



**Joana Rita  
Almeida Príncipe**

**Controlo de Qualidade na Indústria Rolheira**



**Joana Rita  
Almeida Príncipe**

## **Controlo de Qualidade na Indústria Rolheira**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e supervisão da Doutora Luísa Nero, gerente da empresa *PrecisionElite*.

Dedico este trabalho à minha família pelo incansável apoio.

**o júri**

**Presidente**

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco  
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Tereza Seabra dos Reis Gomes  
Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira  
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização da minha dissertação e ao longo de todo o meu percurso académico.

Ao meu orientador, o Professor Doutor João Oliveira, por toda a orientação e disponibilidade ao longo da realização da minha dissertação.

À Doutora Luísa Nero, gerente da *PrecisionElite*, pela oportunidade dada.

À Engenheira Ana Rios, por todo o conhecimento transmitido e por todo o apoio e disponibilidade para desenvolver a minha dissertação da melhor forma possível.

A todos os colaboradores da *PrecisionElite* por me terem acolhido tão bem.

À minha família, especialmente aos meus pais e aos meus irmãos, por todo o apoio, paciência e motivação ao longo de toda a minha vida, especialmente nestes últimos 5 anos. Obrigada por tudo!

Um agradecimento especial ao Pedro Soares, por todo o apoio e incentivo nesta etapa da minha vida.

E por último, aos meus amigos pela amizade, paciência e por todos os momentos ao longo destes anos. Obrigada!

palavras-chave

**Controlo de qualidade; Rolhas de cortiça;  
Cromatografia gasosa; 2,4,6 – Tricloroanisol.**

**Resumo**

A cortiça, devido à sua composição química e estrutura celular, possui propriedades únicas que a tornam o material de eleição para o fabrico de vedantes para garrafas de vinho, na forma de rolhas de cortiça. No entanto, por serem fabricadas a partir de uma matéria-prima natural, as rolhas devem ser sujeitas a um rigoroso processo de controlo de qualidade a fim de assegurar a sua função. Esta dissertação foi realizada na empresa *PrecisionElite* que opera no acabamento das rolhas inseridas totalmente nos gargalos das garrafas. O objetivo deste trabalho passou pela descrição dos métodos utilizados pela empresa no controlo dos parâmetros físico-químicos e sensoriais das rolhas de cortiça desde a receção da matéria-prima até à expedição do produto final. Neste controlo foram realizadas análises às dimensões (diâmetro e comprimento), ovalização, massa, massa volúmica, teor de humidade, teor de peróxidos, teor de resíduos sólidos, resistência à água fervente, estanquicidade/comportamento à vedação de líquidos, quantificação de TCA, qualidade sensorial, forças de extração e capilaridade das rolhas.

No final, verificou-se que nos lotes aceites pela empresa, os parâmetros físico-químicos cumpriam as especificações impostas pela empresa e/ou cumpriam as especificações impostas pelo cliente a que se destinavam. Verificou-se também que o comprimento das rolhas tem influência no valor obtido para as forças de extração. Relativamente aos parâmetros sensoriais das rolhas, verificou-se que os compostos voláteis com descritores de aromas pertencentes ao grupo bolor são os mais comuns. Verificou-se ainda que existe uma relação entre o nível de intensidade de aroma detetado e a percentagem de rolhas contaminadas por lote e que a percentagem de rolhas contaminadas de um lote submetido a ensaio não depende da classe das rolhas em análise.

Com a realização deste trabalho verificou-se que: quando os parâmetros físico-químicos respeitam os limites de aceitação, têm uma influência positiva entre eles; nos parâmetros sensoriais, os compostos voláteis que causam alterações organoléticas do tipo bolor e mofo são ainda um problema na indústria corticeira e conseqüentemente na indústria vinícola.

**keywords**

**Quality control; Cork stoppers; Gas chromatography; 2,4,6 – Trichloroanisole.**

**abstract**

Cork, due to its chemical composition and cellular structure, has unique properties that make it the material of choice for the manufacture of wine bottle seals in the form of cork stoppers. However, because they are manufactured from a natural raw material, the stoppers must be subjected to a rigorous quality control process in order to ensure their function. This dissertation was carried out at *PrecisionElite* which operates in the finishing of cork stoppers inserted completely in the bottleneck. The objective of this work was to describe the methods used by the company to control the physical-chemical and sensory parameters of cork stoppers from receiving the raw material to the final product. In this control, analyzes of dimensions (diameter and length), ovalization, mass, density, moisture content, hydrogen peroxide content, solid waste content, boiling water resistance, sealing behavior, TCA quantification, sensorial quality, extraction forces and capillarity of cork stoppers were performed.

In the end, it was verified that in the lots accepted by the company, all the physical-chemical parameters fulfilled the specifications imposed by the company and/or they fulfilled the specifications imposed by the customer to which they were destined. It has also been found that the length of the stoppers influences the value obtained for the extraction forces. Regarding the sensory parameters of corks stoppers, it was verified that the volatile compounds with descriptors of aromas belonging to the mold group are the most common. It has also been verified that there is a relationship between the level of flavor intensity detected and the percentage of stoppers contaminated per lot and that the percentage of contaminated stoppers in a lot tested does not depend on the class of stoppers under analysis.

With this work it was verified that: when the physical-chemical parameters respect the limits of acceptance, they have a positive influence between them; in sensory parameters, volatile compounds that cause organoleptic changes such as mold are still a problem in the cork industry and consequently in the wine industry.

# Índice

Lista de Figuras .....	ix
Lista de Tabelas .....	xi
Acrónimos .....	xii
Nomenclatura.....	xiii
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e objetivos do trabalho.....	1
1.2. Organização da dissertação.....	1
1.3. A empresa.....	1
1.4. A cortiça .....	2
1.4.1. A estrutura macroscópica da cortiça.....	3
1.4.2. A estrutura microscópica da cortiça.....	4
1.4.3. A composição química da cortiça.....	5
1.4.4. As caraterísticas da cortiça.....	6
1.5. Caraterização do sector da indústria corticeira.....	6
1.5.1. Mercado internacional da cortiça.....	7
1.5.2. Mercado nacional da cortiça.....	8
1.6. Tipos de rolhas de cortiça.....	9
1.6.1. Rolhas de cortiça natural <sup>[1]</sup> .....	10
1.6.2. Rolhas técnicas <sup>[1]</sup> <sup>[11]</sup> .....	11
1.6.3. Rolhas naturais multipeça <sup>[1]</sup> .....	12
1.6.4. Rolhas naturais colmatadas <sup>[1]</sup> .....	12
1.6.5. Rolhas de champanhe <sup>[1]</sup> .....	12
1.6.6. Rolhas aglomeradas <sup>[1]</sup> .....	12
1.6.7. Rolhas microgranuladas <sup>[1]</sup> .....	13
1.6.8. Rolhas capsuladas <sup>[1]</sup> .....	13
1.6.9. Rolhas produzidas pela <i>PrecisionElite</i> <sup>[3]</sup> .....	13
1.7. Compostos contaminantes do vinho.....	14
1.7.1. Contaminação do vinho por haloanisóis.....	14
1.7.1.1. 2,4,6 – Tricloroanisol (TCA).....	15
1.7.1.2. Pentacloroanisol (PCA).....	16
1.7.1.3. 2,3,4,6 – Tetracloroanisol (TeCA).....	17
1.7.1.4. 2,4,6 – Tribromoanisol (TBA).....	17
1.8. Fundamentos teóricos sobre cromatografia gasosa <sup>[18]</sup> .....	17
1.8.1. Microextração em fase sólida (SPME) <sup>[18]</sup> .....	19
Capítulo 2 – Controlo de qualidade das rolhas de cortiça.....	21
2.1. Descrição dos procedimentos efetuados no controlo de qualidade das rolhas de cortiça.....	22
2.1.1. Determinação das dimensões e ovalização.....	22
2.1.2. Determinação da massa e massa volúmica aparente.....	23
2.1.3. Determinação das forças de extração.....	23
2.1.4. Determinação do teor de humidade.....	24
2.1.5. Determinação de resíduos sólidos (quantificação de poeiras).....	25
2.1.6. Determinação da resistência à água fervente.....	25
2.1.7. Determinação da estanquicidade/comportamento à vedação.....	26
2.1.8. Determinação da capilaridade.....	26
2.1.9. Determinação do teor de peróxidos.....	27
2.1.10. Determinação do TCA.....	28
2.1.11. Análise sensorial.....	28
2.1.12. Análise e controlo das classes visuais e defeitos.....	31
Capítulo 3 - Procedimento experimental.....	33
3.1. Amostragem.....	33
3.2. Descrição do procedimento experimental.....	34
3.2.1. Parâmetros físico-químicos.....	34
3.2.1.1. Determinação das dimensões, ovalização, humidade, massa e massa volúmica.....	34
3.2.1.2. Determinação do teor de peróxidos.....	35
3.2.1.3. Determinação de resíduos sólidos (quantificação de poeiras).....	36
3.2.1.4. Determinação da estanquicidade/comportamento à vedação.....	36

3.2.1.5. Determinação da resistência à água fervente .....	38
3.2.1.6. Determinação das forças de extração .....	38
3.2.1.7. Determinação da capilaridade .....	39
3.2.1.8. Determinação de TCA .....	40
3.2.2. Parâmetros sensoriais .....	41
3.2.2.1. Análise sensorial .....	41
3.3. Tratamento dos resultados .....	42
3.3.1. Parâmetros físico-químicos .....	42
3.3.2. Parâmetros sensoriais .....	42
3.4. Resultados e discussão .....	43
3.4.1. Parâmetros físico-químicos .....	43
3.4.2. Parâmetros sensoriais .....	53
Capítulo 4 - Conclusão .....	57
Capítulo 5 - Bibliografia .....	58
Anexos .....	61
Anexo A – Tabela de amostragem .....	62
Anexo B – Ficha de prova da análise sensorial .....	63
Anexo C – Estudo da relação entre as forças de extração e o teor de umidade .....	64
Anexo D – Resultados do ensaio da determinação de TCA e da análise sensorial .....	66
Anexo E – Análise de um cromatograma obtido por GC/ECD .....	68

# Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática da secção transversal de um caule de uma árvore. Adaptado de [4].	2
Figura 2 – Representação esquemática da periderme da cortiça. Adaptado de [4].	2
Figura 3 – Descortiçamento. <sup>[7]</sup>	3
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura macroscópica da cortiça. Adaptado de [7].	4
Figura 5 – Esquema representativo da estrutura celular da cortiça. <sup>[10]</sup>	4
Figura 6 – Fotografias de microscopia eletrónica de varrimento de células de cortiça: A-Secção tangencial; B-Secção radial; C-Secção transversal. Adaptado de [4].	5
Figura 7 – Representação esquemática das paredes celulares da cortiça. <sup>[9]</sup>	5
Figura 8 – Distribuição do Montado de Sobro. <sup>[6]</sup>	6
Figura 9 – Estrutura das vendas (exportações) de cortiça em 2017. Adaptado de [12].	8
Figura 10 – Exportações portuguesas de cortiça por país de destino em 2017. Adaptado de [12].	9
Figura 11 – Importações portuguesas por classe de produtos em 2017. Adaptado de [12].	9
Figura 12 – Mecanismo para a formação de TCA por O-metilação de TCP na reação catalisada pela COPMT. Adaptado de [2].	16
Figura 13 – Principais componentes da instrumentação de um cromatógrafo gasoso. <sup>[18]</sup>	17
Figura 14 – Procedimento básico da operação SPME. <sup>[18]</sup>	19
Figura 15 – Esquema de SPME por modo direto e por <i>headspace</i> . <sup>[18]</sup>	20
Figura 16 – <i>Aqua-Boy</i> .	24
Figura 17 – Roda de aromas da cortiça. <sup>[42]</sup>	30
Figura 18 – Classificação das rolhas de cortiça natural. Da esquerda para a direita as classes são: flor, extra, superior, 1º, 2º, 3º, 4º e 5º.	31
Figura 19 – Classificação das rolhas colmatadas. Da esquerda para a direita as classes são: superior, A, B e C.	31
Figura 20 – Classificação das rolhas técnicas. Da esquerda para a direita as classes são: A, B e C.	32
Figura 21 – Equipamento <i>MedCork</i> .	34
Figura 22 – Escala de cor apresentada na embalagem do <i>Kit Quantofix Peroxide 25</i> , da marca <i>Sigma-Aldrich</i> .	35
Figura 23 – Engarrafadora automática da marca <i>Bertolaso</i> , modelo <i>Epsilon R/S</i> .	37
Figura 24 – Montagem da árvore de vedação.	37
Figura 25 – Exemplo de fuga da solução hidroalcoólica corada de azul de metileno.	38
Figura 26 – Sistema de medição de forças de extração <i>ExtraLab</i> .	39
Figura 27 – Ensaio da capilaridade.	40
Figura 28 – Equipamento de análise por SPME-GC/ECD. Legenda: (A) – <i>autosampler</i> ; (B) – cromatógrafo gasoso.	40
Figura 29 – Ensaio de análise sensorial.	42
Figura 30 – Percentagem de rolhas vedantes (%) e teor de humidade (% H.R.) nos lotes de rolhas naturais.	47
Figura 31 – Forças de extração (daN) e teor de resíduos sólidos libertados (mg/rolha) referentes aos lotes de rolhas naturais analisados.	49
Figura 32 – Força de extração (daN) em função do teor de humidade (% H.R.) de todos os lotes analisados.	50
Figura 33 – Concentração de TCA (ng/L) nos lotes de rolhas de cortiça natural. A linha vermelha indica a concentração máxima de TCA admitida pela <i>PrecisionElite</i> (2 ng/L).	51
Figura 34 – Concentração de TCA (ng/L) nos lotes de rolhas microaglomeradas. A linha vermelha indica a concentração máxima de TCA admitida pela <i>PrecisionElite</i> (2 ng/L).	52
Figura 35 – Concentração de TCA (ng/L) nos lotes de rolhas técnicas (1+1). A linha vermelha indica a concentração máxima de TCA admitida pela <i>PrecisionElite</i> (2 ng/L).	52
Figura 36 – Descritores de aromas agrupados segundo a divisão presente na Roda de aromas da cortiça e a respetiva percentagem de rolhas contaminadas em lotes de rolhas de cortiça natural e de rolhas colmatadas. O descritor “outros aromas” corresponde a aromas que pertencem aos grupos conífero e/ou químico da Roda de aromas da cortiça.	53

Figura 37 – Nível de intensidade dos aromas detetados e respetiva percentagem de rolhas contaminadas com esse nível (%) em lotes de rolhas de cortiça natural e de rolhas colmatadas.....	54
Figura 38 – Percentagem de rolhas naturais contaminadas num lote e o nível de intensidade de aroma mais elevado detetado no ensaio (1-Muito ligeiro, 2-Ligeiro, 3-Moderado, 4-Intenso e 5-Muito intenso).....	55
Figura 39 – Forças de extração (daN) em função do teor de humidade (%) para as rolhas de cortiça natural. ....	64
Figura 40 – Forças de extração (daN) em função do teor de humidade (%) para as rolhas colmatadas. ....	64
Figura 41 --Forças de extração (daN) em função do teor de humidade (%) para as rolhas microaglomeradas. ....	65
Figura 42 – Forças de extração (daN) em função do teor de humidade (%) para as rolhas técnicas (1+1). ....	65
Figura 43 – Cromatograma de uma amostra. ....	68

# Lista de Tabelas

---

Tabela 1 – Produção de cortiça por país. Adaptado de [12].	7
Tabela 2 – Divisão das empresas no sector da cortiça. <sup>[12]</sup>	7
Tabela 3 – Exportações mundiais de cortiça em 2017. Adaptado de [12].	7
Tabela 4 – Importações mundiais de cortiça em 2017. Adaptado de [12].	8
Tabela 5 – Rolhas produzidas pela <i>PrecisionElite</i> . <sup>[3][11][13]</sup>	13
Tabela 6 – Principais haloanísóis envolvidos na contaminação do vinho e respetivos limites de perceção sensorial e odor característico. <sup>[2]</sup>	15
Tabela 7 – Ensaio de verificação e controlo realizados no laboratório da <i>PrecisionElite</i> .	21
Tabela 8 – Limites de especificação para as rolhas de cortiça. <sup>[22]</sup>	22
Tabela 9 – Critérios de aceitação da massa volúmica para as rolhas de cortiça. <sup>[22]</sup>	23
Tabela 10 – Compostos voláteis identificados na cortiça capazes de provocar alterações nas propriedades sensoriais do vinho e os respetivos limites de perceção sensorial e odores característicos. <sup>[36][37][38][39][40]</sup>	29
Tabela 11 – Compostos contaminantes do vinho e os seus respetivos limites de perceção sensorial e odores característicos. <sup>[15][38][40][41]</sup>	29
Tabela 12 – Defeitos em rolhas de cortiça. <sup>[44][45][46]</sup>	32
Tabela 13 – Amostragem dos ensaios realizados para as rolhas de cortiça natural, colmatadas, microaglomeradas e técnicas (1+1).	33
Tabela 14 – Especificações técnicas do equipamento <i>MedCork</i> .	34
Tabela 15 – Valores obtidos para o teor de humidade (% H.R.) para os diferentes tipos de rolha.	43
Tabela 16 – Valores obtidos para as dimensões e ovalização (mm) nos diferentes tipos de rolhas.	44
Tabela 17 – Valores obtidos para a massa (g) e massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> ) nos diferentes tipos de rolhas.	45
Tabela 18 – Valores obtidos para o teor de resíduos sólidos (mg/rolha) nas rolhas de cortiça natural e as respetivas classes das rolhas.	46
Tabela 19 – Resultados obtidos para as rolhas naturais no ensaio da estanquicidade a 1,5 bar.	46
Tabela 20 – Percentagem de rolhas técnicas (1+1) que apresentaram descolagens parciais e totais no ensaio da resistência à água fervente.	48
Tabela 21 – Valores obtidos para as forças de extração (daN) nos diferentes tipos de rolha.	48
Tabela 22 – Média dos valores obtidos para o ensaio das forças de extração (daN) nas rolhas naturais para os diferentes comprimentos (mm) em análise.	49
Tabela 23 – Média dos valores obtidos para o ensaio das forças de extração (daN) nas rolhas microaglomeradas para os diferentes comprimentos (mm) em análise.	49
Tabela 24 – Tabela de amostragem.	62
Tabela 25 – Resultados obtidos na quantificação de TCA (ng/L) e na análise sensorial (aroma, intensidade e percentagem de rolhas contaminadas) referentes às rolhas de cortiça natural.	66
Tabela 26 – Resultados obtidos na quantificação de TCA (ng/L) e na análise sensorial (aroma, intensidade e percentagem de rolhas contaminadas) referentes às rolhas colmatadas.	67
Tabela 27 – Resultados obtidos na quantificação de TCA (ng/L) nas rolhas microaglomeradas.	67
Tabela 28 – Resultados obtidos na quantificação de TCA (ng/L) nas rolhas técnicas (1+1).	67

# Acrónimos

---

<b>Acrónimo/Sigla</b>	<b>Português</b>	<b>Inglês</b>
CIPR	Código Internacional das Práticas Rolheiras	<i>International Code of Cork Stopper Practices</i>
ECD	Detetor de Captura de Eletrões	<i>Electron Capture Detector</i>
FSC CoC®	Conselho de Gestão Florestal	<i>Forest Stewardship Council®</i>
GC	Cromatografia Gasosa	<i>Gaseous Chromatography</i>
HACCP	Análise de Perigos e Controlo dos Pontos Críticos	<i>Hazard Analysis and Critical Control Point</i>
PCA	Pentacloroanisol	<i>Pentachloroanisole</i>
PCP	Pentaclorofenol	<i>Pentachlorophenol</i>
PDMS	Polidimetilsiloxano	<i>Polydimethylsiloxane</i>
PVC	Policloreto de vinila	<i>Polyvinyl chloride</i>
SPME	Microextração em Fase Sólida	<i>Solid Phase Microextraction</i>
TBA	2,4,6 – tribromoanisol	<i>2,4,6 - tribromoanisole</i>
TBP	2,4,6 – tribromofenol	<i>2,4,6 – tribromophenol</i>
TCA	2,4,6 – tricloroanisol	<i>2,4,6 - trichloroanisole</i>
TCA3	2,3,6-tricloroanisol	<i>2,3,6 - trichloroanisole</i>
TCP	2,4,6 – triclorofenol	<i>2,4,6 - trichlorophenol</i>
TeCA	2,3,4,6 – tetracloroanisol	<i>2,3,4,6 - tetrachloroanisole</i>
TeCP	2,3,4,6 – tetraclorofenol	<i>2,3,4,6 – tetrachlorophenol</i>
t <sub>R</sub>	Tempo de retenção	<i>Retention Time</i>

# Nomenclatura

---

<b>Símbolo</b>	<b>Símbolo Descrição</b>	<b>Unidades</b>
$d$	Diâmetro da rolha	mm
$d_1$	Valor resultante do diâmetro da rolha colocada na primeira posição	mm
$d_2$	Valor resultante do diâmetro da rolha colocada na segunda posição	mm
$F_{\text{extração}}$	Força de extração	daN
$K_k$	Concentração de peróxido de hidrogénio	mg·L <sup>-1</sup>
$m$	Massa da rolha	g
$l$	Comprimento da rolha	mm
$S$	Superfície de contacto da rolha com o gargalo da garrafa	mm <sup>2</sup>
$V$	Volume de solução	mL

<b>Símbolo</b>	<b>Alfabeto grego Descrição</b>	<b>Unidades</b>
$\mu_0$	Coefficiente de atrito de escorregamento entre a cortiça e o vidro	-
$\rho$	Massa volúmica aparente da rolha	kg·m <sup>-3</sup>
$\sigma_c$	Stress compressivo da cortiça	MPa



# Capítulo 1 - Introdução

---

## 1.1. Enquadramento e objetivos do trabalho

As rolhas de cortiça são o material de eleição para o fabrico de vedantes para garrafas de vinho. No entanto, por serem fabricadas a partir de uma matéria-prima natural, devem ser sujeitas a um rigoroso processo de controlo de qualidade a fim de assegurar a sua função. A adoção por parte da indústria corticeira do Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR), que reúne um conjunto de normas práticas para a fabricação das rolhas de cortiça, permitiu nivelar a qualidade das rolhas de cortiça em todo o setor corticeiro e foi um grande passo para a erradicação de compostos responsáveis por alterações organoléticas do tipo “mofo” nos vinhos como é o caso do 2,4,6 – triclороанisol (TCA), do 2,4,6 – tribromoанisol (TBA), do 2,3,4,6 – tetraclороанisol (TeCA) e do pentaclороанisol (PCA).<sup>[1][2]</sup>

O estágio dividiu-se em duas etapas: a primeira etapa tratou-se de uma formação inicial que teve como objetivo o conhecimento histórico da empresa, dos produtos e serviços comercializados e do seu processo de gestão de qualidade implementado; a segunda etapa passou pela análise detalhada do plano de inspeção e ensaios da empresa e, posterior acompanhamento e participação do processo de controlo de qualidade das rolhas de cortiça.

O principal objetivo deste trabalho passou pela avaliação dos parâmetros físico-químicos e sensoriais das rolhas de cortiça natural, colmatadas, microaglomeradas e técnicas (1+1).

## 1.2. Organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos. No primeiro capítulo encontra-se exposto o enquadramento e objetivo do trabalho e é feita uma breve descrição da empresa e da cortiça. Seguidamente procede-se ao estudo do setor da indústria corticeira e a uma descrição dos tipos de rolha de cortiça. Por fim, introduz-se o leitor à problemática da contaminação dos vinhos e abordam-se alguns fundamentos teóricos sobre a cromatografia gasosa.

O segundo capítulo conta com a descrição dos procedimentos efetuados no controlo de qualidade das rolhas.

No terceiro capítulo é descrito o procedimento experimental adotado em cada um dos ensaios realizados e é efetuado o tratamento e discussão dos resultados obtidos.

No quarto capítulo encontram-se as principais conclusões do trabalho desenvolvido.

No último capítulo encontram-se todas as referências bibliográficas utilizadas ao longo deste trabalho.

## 1.3. A empresa

A *PrecisionElite* é uma empresa exportadora de rolhas de cortiça que apresenta reconhecimento internacional e é certificada pela ISO 9001:2015, pela FSC CoC® (Conselho de Gestão Florestal), pela HACCP (Análise de Perigos e Controlo dos Pontos Críticos) e pelo *Systecode Excellence* que preconiza o Código

Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR). A empresa foca-se no acabamento das rolhas que serão totalmente inseridas no gargalo das garrafas e distingue-se das outras empresas existentes no mercado pois oferece a possibilidade ao cliente de personalizar totalmente as rolhas, ou seja, é o cliente que define qual o tipo de rolha, qualidade, acabamento e marcação das rolhas com que vai engarrafar o seu vinho.<sup>[3]</sup>

De forma a averiguar a qualidade das rolhas, a empresa desenvolveu um sistema integrado de qualidade próprio que se foca no controlo de qualidade, rigor da escolha, precisão de tratamento e qualidade de marcação das rolhas e que além de considerar as exigências inerentes às auditorias externas, também assegura as exigências internas da empresa.

## 1.4. A cortiça

A cortiça é o nome dado à casca do sobreiro (*Quercus Suber L.*), uma árvore de crescimento lento que se encontra essencialmente no mediterrâneo ocidental, constituindo povoamentos denominados Montados. A formação de cortiça na periderme resulta da atividade de um meristema subero-felodérmico, o felogene (ou câmbio cortical). Também conhecida como felema, a cortiça tem como função a proteção das células vivas do meio exterior e possui características especiais de desenvolvimento, regularidade, intensidade de crescimento e longevidade que tornam os sobreiros uma árvore singular.<sup>[1][4][5]</sup>

A casca não é homogénea e é constituída por dois tipos de tecido: o floema, que é produzido pelo câmbio e a periderme que é o resultado da atividade do felogene. Por sua vez, a periderme é constituída por três camadas: o felogene (ou câmbio cortical), o felema (ou cortiça) que é produzido pelo felogene para o exterior e a feloderme que é produzida pelo felogene para o interior.<sup>[4]</sup>

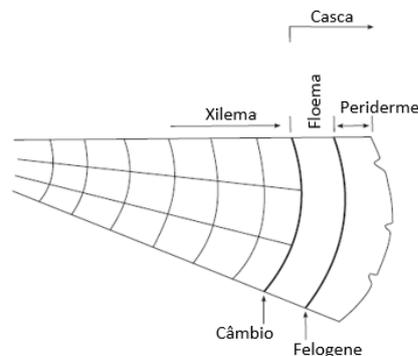


Figura 1 – Representação esquemática da secção transversal de um caule de uma árvore. Adaptado de [4].

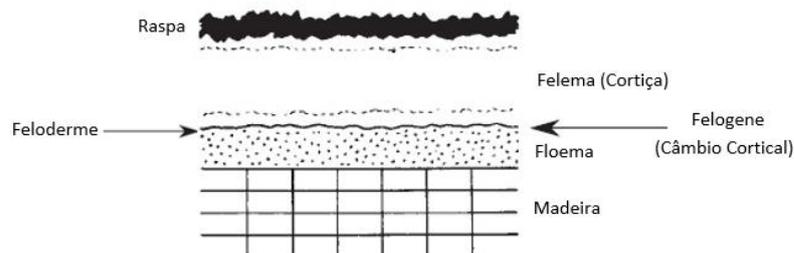


Figura 2 – Representação esquemática da periderme da cortiça. Adaptado de [4].



O descortiçamento é o processo de extração de cortiça, que é uma operação muito delicada que obedece a normas legais de época, periodicidade, intensidade e modalidade. O sobreiro é uma árvore que pode atingir os 200 anos e permite em média 16 descortiçamentos ao longo da sua vida. A cortiça resultante da primeira extração é denominada “cortiça virgem”, a cortiça retirada 9 anos depois da primeira extração é denominada “cortiça secundeira” e após as duas primeiras extrações, a cada 9 anos é extraída a “cortiça amadia” de estrutura regular com características e qualidades adequadas à produção de rolhas.<sup>[1][6]</sup>



Figura 3 – Descortiçamento.<sup>[7]</sup>

A cortiça é um material natural totalmente reutilizável e reciclável e as suas propriedades físicas e químicas conferem-lhe características únicas que possibilita a sua aplicação nos mais diversos campos, desde a vedação de vinhos até à aeronáutica.

#### 1.4.1. A estrutura macroscópica da cortiça

Macroscopicamente, é possível distinguir três camadas distintas: o entrecasco, a cortiça e a raspa. Quando a cortiça é extraída, fica exposta a parte exterior do entrecasco. Com o sucessivo crescimento e desenvolvimento de felogene, camadas de células novas vão-se formando e acumulando, “empurrando” as camadas de células mais antigas para o exterior originando a raspa, que constitui a parte externa da cortiça. A raspa é uma zona seca, endurecida e com fendas que são provocadas pela tensão tangencial provocada pelo crescimento. A parte interna do tecido suberoso, que corresponde à última camada de crescimento anual, é designada por barriga ou ventre. Esta camada tem menor elasticidade do que as outras camadas e apresenta canais lenticulares que atravessam radialmente a cortiça e que transversalmente dão origem aos poros. Ao longo da espessura da cortiça são observáveis os anéis de crescimento, distinguíveis por serem constituídos por células com diferentes dimensões e diferentes espessuras das suas paredes celulares formadas na Primavera/Verão ou Outono/Inverno. A nível macroscópico, a porosidade é um fator determinante na classificação da qualidade da cortiça.<sup>[8][9]</sup>

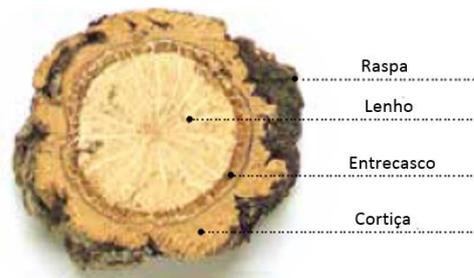


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura macroscópica da cortiça. Adaptado de [7].

A estrutura da cortiça é anisotrópica. As três principais direções definidas para a cortiça são a radial (paralela aos raios da árvore), a axial (direção vertical da árvore) e a tangencial (perpendicular às outras duas, tangente à circunferência da secção da árvore).<sup>[8]</sup>

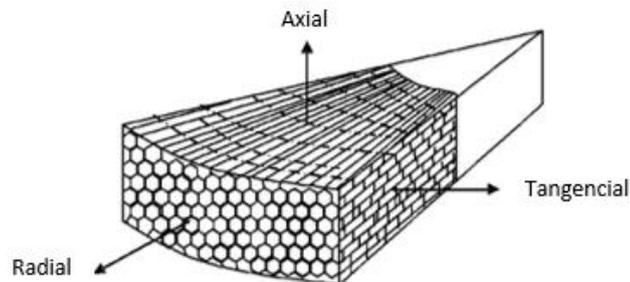


Figura 5 – Esquema representativo da estrutura celular da cortiça.<sup>[10]</sup>

### 1.4.2. A estrutura microscópica da cortiça

A cortiça é um tecido vegetal constituído por células cujo conteúdo desapareceu durante o crescimento, e sofreu um posterior processo de suberificação (impermeabilização) das membranas celulares.<sup>[8]</sup> Estas estão cheias de uma mistura gasosa que usualmente é considerada semelhante ao ar e que ocupa cerca de 90 % do volume.<sup>[9]</sup>

As células da cortiça estão dispostas de modo compacto, sem espaços livres e possuem uma organização celular em forma de prisma de secção hexagonal, variando o contorno poligonal, usualmente, entre 4 e 9 lados. As suas dimensões médias estão entre 30  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$  de largura (podendo ir de 10  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ ) e 35  $\mu\text{m}$  a 45  $\mu\text{m}$  de altura com limites entre 10  $\mu\text{m}$  e 70  $\mu\text{m}$ . A comunicação entre as células de cortiça é assegurada por microcanais que atravessam a parede celular e são designados por plasmodesmos. Quando observadas microscopicamente, as células de cortiça encontram-se agrupadas numa estrutura alveolar semelhante a uma colmeia como representado na Figura 6.<sup>[8]</sup>

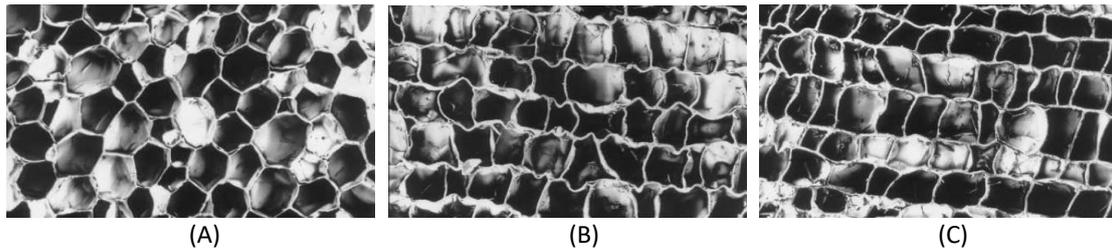


Figura 6 – Fotografias de microscopia eletrónica de varrimento de células de cortiça: A-Secção tangencial; B-Secção radial; C-Secção transversal. Adaptado de [4].

As paredes celulares são constituídas por uma base estrutural de suberina e polifenóis poliméricos, tipo lenhina, com uma elevada quantidade de ceras extratáveis. A parede celular das células de cortiça apresenta cinco camadas: duas de natureza celulósica que forram as cavidades celulares; duas mais interiores suberificadas (conferem impermeabilidade) e uma camada média lenhificada (que confere rigidez e estrutura). As camadas suberificadas apresentam lamelas alternadas de suberina e ceras.<sup>[8][9]</sup>

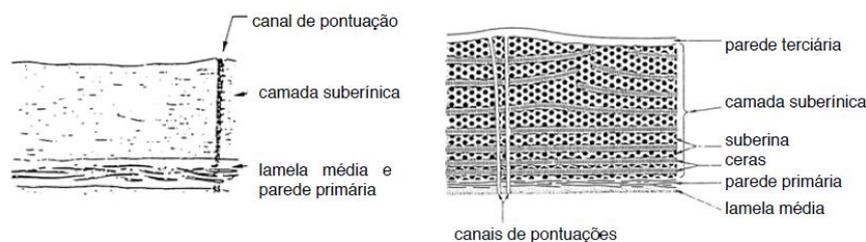


Figura 7 – Representação esquemática das paredes celulares da cortiça.<sup>[9]</sup>

### 1.4.3. A composição química da cortiça

Do ponto de vista químico, a constituição da cortiça engloba vários tipos de compostos, que tradicionalmente são divididos em cinco grupos:<sup>[6][8][10]</sup>

- suberina (45 %): responsável pela compressibilidade e elasticidade da cortiça sendo este o composto mais abundante;
- lenhina (27 %): responsável pela estrutura das paredes celulares;
- polissacáridos (12 %): componentes das paredes celulares que ajudam a definir a textura da cortiça;
- ceróides (6 %): compostos hidrofóbicos que asseguram a impermeabilidade da cortiça;
- taninos (6 %): compostos fenólicos responsáveis pela cor e pela proteção do material.

A constituição da cortiça também conta com a presença de cinzas (4 %). Note-se que as percentagens podem variar ligeiramente pois a cortiça é um produto natural e a quantidade de cada constituinte depende de fatores climáticos, geográficos e genéticos. A constituição química da cortiça também varia consoante a cortiça seja virgem ou de reprodução (secundária e amadia).<sup>[8][10]</sup>

Assim, a constituição da cortiça engloba componentes estruturais de forma polimérica complexa e extensa e componentes não estruturais. Estes últimos dividem-se em extrativos e não extrativos. Os



primeiros obtêm-se e separam-se sem degradação, e os segundos são constituídos por substâncias inorgânicas que formam as cinzas e por compostos azotados, tais como as proteínas. Os extrativos dividem-se nos ceróides, que influem nas características de impermeabilização da cortiça, e nos compostos fenólicos, que parecem desempenhar funções protetoras contra os ataques de organismos biológicos.<sup>[8]</sup>

#### 1.4.4. As características da cortiça

A cortiça apresenta propriedades físicas e químicas que lhe conferem características únicas, tais como:<sup>[8][9][11]</sup>

- Leveza: mais de 50 % do volume da cortiça é ar, o que a torna muito leve;
- Elasticidade e compressibilidade: pode ser comprimida até metade da sua largura sem perder qualquer flexibilidade e descomprime recuperando a sua forma inicial;
- Impermeabilidade a líquidos e gases: é totalmente impermeável a líquidos e praticamente impermeável a gases, graças à suberina e cerina presentes na constituição das células;
- Isolante térmico, acústico e de vibração: a estrutura molecular permite absorver calor e conservá-lo muito tempo. Como os compartimentos (células) encontram-se cheios de ar, torna-se um excelente isolante de som e vibração;
- Resistência: é resistente ao desgaste;
- Combustão lenta: como possui uma combustão lenta, torna-se um retardador natural do fogo. A cortiça não faz chama e não liberta gases tóxicos durante a combustão;
- Antiestática e hipoalergénica: não absorve o pó e evita o aparecimento de ácaros.

### 1.5. Caracterização do sector da indústria corticeira

O Montado de Sobreiro ocupa, a nível mundial, uma área de 2.139.942 de hectares. Portugal concentra 34 % da área mundial, o que corresponde a uma área de 736 mil hectares e 23 % da floresta nacional.<sup>[12]</sup> O sobreiro é a segunda espécie florestal dominante em Portugal e encontra-se maioritariamente no sul do país, sendo que o Alentejo ocupa um lugar de destaque com 84 % do total.



Figura 8 – Distribuição do Montado de Sobreiro.<sup>[6]</sup>

A União Europeia produz mais de 80 % da cortiça do mundo, nomeadamente nos países do Sul do Mediterrâneo, dos quais se destaca Portugal que produz cerca de 50 % da cortiça ao nível mundial (Tabela



1). A quase totalidade da cortiça é processada na União Europeia, que importa também alguma cortiça do Norte de África, contribuindo para a economia e emprego europeus.<sup>[7][9]</sup>

Tabela 1 – Produção de cortiça por país. Adaptado de [12].

País	Produção anual (Toneladas)	Percentagem (%)
Portugal	100.000	49,6
Espanha	61.504	30,5
Marrocos	11.686	5,8
Argélia	9.915	4,9
Tunísia	6.962	3,5
Itália	6.161	3,1
França	5.200	2,6
Total	201.428	100

O sector corticeiro conta com 685 empresas a operar em Portugal (516 no concelho de Santa Maria da Feira), que produzem cerca de 40 milhões de rolhas por dia. Na Tabela 2, encontra-se a divisão das empresas do sector da cortiça por atividade económicas.<sup>[12]</sup>

Tabela 2 – Divisão das empresas no sector da cortiça.<sup>[12]</sup>

Atividade	Número de empresas
Preparação da cortiça	135
Fabricação de rolhas de cortiça	393
Fabricação de outros produtos de cortiça	47
Comércio por grosso de cortiça em bruto	110
Total	685

A atividade corticeira, bem como todas as atividades complementares da indústria que esta desencadeia, é geradora de emprego em diversas zonas rurais do país. Em Portugal, o Montado permitiu criar cerca de nove mil postos de trabalho diretos, sendo assim, um sistema agroflorestal viável.<sup>[7][12]</sup>

### 1.5.1. Mercado internacional da cortiça

No que toca às exportações, Portugal é o líder mundial do sector da cortiça e em 2017 assumiu uma quota de 62,4 %, seguido por Espanha com uma quota de 18,5 % e França com 5,1 %. O total mundial das exportações de cortiça atingiu em 2017, 1.578,2 milhões de euros (Tabela 3).<sup>[12]</sup>

Tabela 3 – Exportações mundiais de cortiça em 2017. Adaptado de [12].

Países exportadores	Milhões €	Quota do país (%)
Portugal	985,2	62,4
Espanha	292,9	18,6
França	80,3	5,1
Itália	41,8	2,6
Alemanha	29,7	1,9
EUA	21,9	1,4
China	18,8	1,2
Marrocos	14,2	0,9
Chile	9,6	0,6
Áustria	7,3	0,5
Total mundial	1.578,2	100



Portugal é, ainda, o terceiro maior importador mundial de cortiça que utiliza para transformação e posterior exportação sob a forma de produtos de consumo final, com uma quota de 10,8 % e 170,7 milhões de euros (Tabela 4).<sup>[12]</sup>

Tabela 4 – Importações mundiais de cortiça em 2017. Adaptado de [12].

Países importadores	Milhões €	Quota do país (%)
França	260,9	16,5
EUA	240,8	15,3
Portugal	170,7	10,8
Itália	169,8	10,8
Espanha	132,6	8,4
Alemanha	100,3	6,4
Federação Russa	42,2	2,7
China	34,8	2,2
Reino Unido	34,2	2,2
Argentina	30,6	1,9
Total mundial	1.612,6	100

### 1.5.2. Mercado nacional da cortiça

O principal destino dos produtos de cortiça é a indústria vinícola (72 %), seguido do sector da construção civil (25 %) onde estão incluídos os pavimentos, isolamentos e revestimentos (Figura 9).<sup>[12]</sup>

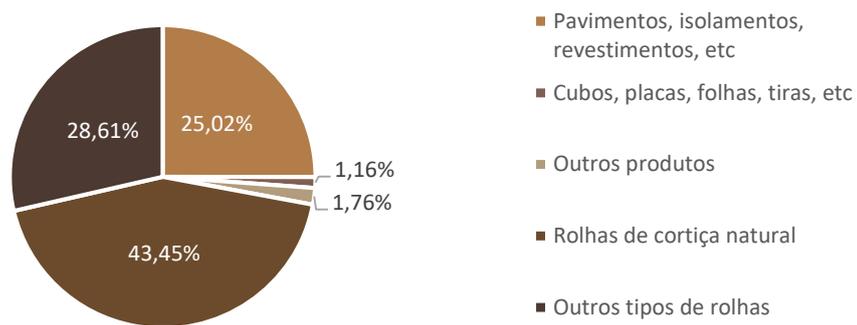


Figura 9 – Estrutura das vendas (exportações) de cortiça em 2017. Adaptado de [12].

Segundo os dados do comércio externo do Instituto Nacional de Estatística (INE), Portugal gerou em 2017, 986,3 milhões de euros em exportações de cortiça sendo que estas representam cerca de 2 % das exportações de bens portugueses. Pelo gráfico representado na Figura 10, é possível concluir-se que as exportações portuguesas têm como principal destino os países da Europa, nomeadamente França (18,9 %), Espanha (13,2 %), Itália (10 %) e Alemanha (7,4 %).<sup>[12]</sup>

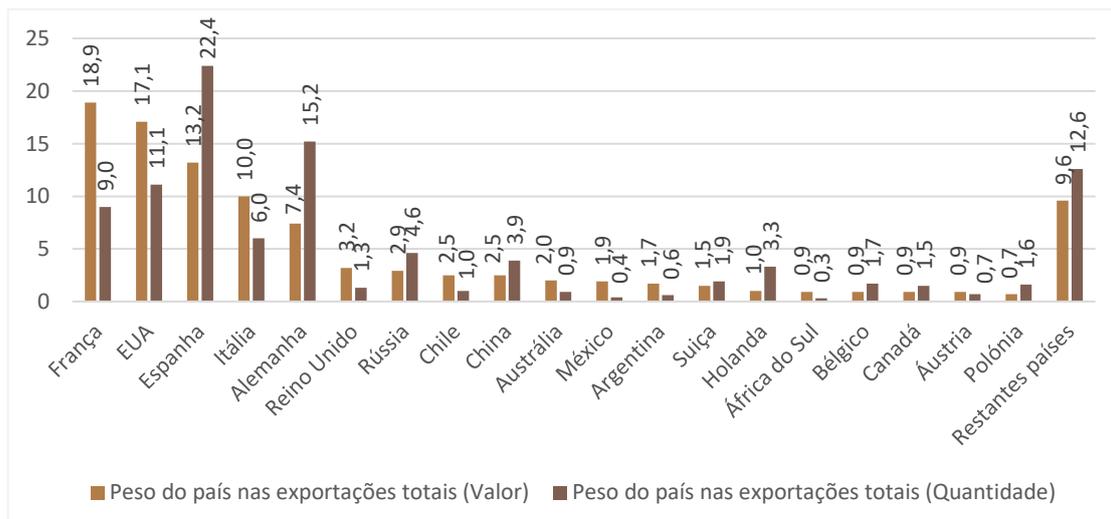


Figura 10 – Exportações portuguesas de cortiça por país de destino em 2017. Adaptado de [12].

Relativamente às importações de cortiça, Portugal importou em 2017, 170,7 milhões de euros. Estas são provenientes, essencialmente, de Espanha (77,7 %). O principal produto importado é a cortiça natural que em 2017 atingiu 133,3 milhões de euros, representando assim cerca de 78 % do total das importações portuguesas de cortiça (Figura 11).<sup>[12]</sup>

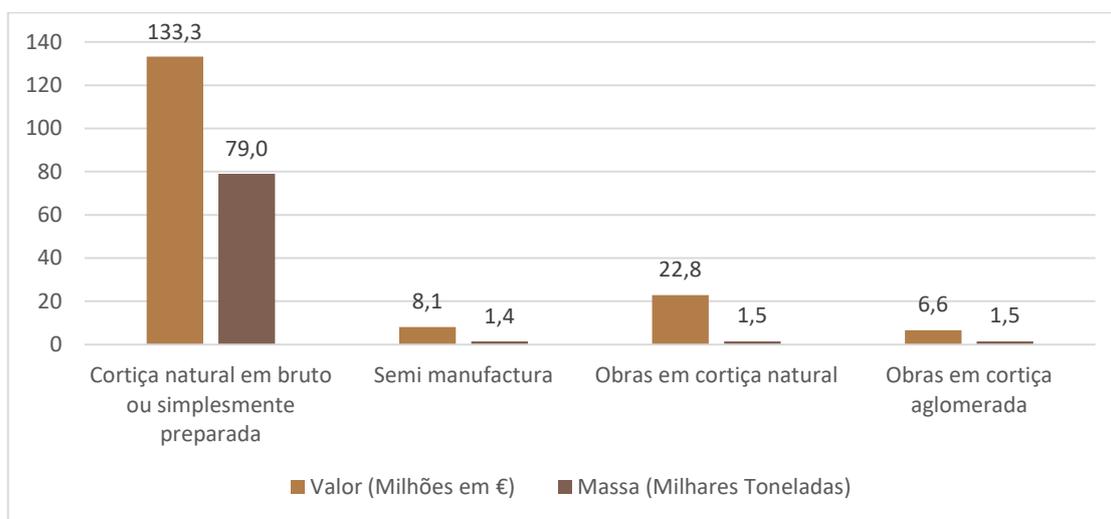


Figura 11 – Importações portuguesas por classe de produtos em 2017. Adaptado de [12].

## 1.6. Tipos de rolhas de cortiça

As rolhas de cortiça com a sua constituição celular e as suas propriedades elásticas e compressíveis asseguram a vedação do vinho nas garrafas. Esta vedação, se prolongada no tempo, promove a maturação do vinho através de inúmeros processos físico-químicos que ocorrem, quer entre os seus componentes, quer entre estes e as substâncias que compõem o ambiente interno na garrafa. A evolução gradual do vinho em garrafa dá-se num ambiente com um teor de oxigénio baixo, mas necessário e suficiente para fazer evoluir o



vinho corretamente.<sup>[1][11]</sup> Para além de ser um vedante capaz de respeitar a evolução do vinho, é também um vedante que alia a tradição, sustentabilidade e possui um alto desempenho técnico.<sup>[7]</sup>

Como referido anteriormente, a cortiça utilizada na produção de rolhas é a cortiça amadia (proveniente do terceiro descortiçamento). Dependendo do tipo de rolha que se pretende produzir, a cortiça passa por um conjunto diferente de etapas.<sup>[11]</sup> Na indústria da cortiça existem vários tipos de rolhas que estão disponíveis em inúmeros calibres e formatos, de forma a adaptarem-se à enorme diversidade de garrafas e a todo o tipo de vinho.<sup>[1]</sup>

### 1.6.1. Rolhas de cortiça natural<sup>[11]</sup>

A rolha de cortiça natural é o topo de gama das rolhas e é obtida por brocagem das pranchas de cortiça. O processo de produção das rolhas de cortiça natural passa pela cozedura e seleção das pranchas, rabaneação, brocagem e retificação e seleção das rolhas.

Primeiramente, as pranchas de cortiça amadia são cozidas em água limpa e a ferver pelo menos 1 hora. Os objetivos da cozedura são:

- Limpar a cortiça;
- Extrair-lhe as substâncias hidrossolúveis;
- Aumentar a sua espessura e assim reduzir a sua densidade;
- Tornar a cortiça mais macia e elástica.

Esta operação para além de melhorar a estrutura interna da cortiça, também contribui para que a microflora seja substancialmente reduzida.

Após a cozedura, ocorre o período de estabilização da cortiça que se estende por 2 ou 3 semanas. A estabilização serve para aplanar as pranchas e permitir o seu repouso. Desta forma a cortiça obtém a consistência necessária para a sua transformação em rolhas.

Seguidamente há uma seleção das pranchas por classes de qualidade com base na espessura, porosidade e aspeto. Depois, as pranchas de cortiça são cortadas (rabaneadas) em tiras com uma largura ligeiramente superior ao comprimento da rolha a fabricar.

A fase seguinte é a brocagem que designa o processo manual, semiautomático ou automático que consiste em perfurar as tiras de cortiça com uma broca, obtendo-se assim, uma rolha cilíndrica em conformidade com os limites dimensionais desejados. Os desperdícios provenientes desta fase são aproveitados para granulado de cortiça.

Após a brocagem, segue-se a retificação que permite regularizar a superfície da rolha e obter rolhas com as dimensões finais previamente especificadas.

A seleção é a operação destinada a separar as rolhas acabadas em classes diferenciadas. A determinação de cada classe é feita por controlo da superfície das rolhas e baseia-se na quantidade e tamanho dos poros (lenticelas). Em alguns casos, a seleção é feita por escolha visual e manual, através da perícia do olho humano. Durante esta fase, além de serem definidas as classes são, também, eliminadas as rolhas com defeitos.



### 1.6.2. Rolhas técnicas<sup>[1][11]</sup>

As rolhas técnicas são constituídas por um corpo denso de cortiça aglomerada, com discos de cortiça natural colados num dos seus topos ou em ambos os topos. O processo de produção deste tipo de rolhas divide-se em três fases: produção de discos de cortiça natural, fabricação do corpo de cortiça aglomerada e montagem da rolha.

Na primeira fase são produzidos os discos de cortiça que vão ser utilizados nos topos da rolha. As pranchas de cortiça que são usadas para o fabrico dos discos são selecionadas e cozidas segundo processos idênticos aos usados no fabrico de rolhas naturais. Após isto as duas faces exteriores das pranchas são cortadas de modo a obter lâminas de cortiça com cerca de 6,5 mm de espessura. As lâminas por sua vez são perfuradas mecanicamente em círculos de forma a se obterem discos com o tamanho desejado para se utilizar nos topos das rolhas. Seguidamente os discos passam por um processo de seleção de modo a separá-los nas diferentes classes que existem e por fim, procede-se à lavação dos mesmos. Depois da lavação dos discos, estes são secos e armazenados em silos até à sua utilização.

Na fabricação do corpo de aglomerados de cortiça, recorre-se a subprodutos de cortiça de grande qualidade e derivados da brocagem de rolhas naturais. Estes subprodutos são granulados em máquinas de trituração, sendo que daqui se obtém grânulos com várias granulometrias. Os grânulos são aglomerados com uma cola de poliuretanos de grau alimentar e o corpo é individualmente moldado ou obtido por extrusão, que origina bastões que são cortados com as dimensões desejadas.

Após a fabricação dos discos e do corpo aglomerado de cortiça, procede-se à montagem das rolhas, onde os discos são colados no topo de cilindro de cortiça aglomerada com uma cola aprovada para estar em contacto com os alimentos. Depois de montada, a rolha é sujeita à secagem, de modo a assegurar que a cola está completamente seca e é retificada.

As rolhas técnicas com um disco em cada topo são designadas rolhas técnicas (1+1) e as que possuem dois discos em apenas um topo designam-se rolhas técnicas 2+0.

Este tipo de rolhas é quimicamente muito estável e mecanicamente muito resistente e foi concebido para engarrafar vinhos destinados a ser consumidos, em geral, num prazo de 2 a 3 anos. Como são rolhas de corpo aglomerado, a qualidade destas rolhas é bastante homogénea, porém o padrão visual dos discos de cortiça natural utilizados nos seus topos varia. Esse padrão é geralmente classificado em 3 classes que pressupõe um acordo entre produtor e utilizador, tendo por base uma amostra que servirá de padrão de referência.

Comportam-se de maneira exemplar em relação à torção a que são submetidas nas fases de engarrafamento e desenvolvimento e têm vindo a demonstrar serem excelentes vedantes ao longo do tempo conseguindo manter a necessária concentração de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) livre na garrafa, evitando a oxidação prematura do vinho sem, contudo, desenvolver aromas de redução desagradáveis.

Para além das rolhas naturais e das rolhas técnicas existem outros tipos de rolha. Os processos de fabricação são similares, contudo registam-se algumas pequenas variantes. Essas rolhas são: as rolhas



naturais multipeça, as rolhas naturais colmatadas, as rolhas de champanhe, as rolhas aglomeradas, as rolhas microgranuladas e as rolhas capsuladas.

### 1.6.3. Rolhas naturais multipeça<sup>[1]</sup>

Este tipo de rolhas é fabricado a partir de duas ou mais peças de cortiça natural coladas entre si através de uma cola aprovada para estar em contacto com alimentos. Apresentam características densimétricas mais elevadas e são muito usadas em garrafas de grandes formatos, pois estas garrafas exigem calibres de rolha maiores, e como tal, mais difíceis de obter a partir de uma só peça.

### 1.6.4. Rolhas naturais colmatadas<sup>[1]</sup>

São rolhas de cortiça natural com os poros (lenticelas) preenchidos exclusivamente com pó de cortiça resultante da retificação das rolhas naturais. Para que este pó adira às lenticelas, é utilizada uma cola à base de resina natural e de borracha natural. Atualmente, neste processo, também é utilizada uma cola à base de água. A colmatagem serve para melhorar o aspeto visual e performance da rolha. Este tipo de rolhas possui uma aparência visual bastante homogénea e possui boas características mecânicas e variadas formas e dimensões, podendo os calibres ser ajustados de forma a assegurar o desempenho da rolha num determinado modelo de garrafa.

### 1.6.5. Rolhas de champanhe<sup>[1]</sup>

As rolhas de champanhe podem ser consideradas como fazendo parte da família das rolhas técnicas, pois são produzidas a partir de um corpo formado por aglomerado de grânulos de cortiça, ao qual, num dos topos, é aplicado um, dois ou três discos de cortiça natural. São rolhas especialmente concebidas para vedar champanhe, vinhos espumantes ou vinhos espumosos (gaseificados) e sidra. Estas rolhas possuem um maior diâmetro que é necessário para suportar as elevadas pressões existentes aos tipos de vinho a que se destinam.

### 1.6.6. Rolhas aglomeradas<sup>[1]</sup>

Este tipo de rolhas é fabricado a partir de granulados de cortiça provenientes de subprodutos resultantes da produção de rolhas naturais. Podem ser fabricadas por moldagem individual ou por extrusão, sendo que em ambos os métodos se recorre a uma cola, que é indicada para o uso em materiais que estão em contacto com alimentos, para ligar os granulados de cortiça. Este tipo de rolhas são uma solução económica para assegurar uma vedação por períodos que não deverão superar os 2 anos. Além disto, têm a vantagem de serem completamente homogéneas dentro de um lote.

As rolhas aglomeradas são resultado de um processo altamente industrializado, sendo que as categorias são definidas com base no calibre do grânulo de cortiça e densidade final do produto, a cujas características se ajusta, posteriormente, o tratamento de superfície utilizado.



### 1.6.7. Rolhas microgranuladas<sup>[1]</sup>

As rolhas microgranuladas são preparadas através de um procedimento que visa melhorar a sua neutralidade sensorial. Estas rolhas possuem um corpo de cortiça aglomerada de granulometria mais pequena onde os grânulos estão colados entre si através de uma cola aprovada para contacto alimentar. São rolhas com grande estabilidade estrutural, indicadas para vinhos de consumo rápido, mas que apresentam alguma complexidade.

### 1.6.8. Rolhas capsuladas<sup>[1]</sup>

As rolhas capsuladas são rolhas de cortiça com um corpo de cortiça natural ou aglomerada, cujo topo apresenta uma cápsula de madeira, PVC, porcelana, metal, vidro ou outros materiais. Este tipo de rolhas é geralmente utilizado em vinhos licorosos ou em bebidas espirituosas que quando saem para o mercado, estão prontos a serem consumidos. A grande vantagem desta rolha é que permite uma extração e reutilização mais fácil da mesma, sendo este um fator importante quando o conteúdo das garrafas não é consumido de uma só vez.

### 1.6.9. Rolhas produzidas pela *PrecisionElite*<sup>[3]</sup>

A *PrecisionElite* é especializada em rolhas de cortiça natural e natural colmatada, no entanto também fornece rolhas de microaglomerado, rolhas de aglomerado, rolhas técnicas 1+1, rolhas capsuladas e rolhas de champanhe. Na Tabela 5 encontram-se as rolhas comercializadas pela empresa.

Tabela 5 – Rolhas produzidas pela *PrecisionElite*.<sup>[3][11][13]</sup>

Aspeto visual	Tipo de Rolha	Descrição	Utilização
	Rolha natural	Fabricada a partir da brocagem de pranchas de cortiça	Engarrafamento de vinhos tranquilos de alta gama com estágio em garrafa
	Rolha natural <i>WaterPrecision</i>	Fabricada a partir de uma rolha natural com revestimento em base aquosa	Engarrafamento de vinhos tranquilos de alta gama com estágio em garrafa
	Rolha natural <i>ColmWater Precision</i>	Fabricada a partir de uma rolha natural que sofreu o processo de colmatagem	Vinhos de rotação média ou rápida



	Rolha técnica (1+1)	O corpo é fabricado a partir de aglomerado de cortiça e apresenta um disco de cortiça natural em cada extremidade	Vinhos de rotação rápida
	Rolha de microaglomerado	Fabricada a partir de cortiça aglomerada com microgranulado esterilizado de 0,5-1 mm, 0,5-2 mm ou 1-3 mm	Vinhos de consumo inferior a 2 anos
	Rolha capsulada	Rolhas de cortiça natural, colmatada ou microaglomerada cujo topo possui uma cápsula	Vinhos licorosos ou bebidas espirituosas
	Rolha de champanhe	O corpo é fabricado a partir de granulado de cortiça que pode apresentar na extremidade um ou dois discos de cortiça natural	Vinhos efervescentes de alta pressão, como champanhes e vinhos espumantes ou espumosos

## 1.7. Compostos contaminantes do vinho

A contaminação do vinho através de odores e aromas indesejáveis é uma ameaça constante na indústria vinícola. Como a cortiça está desde a sua origem exposta a diversos fatores, a qualidade sensorial das rolhas de cortiça pode ser afetada negativamente devido ao surgimento de certos compostos. Estes compostos podem ter origem nas barricas onde o vinho estagiou, nos equipamentos enológicos utilizados no engarrafamento do vinho, nos pesticidas e inseticidas usados nas uvas ou até mesmo nas uvas estragadas. Quando transferidos para o vinho, estes compostos podem causar alterações organoléticas no mesmo.<sup>[1][14]</sup>

### 1.7.1. Contaminação do vinho por haloanisóis

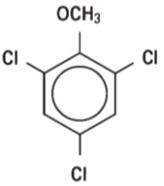
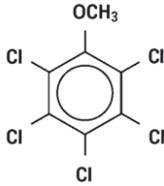
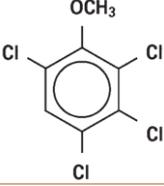
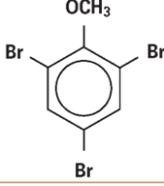
Os haloanisóis são considerados a principal fonte de contaminação do vinho. Estes compostos orgânicos conferem um odor e aroma indesejáveis às rolhas de cortiça, e ao migrarem para o vinho provocam alterações organoléticas do tipo “mofo”.

Os haloanisóis são anisóis com pelo menos um halogénio (cloro, bromo, iodo e/ou flúor) na sua composição e resultam de um mecanismo de defesa conhecido como biometilação que ocorre quando alguns micro-organismos (principalmente os fungos filamentosos) existentes na água, ar ou madeira entram em contacto com halofenóis. Estes últimos, são fenóis com pelo menos um halogénio na sua composição e são



muito usados como pesticidas e fungicidas devido à sua elevada toxicidade. Assim sendo, a formação de haloanisóis é um mecanismo de sobrevivência para muitos micro-organismos quando expostos a ambientes poluídos por halofenóis.<sup>[2][15]</sup> Na Tabela 6 encontram-se os principais haloanisóis envolvidos na contaminação do vinho.

Tabela 6 – Principais haloanisóis envolvidos na contaminação do vinho e respetivos limites de perceção sensorial e odor caraterístico.<sup>[2]</sup>

Nome do composto	Estrutura química	Limite de perceção sensorial	Odor caraterístico
2,4,6 – Tricloroanisol (TCA)		Em água: 30-300 pg/L Em solução alcoólica (vinho): 1,5-3 ng/L	Mofo
Pentacloroanisil (PCA)		Composto organolepticamente fraco > 50 µg/L	Mofo, bolor
2,3,4,6 – Tetracloroanisil (TeCA)		Em água: 4 ng/L Em solução alcoólica (vinho): 10-15 ng/L (vinho branco e tinto) 5 ng/L (champanhe)	Mofo
2,4,6 – Tribromoanisil (TBA)		Em água: 8-30 pg/L Em solução alcoólica (vinho): 3,4 ng/L	Mofo, bolor

#### 1.7.1.1. 2,4,6 – Tricloroanisil (TCA)

O 2,4,6 – tricloroanisil, vulgarmente conhecido como TCA, é um composto químico presente na natureza e pode ser encontrado na madeira, no vinho, na água, no solo, em frutas e legumes e também na cortiça. É um produto exógeno ao vinho, à madeira e às rolhas de cortiça, mas se estiver presente na atmosfera e entrar em contacto com os mesmos, é facilmente adsorvido. Se presente na água, a sua adsorção também ocorrerá se este líquido entrar em contacto com os produtos atrás referidos. Pequenas quantidades de TCA, da ordem dos nanogramas, podem ser responsáveis pelo desvio organoléptico associado ao descritor “mofo”. No entanto, apesar de ser um dos principais responsáveis por este desvio, é um composto que não causa qualquer problema à saúde humana.<sup>[1]</sup>

O TCA pode-se formar diretamente no vinho, madeira ou nas rolhas de cortiça caso estes estejam contaminados com clorofenóis, que são os principais precursores do TCA. Na origem de um clorofenol está o contacto entre uma substância que contenha fenol e uma fonte de cloro. Uma possibilidade de isto acontecer ocorre quando a lavagem das rolhas de cortiça é realizada com um produto que contenha cloro. No entanto,



a utilização de cloro, ou de meios contendo este composto halogenado, está expressamente proibida pelo CIPR, sendo que atualmente se preconiza a lavagem das rolhas com peróxido de hidrogénio como meio para a desinfecção e branqueamento das rolhas.<sup>[1]</sup>

### Mecanismo de formação de TCA

Atualmente, o mecanismo mais aceite que explica a formação do TCA é a O-metilação dos clorofenóis, que corresponde à reação de biometilação do 2,4,6 - triclofenol (TCP) catalisada pela enzima clorofenol O-metiltransferase (COPMT). Os principais causadores desta reação são as famílias de fungos filamentosos que podem crescer na superfície das pranchas de cortiça e nos materiais de madeira que podem existir nas caves onde se encontra o vinho.<sup>[2]</sup>

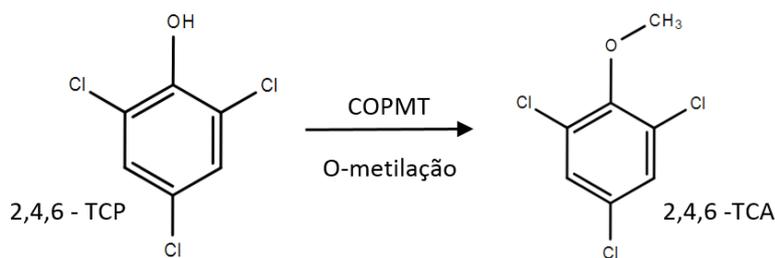


Figura 12 – Mecanismo para a formação de TCA por O-metilação de TCP na reação catalisada pela COPMT. Adaptado de [2].

### Métodos de extração, prevenção e controlo do TCA

Com o objetivo de erradicar o TCA, a indústria corticeira, para além de obedecer às normas preconizadas pelo CIPR, tem implementado outros métodos na extração, prevenção e controlo de qualidade. Na extração do TCA têm sido aplicados métodos como os novos sistemas de cozedura, a destilação sob vapor controlado, a volatilização por arrastamento e a volatilização por arrastamento em fase gasosa de polaridade ajustada, ambas sob temperatura e humidade controladas, e ainda a extração com dióxido de carbono no estado supercrítico. Na prevenção da formação do TCA os métodos aplicados passam pelo uso de radiação (ionização e micro-ondas) e processos biológicos (*Symbios*) e enzimáticos.<sup>[1]</sup> No controlo do TCA são usadas técnicas como a análise sensorial e a cromatografia gasosa com deteção por captura de eletrões (GC/ECD) ou associada à espectrometria de massa (GC/MS).<sup>[1]</sup> Sendo o TCA considerado o principal responsável pela contaminação do vinho por alterações organoléticas do tipo “mofo”, torna-se imperativa a sua deteção. No entanto, detetar a sua presença quer no vinho quer na cortiça é uma tarefa complicada pois este composto encontra-se simultaneamente presente com outros compostos em níveis de concentrações de partes por milhão (ppm).

#### 1.7.1.2. Pentacloroanisol (PCA)

O pentacloroanisol é um composto que está também associado às alterações organoléticas do tipo “mofo”, sendo que a sua origem pode estar relacionada com a metilação do pentaclorofenol (PCP), que é bastante usado como fungicida no tratamento da madeira.<sup>[2][16]</sup>



### 1.7.1.3. 2,3,4,6 – Tetracloroanisol (TeCA)

O surgimento deste contaminante no vinho pode estar associado à metilação do 2,3,4,6 – tetraclorofenol (TeCP) usado como preservante da madeira. Para além disto, o TeCA também pode ser formado pela degradação do pentacloroanisol. <sup>[2][16]</sup>

### 1.7.1.4. 2,4,6 – Tribromoanisol (TBA)

O 2,4,6 – tribromoanisol formar-se a partir da cloração da água quando presentes iões de bromo ou a partir do 2,4,6 – tribromofenol (TBP), que é bastante usado como retardante de chamas e como fungicida ou preservante da madeira. Para além disto, o TBA pode ser detetado nas barricas, nos plásticos, nas rolhas de cortiça, na atmosfera das adegas e em estruturas de madeira, como por exemplo paredes e pavimentos. <sup>[16][17]</sup>

## 1.8. Fundamentos teóricos sobre cromatografia gasosa <sup>[18]</sup>

A cromatografia é um método físico-químico de análise largamente aplicado tanto na separação de compostos químicos como na identificação (análise qualitativa) e quantificação (análise quantitativa) das espécies separadas. Este é um método físico de separação no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase móvel e uma fase estacionária. Quando a fase móvel é um gás, estamos perante uma cromatografia gasosa. Este gás é quimicamente inerte e é chamado “gás de arraste”.

Na cromatografia gasosa, a separação dos compostos a analisar baseia-se na diferença de afinidades destes com a fase estacionária. Esta diferença de afinidades influencia a velocidade a que os solutos são arrastados pela fase móvel ao longo da coluna: primeiramente são eluídos pelo gás de arraste os compostos que não têm muita interação com a fase estacionária e, só depois, são eluídos os compostos que têm mais afinidade com esta.

Os principais componentes de um cromatógrafo gasoso são o injetor, a coluna, o forno, o detetor e o sistema de processamento de dados. Na Figura 13 estão representados esses componentes.

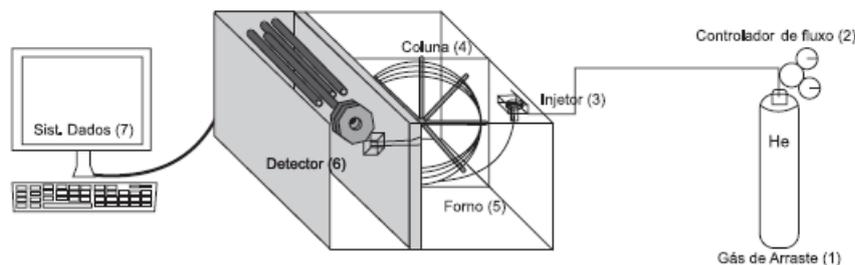


Figura 13 – Principais componentes da instrumentação de um cromatógrafo gasoso. <sup>[18]</sup>

Em primeiro lugar encontra-se o reservatório que contém o gás de arraste. Este gás é inerte e tem como objetivo transportar a amostra através da fase estacionária sem alterar sua estrutura e conduzi-la ao detetor com o mínimo de interferência possível. Os principais gases de arraste são o hélio, o azoto e o hidrogénio, sendo que na *PrecisionElite* são utilizados o hélio e o azoto. O controlador de fluxo permite



realizar o controlo e medição do fluxo do gás de arraste que é uma variável importante para a reprodutibilidade dos resultados.

Em seguida encontra-se o sistema amostrador-injetor que é composto por vários itens tais como a seringa de injeção e o septo. É neste local que se dá a vaporização da amostra.

O forno contém a coluna cromatográfica que é revestida internamente pela fase estacionária. Das várias características que o forno deve ter, destacam-se a capacidade de manter a temperatura programada e de permitir um rápido aquecimento e arrefecimento da coluna. Relativamente à coluna, existem dois tipos: as colunas capilares e as colunas empacotadas. Estas colunas distinguem-se pelas suas dimensões, sendo as colunas capilares maiores em comprimento e menores em diâmetro e as colunas empacotadas maiores em diâmetro, mas mais compactas. O cromatógrafo existente no laboratório da *PrecisionElite* possui uma coluna capilar.

Um cromatógrafo possui também um detetor. Este dispositivo indica e quantifica os componentes separados pela coluna e a sua escolha deve ser feita tendo em conta o analito que se pretende analisar. Existem vários tipos de detetor, sendo os mais comuns na cromatografia gasosa os seguintes:

- FID – Detetor de ionização de chama;
- ECD – Detetor por captura de eletrões;
- TCD – Detetor de condutividade térmica;
- MS – Detetor por espectrometria de massa.

O cromatógrafo existente no laboratório da *PrecisionElite* possui um detetor ECD. Este detetor é seletivo para compostos eletronegativos, como por exemplo os compostos clorados. O princípio de funcionamento deste detetor baseia-se no fenómeno no qual espécies eletronegativas podem reagir com eletrões presentes para formar iões carregados negativamente. O ECD possui no seu interior uma fonte radioativa de níquel ( $^{63}\text{Ni}$ ) que emite eletrões (partículas beta). Os eletrões primários (partículas beta) produzidos pela fonte radioativa ( $^{63}\text{Ni}$ ) colidem com as moléculas de gás e dão início ao processo de ionização, formando-se assim eletrões secundários e iões positivos. Isto promove a formação de uma nuvem estável de eletrões na célula do detetor. Uma corrente elétrica é gerada devido à diferença de potencial aplicada entre os elétrodos e uma taxa de pulsos é empregue periodicamente de forma a manter essa corrente constante (linha da base). Quando os compostos eletronegativos são eluídos da coluna, combinam-se imediatamente com alguns eletrões livres, reduzindo temporariamente a corrente gerada. A redução temporária desta corrente gera um sinal proporcional à concentração de analito. Assim, a quantidade de eletrões diminui e a taxa de pulso aumenta de forma a manter a corrente constante e igual ao estado inicial (linha de base). Por fim, a taxa de impulsos é convertida para uma saída analógica que é adquirida por um sistema de dados. Este sistema possibilita o registo e a análise dos dados obtidos. Como resultado disto, obtém-se um cromatograma, no qual a compensação da redução da corrente gerada é registada como um pico positivo.

De forma a controlar a presença de TCA nos lotes de rolha de cortiça rececionados, a *PrecisionElite* recorre ao método SPME-GC/ECD. O método combina a técnica de microextração em fase sólida (SPME) com a cromatografia em fase gasosa por captura de eletrões (GC/ECD).

### 1.8.1. Microextração em fase sólida (SPME)<sup>[18]</sup>

A microextração em fase sólida (SPME) é uma técnica que integra amostragem, extração, pré-concentração e introdução da amostra no sistema cromatográfico numa única etapa e sem o uso de solventes. Baseia-se no equilíbrio de analitos entre uma fibra de sílica fundida ou uma fibra recoberta com um polímero não volátil (equilíbrio de adsorção e partição, respetivamente) e a matriz da amostra. Na *PrecisionElite* é utilizada uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS). A fibra responsável pela extração fica protegida no interior de uma agulha, adaptada num dispositivo chamado *holder*, sendo exposta pela movimentação de um êmbolo. No ato da exposição da fibra na matriz da amostra, tende-se a estabelecer um equilíbrio dos analitos entre a matriz da amostra e a fibra. Os analitos sorvidos na fibra são posteriormente dessorvidos termicamente no interior do sistema injetor do cromatógrafo gasoso. Na Figura 14 encontra-se uma representação gráfica do procedimento da operação SPME.

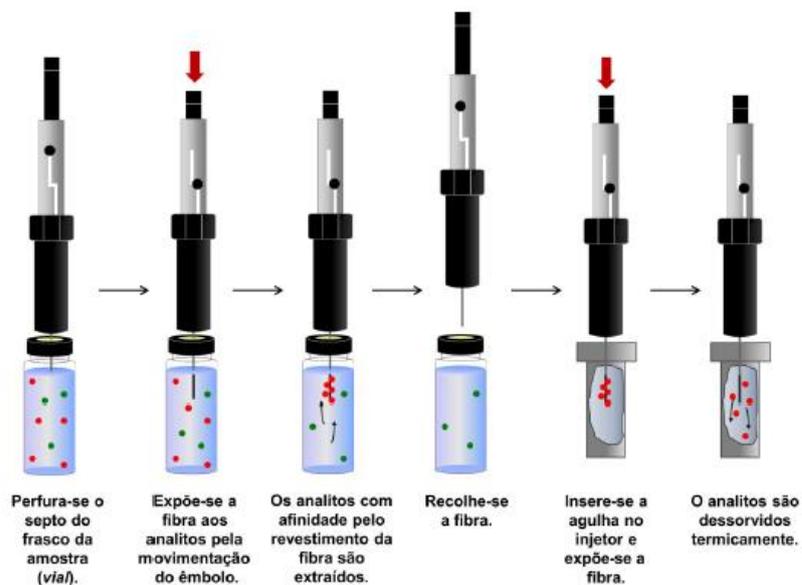


Figura 14 – Procedimento básico da operação SPME.<sup>[18]</sup>

Existem dois modos para a determinação dos compostos: direto e por espaço confinado, doravante designado por “*headspace*”. Na extração pelo modo direto, a fibra é exposta diretamente na amostra enquanto que na extração por *headspace*, a fibra é exposta à fase de vapor da amostra, sendo que o analito se distribui entre a fase aquosa e a fase gasosa e entre a fase gasosa e a fibra. Na Figura 15 encontra-se uma representação gráfica dos dois modos.

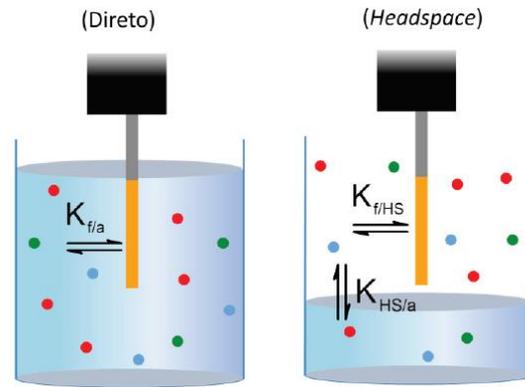


Figura 15 – Esquema de SPME por modo direto e por *headspace*.<sup>[18]</sup>

A extração dos compostos voláteis no cromatógrafo da *PrecisionElite* é feita por *headspace*.



## Capítulo 2 – Controlo de qualidade das rolhas de cortiça

A indústria corticeira portuguesa tem como objetivo atingir os padrões mais elevados de qualidade nas suas diferentes fases e aspetos de produção. No que diz respeito às rolhas de cortiça, têm-se vindo a desenvolver métodos que visam erradicar as possíveis falhas que as mesmas possam apresentar.<sup>[11][19]</sup>

De forma a nivelar a qualidade do setor rolheiro e a prevenir a formação de TCA, adotou-se o CIPR que reúne um conjunto de normas práticas para a fabricação de rolhas de cortiça e que tem sempre em conta os mais recentes avanços tecnológicos na área. Este código passou a ser uma referência internacional a partir 1997. Em 1999, surgiu a certificação internacional *Systemcode* (Sistema de certificação das empresas) cujo objetivo é certificar as empresas de rolhas de cortiça que cumpram as regras estipuladas no CIPR.<sup>[1][11]</sup>

A *PrecisionElite* efetua o controlo de qualidade interno e externo dos produtos que disponibiliza, tendo desenvolvido um sistema integrado de qualidade próprio. No controlo de qualidade das rolhas de cortiça, é necessária uma avaliação rigorosa de parâmetros físico-químicos e sensoriais das mesmas, sendo que para isso são realizados vários ensaios. Na Tabela 7 encontram-se todos os ensaios que a empresa realiza de forma a avaliar esses parâmetros.

Tabela 7 – Ensaios de verificação e controlo realizados no laboratório da *PrecisionElite*.

Parâmetro avaliado	Ensaios de verificação e controlo	Referência
Físico-químico	Determinação das dimensões e ovalização	ISO 9727-1:2011 NP 2803-1:2011
	Determinação da massa e massa volúmica aparente	ISO 9727-2:2011 NP 2803-1:2011
	Determinação das forças de extração	ISO 9727-5:1991 NP 2803-4:1996
	Determinação do teor de humidade	ISO 9727-3:2011 NP 2803-2:2011
	Determinação de resíduos sólidos (quantificação de poeiras)	ISO 9727-7:2010
	Determinação da resistência à água fervente	NP 2803-7:2013
	Determinação da estanquicidade/comportamento à vedação	ISO 9727-6:1991 NP 2803-5:1996
	Determinação da capilaridade	Método interno
	Determinação do teor de peróxidos	NP 4502:2011
	Determinação do TCA	ISO 20752:2014 Método interno
Sensorial	Análise sensorial	ISO 22308:2005 Método interno

Para além destes ensaios laboratoriais, a empresa efetua o controlo das classes e defeitos visuais das rolhas através da perícia do olho humano e através de uma máquina eletrónica.



## 2.1. Descrição dos procedimentos efetuados no controlo de qualidade das rolhas de cortiça

### 2.1.1. Determinação das dimensões e ovalização

As rolhas de cortiça podem apresentar vários calibres que são em milímetros expressos no formato comprimento x diâmetro. Este pode ser definido pelo cliente e depende do tipo de vinho a engarrafar.<sup>[1][20]</sup>

De forma a assegurar uma boa vedação, deve-se conjugar o diâmetro da rolha com o perfil interno do gargalo da garrafa utilizada, com o tipo de tratamento de superfície a que a rolha vai ser sujeita, com o tipo de vinho a que se destina e com as condições de engarrafamento. No que diz respeito ao comprimento da rolha, para além de se dever conjugar com o perfil interno do gargalo da garrafa, também se deve conjugar com o tempo de estágio do vinho na garrafa. É necessário referir que a qualidade de vedação ao longo do tempo depende de uma escolha apropriada do calibre das rolhas. Idealmente deve ser utilizada uma rolha que no mínimo supere em 6 mm o diâmetro interno do gargalo da garrafa, e devem-se eleger comprimentos que garantam câmaras de expansão com volumes adequados para compensar as pressões internas geradas por efeito de eventuais flutuações térmicas durante o transporte e o armazenamento do vinho.<sup>[1][20]</sup>

A ovalização é determinada para assegurar que a rolha de cortiça é cilíndrica e é obtida através da Equação (1), onde  $d_1$  é o valor resultante do diâmetro da rolha numa primeira posição e  $d_2$  é o valor resultante do diâmetro que difere de  $d_1$  de um ângulo de 90°. A determinação deste valor tem justificação por questões que se prendem com o engarrafamento.<sup>[20][21]</sup>

$$\text{Ovalização (mm)} = |d_1 - d_2| \quad (1)$$

A determinação das dimensões das rolhas de cortiça pode ser feita com recurso a um paquímetro. A ovalização é obtida após a determinação dos dois diâmetros segundo a Equação (1). Para além do recurso ao paquímetro, a medição das dimensões das rolhas de cortiça também pode ser obtida através do aparelho *MedCork*, que automatiza todo o processo. Este ensaio é realizado aquando a receção e expedição das rolhas. No Anexo A, na página 62, encontra-se a tabela de amostragem que resume a dimensão que a amostragem deve ter tendo em conta a dimensão do lote. Os limites de especificação aplicáveis às rolhas de cortiça cilíndricas encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Limites de especificação para as rolhas de cortiça.<sup>[22]</sup>

Tipo de rolha	Propriedade	Limites de especificação
Rolhas de cortiça natural	Diâmetro	Valor nominal $\pm 0,5$ mm
	Comprimento	Valor nominal $\pm 0,7$ mm
	Ovalização	$< 0,7$ mm
Rolhas colmatadas	Diâmetro	Valor nominal $\pm 0,5$ mm
	Comprimento	Valor nominal $\pm 0,7$ mm
	Ovalização	$< 0,7$ mm
Rolhas microaglomeradas	Diâmetro	Valor nominal $\pm 0,3$ mm
	Comprimento	Valor nominal $\pm 0,5$ mm
	Ovalização	$< 0,5$ mm
Rolhas técnicas (1+1)	Diâmetro	Valor nominal $\pm 0,3$ mm
	Comprimento	Valor nominal $\pm 0,5$ mm
	Ovalização	$< 0,5$ mm



### 2.1.2. Determinação da massa e massa volúmica aparente

A determinação da massa e da massa volúmica aparente é importante para se obterem informações acerca da regularidade de fabrico das rolhas, nomeadamente das rolhas aglomeradas. Para além disto, a determinação da massa volúmica das rolhas de cortiça permite avaliar a compressibilidade e a elasticidade das mesmas, sendo que quanto maior a densidade das rolhas de cortiça, maior será a resistência à compressão e conseqüentemente menor será a elasticidade da rolha.<sup>[20]</sup>

O peso das rolhas é determinado com uma balança analítica, porém também pode ser determinado com o *MedCork* em simultâneo com as dimensões das rolhas. Sabendo as dimensões e a massa de cada uma das rolhas de cortiça, podem-se calcular as respetivas massas volúmicas aparentes recorrendo à Equação (2), onde  $m$  é a massa da rolha em gramas,  $d$  é o diâmetro da rolha em milímetros e  $l$  é o comprimento da rolha em milímetros.

$$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)} = \frac{m \times 10^6}{\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times l} \quad (2)$$

A massa e a massa volúmica são determinadas aquando a receção e expedição das rolhas e a tabela de amostragem encontra-se no Anexo A, na página 62. Os critérios de aceitação referentes à massa volúmica aplicáveis às rolhas de cortiça cilíndricas encontram-se na Tabela 9. Relativamente à massa das rolhas, não existe nenhuma norma onde se defina os critérios de aceitação.

Tabela 9 – Critérios de aceitação da massa volúmica para as rolhas de cortiça.<sup>[22]</sup>

Tipo de rolha	Critérios de aceitação (kg/m <sup>3</sup> )
Rolhas de cortiça natural	120 - 270
Rolhas colmatadas	120 - 270
Rolhas microaglomeradas	250 - 330
Rolhas técnicas (1+1)	240 - 300

### 2.1.3. Determinação das forças de extração

A força de extração é a força necessária para retirar a rolha da garrafa. Esta propriedade permite avaliar a adequabilidade do tipo e quantidade de tratamento de superfície aplicado e avaliar se a rolha está bem ajustada em termos dimensionais ao gargalo da garrafa.<sup>[20]</sup>

O tratamento de superfície que se aplica nas rolhas é constituído por parafinas e silicones que visam a impermeabilização e lubrificação das rolhas de cortiça, respetivamente. Esta última propriedade é essencial para uma inserção e extração da rolha mais fáceis.<sup>[1]</sup> A parafina é um derivado do petróleo com fórmula molecular  $C_nH_{2n+2}$  sendo  $n > 20$ , que funciona como substituinte de algumas das ceras e óleos perdidos ao longo do processamento da cortiça. Este composto ajuda na prevenção da penetração de vinho na rolha e da perda de água por parte da mesma. Para além disto, a parafina age como uma barreira à difusão de oxigénio e dióxido de carbono entre a rolha e o gargalo da garrafa. O silicone é um óxido de organossilício, normalmente formulado como polímero de metil-silicone (polidimetilsiloxano).<sup>[23]</sup> De notar que existem ainda outras opções para o tratamento de superfície feitos à base de polímeros lubrificantes e



impermeabilizantes que são compatíveis com a indústria alimentar. O tipo de tratamento a aplicar e a sua dosagem dependem do tipo de vinho, do tipo de garrafa, do tempo de estágio e do tipo de máquina de engarrafamento.<sup>[1]</sup>

O valor da força de extração pode ser obtido segundo a Equação (3), onde  $F_{extração}$  é o valor que se pretende obter,  $\mu_0$  é o coeficiente de atrito de escorregamento entre a cortiça e o vidro,  $S$  é a superfície de contacto da rolha com o gargalo da garrafa em milímetros quadrados e  $\sigma_c$  é o stress compressivo da cortiça em megaPascal.<sup>[4]</sup>

$$F_{extração} = \mu_0 \times S \times \sigma_c \quad (3)$$

Assim, a força de extração depende da compressibilidade da rolha, uma vez que esta tem influência na força que a rolha exerce contra a garrafa, e depende também da fricção que existe entre a cortiça e o vidro. Para além disto, depende também das dimensões da rolha: uma rolha com um maior diâmetro terá uma tensão de compressão maior e uma rolha com maior comprimento terá um contacto superficial maior com o gargalo da garrafa.<sup>[4]</sup>

O valor das forças de extração é obtido através de uma prensa dinamométrica acoplada a uma máquina de desengarrafamento que permite a leitura direta do valor das forças de extração, em decaNewtom (daN) após o engarrafamento das rolhas. O critério de aceitação definido internamente pela *PrecisionElite* situa-se entre os 15 daN e os 45 daN, no entanto, consoante o tipo de rolha, as suas dimensões e as especificações do cliente estes valores podem ser diferentes.

#### 2.1.4. Determinação do teor de humidade

A humidade excessiva pode contribuir para o desenvolvimento de micro-organismos, no entanto um valor muito baixo de humidade pode comprometer as propriedades elásticas das rolhas. Por estes motivos, o controlo da humidade das rolhas é fundamental, sendo este um parâmetro que deve estar situado entre os 4 % e os 8 %.<sup>[4][13][20]</sup>

Para a determinação do teor de humidade das rolhas recorre-se a um condutivímetro (*Aqua-Boy*) ou ao higrómetro de agulhas com dois eléctrodos incorporado no equipamento *MedCork*. O valor do teor humidade é obtido diretamente do aparelho depois de se introduzir os eléctrodos no disco, corpo ou rolha a meio do seu comprimento até a uma profundidade de metade do seu diâmetro.



Figura 16 – *Aqua-Boy*.



A determinação do teor de humidade é realizada aquando a receção e expedição das rolhas e o número de rolhas a analisar depende da dimensão do lote, sendo que estes valores se encontram na tabela de amostragem no Anexo A na página 62.

### 2.1.5. Determinação de resíduos sólidos (quantificação de poeiras)

Os poros naturalmente presentes nas rolhas de cortiça contêm partículas de pó e, apesar de durante a sua produção as rolhas sofrerem vários processos de lavação, resíduos de pó podem ainda existir quando as rolhas se encontram prontas a ser usadas, especialmente as rolhas de menor qualidade pois possuem um maior número de lenticelas. Assim, o objetivo da determinação do teor de resíduos sólidos prende-se na quantificação do pó libertado pelas rolhas de cortiça após o tratamento de superfície. Este ensaio aplica-se a todos os tipos de rolhas de cortiça prontas para uso, com inserção total no gargalo na garrafa.<sup>[24]</sup>

Experimentalmente colocam-se as rolhas em contacto com uma solução hidroalcoólica a 12 % (v/v) ou com teor alcoólico equivalente à bebida a que se destinam e, posteriormente recorre-se a uma filtração a vácuo.<sup>[24]</sup> A quantidade de pó libertada pelas rolhas é obtida através da Equação (4), onde  $m_1$  é a massa inicial do conjunto membrana e vidro de relógio expressa em miligramas,  $m_2$  é a massa final do conjunto membrana, vidro de relógio e resíduos após secagem e estabilização expressa em miligramas e  $n$  é o número de rolhas no balão de *Erlenmeyer* ( $n=4$ ).<sup>[24]</sup>

$$\text{Resíduos (mg/rolha)} = \frac{m_2 - m_1}{n} \quad (4)$$

Para a *PrecisionElite*, a quantidade de resíduos deve ser menor a 2 miligramas por rolha e a quantidade de ensaios a realizar depende da dimensão do lote. A tabela de amostragem encontra-se no Anexo A, na página 62.

### 2.1.6. Determinação da resistência à água fervente

Como referido anteriormente, a produção das rolhas de cortiça aglomerada, das rolhas técnicas e das rolhas multipeça, implica a utilização de colas. A presença destas colas leva a que as rolhas referidas apresentem uma baixa absorção, isto porque a cola constitui uma barreira para a progressão de líquidos.<sup>[25]</sup> Para que ocorra difusão de água neste tipo de rolhas, é necessário que estas estejam sujeitas a temperaturas compreendidas entre os 90 °C e os 100 °C, pois *Rosa et al.* concluíram que nesta gama de temperaturas a difusão de água é maior. Assim que ocorre a difusão da água, as células da cortiça aumentam o seu volume e a estabilidade da cola pode sofrer alterações. Nas condições descritas, é possível avaliar a consistência do aglomerado de cortiça, da colagem dos discos das rolhas técnicas e da colagem das rolhas multipeça, sendo este o objetivo da realização deste ensaio experimental.<sup>[26]</sup>

Para determinar a resistência à água fervente, colocam-se as rolhas numa panela com água a ferver durante 1 hora e após esse período, verifica-se visualmente se há existência de desagregação do aglomerado e/ou existência de aberturas totais ou parciais nos planos de colagem.<sup>[26]</sup> Este ensaio é realizado sob pedido do cliente e a quantidade de rolhas a analisar é definida consoante a tabela de amostragem que se encontra



no Anexo A, na página 62. Na *PrecisionElite*, o lote é aceite se apresentar no máximo uma percentagem de 2 % de rolhas com desagregação de aglomerado e de descolagens totais e parciais dos discos.

### 2.1.7. Determinação da estanquidade/comportamento à vedação

A inserção da rolha de cortiça na garrafa comprime o ar que fica preso entre a parte inferior da rolha e a superfície do vinho e gera um excesso de pressão no *headspace*. Se a garrafa for colocada na posição horizontal logo após o arrolhamento, a pressão que o vinho exerce na rolha pode dar origem a uma fuga de vinho.<sup>[27]</sup> Por este motivo torna-se essencial analisar o desempenho de vedação das rolhas. A determinação da estanquidade/comportamento à vedação permite avaliar o comportamento de vedação das rolhas de cortiça quando estas se encontram prontas para o engarrafamento. Este ensaio é realizado sob pedido do cliente e a tabela de amostragem encontra-se no Anexo A, na página 62.

Para avaliar o comportamento de vedação das rolhas, procede-se à simulação do arrolhamento em tubos cilíndricos aos quais são aplicadas diferentes pressões internas.<sup>[28]</sup> Estes tubos contêm uma solução hidroalcoólica a 12 % (v/v) ou com teor alcoólico semelhante ao vinho a engarrafar corada de azul de metileno, que está em contacto com a rolha. O objetivo experimental é verificar se há progressão da solução hidroalcoólica corada na interface rolha-vidro e/ou no interior da rolha quando aplicadas diferentes pressões. Para a *PrecisionElite*, todas as rolhas submetidas a ensaio devem ser estanques até 1,5 bar, uma vez que a empresa produz rolhas de cortiça destinadas a vinhos tranquilos que apresentam uma pressão *headspace* inferior a 1 bar.

### 2.1.8. Determinação da capilaridade

Na fase final da produção, as rolhas de cortiça são sujeitas a um tratamento de superfície. Como referido anteriormente, o tratamento de superfície que se aplica nas rolhas é constituído por parafinas que têm como objetivo garantir a impermeabilização das rolhas, impedindo a absorção de líquido por capilaridade.<sup>[1]</sup> No entanto, a absorção de líquido pode ocorrer através dos canais que existem entre as células e através dos poros e lenticelas presentes naturalmente na cortiça.<sup>[29]</sup> Assim, a determinação da capilaridade tem como objetivo verificar a capacidade da rolha de cortiça em absorver uma solução hidroalcoólica à superfície.

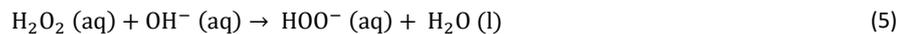
Para tal, coloca-se um dos topos da rolha em contacto com uma solução hidroalcoólica corada com azul de metileno, com teor alcoólico idêntico ao vinho a engarrafar, durante 24 horas. Após este período, verifica-se se houve progressão da solução corada na superfície da rolha. Este ensaio é realizado em amostras de lotes prontos a serem expedidos, após as rolhas receberem o tratamento de superfície. O critério de aceitação definido internamente pela *PrecisionElite* é de 1 milímetro de progressão externa e a tabela de amostragem encontra-se Anexo A, na página 62.



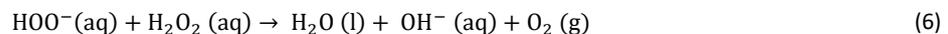
### 2.1.9. Determinação do teor de peróxidos

As rolhas de cortiça são sujeitas a um processo de lavagem como meio para a desinfeção e branqueamento.<sup>[1]</sup> Esta lavagem é feita numa empresa externa que utiliza o peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) com agente oxidante. Este composto induz a degradação e remoção parcial da lenhina e/ou de compostos com origem fenólica que podem estar presentes na superfície das rolhas, reduzindo assim o seu potencial envolvimento na formação de TCA.<sup>[23]</sup> Para além disto, o peróxido de hidrogénio permite também a eliminação de grupos cromóforos presentes na superfície das rolhas, conferindo a cor desejada à rolha consoante as especificações do cliente.<sup>[30]</sup>

Como não existe muita informação referente ao processo de branqueamento da cortiça, considera-se que as reações que se desenrolam neste processo ocorrem de forma semelhante às existentes no processo de branqueamento da pasta de papel, quando se utilizam os mesmos reagentes. O peróxido de hidrogénio necessita de condições alcalinas para branquear a cortiça. Nestas condições, a reação de decomposição deste composto é dada pela Equação (5).<sup>[31]</sup>



O anião hidroperóxido (HOO<sup>-</sup>) resultante desta reação é um nucleófilo forte que quebra as cadeias laterais da lenhina residual, degradando assim os cromóforos e aumentando por sua vez a brancura da superfície da rolha.<sup>[30][32]</sup> No entanto, as condições alcalinas favorecem reações secundárias como a reação de decomposição do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água (Equação (6)).<sup>[31]</sup>



Assim, para se atingir a eficiência máxima no branqueamento das rolhas utilizando peróxido de hidrogénio, deve-se controlar a sua velocidade de decomposição de forma a minimizar a degradação da estrutura da cortiça e preservar a lenhina. Para isto, devem controlar-se diversos fatores tais como o pH do meio reacional, a temperatura e o tempo de reação.<sup>[33]</sup>

No final da lavagem, as rolhas podem apresentar um nível elevado de resíduos de peróxidos que pode impactar adversamente na qualidade do vinho. O ensaio para a determinação do teor de peróxidos tem como objetivo a medição da sua concentração nas rolhas de cortiça. Experimentalmente, os resíduos de peróxidos são extraídos das rolhas através do uso de uma solução de ácido acético. Posteriormente, a concentração de peróxidos é determinada utilizando um *kit* de peróxidos, que consiste num conjunto de tiras reativas que, semiquantitativamente, avalia o teor de peróxidos através da alteração de cor. Estas tiras reativas têm como princípio a transferência do oxigénio do peróxido, através de uma enzima peroxidase, para um indicador de oxidação-redução orgânico, que é convertido num produto de oxidação de coloração azul.<sup>[34]</sup> A tonalidade que se obtém após a realização do ensaio experimental deve ser comparada com o conjunto de cores padrão apresentado na embalagem que contém as tiras reativas, sendo que a cada cor corresponde uma determinada concentração de peróxidos. Após a obtenção da concentração de peróxidos, determina-se a quantidade de resíduos de peróxidos por rolha através da Equação (7), onde  $K_x$  é o valor lido no *kit* expresso



em miligramas por litro,  $V$  é o volume de solução usada expresso em litros e  $n$  é o número de rolhas utilizado em cada ensaio ( $n=3$ ).<sup>[35]</sup>

$$\text{Quantidade de resíduos de peróxido (mg/rolha)} = \frac{K_k \times V}{n} \quad (7)$$

A determinação do teor de peróxido de hidrogénio é realizada em todos os lotes rececionados e a tabela de amostragem encontra-se no Anexo A, na página 62. A quantidade máxima de resíduos de peróxido permitida é de 0,1 miligramas por rolha.

### 2.1.10. Determinação do TCA

Uma das características da cortiça é possuir alguma permeabilidade ao vapor de água e a outras moléculas em estado de vapor.<sup>[10]</sup> Isto permite a penetração de compostos voláteis nos poros naturalmente existentes na cortiça e a sua adsorção pela superfície interna da cortiça. O teor de álcool tipicamente entre 8 % e 13 % (v/v) e o pH entre 3 e 4, tornam o vinho uma solução de extração, podendo ocorrer a migração desses compostos voláteis da cortiça para o vinho originando alterações organoléticas no mesmo.<sup>[23]</sup> Como abordado na secção 1.7.1., os principais compostos que induzem estas alterações são os haloanisóis: 2,4,6-tricloroanisol (TCA), o pentacloroanisol (PCA), o 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA) e o 2,4,6-tribromoanisol (TBA). Na *PrecisionElite* efetua-se o controlo da presença de TCA, pois sabe-se que dentro dos principais compostos, este é o maior responsável pela causa destas alterações.

Este ensaio tem como objetivo quantificar o TCA presente num lote de rolhas de cortiça. Para isso recorre-se à maceração que permite a extração dos compostos voláteis da rolha de cortiça para a solução. De forma a extrair os compostos voláteis, colocam-se 20 rolhas em 1000 mililitros de uma solução hidroalcoólica com teor alcoólico de 12% (v/v) durante 24 horas. Após esse período recolhe-se uma amostra que posteriormente será internamente analisada no cromatógrafo através do método SPME-GC/ECD.

A determinação do TCA é realizada em todos os lotes rececionados e a quantidade de rolhas a analisar varia consoante a tabela de amostragem presente no Anexo A, na página 62. Na *PrecisionElite*, o valor máximo admissível de concentração de TCA é de 2 nanogramas por litro, sendo rejeitados todos os lotes que possuírem uma concentração superior a essa.

### 2.1.11 Análise sensorial

Existem compostos naturalmente presentes na cortiça, que apresentam aromas característicos e que podem provocar alterações nas propriedades sensoriais do vinho. A maioria destes compostos apresenta um odor característico detetável a partir de uma determinada concentração (limite de perceção sensorial). Na Tabela 10 encontram-se alguns desses compostos verificados após análise de algumas amostras utilizando a cromatografia gasosa com deteção por espectrometria de massa (GC/MS) e os seus respetivos limites de perceção sensorial e odores característicos.



**Tabela 10 – Compostos voláteis identificados na cortiça capazes de provocar alterações nas propriedades sensoriais do vinho e os respetivos limites de perceção sensorial e odores caraterísticos.**<sup>[36][37][38][39][40]</sup>

Nome do composto	Limite de perceção sensorial	Odor caraterístico
3-Metil-1-butanol	Em água: 250 - 330 µg/L	Whisky, queimado
1-Octanol	Em água: 110 - 130 µg/L	Metálico, químico, queimado
Borneol	-	Cânfora
Linalol	Em água: 6 µg/L	Floral
α-Terpeneol	Em água: 330 - 350 µg/L	Óleo, anis, menta
Limoneno	Em água: 10 µg/L	Frutado, limão
Hexanal	Em água: 4,5 - 5 µg/L	Erva, gordura
Nonanal	Em água: 1 µg/L	Erva, gordura
Tolueno	Em água: 170 µg/L	Tinta, cola
Furfural (2-furaldeído)	Em vinho branco: 65000 µg/L Em vinho tinto: 20000 µg/L	Amêndoa, doce
5-Metilfurfural	-	Amêndoa, caramelo, açúcar queimado

Para além das alterações organoléticas provocadas por compostos naturalmente presentes na cortiça, existem outros compostos que podem migrar para o vinho e influenciar a sua composição química e consequentemente as suas propriedades sensoriais. Estes compostos podem ter origem em contaminações microbianas nas pranchas de cortiça ou nas próprias árvores. Alguns desses compostos encontram-se listados na Tabela 11.

**Tabela 11 – Compostos contaminantes do vinho e os seus respetivos limites de perceção sensorial e odores caraterísticos.**<sup>[15][38][40][41]</sup>

Nome do composto	Limite de perceção sensorial	Odor caraterístico
1-Octen-3-ona	Em água: 0,003 µg/L Em vinho tinto: 0,07 µg/L	Cogumelo
1-Octen-3-ol	Em água: 2 µg/L Em vinho: 40 µg/L	Cogumelo
Vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído)	Em água: 20 - 200 µg/L Em vinho branco: 400 µg/L Em vinho tinto: 320 µg/L	Baunilha
Guaiacol (2-metoxifenol)	Em água: 5,5 µg/L Em vinho branco: 95 µg/L Em vinho tinto: 75 µg/L	Fumado, fenólico ou medicinal
2-Metilisoborneol	Em água: 0,012 µg/L Em vinho tinto: 0,04 µg/L	Terroso, mofo, lamacento
Geosmina (Trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol)	Em água: 10 ng/L Em vinho branco: 60 - 65 ng/L Em vinho tinto: 80 - 90 ng/L	Terroso, mofo, lamacento
2-Metoxi-3,5-dimetilpirazina	Em água: 0,4 ng/L Em vinho branco: 2,1 ng/L	Bolorento, mofo
2-Isopropil-3-metoxipirazina	Em água: 20 ng/L	Terroso, vegetal

As alterações organoléticas no vinho devido à presença de contaminantes voláteis nas rolhas de cortiça representam um problema na indústria vinícola e são a causa de grandes perdas económicas no sector, e consequentemente na indústria corticeira, todos os anos.

No âmbito do Projeto *Quercus*, foi elaborada uma roda de aromas da cortiça que identifica e define cinco grandes famílias de desvios organoléticos encontrados no vinho e que são passíveis de serem transmitidos pela rolha de cortiça: vegetal, conífero, bolor, musgo e químico. Esta divisão permite uma descrição e classificação mais homogéneas dos desvios organoléticos que podem existir nos vinhos.<sup>[5]</sup>





constam as seguintes informações: calibre, tipo e classe das rolhas em análise; o número total de frascos; o número total de rolhas por frasco. No registo de resultados são descritos o número de frascos em que o aroma foi detetado, o descritor do aroma detetado, a sua intensidade (muito ligeiro, ligeiro, moderado, intenso, muito intenso) e o número de rolhas contaminadas por lote. A interpretação destes resultados resulta na aceitabilidade do lote em análise por parte da empresa. Esta fase é bastante subjetiva uma vez que depende da classe das rolhas em análise, da intensidade dos aromas sentidos, da percentagem de rolhas contaminadas por lote e também do cliente para quem se destina o lote. Geralmente, o lote analisado é aceite se apresentar uma percentagem de rolhas contaminadas inferior a 3 %. Nos casos de dúvida de aceitação, ou seja, quando a percentagem de rolhas contaminadas se encontra entre 2 % e 4 %, é realizada uma análise de quantificação de TCA.

Os parâmetros sensoriais são os mais importantes uma vez que avaliam a aceitabilidade dos lotes rececionados pela empresa e isso reflete-se na qualidade das encomendas expedidas. Por este motivo, estes parâmetros são avaliados em todos os lotes rececionados pela empresa.

### 2.1.12. Análise e controlo das classes visuais e defeitos

Como referido anteriormente, a empresa efetua o controlo das classes e defeitos visuais das rolhas de cortiça. Esta é uma prática bastante importante pois permite a prevenção de problemas na fase de engarrafamento e/ou de conservação do vinho.

A divisão das rolhas por classes baseia-se na quantidade e tamanho dos poros (lenticelas), fendas e costa que a mesma apresenta.<sup>[1]</sup> Na Figura 18 encontram-se as diferentes classes das rolhas de cortiça natural.



Figura 18 – Classificação das rolhas de cortiça natural. Da esquerda para a direita as classes são: flor, extra, superior, 1º, 2º, 3º, 4º e 5º.

As classes existentes nas rolhas naturais multipeça são basicamente as classes existentes nas rolhas de cortiça natural.<sup>[1]</sup> Na Figura 19 encontram-se as classes das rolhas colmatadas.



Figura 19 – Classificação das rolhas colmatadas. Da esquerda para a direita as classes são: superior, A, B e C.

Por possuírem um corpo aglomerado, a qualidade das rolhas técnicas é bastante homogénea, porém o padrão dos discos de cortiça natural utilizados nos seus topos varia e é geralmente classificado em 3 classes que se encontram representadas na Figura 20.<sup>[1]</sup>



Figura 20 – Classificação das rolhas técnicas. Da esquerda para a direita as classes são: A, B e C.

A divisão em classes das rolhas aglomeradas e microgranuladas varia segundo o peso específico e a granulometria das matérias-primas utilizadas.<sup>[1]</sup> Relativamente às rolhas de champanhe, estas dividem-se em 4 classes: extra, superior, 1º e 2º, que se associam à quantidade e tamanho dos poros do disco.<sup>[1]</sup>

Enquanto produto natural, as rolhas de cortiça podem apresentar defeitos provocados por fatores biológicos ou externos que podem influenciar a funcionalidade das mesmas. Alguns desses defeitos encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 – Defeitos em rolhas de cortiça.<sup>[44][45][46]</sup>

Defeito e descrição	Defeito e descrição	Defeito e descrição
<p><b>Formiga</b></p>  <p>Passagens internas causadas pela formiga da cortiça (<i>Crematocaster scutellaris</i>)</p>	<p><b>Verdura</b></p>  <p>Enrugamento da superfície da cortiça causada pela presença de excesso de água nas células de cortiça</p>	<p><b>Fenda</b></p>  <p>Aberturas longitudinais ou transversais de grande dimensão, mais ou menos profundas</p>
<p><b>Ano seco</b></p>  <p>Linhas que se estendem à volta e longitudinalmente através da rolha causadas por um período de seca durante o ciclo de crescimento do sobreiro</p>	<p><b>Cobrilha</b></p>  <p>Presença de galerias causadas pela larva da cobrilha-da-cortiça (<i>Corticaria undatus</i>)</p>	<p><b>Mancha amarela</b></p>  <p>Descoloração da cortiça causada pelo fungo <i>Armillaria Mellea</i> que pode indicar a presença de TCA na rolha</p>
<p><b>Costa</b></p>  <p>Pedaços lenhosos que resultam de uma perfuração realizada próxima da parte exterior do sobreiro</p>	<p><b>Caleira</b></p>  <p>Superfície longitudinal plana ou côncava causada na brocagem da rolha</p>	<p><b>Repasse</b></p>  <p>Defeito causado na brocagem</p>

## Capítulo 3 - Procedimento experimental

### 3.1. Amostragem

No presente trabalho foram avaliados os parâmetros físico-químicos e sensoriais de rolhas de cortiça natural, de rolhas naturais colmatadas, de rolhas microaglomeradas e de rolhas técnicas (1+1) de vários calibres e classes. Os resultados apresentados foram obtidos durante o período de 1 de Março a 30 de Abril de 2019.

Tabela 13 – Amostragem dos ensaios realizados para as rolhas de cortiça natural, colmatadas, microaglomeradas e técnicas (1+1).

Tipo de rolha	Ensaio	Número de ensaios
Natural	Determinação das dimensões e ovalização	66
	Determinação da massa e da massa volúmica	66
	Determinação do teor de humidade	66
	Determinação do teor de peróxidos	66
	Determinação das forças de extração	66
	Determinação da capilaridade	66
	Determinação de resíduos sólidos (quantificação de poeiras)	6
	Determinação da estanquicidade/comportamento à vedação	6
	Determinação do TCA	32
Colmatada	Análise sensorial	32
	Determinação das dimensões e ovalização	5
	Determinação da massa e da massa volúmica	5
	Determinação do teor de humidade	5
	Determinação do teor de peróxidos	5
	Determinação das forças de extração	5
	Determinação da capilaridade	5
	Determinação do TCA	3
Microaglomerada	Análise sensorial	3
	Determinação das dimensões e ovalização	12
	Determinação da massa e da massa volúmica	12
	Determinação do teor de humidade	12
	Determinação do teor de peróxidos	12
	Determinação das forças de extração	12
	Determinação da capilaridade	12
Técnica (1+1)	Determinação do TCA	6
	Determinação das dimensões e ovalização	7
	Determinação da massa e da massa volúmica	7
	Determinação do teor de humidade do corpo	7
	Determinação do teor de humidade dos discos	7
	Determinação do teor de peróxidos	7
	Determinação das forças de extração	7
	Determinação da capilaridade	7
	Determinação da resistência à água fervente	2
Determinação do TCA	3	



## 3.2. Descrição do procedimento experimental

### 3.2.1. Parâmetros físico-químicos

#### 3.2.1.1. Determinação das dimensões, ovalização, humidade, massa e massa volúmica

A determinação das dimensões, ovalização, massa e massa volúmica das rolhas tem como objetivo verificar se as especificações do cliente são cumpridas e baseiam-se na Norma Portuguesa ISO 9727-1:2011<sup>[47]</sup> e na Norma Portuguesa ISO 9727- 2:2011<sup>[48]</sup>. A determinação do teor de humidade tem como objetivo assegurar que a humidade das rolhas se encontra dentro dos valores estipulados pelo CIPR e baseia-se na Norma Portuguesa ISO 9727-3:2011.<sup>[49]</sup> Ambas as medições foram realizadas utilizando um equipamento de sistema automático de medição denominado *MedCork* da marca *Egitron* (Figura 21). Este equipamento encontra-se ligado a um computador e todas as medições efetuadas são transferidas para um relatório previamente aberto integrado num *software* específico. As características do equipamento encontram-se na Tabela 14.

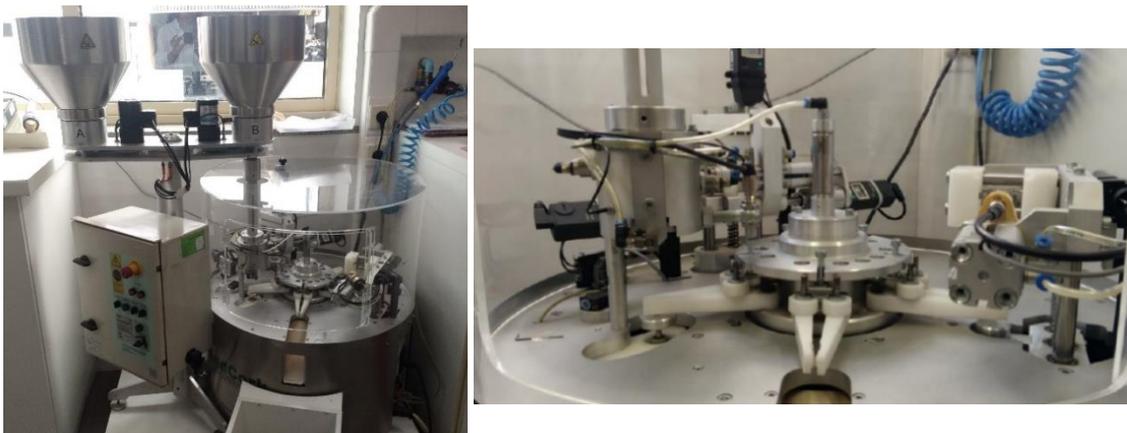


Figura 21 – Equipamento *MedCork*.

Tabela 14 – Especificações técnicas do equipamento *MedCork*.

<b>Comparadores</b>	(± 0,01 mm)
<b>Balança</b>	(± 0,01 g)
<b>Higrómetro</b>	(± 0,1 % H.R.)
<b>Comprimento das rolhas</b>	25 mm a 60 mm (± 1 mm)
<b>Diâmetro das rolhas</b>	18 mm a 35 mm (± 1 mm)
<b>Interface de comunicação</b>	RS232 (USB com conversor)
<b>Capacidade de análise</b>	160 rolhas/hora (1 comprimento, 2 diâmetros, 1 massa e 1 humidade)

A determinação das dimensões da rolha e da ovalização foi realizada com o auxílio de uma mesa comparadora automática incorporada no equipamento *MedCork*. Este aparelho efetua a medição do comprimento, do primeiro diâmetro ( $d_1$ ) e após uma rotação de 90° da rolha efetua a medição do segundo diâmetro ( $d_2$ ). O diâmetro final é obtido através da Equação (8).



$$d \text{ (mm)} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (8)$$

Para determinar a ovalização recorreu-se à Equação (1) presente na página 22. Os resultados do comprimento, diâmetro e ovalização das rolhas são expressos em milímetros (mm) arredondados à décima.

A determinação da massa foi realizada com o auxílio de uma balança incorporada no equipamento *MedCork*. Esta determinação é efetuada diretamente pelo aparelho, enquanto que a massa volúmica é obtida através da Equação (2) que se encontra na página 23. Os resultados da massa são expressos em gramas (g) arredondados à décima e os resultados da massa volúmica são expressos em quilogramas por metro cúbico ( $\text{kg/m}^3$ ) arredondados à unidade.

O teor de humidade das rolhas foi determinado utilizando o higrómetro de agulhas com dois eléctrodos incorporado no equipamento *MedCork*, em que as agulhas do higrómetro são automaticamente introduzidas no corpo da rolha a analisar, a meio do seu comprimento até uma profundidade de cerca de metade do seu diâmetro. Os resultados são expressos em percentagem de humidade arredondados às décimas.

### 3.2.1.2. Determinação do teor de peróxidos

O ensaio para a determinação do teor de peróxidos tem como objetivo a medição da sua concentração nas rolhas de cortiça e o método experimental baseia-se na Norma Portuguesa 4502:2011.<sup>[35]</sup>

O método experimental passa pela preparação de uma solução de ácido acético a 0,2 % (v/v) a partir de uma solução de ácido acético  $\geq 99,8$  % (v/v). Para isto, encheu-se um balão volumétrico de 500 mL com água destilada até metade do seu volume e adicionou-se 1 mL da solução de ácido acético  $\geq 99,8$  % (v/v). Agitou-se bem de forma a homogeneizar a solução e fez-se o volume com água destilada. Seguidamente mediu-se com uma proveta, 100 mL da solução de ácido acético a 0,2 % (v/v) e colocou-se num *Erlenmeyer*. Em cada ensaio realizado, adicionou-se ao *Erlenmeyer* 3 rolhas da amostra que se pretendia analisar e tapou-se com parafilm. De seguida, colocou-se o *Erlenmeyer* no agitador orbital da marca *Heidolph*, modelo *Unimax* 2010, durante 1 hora à velocidade de 120 rpm, de acordo com a Norma Portuguesa 4502:2011. Após esse período, retirou-se o parafilm e mergulhou-se a parte reativa da palheta do *Kit Quantofix Peroxide 25*, da marca *Sigma-Aldrich* na solução de ácido acético, retirou-se e sacudiu-se a mesma e esperou-se cerca de 15 segundos.<sup>[35]</sup> Por comparação da tonalidade de cor obtida na palheta com a escala de cor indicada na embalagem do produto (Figura 22), obteve-se o valor da concentração de peróxido de hidrogénio. O resultado dos resíduos de peróxido é expresso em miligrama por rolha (mg/rolha) arredondado às décimas e é calculado através da Equação (7) presente na página 28.



Figura 22 – Escala de cor apresentada na embalagem do *Kit Quantofix Peroxide 25*, da marca *Sigma-Aldrich*.



### 3.2.1.3. Determinação de resíduos sólidos (quantificação de poeiras)

A determinação do teor resíduos sólidos (ou a quantificação de poeiras), baseado na Norma Portuguesa ISO 9727-7, tem como objetivo a quantificação do pó libertado pelas rolhas de cortiça após o tratamento de superfície.<sup>[24]</sup>

Para a realização experimental deste ensaio, foi necessário preparar uma solução hidroalcoólica a 12 % (v/v) a partir de etanol ( $\geq 99,9$  %). Para isto, encheu-se um balão volumétrico de 500 mL com 250 mL de água destilada, adicionou-se 50 mL de etanol ( $\geq 99,9$  %), agitou-se de forma a homogeneizar a solução e perpez-se o volume do balão com água destilada.<sup>[24]</sup>

Numa primeira fase, pesou-se o conjunto vidro de relógio e membrana (de porosidade 1,2  $\mu\text{m}$ ) numa balança analítica da marca *Mettler AE 260*, modelo *Delta Range AE 260-S* e registou-se a massa inicial ( $m_1$ ) em miligramas. De seguida, colocaram-se 4 rolhas por cada ensaio realizado num *Erlenmeyer* e adicionou-se 250 mL da solução hidroalcoólica preparada anteriormente. Levou-se o *Erlenmeyer* ao agitador orbital da marca *Heidolph*, modelo *Unimax 2010* durante 20 minutos a uma velocidade entre 140 rpm e 160 rpm conforme descrito na Norma Portuguesa ISO 9727-7:2010. Após esse período, filtrou-se a pressão reduzida a solução hidroalcoólica obtida através da membrana porosa anteriormente pesada em conjunto com o vidro de relógio. A filtração a pressão reduzida foi realizada com o auxílio de uma bomba de vácuo da marca *KNF*, modelo *NO2AT-18*. Lavou-se com água destilada o *Erlenmeyer*, bem como todos os materiais utilizados no auxílio da filtração a vácuo, de forma a recolher todos os resíduos de pó presentes nos mesmos e cortou-se o vácuo. Retirou-se a membrana, colocou-se no respetivo vidro de relógio e deixou-se a secar numa estufa regulada para a temperatura de  $(30 \pm 2)$  °C por um período de 24 horas. Após esse período, retirou-se o conjunto da estufa e deixou-se a arrefecer no excicador durante cerca de 30 minutos. Por fim procedeu-se à pesagem do conjunto vidro de relógio, membrana e resíduos ( $m_2$ ) e registou-se o seu valor em miligramas.<sup>[24]</sup> A quantidade de resíduos por rolha é calculada através da Equação (4) presente na página 25 e o seu valor é expresso em miligramas por rolha (mg/rolha) arredondado às décimas.

### 3.2.1.4. Determinação da estanquicidade/comportamento à vedação

A determinação da estanquicidade/comportamento à vedação permite avaliar o comportamento de vedação das rolhas de cortiça quando estas se encontram prontas para o engarrafamento. Experimentalmente, a avaliação deste comportamento baseia-se na verificação da existência ou ausência de progressão de uma solução hidroalcoólica na interface rolha-vidro, quando a solução hidroalcoólica exerce na rolha determinadas pressões. A descrição deste ensaio laboratorial baseia-se na Norma Portuguesa 2803-5:1996.<sup>[28]</sup>

Experimentalmente começou-se por preparar uma solução hidroalcoólica a 12 % (v/v) corada com azul de metileno. Para isto, encheu-se uma balão volumétrico de 500 mL com 250 mL de água destilada, adicionou-se 50 mL de etanol ( $\geq 99,9$  %) e 5 mL de corante azul de metileno. Agitou-se de forma a homogeneizar a solução e perpez-se o volume do balão com água destilada. Depois introduziram-se as rolhas

a analisar em tubos de vidro, que simulam o gargalo da garrafa, com o auxílio da engarrafadora automática (Figura 23) e deixou-se estabilizar no mínimo 1 hora.<sup>[28]</sup> Como referido anteriormente, o número de rolhas a analisar depende do tamanho do lote a ser expedido e respeita a tabela de amostragem que se encontra no Anexo A, na página 62.



Figura 23 – Engarrafadora automática da marca *Bertoloso*, modelo *Epsilon R/S*.

Após o período de estabilização, introduziu-se em cada tubo cerca de 2 mL da solução hidroalcoólica corada preparada anteriormente, fixaram-se os tubos à árvore de vedação (Figura 24), aguardou-se 10 minutos e observou-se o comportamento das rolhas através da verificação de possíveis fugas da solução hidroalcoólica corada entre a interface rolha-vidro.<sup>[28]</sup>

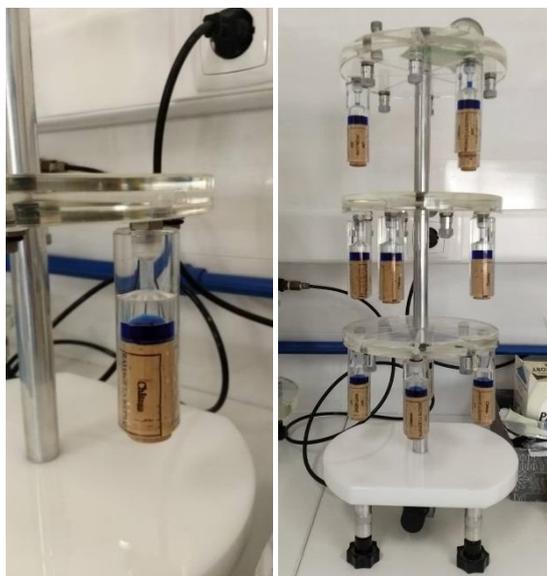


Figura 24 – Montagem da árvore de vedação.

O método experimental passa pelo incremento de 0,5 bar na pressão exercida pela solução hidroalcoólica corada na rolha, até uma pressão máxima de 2 bar. Entre cada incremento aguardam-se 10 minutos e ao fim desse período observa-se o comportamento das rolhas.<sup>[28]</sup> A pressão é aplicada através de



um sistema de ar comprimido e é medida por um manómetro de 0,0 bar a 2,5 bar com resolução de 0,1 bar. Nos casos em que se verificaram fugas, registou-se a pressão à qual tinham ocorrido e o número de rolhas que suportou essa pressão. Os resultados deste ensaio são expressos em percentagem de rolhas que não apresentam fugas à pressão indicada (em percentagem de rolhas vedantes).

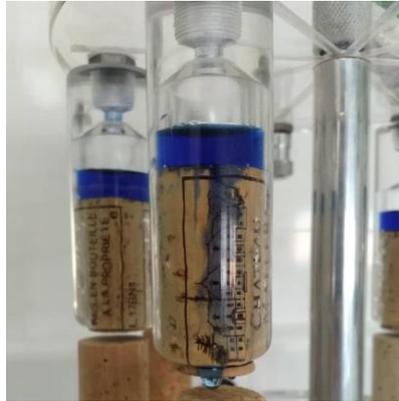


Figura 25 – Exemplo de fuga da solução hidroalcoólica corada de azul de metileno.

#### 3.2.1.5. Determinação da resistência à água fervente

A qualidade da agregação do aglomerado nas rolhas microaglomeradas e técnicas (1+1) e da colagem dos discos ao corpo aglomerado das rolhas técnicas (1+1) é avaliada através da realização deste ensaio que se baseia na Norma Portuguesa 2803-7:2013.<sup>[26]</sup>

De forma a realizar este ensaio, colocaram-se cerca de 3 litros de água da torneira numa panela e aqueceram-se até à ebulição numa placa de aquecimento da marca *Normax*. Quando a água atingiu a ebulição, adicionaram-se as rolhas a analisar e deixaram-se em ebulição durante 1 hora. O número de rolhas a analisar depende do tamanho do lote e respeita a tabela de amostragem que se encontra no Anexo A, na página 62, como referido anteriormente. Após esse período, retiraram-se as rolhas da panela e deixaram-se secar à temperatura ambiente durante aproximadamente 15 minutos. Ao fim desse tempo, procedeu-se à análise visual das rolhas e verificou-se a existência ou ausência de desagregação do aglomerado e de aberturas totais ou parciais nos planos de colagem dos discos nas rolhas técnicas (1+1).<sup>[26]</sup> O resultado deste ensaio exprime-se pela percentagem de rolhas que apresentam desagregações ou aberturas nos planos de colagem.

#### 3.2.1.6. Determinação das forças de extração

A determinação das forças de extração permite avaliar a adequabilidade do tipo e quantidade de tratamento de superfície aplicado e o método experimental baseia-se na Norma Portuguesa 2803-4:199.<sup>[50]</sup>

Primeiramente, introduziram-se as rolhas que se pretendiam analisar nos gargalos das garrafas com o auxílio da engarrafadora automática (Figura 23), tendo sempre em conta o tamanho do lote a ser expedido e respeitando a tabela de amostragem que se encontra no Anexo A, na página 62. De referir que as dimensões do gargalo da garrafa dependem das dimensões da rolha a analisar. Após um período de estabilização de um

mínimo de 1 hora, aplicou-se o saca-rolhas na rolha de forma a que a sua haste ficasse cerca de 3 mm fora da rolha. Para a medição do valor da força de extração, recorreu-se a um sistema de medição de forças de extração da marca *Egitron*, modelo 01.00 (Figura 26).<sup>[50]</sup>



Figura 26 – Sistema de medição de forças de extração *ExtraLab*.

De forma a respeitar a Norma Portuguesa 2803-4:1996, regulou-se a velocidade do *ExtraLab* para 30 cm/min, e fixou-se o gargalo com o saca-rolhas introduzido na rolha na base móvel do equipamento. Depois, colocou-se a prensa em movimento, procedeu-se à extração da rolha e registou-se o valor obtido para força de extração.<sup>[50]</sup> Os resultados deste ensaio são expressos em decaNewton (daN) arredondados à décima, sendo que a força de extração da amostra na sua totalidade é a média aritmética dos resultados obtidos.

#### 3.2.1.7. Determinação da capilaridade

Como referido anteriormente, o objetivo da determinação da capilaridade é verificar a capacidade da rolha de cortiça em absorver uma solução hidroalcoólica à superfície.

Experimentalmente começou-se por preparar uma solução hidroalcoólica a 12 % (v/v) corada com azul de metileno. O método de preparo desta solução já foi descrito anteriormente na secção 3.2.1.4. Seguidamente procedeu-se à determinação da capilaridade das rolhas de cortiça. Para isto, cobriu-se o fundo de uma caixa de Petri com a solução hidroalcoólica preparada previamente até cerca de 5 mm de altura. Por cada caixa de Petri, colocaram-se os topos de 3 rolhas do lote a analisar e deixaram-se a repousar durante 24 horas. O número de rolhas a analisar depende do tamanho do lote a ser expedido e respeita a tabela de amostragem que se encontra Anexo A, na página 62. Após esse período, retiraram-se as rolhas da solução e colocaram-se sobre papel de filtro para reter os líquidos sobranes. No fim, verificou-se a existência ou ausência de progressão da solução hidroalcoólica corada à superfície da rolha através de uma análise visual da mesma. Caso houvesse progressão, esta seria medida com o auxílio de uma régua com menor divisão da escala de 1 mm. Os resultados deste ensaio são expressos em milímetros (mm) arredondados à décima.

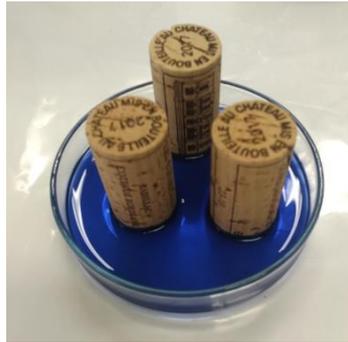


Figura 27 – Ensaio da capilaridade.

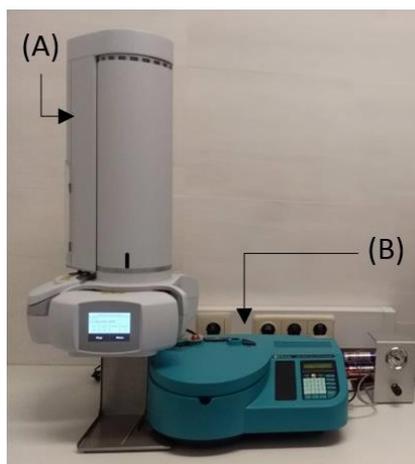
### 3.2.1.8. Determinação de TCA

A quantificação de TCA baseia-se na ISO 20752:2014 e tem como objetivo quantificar o TCA num macerado de rolhas de cortiça.<sup>[51]</sup>

Para isto, é necessária a preparação prévia de uma solução hidroalcoólica a 12 % (v/v). O método de preparo desta solução já foi descrito anteriormente na secção 3.2.1.3.

De forma a proceder à quantificação do TCA, por cada ensaio realizado, colocaram-se num frasco de vidro de 1000 mL, 20 rolhas de cortiça do lote que se pretendia analisar. Encheu-se o frasco com a solução hidroalcoólica previamente preparada e deixou-se repousar durante 24 horas. Após esse período transferiu-se parte do macerado para um frasco de vidro de 100 mL.<sup>[51]</sup>

A quantificação do TCA foi realizada internamente na empresa recorrendo ao método SPME-GC/ECD. Para isto utilizou-se um equipamento que é constituído por 2 partes: o sistema automático de alimentação (*autosampler*) e o cromatógrafo gasoso com deteção por captura de eletrões, responsável pela análise da amostra (Figura 28).



#### Especificações do cromatógrafo gasoso

Marca: *Ellutia*

Modelo: *200 series gas chromatograph*

Coluna: capilar

Dimensões da coluna: 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro x 0,25 µm de espessura

Tempo de estabilização: 1 min

Temperatura do injetor: 260 °C

Fluxo de gás na coluna: 1,8 mL/min

Gás de arraste: Hélio

Gás de limpeza: Azoto

Figura 28 – Equipamento de análise por SPME-GC/ECD. Legenda: (A) – *autosampler*; (B) – cromatógrafo gasoso.

De forma a proceder à análise da amostra foi necessária a preparação de um frasco de amostragem, doravante designado por “*vial*” com capacidade de 20 mL. Neste colocaram-se 3 g de cloreto de sódio, 10 mL da amostra retirada do macerado e 100 µL de um padrão interno de 2,3,6 - tricloroanisol (TCA3) com



concentração de 20 ng/L preparada previamente. A adição de cloreto de sódio tem como objetivo auxiliar a volatilização do TCA para o *headspace* possibilitando assim a sua extração. Por sua vez, a utilização do padrão interno de TCA3 serve de referência para a análise do cromatograma que se obterá, uma vez que o método do padrão interno relaciona a razão entre a área do pico de TCA na amostra e a área do pico do padrão interno de TCA3 com concentração de 20 ng/L. De seguida, fechou-se hermeticamente o *vial* com uma cápsula metálica com um septo de silicone devido à grande volatilidade dos compostos que se pretendiam analisar, e colocou-se o mesmo no suporte automático do cromatógrafo gasoso.

Após uma pré-incubação do *vial* de 15 minutos, a fibra de polidimetilsiloxano é exposta ao *headspace* deste durante 15 minutos a 50 °C, com agitação de forma a ocorrer a extração dos compostos voláteis. Posteriormente, estes são termicamente desorvidos da fibra para o injetor do cromatógrafo que se encontra a 260 °C. A fibra permanece no injetor durante 3 minutos, sem divisor de fluxo (modo *splitless*). A fase seguinte passa pela separação cromatográfica dos compostos injetados na coluna. Esta possui 2 rampas de aquecimento: a primeira parte dos 60 °C e vai aumentando gradualmente 15 °C/min até se atingirem os 155 °C; a segunda parte dos 155 °C e vai aumentando gradualmente 20 °C/min até se atingirem os 260 °C.

A concentração mínima de TCA detetada pelo detetor do cromatógrafo é de 0,30 ng/L e é preparado um padrão de controlo com uma concentração pré-conhecida de 10 ng/L duas vezes por mês.

### Preparação da solução padrão 2,3,6 - tricloroanisol (TCA3)

No caso da cromatografia gasosa por captura de eletrões, o padrão interno utilizado é o 2,3,6-tricloroanisol (TCA3), que apresenta uma carga iónica inferior ao 2,4,6-tricloroanisol (TCA) tendo maior tempo de retenção. A preparação do padrão interno com concentração 20 ng/L é feita previamente na empresa através de uma diluição de uma solução de TCA3 com concentração 1 ppm.

### Quantificação do TCA na amostra a analisar

O valor da concentração de TCA na amostra é determinado por interpretação do cromatograma obtido e é expresso em nanogramas por litro (ng/L) arredondado à décima. No Anexo E – Análise de um cromatograma obtido por GC/ECD na página 68 encontra-se explicado o procedimento a adotar.

## 3.2.2. Parâmetros sensoriais

### 3.2.2.1. Análise sensorial

O objetivo da análise sensorial passa por garantir a qualidade das rolhas de cortiça rececionadas através do estudo das características sensoriais das mesmas. Isto resulta na aceitabilidade do lote em causa pela *PrecisionElite*. Este ensaio baseia-se na ISO 22308:2005 e é utilizado como ensaio descritivo.<sup>[52]</sup>

O número de rolhas a analisar neste ensaio varia consoante o tamanho do lote e respeita a tabela de amostragem que se encontra no Anexo A, na página 62. Experimentalmente, colocaram-se em cada frasco de vidro de 250 mL, 5 rolhas da amostra a analisar e adicionou-se água destilada até que estas ficassem



completamente imersas. Os frascos foram tapados e deixados a repousar por um período de 24 horas. Após esse período, abriram-se os frascos e procedeu-se ao exame sensorial do macerado. Nos casos em que este apresentava um desvio sensorial, cheiravam-se individualmente as rolhas imersas no mesmo, comparava-se o aroma detetado com os aromas representados na Roda de aromas da cortiça (Figura 17) e atribuía-se também a intensidade do aroma detetado (muito ligeiro, ligeiro, moderado, intenso, muito intenso).



Figura 29 – Ensaio de análise sensorial.

O ensaio é realizado no laboratório da empresa pela engenheira química e tem uma duração de cerca de 15 a 30 minutos. Como referido anteriormente, os resultados do ensaio são então registados numa ficha de prova da análise sensorial presente no Anexo B – Ficha de prova da análise sensorial na página 63.

### 3.3. Tratamento dos resultados

#### 3.3.1. Parâmetros físico-químicos

No caso das dimensões, ovalização, massa, massa volúmica aparente, humidade e forças de extração foram determinadas as médias de todos valores obtidos em cada ensaio para cada tipo de rolha. De seguida, determinou-se também para os resíduos sólidos, a média dos valores obtidos para cada lote de rolhas de cortiça natural. A análise destes dados, bem como dos dados referentes à quantificação de TCA, foi efetuada recorrendo ao programa *Microsoft Excel*<sup>®</sup>, versão de 2016. Foram ainda realizados vários gráficos para verificar a existência de algum tipo de relação entre alguns parâmetros: teor de humidade e capacidade de vedação das rolhas, forças de extração e dimensões das rolhas, teor de resíduos sólidos e forças de extração e teor de humidade e forças de extração. Estes gráficos foram também traçados recorrendo ao programa *Microsoft Excel*<sup>®</sup>, versão de 2016.

#### 3.3.2. Parâmetros sensoriais

A percentagem de rolhas de cortiça natural e de rolhas colmatadas contaminadas por lote em função do descritor de aroma e da intensidade de aroma foi avaliada através da análise de gráficos. Estudou-se ainda a existência de uma possível correlação entre a intensidade de aroma detetado mais elevado e a percentagem de rolhas de cortiça natural contaminadas por lote através da análise de um gráfico que relaciona as duas



variáveis e através do cálculo do coeficiente de *Pearson*. Por fim, verificou-se também a existência de uma relação entre a percentagem de rolhas contaminadas de cortiça natural e a classe das mesmas.

## 3.4. Resultados e discussão

### 3.4.1. Parâmetros físico-químicos

A humidade das rolhas é um parâmetro que deve ser controlado pois o seu valor tem influência direta nas propriedades elásticas das rolhas. Além disto, um valor alto de humidade pode provocar um eventual desenvolvimento microbiano que afetará a qualidade sensorial das rolhas. Os resultados obtidos na determinação da humidade encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores obtidos para o teor de humidade (% H.R.) para os diferentes tipos de rolha.

Tipo de rolha	Valor médio do teor de humidade (%)	Gama de valores (%)
Natural	6,1	4,0 - 7,8
Colmatada	5,5	4,0 - 7,7
Microaglomerada	4,3	4,0 - 5,1
Técnica (1+1) – corpo	5,1	4,0 - 7,4
Técnica (1+1) – discos	5,2	4,0 - 8,0

Segundo o CIPR, o teor de humidade deve estar situado entre os 4 % e os 8 % e, portanto, por observação da Tabela 15, verifica-se que os valores obtidos se situam dentro do intervalo estipulado. O teor de humidade é um parâmetro facilmente controlado pois, quando as rolhas apresentam um teor de humidade inferior a 4 % sofrem um processo de hidratação e quando apresentam um teor de humidade superior a 8 % sofrem um processo de secagem.<sup>[1]</sup> Apesar de a cortiça apresentar uma certa impermeabilidade devido à presença de compostos como a suberina e os ceróides na sua constituição química, a parede celular consegue absorver alguma água por difusão e por penetração nas células fechadas da mesma. Estes dois fenómenos contribuem para um aumento da massa, do volume e das dimensões das rolhas e podem explicar as diferenças que existem no teor de humidade em rolhas de cortiça pertencentes ao mesmo lote e entre lotes. A difusão é um processo lento e é consequência do gradiente de concentrações existente entre as duas extremidades da rolha.<sup>[25][53]</sup> A penetração da água ocorre por um mecanismo de evaporação-condensação. A condensação reduz a pressão de vapor de água nas células, o que induz uma maior evaporação das paredes celulares para as células.<sup>[53]</sup> Outro fator que pode também influenciar o teor de humidade das rolhas de cortiça são os canais lenticulares, que quando presentes, levam a aumento da área de contacto para a adsorção de água. Em suma, as diferenças no teor de humidade entre rolhas de cortiça do mesmo lote e entre lotes devem-se à heterogeneidade física e química das mesmas.

Os resultados referentes às dimensões das rolhas encontram na Tabela 16. Na mesma, distinguem-se os calibres das rolhas analisadas.



Tabela 16 – Valores obtidos para as dimensões e ovalização (mm) nos diferentes tipos de rolhas.

Tipo de rolha e calibre	Diâmetro (mm)		Comprimento (mm)		Ovalização (mm)	
	Valor médio	Gama de valores	Valor médio	Gama de valores	Valor médio	Gama de valores
Natural 54x24	24,0	23,7 - 24,4	53,8	53,3 - 54,7	0,1	0,0 - 0,6
Natural 49x24	24,1	23,6 - 25,1	49,1	48,3 - 49,7	0,1	0,0 - 0,7
Natural 45x24	24,2	23,5 - 25,2	45,0	44,3 - 45,7	0,1	0,0 - 0,7
Natural 38x24	23,9	23,6 - 24,2	38,2	37,9 - 38,6	0,3	0,0 - 0,6
Colmatada 45x24	24,1	23,2 - 24,5	45,1	44,3 - 45,7	0,1	0,0 - 0,6
Microaglomerada 44x24	24,1	23,4 - 24,4	44,2	43,5 - 44,5	0,1	0,0 - 0,2
Microaglomerada 38x24	23,9	23,8 - 24,3	37,8	37,5 - 38,2	0,1	0,0 - 0,2
Técnica (1+1) 44x23,5	23,5	23,2 - 23,8	44,2	43,6 - 44,7	0,0	0,0 - 0,2

Recordando a Tabela 8 na página 22 e analisando a Tabela 16, verifica-se que as especificações do diâmetro e comprimento não são cumpridas na maior parte das rolhas. A escolha das dimensões de uma rolha é um processo importante pois determina o acondicionamento do vinho nas garrafas. O diâmetro de uma rolha deve ajustar-se eficazmente ao diâmetro do gargalo da garrafa a que se destina, caso contrário poderão existir problemas na vedação. Além disto, segundo *Rosa et al.* quando se aplica uma força de compressão nas rolhas de cortiça até 30 % do seu diâmetro, estas recuperam quase totalmente as suas dimensões iniciais.<sup>[54]</sup> Assim, a escolha do diâmetro da rolha deve ter em conta o diâmetro interno do gargalo da garrafa e deve ser feita de forma a evitar que a mesma sofra uma compressão superior a 30 % do seu diâmetro, prevenindo-se assim a danificação da estrutura celular da cortiça e a perda das propriedades vedantes que a rolha possui.<sup>[54]</sup> Relativamente ao comprimento de uma rolha, este deve estar de acordo com a altura de enchimento da garrafa. Se o comprimento da rolha for demasiado grande, o *headspace* pode ser comprimido, forçando o vinho a sair da garrafa, no entanto, se o comprimento da rolha for demasiado pequeno, pode dar origem a um *headspace* excessivo, que sob algumas condições, pode contribuir para o desenvolvimento de características sensoriais desfavoráveis no vinho.<sup>[21]</sup> É importante também, garantir *headspaces* com volumes adequados nas garrafas, de forma a guardar uma câmara de expansão que compense eventuais expansões do vinho por efeitos térmicos durante o armazenamento e transporte.<sup>[1]</sup> É recomendado que o espaço entre o topo inferior da rolha de cortiça e a superfície do vinho tenha no mínimo 15 mm. A escolha das dimensões das rolhas deve ainda ter em conta o tempo de estágio, sendo que quanto mais prolongado este último é, mais longa e com maior diâmetro a rolha deve ser.<sup>[1]</sup> Apesar das especificações impostas pela empresa não terem sido respeitadas em alguns tipos de rolhas, os lotes submetidos a ensaio foram igualmente aceites pois cumpriam as especificações impostas pelos clientes a que se destinavam. No que diz respeito à ovalização, verifica-se que as especificações que constam na Tabela 8 são cumpridas em todos os tipos de rolhas, assegurando este resultado a forma dimensional das mesmas.

Os resultados obtidos na determinação da massa e da massa volúmica encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores obtidos para a massa (g) e massa volúmica (kg/m<sup>3</sup>) nos diferentes tipos de rolhas.

Tipo de rolha e calibre	Massa (g)		Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )	
	Valor médio	Gama de valores	Valor médio	Gama de valores
Natural 54x24	4,2	3,1 - 5,6	173	129 - 235
Natural 49x24	4,0	2,7 - 6,1	178	121 - 263
Natural 45x24	3,8	2,6 - 6,0	183	124 - 268
Natural 38x24	3,1	2,3 - 4,4	178	133 - 264
Colmatada 45x24	4,1	2,5 - 5,5	199	124 - 270
Microaglomerada 44x24	5,3	4,6 - 6,5	263	226 - 318
Microaglomerada 38x24	4,6	4,2 - 5,2	268	242 - 307
Técnica (1+1) 44x23,5	5,3	4,6 - 6,2	272	241 - 317

Pela análise da Tabela 17, verifica-se que a massa média das rolhas de cortiça natural varia consoante o comprimento das rolhas, sendo que rolhas de maiores comprimentos, apresentam massas maiores. Verifica-se também que a massa média das rolhas colmatadas é maior quando comparada com a massa média das rolhas naturais com o mesmo calibre. Este resultado está de acordo com o esperado uma vez que as rolhas colmatadas são rolhas naturais que sofreram um processo de colmatagem que se baseia na adição de pó de cortiça e colas à base de resina no preenchimento dos poros. Também pela Tabela 17 verifica-se que a massa média das rolhas microaglomeradas e técnicas é superior à das rolhas naturais e colmatadas. Isto acontece porque as rolhas microaglomeradas e as rolhas técnicas são constituídas por colas e por grânulos que aumentam o valor da massa pois não apresentam tantos espaços vazios em comparação com as rolhas naturais e as rolhas colmatadas. Isto aplica-se também no caso da massa volúmica, que como se pode observar pela Tabela 17, apresenta uma gama de valores superior à gama de valores das rolhas naturais e colmatadas. Tendo em conta os critérios de especificação definidos pela *PrecisionElite* que se encontram na Tabela 9 na página 23, e observando a Tabela 17 verifica-se que, no caso da massa volúmica, as rolhas naturais, colmatadas e as técnicas (1+1) cumprem os critérios de aceitação, porém o limite inferior do critério não é cumprido nas rolhas microaglomeradas. Mais uma vez, a presença de colas e o peso dos grânulos que constituem cada rolha poderão ser a razão para o desvio desses valores. Segundo *Silva Pereira et al.*, as massas volúmicas variam perante rolhas do mesmo tipo devido às características estruturais como o tamanho das células e a espessura da parede celular e à porosidade derivada dos canais lenticulares.<sup>[10]</sup> Por este motivo, são necessários intervalos alargados nos critérios de aceitação, na escala das 100 unidades. De salientar que a massa volúmica afeta ainda a capacidade de compressão das rolhas, uma vez que a uma densidade mais elevada está associada uma maior resistência à compressão nas três direções da rolha de cortiça.<sup>[55]</sup>

Na determinação do teor de peróxidos, as amostras submetidas a ensaio no caso das rolhas colmatadas, microaglomeradas e técnicas (1+1) apresentaram uma concentração de peróxidos não detetável, concluindo-se assim que o critério de aceitação da *PrecisionElite* para o valor máximo de teor de peróxidos (0,1 mg/rolha) foi cumprido, tendo todos os lotes respeitantes às amostras analisadas sido aceites. Porém, no caso das rolhas naturais, 3 % dos lotes analisados apresentaram uma concentração ligeiramente superior a 0,1 mg/rolha. Nestes casos, as rolhas respeitantes a esses lotes foram colocadas a arejar numa estufa, de



forma a permitir a decomposição do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água. Após este processo, o ensaio foi repetido tendo-se obtido uma concentração inferior a 0,1 mg/rolha.

A determinação de resíduos sólidos no período em estudo, apenas foi determinada em lotes de rolhas de naturais sob pedido do cliente. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 18.

**Tabela 18 – Valores obtidos para o teor de resíduos sólidos (mg/rolha) nas rolhas de cortiça natural e as respetivas classes das rolhas.**

Amostra	Classe da rolha	Teor de resíduos sólidos (mg/rolha)
174	Extra	0,3
239	1º	0,2
240	1º	0,1
247	Superior	0,2
260	1º	0,4
302	1º	0,1

Pela observação da Tabela 18, verifica-se que os resultados estão de acordo com o expectável, pois as amostras analisadas apresentam um teor de resíduos sólidos abaixo do limite de aceitação (2 mg/rolha). Sabe-se que as lenticelas presentes nas rolhas de cortiça são a principal fonte de resíduos sólidos (pó). Por este motivo, seria expectável que a quantidade de pó libertado por rolhas de classes inferiores fosse superior à quantidade de pó libertado por rolhas de classes superiores.<sup>[41]</sup> No entanto, pela análise da Tabela 18, verifica-se que os resultados não estão de acordo com o esperado, tendo-se obtido um teor de resíduos sólidos na amostra 174 (Extra) superior ao obtido nas amostras 240 (1º), 247 (Superior) e 302 (1º).

O ensaio da determinação da estanquicidade no período em análise apenas foi realizado nas rolhas naturais sob pedido do cliente. Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 19.

**Tabela 19 – Resultados obtidos para as rolhas naturais no ensaio da estanquicidade a 1,5 bar.**

Amostra	Pressão (bar)
	1,5
174	100% das rolhas vedam
239	100% das rolhas vedam
240	90% das rolhas vedam
247	100% das rolhas vedam
260	100% das rolhas vedam
302	90% das rolhas vedam

Relembrando o critério de aceitação da *PrecisionElite* de que 100 % das rolhas submetidas a ensaio devem ser estanques a 1,5 bar, é possível concluir por observação da Tabela 19 que cerca de 33 % das amostras em análise não cumpriram esse critério. Apesar dos resultados obtidos não cumprirem o critério definido internamente pela empresa, os lotes foram expedidos pois respeitavam a especificidade definida pelo cliente a que se destinavam. Este pode decidir a percentagem de rolhas vedantes a uma determinada pressão tendo em conta as condições a que o vinho e a garrafa estarão sujeitos durante o transporte e/ou armazenamento. Na especificação do critério de aceitação, o cliente considera que ao longo destas fases podem ocorrer variações de temperatura ambiente que são responsáveis pela variação da pressão interna do vinho: um aumento da temperatura do vinho irá provocar um aumento da pressão do *headspace* da



garrafa pois, provocará um aumento da pressão dos gases condensáveis, aumentando as pressões de vapor da água e do etanol e alterando a solubilidade do dióxido de carbono que originará uma pressão adicional. A expansão térmica do vinho entre os 20 °C e o 40 °C é de aproximadamente 0,8 % do seu volume, o que significa que numa garrafa de vinho de 750 mL (volume mais comum), vai haver uma alteração de 0,3 mL por cada grau centígrado.<sup>[56]</sup> Assim, é necessário que as rolhas suportem uma pressão superior à pressão do vinho a que se destinam de forma a suportar as eventuais variações de pressão que podem ocorrer.

A diferença na capacidade de vedação entre rolhas pertencentes ao mesmo lote é expectável pois esta depende do contacto existente entre a superfície da rolha e o gargalo da garrafa e este pode não ser totalmente completo pois ambas as superfícies apresentam rugosidades a nível macroscópico e microscópico. Outro fator que pode ter influência na capacidade de vedação é a existência de canais de comunicação intracelulares com grandes dimensões. Desta forma, o controlo dos defeitos visuais das rolhas é uma etapa fundamental para se obterem bons resultados neste ensaio, pois a presença de formiga, de fendas e de caleiras podem alterar o desempenho da rolha de cortiça enquanto vedante para vinhos.

A baixos teores de humidade, as rolhas ficam suscetíveis à rutura e ao aparecimento de vincos durante a fase de engarrafamento.<sup>[23]</sup> Nestes casos, as rolhas não se adaptam corretamente ao gargalo da garrafa e a sua capacidade de vedação pode ser posta em causa. Na Figura 30 encontram-se os resultados obtidos no ensaio da estanquicidade/comportamento de vedação até à pressão de 2 bar e o valor médio da humidade do respetivo lote.



Figura 30 – Percentagem de rolhas vedantes (%) e teor de humidade (% H.R.) nos lotes de rolhas naturais.

Pela análise da Figura 30, verifica-se que as amostras 239 e 240 apesar de possuírem um teor de humidade semelhante, apresentam uma percentagem de rolhas vedantes distinta: a amostra 239 possui uma percentagem de rolhas vedantes a 2,0 bar bastante superior à amostra 240. Além disso, a uma pressão de 1,5 bar, a amostra 240 apresenta uma percentagem de 90 % de rolhas vedantes enquanto que a amostra 239 apresenta uma percentagem de 100 %. Comparando ainda as amostras 174, 240 e 247 é possível concluir que o teor de humidade, quando se encontra dentro dos valores limite impostos pelo CIPR, não afeta a capacidade de vedação das rolhas, pois apesar deste ser menor na amostra 247, a uma pressão de 1,5 bar a amostra 247 apresenta a mesma percentagem de rolhas vedantes da amostra 174 (com um teor de humidade

mais elevado) e uma percentagem de rolhas vedantes superior à da amostra 239 (com um teor de humidade intermédio). Estes exemplos permitem concluir que, quando os teores de humidade estão dentro do intervalo de 4 % a 8 %, podem não ter impacto na adaptação da rolha ao gargalo nem, por consequência, na sua capacidade de vedação. Contudo, para teores de humidade inferiores a 4 %, as propriedades elásticas da rolha podem ser comprometidas e a capacidade de vedação da mesma pode ser posta em causa.

A determinação da resistência à água fervente foi realizada para 2 amostras de rolhas técnicas (1+1). Na Tabela 20, encontram-se os resultados referentes a este ensaio.

**Tabela 20 – Percentagem de rolhas técnicas (1+1) que apresentaram descolagens parciais e totais no ensaio da resistência à água fervente.**

Amostra	Descolagens parciais (%)	Descolagens totais (%)
200	3,3	0
297	10	0

Relembrando que o critério de aceitação interno da *PrecisionElite* é que no máximo 2 % das rolhas em análise apresentem descolagens parciais, totais ou desagregação do plano, ambos os lotes foram rejeitados pois apresentavam uma percentagem superior a essa (3,3 % na amostra 200 e 10 % na amostra 297). A existência das descolagens parciais observadas pode dever-se à qualidade e/ou composição da cola utilizada ou à não uniformidade da distribuição da mesma nos planos de colagem.

Os resultados referentes ao ensaio da determinação das forças de extração encontram-se na Tabela 21.

**Tabela 21 – Valores obtidos para as forças de extração (daN) nos diferentes tipos de rolha.**

Tipo de rolha	Valor médio das forças de extração (daN)	Gama de valores (daN)
Natural	22,0	15,0 - 35,3
Colmatada	22,6	15,8 - 28,8
Microaglomerada	17,0	15,1 - 21,2
Técnica (1+1)	18,3	15,0 - 29,4

De forma a respeitar o critério da *PrecisionElite*, as forças de extração devem-se encontrar no intervalo de valores de 15 daN a 45 daN. Pela análise da Tabela 21, observa-se que esse intervalo é respeitado em todos os tipos de rolhas. Sendo este um ensaio que permite avaliar a adequabilidade do tratamento de superfície que as rolhas recebem e, visto que o critério da aceitação é cumprido em todos os tipos de rolha, é possível concluir o tratamento que a empresa aplica na produção das suas rolhas é o adequado. Pela análise da Tabela 21, também é possível verificar que a média dos valores obtidos para as forças de extração é menor no caso das rolhas microaglomeradas (17,0 daN). Esta situação era já expectável pois a constituição destas rolhas inclui colas produzidas à base de resinas, que quando atuam em conjunto com as parafinas e silicones utilizados no tratamento de superfície, oferecem uma lubrificação extra que ajuda à extração da rolha (pois reduz a adesão existente entre a rolha e o gargalo) e resulta em valores mais baixos de forças de extração.<sup>[4]</sup> Apesar de não se verificar, era também expectável que o valor médio obtido para as forças de extração nas rolhas naturais fosse maior do que o obtido nas rolhas colmatadas, uma vez que estas últimas contam na sua composição com colas à base de resina natural e borracha natural utilizadas no processo de colmatagem, que



tal como no caso das rolhas microaglomeradas, oferecem lubrificação extra e ajudam na extração da rolha reduzindo o valor das forças de extração.<sup>[1]</sup> Os valores obtidos para as forças de extração variam dentro de cada lote e entre lotes uma vez que dependem do efeito de compressão que a rolha exerce contra a superfície do vidro, do atrito de deslizamento e da presença de rugosidades entre a interface rolha-vidro.<sup>[4]</sup>

Sabe-se que o valor obtido para as forças de extração aumenta com o aumento das dimensões da rolha.<sup>[4]</sup> Na Tabela 22 e na Tabela 23 encontram-se os resultados obtidos das forças de extração para os diferentes comprimentos em análise no caso das rolhas naturais e das microaglomeradas, respetivamente.

Tabela 22 – Média dos valores obtidos para o ensaio das forças de extração (daN) nas rolhas naturais para os diferentes comprimentos (mm) em análise.

Comprimento da rolha natural (mm)	Valor médio das forças de extração (daN)	Gama de valores (daN)
38	17,9	15,0 - 22,9
45	21,1	15,0 - 35,3
49	22,6	15,1 - 34,9
54	25,1	17,9 - 30,1

Tabela 23 – Média dos valores obtidos para o ensaio das forças de extração (daN) nas rolhas microaglomeradas para os diferentes comprimentos (mm) em análise.

Comprimento da rolha microaglomerada (mm)	Valor médio das forças de extração (daN)	Gama de valores (daN)
38	16,3	15,1 - 20,9
44	17,3	15,0 - 21,2

Conforme esperado, pelas Tabelas 22 e 23 é possível observar-se que o valor médio obtido para as forças de extração é tanto maior quanto maior for o comprimento da rolha. Isto acontece pois rolhas com maiores comprimentos terão maiores superfícies de contacto que, segundo a Equação (3) presente na página 24, originarão maiores valores de forças de extração.

O teor de resíduos sólidos presentes nas rolhas pode influenciar a força de atrito que a rolha exerce contra o gargalo da garrafa e consequentemente o valor que se obtém para as forças de extração. Na Figura 31 encontram-se os resultados da influência de quantidade de resíduos sólidos nas forças de extração.

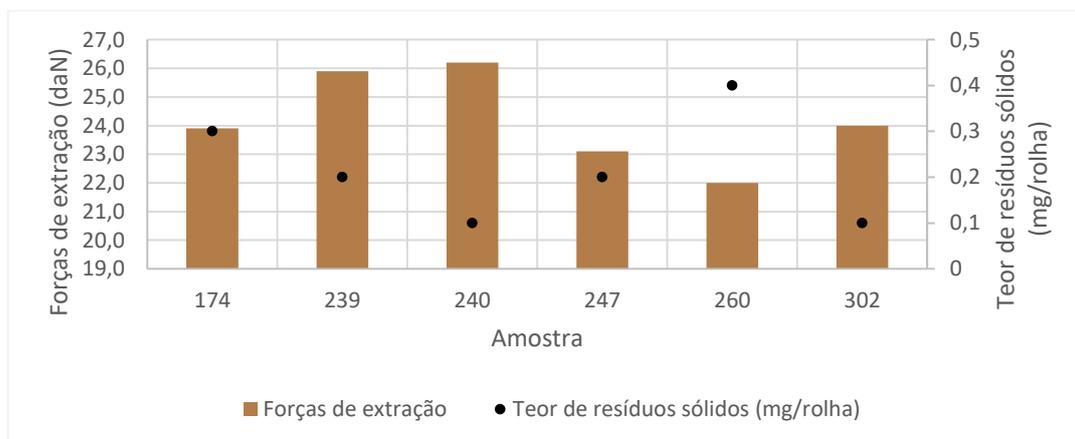


Figura 31 – Forças de extração (daN) e teor de resíduos sólidos libertados (mg/rolha) referentes aos lotes de rolhas naturais analisados.



Pela análise da Figura 31, verifica-se que apesar das amostras 247 e 260 apresentarem um teor de resíduos sólidos de 0,2 mg/rolha e 0,4 mg/rolha respetivamente, possuem um valor médio para as forças de extração semelhante (23,1 daN na amostra 247 e 22,0 daN na amostra 260). Verifica-se também que apesar das amostras 239 e 247 apresentarem um teor de resíduos sólidos igual (0,2 mg/rolha), possuem um valor médio de forças de extração ligeiramente diferente (25,9 daN na amostra 239 e 23,1 daN na amostra 247). Isto permite concluir que quando o teor de resíduos sólidos se encontra abaixo do limite de aceitação (2 mg/rolha), não tem influência na força de atrito e, conseqüentemente, não tem influência no valor médio que se obtém para as forças de extração.

A existência de uma correlação entre o teor de humidade das rolhas e o valor obtido para as forças de extração foi também estudada. Na Figura 32 encontra-se a representação gráfica de todos os valores obtidos para as forças de extração em função do teor de humidade para as rolhas de cortiça natural, colmatadas, microaglomeradas e técnicas (1+1). No Anexo C – Estudo da relação entre as forças de extração e o teor de humidade na página 64 encontram-se as representações gráficas das forças de extração em função do teor de humidade para cada tipo de rolha.

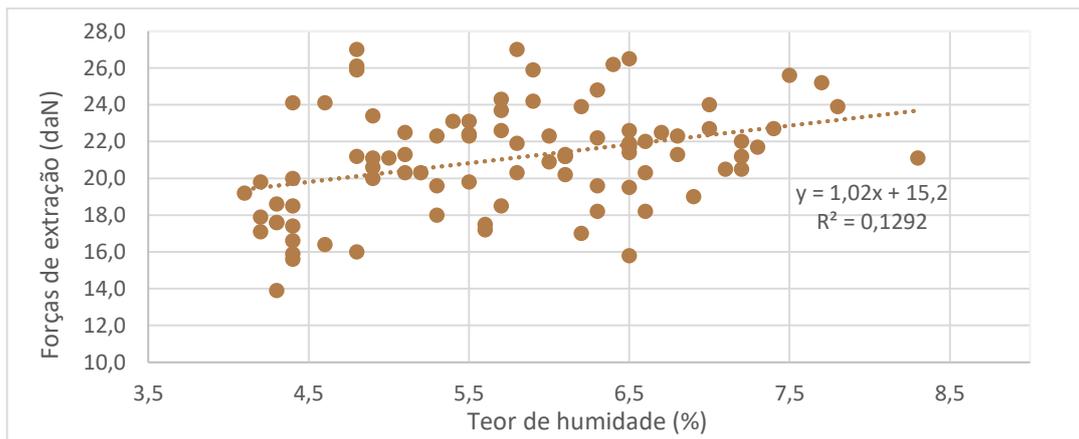


Figura 32 – Força de extração (daN) em função do teor de humidade (% H.R.) de todos os lotes analisados.

Pela observação da Figura 32 ( $R^2=0,1292$ ) e pelas figuras presentes no Anexo C – Estudo da relação entre as forças de extração e o teor de humidade na página 64, é possível concluir que, quando o teor de humidade se encontra dentro dos valores estipulados pelo CIPR (4 % a 8 % de H.R.), não existe relação entre o teor de humidade e as forças de extração. Além disto e para por exemplo um teor de humidade de 4,46 %, é possível observar-se que as forças de extração variam entre os 15 daN e os 20 daN. Assim conclui-se que não é possível ajustar um modelo a este conjunto de dados. No entanto, sabe-se que, quando o teor de humidade da rolha é inferior a 4 %, a mesma não consegue exercer uma pressão uniforme ao longo do gargalo da garrafa ao fim de 1 hora, obtendo-se assim valores de forças de extração maiores. Isto acontece porque um baixo teor de humidade pode comprometer as propriedades elásticas e a compressibilidade da rolha. Este comportamento é a razão do porquê ser mais fácil desarrolhar garrafas nas quais a rolha absorveu vinho.<sup>[4]</sup>



O ensaio da determinação da capilaridade foi realizado em todos os lotes expedidos de rolhas naturais, colmatadas, microaglomeradas e técnicas (1+1). O resultado obtido para ambos casos foi de 0 mm de progressão externa da solução hidroalcoólica corada de azul de metileno, indicando assim que as rolhas não absorveram solução sob efeito de capilaridade. Este resultado está de acordo com o expectável, pois a cortiça conta na sua constituição com suberina que é principal responsável pela baixa permeabilidade da parede celular.<sup>[53]</sup> Para além disto, no final do processo de produção das rolhas de cortiça, estas sofrem um tratamento de superfície constituído por parafinas que têm como objetivo impedir a absorção de líquido por capilaridade. Apesar de não se verificar, seria também expectável, que os resultados obtidos para as rolhas naturais e colmatadas diferissem dos resultados obtidos para as rolhas microaglomeradas e técnicas (1+1). Isto porque nestes dois últimos tipos de rolha, são utilizadas colas que fixam os seus grânulos e que, segundo *González-Adrados et al.*, constituem uma barreira para a progressão de líquido, tendo como consequência uma menor absorção de líquidos.<sup>[25]</sup>

Os dados obtidos referentes à quantificação de TCA nas rolhas de cortiça natural, colmatadas, microaglomeradas e técnicas (1+1) encontram-se nas Tabelas 25, 26, 27 e 28 no Anexo D – Resultados do ensaio da determinação de TCA e da análise sensorial na página 66.

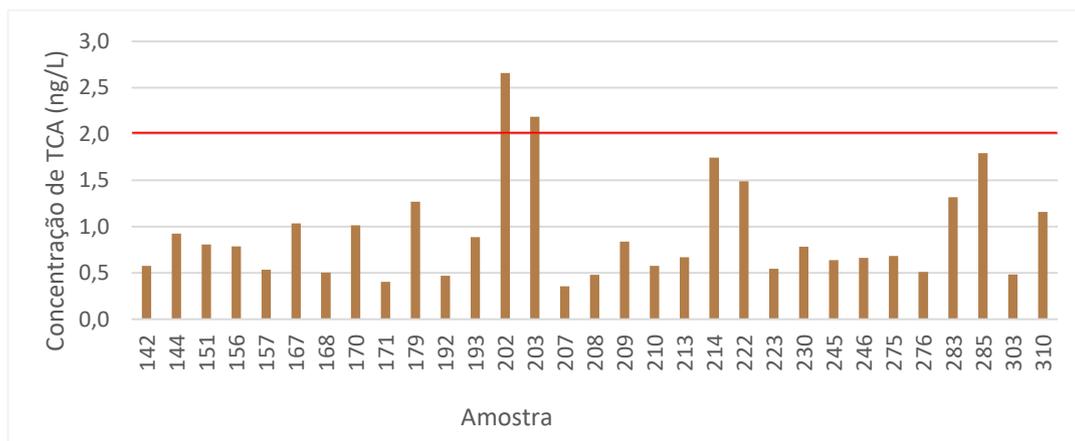


Figura 33 – Concentração de TCA (ng/L) nos lotes de rolhas de cortiça natural. A linha vermelha indica a concentração máxima de TCA admitida pela *PrecisionElite* (2 ng/L).

Pela Figura 33, é possível concluir que cerca de 6,5 % das amostras de rolhas de cortiça natural submetidas a ensaio apresentaram uma concentração de TCA superior à admitida pela empresa, tendo por isso os respetivos lotes sido rejeitados.

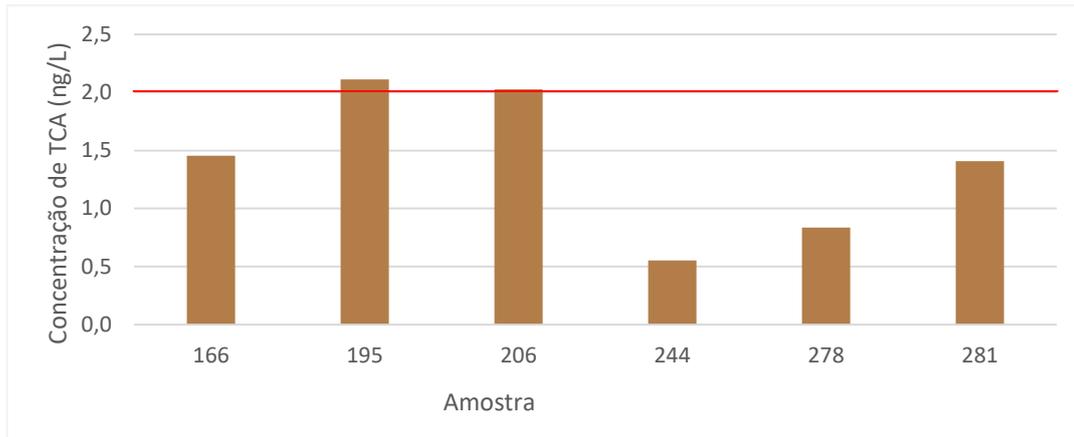


Figura 34 – Concentração de TCA (ng/L) nos lotes de rolhas microaglomeradas. A linha vermelha indica a concentração máxima de TCA admitida pela *PrecisionElite* (2 ng/L).

Pela Figura 34, é possível concluir que cerca de 33 % das amostras de rolhas microaglomeradas submetidas a ensaio apresentaram uma concentração de TCA superior à admitida pela empresa, e por esse motivo os respetivos lotes foram rejeitados.

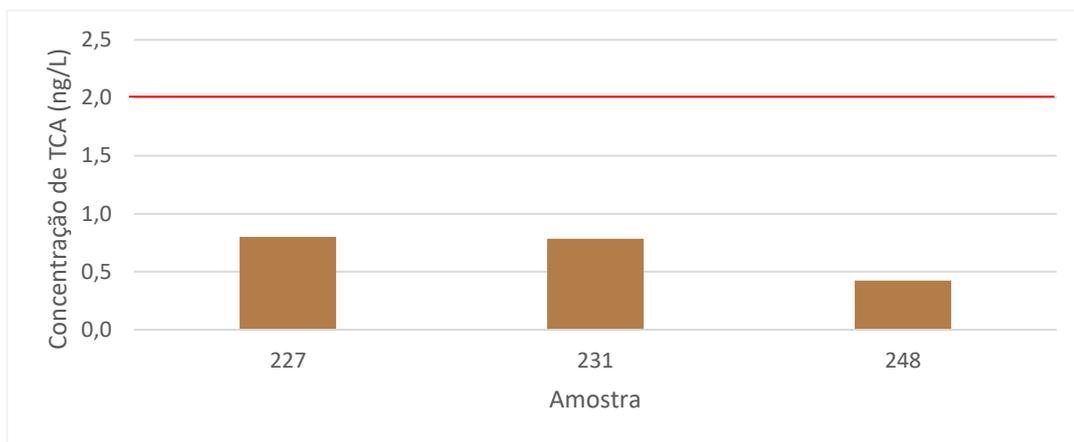


Figura 35 – Concentração de TCA (ng/L) nos lotes de rolhas técnicas (1+1). A linha vermelha indica a concentração máxima de TCA admitida pela *PrecisionElite* (2 ng/L).

Pela Figura 35, é possível concluir todos os lotes de rolhas técnicas (1+1) submetidos a ensaio apresentaram uma concentração de TCA inferior à admitida pela empresa, tendo por este motivo sido aceites. Relativamente às rolhas colmatadas, as amostras 145 e 311 não foram submetidas ao ensaio da quantificação de TCA pois foram rejeitadas após a análise sensorial. Em relação à amostra 217, obteve-se um valor inferior a 2 ng/L (0,193 ng/L) e, portanto, o lote foi aceite pela empresa.

Pela análise dos resultados obtidos verifica-se que, a percentagem de amostras com concentração de TCA superior a 2 ng/L é maior nas rolhas microaglomeradas (33 %) do que nas rolhas naturais (6,5 %). Isto acontece pois, este tipo de rolhas é fabricado a partir de granulados de cortiça provenientes de subprodutos resultantes da produção de rolhas naturais, que podem ter várias origens e incluir aparas de rolhas de contaminadas com TCA.<sup>[1]</sup> Uma forma de combater isto, seria implementar um sistema de desinfeção dos granulados de cortiça que entram na constituição deste tipo de rolhas.



Para quantificar o TCA, é necessário promover a sua migração da rolha de cortiça para uma solução. Para isto, recorre-se à maceração das rolhas numa solução hidroalcoólica, pois este tipo de solução possibilita uma melhor extração de TCA. No entanto, a concentração de TCA presente no macerado (que é a concentração que será posteriormente quantificada) não corresponde à concentração total de TCA presente nas rolhas.<sup>[57]</sup> *Hervé et al.*, demonstraram que após a imersão de rolhas naturais numa solução hidroalcoólica 10 % (v/v) por um período de 24 horas, apenas 0,05 % a 2,0 % da quantidade total de TCA nas rolhas é transferida para o macerado.<sup>[57]</sup> Apesar desta percentagem ser baixa, não se deve prolongar o tempo de imersão, pois a concentração de TCA no macerado tende a variar, diminuindo ou aumentando drasticamente, devido à reabsorção e ao desenvolvimento microbiano.<sup>[58]</sup>

### 3.4.2. Parâmetros sensoriais

Os resultados obtidos referentes à análise sensorial das rolhas de cortiça natural e colmatadas encontram-se nas Tabelas 25 e 26 no Anexo D – Resultados do ensaio da determinação de TCA e da análise sensorial na página 66. De acordo com os dados, 62,5 % das amostras analisadas de rolhas de cortiça natural estavam contaminadas com compostos voláteis capazes de causar alterações organoléticas nos vinhos, sendo que 55 % destas, apresentavam uma percentagem de rolhas contaminadas  $\leq 2$  %, 30 % apresentavam uma percentagem entre 2 % a 4 % de rolhas contaminadas e 15 % apresentavam  $\geq 4$  % de rolhas contaminadas. De todos os lotes analisados de rolhas de cortiça natural, cerca de 19 % foram rejeitados pela *PrecisionElite* por não respeitarem o critério de aceitação. Relativamente às rolhas colmatadas, cerca de 67 % dos lotes analisados foram rejeitados pela empresa pois apresentavam uma percentagem de rolhas contaminadas  $\geq 3$  %. É de salientar que o número de lotes analisados de rolhas de cortiça natural analisados é muito superior ao de rolhas colmatadas. Na Figura 36 encontra-se representada a percentagem de rolhas contaminadas com o respetivo descritor de aroma obtida na análise sensorial das amostras de lotes de rolhas de cortiça natural e de rolhas colmatadas.

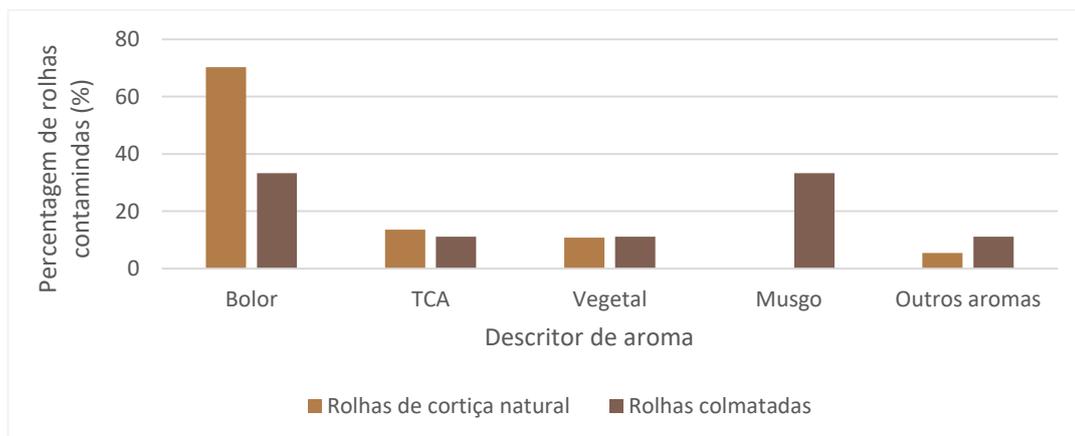


Figura 36 – Descritores de aromas agrupados segundo a divisão presente na Roda de aromas da cortiça e a respetiva percentagem de rolhas contaminadas em lotes de rolhas de cortiça natural e de rolhas colmatadas. O descritor “outros aromas” corresponde a aromas que pertencem aos grupos conífero e/ou químico da Roda de aromas da cortiça.



Pela análise da Figura 36, observa-se que 70 % das rolhas naturais e cerca de 33 % das rolhas colmatadas contaminadas apresentam o descritor “bolor”, cerca de 13 % das rolhas naturais e 11 % das rolhas colmatadas apresentam o descritor “TCA”, cerca de 11 % dos lotes de rolhas naturais e de rolhas colmatadas apresentam o descritor “vegetal”, cerca de 33 % das rolhas colmatadas apresentam o descritor “musgo” e cerca de 5 % e 11 % das rolhas naturais e colmatadas, respetivamente, apresentam o descritor “outros aromas”. Conclui-se então, que o descritor de aroma pertencente ao grupo “bolor” (que inclui o descritor mofo) é o mais comum. Era expectável que isto acontecesse, pois, o TCA conhecido por provocar alterações organoléticas deste tipo, é considerado o maior responsável pelos *off-flavours* no vinho provocados pela cortiça. Além disto, existem ainda compostos como o TBA, TeCA e PCA, também responsáveis por esse tipo de alterações organoléticas e que são bastante comuns de serem encontrados na cortiça.<sup>[43]</sup>

Na Figura 37 encontra-se representada a percentagem de rolhas contaminadas e o respetivo nível de intensidade obtido na análise sensorial das amostras de lotes de rolhas de cortiça natural e de rolhas colmatadas.

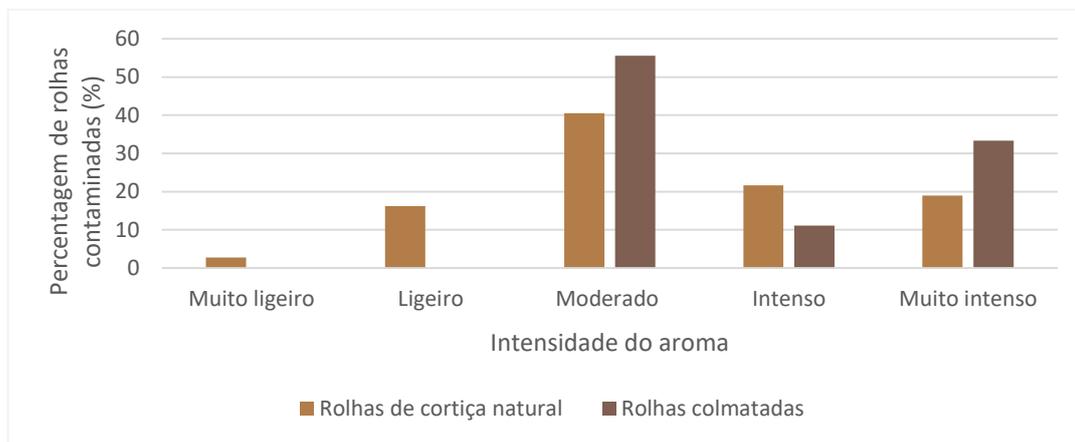


Figura 37 – Nível de intensidade dos aromas detetados e respetiva percentagem de rolhas contaminadas com esse nível (%) em lotes de rolhas de cortiça natural e de rolhas colmatadas.

Pela análise da Figura 37, verifica-se que cerca de 3 % das rolhas naturais apresentam um nível de intensidade muito ligeiro, 16 % das rolhas naturais apresentam um nível de intensidade ligeiro, cerca de 41 % e 56 % das rolhas naturais e colmatadas, respetivamente, apresentam um nível de intensidade moderado, cerca de 22 % e 11 % das rolhas naturais e colmatadas, respetivamente, apresentam um nível de intensidade de aroma intenso e cerca de 19 % das rolhas naturais e 33 % das rolhas colmatadas apresentam um nível de intensidade de aroma muito intenso. Isto permite concluir que em ambos os tipos de rolhas contaminadas, o nível de intensidade mais vezes detetado foi o moderado. No entanto, é de referir que é difícil distinguir com precisão o nível de intensidade detetado, especialmente nos casos em que existe uma grande variedade de aromas detetados. Para minimizar a subjetividade dos dados é essencial recorrer a provadores especialmente treinados para detetar aromas e também recorrer a um diverso número de padrões de aroma bem como de padrões de nível de intensidade.



Na Figura 38 encontra-se representada a percentagem de rolhas contaminadas num lote de rolhas naturais e o nível de intensidade de aroma mais elevado detetado no respetivo ensaio.

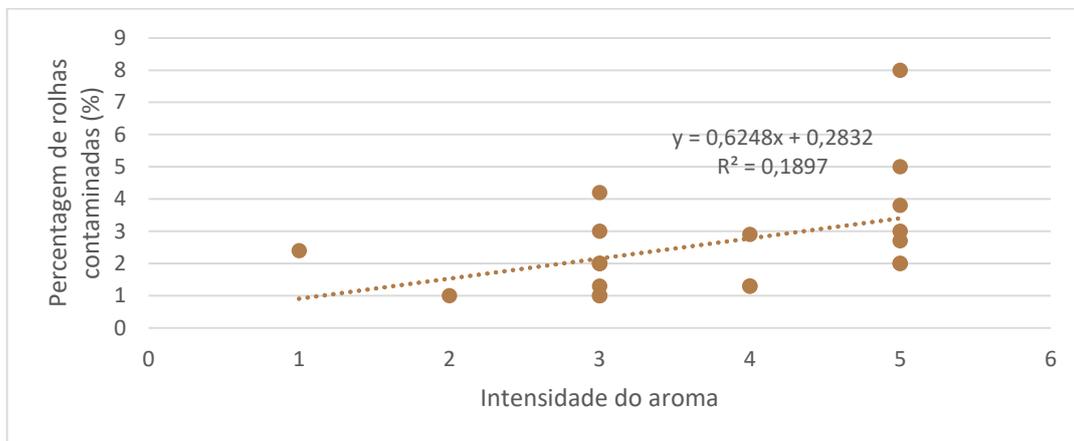


Figura 38 – Percentagem de rolhas naturais contaminadas num lote e o nível de intensidade de aroma mais elevado detetado no ensaio (1-Muito ligeiro, 2-Ligeiro, 3-Moderado, 4-Intenso e 5-Muito intenso).

Pela observação da Figura 38 e pelo coeficiente de *Pearson* obtido (0,1897) é possível concluir que existe uma correlação moderada positiva entre a percentagem de rolhas naturais contaminadas num lote e o nível de intensidade de aroma mais elevado detetado no ensaio. Esta situação era expectável uma vez que quando são detetados aromas de elevada intensidade, significa que no macerado o composto que dá origem a esse aroma está presente em grande concentração. Como na análise sensorial cada macerado conta com 5 rolhas, é de esperar que quando um composto está presente em grande concentração, as rolhas que lhe estão próximas também sejam contaminadas, o que dará origem a uma maior percentagem de rolhas contaminadas num lote. Assim, é possível afirmar que a realização do ensaio da análise sensorial num macerado com 5 rolhas pode levar a conclusões erradas sobre a qualidade sensorial das rolhas num lote, e que uma abordagem mais precisa passaria pela realização deste ensaio na base rolha-a-rolha. No entanto, esta técnica seria bastante demorada, sobretudo nos casos em que a amostragem é elevada, e, portanto, não seria vantajosa para a indústria rolheira.

Analisou-se ainda a existência de uma possível relação entre a classe das rolhas submetidas a ensaio e a percentagem de rolhas contaminadas obtida. Na Tabela 25 na página 66, encontra-se presente a classe das rolhas submetidas a ensaio. Da análise desta tabela concluiu-se que não existe qualquer relação entre as duas variáveis uma vez que são registados casos em que existe uma maior percentagem de rolhas contaminadas em classes boas do que em classes mais fracas. Concluiu-se também que não existe nenhuma relação entre os resultados que se obtêm na análise sensorial com os resultados que se obtêm na quantificação de TCA, pois por exemplo para a amostra 203 não foi detetado nenhum desvio sensorial, no entanto o nível que TCA obtido quando se procedeu a análise do macerado foi superior aos 2 ng/L, o que resultou numa rejeição do lote. Assim, é possível afirmar que os resultados obtidos no ensaio da análise sensorial não são totalmente fiáveis, devendo este ensaio ser sempre realizado em conjunto com o ensaio da quantificação de TCA.



A realização deste trabalho permitiu encontrar uma analogia entre os ensaios da quantificação de TCA e da análise sensorial. Concluiu-se que ambos os métodos utilizam o mesmo princípio químico de transferência de compostos voláteis das rolhas de cortiça para o macerado. Também a extração destes compostos e a sua posterior absorção pela fibra por SPME na quantificação do TCA pode ser comparada com a absorção por inspiração pelo nariz por parte dos provadores na análise sensorial.



## Capítulo 4 - Conclusão

---

Este trabalho teve como objetivo o controlo de qualidade das rolhas de cortiça numa unidade corticeira.

De forma a controlar a qualidade das rolhas de cortiça dos lotes rececionados e expedidos, a empresa efetua uma avaliação dos parâmetros físico-químicos e sensoriais das rolhas, recorrendo para isso a vários ensaios laboratoriais que passam pela determinação das dimensões (diâmetro e comprimento), da ovalização, da massa, da massa volúmica, do teor de humidade, do teor de peróxidos, do teor de resíduos sólidos, da resistência à água fervente, da estanquicidade/comportamento à vedação de líquidos, das forças de extração e da capilaridade das rolhas e pela análise sensorial e quantificação de TCA presente nas rolhas.

Após a análise dos dados recolhidos concluiu-se que os lotes de rolhas são aceites e/ou expedidos se cumprirem as especificações impostas pela empresa ou pelo cliente a que se destinam.

No que diz respeito aos parâmetros físico-químicos, concluiu-se que estes têm uma influência positiva entre si sempre que se encontram dentro dos limites de aceitação estipulados. Concluiu-se também que o comprimento das rolhas tem influência no valor que se obtém nas forças de extração.

Em relação aos parâmetros sensoriais, verificou-se que os compostos voláteis com descritores de aromas pertencentes ao grupo bolor são os mais comuns. Verificou-se também que a percentagem de rolhas contaminadas num lote é geralmente baixa, no entanto, 62,5 % das amostras de rolhas de cortiça natural e 67 % das amostras de rolhas colmatadas analisadas no período em estudo estavam contaminadas com compostos voláteis capazes de causar alterações organoléticas nos vinhos. Isto comprova que apesar da implementação e do cumprimento das boas práticas de fabricação de rolhas de cortiça definidas pelo CIPR assim como o desenvolvimento de processos que se focam na erradicação de TCA e de compostos que podem estar na sua origem, as rolhas de cortiça continuam a apresentar compostos voláteis capazes de causar alterações organoléticas nos vinhos, sendo que isto continua a representar um grande problema na indústria rolheira e conseqüentemente na indústria vinícola. Verificou-se ainda que existe uma relação moderada positiva entre o nível de intensidade de aroma detetado e a percentagem de rolhas contaminadas por lote e concluiu-se que isto acontece devido à facilidade com que os compostos voláteis que provocam as alterações organoléticas nas rolhas são transmitidos para as rolhas que se encontram no mesmo macerado. Por fim, concluiu-se também que a percentagem de rolhas contaminadas de um lote submetido a ensaio não depende da classe das rolhas em análise.

A realização do estágio na *PrecisionElite* possibilitou o conhecimento das metodologias e dos ensaios efetuados no controlo de qualidade das rolhas de cortiça. A empresa possui um plano de controlo interno que é estritamente seguido de forma a assegurar a qualidade dos produtos expedidos. Estar na rotina do laboratório foi imprescindível para a realização do presente trabalho, mas também para perceber que urge a necessidade constante de encontrar novos mecanismos, mais rápidos e eficazes capazes de detetar com maior precisão a presença de compostos voláteis nas rolhas de cortiça.



## Capítulo 5 - Bibliografia

---

- [1] APCOR, *Manual Técnico - Rolhas*. Portugal, 2015.
- [2] J. Coque, M. Rodríguez, M. Goswami, e R. . Martínez, *Causes and origins of wine contamination by haloanisoles*, 1ª Edição. Léon, Spain: Infoprint S.L., 2006.
- [3] «PrecisionElite | cork is life». Disponível em: <http://precisionelite.pt/>. [Acedido: 12-Fev-2019].
- [4] H. Pereira, *Cork: biology, production and uses*, 1ª Edição. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [5] S. P. Silva, P. Danesh, J. J. Marques Figueiredo, e M. V. San Romão, «O gosto a rolha em vinhos - Estado atual dos conhecimentos», *Ciência e Técnica Vitivinícola*, vol. 14, n. 2, pp. 79–99, 1999.
- [6] Corticeira Amorim, *A arte da cortiça*, 2ª Edição. Porto, Portugal, 2011.
- [7] Corticeira Amorim, *Brochura da arte da cortiça*, 2ª Edição. Portugal, 2014.
- [8] L. Gil, «Cortiça», em *Ciência e Engenharia de Materiais de Construção*, 1ª Edição., IST Press, Ed. Portugal, 2012.
- [9] L. Gil, *A cortiça como material de construção - Manual técnico*, 1ª Edição. Portugal, 2015.
- [10] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, e R. L. Reis, «Cork: properties, capabilities and applications», *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, n. 4, pp. 256–256, 2008.
- [11] «APCOR - Associação Portuguesa da Cortiça». Disponível em: <http://www.apcor.pt/>. [Acedido: 27-Fev-2019].
- [12] APCOR, «Anuário de cortiça 2018/2019», Portugal, 2018.
- [13] European Cork Confederation, «Código Internacional das Práticas Rolheiras», 2018.
- [14] G. H. Fleet, *Wine Microbiology and Biotechnology*, 2ª Edição. London: Taylor & Francis, 2002.
- [15] J. R. Coque et al., *Wine contamination by haloanisoles: towards the development of biotechnological strategies to remove chloroanisoles from cork stoppers*, 1ª Edição. Léon, Spain: Azuré Impresión y Comunicación, S.L., 2006.
- [16] K. Ridgway, S. P. D. Lalljie, e R. M. Smith, «Analysis of food taints and off-flavours: a review», *Food Addit. Contam.*, vol. 27, pp. 146–168, 2010.
- [17] The Australian Wine Research Institute, «Wine flavour, faults and taints». Disponível em: [https://www.awri.com.au/industry\\_support/winemaking\\_resources/sensory\\_assessment/recogniti-on-of-wine-faults-and-taints/wine\\_faults/](https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/sensory_assessment/recogniti-on-of-wine-faults-and-taints/wine_faults/). [Acedido: 03-Abr-2019].
- [18] R. F. Nascimento, A. A. Clecius, P. G. Barbosa, e V. P. Silva, *Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos*. Brasil: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2019.
- [19] APCOR, «Cork information bureau - Quality», Portugal, 2015.
- [20] NP 4351 (2000), *Rolhas de cortiça - Especificação*. Instituto Português da Qualidade, 2000.
- [21] Grupo de Utilizadores da Rolha de Cortiça Natural, *Guia internacional para a compra de rolhas de cortiça para vinhos tranquilos*, 1ª Edição. Portugal, 2007.
- [22] ISO 16420 (2016), *Cortiça - Rolhas de cortiça para vinhos tranquilos - Especificações mecânicas e físicas*. Instituto Português da Qualidade, 2016.



- [23] R. S. Jackson, *Wine Science - Principles and Applications*, 3ª Edição. London: Elsevier, 2008.
- [24] NP ISO 9727-7 (2010), *Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físicos - Parte 7: Determinação de resíduos sólidos*. Instituto Português da Qualidade, 2010.
- [25] J. R. González-Adrados, F. González-Hernández, J. L. García De Ceca, M. J. Cáceres-Esteban, e M. C. García-Vallejo, «Wine absorption by cork stoppers», *Spanish J. Agric. Res.*, vol. 6, n. 4, pp. 645–649, 2008.
- [26] NP 2803-7 (2013), *Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físicos - Parte 7: Determinação da resistência à água fervente*. Instituto Português da Qualidade, 2013.
- [27] Midwest Grape and Wine Industry Institute, «Wine Corks». Disponível em: <https://www.extension.iastate.edu/wine/wine-corks>. [Acedido: 06-Jun-2019].
- [28] NP 2803-5 (1996), *Rolhas de cortiça - Ensaio físicos - Parte 5: Comportamento à vedação*. Instituto Português da Qualidade, 1996.
- [29] A. L. Fonseca, C. Brazinha, H. Pereira, J. G. Crespo, e O. M. N. D. Teodoro, «Permeability of cork for water and ethanol», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, n. 40, pp. 9672–9679, 2013.
- [30] G. Gellerstedt e I. Pettersson, «Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching», *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 2, n. 3, pp. 231–250, 1982.
- [31] H. U. Suss, «Bleaching», em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Germany: Wiley-VCH, pp. 138–139, 2012.
- [32] P. B. Tsekova, J. A. Gaidarov, I. V. Valchev, e V. N. Blyahovski, «Progress in post bleaching for highest brightness», *16th Int. Symp. Wood, Fiber Pulping Chem.*, vol. 1, pp. 761–765, 2011.
- [33] P. Bajpai, *Hydrogen peroxide bleaching*, 2ª Edição. Elsevier B.V., 2012.
- [34] Gallade Chemical, «EM Quant Peroxide Test, Catalog No.10011». Disponível em: <http://store.galladecem.com/peroxide-test-strips-05-25-ppm-em-quant--1-pk-of-100-10011-1-emd-p13076.aspx>. [Acedido: 09-Mai-2019].
- [35] NP 4502 (2011), *Rolhas de cortiça - Determinação de resíduos de peróxido - Método expedito*. Instituto Português da Qualidade, 2011.
- [36] S. Rocha, I. Delgadillo, e A. J. Ferrer Correia, «GC-MS study of volatiles of normal and microbiologically attacked cork from *Quercus suber* L.», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 44, n. 3, pp. 865–871, 2002.
- [37] A. Vilela, V. Mazzoleni, O. Colagrande, e A. M. Faia, «Compostos voláteis da rolha e sua incidência no vinho», *Ciência e Eng. Mater. Construção*, vol. 11, pp. 74–86, 1994.
- [38] A. Pollnitz, «The analysis of volatile wine components derived from oak products during winemaking and storage», University of Adelaide, 2000.
- [39] T. Acree e A. Heinrich, «Flavornet and human odor space». Disponível em: <http://www.flavornet.org/flavornet.html>. [Acedido: 06-Jun-2019].
- [40] Leffingwell & Associates, «Odor and flavor detection thresholds in water». Disponível em: <https://www.leffingwell.com/odorthre.htm>. [Acedido: 06-Jun-2019].
- [41] A. G. Reynolds, *Managing Wine Quality: Oenology and Wine Quality*, 1ª Edição. UK: Woodhead



Publishing, 2010.

- [42] S. Moutinho e CTCOR, «Análise sensorial», em *Colóquio Alabe 2008 - Apresentação de seminário «Análise sensorial: uma linguagem universal»*, 2008.
- [43] M. I. V. Teixeira, M. V. S. Romão, M. R. Bronze, e L. V. Boas, «2, 4, 6-Trichloroanisole: a consumer panel evaluation», *Ciência e Técnica Vitivinícola*, vol. 21, n. 2, pp. 53–65, 2006.
- [44] Instituto da Conservação da Natureza e Florestas, «Qualidade visual da cortiça: defeitos». Disponível em: <http://www2.icnf.pt/portal/florestas/gf/prdflo/mont/qual-defeit>. [Acedido: 01-Jun-2019].
- [45] C. S. Pereira, J. J. F. Marques, e M. V. San Romão, «Cork taint in wine: scientific knowledge and public perception — A critical review», *Crit. Rev. Microbiol.*, vol. 26, n. 3, pp. 147–162, 2000.
- [46] P. Naves, «A cobrilha da cortiça - *Coroebus undatus*», em *Seminário sobre pragas e doenças na floresta*, 2019.
- [47] NP ISO 9727-1 (2011), *Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físicos – Parte 1: Determinação das dimensões*. Instituto Português da Qualidade, 2011.
- [48] NP ISO 9727-2 (2011), *Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físicos – Parte 2: Determinação da massa e da massa volúmica aparente para rolhas de cortiça aglomeradas*. Instituto Português da Qualidade, 2011.
- [49] NP ISO 9727-3 (2011), *Rolhas de cortiça cilíndricas - Ensaio físicos – Parte 3: Determinação de humidade*. Instituto Português da Qualidade, 2011.
- [50] NP 2803-4 (1996), *Rolhas cilíndricas – Ensaio físicos – Determinação da força de extração*. Instituto Português da Qualidade, 1996.
- [51] ISO 20752 (2014), *Bouchons de liège – Dosage du 2,4,6 – trichloroanisole (TCA) relargable*. 2014.
- [52] ISO 22308 (2005), *Bouchons en Liège - Analyse sensorielle*. 2005.
- [53] M. E. Rosa e M. A. Fortes, «Water absorption by cork», *Wood fiber Sci.*, vol. 25, n. 4, pp. 339–348, 1993.
- [54] M. E. Rosa e M. A. Fortes, «Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork», *J. Mater. Sci.*, vol. 23, pp. 879–885, 1988.
- [55] O. Anjos, C. Rodrigues, J. Morais, e H. Pereira, «Effect of density on the compression behaviour of cork», *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 1089–1096, 2014.
- [56] R. B. Boulton, V. L. Singleton, L. F. Bisson, e R. E. Kunkee, *Principles and Practices of Winemaking*. New York: Springer Science, 1999.
- [57] E. Hervé, S. Price, G. Burns, e P. Weber, «Chemical analysis of TCA as a quality control tool for natural corks», 2006.
- [58] P. Chatonnet, D. Labadie, e S. Boutou, «Study of chloroanisoles assay and TCA assay validation in wine and cork stoppers soaked in dilute alcohol solution using SIDA-HSSPME-GC-MS/EI-SIM», *J. Int. des Sci. la Vigne du Vin*, vol. 39, n. 3, pp. 137–147, 2005.



# Anexos

---



## Anexo A – Tabela de amostragem

Tabela 24 – Tabela de amostragem.

Dimensão do lote	Dimensão da amostragem										
	Dimensões e ovalização	Massa/Massa Volúmica	Força de Extração	Humidade	Resíduos Sólidos	Resistência à água fervente	Comportamento de vedação	Capilaridade	Teor de peróxidos	TCA	Análise sensorial
≤1200	20	20	6	20	1x4	10	6	6	1x3	1x20	10x5
≤3200	32	32	8	32	1x4	10	6	6	1x3	1x20	10x5
≤10000	32	32	10	32	1x4	10	8	6	1x3	1x20	10x5
≤35000	50	50	10	50	1x4	20	10	6	1x3	1x20	16x5
≤50000	50	50	15	50	1x4	25	10	8	1x3	1x20	16x5
≤100000	80	80	20	80	2x4	30	10	8	2x3	2x20	20x5
≤150000	150	150	20	150	2x4	30	10	8	2x3	2x20	30x5
≤200000	180	180	25	180	2x4	50	10	8	2x3	3x20	35x5
≤250000	200	200	25	200	2x4	50	12	10	2x3	3x20	40x5



# Anexo B – Ficha de prova da análise sensorial

Fornecedor/ Cliente \_\_\_\_\_ Relatório \_\_\_\_\_ Guia/Lote \_\_\_\_\_ Data \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Calibre 38x24  45x24  49x24  54x24    
 Tipo/Qualidade Nat  Colm  Micro  Aglo.  1+1

Nº total frascos  Método: \_\_\_\_\_

**Prorador 1**

Nº Frasco	Odor Detetado	Nível de intensidade	Nº Frasco	Odor Detetado	Nível de intensidade

Observações: \_\_\_\_\_

**Prorador 2**

Nº Frasco	Odor Detetado	Nível de intensidade	Nº Frasco	Odor Detetado	Nível de intensidade

Observações: \_\_\_\_\_

**Prorador 3**

Nº Frasco	Odor Detetado	Nível de intensidade	Nº Frasco	Odor Detetado	Nível de intensidade

Observações: \_\_\_\_\_

**Prorador 4**

Nº Frasco	Odor Detetado	Nível de intensidade	Nº Frasco	Odor Detetado	Nível de intensidade

Observações: \_\_\_\_\_

Aprovado: Ana Rios Ed/Rev:01\_01

21/04/2015



## Anexo C – Estudo da relação entre as forças de extração e o teor de humidade

Neste anexo encontram-se as representações gráficas obtidas na avaliação do comportamento das forças de extração em função do teor de humidade nas rolhas de cortiça natural, colmatadas, microaglomeradas e técnicas (1+1).

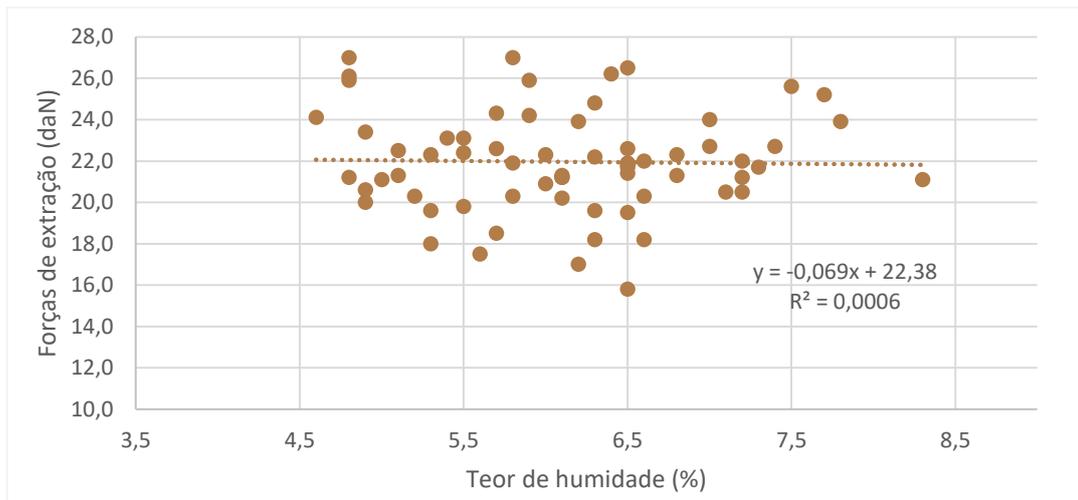


Figura 39 – Forças de extração (daN) em função do teor de humidade (%) para as rolhas de cortiça natural.

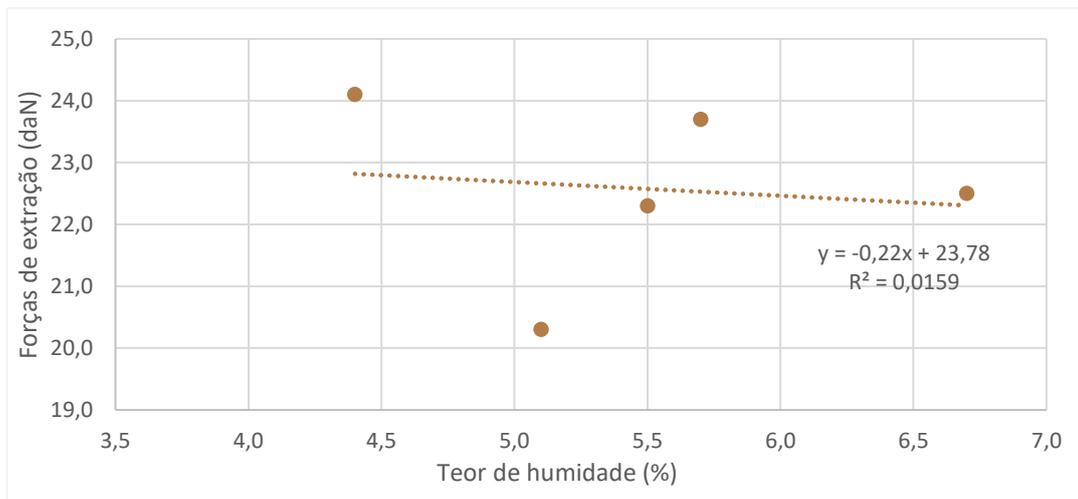


Figura 40 – Forças de extração (daN) em função do teor de humidade (%) para as rolhas colmatadas.

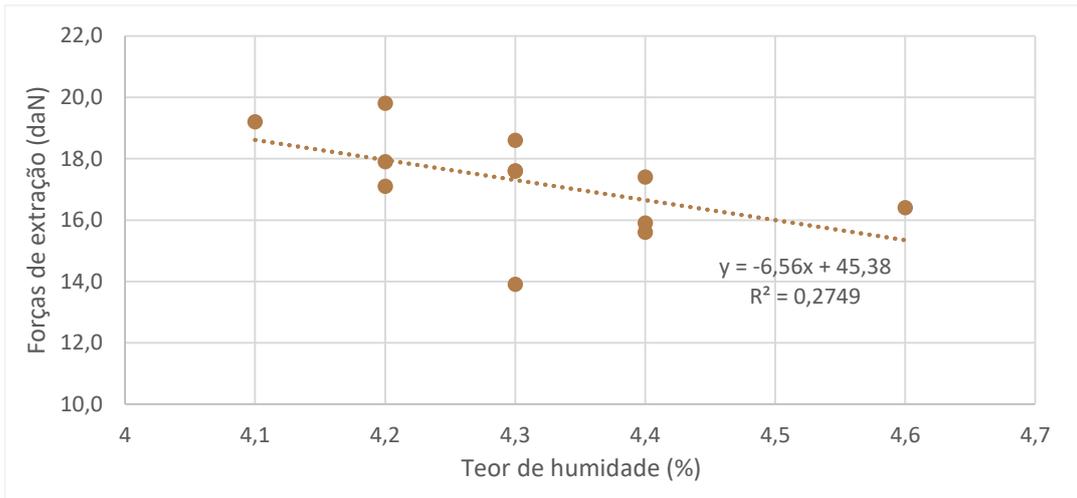


Figura 41 —Forças de extração (daN) em função do teor de humidade (%) para as rolhas microaglomeradas.

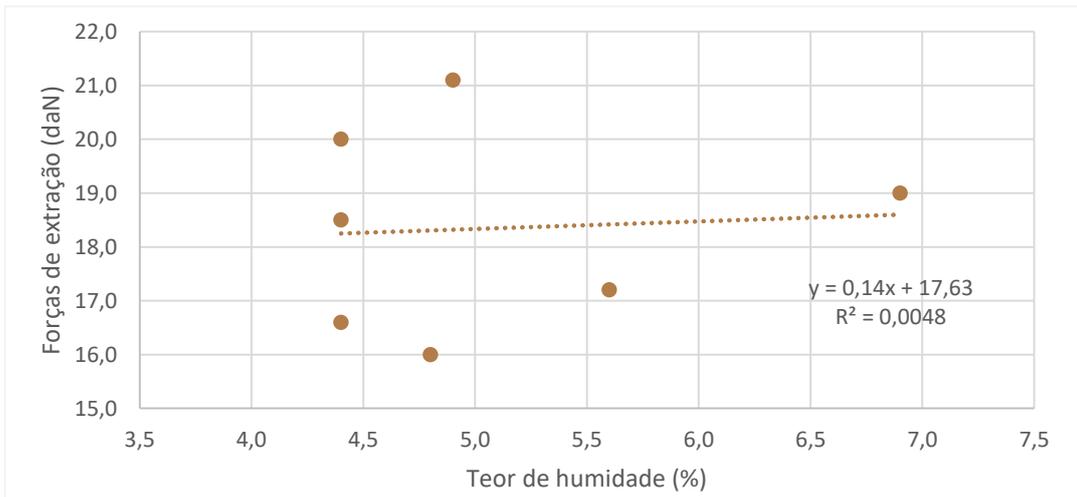


Figura 42 – Forças de extração (daN) em função do teor de humidade (%) para as rolhas técnicas (1+1).

## Anexo D – Resultados do ensaio da determinação de TCA e da análise sensorial

Tabela 25 – Resultados obtidos na quantificação de TCA (ng/L) e na análise sensorial (aroma, intensidade e percentagem de rolhas contaminadas) referentes às rolhas de cortiça natural.

Amostra	Classe da rolha	Análise sensorial			Quantificação de TCA
		Aroma	Intensidade	Rolhas contaminadas (%)	Concentração de TCA (ng/L)
303	Flor	-	-	0,0	<LQ (0,481)
144	Extra	Mofo TCA	Moderado Ligeiro	2,0	0,923
213	Extra	-	-	0,0	0,668
214	Extra	TCA	Muito ligeiro	2,4	1,75
156	Superior	-	-	0,0	0,786
157	Superior	Mofo Mofo	Muito intenso Moderado	3,8	0,534
202	Superior	Mofo Mofo	Muito intenso Moderado	2,7	2,66
207	Superior	Mofo	Moderado	1,3	<LQ (0,355)
223	Superior	Herbáceo Mofo TCA	Moderado Moderado Moderado	4,2	0,546
170	1º	-	-	0,0	1,01
208	1º	Mofo	Intenso	1,3	<LQ (0,478)
230	1º	Herbáceo Mofo	Moderado Moderado	2,0	0,783
275	1º	-	-	0,0	0,681
276	2º	-	-	0,0	0,509
310	2º	Mofo	Moderado	2,0	1,16
151	3º	Mofo	Ligeiro	1,0	0,807
158	3º	Eucalipto Herbáceo Mofo Mofo TCA	Intenso Intenso Intenso Muito intenso Ligeiro	8,0	-
167	3º	Mofo Mofo	Moderado Ligeiro	3,0	1,03
168	3º	-	-	0,0	0,502
193	3º	Herbáceo Mofo Mofo	Moderado Muito intenso Intenso	3,0	0,885
203	3º	-	-	0,0	2,19
222	3º	Mofo Mofo	Intenso Muito intenso	2,0	1,49
245	3º	-	-	0,0	0,638
283	3º	-	-	0,0	1,32
285	3º	Fumado Mofo Mofo	Ligeiro Muito intenso Ligeiro	5,0	1,79
142	4º	TCA	Moderado	1,0	0,575
171	4º	-	-	0,0	<LQ (0,402)
179	4º	Mofo	Intenso	2,9	1,27
192	4º	Mofo	Moderado	1,0	<LQ (0,470)
209	4º	Mofo	Intenso	1,3	0,837
210	4º	-	-	0,0	0,576
246	4º	Mofo	Muito intenso	2,0	0,661



		Mofo	Moderado		
--	--	------	----------	--	--

\*LQ - Limite de quantificação (0,5 ng/L).

**Tabela 26 – Resultados obtidos na quantificação de TCA (ng/L) e na análise sensorial (aroma, intensidade e percentagem de rolhas contaminadas) referentes às rolhas colmatadas.**

Amostra	Análise sensorial			Quantificação de TCA
	Aroma	Intensidade	Rolhas contaminadas (%)	Concentração de TCA (ng/L)
145	Geosmina (Terroso) Herbáceo Mofo Mofo Terroso	Moderado Moderado Intenso Muito intenso Muito intenso	10	-
217	-	-	0,0	<LD
311	Aromático Mofo Terroso TCA	Moderado Moderado Muito intenso Moderado	3,0	-

\*LD- Limite de deteção (0,3 ng/L).

**Tabela 27 – Resultados obtidos na quantificação de TCA (ng/L) nas rolhas microaglomeradas.**

Amostra	Concentração de TCA (ng/L)
166	1,46
195	2,11
206	2,03
244	0,55
278	0,84
281	1,41

**Tabela 28 – Resultados obtidos na quantificação de TCA (ng/L) nas rolhas técnicas (1+1).**

Amostra	Concentração de TCA (ng/L)
227	0,800
231	0,783
248	<LQ (0,425)

\*LQ - Limite de quantificação (0,5 ng/L).



## Anexo E – Análise de um cromatograma obtido por GC/ECD

Os dados obtidos no final de cada ensaio são posteriormente recolhidos e processados recorrendo ao *software Ellution Chromatography Data Station*. Este devolve um cromatograma que permite identificar e quantificar a concentração TCA na amostra.

A análise do cromatograma passa pela identificação dos picos que correspondem ao analito e a um padrão interno (TCA3) que é adicionado ao *vial* na preparação da amostra que irá ser introduzida no cromatógrafo. Na Figura 43 encontra-se o exemplo de um cromatograma obtido num ensaio.

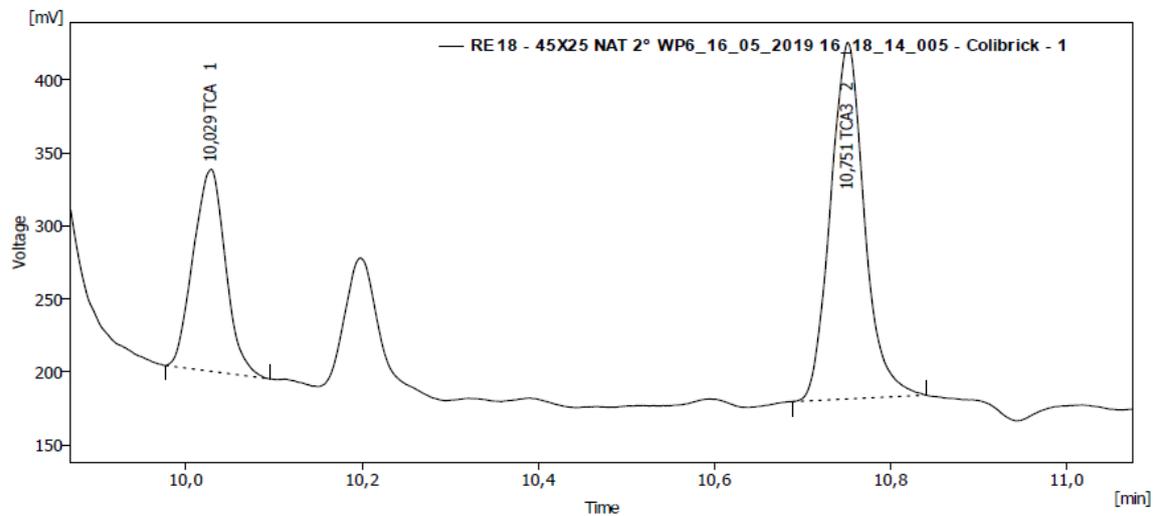


Figura 43 – Cromatograma de uma amostra.

A identificação dos picos que correspondem ao analito e ao TCA3 faz-se pela comparação do tempo de retenção de ambos no próprio cromatograma. O tempo de retenção ( $t_R$ ) é o tempo decorrido desde o momento da injeção da amostra até que se tenha obtido o máximo do pico. Esse tempo é característico do soluto, da fase líquida do fluxo do gás de arraste e da temperatura da coluna.<sup>[18]</sup> No cromatógrafo da empresa sabe-se que o tempo de retenção do TCA3 situa-se entre os 10,7 min e os 10,8 min e que o tempo de retenção do analito ronda os 10,0 min.

Para se determinar a quantidade de analito, é necessário efetuar retas de calibração para os intervalos de concentrações de interesse. A obtenção da reta de calibração a partir dos cromatogramas das amostras padrão com teor de analito e padrão interno conhecidos, tem por base a razão entre as áreas dos picos de analito e do padrão interno *versus* a razão entre a concentração de analito e de padrão interno.