 1 (Interno)	Branco: rolhas sem tratamento	104,5983	104,6159	2,20	2,06
		101,0599	101,0752	1,91	
	1	102,7796	102,8547	7,33	7,70
	2	97,3653	97,4368	6,88	
	3	101,8266	101,9217	9,83	
	4	104,4324	104,5114	7,82	
	5	88,4558	88,5412	8,62	
6	101,0599	101,1221	5,72		
Método ajustado ao teor alcoólico	Branco: rolhas sem tratamento	93,5135	93,5426	3,64	3,57
		98,1376	98,1657	3,51	
	1	104,4301	104,4693	1,33	1,30
	2	121,5672	121,6057	1,24	
	3	102,9572	102,9932	0,93	
	4	93,3274	93,3668	1,35	
	5	102,6113	102,6493	1,17	
6	104,593	104,6358	1,78		
Método 2	Branco: sem rolhas	112,7616	112,7625	0,30	0,35
		129,1871	129,1883	0,40	
	1	89,8304	89,8599	9,48	11,94
	2	117,5015	117,5419	13,12	
	3	100,5045	100,5437	12,72	
	4	96,9915	97,0317	13,05	
	5	103,7407	103,774	10,75	
6	121,5742	121,6128	12,52		

Tabela 36- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de tratamento através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico e do método 2, em rolhas microaglomeradas

Tipo de Ensaio	Ensaio	(T1 ± 0,0001) g	(T2 ± 0,0001) g	TTratamento (mg/rolha)	Ttratamento médio (mg/rolha)
Método 1 (Interno)	Branco: rolhas sem tratamento	112,1736	112,1839	1,29	1,21
		129,1914	129,2004	1,13	
	1	101,8203	101,9128	10,36	10,80
	2	103,7337	103,8278	10,56	
	3	103,8445	103,9361	10,24	
	4	99,6439	99,7463	11,59	
	5	97,3567	97,4576	11,41	
6	101,0599	101,1221	5,72		
Método ajustado ao teor alcoólico	Branco: rolhas sem tratamento	107,7123	107,7307	2,30	2,28
		119,8065	119,8245	2,25	
	1	105,7717	105,7917	0,23	0,30
	2	97,3537	97,3748	0,36	
	3	130,9165	130,9369	0,27	
	4	121,5623	121,5824	0,24	
	5	117,4897	117,5109	0,38	
6	129,1805	129,2012	0,31		
Método 2	Branco: sem rolhas	129,1917	129,1927	0,33	0,38
		92,7600	92,7613	0,43	
	1	99,9604	99,9993	12,58	13,46
	2	98,1390	98,1808	13,55	
	3	102,7778	102,8254	15,48	
	4	102,2049	102,2424	12,12	
	5	101,0541	101,1001	14,95	
6	105,7709	105,8083	12,08		

Anexo C.5. – Resultados obtidos na quantificação do teor de pó das rolhas

Tabela 37- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de pó através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico, método 2 e método 3, de rolhas naturais

Tipo de ensaio	Ensaio	(P1 ± 0,0001) g	(P2 ± 0,0001) g	T _{pó} (mg/rolha)	T _{pó} médio (mg/rolha)
Método 1 (interno)	1	81,7018	81,7058	0,50	0,49
	2	82,8416	82,8459	0,54	
	3	80,0617	80,0656	0,49	
	4	45,5739	45,5774	0,44	
	5	46,8463	46,8487	0,30	
	6	46,8132	46,8186	0,68	
Método ajustado ao teor alcoólico	1	46,9315	46,9503	2,35	2,39
	2	46,1044	46,1257	2,66	
	3	48,2633	48,2802	2,11	
	4	46,8495	46,8689	2,42	
	5	46,0504	46,0673	2,11	
	6	49,0136	49,0352	2,70	
Método 2	1	81,7154	81,7157	0,07	0,14
	2	82,8607	82,861	0,08	
	3	80,0602	80,0606	0,10	
	4	45,5786	45,5794	0,20	
	5	46,8415	46,8420	0,12	
	6	46,7967	46,7978	0,28	
Método 3	1	81,7178	81,7261	0,83	0,83
	2	82,8529	82,8621	0,92	
	3	80,0620	80,0698	0,78	
	4	45,5758	45,5830	0,72	
	5	46,8354	46,8435	0,81	
	6	46,7973	46,8067	0,94	

Tabela 38- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de pó através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico, método 2 e método 3, de rolhas microaglomeradas

Tipo de ensaio	Ensaio	(P1 ± 0,0001) g	(P2 ± 0,0001) g	T_{pó} (mg/rolha)	T_{pó} médio (mg/rolha)
Método 1 (interno)	1	46,8265	46,8288	0,29	0,25
	2	45,5661	45,5683	0,28	
	3	25,7293	25,7302	0,11	
	4	46,0379	46,0400	0,26	
	5	81,7063	81,7088	0,31	
	6	49,0035	49,0056	0,26	
Método ajustado ao teor alcoólico	1	25,7815	25,7934	1,49	1,54
	2	46,1762	46,1901	1,74	
	3	46,8341	46,8478	1,71	
	4	26,5484	26,5599	1,44	
	5	46,0401	46,0514	1,41	
	6	45,9815	45,9933	1,48	
Método 2	1	47,2141	47,2142	0,02	0,04
	2	25,0309	25,0311	0,05	
	3	47,1816	47,1817	0,02	
	4	47,7336	47,7339	0,07	
	5	46,7928	46,7929	0,03	
	6	46,0051	46,0053	0,05	
Método 3	1	47,7461	47,7521	0,60	0,61
	2	46,0189	46,0247	0,58	
	3	46,7981	46,8044	0,63	
	4	47,2211	47,2272	0,61	
	5	47,1773	47,1833	0,60	
	6	49,0013	49,0076	0,63	

Tabela 39- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de pó utilizando o método ajustado, mas com o tempo de temperatura de secagem do método 3, em rolhas naturais e microaglomeradas

Tipo de rolha	Ensaio	(P1 ± 0,0001) g	(P2 ± 0,0001) g	T _{pó} (mg/rolha)	T _{pó médio} (mg/rolha)
Rolhas Naturais	1	25,9179	25,9363	2,30	2,31
	2	25,9942	26,0134	2,40	
	3	26,0451	26,0645	2,42	
	4	25,8539	25,8727	2,35	
	5	25,9969	26,0149	2,25	
	6	25,9195	25,9368	2,16	
Rolhas Microaglomeradas	1	26,2861	26,2979	1,47	1,49
	2	25,8797	25,8922	1,56	
	3	26,4262	26,4376	1,42	
	4	25,7214	25,7331	1,46	
	5	25,7178	25,7294	1,45	
	6	26,4361	26,4485	1,55	

Tabela 40- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de pó utilizando o método ajustado, mas a solução do método 3, em rolhas naturais e microaglomeradas

Tipo de Rolha	Ensaio	(P1 ± 0,0001) g	(P2 ± 0,0001) g	T _{pó} (mg/rolha)	T _{pó médio} (mg/rolha)
Rolhas Naturais	1	25,6715	25,6912	2,46	2,45
	2	25,4778	25,4962	2,30	
	3	25,4755	25,4958	2,54	
	4	25,6659	25,6862	2,54	
	5	25,6690	25,6882	2,40	
	6	25,482	25,5015	2,44	
Rolhas Microaglomeradas	1	27,1458	27,1571	1,41	1,51
	2	27,0739	27,0873	1,68	
	3	26,5556	26,567	1,43	
	4	47,0852	47,0968	1,45	
	5	47,3552	47,3669	1,46	
	6	25,9906	26,0036	1,62	

Anexo C.6. – Resultados obtidos na quantificação do teor de peróxidos das rolhas

Tabela 41- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de peróxidos através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico, do método 2, do método 3 e do método 4 em rolhas naturais após a lavagem

Tipo de Ensaio	Ensaio	L ± 0,1 mg/L	TPeróxidos (mg/rolha)	TPeróxidos médio(mg/rolha)
Método 1 (interno)	Branco	0	-	-
	1	13,9	0,174	0,208
	2	18,4	0,230	
	3	19,5	0,244	
	4	19,5	0,244	
	5	13,8	0,173	
	6	14,7	0,184	
Método ajustado ao teor alcoólico	Branco	0	-	-
	1	9,6	0,120	0,140
	2	9,5	0,119	
	3	12,9	0,161	
	4	13,7	0,171	
	5	10,2	0,128	
	6	11,4	0,143	
Método 2	Branco	0	-	-
	1	6,6	0,220	0,279
	2	10,3	0,343	
	3	5,5	0,183	
	4	5,4	0,180	
	5	11,8	0,393	
	6	10,6	0,353	
Método 3	Branco	0	-	-
	1	13,2	0,264	0,305
	2	17,8	0,356	
	3	15,2	0,304	
	4	14,0	0,280	
	5	12,9	0,258	
	6	18,3	0,366	
Método 4	Branco	Transparente	Negativo	Negativo
	1	Roxo claro	Positivo	Positivo
	2	Roxo claro	Positivo	
	3	Roxo escuro	Positivo	
	4	Roxo escuro	Positivo	
	5	Roxo claro	Positivo	
	6	Roxo escuro	Positivo	

Tabela 42- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de peróxidos através do método 1, do método ajustado ao teor alcoólico, do método 2, do método 3 e do método 4 em rolhas microaglomeradas após a lavagem

Tipo de Ensaio	Ensaio	L ± 0,1 mg/L	TPeróxidos (mg/rolha)	TPeróxidos médio(mg/rolha)
Método 1 (interno)	Branco	0	-	-
	1	11,9	0,149	0,164
	2	12,8	0,160	
	3	14,0	0,175	
	4	14,4	0,180	
	5	13,1	0,164	
	6	12,4	0,155	
Método ajustado ao teor alcoólico	Branco	0	-	-
	1	12,1	0,151	0,135
	2	10,3	0,129	
	3	10,7	0,134	
	4	9,9	0,124	
	5	10,3	0,129	
	6	11,5	0,144	
Método 2	Branco	0	-	-
	1	4,3	0,143	0,140
	2	3,5	0,117	
	3	3,7	0,123	
	4	4,7	0,157	
	5	4,6	0,153	
	6	4,4	0,147	
Método 3	Branco	0	-	-
	1	10,0	0,200	0,177
	2	9,1	0,182	
	3	8,7	0,174	
	4	8,8	0,176	
	5	8,5	0,170	
	6	7,9	0,158	
Método 4	Branco	Transparente	Negativo	Negativo
	1	Roxo escuro	Positivo	Positivo
	2	Roxo claro	Positivo	
	3	Roxo escuro	Positivo	
	4	Roxo claro	Positivo	
	5	Roxo escuro	Positivo	
	6	Roxo escuro	Positivo	

Tabela 43- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de peróxidos através do método interno (método 1), do método ajustado ao teor alcoólico, do método 2, do método 3 e do método 4 em rolhas naturais de produto final

Tipo de Ensaio	Ensaio	L ± 0,1 mg/L	TPeróxidos (mg/rolha)	TPeróxidos médio(mg/rolha)
Método 1 (interno)	Branco	0	-	-
	1	1,0	0,013	0,012
	2	1,2	0,015	
	3	0,9	0,011	
	4	1,0	0,013	
	5	1,0	0,013	
	6	0,8	0,010	
Método ajustado ao teor alcoólico	Branco	0	-	-
	1	0,0	0,000	0,000
	2	0,0	0,000	
	3	0,0	0,000	
	4	0,0	0,000	
	5	0,0	0,000	
	6	0,0	0,000	
Método 2	Branco	0	-	-
	1	0,4	0,013	0,019
	2	0,4	0,013	
	3	0,8	0,027	
	4	0,7	0,023	
	5	0,6	0,020	
	6	0,6	0,020	
Método 3	Branco	0	-	-
	1	2,0	0,040	0,045
	2	3,9	0,078	
	3	0,9	0,018	
	4	2,4	0,048	
	5	1,8	0,036	
	6	2,6	0,052	
Método 4	Branco	Transparente	Negativo	Negativo
	1	Roxo claro	Positivo	Positivo
	2	Roxo claro	Positivo	
	3	Roxo claro	Positivo	
	4	Roxo escuro	Positivo	
	5	Roxo claro	Positivo	
	6	Roxo claro	Positivo	

Tabela 44- Resultados obtidos nos ensaios de quantificação de peróxidos através do método 1, do método ajustado ao teor alcoólico, do método 2, do método 3 e do método 4 em rolhas microaglomeradas de produto final

Tipo de Ensaio	Ensaio	L ± 0,1 mg/L	TPeróxidos (mg/rolha)	TPeróxidos médio(mg/rolha)
Método 1 (interno)	Branco	0	-	-
	1	1,7	0,021	0,021
	2	1,9	0,024	
	3	1,5	0,019	
	4	1,5	0,019	
	5	1,6	0,020	
	6	1,7	0,021	
Método ajustado ao teor alcoólico	Branco	0	-	-
	1	0,0	0,000	0,000
	2	0,0	0,000	
	3	0,0	0,000	
	4	0,0	0,000	
	5	0,0	0,000	
	6	0,0	0,000	
Método 2	Branco	0	-	-
	1	1,0	0,033	0,033
	2	1,1	0,037	
	3	1,0	0,033	
	4	0,9	0,030	
	5	1,1	0,037	
	6	0,8	0,027	
Método 3	Branco	0	-	-
	1	2,8	0,056	0,062
	2	3,1	0,062	
	3	3,3	0,066	
	4	2,9	0,058	
	5	3,1	0,062	
	6	3,3	0,066	
Método 4	Branco	Transparente	Negativo	Negativo
	1	Roxo escuro	Positivo	Positivo
	2	Roxo claro	Positivo	
	3	Roxo escuro	Positivo	
	4	Roxo claro	Positivo	
	5	Roxo claro	Positivo	
	6	Roxo claro	Positivo	

Anexo C.7. – Resultados obtidos na determinação das forças de inserção

Tabela 45- Resultados obtidos nos ensaios de determinação da força de inserção de rolhas naturais e microaglomeradas em garrafas vazias, cheias com solução alcoólica a 40% (v/v) e cheias com água

Ensaio		Forças de Inserção $\pm 0,1$ daN Rolhas Naturais			Forças de Inserção $\pm 0,1$ daN Rolhas Microaglomeradas		
		Vazias	EtOH 40% (v/v)	H ₂ O	Vazias	EtOH 40% (v/v)	H ₂ O
1	1	12,2	12,3	14,1	11,1	14,6	9,8
	2	18,5	14,3	11,3	10,3	10,4	14,6
	3	10,3	10,3	14,5	15,5	11,7	11,9
	4	17,4	11,2	10,3	16,6	10,9	13,9
	5	14,3	10,1	12,6	15,0	12,5	12,9
	6	10,6	11,6	9,7	12,2	14,7	10,1
2	1	12,2	11,9	9,9	13,4	10,3	11,3
	2	18,5	13,1	10,3	14,6	11,8	10,3
	3	10,3	10,3	8,6	15,5	9,5	11,2
	4	17,4	10,5	13,9	12,9	11,2	7,8
	5	14,3	11,4	13,9	12,2	13,5	13,4
	6	10,6	9,0	7,7	10,8	10,1	10,1
3	1	10,7	12,0	10,5	14,4	17,4	11,1
	2	20,5	8,9	11,7	13,9	8,5	14,1
	3	14,7	11,9	10,6	12,8	13,2	16,2
	4	11,5	12,7	13,0	16,8	17,9	17,9
	5	11,5	16,8	10,1	16,2	16,9	15,6
	6	16,7	11,7	15,0	13,1	15,8	8,5
4	1	12,3	10,1	9,1	10,9	11,1	19,0
	2	11,9	11,4	10,6	16,5	12,4	9,5
	3	12,2	11,0	9,9	15,3	16,0	12,2
	4	11,3	14,6	11,6	13,6	11,7	10,8
	5	15,6	10,5	13,8	15,9	13,2	12,3
	6	10,5	12,9	9,3	13,8	11,6	13,8
Média (daN)		13,6	11,7	11,3	13,9	12,8	12,4

Anexo C.8. – Resultados obtidos na determinação das forças de extração

Tabela 46- Resultados obtidos nos ensaios de determinação da força de extração a diferentes temperaturas de rolhas naturais em garrafas vazias, cheias com solução alcoólica a 40% (v/v) e cheias com água

Temperatura	Ensaio	Forças de Extração $\pm 0,1$ daN de Rolha Naturais				
		Vazias		EtOH 40% (v/v)		H ₂ O
-18,5°C	1	7,7	7,8	6,7	7,4	Não aplicável
	2	8,2		5,9		
	3	9,8		6,8		
	4	7,4		8,9		
	5	6,0		9,8		
	6	7,9		6,1		
8,5°C	1	8,5	8,3	7,1	6,4	6,8
	2	10,1		6,7		6,6
	3	6,9		7,2		5,5
	4	9,7		6,1		7,3
	5	6,9		5,5		7,1
	6	7,5		5,6		6,0
21°C	1	9,1	6,9	5,3	5,5	7,4
	2	6,4		5,4		6,2
	3	8,1		6,5		6,2
	4	5,7		5,6		5,4
	5	5,8		6,3		7,3
	6	6,5		3,8		7,6
35°C	1	3,8	5,4	2,6	3,1	4,1
	2	5,6		3,7		3,4
	3	7,3		3,7		2,9
	4	5,3		2,9		3,5
	5	4,3		3,0		3,8
	6	6,2		2,8		4,0

Tabela 47- Resultados obtidos nos ensaios de determinação da força de extração a diferentes temperaturas de rolhas microaglomeradas em garrafas vazias, cheias com solução alcoólica a 40% (v/v) e cheias com água

Temperatura	Ensaio	Forças de Extração $\pm 0,1$ daN de Rolha Naturais				
		Vazias		EtOH 40% (v/v)		H ₂ O
-18,5°C	1	5,1	9,1	9,3	8,9	Não aplicável
	2	7,5		9,8		
	3	12,8		8,8		
	4	11,0		5,6		
	5	10,2		9,5		
	6	8,2		10,6		
8,5°C	1	9,9	8,0	5,0	6,6	8,5
	2	8,0		7,6		7,4
	3	5,3		6,9		7,6
	4	9,3		9,1		7,3
	5	6,2		5,8		6,1
	6	9,2		5,4		7,9
21°C	1	8,3	7,9	5,9	6,5	7,3
	2	7,9		5,7		5,4
	3	7,1		6,8		8,6
	4	8,2		6,4		7,1
	5	9,7		7,5		5,8
	6	6,1		6,9		6,1
35°C	1	5,9	6,4	4,8	5,1	5,3
	2	6,4		4,8		6,9
	3	7,9		6,3		6,6
	4	7,5		4,9		6,4
	5	4,4		3,9		5,6
	6	6,4		5,6		4,1

Anexo D – Cálculo do erro associado ao resultado médio de cada método ^[33]

Anexo D.1. – Cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos na capilaridade

O procedimento utilizado no cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos nos ensaios de capilaridade está exemplificado para os ensaios em solução alcoólica a 12% (v/v) utilizando rolhas naturais, mas é realizado da mesma forma para os ensaios em solução alcoólica a 40% (v/v) e para os dois tipos de rolha.

Na determinação do erro associado ao resultado médio obtido foi necessário calcular o desvio associado às várias medições realizadas com o paquímetro e a dispersão entre as várias medições:

1- Cálculo do desvio associado às várias medições realizadas com o paquímetro:

$$\sigma_{\text{medições}}^2 \approx \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \quad (5)$$

Onde σ_i corresponde à incerteza do paquímetro que é 0,01mm e N é igual a 36 que corresponde ao número de medições realizadas. Logo:

$$\sigma_{\text{medições}}^2 \approx \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i^2}{N} = \frac{36 \times 0,01^2}{36} = 0,0001 \text{ mm}^2 \quad (6)$$

2- Cálculo da dispersão associada às várias medições:

$$\sigma_{\text{disp}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (7)$$

Onde X_i corresponde ao valor obtido em cada medição e \bar{X} corresponde ao valor médio das várias medições. Assim, o cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\sigma_{\text{disp}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} = \frac{(1,28 - 1,43)^2}{36 - 1} + \dots + \frac{(1,98 - 1,43)^2}{36 - 1} = 0,32 \text{ mm}^2 \quad (8)$$

3- Cálculo do erro global associado ao resultado médio obtido:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \times t_{N-1; 1-\frac{\alpha}{2}} = \frac{\sqrt{\sigma_{\text{medições}}^2 + \sigma_{\text{disp}}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{35; 1-\frac{0,05}{2}} \quad (9)$$

Onde $t_{35; 1-\frac{0,05}{2}}$ é a distribuição t-student para um intervalo de confiança de 95% e N-1 graus de liberdade. Logo:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sqrt{\sigma_{\text{medições}}^2 + \sigma_{\text{disp}}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{35; 0,975} = \frac{\sqrt{0,0001 + 0,32}}{\sqrt{36}} \times 2,030 = 0,19 \text{ mm} \quad (10)$$

Logo, o resultado médio obtido na capilaridade em solução alcoólica a 12% para rolhas naturais é apresentado da seguinte forma:

$$1,43 \pm 0,19 \text{ mm}$$

Anexo D.2. – Cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos na absorção em estufa e em garrafa

O procedimento utilizado no cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos nos ensaios de absorção em estufa e absorção em garrafa está exemplificado para os ensaios de absorção em estufa em água utilizando rolhas naturais, mas é realizado da mesma forma para os ensaios utilizando rolhas microaglomeradas e utilizando solução alcoólica a 40% (v/v), assim como todos os ensaios de absorção em garrafa.

Na determinação do erro associado ao resultado médio obtido foi necessário calcular o desvio associado a cada uma das variáveis intervenientes no cálculo da absorção utilizando a balança e a dispersão entre os vários resultados obtidos:

1- Cálculo do desvio associado às várias variáveis utilizadas para o cálculo da absorção:

Como o cálculo da absorção envolve duas variáveis, como se pode ver na equação 1, é necessário verificar o impacto que cada uma das medições tem no resultado, aplicando a lei da propagação das variâncias em cada um dos resultados obtidos:

$$\sigma_{Ab}^2 = \sigma_{mf}^2 \times \left(\frac{dAb}{dm_f}\right)^2 + \sigma_{mi}^2 \times \left(\frac{dAb}{dm_i}\right)^2 = \sigma_{mf}^2 \times \left(\frac{100}{m_i}\right)^2 + \sigma_{mi}^2 \times \left(\frac{100 \times m_f}{m_i^2}\right)^2 \quad (11)$$

Onde σ_{mi} e σ_{mf} correspondem à incerteza da balança que é 0,0001g. Para a primeira medição, a variância é dada por:

$$\sigma_{Ab}^2 = 0,0001^2 \times \left(\frac{100}{4,9688}\right)^2 + 0,0001^2 \times \left(\frac{100 \times 8,6296}{4,9688^2}\right)^2 = 1,63 \times 10^{-5} \quad (12)$$

Nos restantes resultados é aplicada a mesma fórmula. O resultado final do desvio associado a todas as medições é dado pelo somatório:

$$\sigma_{Ab}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_{Ab}^2}{N} = \frac{0,000134}{10} = 1,34 \times 10^{-5} \quad (13)$$

2- Cálculo da dispersão associada a todos os resultados:

$$\sigma_{disp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (14)$$

Onde X_i corresponde a cada valor de absorção obtido, \bar{X} corresponde ao valor médio de absorção e N corresponde ao número de repetições realizadas. Assim, o cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\sigma_{disp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} = \frac{(73,7 - 61,1)^2}{10 - 1} + \dots + \frac{(65,0 - 61,1)^2}{10 - 1} = 34,6 \quad (15)$$

3- Cálculo do erro global associado ao resultado médio obtido:

$$\sigma_x = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \times t_{N-1; 1-\frac{\alpha}{2}} = \frac{\sqrt{\sigma_{Ab}^2 + \sigma_{disp}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{9; 1-\frac{0,05}{2}} \quad (16)$$

Onde $t_{9; 1-\frac{0,05}{2}}$ é a distribuição t-student para um intervalo de confiança de 95% e N-1 graus de liberdade. Logo:

$$\sigma_x = \frac{\sqrt{\sigma_{Ab}^2 + \sigma_{disp}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{9; 0,975} = \frac{\sqrt{1,34 \times 10^{-5} + 34,6}}{\sqrt{10}} \times 2,262 = 4,2 \% \quad (17)$$

Logo, o resultado médio obtido na capilaridade em solução alcoólica a 12% para rolhas naturais é apresentado da seguinte forma:

$$61,1 \pm 4,2 \%$$

Anexo D.3. – Cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos nos vários métodos de determinação do teor de tratamento das rolhas

O procedimento utilizado no cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos em todos os métodos de determinação do teor de tratamento está exemplificado para os ensaios utilizando hexano e rolhas naturais, mas é realizado da mesma forma para os restantes métodos e tipos de rolha.

Na determinação do erro associado ao resultado médio obtido foi necessário calcular o desvio associado a cada uma das variáveis intervenientes no cálculo do teor de tratamento e a dispersão entre os vários resultados obtidos:

1- Cálculo do desvio associado às várias variáveis utilizadas para o cálculo do teor de tratamento:

Como o cálculo do teor de tratamento envolve quatro variáveis, como se pode ver na equação 2, é necessário verificar o impacto que cada uma das medições tem no resultado, aplicando a lei da propagação das variâncias em cada um dos resultados obtidos:

$$\begin{aligned}
\sigma_{T_{tratamento}}^2 &= \sigma_{T_2}^2 \times \left(\frac{dT_{tratamento}}{dT_2}\right)^2 + \sigma_{T_1}^2 \times \left(\frac{dT_{tratamento}}{dT_1}\right)^2 + \sigma_{T_b}^2 \times \left(\frac{dT_{tratamento}}{dT_b}\right)^2 \\
&+ \sigma_{T_{bi}}^2 \times \left(\frac{dT_{tratamento}}{dT_{bi}}\right)^2 \\
&= \sigma_{T_2}^2 \times \left(\frac{1000}{8}\right)^2 + \sigma_{T_1}^2 \times \left(-\frac{1000}{8}\right)^2 + \sigma_{T_b}^2 \times \left(-\frac{1000}{8}\right)^2 + \sigma_{T_{bi}}^2 \times \left(\frac{1000}{8}\right)^2
\end{aligned} \tag{18}$$

Onde σ_{T_2} , σ_{T_1} , σ_{T_b} e $\sigma_{T_{bi}}$ correspondem à incerteza da balança que é 0,0001g. Para a primeira medição, a variância é dada por:

$$\begin{aligned}
\sigma_{T_{tratamento}}^2 &= 0,0001^2 \times \left(\frac{1000}{8}\right)^2 + 0,0001^2 \times \left(-\frac{1000}{8}\right)^2 + 0,0001^2 \times \left(-\frac{1000}{8}\right)^2 \\
&+ 0,0001^2 \times \left(\frac{1000}{8}\right)^2 = 6,25 \times 10^{-4}
\end{aligned} \tag{19}$$

Nos restantes resultados é aplicada a mesma fórmula. O resultado final do desvio associado a todas as medições é dado pelo somatório:

$$\sigma_{T_{tratamento}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_{T_{tratamento}}^2}{N} = \frac{0,0038}{6} = 6,3 \times 10^{-4} \tag{20}$$

2- Cálculo da dispersão associada a todos os resultados:

$$\sigma_{disp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \tag{21}$$

Onde X_i corresponde a cada valor de teor de tratamento obtido, \bar{X} corresponde ao valor médio de teor de tratamento e N corresponde ao número de repetições realizadas. Assim, o cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\sigma_{disp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} = \frac{(7,33 - 7,70)^2}{6 - 1} + \dots + \frac{(5,72 - 7,70)^2}{6 - 1} = 2,03 \tag{22}$$

3- Cálculo do erro global associado ao resultado médio obtido:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \times t_{N-1; 1-\frac{\alpha}{2}} = \frac{\sqrt{\sigma_{T_{tratamento}}^2 + \sigma_{disp}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{5; 1-\frac{0,05}{2}} \tag{23}$$

Onde $t_{5; 1-\frac{0,05}{2}}$ é a distribuição t-student para um intervalo de confiança de 95% e N-1 graus de liberdade. Logo:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sqrt{\sigma_{T_{tratamento}}^2 + \sigma_{disp}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{5; 0,975} = \frac{\sqrt{6,3 \times 10^{-4} + 2,03}}{\sqrt{6}} \times 2,571 = 1,50 \text{ mg/rolha} \tag{24}$$

Logo, o resultado médio obtido no método de determinação do teor de tratamento em hexano para rolhas naturais é apresentado da seguinte forma:

$$8,42 \pm 1,50 \text{ mg/rolha}$$

Anexo D.4. – Cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos nos vários métodos de determinação do teor de pó das rolhas

O procedimento utilizado no cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos em todos os métodos de determinação do teor de pó está exemplificado para os ensaios utilizando água e rolhas naturais, mas é realizado da mesma forma para os restantes métodos e tipos de rolha.

Na determinação do erro associado ao resultado médio obtido foi necessário calcular o desvio associado a cada uma das variáveis intervenientes no cálculo do teor de pó e a dispersão entre os vários resultados obtidos:

1- Cálculo do desvio associado às várias variáveis utilizadas para o cálculo do teor de pó:

Como o cálculo do teor de pó envolve duas variáveis, como se pode ver na equação 3, é necessário verificar o impacto que cada uma das medições tem no resultado, aplicando a lei da propagação das variâncias em cada um dos resultados obtidos:

$$\sigma_{T_{pó}}^2 = \sigma_{P_2}^2 \times \left(\frac{dT_{pó}}{dP_2}\right)^2 + \sigma_{P_1}^2 \times \left(\frac{dT_{pó}}{dP_1}\right)^2 = \sigma_{P_2}^2 \times \left(\frac{1000}{8}\right)^2 + \sigma_{P_1}^2 \times \left(-\frac{1000}{8}\right)^2 \quad (25)$$

Onde σ_{P_2} e σ_{P_1} correspondem à incerteza da balança que é 0,0001g. Para a primeira medição, a variância é dada por:

$$\sigma_{T_{pó}}^2 = 0,0001^2 \times \left(\frac{1000}{8}\right)^2 + 0,0001^2 \times \left(-\frac{1000}{8}\right)^2 = 1,55 \times 10^{-4} \quad (26)$$

Nos restantes resultados é aplicada a mesma fórmula. O resultado final do desvio associado a todas as medições é dado pelo somatório:

$$\sigma_{T_{pó}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_{T_{pó}}^2}{N} = \frac{0,00093}{6} = 0,00016 \quad (27)$$

2- Cálculo da dispersão associada a todos os resultados:

$$\sigma_{disp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (28)$$

Onde X_i corresponde a cada valor de teor de pó obtido, \bar{X} corresponde ao valor médio de teor de pó e N corresponde ao número de repetições realizadas. Assim, o cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\sigma_{disp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} = \frac{(0,50 - 0,45)^2}{6 - 1} + \dots + \frac{(0,42 - 0,45)^2}{6 - 1} = 0,0038 \quad (29)$$

3- Cálculo do erro global associado ao resultado médio obtido:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \times t_{N-1; 1-\frac{\alpha}{2}} = \frac{\sqrt{\sigma_{Tpó}^2 + \sigma_{disp}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{5; 1-\frac{0,05}{2}} \quad (30)$$

Onde $t_{5; 1-\frac{0,05}{2}}$ é a distribuição t-student para um intervalo de confiança de 95% e N-1 graus de liberdade. Logo:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sqrt{\sigma_{Tpó}^2 + \sigma_{disp}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{5; 0,975} = \frac{\sqrt{0,00016 + 0,0038}}{\sqrt{6}} \times 2,571 = 0,07 \text{ mg/rolha} \quad (31)$$

Logo, o resultado médio obtido no método de determinação do teor de pó em água para rolhas naturais é apresentado da seguinte forma:

$$0,49 \pm 0,07 \text{ mg/rolha}$$

Anexo D.5. – Cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos nos vários métodos de determinação do teor de peróxidos das rolhas

O procedimento utilizado no cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos em todos os métodos de determinação do teor de peróxidos está exemplificado para os ensaios utilizando água e rolhas naturais logo após a lavagem, mas é realizado da mesma forma para os restantes métodos e tipos de rolha, alterando os valores para os associados ao respetivo método.

Na determinação do erro associado ao resultado médio obtido foi necessário calcular o desvio associado a cada uma das variáveis intervenientes no cálculo do teor de peróxidos e a dispersão entre os vários resultados obtidos:

1- Cálculo do desvio associado às várias variáveis utilizadas para o cálculo do teor de peróxidos:

Como o cálculo do teor de peróxidos envolve duas variáveis, como se pode ver na equação 4, é necessário verificar o impacto que cada uma das medições tem no resultado, aplicando a lei da propagação das variâncias em cada um dos resultados obtidos:

$$\sigma_{T_{\text{peróxidos}}}^2 = \sigma_L^2 \times \left(\frac{dT_{\text{peróxidos}}}{dL}\right)^2 + \sigma_v^2 \times \left(\frac{dT_{\text{peróxidos}}}{dv}\right)^2 = \sigma_L^2 \times \left(\frac{v}{8}\right)^2 + \sigma_v^2 \times \left(\frac{L}{8}\right)^2 \quad (32)$$

Onde σ_L correspondem à incerteza do aparelho que é 0,1 mg/L e σ_v corresponde ao erro da proveta utilizada para medir o volume de solução utilizada. Para a primeira medição, a variância é dada por:

$$\sigma_{T_{\text{peróxidos}}}^2 = 0,1^2 \times \left(\frac{0,100}{8}\right)^2 + 0,001^2 \times \left(\frac{13,9}{8}\right)^2 = 4,58 \times 10^{-6} \quad (33)$$

Nos restantes resultados é aplicada a mesma fórmula. O resultado final do desvio associado a todas as medições é dado pelo somatório:

$$\sigma_{T_{\text{peróxidos}}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_{T_{\text{peróxidos}}}^2}{N} = \frac{3,59 \times 10^{-5}}{6} = 5,98 \times 10^{-6} \quad (34)$$

2- Cálculo da dispersão associada a todos os resultados:

$$\sigma_{disp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (35)$$

Onde X_i corresponde a cada valor de teor de pó obtido, \bar{X} corresponde ao valor médio de teor de pó e N corresponde ao número de repetições realizadas. Assim, o cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\sigma_{disp}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} = \frac{(0,174 - 0,208)^2}{6 - 1} + \dots + \frac{(0,184 - 0,208)^2}{6 - 1} = 0,00121 \quad (36)$$

3- Cálculo do erro global associado ao resultado médio obtido:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \times t_{N-1; 1-\frac{\alpha}{2}} = \frac{\sqrt{\sigma_{T_{\text{peróxidos}}}^2 + \sigma_{disp}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{5; 1-\frac{0,05}{2}} \quad (37)$$

Onde $t_{5; 1-\frac{0,05}{2}}$ é a distribuição t-student para um intervalo de confiança de 95% e N-1 graus de liberdade. Logo:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sqrt{\sigma_{T_{\text{peróxidos}}}^2 + \sigma_{disp}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{5; 0,975} = \frac{\sqrt{5,98 \times 10^{-6} + 0,00121}}{\sqrt{6}} \times 2,571 = 0,037 \text{ mg/rolha} \quad (38)$$

Logo, o resultado médio obtido no método de determinação do teor de peróxidos em água para rolhas naturais após a lavagem é apresentado da seguinte forma:

$$0,208 \pm 0,037 \text{ mg/rolha}$$

Anexo D.6. – Cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos na força de inserção e extração

O procedimento utilizado no cálculo dos erros associados aos resultados médios obtidos nos ensaios de força de inserção e extração está exemplificado para os ensaios de força de inserção realizados a garrafas vazias utilizando rolhas naturais, mas é realizado da mesma forma para os restantes ensaios de inserção e extração.

Na determinação do erro associado ao resultado médio obtido foi necessário calcular o desvio associado às várias medições realizadas com o aparelho designado para esse fim e a dispersão entre as várias medições:

1- Cálculo do desvio associado às várias medições realizadas com o Extralab:

$$\sigma_{\text{medições}}^2 \approx \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i^2}{N} = \frac{24 \times 0,1^2}{24} = 0,01 \text{ daN}^2 \quad (39)$$

Onde σ_i corresponde à incerteza do aparelho que é 0,1 daN e N é o número de medições realizadas, que para este caso é 24 mas nos ensaios de extração é 6.

2- Cálculo da dispersão associada às várias medições:

$$\sigma_{\text{disp}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (40)$$

Onde X_i corresponde ao valor obtido em cada medição e \bar{X} corresponde ao valor médio das várias medições. Assim, o cálculo é realizado da seguinte forma:

$$\sigma_{\text{disp}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} = \frac{(16,2 - 17,6)^2}{24 - 1} + \dots + \frac{(14,5 - 17,6)^2}{24 - 1} = 9,68 \text{ daN}^2 \quad (41)$$

3- Cálculo do erro global associado ao resultado médio obtido:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \times t_{N-1; 1-\frac{\alpha}{2}} = \frac{\sqrt{\sigma_{\text{medições}}^2 + \sigma_{\text{disp}}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{24; 1-\frac{0,05}{2}} \quad (42)$$

Onde $t_{24; 1-\frac{0,05}{2}}$ é a distribuição t-student para um intervalo de confiança de 95% e N-1 graus de liberdade. Logo:

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sqrt{\sigma_{\text{medições}}^2 + \sigma_{\text{disp}}^2}}{\sqrt{N}} \times t_{23; 0,975} = \frac{\sqrt{0,01 + 9,68}}{\sqrt{24}} \times 2,064 = 1,3 \text{ daN} \quad (43)$$

Logo, o resultado médio obtido na força de inserção de garrafas vazias em rolhas naturais é apresentado da seguinte forma:

$$17,6 \pm 1,3 \text{ daN}$$