



**PAULO MIGUEL
DA SILVA
DOS SANTOS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LAVAÇÃO EM
ROLHAS DE CORTIÇA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Engenheiro Paulo Fernando Silva Gil, Diretor da Engenharia do Produto da Amorim & Irmãos, S.A.

Dedico este trabalho à minha família e à Inês.

o júri
presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva
professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Paula Cristina Oliveira Rodrigues Pinto
investigadora auxiliar do Laboratório Associado LSRE/LCM da Universidade do Porto

Engenheiro Paulo Fernando Silva Gil
diretor da Engenharia do Produto da Amorim & Irmãos, S.A.

agradecimentos

Ao meu orientador na Universidade de Aveiro, o professor Doutor Armando Silvestre, pela orientação científica concedida ao longo do trabalho.

Ao meu orientador na empresa Amorim & Irmãos, o Eng.º Paulo Gil, por todo o apoio e conhecimentos transmitidos, sem os quais não teria sido possível a realização deste trabalho.

Agradeço à Amorim & Irmãos pela oportunidade que me proporcionou, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho em ambiente industrial. Um especial agradecimento ao Doutor Vítor Ribeiro, CEO da Amorim & Irmãos, pela boa disposição, compreensão e generosidade incomparáveis.

Ao Josep Puerto e ao Luís Marques por todo o conhecimento partilhado, pela disponibilidade, compreensão e amizade fornecida desde a primeira semana de trabalho. Um particular agradecimento pelas boleias e almoços nas várias viagens a Coruche, que um dia espero retribuir.

À Marta Carvalho e à Maria Manuel pelo conhecimento partilhado e pela companhia durante todo o período de estágio.

Aos meus pais e irmã pelo apoio constante, sacrifício e confiança depositada em mim e que tornaram possível a concretização deste estágio.

Por fim, à Inês, por tudo o que representas e porque que sem ti tudo isto teria sido mais difícil.

palavras-chave

Rolhas de Cortiça, *Quercus suber* L., lavação, Revestimento, Análise Sensorial, Forças de Extração, Absorção de vinho, Vedação em tubo, Progressão capilar, Medição de Ângulos de contacto, Análise visual.

resumo

O presente trabalho, realizado na empresa Amorim & Irmãos, S.A., teve como principais objetivos a análise, o acompanhamento e a otimização do processo de lavação. Pela identificação dos problemas inerentes às rolhas provenientes da lavação, concluiu-se que existem dois parâmetros que necessitam de ser melhorados: a qualidade visual das rolhas (uniformização da cor das rolhas lavadas) e as progressões capilares apresentadas mesmo após o tratamento de superfície. Desta forma, verificou-se que a introdução de uma fase de revestimento incorporada no atual processo de lavação de rolhas poderá ser a solução. Foram realizados diversos testes às rolhas procedentes deste processo (análise sensorial, forças de extração, absorção de vinho, vedação em tubo, progressão capilar, medição de ângulos de contacto, análise visual e análise por FTIR-ATR para verificar o impacto do revestimento sobre a qualidade das rolhas após a lavação, comparando-as sempre com rolhas lavadas e sem aplicação de qualquer revestimento. Os resultados obtidos para as forças de extração pela amostra 4 demonstram que o tratamento de superfície com uma emulsão de parafina e emulsão de silicone é o mais aconselhado para rolhas revestidas dado que esta amostra apresentou valores mais uniformes em todas as condições do teste. Na absorção de vinho pelas rolhas verificamos que todas as rolhas das amostras que lavadas com revestimento na superfície apresentam valores muito inferiores às restantes amostras. No que diz respeito à vedação em tubo, as rolhas lavadas com revestimento apresentam um comportamento para a vedação similar às rolhas lavadas sem revestimento. Quanto à progressão capilar, a introdução do revestimento não só cobriu completamente a superfície como também os poros destas rolhas, impedindo o avanço do líquido, não só pelo exterior como também pelo interior da rolha. Pela análise dos resultados registados na análise visual podemos verificar que as rolhas lavadas e com o revestimento apresentam uma quantidade maior de rolhas classificadas como 1º e 2º. Através da medição dos ângulos de contacto da superfície das rolhas é possível constatar que amostra A (rolha sem lavação) apresenta uma baixa molhabilidade em relação aos dois líquidos em teste, na amostra B (rolha com lavação) registam-se ângulos de contacto inferiores a 90º tanto para a água como a solução hidroalcoólica, o que se traduz num espalhamento destes líquidos na superfície da rolha, as amostras C (rolha com lavação e revestimento após a lavação) e D (rolha com lavação e revestimento durante a lavação) apresentam uma baixa molhabilidade em relação aos líquidos em teste e na amostra E (rolha com lavação e tratamento de superfície) verificamos que a água e a solução hidroalcoólica têm pouca afinidade com a superfície da rolha. Pela técnica FTIR-ATR verificamos que os espetros de uma rolha com lavação e uma rolha com lavação e revestimento aplicado durante a lavação são muito semelhantes. Mediante os resultados obtidos é possível concluir que o revestimento aplicado durante a lavação proporciona uma melhoria tanto ao nível da impermeabilidade como ao nível do aspeto visual da rolha natural.

keywords

Cork Stoppers, *Quercus suber* L., Washing, Coating, Sensory Analysis of Cork Stoppers, Extraction Forces, Wine Absorption, Sealing Tube, Capillary Progression, Contact Angles Measurement, Visual Analysis.

abstract

This work, carried out in the company Amorim & Irmãos, S.A., had several goals, among which stand out the analysis and monitoring of the projects associated with the optimization of the washing process. The analysis of the problems inherent to the washing process of cork stoppers, it was found that there are two parameters that need to be improved: the visual quality of the cork stoppers (colour homogenization of the cork stoppers washed) and capillary progressions displayed even after the surface treatment. Thus, it was proposed that the introduction of a coating step incorporated into the washing process might be the solution. Several tests were performed (sensory analysis of cork stoppers, extraction forces, wine absorption, sealing tube, capillary progression, visual analysis, contact angles and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy analysis) to verify the impact of the coating during washing, always comparing the coated-stoppers with washed-stoppers without any coating application during washing. The results obtained for the extraction forces by sample 4 showed that the surface treatment with paraffin emulsion and silicone emulsion is more appropriate for coated-cork as this sample showed more uniform values at all test conditions. Concerning wine absorption by cork stoppers it was found that all the samples containing coating present much lower wine absorption than the remaining samples. With regard to sealing tube test, the coated-stoppers exhibit a similar behaviour as the washed-stoppers without any coating application during washing. For capillary progression, the coating not only completely covered the surface but also the pores of cork stoppers, preventing the spread of liquid, not only the exterior but also the interior of the stopper. Analysing the results recorded by visual analysis, we can verify that the coated-stoppers have a larger amount of cork stoppers classified as 1st and 2nd. By contact angles measurement it can be seen that sample A (unwashed-cork) has a low wettability relative to the two liquids test, the sample B (washed-cork) registered contact angles less than 90 degrees for water and the hydroalcoholic solution, which results in a scattering of liquid on the surface of the stopper, samples C (washed-stopper and coated after the washing process) and D (washed-stopper and coated during the washing process) have a low wettability with respect to the liquids under test and in the sample E (washed-stopper and with surface treatment) we observed that water and the hydroalcoholic solution have little affinity with the surface of the stopper. By FTIR-ATR analysis we found that a washed-cork and a coated-cork are very similar. From the results achieved, it was concluded that the coating applied during the washing process provides an improved barrier for wine progression throughout the cork stopper as well as in the level of the visual aspect of natural cork.

Índice

Índice	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS.....	V
ABREVIATURAS.....	VI
Preâmbulo	VII
1. Introdução	9
1.1. A empresa Amorim & Irmãos, S.A.....	9
1.2. A Cortiça.....	10
1.2.1. Estrutura celular da cortiça.....	12
1.2.2. Composição química da cortiça	15
1.3. Tipos de rolhas de cortiça	19
1.3.1. Rolhas naturais	19
1.3.2. Rolhas naturais multipeça	20
1.3.3. Rolhas naturais colmatadas	20
1.3.4. Rolhas técnicas.....	21
1.3.5. Rolhas de Champanhe.....	21
1.3.6. Rolhas aglomeradas	22
1.3.7. Rolhas capsuladas	22
1.4. Processo de produção de rolhas.....	23
2. O Processo de Lavação	28
2.1. O Processo de Branqueamento	28
2.1.1. Peróxido de Hidrogénio.....	29
2.2. Parâmetros a melhorar na lavação.....	30

2.3.	Revestimento de rolhas de cortiça durante o processo de lavação.....	31
2.3.1.	Composição de um produto de revestimento.....	31
3.	Objetivo do Trabalho.....	34
4.	Materiais e Métodos	35
4.1.	Amostras	35
4.2.	Metodologias e equipamentos.....	36
4.2.1.	Análise Sensorial	36
4.2.2.	Forças de Extração	36
4.2.3.	Absorção de vinho.....	37
4.2.4.	Vedação em tubo	38
4.2.5.	Progressão Capilar.....	39
4.2.6.	Análise Visual.....	39
4.2.7.	Medição de Ângulos de Contacto (θ)	40
4.2.8.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Atenuada Total (FTIR-ATR)	41
5.	Discussão e Resultados	42
6.	Conclusões	57
	Bibliografia.....	59
	Anexo	64
	Anexo A – Resultados.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - O descortiçamento do sobreiro. (Adaptado do site da APCOR)	11
Figura 2 - Representação esquemática da secção axial do sobreiro: (A) cortiça, (B) câmbio súbero-felogénico, (C) felogénio, (D) floema, (E) câmbio floema-madeira, (F) madeira, (G) casca, (H) canais lenticulares, (I) área de produção de rolhas, (J) anéis de crescimento anuais.(12)	12
Figura 3 – Imagem à esquerda: Células de cortiça (adaptado do site da APCOR). Imagem à direita: Disposição das células de cortiça segundo três direções de corte.....	13
Figura 4 - Constituição por camadas (4): A - parede terciária, B - parede secundária e C - parede primária.....	14
Figura 5 – Modelo proposto para a estrutura da suberina da epiderme da batata (<i>Solanum tuberosum</i>). (10)	16
Figura 6 - Percursos da lenhina: álcool <i>p</i> -cumarílico (à esquerda), álcool sinapílico (ao centro), álcool coniferílico (à direita).	17
Figura 7 - Exemplo de rolhas de cortiça natural.(1)	19
Figura 8 - Exemplo de rolhas de cortiça natural colmatadas.(1)	21
Figura 9 - a) Rolhas técnicas; b) Exemplo de rolhas de champanhe.(1)	22
Figura 10 - a) Exemplo de rolhas aglomeradas; b) Exemplo de rolhas capsuladas.(1).....	23
Figura 11 - Fluxograma simplificado do processo de fabrico de rolhas de cortiça natural.....	23
Figura 12 - Constituintes de um produto de revestimento.	32
Figura 13 - Equipamentos utilizados nos ensaios de forças de extração: (a) <i>Extralab</i> da <i>Egitron</i> ; (b) Rolhador semiautomático da <i>Bertolaso</i>	37
Figura 14 - Aparelho utilizado para testar a vedação em tubo das rolhas.....	39
Figura 15 – Equipamento DataPhysics OCA-20 utilizado na medição de ângulos de contacto.	40
Figura 16 - Valores das forças de extração obtidos pelas amostras da Tabela 2: a) à Temperatura Ambiente; b) a Frio; c) a Quente.....	46
Figura 17 - Absorção de vinho entre as amostras 1 e 2, 3 e 4.	48

Figura 18 - Absorção de vinho entre as amostras 5 e 6, 7 e 8.	49
Figura 19 – Efeito de capilaridade em rolhas acabadas de brocar a) e rolhas provenientes de diferentes lavagens existentes na A&I (b), c) e d))......	51
Figura 20 - Comparação da progressão do líquido sobre as rolhas (a) com lavação e sem revestimento e (b) com lavação e com revestimento aplicado durante a lavação.	52
Figura 21 - Registo das classes obtidas na escolha eletrónica.	52
Figura 22 - Espectros de FTIR-ATR de uma rolha sem lavação e uma rolha com lavação.	56
Figura 23 - Espectros de FTIR-ATR de uma rolha com lavação, uma rolha com lavação e revestimento aplicado durante a lavação e do revestimento após secagem.....	56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Medidas mais comuns de rolhas de cortiça natural para diferentes garrafas.	20
Tabela 2 - Identificação das Amostras.	35
Tabela 3 - Painel amostral utilizado na medição do ângulo de contacto.	35
Tabela 4 - Defeitos encontrados pelas amostras da Tabela 2.	43
Tabela 5 - Valores obtidos para as forças de extração pelas amostras da Tabela 2.	45
Tabela 6 - Valores obtidos para a absorção de vinho pelas amostras da Tabela 2, expressa em percentagem.	47
Tabela 7- Comportamento das amostras à vedação em tubo às diferentes pressões.	50
Tabela 8 - Registo dos ângulos de contacto com água e solução hidroalcoólica nas diferentes amostras da Tabela 3.	53

ABREVIATURAS

GA – Grupo Amorim

A&I – Amorim & Irmãos, S.A.- Unidade Industrial de Lamas

CIPR - Código Internacional das Práticas Rolheiras

I&D – Amorim & Irmãos, S.A.- Departamento de Investigação & Desenvolvimento

ROSA - *Rate of Optimal Steam Application*

TCA – 2,4,6-tricloroanisol

FTIR-ATR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada

Preâmbulo

O trabalho que consta da presente dissertação foi realizado durante o estágio curricular no Departamento de Engenharia de Produto e Tecnologia da empresa Amorim & Irmãos, S.A. (A&I). Durante o estágio, para além de atingidos todos os objetivos inicialmente propostos, foi também possível o acompanhamento e concretização de outros projetos que se encontram ao abrigo da confidencialidade interna da empresa. Desta forma, os resultados obtidos nestes projetos não são mencionados na presente dissertação. Os projetos referidos estão relacionados com o processo de lavação, de colmatagem e de revestimento de rolhas de cortiça natural e de aglomerado, dos quais se destacam:

- Validação de novos processos de lavação para Unidades Industriais do Grupo Amorim (GA), nas quais estão incluídas as seguintes tarefas;
 - Acompanhamento/execução dos ensaios semi-industriais e industriais;
 - Análise visual e interpretação dos resultados;
 - Elaboração dos respetivos relatórios de validação.
- Validação de novos produtos de revestimento para os diferentes tipos de rolha, nas quais estão incluídas as seguintes tarefas:
 - O planeamento e execução de ensaios de revestimento na fábrica piloto, semi-industriais e industriais;
 - A interpretação de resultados;
 - A elaboração dos relatórios de validação.
- Atualização dos programas de lavação, colmatagem e revestimento, utilizados nas diversas unidades industriais.

1. Introdução

1.1. A empresa Amorim & Irmãos, S.A.

O GA teve origem em 1870 e, é hoje uma das maiores, mais empreendedoras e dinâmicas, empresas de origem portuguesa.(1) Líder mundial da indústria da cortiça há mais de 140 anos, a atividade do GA evoluiu substancialmente desde a sua criação:

- Diversificou-se - aumentou a possibilidade de utilizações e aplicações da cortiça;
- Internacionalizou-se – é atualmente uma das mais internacionalizadas das empresas portuguesas, com operações em dezenas de países, de todos os continentes.
- Profissionalizou-se - com unidades industriais capazes de produzirem todos os produtos derivados da cortiça, esta definiu uma nova estratégia: a diferenciação pela qualidade, intensificando assim as suas políticas e competências em investigação e controlo da qualidade.

Para além disso, o GA tem investido em diversas áreas como o imobiliário, a energia, o turismo, o sector financeiro e o desenvolvimento de produtos naturais de excelência.(2)

Em 2005, o GA reorganizou o seu portfólio de negócios, recentrando os seus interesses na Corticeira Amorim. A Corticeira Amorim S.G.P.S, S.A. é a maior empresa mundial de produtos de cortiça e está organizada em várias unidades de negócios:(3)

- Matérias-primas (Amorim Natural Cork, S.A) – responsável pelas atividades de compra, armazenagem e a preparação da cortiça;
- Rolhas (A&I) – responsável pela produção e fornecimento de rolhas de cortiça (natural, aglomerado e colmatado);
- Aglomerados Compósitos (Amorim Cork Composites, S.A.) – responsável pela oferta inovadora de compósitos de cortiça para várias aplicações como a selagem, isolamento térmico, acústico e vibratório;
- Revestimentos (Amorim Revestimentos, S.A.) – responsável pela produção de pavimentos e revestimentos com incorporação de cortiça;
- Isolamentos (Amorim Isolamentos, S.A.) - responsável pela produção de materiais de isolamento térmico e acústico em aglomerados expandidos de cortiça.

O presente trabalho, realizado na empresa A&I, teve como objetivos principais, a análise, o acompanhamento e a otimização do processo de lavagem das rolhas de cortiça natural.

1.2. A Cortiça

A cortiça que se extrai dos sobreiros é um tecido vegetal constituído por células mortas dispostas em parênquima suberificado, produzido pelo meristema súbero-felodérmico, e que faz parte do sistema da periderme que reveste o tronco e ramos do sobreiro, *Quercus suber* L.(4) A periderme é formada por três partes: o *felogénio* – camada celular com capacidade de divisão celular; o *felema*, ou súber – células de cortiça, produzido pelo felogénio para o exterior; e a *feloderme* – células semelhantes às da madeira, produzida pelo felogénio para o interior.(5)

O sobreiro é uma das espécies que tem a capacidade de manter essa primeira periderme (gerada pelo mesmo felogénio) durante toda a vida. Esta espécie distingue-se principalmente pela casca volumosa de tecido suberoso (cortiça), na qual reside atualmente o principal interesse económico da sua exploração.(6) Para além disso, apresenta a capacidade de regenerar um novo felogénio, com a mesma longevidade da primeira, de uma forma contínua e uniforme quando a primeira morre por lesões provocadas pelo exterior ou após a sua extração.(7)

A *Quercus suber* L. é uma árvore que se desenvolve nas zonas mediterrânicas e mediterrânicas de influência atlântica, e está presente particularmente na Península Ibérica, no Sul de França e Itália e no Norte de África.(7) Na verdade, Portugal tem estado, desde sempre, ligado a este recurso natural e tem sido, nas últimas décadas, o maior produtor e exportador mundial de cortiça.

O descortiçamento (Figura 1) encontra-se regulamentado pelo Decreto-lei N.º 169/2001, que estabelece medidas de proteção ao sobreiro. Segundo este, a cortiça é extraída do tronco periodicamente, geralmente de 9 em 9 anos, sob a forma de pranchas com a espessura apropriada ao processamento industrial (espessura suficiente para delas poderem ser brocadas rolhas).(8)



Figura 1 - O descortiçamento do sobreiro. (Adaptado do site da APCOR)

O primeiro descortiçamento (chamado desbóia) ocorre em sobreiros cujo perímetro do tronco, sobre a casca, medido a 1,30 metros do solo, exceda os 70 centímetros e ocorre em árvores com idades entre os 20-35 anos. A primeira cortiça produzida pelo sobreiro chama-se *cortiça virgem*, porém, esta cortiça não é adequada para o fabrico de rolhas porque possui uma estrutura muito irregular e

com uma dureza que torna difícil o seu processamento para produção de rolhas, destinando-se à trituração e à produção de aglomerados.(4, 9)

A segunda camada de cortiça produzida pela árvore designa-se por *cortiça de reprodução secundária* ou apenas *cortiça secundária*. Tal como a primeira, também esta não serve para a produção de rolhas, destinando-se igualmente à trituração. A partir do terceiro descortiçamento obtém-se a *cortiça de reprodução amadia* ou simplesmente *cortiça amadia*, que se destina ao fabrico das rolhas e que constitui finalmente a matéria-prima para esta indústria. Seguem-se então cerca de 10-15 ciclos de extração de cortiça, geralmente até aos 150 ou 200 anos de idade do sobreiro.(4, 9)

1.2.1. Estrutura celular da cortiça

A cortiça apresenta um aspeto quase homogéneo, sem aparente diferenciação celular, pois a sua estrutura celular não é visível devido às reduzidas dimensões das suas células. No entanto são visíveis fendas na sua estrutura macroscópica, denominadas de lenticelas ou canais lenticulares (ilustradas na Figura 2), e estas devem-se à presença de canais lenticulares que atravessam as camadas de cortiça desde o exterior até ao felogénio, e possuem uma coloração escura o que os torna ainda mais visíveis. Os canais lenticulares são responsáveis pelas trocas gasosas entre o exterior e o interior da árvore.(4, 10, 11)

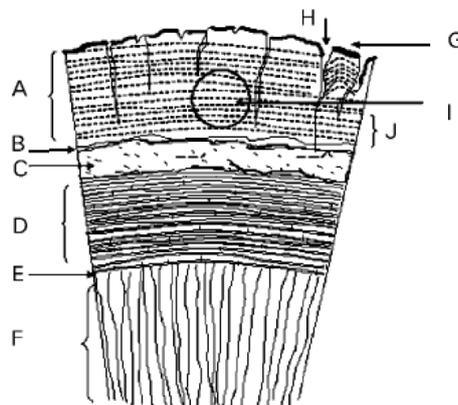


Figura 2 - Representação esquemática da secção axial do sobreiro: (A) cortiça, (B) câmbio súbero-felogénico, (C) felogénio, (D) floema, (E) câmbio floema-madeira, (F) madeira, (G) casca, (H) canais lenticulares, (I) área de produção de rolhas, (J) anéis de crescimento anuais.(12)

A análise de uma secção de cortiça é normalmente feita através de um esquema que define três direções principais e três secções principais, perpendiculares a cada uma das direções principais (Figura 3). As três principais direções definidas para este material são: a *radial* (segundo o raio da árvore), a *axial* (segundo o eixo do tronco) e a *tangencial* (tangente à circunferência do tronco). Em relação às secções, a secção perpendicular à direção radial designa-se por *tangencial* (por ser tangente ao tronco da árvores), a secção perpendicular à direção axial é a secção *transversal* (por ser transversal ao tronco) e a secção perpendicular à direção tangencial designa-se por secção *radial* (por ser segundo o raio do tronco).(4, 12)

A parede celular apresenta 5 camadas: uma camada média constituída por celulose fortemente lenhificada e de espessura muito reduzida (parede primária), duas camadas interiores bastante mais espessa constituídas fundamentalmente por suberina (parede secundária) e duas camadas de natureza celulósica (parede terciária).(11)

O interior da cortiça é composto por uma estrutura alveolar com pequenas células dispostas de um modo compacto, sem espaços livres, e de forma aproximadamente prismática, empilhadas em camadas na direção radial do tronco da árvore, ligadas entre as bases (Figura 3).(13)

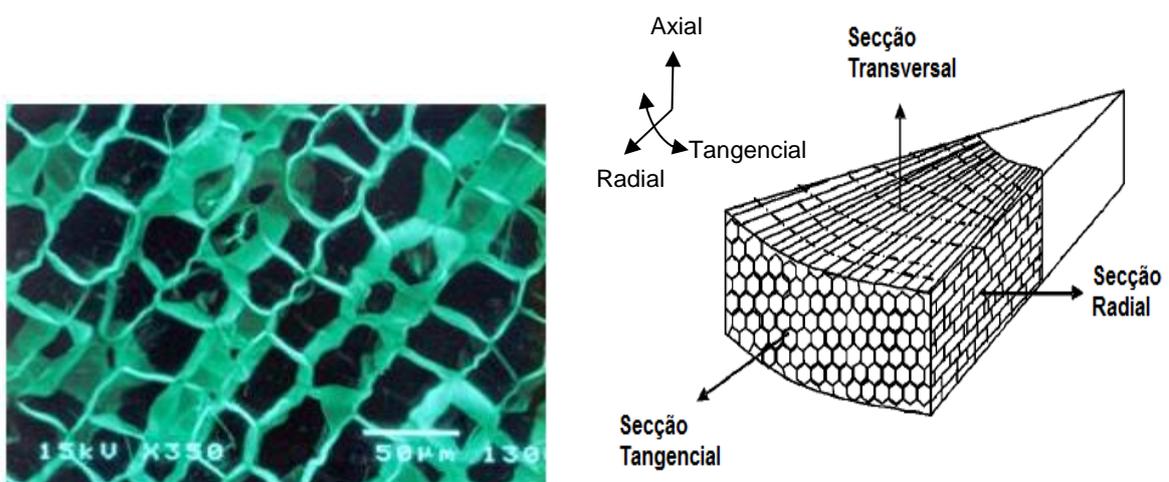


Figura 3 – Imagem à esquerda: Células de cortiça (adaptado do site da APCOR). Imagem à direita: Disposição das células de cortiça segundo três direções de corte.

Microscopicamente as paredes celulares da cortiça são constituídas pelas paredes primária, secundária e terciária, individualizadas e com diferentes composições químicas.(4) Na Figura 4 encontra-se representada a ultraestrutura da parede celular da cortiça que em geral apresenta uma espessura de 1,1-1,4 μm .(14)

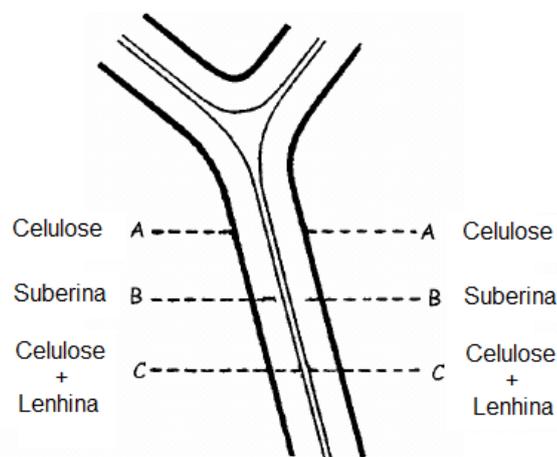


Figura 4 - Constituição por camadas (4): A - parede terciária, B - parede secundária e C - parede primária.

A estrutura da cortiça confere a este material propriedades físicas únicas, das quais se destacam:(6) a densidade, que varia entre os 0,160 g/dm^3 e 0,220 g/dm^3 (a cortiça contém no seu volume 90% de ar encerrado em células impermeáveis e cada centímetro cúbico contém entre 30 a 42 milhões de células) que lhe confere a tão conhecida fluatuabilidade; a elasticidade ($13 \text{ MN}/\text{m}^2$), a compressibilidade e a impermeabilidade que justificam o seu emprego na indústria rolheira e que se deve à presença da suberina e à grande flexibilidade das membranas celulares; a eficiência isoladora do ponto de vista acústico, térmico, que se deve ao facto do ar se encontrar encerrado em minúsculos compartimentos estanques, isolados por um material de baixa densidade e não higroscópico.

1.2.2. Composição química da cortiça

De uma forma geral, os constituintes químicos da cortiça encontram-se bem documentados apesar de a abundância dos seus componentes ser relativamente variável, sendo influenciada pela origem geográfica e qualidade da árvore, e até mesmo pela parte da árvore de onde a cortiça é retirada.(11, 15, 16)

A cortiça é composta maioritariamente por suberina (30-60%), por lenhina (19-22%), polissacarídeos (12-20%), tais como a celulose e a hemiceluloses, e extratáveis (9-20%), onde se incluem os compostos lipofílicos e fenólicos.(11, 12, 15-22)

- **A suberina**

A suberina, que representa cerca de 30-60% da composição da cortiça, é um biopolímero constituído por dois domínios, um alifático e outro aromático, que se encontra presente na parede celular da cortiça.(23)

O domínio alifático é constituído principalmente por segmentos de poliésteres ramificados, compostos na sua maioria por cadeias de ω -hidroxiácidos gordos ou de cadeia longa e ácidos α,ω -dicarboxílicos unidos entre si através de ligações éster e unidades de glicerol.(24, 25)

O domínio aromático é dividido em duas partes distintas, uma primeira composta por unidades do ácido ferúlico esterificadas com glicerol ou ácidos ω -hidroxiácidos gordos, que se encontra incorporada no domínio alifático. A segunda parte encontra-se separada do domínio alifático, e é constituída por unidades de ácido ferúlico ligadas entre si por ligações éster.

A suberina é considerada como o principal responsável pelas características hidrofóbicas e de isolamento da cortiça. A sua estrutura macromolecular ainda não é consensual, no entanto o seguinte modelo foi proposto por Bernardis (2002), obtido através da suberina presente na periderme da batata (Figura 5).

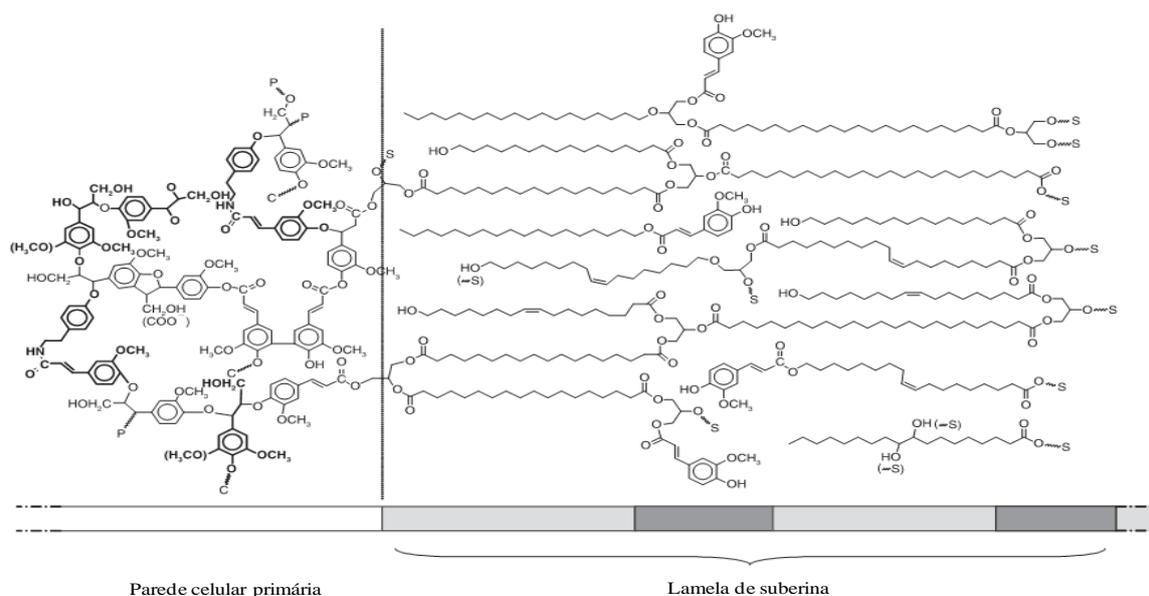


Figura 5 – Modelo proposto para a estrutura da suberina da epiderme da batata (*Solanum tuberosum*).⁽¹⁰⁾

- **A lenhina**

A seguir à suberina, a lenhina é o segundo componente estrutural mais importante e mais abundante nas paredes celulares da cortiça, representando cerca de 19-22% da composição da cortiça.^(4, 11) Tal como acontece na madeira, a lenhina funciona como um material de ligação entre os constituintes da parede celular, oferecendo rigidez e resistência ao material.^(4, 11, 26)

A lenhina é um heteropolímero amorfo reticulado de natureza aromática, e não regular, formado por unidades derivadas do fenilpropano^(27, 28), nomeadamente, *p*-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) e siringilo (S).^(27, 29, 30) Os três precursores destas unidades são, respetivamente, o álcool *p*-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (Figura 6).⁽³¹⁾

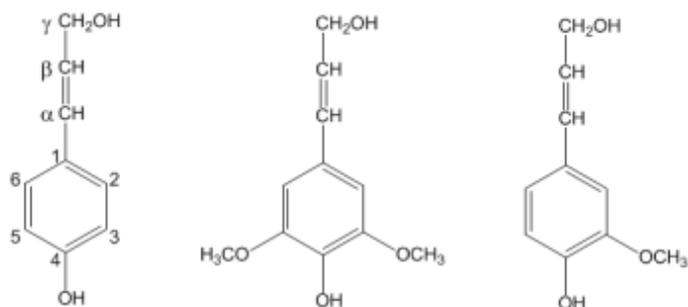


Figura 6 - Precursores da lenhina: álcool *p*-cumarílico (à esquerda), álcool sinapílico (ao centro), álcool coniferílico (à direita).

- **Polissacarídeos (Celulose e Hemiceluloses)**

A celulose é o composto orgânico natural mais abundante e disponível na biomassa vegetal, representado cerca de 9% na cortiça.(11, 32) É um polímero linear constituído por unidades de β -D-glucopiranosose ligadas entre si por ligações glicosídicas β -(1→4). (27, 31)

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos que possuem uma estrutura geralmente ramificada, amorfa, com peso molecular muito inferior à celulose, e surgem em estreita associação com a celulose e a lenhina, contribuindo também para a rigidez estrutural à célula de cortiça.(31) As hemiceluloses representam 11% da massa da cortiça.(11)

Contudo, se considerarmos o teor de polissacarídeos existente na cortiça (12-20%), podemos afirmar que o papel desempenhado por estes nas paredes celulares da cortiça não será tão determinante como é na madeira (70-80%). Para além disso, não existem estudos específicos sobre os polissacarídeos da cortiça, desconhecendo-se, por exemplo, o respetivo grau de polimerização e a cristalinidade, assim como a orientação das microfibrilas.(4)

- **Extratáveis**

A cortiça possui na sua composição química, uma quantidade considerável de substâncias que não são constituintes estruturais da parede celular e que podem ser removidos por extração com solventes.(11) Os extratáveis da cortiça incluem

muitas famílias de compostos, nomeadamente, *n*-alcanos, *n*-alcanóis, ceras, triterpenos, ácidos gordos, glicerídeos, esteróis, compostos fenólicos e polifenólicos. Geralmente, classificam-se em dois grupos: um constituído por compostos lipofílicos, solubilizados por solventes de baixa polaridade como, por exemplo, o diclorometano; outro constituído por compostos fenólicos extraídos com solventes polares como, por exemplo, a água.(4) Os compostos lipofílicos representam cerca de um terço do total dos extratáveis. Os principais componentes são triterpenos (cerina, friedelina, betulina e ácido betulínico),(12, 33-35) que correspondem a cerca de metade dos compostos lipofílicos extraídos. Incluem-se ainda os *n*-alcanos, os *n*-alcanóis e também foi detetada a presença de esteróis. (36, 37)

Os compostos fenólicos extraídos com etanol e água incluem compostos fenólicos simples (derivados de fenóis, ácidos fenólicos, ácidos benzóicos e ácidos cinâmicos) e principalmente poliméricos (taninos).(38) Os ácidos fenólicos são os fenóis de baixo peso molecular mais abundantes na cortiça.(20, 21) Considerando os valores médios globais, o componente maioritário deste grupo é o ácido elágico, seguido pelo ácido 3,4-di-hidroxibenzóico, o ácido vanílico e o ácido gálico; os ácidos cinâmicos (ferúlico e cafeico) apresentam-se em concentrações mais baixas.(21) Os aldeídos cinâmicos e benzóicos, e as cumarinas são os componentes minoritários.(21) (36, 37)

No que diz respeito à composição de taninos da cortiça *Quercus suber* pode dividir-se em dois grupos: os taninos hidrolisáveis e as proantocianidinas. Os primeiros são normalmente constituídos por ésteres do ácido gálico (ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzóico) e outros compostos cíclicos (ácido hexahidroxi-difénico). Subdividem-se ainda em galotaninos ou elagitaninos, sendo este último o grupo que apresenta os níveis mais elevados na componente polifenólica.(22) As proantocianidinas têm como principais componentes as catequinas e as leucoantocianidinas, sendo as principais responsáveis pelas sensações gustativas dos vinhos, nomeadamente ao nível da adstringência.(36)

1.3. Tipos de rolhas de cortiça

A indústria rolheira produz uma vasta gama de rolhas, disponíveis em vários calibres e formatos, de forma a adaptarem-se à diversidade de garrafas e bebidas. O portfólio de rolhas da A&I confere-lhe uma posição ímpar no fornecimento da rolha ideal para qualquer segmento de bebidas.

1.3.1. Rolhas naturais

A rolha de cortiça natural (Figura 7) é um produto 100% natural e é aconselhada para a vedação de vinhos de reserva e vinhos que necessitem estagiar em garrafa um longo período de tempo. Esta vedação, se prolongada no tempo, promove a maturação do vinho, ou seja, a sua evolução através de inúmeros processos físico-químicos que ocorrem entre o vinho e a rolha. Além do mais, a rolha é capaz de se adaptar corretamente às irregularidades internas do gargalo garantindo uma perfeita vedação, mesmo que o vidro se dilate ou contraia, o que pode acontecer com a alteração da temperatura ambiente durante o transporte ou armazenamento.



Figura 7 - Exemplo de rolhas de cortiça natural.(1)

Na classificação comercial de rolhas naturais é frequente encontrar as seguintes classes, segundo critérios visuais distintos: Flor; Extra; Superior; 1º; 2º; 3º; 4º; 5º. A diferenciação das várias classes é feita em função do maior ou menor grau de porosidade da superfície cilíndrica da rolha.(39) As medidas mais comuns encontram-se na página seguinte, sendo que estas medidas podem variar de produtor para produtor.

Tabela 1 – Medidas mais comuns de rolhas de cortiça natural para diferentes garrafas.

	54x24 a 26mm	49x24 a 26 mm	45x24 a 26 mm	38x24 a 26 mm	38x22 mm	33x21 a 22 mm
Garrafa tipo Bordéus, Borgonha ou Reno (75 cl)	•	•	•	•	•	
Garrafas 50 cl			•	•	•	•
Meia garrafa (37,2 cl)				•	•	•
Estágio prolongado	•	•	•	•		
Estágio médio					•	•

1.3.2. Rolhas naturais multipeça

As rolhas naturais multipeça são fabricadas a partir de duas ou mais peças de cortiça natural coladas entre si através de uma cola aprovada para estar em contacto com alimentos. São rolhas feitas de cortiça de espessura insuficiente para o fabrico de rolhas naturais de uma só peça, e desta forma, este tipo de rolha não é recomendado para estágios de longo período pois não possuem o mesmo desempenho de uma rolha natural de uma só peça. Quer as medidas mais comuns, quer as classes existentes, são basicamente as mesmas que existem para as rolhas naturais de uma só peça. São também rolhas com dimensões mais elevadas e portanto são muito usadas em garrafas de grandes formatos, pois estas garrafas exigem calibres de rolha maiores e, como tal, mais difíceis de fabricar numa só peça.⁽⁴⁰⁾

1.3.3. Rolhas naturais colmatadas

As rolhas colmatadas (Figura 8) são rolhas de cortiça natural com os poros (lenticelas) preenchidos com pó de cortiça resultante da retificação das rolhas e/ou discos de cortiça natural. Para a fixação do pó nas lenticelas é utilizada uma cola à base de resina natural e de borracha natural, aprovadas para o uso em

materiais que vão estar em contacto com alimentos. A colmatagem é na sua essência um processo de melhoramento estético da rolha natural, não apenas o aspeto visual da rolha (torna a rolha muito mais homogénea), mas também o seu desempenho (ajuda na vedação). O processo de colmatagem é aplicado geralmente em rolhas naturais de classes inferiores, e portanto de menor qualidade porque possuem bastantes lenticelas na superfície e que seriam então encaminhadas para a trituração. Desta forma, é possível obter uma melhor vedação na garrafa.⁽⁴¹⁾



Figura 8 - Exemplo de rolhas de cortiça natural colmatadas.(1)

1.3.4. Rolhas técnicas

As rolhas técnicas (Figura 9a) são constituídas por um corpo formado por aglomerado de grânulos de cortiça com discos de cortiça natural colados no seu topo – ou em ambos os topos – e foram criadas para engarrafar vinhos destinados a ser consumidos, em geral, num prazo curto (2-3 anos). Na ligação dos discos de cortiça aos topos do cilindro de cortiça, são usados aglutinantes/colas aprovados para serem usadas em produtos que vão estar em contacto com alimentos.⁽⁴²⁾

1.3.5. Rolhas de Champanhe

As rolhas de champanhe são especialmente concebidas para vedar Champanhe, vinhos espumantes ou vinhos espumosos (gaseificados) e sidra. As rolhas de champanhe (Figura 9b) podem ser consideradas como fazendo parte das rolhas

técnicas, pois são produzidas a partir de um corpo formado por aglomerado de grânulos de cortiça, ao qual, num dos topos, pode ser aplicado um, dois ou três discos de cortiça natural selecionada que ficará em contacto com o vinho.

As rolhas de Champanhe possuem um diâmetro superior às restantes rolhas, o que se torna crucial para suportar as elevadas pressões existentes nas garrafas.⁽⁴³⁾

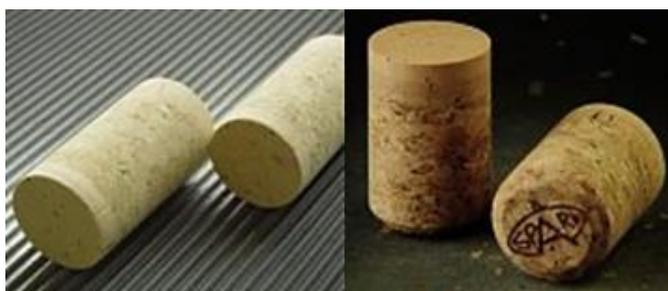


Figura 9 - a) Rolhas técnicas; b) Exemplo de rolhas de champanhe.(1)

1.3.6. Rolhas aglomeradas

As rolhas aglomeradas (Figura 10a) são inteiramente fabricadas a partir de grânulos de cortiça provenientes da produção de rolhas naturais. As rolhas aglomeradas podem ser fabricadas por moldagem individual ou por extrusão, sendo que em ambos os métodos, tal como acontece nas rolhas técnicas e de champanhe, a substância aglutinadora terá de ser uma cola aprovada para o uso em materiais em contacto com alimentos. Estas rolhas são ideais para vinhos de consumo rápido (período de tempo que não deverá ultrapassar, em geral, os 2 anos), nos quais o fator preço aliado a um bom desempenho é determinante.⁽⁴⁴⁾

1.3.7. Rolhas capsuladas

A rolha capsulada (Figura 10b) é uma rolha de cortiça cujo no topo é colocada uma cápsula de madeira, PVC, porcelana, metal, ou vidro, entre outros materiais. Esta rolha é geralmente utilizada em vinhos licorosos/generosos ou em bebidas

espirituosas que, quando saem para o mercado, estão prontos a ser consumidos. Os grandes exemplos são a generalidade dos Vinhos do Porto, Vinhos da Madeira Sherry, Calvados, Moscatel de Setúbal e, também, Whisky, Vodka, Cognac, Armagnac, Brandy, Licores e Aguardentes. Este tipo de rolha é muito prática para os consumidores, pois permite uma fácil extração e reutilização – fator importante para garrafas cujo conteúdo não é consumido de uma só vez.⁽⁴⁵⁾



Figura 10 - a) Exemplo de rolhas aglomeradas; b) Exemplo de rolhas capsuladas. (1)

1.4. Processo de produção de rolhas

O processo de transformação da cortiça para a produção de rolhas encontra-se esquematizado na Figura 11.



Figura 11 - Fluxograma simplificado do processo de fabrico de rolhas de cortiça natural.

As fases mais relevantes do processo produtivo são as seguintes:

➤ **Processamento da matéria-prima**

Nesta etapa, a cortiça é rececionada na forma de pranchas, que são então sujeitas a uma etapa de controlo de qualidade, nomeadamente no que diz respeito ao seu peso, humidade e ainda o tempo de repouso (período mínimo de 6 meses após a extração da árvore) a que foram submetidas. Posteriormente realiza-se a separação da cortiça de acordo com a sua qualidade e calibre.(46, 47)

➤ **Cozedura**

O processo de produção de rolhas de cortiça natural inicia-se com a lavagem/cozedura das pranchas de cortiça amadia em água a ferver durante pelo menos uma hora. Esta cozedura assegura a desinfeção, a extração de substâncias fenólicas (principalmente taninos) que posteriormente poderiam contaminar as bebidas, o aumento da sua espessura e o melhoramento da qualidade da cortiça.(46, 47)

➤ **Estabilização**

No final do processo de cozedura, ocorre um período de estabilização (entre 1 a 4 semanas) durante o qual as pranchas são secas ao ar livre, com o objetivo de as aplanar e atingirem uma dureza e um teor de humidade (entre 6 a 8%) que permitam o seu corte/traçamento.(46, 47)

➤ **Traçamento e escolha**

Neste processo é efetuado um leve corte nas arestas da prancha de cortiça que permite avaliar melhor a qualidade da cortiça da prancha possibilitando assim a sua separação em diferentes classes. É também nesta etapa que se efetua a separação de toda a cortiça com defeitos, imprópria para ser utilizada na fabricação de rolhas de cortiça natural.(46, 47)

➤ **Rabaneação**

Após o traçamento e escolha, segue-se o processo denominado por rabaneação. Este processo, que pode ser manual ou semiautomático, consiste no corte das pranchas de cortiça em tiras/traços com uma largura ligeiramente superior ao comprimento da rolha a fabricar.(46, 47)

➤ **Brocagem**

De seguida, executa-se o processo de brocagem que consiste na perfuração dessas tiras de cortiça com uma broca, obtendo-se assim uma rolha cilíndrica em conformidade com os limites dimensionais desejados. A rolha é brocada no sentido perpendicular ao comprimento da tira de cortiça (ou seja, perpendicular ao crescimento da cortiça), de modo a que os canais lenticulares (poros) fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha, elevando assim a característica de vedação da rolha de cortiça.(46, 47)

➤ **Retificação Dimensional**

Neste passo, tanto o corpo com os topos das rolhas sofrem, respetivamente, correções no diâmetro (operação denominada por ponçamento) e no comprimento (operação denominada por topejamento). Este processo permite obter as dimensões finais previamente especificadas pelo cliente para a rolha de cortiça.(46, 47)

➤ **Lavação**

A lavação consiste num conjunto de operações destinadas a assegurar a limpeza, o desempoeiramento e a desinfeção das rolhas com o objetivo de as preparar para o acabamento final. Aqui qualquer pó, terras e outros detritos ou qualquer produto contaminante que possa ter sido absorvido ao longo do percurso é removido e é por esses motivos, prática obrigatória nos processos de lavação segundo o CIPR. De seguida, as rolhas seguem para um processo de secagem, dado que o excesso de humidade torna a cortiça mais suscetível a contaminações microbiológicas.(46, 47)

➤ **ROSA[®]**

A migração de compostos clorados, como por exemplo o 2,4,6-tricloroanisol (TCA), presente nas rolhas de cortiça sempre foi um dos desafios mais angustiantes da indústria corticeira. Com o propósito de solucionar esse problema, a A&I desenvolveu o processo ROSA[®] (do inglês “*Rate of Optimal Steam Application*”), que usa vapor de água e condições de temperatura controlada para extrair o TCA e outros compostos orgânicos voláteis. Durante este processo, o TCA que se encontra na superfície da rolha é removido com sucesso.(48)

➤ **Escolha**

A escolha é uma operação destinada a separar e classificar as rolhas lavadas de acordo com o seu aspeto visual. A determinação de cada classe é atualmente feita por controlo automático da superfície das rolhas. Porém, em alguns casos, a seleção é ainda realizada manualmente por escolha visual. Durante esta fase, além de serem definidas as qualidades (ver secção 2.1 – Rolhas naturais), são também eliminadas as rolhas com defeitos.(46, 47)

➤ **Revestimento**

Esta etapa do processo só se aplica a rolhas lavadas e desinfetadas pelo ROSA[®] e é utilizado para mercados específicos (ou seja, cerca de 5% do volume de vendas das rolhas de cortiça natural, estas são revestidas). Tal como o próprio nome indica, esta etapa consiste em revestir a superfície da rolha com uma camada pigmentada. O objetivo de revestir a rolha é uniformizar a cor da superfície, bem como melhorar a vedação após o arrolhamento. Na empresa, o revestimento é realizado com a adição de um produto à base de elastómeros em emulsão aquosa, que possui ainda um corante de diferentes cores (creme, salmão, branco ou castanho), cuja composição química não é revelada nas fichas técnicas dos fornecedores.

Os objetivos do presente trabalho incidem sobre a combinação desta etapa com o processo de lavação, pelo que este tema será aprofundado no capítulo 2.

➤ **Marcação**

A marcação consiste na impressão na superfície das rolhas um texto e/ou logótipo, assim como a contramarca e o código do fornecedor (se aplicável). Esta operação não interfere no desempenho das rolhas, não sendo mais do que uma forma de personalizar as rolhas e assegurar a sua autenticidade e rastreabilidade, desde o fornecedor ao cliente. Os métodos mais comuns de marcação são a fogo, a tinta, por indução elétrica e, mais recentemente, a laser.(46, 47)

➤ **Tratamento de superfície**

Nesta etapa do processo de produção, a superfície das rolhas é revestida com silicone e/ou parafina. A parafina tem como função garantir a boa estanquidade da garrafa, e o silicone tem a função de lubrificar a superfície da rolha para que esta deslize no gargalo da garrafa sem grandes dificuldades tanto na sua inserção como na sua extração.(46, 47)

➤ **Expedição**

Após o tratamento de superfície, as rolhas são novamente sujeitas a um processo de seleção visual, são contadas e embaladas em sacos de polietileno cheios de SO₂ e seladas sob vácuo, minimizando-se desta forma o possível desenvolvimento microbiológico.(46, 47)

2. O Processo de Lavagem

O processo de lavagem de rolhas de cortiça encontra-se descrito no CIPR como prática obrigatória e caracteriza-se como um sistema de limpeza, desinfecção e branqueamento das rolhas de cortiça, conferindo-lhes um melhor aspeto visual e ausência de microrganismos.(47)

2.1. O Processo de Branqueamento

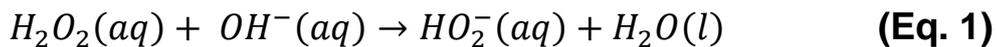
O processo de branqueamento visa eliminar a presença de grupos cromóforos na superfície da cortiça (nomeadamente associados à presença de grupos carbonilo e duplas ligações conjugadas ou sistemas aromáticos), que podem conferir cor indesejada à cortiça. Dada a falta de informação científica relativa ao processo de branqueamento de cortiça, pode assumir-se que as reações que ocorrem neste processo são comparáveis às que ocorrem nos processos de branqueamento de pasta de papel, quando envolve os mesmos reagentes.

Os agentes de branqueamento usados têm sofrido evoluções significativas no decorrer das últimas décadas, sempre de acordo com três princípios que estão relacionados entre si: aproveitar o máximo da sua eficiência, conter os gastos e decrescer os impactos ambientais por eles provocados.

Nos primórdios do processo de lavagem, o principal agente de branqueamento era o hipoclorito de cálcio (mais conhecido na indústria por cloreto de cal). No entanto, apesar de serem práticos, eficientes e económicos, geravam efluentes nocivos para o meio ambiente, quer pela carga orgânica quer pela presença de organocloradas. Estas últimas são formadas pelo cloro residual resultante deste processo que promove a formação de clorofenóis, por reação direta com os produtos resultantes da degradação da lenhina. Além disso, pela ação de microrganismos, estes clorofenóis podem sofrer um processo de metilação dando origem a cloroanisóis, os quais podem ser transferidos para o vinho, originando o defeito conhecido por “ gosto a rolha”.(49-52) Face a estes resultados, o seu uso foi decaindo para dar lugar a outros nitidamente mais viáveis como o peróxido de hidrogénio.(53)

2.1.1. Peróxido de Hidrogénio

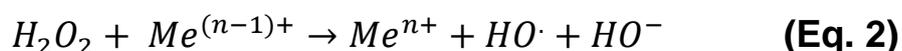
O peróxido de hidrogénio (H_2O_2) permite branquear a cortiça sem significativa remoção da lenhina. De acordo com a Equação 1, em meio alcalino, o H_2O_2 encontra-se em equilíbrio com o anião hidroperóxido (HO_2^-), um nucleófilo forte que se acredita ser a espécie ativa que reage com os grupos cromóforos da lenhina.



No branqueamento com H_2O_2 , existem duas reações principais que competem entre si: (1) a reação entre o anião hidroperóxido e os grupos cromóforos presentes na lenhina que levam ao aumento da brancura da cortiça e (2) a reação de decomposição do H_2O_2 em água e oxigénio molecular. De forma a maximizar a eficiência do H_2O_2 como um agente de branqueamento que preserve a lenhina e minimize a degradação da cortiça, a sua decomposição tem de ser controlada por: (1) condições de branqueamento ligeiramente alcalinas (utilizando o hidróxido de sódio), (2) estabilizadores inorgânicos, como silicato de sódio, Na_2SiO_3 .

A eficiência do H_2O_2 como agente de branqueamento pode ser afetada por vários parâmetros:(54)

- **Carga química de H_2O_2** - durante o branqueamento, o H_2O_2 decompõe-se rapidamente. Portanto, a alcalinidade tem de ser ajustada corretamente para que o peróxido se dissocie e a concentração do anião hidroperóxido seja a elevada para potenciar a brancura da cortiça. Quando a carga alcalina se encontra abaixo do ideal, a ação do H_2O_2 é reduzida e observa-se uma reversão na brancura.
- **Metais de transição** – em meio alcalino, iões de metais de transição (tais como o *Fe*, *Cu* e *Mn*) em forma de sais, podem catalisar a decomposição do H_2O_2 , através de uma reação do tipo Fenton (Equação 2):



- **Temperatura** – acima dos 120 °C, a decomposição do H_2O_2 é bastante rápida afetando negativamente a sua disponibilidade. À pressão atmosférica, uma temperatura de 90 °C permite um bom nível de branqueamento.
- **Tempo de reação** – o tempo de reação do H_2O_2 com a cortiça deve ser o mais longo possível para que o peróxido possa reagir eficazmente com os grupos cromóforos a rolha de cortiça. Contudo, quando maior o tempo de reação, menor é a produtividade da etapa de lavagem. A fim de se obter um certo nível de brancura, o tempo de reação pode ser encurtado pelo aumento da temperatura durante a reação, sendo os melhores resultados obtidos com um tratamento durante 30 minutos a 110 °C.

2.2. Parâmetros a melhorar na lavagem

O presente projeto enquadra-se numa estratégia implementada pela A&I no sentido de selecionar as melhores soluções de mercado, e ajustar a sua utilização, para obtenção de uma melhoria nas características visuais, nas progressões capilares e na qualidade das rolhas provenientes da lavagem, permitindo dessa forma produzir e comercializar um produto de elevada qualidade.

Na perspetiva de aplicar alterações no processo de lavagem de rolhas de cortiça que proporcionem uma melhoria qualitativa, foi necessário identificar os problemas inerentes às rolhas provenientes da lavagem, tendo-se concluído que existem dois parâmetros que precisam de ser melhorados: a qualidade visual das rolhas (uniformização da cor das rolhas lavadas) e as progressões capilares apresentadas mesmo após o tratamento de superfície.

Como resultado da pesquisa de produtos e da análise a processos existentes no mercado que permitam a resolução destes problemas (incluindo outros sectores, tais como indústria a química, farmacêutica, papel e alimentar), determinou-se que a introdução de uma fase de revestimento incorporada no processo atual de lavagem de rolhas poderá ser a solução. Esta solução, ainda não desenvolvida por

nenhuma empresa desta indústria, é apresentada na presente dissertação e vem suprir uma necessidade absoluta no sector. Este novo processo de lavagem visa evitar alterações significativas ao processo atual de lavagem, permitir que dois processos (lavagem e revestimento) sejam efetuados numa única etapa, possibilitar um menor desperdício de água e energia elétrica e impedir duas etapas de secagem na estufa (reduz ainda mais o consumo energético).

2.3. Revestimento de rolhas de cortiça durante o processo de lavagem

A fase de revestimento das rolhas de cortiça ocorrendo durante o processo de lavagem tem como objetivo aumentar a sua impermeabilidade, assim como a melhoria da qualidade visual tornando a sua cor mais uniforme. Para se obter um bom espalhamento de um revestimento sobre as rolhas é necessário que este possua características específicas, tais como, uma baixa viscosidade, condições de contacto favoráveis com o substrato, assim como uma velocidade de contacto elevada de forma a ser minimizada a presença de ar.

Para ser possível introduzir um produto de revestimento durante o processo de lavagem é necessário proceder a alterações na formulação do revestimento. Tendo em conta que esta informação é confidencial, não será mencionada neste trabalho de dissertação.

2.3.1. Composição de um produto de revestimento

Na formulação de um produto de revestimento é possível destacar duas fases principais de componentes, a fase contínua e a fase descontínua. (Figura 12).

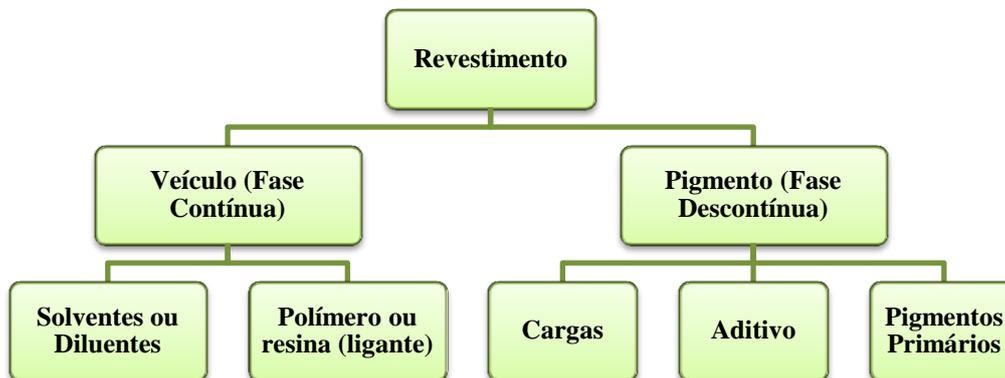


Figura 12 - Constituintes de um produto de revestimento.

De seguida descrevem-se mais em pormenor a função de cada um, para que no final seja possível compreender melhor como é que estes componentes interagem para dar as características desejadas na formulação de um produto de revestimento.

Os **Solventes** (orgânicos ou água) têm como principal função dissolver a resina. Têm também efeitos na viscosidade do revestimento, tornando-o menos viscoso e permitindo a sua aplicação. Os solventes irão evaporar após a aplicação do revestimento. Normalmente os solventes não são utilizados individualmente mas sim em misturas de dois, três ou mais e a forma como eles se agrupam, para melhor dissolver as resinas, está relacionada com os parâmetros de solubilidade desta.(55)

As **resinas** são a base de um revestimento. São responsáveis pela formação do filme e também pela maioria das propriedades do revestimento, tais como: retenção de cor, brilho, dureza, flexibilidade, resistência à fricção, resistência ao ataque químico e às intempéries.(55) A resina que constitui este revestimento é uma emulsão de um copolímero vinil-acrílico (informação disponibilizada pelo Fabricante do produto).

Os **pigmentos** são substâncias sólidas, em geral muito finas, insolúveis, usadas para conferir cor e opacidade ao revestimento. São divididos em pigmentos primários, que conferem a cor/opacidade, e inertes (cargas), que conferem

propriedades, tais como diminuição de brilho e mais consistência. O pigmento utilizado neste revestimento foi o dióxido de titânio (TiO_2), que proporciona uma brancura excepcional à cortiça ao dispersar a luz.(55)

Os **aditivos** são substâncias incorporadas em pequena percentagem e que melhoram diversas propriedades do revestimento. Tipicamente desempenham funções de surfactantes de bactericidas ou de fungicidas.(55)

As **cargas** são substâncias inorgânicas sob a forma de partículas mais ou menos finas com fraco poder de cobertura e insolúveis. Utilizam-se para dar corpo ao revestimento ou com o objetivo de modificar certas propriedades como a permeabilidade da película, a resistência química, o brilho, a viscosidade e a resistência à abrasão. Além disso, são também utilizados para reduzir os custos de produção uma vez que não são tão dispendiosos como os pigmentos. Algumas das cargas mais utilizadas são o carbonato de cálcio, a sílica, o talco e o óxido de zinco.(55)

3. Objetivo do Trabalho

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o impacto nos parâmetros de qualidade das rolhas, nomeadamente, ao nível da adequabilidade, funcionalidade, inerticidade química e inocuidade sensorial das rolhas de cortiça submetidas à aplicação de um produto de revestimento de base aquosa, durante o processo de lavação. Complementarmente, este trabalho deverá permitir uma avaliação qualitativa das características de hidrofobicidade conferidas às rolhas de cortiça por via da aplicação do produto em validação.

Tendo por base o enquadramento regulamentar aplicável às rolhas de cortiça, enquanto artigo de embalagem destinado a entrar em contacto com géneros alimentícios, realizaram-se análise sensorial, forças de extração, absorção de vinho, vedação em tubo, progressão capilar, medição de ângulos de contacto, análise visual e análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR). De seguida descrevem-se resumidamente os testes usados para avaliar a qualidade das rolhas obtidas segundo estes métodos.

4. Materiais e Métodos

4.1. Amostras

Todas as amostras de rolhas de cortiça utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Amorim & Irmãos, S.A.. Na Tabela 2 encontram-se identificadas as amostras utilizadas nos seguintes ensaios: análise sensorial, forças de extração, absorção e vedação em tubo. As rolhas utilizadas nestes ensaios foram retiradas de um lote de 40.000 rolhas com o calibre de 45x24 e classificadas como 2º.

Tabela 2 - Identificação das Amostras.

Amostra	Lavação*	Marcação	Tratamento de superfície aplicado
1	Padrão	Fogo	Emulsão Parafina + Óleo Silicone
2	Nova Lavação		
3	Padrão		Emulsão Parafina + Emulsão Silicone
4	Nova Lavação		
5	Padrão	Tinta	Emulsão Parafina + Elastómero de Silicone
6	Nova Lavação		
7	Padrão		Elastómero de Silicone
8	Nova Lavação		

* A lavagem Padrão significa que as rolhas de cortiça foram apenas lavadas; A Nova Lavação significa que as rolhas de cortiça foram lavadas e submetidas à etapa de revestimento durante o processo de lavagem.

Na Tabela 3 encontram-se identificadas as amostras utilizadas na medição dos ângulos de contacto.

Tabela 3 - Painel amostral utilizado na medição do ângulo de contacto.

Amostra	Tipo de rolha
A	Rolha sem lavagem
B	Rolha com lavagem
C	Rolha com lavagem e revestimento após a lavagem
D	Rolha com lavagem e revestimento durante a lavagem
E	Rolha com lavagem e tratamento de superfície

As rolhas para os ensaios de progressão capilar, análise visual e análise por FTIR-ATR foram retiradas de um lote de 100.000 rolhas.

4.2. Metodologias e equipamentos

4.2.1. Análise Sensorial

A análise sensorial, em cumprimento com a norma NP EN ISO 17025, foi realizada no Departamento de I&D da A&I, apenas pelo grupo de provadores e intervenientes ao processo.(56, 57) Procedeu-se à maceração de cinco rolhas de cada amostra em 250 mL de água desionizada durante 24 horas à temperatura ambiente. Após a maceração, compararam-se as amostras com revestimento e as respetivas amostras sem revestimento (Padrão – ver Tabela 2) da seguinte forma: amostra 1 com amostra 2, amostra 3 com amostra 4, amostra 5 com amostra 6 e por fim, amostra 7 com amostra 8. Cada um dos cinco provadores identificou qual a amostra diferente de uma série de três amostras, qual a sua amostra preferida e identificou os defeitos encontrados nas amostras que justificam a sua preferência.

4.2.2. Forças de Extração

Para a determinação das forças de extração seguiu-se a norma ISO 9727-5, rolhas de cortiça cilíndricas – Ensaio físicos – Parte 5: Determinação da força de extração.(58) Para tal, foram utilizados dois equipamentos: um rolhador para inserir a rolha na garrafa e um aparelho semiautomático de medição das forças de extração. O rolhador utilizado é um rolhador semiautomático da *Bertolaso*[®] e o aparelho de medição de forças de extração utilizado é a máquina *Extralab*[®] da *Egitron*[®], como se pode ver na Figura 13.

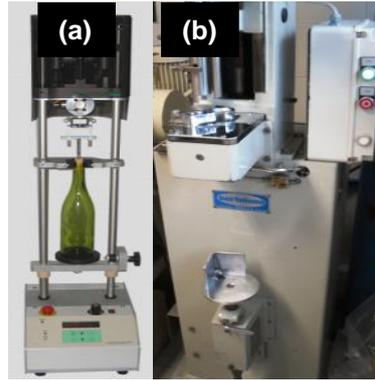


Figura 13 - Equipamentos utilizados nos ensaios de forças de extração: (a) *Extralab* da *Egitron*; (b) Rolhador semiautomático da *Bertolaso*.

Foram utilizadas 12 rolhas de cada amostra (1 a 8) e as forças de extração foram obtidas a partir de três ensaios diferentes, por forma a simular as possíveis condições a que a rolha poderá ser submetida. No primeiro ensaio, denominado por força de extração à temperatura ambiente, a rolha foi inserida na garrafa com vinho à temperatura ambiente, sendo extraída 24 horas depois. No segundo ensaio, denominado por força de extração a frio, a rolha foi inserida numa garrafa com vinho à temperatura ambiente, estabilizando uma hora e colocada no frigorífico a uma temperatura de 4°C, durante 24 horas. Retiraram-se as garrafas após ao fim desse tempo, procedendo-se de seguida a extração da rolha. No último ensaio, denominado por força de extração a quente, colocaram-se as garrafas com vinho (sem rolha) dentro de uma estufa a 60°C. Depois de atingir essa temperatura inseriu-se a rolha (rapidamente para não deixar arrefecer). Seguiu-se um período de estabilização de uma hora e deixaram-se as garrafas arrefecer à temperatura ambiente durante 24 horas, sendo extraída no fim desse tempo. Os valores das forças de extração devem estar compreendidos entre os 15-40daN.

4.2.3. Absorção de vinho

Para avaliar o comportamento de uma rolha ao nível da absorção de vinho seguiu-se o método implementado na unidade industrial Amorim Distribuição.

Antes de se proceder ao ensaio, foram pesadas 12 rolhas utilizando uma balança AB204 *Mettler Toledo*. De seguida, de inserir as rolhas nas garrafas foi necessário aguardar cerca de uma hora para que estas estabilizassem. Colocaram-se as garrafas deitadas numa estufa B5042 da *Heraeus* a 35 °C durante uma semana. No final dessa semana, retiraram-se as garrafas da estufa e estas permaneceram no exterior até atingirem a temperatura ambiente. Recorrendo ao equipamento de medição de forças de extração, as rolhas foram removidas das garrafas, procedendo-se posteriormente à sua pesagem. A diferença de massa da rolha no final relativamente à massa inicial corresponde à absorção de vinho pela rolha e é dada pela seguinte Equação 3:

$$\text{Absorção (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{(Eq. 3)}$$

m_i – massa inicial em grama; m_f – massa final em grama. O resultado final é dado pela média dos resultados individuais obtidos e expresso em percentagem, arredondado à décima. De acordo com os padrões da empresa, as rolhas com valores de absorção acima de 15% não estão em conformidade.

4.2.4. Vedação em tubo

Este método tem como base a norma ISO 9727– 6, rolhas de cortiça cilíndricas – Ensaio físicos – Parte 5: Determinação da força de extração. Introduziram-se 7 rolhas em tubos cónicos de 18,5x20 mm. Em cada tubo introduziram-se também cerca de 2 mL de vinho e fixaram-se os tubos no suporte (Figura 14). Após estabilização durante 1 hora registou-se a existência ou não de progressão de vinho e fugas para uma pressão de 0 bar. De seguida, aumentou-se a pressão para 0,5 bar e após 10 minutos registou-se a existência ou não de progressão de vinho e fugas. De seguida, a pressão é aumentada a cada 10 minutos em 0,5 bar até se atingir 1,5 bar. A progressão de vinho é obtida a partir da seguinte equação:

$$P (\%) = \frac{p}{c} \times 100 \% \quad \text{(Eq. 3)}$$

P – percentagem de progressão (%); p - progressão de vinho na superfície da rolha (mm); c – comprimento da rolha (mm).



Figura 14 - Aparelho utilizado para testar a vedação em tubo das rolhas.

4.2.5. Progressão Capilar

Foram escolhidas 10 rolhas, ao acaso, de um ensaio de lavação sem revestimento e de um ensaio com o revestimento introduzido durante a lavação. Verteu-se para um tabuleiro retangular uma solução hidroalcoólica a 12%, de forma a atingir uma altura de, aproximadamente, 3mm. A esta solução adicionaram-se 10 gotas de azul-de-metileno para permitir observar-se a progressão capilar da solução na rolha. Colocaram-se cuidadosamente as rolhas no tabuleiro, apoiadas sobre um dos topos, onde permanecendo em contacto com a solução durante um período de 24 horas. No final das 24 horas, as rolhas foram retiradas do tabuleiro e colocadas em cima de uma folha de papel absorvente. O efeito da progressão capilar foi então fotografado e apresentado como imagem.

4.2.6. Análise Visual

Tendo em conta que a classificação das rolhas tem como base as características visuais das rolhas, não existe nenhum método que possa ser seguido. Desta forma, o método escolhido para registar e apresentar as diferenças visuais entre

rolhas lavadas e sem revestimento (padrão) e rolhas com o revestimento introduzido durante a lavagem envolvem o uso de um equipamento eletrónico de escolha de rolhas de cortiça. O recurso a este equipamento industrial permite contar e separar as rolhas em diferentes classes tendo em conta o contraste da superfície da rolha e os poros.

4.2.7. Medição de Ângulos de Contacto (θ)

A medição dos ângulos de contacto foi realizada no Departamento de Química da Universidade de Aveiro num equipamento *DataPhysics OCA-20* (Figura 15), usando o método da Gota Sésil. A deposição da gota foi feita utilizando uma seringa de precisão de 500 μ L (modelo DS500/GT), e o ângulo de contacto obtido recorrendo ao *software SCA20*, para visualização do perfil da gota e determinação do ângulo de contacto através do método de *Laplace-Young*. As medições foram executadas à temperatura ambiente, com o recurso a dois líquidos: água destilada e uma solução hidroalcoólica a 14%. A solução hidroalcoólica foi preparada medindo-se 29 mL de etanol para um balão volumétrico de 200 \pm 0,15mL, perfazendo-se o volume total com água destilada.



Figura 15 – Equipamento DataPhysics OCA-20 utilizado na medição de ângulos de contacto.

4.2.8. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Atenuada Total (FTIR-ATR)

Todos os ensaios de FTIR-ATR foram realizados no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, tendo-se utilizado um espectrofotómetro *Spectrum BX* da *Perkin Elmer* com acessório de ATR horizontal de 10 reflexões. Os ensaios foram realizados na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} , após 128 varrimentos. Para cada amostra de rolha de cortiça cortaram-se uma tira longitudinal na superfície. Obtiveram-se espectros de 2 pontos (um ponto próximo de cada extremo da tira) de uma rolha sem lavagem, uma rolha com lavagem, uma rolha com lavagem e revestimento durante a lavagem e ao produto de revestimento. O produto de revestimento foi seco numa estufa a 60 °C durante 24 horas.

5. Discussão e Resultados

- **Análise Sensorial de rolhas**

As diversas provas sensoriais realizadas entre as amostras com revestimento e as respectivas as amostras sem revestimento mostram que não existem diferenças significativas entre as amostras 5 e 6, 7 e 8. Por outro lado, as provas sensoriais entre as amostras 1 e 2 e 3 e 4 apresentam diferenças significativas. Os provadores atribuíram uma preferência às amostras 1 e 3 (que correspondem às rolhas sem revestimento), da ordem dos 88% e 84%, respectivamente. Em consequência disso, as amostras 2 e 4 (que correspondem às rolhas com revestimento) apresentam somente preferências da ordem dos 13% e 16%, respectivamente.

A análise pormenorizada à Tabela 4 permite verificar que as amostras 2 e 4 apresentam uma maior incidência de defeitos (com descritores a fumo, queimado, podre, cartão, borracha e menos neutro), na ordem dos 67% e 78%. Para além disso, é importante referir que estas amostras apresentaram um odor intenso a fumo/queimado durante todo o ensaio, resultante da rutura do filme do revestimento provocado pela marcação a fogo destas rolhas. Isto justifica a maior incidência de defeitos encontrados nestas amostras. Apesar de ter sido evidente o odor a fumo apresentado pelas rolhas, tal não prejudica o objetivo de validação do revestimento, visto que esse odor tende a desaparecer algum tempo depois de estabilização. De salvaguardar também os bons resultados obtidos pelas rolhas das amostras 6 e 8 (rolhas com revestimento), marcadas a tinta, que não apresentaram diferenças sensoriais significativas quando comparadas com as amostras 5 e 7 (rolhas sem revestimento).

Tabela 4 - Defeitos encontrados pelas amostras da Tabela 2.

	Amostra	Série	Descritores Sensoriais											Resultados		
			M	B	V	C	F	Q	T	Qu	Co	Bo	P	MN	nº	%
Sem Revestimento	1	1					1	1							2	9,1
		2						1							1	4,5
		3													0	0,0
		4													0	0,0
Sem Revestimento	1	5													0	0,0
		6	1												1	4,5
		Total	1	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	4	16,7
		%	4,2	0,0	0,0	0,0	4,2	8,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,7	
Com Revestimento	2	1													0	0,0
		2						1							1	4,2
		3					1	2							3	12,5
		4					1	3							4	16,7
Com Revestimento	2	5					3	1							4	16,7
		6					1	2					1	4	16,7	
		Total	0	0	0	0	6	9	0	0	0	0	1	0	16	66,7
		%	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	37,5	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	0,0	66,7	
Sem Revestimento	3	1						1							1	2,9
		2						1							1	2,9
		3						2				1			3	8,8
		4													0	0,0
Sem Revestimento	3	5													0	0,0
		6													0	0,0
		Total	0	0	0	0	0	4	0	0	0	1	0	0	5	12,5
		%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0	0,0	12,5	
Com Revestimento	4	1						1				1			2	7,7
		2					1	1				1		1	4	15,4
		3					2	1							3	11,5
		4					1	3				1			5	19,2
Com Revestimento	4	5			1	2	1				2			6	23,1	
		6					2	1				1	1	5	19,2	
		Total	0	0	0	1	8	8	0	0	0	6	1	1	25	78,1
		%	0,0	0,0	0,0	3,1	25,0	25,0	0,0	0,0	0,0	18,8	3,1	3,1	78,1	

	Amostra	Série	Descritores Sensoriais											Resultados		
			M	B	V	C	F	Q	T	Qu	Co	Bo	P	MN	nº	%
Sem Revestimento	5	1							3						3	14,3
		2							3						3	14,3
		3													0	0,0
		4								1					1	4,8
5		3												3	14,3	
6								1						1	4,8	
		Total	3	0	0	0	0	0	7	1	0	0	0	11	50,0	
		%	13,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	31,8	4,5	0,0	0,0	0,0	50,0		
Com Revestimento	6	1							1					1	11,1	
		2							1					1	11,1	
		3											1	1	11,1	
		4												0	0,0	
5													0	0,0		
6								2						2	22,2	
		Total	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	1	5	50,0	
		%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,0	0,0	0,0	0,0	10,0	50,0		
Sem Revestimento	7	1												0	0,0	
		2												0	0,0	
		3			1								2	3	20,0	
		4											1	1	6,7	
5			1										1	1	6,7	
6														0	0,0	
		Total	0	1	1	0	0	0	0	0	0	2	1	5	33,3	
		%	0,0	6,7	6,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,3	6,7	33,3		
Com Revestimento	8	1												0	0,0	
		2	2		1									1	4	26,7
		3							1						1	6,7
		4								1					1	6,7
5														0	0,0	
6					1							1		2	13,3	
		Total	2	0	1	1	0	0	1	1	0	1	0	8	53,3	
		%	13,3	0,0	6,7	6,7	0,0	0,0	6,7	6,7	0,0	6,7	0,0	53,3		

* M – Mofo; B – Bolor; V – Vegetal; C – Cartão; F – Fumo; Q – Queimado; T – Tinta; Qu – Químico; Co – Cola; Bo – Borracha; P – Podre; MN – Menos Neutro.

• **Forças de Extração**

Tendo em conta que as rolhas usadas neste trabalho são expostas a diferentes condições de temperatura e, além disso, os tratamentos de superfície aplicados são também diferentes, pretendia-se com este estudo observar o comportamento das rolhas com revestimento a cada tipo de tratamento de superfície que é utilizado na empresa.

Os resultados das médias e respetivos desvios padrão das forças de extração medidas são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores obtidos para as forças de extração pelas amostras da Tabela 2.

		Amostras							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Forças de Extração à Temperatura Ambiente (daN)	Média	22,1	21,7	27,7	24,0	23,0	21,0	15,5	14,8
	Desvio Padrão	2,9	3,1	2,9	2,6	2,4	2,7	2,2	2,0
Forças de Extração a Frio (daN)	Média	26,1	24,8	27,3	31,0	23,4	23,8	16,2	18,1
	Desvio Padrão	2,6	1,4	1,7	4,1	2,2	2,3	1,8	3,9
Forças de Extração a Quente (daN)	Média	23,5	33,3	23,0	25,3	19,9	20,3	15,2	14,3
	Desvio Padrão	3,7	10,8	2,7	2,3	2,0	2,3	2,1	1,9

Pela análise da Tabela 5, observamos que os valores médios das forças de extração obtidos nas amostras 1 a 7 se encontram dentro do intervalo desejado. Em contrapartida, a média obtida para as forças de extração da amostra 8, tanto no ensaio de forças de extração à temperatura ambiente como no ensaio de forças de extração a quente, encontra-se fora desse intervalo, logo verificamos que o comportamento destas rolhas com o tratamento de superfície aplicado não é aceitável neste tipo de rolha de cortiça.

Em relação às amostras 2, 4, 6, verificamos que o impacto do revestimento sobre as rolhas é quase inexistente, visto que o valor das médias das forças de extração à temperatura ambiente e das forças de extração a frio encontram-se muito

próximos das amostras 1, 3 e 5. Contudo, a média obtida para as forças de extração a quente na amostra 2, apesar de se encontrar dentro do intervalo ideal, é mais elevada que nas restantes amostras. Analisando os valores das forças de extração obtidos para esta amostra, verificamos vários valores muito próximos ou acima do limite máximo aconselhado para as forças de extração (Figura 16). É possível que estes valores possam estar relacionados com o ponto de fusão da parafina, que se situa entre os 52-54 °C. Como este ponto de fusão é inferior à temperatura da garrafa quando a rolha é inserida, pode ter conduzido a parafina a fundir-se com o vidro da garrafa, originando os valores elevados registados.

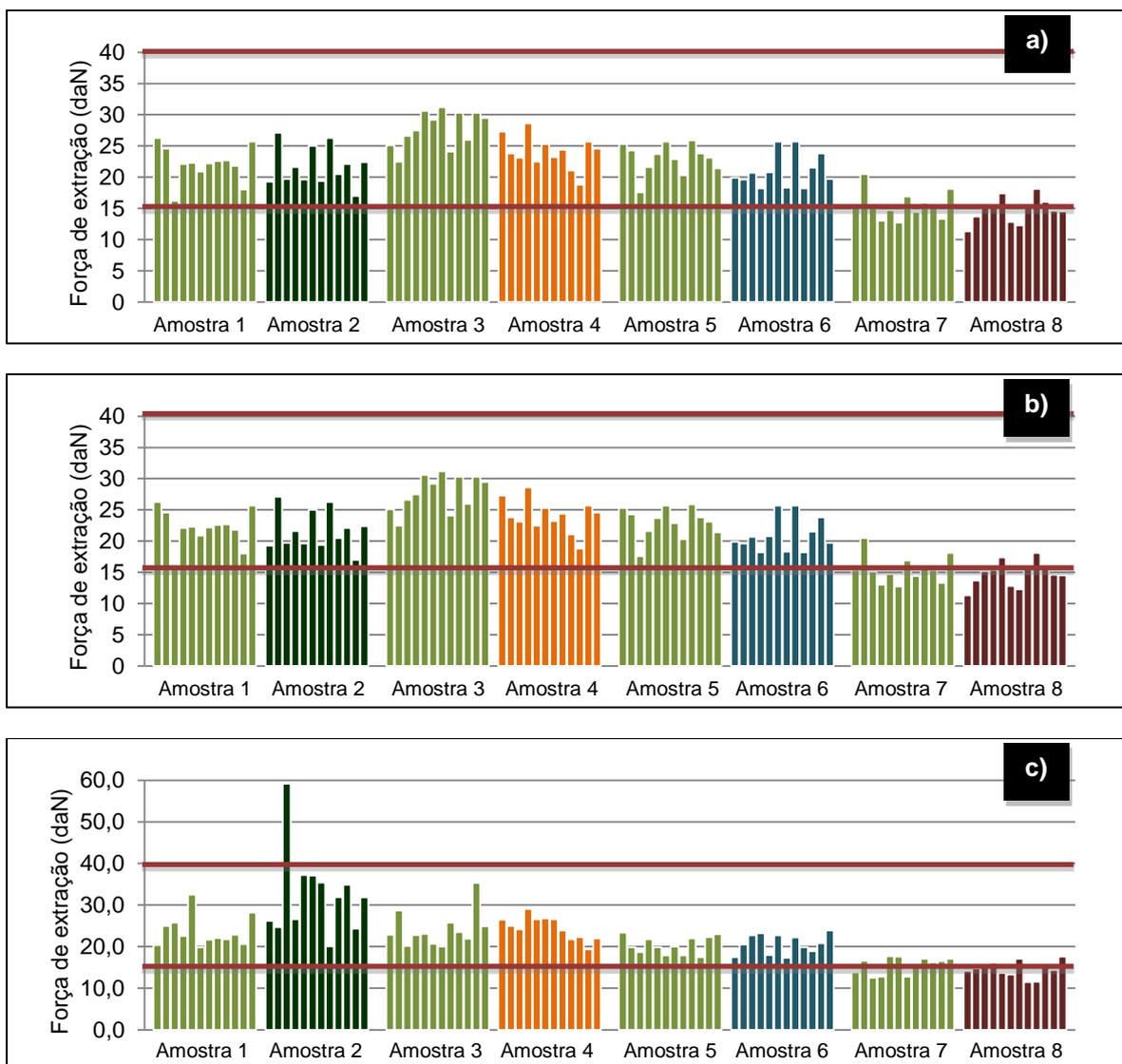


Figura 16 - Valores das forças de extração obtidos pelas amostras da Tabela 2: a) à Temperatura Ambiente; b) a Frio; c) a Quente.

Comparando as amostras 7 e 8, podemos assumir que os valores das forças de extração não estão relacionados com o revestimento mas sim com o tratamento de superfície aplicado (elastómero de silicone). É importante realçar que durante a extração das rolhas desta amostra, algumas deslizaram no gargalo quando se inseriu o saca-rolhas, como consequência do excesso de lubrificação, logo para se aplicar este tipo de tratamento de superfície é aconselhado uma quantidade de elastómero de silicone inferior ao que é atualmente utilizado.

- **Absorção de vinho**

Os resultados das médias e respetivos desvios padrão obtidos para a absorção de vinho pelas rolhas das amostras encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores obtidos para a absorção de vinho pelas amostras da Tabela 2, expressa em percentagem.

		Amostras							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Absorção (%)	Média	10,0	5,0	15,6	4,6	12,3	5,4	17,8	9,3
	Desvio Padrão	8,4	3,3	12,9	4,3	9,7	1,7	11,7	11,3

Pelos valores obtidos verificamos que todas as amostras de sem revestimento (amostra 1, 3, 5 e 7) apresentam valores de absorção significativamente superiores às amostras com revestimento. Além disso, todas as amostras sem revestimento apresentaram fugas de vinho pelo gargalo, algo que não se observa em nenhuma rolha com revestimento. Este facto está relacionado com a presença de uma pequena percentagem de parafina na composição do revestimento que torna a superfície mais hidrofóbica, funcionando como uma barreira de proteção adicional, impedindo não só a absorção de vinho pela rolha como também a sua progressão e fuga.

Analisando a Figura 17, observamos uma redução significativa na absorção de vinho nas rolhas da amostra 2. É relevante realçar uma maior uniformidade na

absorção de vinho na amostra 2 do que na amostra 1. Isto pode ser explicado pela classe das rolhas utilizadas, dado que estas são rolhas de fraca qualidade, ou seja, apresentam bastantes defeitos não só na superfície como no corpo (nomeadamente um elevado número de poros e canais) que facilitam ao vinho o acesso ao interior da rolha, progredindo facilmente. Em relação às amostras 3 e 4, é visível também uma redução significativa na absorção de vinho nas rolhas da amostra 4 e uma maior uniformidade de absorção de vinho pela amostra 4 do que na amostra 3. Mais uma vez, destaca-se o papel do revestimento e da sua capacidade de espalhamento do produto tanto na superfície como nos poros, garantindo uma melhor impermeabilização da rolha ao vinho.

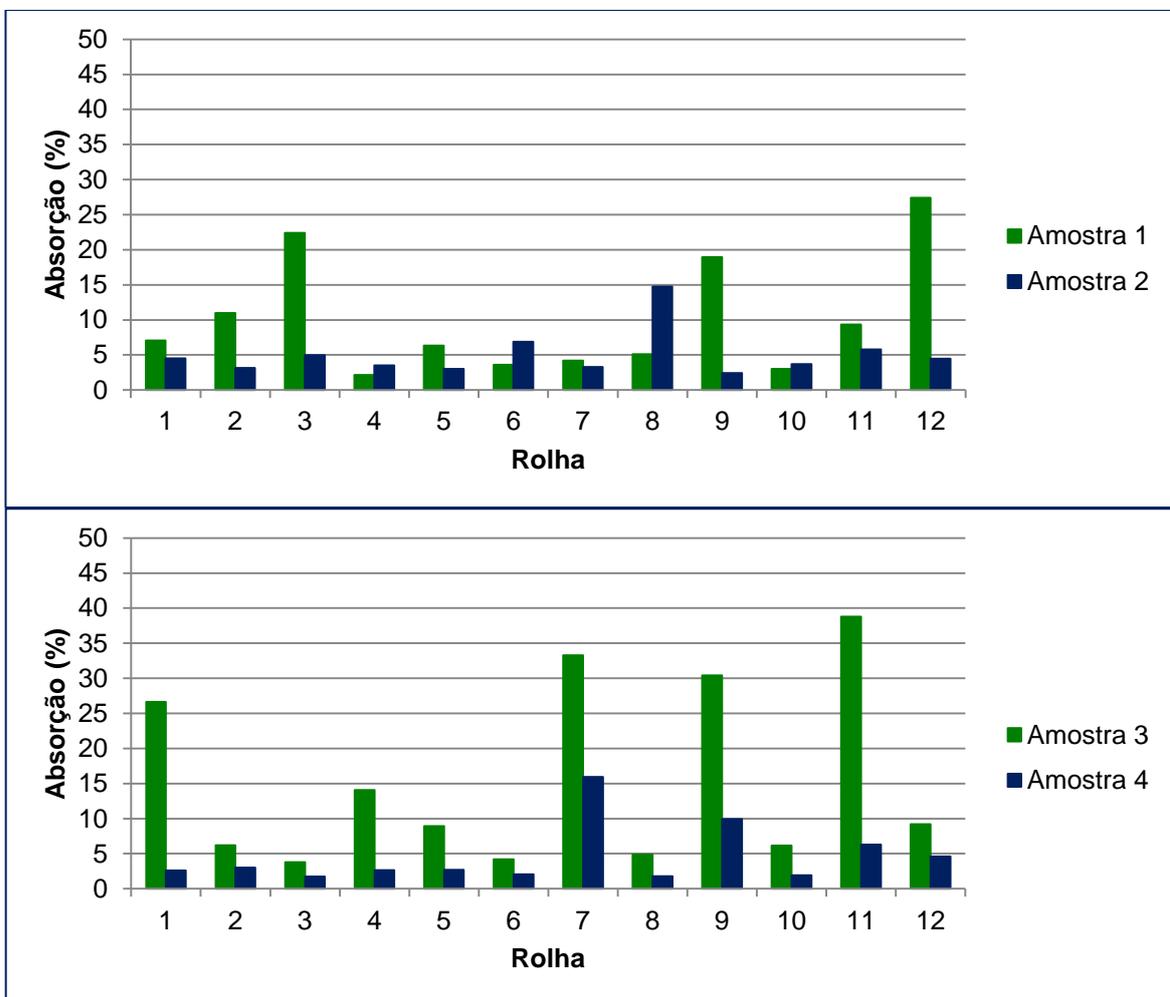


Figura 17 - Absorção de vinho entre as amostras 1 e 2, 3 e 4.

Relativamente às amostras 5 e 6, na Figura 18 verificamos que a tendência de uniformidade prevalece nas rolhas das amostras com revestimento (amostra 6). Os valores médios mais elevados de absorção são registados pela amostra 7 para a amostra de rolhas sem revestimento e pela amostra 8 para a amostra de rolhas com revestimento. Estes valores não estão relacionados com o revestimento, mas sim (mais uma vez) com o tratamento de superfície aplicado nestas rolhas. Pelos resultados obtidos vemos que a redução na absorção de vinho apresentado pelas amostras 2, 4, 6 e 8 vai ao encontro dos objetivos deste trabalho, no que diz respeito ao revestimento como uma mais-valia na performance da rolha como vedante.

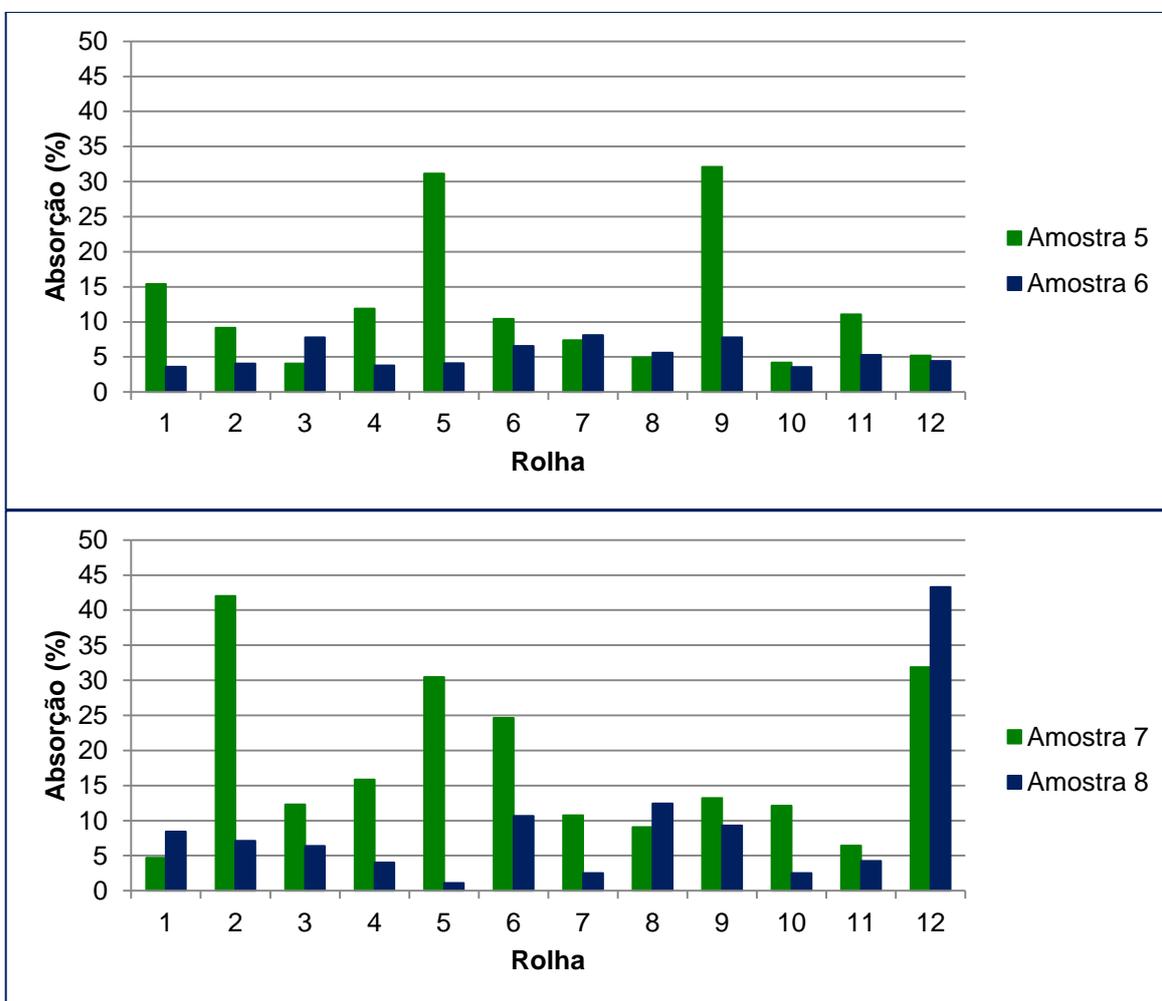


Figura 18 - Absorção de vinho entre as amostras 5 e 6, 7 e 8.

- **Vedação em tubo**

Os resultados obtidos para a vedação em tubo das amostras encontram-se registados na Tabela 7.

Tabela 7- Comportamento das amostras à vedação em tubo às diferentes pressões.

	P= 0,0 bar	P= 0,5 bar	P= 1,0 bar	P= 1,5 bar
Amostra 1	0% Progressão	0% Progressão	0% Progressão	1 rolha com 100% progressão
				1 rolha com 80% progressão
Amostra 2	0% Progressão	0% Progressão	0% Progressão	1 rolha com 30% progressão
				1 rolha com 50% progressão
				1 rolha com 75% progressão
Amostra 3	0% Progressão	0% Progressão	0% Progressão	1 rolha com 20% progressão
				1 rolha com 50% progressão
				1 rolha com 75% progressão
Amostra 4	0% Progressão	0% Progressão	0% Progressão	2 rolhas com 100% progressão
				1 rolha com 75% progressão
Amostra 5	0% Progressão	0% Progressão	0% Progressão	1 rolha com 25% progressão
				1 rolha com 75% progressão
Amostra 6	0% Progressão	0% Progressão	0% Progressão	1 rolha com 25% progressão
				1 rolha com 90% progressão
				1 rolha com 100% progressão
Amostra 7	0% Progressão	0% Progressão	0% Progressão	1 rolha com 50% progressão
				1 rolha com 100% progressão
Amostra 8	0% Progressão	0% Progressão	0% Progressão	1 rolha com 50% progressão

Pela análise da Tabela 7 observamos que nenhuma das amostras com revestimento registou qualquer progressão de vinho nas rolhas, até a 1,5 bar. A partir deste valor de pressão, todas as amostras apresentaram pelo menos uma rolha com progressão de vinho, chegando mesmo a ocorrer fugas de vinho em algumas rolhas. Comparando os resultados obtidos nas amostras 2, 4, 6 e 8 podemos concluir que as amostras revestidas têm praticamente o mesmo desempenho que as amostras sem revestimento. Contrariamente ao que observamos nos ensaios de forças de extração e absorção, neste ensaio as rolhas da amostra 8 foram as que obtiveram o melhor desempenho. Porém, não é possível apresentar uma justificação para este facto tendo em conta que o

tratamento de superfície aplicado não é o recomendado para este tipo de rolha (o tratamento de superfície recomendado é o da amostra 2).

- **Progressão capilar**

Na Figura 19 observam-se exemplos do comportamento das rolhas quando sujeitas a um contacto direto com uma solução hidroalcoólica e azul-de-metileno. Este efeito manifesta-se de uma forma mais descontrolada em rolhas já lavadas (b, c e d) do que em rolhas não lavadas (a). Isto deve-se ao facto da superfície das rolhas lavadas ter perdido componentes essenciais, tais como ceras, responsáveis pela característica de vedação. Apesar do teste de capilaridade ser aplicado a rolhas já tratadas, é relevante aplicá-lo também a rolhas revestidas e observar se o fenómeno de progressão capilar é de alguma forma afetado pelo revestimento aplicado.



Figura 19 – Efeito de capilaridade em rolhas acabadas de brocar a) e rolhas provenientes de diferentes lavagens existentes na A&I (b, c) e d)).

Na Figura 20 podemos observar a progressão de líquido sobre rolhas com lavação sem revestimento comparadas com a progressão de líquido sobre rolhas com lavação e com o revestimento aplicado durante essa lavação. Tal como no teste de absorção, podemos assumir que a parafina presente no revestimento é o principal responsável por este efeito. Observa-se também que, tratando-se de rolhas de fraca qualidade, o revestimento não só cobriu completamente a superfície como também os poros destas rolhas, impedindo o avanço do líquido, não só pelo exterior como também pelo interior da rolha.

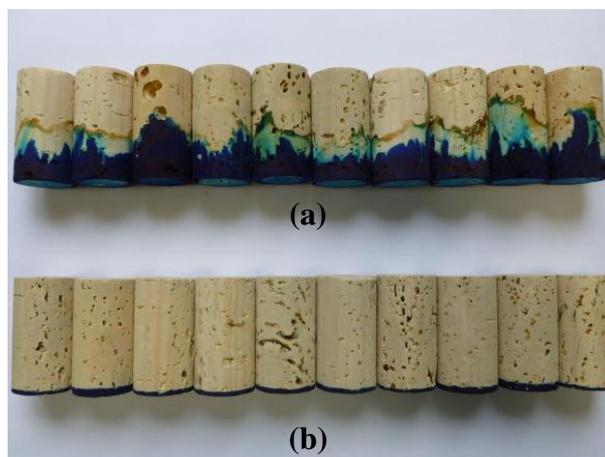


Figura 20 - Comparação da progressão do líquido sobre as rolhas (a) com lavação e sem revestimento e (b) com lavação e com revestimento aplicado durante a lavação.

- **Análise Visual**

Na Figura 21 encontram-se representadas a percentagem das classes obtidas durante o processo de escolha eletrónica.

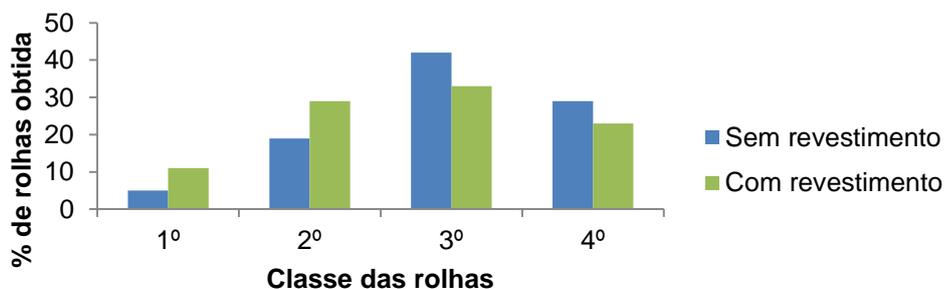


Figura 21 - Registo das classes obtidas na escolha eletrónica.

As classes obtidas estão representadas por ordem decrescente de qualidade, ou seja, da melhor (1º) até a pior classe (4º). Pela análise dos resultados registados podemos verificar que as rolhas lavadas e com o revestimento aplicado durante a lavagem apresentam uma quantidade maior de rolhas classificadas como 1º e 2º. Estas duas situações estão diretamente relacionadas com revestimento aplicado, nomeadamente com o filme produzido pelo revestimento, que permitiu homogeneizar as tonalidades da cor da superfície das rolhas e os poros. Em contrapartida, em relação às rolhas lavadas e sem revestimento verificamos um aumento na quantidade de rolhas classificadas como 3º e 4º.

- **Medição de Ângulos de Contacto (θ)**

A Tabela 8 permite observar as diferenças nos ângulos de contacto com água e solução hidroalcoólica obtidos entre rolhas sem lavagem, rolhas com lavagem, rolhas com revestimento após a lavagem, rolhas com o revestimento durante a lavagem e rolhas com lavagem e com tratamento de superfície.

Tabela 8 - Registo dos ângulos de contacto com água e solução hidroalcoólica nas diferentes amostras da Tabela 3.

Líquido	Ângulos de contacto (θ)									
	Água					Solução hidroalcoólica				
Amostras	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
Média	102	72	135	136	139	104	79	130	133	138
Desvio Padrão	0,57	0,92	0,31	0,67	1,10	0,68	2,51	0,35	0,37	0,27

A Amostras E corresponde a rolhas de cortiça lavadas e posteriormente sujeitas à etapa de tratamento de superfície com parafina e silicone. Pelos ângulos de contacto obtidos, verificamos que a água e a solução hidroalcoólica têm pouca afinidade com a superfície da rolha. Este facto é um indício de que neste caso o tratamento com parafina contribuiu para a baixa molhabilidade da amostra de forma significativa. Pela comparação entre os resultados obtidos na amostra E com as amostras C e D, observam-se semelhanças, explicada pela presença de

uma pequena percentagem de parafina na composição do revestimento que resulta num ângulo de contacto similar.

Através da Tabela 8 é possível constatar que as amostras C e D apresentam uma baixa molhabilidade em relação aos líquidos em teste. A semelhança dos resultados dos ângulos de contacto para as amostras C e D prende-se com o facto de ambas terem sido revestidas com o mesmo produto. O objetivo pretendido foi alcançado porque constata-se que pela utilização do mesmo tipo de revestimento, mas em processos de aplicação diferentes (seja durante a lavação ou após a lavação), a molhabilidade não apresenta diferenças consideráveis que tenham influência na característica da rolha como vedante.

Pelos ângulos de contacto obtidos para a amostra A é possível verificar que esta apresenta uma baixa molhabilidade em relação aos dois líquidos em teste. Este facto é justificado com o carácter hidrofóbico da rolha de cortiça, resultante da presença da suberina, da lenhina e dos compostos lipofílicos presentes nos extratáveis.

Relativamente à amostra B registam-se ângulos de contacto inferiores a 90° tanto para a água como a solução hidroalcoólica, o que se traduz num espalhamento destes líquidos na superfície da rolha.

- **Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Atenuada Total (FTIR-ATR)**

Com o FTIR-ATR pretendeu-se analisar as alterações na superfície de uma rolha com lavação quando submetida etapa de revestimento durante essa lavação, tendo como comparação uma rolha sem lavação, uma rolha com lavação e o próprio produto de revestimento.

Na Figura 22 estão representados os espectros de FTIR-ATR de uma pequena área de uma rolha sem lavação e de uma rolha com lavação e na Figura 23 encontram-se representados os espectros de FTIR-ATR de uma pequena área de

uma rolha com lavação, de uma rolha com lavação e revestimento aplicado durante a lavação e ainda o revestimento após secagem numa estufa.

O espectro de FTIR-ATR das rolhas sem lavação, com lavação e com lavação e revestimento aplicado durante a lavação são dominados pelas bandas características da cortiça: dois picos na região dos 2918 e 2854 cm^{-1} que correspondem ao alongamento do $C-H$ que provêm maioritariamente da suberina e da lenhina, polissacarídeos e também extratáveis em menor quantidade, a 1734 cm^{-1} que diz respeito à ligação $C=O$, característica dos grupos éster da suberina. Além destas, destaca-se ainda outra banda, a 1030 cm^{-1} , correspondente à ligação $C-O$ dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses). As bandas características da lenhina também foram detetadas aproximadamente a 1515, 1246 e 1154 cm^{-1} . Por último, destaca-se uma banda a 3371 cm^{-1} , proveniente dos grupos $O-H$ dos diferentes componentes da cortiça.

Pelo espectro do revestimento observamos que este possui duas bandas na região dos 2917 e 2848 cm^{-1} devidas à ligação $C-H$ que confirma a presença de parafina na composição do produto. Também se destaca uma banda a 1730 cm^{-1} , característica da ligação $C=O$ e que valida a natureza acrílica do copolímero (estes dados comprovam a informação cedida pelo fabricante do produto de revestimento).

Comparando os espectros de uma rolha com lavação e uma rolha com lavação e revestimento aplicado durante a lavação verificamos que estes são muito semelhantes, tendo-se detetado as mesmas bandas características dos vários componentes da cortiça anteriormente descritos. Este fenómeno pode estar relacionado, por um lado com o facto de as bandas de FTIR-ATR do agente de revestimento serem sobreponíveis às observadas no espectro normal da cortiça, e por outro, ao facto de a baixa espessura do filme produzido pelo revestimento levar a que o espectro adquirido seja dominado pelas bandas da cortiça.

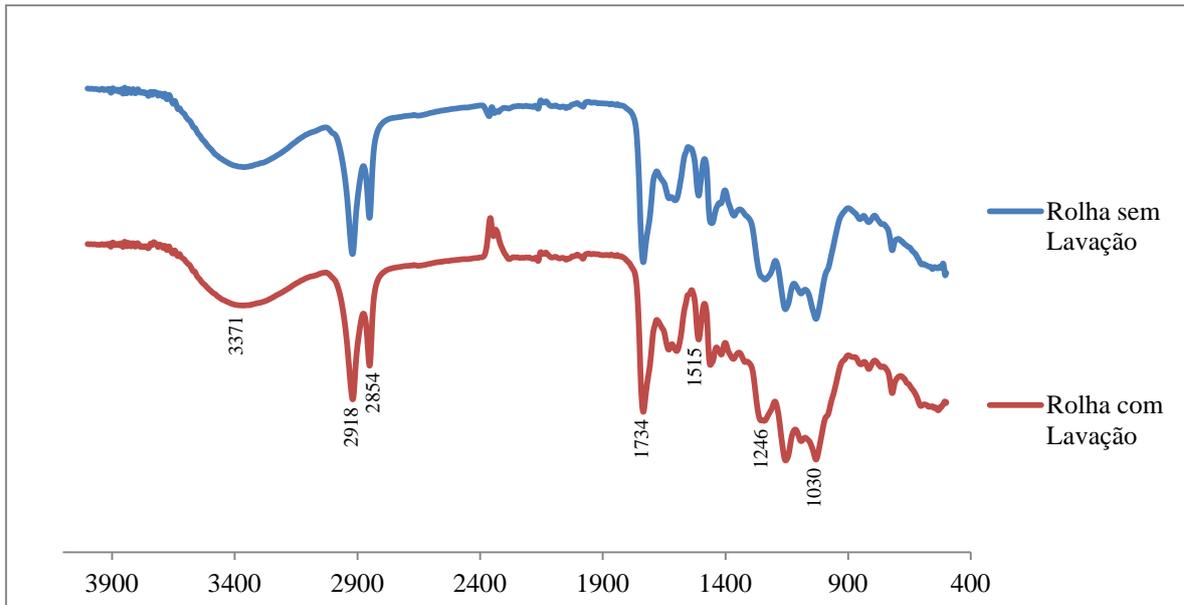


Figura 22 - Espectros de FTIR-ATR de uma rolha sem lavação e uma rolha com lavação.

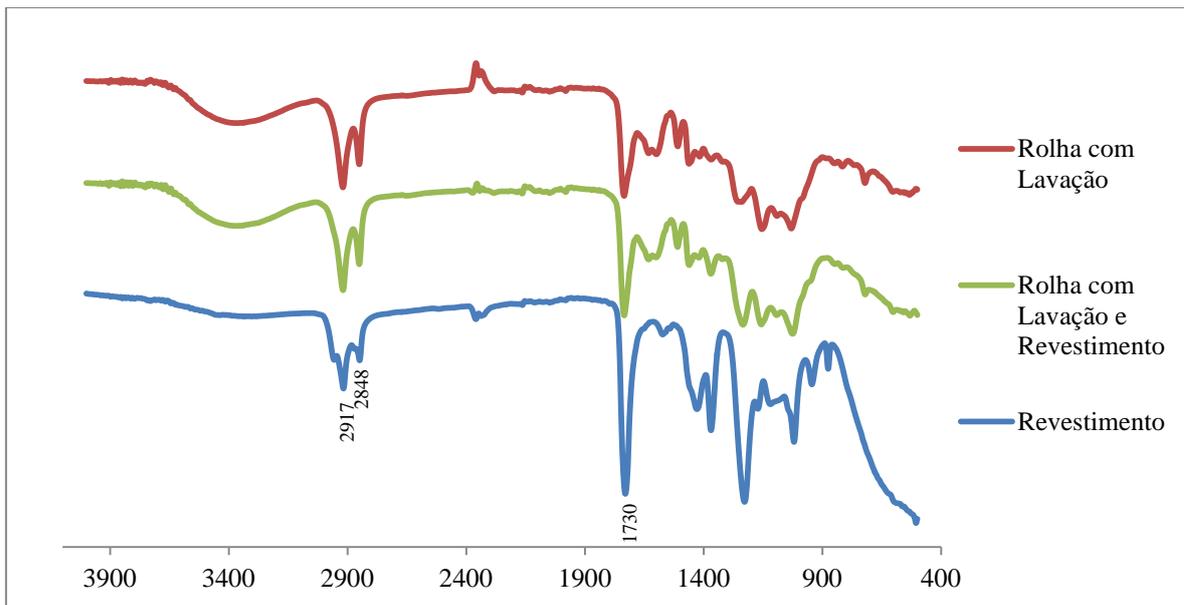


Figura 23 - Espectros de FTIR-ATR de uma rolha com lavação, uma rolha com lavação e revestimento aplicado durante a lavação e do revestimento após secagem.

6. Conclusões

O objetivo desta dissertação consistiu na avaliação do impacto nos parâmetros de qualidade das rolhas de cortiça quando submetidas à aplicação de um produto de revestimento de base aquosa durante o processo de lavagem. Após a aplicação do revestimento nestas condições, foram realizados diversos testes (análise sensorial, forças de extração, absorção de vinho, vedação em tubo, progressão capilar, medição de ângulos de contacto, uma análise visual e uma análise por FTIR-ATR) para verificar a eficácia do revestimento, comparando-as sempre com rolhas lavadas e sem qualquer aplicação de revestimento.

Na análise sensorial podemos concluir que apesar de ter sido evidente o odor a fumo apresentado pelas rolhas marcadas a fogo, tal não prejudica o objetivo de validação do revestimento, visto que este odor tende a desaparecer após alguns dias de estabilização. De salvaguardar também os bons resultados obtidos pelas rolhas das amostras 6 e 8, marcadas a tinta, que não apresentaram diferenças sensoriais significativas quando comparadas com as amostras 5 e 7.

Relativamente às forças de extração, se compararmos as rolhas das amostras 1, 3, 5 com as amostras 2, 4, 6, podemos concluir que o revestimento aplicado sobre a rolha não provocou qualquer alteração significativa nas forças de extração pois, em média, os valores apresentam-se dentro do intervalo desejado e não se encontram muito distanciados entre si. Para além disso, os resultados obtidos demonstram que o revestimento aplicado tem uma boa performance com o tratamento de superfície da amostra 4, dado que esta amostra apresentou valores mais uniformes em todas as condições do teste.

Em relação à absorção de vinho pelas rolhas, verificamos que todas as rolhas das amostras que contêm o revestimento na superfície apresentam valores muito inferiores às restantes amostras. Além disso, todas as amostras de rolhas sem revestimento apresentaram fugas de vinho pelo gargalo, algo que não se observa em nenhuma rolha com revestimento. Este efeito está relacionado com a presença da parafina na composição do revestimento que permite

impermeabilizar a rolha de cortiça, reforçando o conceito de que o revestimento é uma mais-valia na performance da rolha como vedante.

Analisando os resultados do teste de vedação em tubo, verificamos que as rolhas com revestimento apresentam um comportamento para a vedação similar às rolhas sem revestimento. Desta forma podemos concluir que o conjunto rolha revestida-garrafa consegue atingir os objetivos pretendidos de vedação.

Pelos resultados obtidos para a progressão capilar, podemos concluir que a estanquidade das rolhas é melhorada quando se aplica um revestimento. Isto permite-nos garantir que o produto final (o vinho) estará menos sujeito a alterações influenciadas pela rolha.

Quando comparados os resultados dos ângulos de contacto obtidos para as rolhas com revestimento e rolhas sem revestimento, observa-se que as últimas são mais molháveis, consequência do carácter polar desta amostra, provocado pela menor quantidade de lenhina, suberina e extratáveis na superfície da rolha.

A análise visual permite concluir que a aplicação do revestimento durante a lavação proporciona uma rolha com uma cor mais homogénea, efeito do menor contraste entre a superfície da rolha com os poros. Desta forma, obtemos uma percentagem maior de rolhas de melhor qualidade.

Pela análise de FTIR-ATR, comparando os espectros de uma rolha com lavação e uma rolha com lavação e revestimento aplicado durante a lavação averiguamos que estes são muito semelhantes.

Mediante os resultados obtidos é possível concluir que o revestimento aplicado durante a lavação proporciona uma melhoria tanto ao nível da impermeabilidade como ao nível do aspeto visual da rolha natural. Como trabalho futuro relacionado com esta dissertação, pode-se referir a aplicação dos testes de molhabilidade, como instrumento de caracterização da afinidade da rolha revestida com o tratamento a aplicar. Este estudo pode permitir uma otimização em relação à quantidade de revestimento e tratamento utilizados, assim como uma melhoria das características de impermeabilidade finais da rolha.

Bibliografia

1. Amorim, Informação Global - Atividade. http://www.amorim.pt/cor_glob_actividade.php (consultado a 15-03-2012).
2. Amorim, História, Marcos e Cronologia. http://www.amorim.pt/gru_historia.php (consultado a 15-03-2012).
3. Amorim, Unidades de Negócio: Matéria-prima, Rolhas, Revestimentos, Aglomerados Compósitos, Isolamentos. http://www.amorim.pt/cor_neg_materia.php (consultado a 15-03-2012).
4. M. Amaral Fortes, M. Emília Rosa, H. Pereira, A Cortiça. *IST Press*, (2004).
5. J. Graca, H. Pereira, The periderm development in *Quercus suber*. *Iawa Journal* **25**, 325 (2004).
6. Agrogos, O Sobreiro e a Cortiça. *Dir. Ger. Desenv. Rural (ed.)*, Lisboa, (2000).
7. J. V. NATIVIDADE, Os fundamentos científicos da cultura nacional do sobreiro. *Cortiça N°104*, 381 (1947).
8. Decreto-Lei n.º 169/2001, de 25 de Maio. Diário da República n.º 121, Série I-A *Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas*.
9. APCOR, Overview - Do Montado à Garrafa. *Descortiçamento* <http://www.apcor.pt/artigo/236.htm> (consultado a 07-05-2012).
10. H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*. (Elsevier, 2007).
11. H. Pereira, Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Sci. and Tech.* **22**, 211 (1988).
12. S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, R. L. Reis, Cork: properties, capabilities and applications. *Int. Mater. Rev.* **50**, 345 (Dec, 2005).
13. H. Pereira, M. E. Rosa, M. A. Fortes, The cellular structure of cork from *Quercus suber* L. *Iawa Bulletin* **8**, 213 (1987).
14. S. M. Rocha, M. A. Coimbra, I. Delgadillo, Demonstration of Pectic Polysaccharides in Cork Cell Wall from *Quercus suber* L. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 2003 (2000/06/01, 2000).

15. E. Conde, E. Cadahía, M. C. Garcia-Vallejo, J. R. González-Adrados, Chemical Characterization of Reproduction Cork from Spanish Quercus Suber. *J. Wood Chem. Tech.* **18**, 447 (1998/11/01, 1998).
16. E. Conde, M. C. Garcia-Vallejo, E. Cadahia, Variability of suberin composition of reproduction cork from Quercus suber throughout industrial processing. *Holzforschung* **53**, 56 (1999).
17. M. Lopes, C. P. Neto, D. Evtuguin, A. J. D. Silvestre, A. Gil, N. Cordeiro, A. Gandini, Products of the permanganate oxidation of cork, desuberized cork, suberin and lignin from Quercus suber L. *Holzforschung* **52**, 146 (1998).
18. M. H. Lopes, A. M. Gil, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, Composition of Suberin Extracted upon Gradual Alkaline Methanolysis of Quercus suber L. Cork. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 383 (2000/02/01, 2000).
19. N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *Int. J. Biol. Macromol.* **22**, 71 (Apr, 1998).
20. E. Conde, E. Cadahía, M. C. García-Vallejo, B. Fernández de Simón, Polyphenolic Composition of Quercus suber Cork from Different Spanish Provenances. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 3166 (1998/08/01, 1998).
21. E. Conde, E. Cadahía, M. C. García-Vallejo, B. Fernández de Simón, J. R. González Adrados, Low Molecular Weight Polyphenols in Cork of Quercus suber. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 2695 (1997/07/01, 1997).
22. E. Cadahía, E. Conde, B. Fernández de Simón, M. C. García-Vallejo, Changes in Tannic Composition of Reproduction Cork Quercus suber throughout Industrial Processing. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 2332 (1998/06/01, 1998).
23. A. Gandini, C. Pascoal Neto, A. J. D. Silvestre, Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in Pol. Sci.* **31**, 878 (2006).
24. A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, in *Mon., Poly. and Comp. Ren. Res.*, B. Mohamed Naceur, G. Alessandro, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 2008), pp. 305-320.

25. M. A. Bernards, Demystifying suberin. *Can. J. Botany-Revue Canadienne De Botanique* **80**, 227 (Mar, 2002).
26. H. Janshekar, A. Fiechter, Lignin: Biosynthesis, application, and biodegradation. Pentoses and Lignin. *Springer Berlin / Heidelberg* **27**, 119 (1983).
27. D. Fengel, G. Wegener, *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*. (W. de Gruyter, Berlin; New York, 1984).
28. M. A. Lara, A. J. Rodríguez-Malaver, O. J. Rojas, O. Holmquist, A. M. González, J. Bullón, N. Peñaloza, E. Araujo, Black liquor lignin biodegradation by *Trametes elegans*. *Int. Biodet.; Biodeg.* **52**, 167 (2003).
29. D. N.-S. Hon, N. Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry*, Second Edition, Revised, and Expanded. 928 (2000).
30. G. Koch, in *Handbook of Pulp*. (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008), pp. 21-68.
31. E. Sjöström, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. *Academic Press Inc, London*, (1993).
32. A. Gandini, Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules* **41**, 9491 (2008/12/23, 2008).
33. V. Castola, A. Bighelli, S. Rezzi, G. Melloni, S. Gladiali, J-M. Desjobert, J. Casanova, Composition and chemical variability of the triterpene fraction of dichloromethane extracts of cork (*Quercus suber* L.). *Ind. Crops Prod.* **15**, 15 (2002).
34. R. F. Chandler, S. N. Hooper, Friedelin and associated triterpenoids. *Phytochemistry* **18**, 711 (1979).
35. V. V. Kane, R. Stevenson, Friedelin and Related Compounds. III.1,2 The Isolation of Friedelane-2,3-dione from Cork Smoker Wash Solids. *J. Org. Chem.* **25**, 1394 (1960/08/01, 1960).
36. A. F. Sousa, P. C. R. O. Pinto, A. J. D. Silvestre, C. Pascoal Neto, Triterpenic and Other Lipophilic Components from Industrial Cork Byproducts. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 6888 (2006/09/01, 2006).

37. S. A. O. Santos, P. C. R. O. Pinto, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, Chemical composition and antioxidant activity of phenolic extracts of cork from *Quercus suber* L. *Ind. Crops Prod.* **31**, 521 (2010).
38. S. V. Varea, M. G.-V. García-Vallejo, E. C. Cadahía, F. de Simón, Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine. *Euro. Food R&T* **213**, 56 (2001).
39. APCOR, Rolhas Naturais. *Rolhas de Cortiça* <http://www.apcor.pt/artigo/242.htm> (consultado a 05-04-2012).
40. APCOR, Rolhas Naturais Múltipla. *Rolhas de Cortiça* <http://www.apcor.pt/artigo/244.htm> (consultado a 05-04-2012).
41. APCOR, Rolhas Naturais Colmatadas. *Rolhas de Cortiça* <http://www.apcor.pt/artigo/245.htm> (consultado a 05-04-2012).
42. APCOR, Rolhas Técnicas. *Rolhas de Cortiça* <http://www.apcor.pt/artigo/247.htm> (consultado a 05-04-2012).
43. APCOR, Rolhas de Champanhe. *Rolhas de Cortiça* <http://www.apcor.pt/artigo/246.htm> (consultado a 05-04-2012).
44. APCOR, Rolhas Aglomeradas. *Rolhas de Cortiça* <http://www.apcor.pt/artigo/248.htm> (consultado a 05-04-2012).
45. APCOR, Rolha Capsulada. *Rolhas de Cortiça* <http://www.apcor.pt/artigo/249.htm> (consultado a 05-04-2012).
46. APCOR, Cortiça, Factos e História. (2009).
47. C. E. Liège, Código Internacional das Práticas Rolheiras. (2011).
48. M. Cabral, ROSA system winning the war against TCA. *A&I, R&D Department*.
49. M. L. Alvarez Rodriguez, L. L. Ocana, J. M. L. Coronado, E. Rodriguez, M. J. Martinez, G. Larriba, J. J. R. Coque, Cork Taint of Wines: Role of the Filamentous Fungi Isolated from Cork in the Formation of 2,4,6-Trichloroanisole by O Methylation of 2,4,6-Trichlorophenol. *Appl. Environ. Microbiol.* **68**, 5860 (December 1, 2002, 2002).
50. P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu, in *Handbook of Enology*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2006), pp. 231-284.
51. A. S. C Butzke, *Cork Sensory Quality Control Manual*. (ANR Publications).

52. R. S. Jackson, *Wine Science: Principles and Applications*. Academic Press Inc, London, (1994).
53. C. W. Dence, D. W. Reeve, T. A. o. t. Pulp, P. Industry, *Pulp bleaching: principles and practice*. (TAPPI, 1996).
54. K. W. Britt, *Handbook of pulp and paper technology*. (Reinhold Pub. Corp., 1964).
55. G. P. A. Turner, *Introduction to paint chemistry and principles of paint technology*. (Chapman and Hall, 1988).
56. NP EN ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.
57. ISO 22308:2005 Cork stoppers - Sensory analysis.
58. ISO 9727-5:2007 - Cylindrical cork stoppers -- Physical tests -- Part 5: Determination of extraction force.

Anexo

Anexo A – Resultados

- Absorção de vinho

Tabela A.1- Absorção de vinho pela amostra 1.

Rolha	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Absorção (%)	Observações
1	3,7746	4,0417	7,1	
2	3,4167	3,7924	11,0	Fuga de vinho pelo gargalo
3	3,4428	4,2134	22,4	
4	3,0262	3,0913	2,2	
5	3,1495	3,3499	6,4	
6	3,3599	3,4811	3,6	
7	3,0857	3,2153	4,2	
8	3,2302	3,3958	5,1	
9	3,3037	3,9289	18,9	
10	3,4681	3,5722	3,0	
11	3,0163	3,2983	9,3	
12	3,6206	4,6132	27,4	

Tabela A.2- Absorção de vinho pela amostra 2.

Rolha	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Absorção (%)
1	3,5474	3,7075	4,5
2	3,7160	3,8329	3,1
3	3,9285	4,1243	5,0
4	3,7214	3,8522	3,5
5	3,0625	3,1552	3,0
6	3,1910	3,4111	6,9
7	4,2439	4,3830	3,3
8	3,3946	3,8952	14,7
9	3,9123	4,0068	2,4
10	3,6935	3,8301	3,7
11	3,1891	3,3740	5,8
12	4,6886	4,8975	4,5

Tabela A.3- Absorção de vinho pela amostra 3.

Rolha	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Absorção (%)	Observações
1	2,8774	3,6444	26,7	Fuga de vinho pelo gargalo
2	3,3173	3,5234	6,2	
3	3,7843	3,9275	3,8	
4	3,4231	3,9043	14,1	Fuga de vinho pelo gargalo
5	3,0471	3,3198	8,9	
6	3,0330	3,1603	4,2	
7	3,0589	4,0766	33,3	Fuga de vinho pelo gargalo
8	3,8507	4,0393	4,9	
9	3,0185	3,9369	30,4	
10	3,2491	3,4486	6,1	
11	3,2261	4,4780	38,8	Fuga de vinho pelo gargalo
12	4,0963	4,4743	9,2	

Tabela A.4- Absorção de vinho pela amostra 4.

Rolha	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Absorção (%)
1	3,1266	3,2082	2,6
2	3,6510	3,7605	3,0
3	3,3545	3,4135	1,8
4	3,4932	3,5857	2,6
5	3,4740	3,5680	2,7
6	3,5098	3,5818	2,1
7	3,5298	4,0918	15,9
8	3,2562	3,3140	1,8
9	4,2771	4,7020	9,9
10	3,3788	3,4439	1,9
11	3,5983	3,8243	6,3
12	3,1966	3,3447	4,6

Tabela A.5- Absorção de vinho pela amostra 5.

Rolha	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Absorção (%)	Observações
1	3,0727	3,5461	15,4	
2	3,9764	4,3409	9,2	
3	3,9033	4,0627	4,1	
4	4,1765	4,6727	11,9	
5	3,3176	4,3510	31,1	Fuga de vinho pelo gargalo
6	3,7057	4,0919	10,4	
7	3,8692	4,1554	7,4	
8	3,7806	3,9674	4,9	
9	3,4250	4,5250	32,1	Fuga de vinho pelo gargalo
10	3,2025	3,3370	4,2	
11	3,2397	3,5980	11,1	Fuga de vinho pelo gargalo
12	5,2074	5,4786	5,2	

Tabela A.6- Absorção de vinho pela amostra 6.

Rolha	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Absorção (%)
1	3,7162	3,8508	3,6
2	3,7100	3,8610	4,1
3	3,0398	3,2766	7,8
4	4,2580	4,4197	3,8
5	3,3900	3,5292	4,1
6	3,8450	4,0971	6,6
7	3,6009	3,8932	8,1
8	3,6875	3,8937	5,6
9	3,3802	3,6435	7,8
10	4,1386	4,2864	3,6
11	4,1184	4,3372	5,3
12	3,9415	4,1161	4,4

Tabela A.7- Absorção de vinho pela amostra 7.

Rolha	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Absorção (%)	Observações
1	4,1821	4,3792	4,7	
2	3,5420	5,0309	42,0	Fuga de vinho pelo gargalo
3	3,6108	4,0549	12,3	Fuga de vinho pelo gargalo
4	3,4057	3,9462	15,9	Fuga de vinho pelo gargalo
5	3,5677	4,6538	30,4	
6	3,3580	4,1852	24,6	
7	3,4883	3,8642	10,8	
8	3,2990	3,5980	9,1	
9	3,7180	4,2091	13,2	
10	3,3725	3,7816	12,1	
11	3,4871	3,7106	6,4	
12	3,3059	4,3600	31,9	

Tabela A.8- Absorção de vinho pela amostra 8.

Rolha	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Absorção (%)
1	3,9474	4,2809	8,4
2	3,8052	4,0751	7,1
3	3,0107	3,2034	6,4
4	3,7057	3,8542	4,0
5	4,1969	4,2438	1,1
6	4,0312	4,4614	10,7
7	3,7979	3,8931	2,5
8	3,2058	3,6044	12,4
9	3,6406	3,9788	9,3
10	3,1556	3,2354	2,5
11	2,8872	3,0096	4,2
12	3,0217	4,3296	43,3

• **Medição de Ângulos de Contacto**

Tabela A.9- Ângulos de Contacto da Amostra A para água destilada e solução hidroalcoólica.

Rolha sem lavar (Amostra A) Água							Rolha sem lavar (Amostra A) Solução								
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)		
1	108,43	96,05	99,06	103,87	107,84	103	1	103,57	112,01	93,53	105,87	107,93	105		
2	98,21	100,53	104,30	100,03	105,36	102	2	108,07	105,28	109,66	99,52	104,35	105		
3	102,09	100,93	101,43	98,51	102,66	101	3	109,54	103,05	99,46	102,22	101,00	103		
						Média	102±0,57							Média	104±0,68
						Desvio Padrão	1,0							Desvio Padrão	1,2

Tabela A. 10- Ângulos de Contacto da Amostra B para água destilada e solução hidroalcoólica.

Rolha lavada (Amostra B) Água							Rolha lavada (Amostra B) Solução								
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)		
1	67,41	76,74	74,85	75,83	69,16	73	1	71,14	77,55	64,51	76,71	79,54	74		
2	77,13	71,09	69,98	71,87	70,84	72	2	74,23	75,84	87,38	85,19	86,90	82		
3	68,73	65,11	65,46	73,57	76,07	70	3	75,12	83,53	74,21	85,84	85,35	81		
						Média	72±0,92							Média	79±2,51
						Desvio Padrão	1,6							Desvio Padrão	4,3

Tabela A. 11- Ângulos de Contacto da Amostra C para água destilada e solução hidroalcoólica.

Rolha revestida após lavagem (Amostra C) Água						
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)
1	131,33	136,35	134,26	137,89	133,73	135
2	135,08	136,59	132,56	133,09	133,12	134
3	136,41	135,21	131,00	139,74	133,37	135
Média						135±0,31
Desvio Padrão						0,5

Rolha revestida após lavagem (Amostra C) Solução						
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)
1	126,46	130,76	130,81	128,18	128,61	129
2	128,89	130,73	131,77	130,33	128,80	130
3	132,39	131,10	128,05	128,97	128,89	130
Média						130±0,35
Desvio Padrão						0,6

Tabela A. 12- Ângulos de Contacto da Amostra D para água destilada e solução hidroalcoólica.

Rolha revestida durante lavagem (Amostra D) Água						
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)
1	137,29	137,98	135,74	134,32	135,61	136
2	135,84	134,78	133,09	135,51	134,85	135
3	135,62	134,04	138,31	139,46	138,24	137
Média						136±0,67
Desvio Padrão						1,2

Rolha revestida durante lavagem (Amostra D) Solução						
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)
1	132,11	136,46	137,21	127,86	128,20	132
2	133,62	132,61	128,68	136,12	132,24	133
3	136,68	127,14	133,62	136,64	133,82	134
Média						133±0,37
Desvio Padrão						0,6

Tabela A. 13- Ângulos de Contacto da Amostra E para água destilada e solução hidroalcoólica.

Rolha lavada e tratada (Amostra E) Água							Rolha lavada e tratada (Amostra E) Água							
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	θ (°)	
1	139,34	140,64	143,99	140,72	139,56	141	1	138,91	136,16	139,72	140,94	138,05	139	
2	138,07	136,07	136,76	140,38	138,18	138	2	138,99	137,51	138,21	139,00	136,12	138	
3	134,83	139,13	136,54	138,87	137,07	137	3	138,05	136,72	136,18	138,91	139,71	138	
						Média							Média	139±1,10
						Desvio Padrão							Desvio Padrão	1,9
												Média	138±0,27	
												Desvio Padrão	0,5	

- **Análise Visual**

Tabela A. 14- Resultados obtidos na escolha eletrónica.

Classe	Rolhas sem Revestimento durante a lavação	Rolhas com Revestimento durante a lavação
	Percentagem	Percentagem
1º	5%	11%
2º	19%	29%
3º	42%	33%
4º	29%	23%
Total*	97%	97%

*Os valores obtidos para as rolhas com defeitos não foram contabilizados por se tratar de rolhas com destino à trituração.