M 2023

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

MELHORIA DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE *OFF-FLAVOURS* DAS ROLHAS DE CORTIÇA NATURAL

LAURA CARVALHO PEDREIRAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Melhoria do processo de redução de *off-flavours* das rolhas de cortiça natural

Dissertação de Mestrado

de

Laura Carvalho Pedreiras

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

M.A. Silva - Cortiças, S.A.

M·A·SILVA
Premium Cork Stoppers

Orientador na FEUP: **Professora Doutora Margarida Bastos**

Orientador na M.A. Silva – Cortiças, S.A.: **Engenheiro José Pedro Machado**

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA QUÍMICA

julho de 2023

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. UTILIZAR APENAS PARA PROPÓSITOS DE AVALIAÇÃO (apagar na versão final ou se não aplicável)

Agradecimentos

À M.A. Silva Cortiças agradeço a oportunidade de realizar a dissertação e adquirir experiência num ambiente de aprendizagem e de cooperação.

Ao Eng.º José Pedro pela atenção prestada, disponibilidade, apoio e conhecimentos transmitidos, que foram imprescindíveis para a realização desta dissertação.

À minha orientadora da FEUP, Professora Doutora Margarida Bastos, pelo acompanhamento, disponibilidade e os conhecimentos fornecidos, essenciais para a realização deste trabalho.

À Eng.ª Helena Marques pelo acompanhamento e atenção disponibilizada ao longo do período de tese que permitiram o desenvolvimento do trabalho.

A todos os colaboradores da empresa, principalmente ao *One by One*® pelo acolhimento e simpatia durante a elaboração da dissertação.

À minha família e amigos, pelo incentivo e acompanhamento demonstrado durante o período da tese.

A Prof. Margarida Bastos, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Fundação para a Ciência e a Tecnologia

REPÚBLICA PORTUGUESA

Resumo

O trabalho teve como finalidade o aumento da fração de rolhas não quantificáveis em 2,4,6-tricloroanisol (TCA) nas rolhas de cortiça natural, mantendo desempenho físico e mecânico das rolhas após o tratamento com o protótipo semi-industrial *Infrared Cleaning System* (ICS). Neste tratamento é utilizado uma combinação da radiação infravermelha com uma corrente de ar quente. Para cumprir o objetivo, realizaram-se alterações ao programa de referência no tratamento ICS.

As modificações no programa no ICS foram na solução extrativa, nomeadamente na redução do volume e concentração de etanol. Posterioremente, as modificações no programa foram realizadas com o propósito de potenciar a humidificação das rolhas e reduzir as perdas de calor no interior do tambor, através da redução do tempo de centrifugação no programa do tratamento ICS. As rolhas foram avaliadas por análise sensorial antes e após as modificações no tratamento ICS, sendo as rolhas positivas posteriormente encaminhadas para análise por SPME-GC-MS, determinando-se as rolhas não quantificáveis em TCA (NQ_{TCA}). Adicionalmente, as rolhas foram submetidas a análise da humidade relativa, da absorvância a 420 nm, análise dimensional e visual.

A fração de rolhas NQ_{TCA} após o tratamento ICS foi de 99 % para o ensaio com solução extrativa de etanol a 12 % e com redução do tempo de centrifugação no programa, tendo-se verificado um aumento de 24 % da duração do processo extrativo. No entanto, o acréscimo observado na fração de rolhas NQ_{TCA} é referente apenas a um ensaio, devendo realizar-se repetições do mesmo de forma a avaliar o seu efeito na redução dos *off-flavours* nas rolhas. Os valores de humidade relativa sofreram variações após o tratamento ICS, que demonstraram ser estatisticamente significativas, à exceção do ensaio com redução de volume da solução extrativa e adição de Tensioativo. Relativamente às absorvâncias a 420 nm, verificou-se redução estatisticamente significativa apenas para o ensaio com etanol a 12 % na solução extrativa. Nas rolhas após o tratamento ICS ocorreram ligeiras reduções da tonalidade da cor e dimensão das mesmas, sem que a etapa seguinte de acabamentos mecânicos fosse afetada.

Palavras Chave: *Infrared Cleaning System,* rolhas de cortiça, TCA, extração, infravermelho.

Abstract

The aim of the work was to increase the fraction of non-quantifiable 2,4,6-trichloroanisole (TCA) in natural cork stoppers, maintaining physical and mechanical performance of the stoppers after treatment with the semi-industrial prototype Infrared Cleaning System (ICS). In the treatment is used a combination of infrared radiation and a stream of warm air. In order to meet the objective, modifications to the reference program were made in the ICS treatment.

The program modifications in ICS were in the extractive solution, namely in the reduction of the volume and concentration of ethanol. Subsequently, the modifications in the program were carried out with the purpose of enhancing the humidification of the stoppers and reducing the heat losses inside the drum, by reducing the centrifugation time in the ICS treatment program. The stoppers were evaluated by sensory analysis before and after the modifications in the ICS treatment, and the positive stoppers were then sent for analysis by SPME-GC-MS, determining the non-quantifiable stoppers in TCA (NQ_{TCA}). Additionally, the cork stoppers were subjected to relative humidity analysis, absorbance at 420 nm, dimsensional and visual analysis.

The fraction of NQ_{TCA} corks after ICS treatment was 99 % for the test with 12 % ethanol extractive solution and with a reduction of the centrifugation time in the program, with a 24 % increase in the duration of the extractive process. However, the increase observed in the fraction of NQ_{TCA} stoppers refers only to one test, and repetitions should be carried out in order to evaluate its effect on the reduction of *off-flavours* in stoppers.The relative humidity values suffered variations after the ICS treatment, which proved to be statistically significant, except for the test with volume reduction of the extractive solution and addition of surfactant. Regarding the absorbance at 420 nm, a statistically significant reduction was found only for the test with 12 % ethanol in the extractive solution. After the ICS treatment there were slight reductions in the color tone and size of the cork stoppers, which didn't affect the next stage of mechanical finishing.

Palavras Chave: *Infrared Cleaning System*, cork stoppers, TCA, extraction, infrared.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, *3 de julho de 2023*

Laura Carvalho Pedreiras

(Laura Carvalho Pedreiras)

Índice

Notação e Glossário vii

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Apresentação da Empresa 1

1.3 Contributos da autora para o Trabalho 2

1.4 Organização da Dissertação 2

2 Contexto e Estado da Arte 3

2.1 Cortiça 3

2.1.1 Fases do processo de fabrico na M.A. Silva 4

2.2 *Off-flavours* na rolha de cortiça natural 5

2.2.1 Cloroanisóis 5

2.2.2 Outros off-flavours 9

2.2.3 Compostos fenólicos 10

2.3 Processos industriais de extração do TCA 11

2.3.1 Processos industriais convencionais 11

2.3.2 Variáveis intervenientes na extração de compostos voláteis da rolha 12

2.4 Processos de extração de compostos voláteis implementados na M.A. Silva 15

2.4.1 SARA *Advanced*® 15

2.4.2 Secagem por radiação infravermelha combinada com uma corrente de ar quente 15

3 Materiais e Métodos 19

3.1 Descrição do ICS 19

3.1 Materiais 23

3.2 Métodos de controlo das rolhas 23

3.2.1 Análise sensorial 23

3.2.2 Análise *Sniffing* 24

3.2.3 Determinação da humidade relativa e dimensões das rolhas 24

3.2.4 Absorvância a 420 nm 25

3.2.5 Análise visual 25

3.3 Análise estatística 25

4 Resultados e Discussão 26

4.1 Caracterização do processo de redução *off-flavours* das rolhas 26
4.1.1 Variação da temperatura durante o tratamento ICS 26
4.1.2 Controlo de qualidade 27
4.2 Avaliação da influência das características da solução extrativa 31
4.2.1 Efeito do volume da solução extrativa 31
4.2.2 Efeito da concentração de etanol 32
4.2.3 Análise das temperaturas no tratamento ICS 37
4.3 Redução do tempo de centrifugação 39
4.3.1 Avaliação da influência da redução do tempo de centrifugação 39
4.3.2 Análise das temperaturas no tratamento ICS 41
4.3.3 Análise do aquecimento das rolhas no ICS 42
5 Conclusões 44
6 Avaliação do trabalho realizado 45
6.1 Objetivos Realizados 45
6.2 Trabalhos futuros 45
6.3 Apreciação final 46
7 Referências 47
Apêndice A – Descrição das etapas disponíveis na consola I do tratamento ICS 51
Apêndice B – Método de análise por SPME-GC-MS 52
Apêndice C – Estatística: valores de p 53
Apêndice D – Dados da análise *sniffing* 54
Apêndice E – Monitorização das temperaturas 55
Apêndice F– Cálculo do calor transferido 60
Apêndice G – Análise visual 62

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação da parede celular da cortiça [11]. 3

Figura 2.2 – Esquema do processo de fabrico das rolhas de cortiça natural na M.A. Silva. 4

Figura 2.3 - Mecanismo de formação do TCA através da biometilação do TCP. 6

Figura 2.4 - Mecanismos de formação de TCA a partir na cortiça [16]. [Adaptada] 6

Figura 2.5 – Humidade relativa da cortiça em equilíbrio higroscópico [28]. [Adaptada] 13

Figura 2.6 – Variação da condutividade térmica da prancha de cortiça em função da concentração de humidade [33]. [Adaptada] 14

Figura 2.7 - Absortividade de diferentes materiais em função da temperatura da fonte de radiação. (1 - Barro resistente ao fogo; 2 - Alumínio; 3 - Madeira; 4 - Cortiça; 5 - Amianto; 6- Porcelana; 7 -Betão; 8 - Grafite; 9 - Manta de asfalto de alumínio) [37]. [Adaptada] 16

Figura 2.8 – Espetro de absorção da radiação IV da água líquida [38]. [Adaptada] 17

Figura 2.9 - Espetro de absorção da radiação IV do etanol puro [39]. [Adaptada] 17

Figura 3.1 – Esquema sequencial que as rolhas utilizadas nos ensaios foram submetidas. 19

Figura 3.2 – Imagem do tambor rotativo do tratamento ICS, retirada na M.A. Silva. 20

Figura 3.3 - Esquema representativo do tratamento ICS implementado na M.A. Silva (obtido com recurso ao Microsoft Visio). 20

Figura 3.4 – Equipamento do controlo Sniffing. 24

Figura 3.5 – Equipamento MedCork. 24

Figura 4.1 – Evolução da temperatura da corrente de ar à saída do tambor, temperatura da sonda no interior do tambor e a temperatura dos radiadores ao longo do En1-A com o programa de referência. 26

Figura 4.2 -Distribuição das rolhas detetadas com TCA por gamas de concentração para antes e após o tratamento ICS - Ensaios En1 a En7. 28

Figura 4.3 – Humidade relativa obtida por MedCork para os 7 ensaios antes e após o tratamento ICS, com o programa de referência. 29

Figura 4.4 – Catalogação de 100 rolhas de cortiça natural utilizadas nos ensaios - classe de qualidade flor/extra. 30

Figura 4.5 – Condições de humidade relativa e duração do ciclo implementado no SARA Advanced® nos 7 ensaios com o programa de referência. 30

Figura 4.6 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA por gamas de concentração para antes e após o tratamento ICS - Ensaios En1-7 (média), En8-D e En9-D. 32

Figura 4.7 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA por gamas de concentração para antes e após o tratamento ICS - Ensaios En1-7(média), En10-E, En11 e En12-E. *34*

Figura 4.8 – Esquema representativo da ocorrência de possíveis fenómenos durante a extração de TCA e após os acabamentos mecânicos. a: sem poro à superfície; b: com poro à superfície. *35*

Figura 4.9 – Humidade relativa obtida por MedCork para os ensaios En10-E, En11-E e En12-E antes e após o tratamento ICS. *36*

Figura 4.10 – Evolução das temperaturas da sonda no tratamento ICS, do En11-E e En12-E. *38*

Figura 4.11 – Evolução das temperaturas da corrente de ar à saída do tambor (média) no tratamento ICS, do En11-E e En12-E. *38*

Figura 4.12 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA por gamas de concentração para antes e após o tratamento ICS - En13 e En14-E. *40*

Figura 4.13 - Humidade relativa obtida por MedCork para os ensaios En13-E e En14-E antes e após o tratamento ICS. *41*

Figura 4.14 – Evolução da média da temperatura do ar à saída do tambor para o En14-E e respetivo calor transferido para as rolhas. *42*

Figura B.1 – Exemplo de cromatograma obtido a partir SPME-GC-MS. *52*

Figura B.2- Reta de calibração por SPME-GC-MS. *52*

Figura E.1 - Evolução da temperatura da sonda no tratamento ICS - En8-D e En9-D. *55*

Figura E.2 - Evolução da temperatura da corrente de ar à saída do tambor (média) no tratamento ICS - En8-D e En9-D. *55*

Figura F.1 - Evolução da temperatura da corrente de ar à saída do tambor (média) para o En14-E e En15. *60*

Figura G.1 – Catalogação das rolhas antes do tratamento ICS - En11-E. *62*

Figura G.2 - Catalogação das rolhas após o tratamento ICS - En11-E. *62*

Figura G.3 - Catalogação das rolhas antes do tratamento ICS - En12-E. *63*

Figura G.4 - Catalogação das rolhas após o tratamento ICS - En12-E. *63*

Figura G.5 - Catalogação das rolhas antes do tratamento ICS - En13-E. *63*

Figura G.6 - Catalogação das rolhas após o tratamento ICS - En13-E. *64*

Figura G.7 - Catalogação das rolhas antes do tratamento ICS - En14-E. *64*

Figura G.8 - Catalogação das rolhas após o tratamento ICS - En14-E. *64*

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Estrutura química e respetiva perceção sensorial em água e vinho do TCA, TeCA e PCA. . 8

Tabela 2.2 – Nível de perceção sensorial nos vinhos dos compostos e respetivo off-flavour associado. . 9

Tabela 2.3 – Capacidade de absorção das rolhas de cortiça natural em diferentes condições para diferentes períodos [13]. 12

Tabela 2.4 – Temperaturas de operação e respetivos fenómenos observados na cortiça. 14

Tabela 3.1 – Programa de referência para redução de off-flavours com o tratamento ICS na consola I. 21

Tabela 3.2 – Programas de redução de off-flavours implementados na consola I no tratamento ICS para os ensaios realizados. 22

Tabela 4.1 – Valores da fração de rolhas NQ_{TCA} e humidade relativa (HR), antes e após o tratamento ICS para os 7 ensaios realizados com o programa de referência. 27

Tabela 4.2 - Valores da fração de rolhas NQ_{TCA} e humidade relativa (HR), comprimento (C) e diâmetro (D) e volume (V) antes e após o tratamento ICS para os ensaios realizados. 32

Tabela 4.3 - Valores das frações de NQ_{TCA} e humidade relativa (HR), absorvância a 420 nm ($Abs_{420\ nm}$), comprimento (C), diâmetro (D) e volume (V) antes, após o tratamento ICS e após acabamentos mecânicos (AC) para os ensaios realizados. 33

Tabela 4.4 – Médias de aquecimento/min na fase inicial de secagem obtidas para o ar à saída do tambor dos ensaios com alterações das condições no tratamento ICS e respetivo coeficiente de correlação. 37

Tabela 4.5 - Valores da fração de rolhas NQ_{TCA} e humidade relativa (HR), absorvância a 420 nm ($Abs_{420\ nm}$), comprimento (C), diâmetro (D) e volume (V), antes, após o tratamento ICS e após acabamentos mecânicos (AC) para os ensaios realizados. 40

Tabela A.1- Etapas disponíveis na consola I do tratamento ICS, unidade de medida e respetiva descrição da etapa. 51

Tabela C.1 – Valores de p da análise estatística para os ensaios de referência realizados no tratamento ICS. 53

Tabela C.2 - Valores de p da análise estatística para os ensaios com alterações no programa de referência realizados no tratamento ICS. 53

Tabela D.1 – Valores das frações de NQ_{TCA} da análise de sniffing. 54

Tabela E.1 – Monitorização das temperaturas obtidas ao longo do ensaio En11-E no tratamento ICS. . 56

Tabela E.2 – Monitorização das temperaturas obtidas ao longo do ensaio En12-E no tratamento ICS. . 57

Tabela E.3 – Monitorização das temperaturas obtidas ao longo do ensaio En13-E no tratamento ICS. . 58

Tabela E.4 - Monitorização das temperaturas obtidas ao longo do ensaio En14-E no tratamento ICS. . 59

Tabela F.1 – Diferença média das temperaturas do ar à saída do tambor no tratamento ICS entre o En15 (sem rolhas) e En14-E e respetivo calor transferido para as rolhas. 61

Notação e Glossário

c	Calor específico	$kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$
q	Calor transferido	kJ
C	Comprimento	mm
λmax	Comprimento de onda máximo	nm
D	Diâmetro	mm
HR	Humidade relativa	%
m	Massa	g
T	Temperatura	$^{\circ}C$
V	Volume	cm^3

Lista de Siglas

AC	Após acabamentos
APCOR	Associação portuguesa de cortiça
CIPR	Código Internacional das Práticas Rolheiras
GC	Cromatografia em fase gasosa
CPOMT	*Clorofenol-O-metiltransferase*
ICS	*Infrared Cleaning System*
MDMP	2-metoxi-3,5-dimetilpirazina
SPME	Micro-extração em fase sólida
NQ	Não quantificável
PCA	Pentacloroanisol
PCP	Pentaclorofenol
rpm	Rotações por minuto
2,4,6-TeCA	2,4,6-tetracloroanisol
2,4,6-TBA	2,4,6-tribromoanisol
2,4,6-TBP	2,4,6-tribromofenol
2,4,6-TCA	2,4,6-tricloroanisol
2,4,6-TCP	2,4,6-triclorofenol

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A presença de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) nos vinhos apresenta uma elevada influência na indústria vinícola, na medida em que para além de afetar negativamente a reputação dos vinhos, derivado do "aroma a mofo" associado a este composto, também provoca perdas económicas anuais na ordem dos 10 mil milhões de dólares. Apesar deste composto afetar apenas entre 2 e 5 % de todos os vinhos engarrafados, o seu efeito é preponderante para a continuidade das rolhas de cortiça na indústria, pois permitem a qualidade de vedação por longos períodos [1]. Em contrapartida, não é de negligenciar o mercado de rolhas sintéticas e capsuladas, onde o composto não tem efeito [2]. O TCA é o composto responsável pela contaminação nos vinhos em 80-85 % dos casos [3]. Contudo, existem outros *off-flavours* que podem estar a contribuir para a contaminação, embora com uma menor importância. É devido à baixa perceção sensorial do TCA nos vinhos (1,4-10,0 ng/L) e à frequência de deteção deste composto em vinhos classificados com desvios organoléticos, que é atribuída a responsabilidade principal ao composto em relação aos restantes *off-flavours* [4]. No vinho é possível detetar cinco *off-flavours* que podem ser provocados pela rolha de cortiça: vegetal, conífera, fúngico, musgo e químico [5].

É no seguimento dos efeitos enumerados que surge o projeto, de modo a impulsionar a investigação de eliminação dos *off-flavours*, criando uma especificação de distribuição individual de TCA nas rolhas de cortiça natural de 99 %, sem o prejuízo físico, mecânico e organolético das rolhas de cortiça natural.

1.2 Apresentação da Empresa

A M.A. Silva, fundada em 1972, iniciou a sua produção com rolhas de cortiça natural e atualmente é um dos principais exportadores mundiais de rolhas na indústria. Em 1975 iniciou a sua internacionalização com exportações para França, e de modo a assegurar resposta às diferentes exigências do mercado, em 1995 a empresa investiu num laboratório. A produção é expandida para rolhas de cortiça técnica com a criação da M.A. Silva 2, em 1999. E na sequência disso, nos anos seguintes foram constituídas duas unidades de acabamento de rolhas nos Estados Unidos e na França. Com a expansão progressiva do mercado, surgiu também a M.A. Silva 3, uma unidade de matéria-prima com destino ao armazenamento e preparação da cortiça.

A empresa é certificada ao nível da qualidade com a ISO 9001 e segurança alimentar com a ISO 22000, pelo que em 2005 e 2007 a última norma impulsionou a aquisição de equipamentos de cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massa no laboratório. Adicionalmente, a

empresa detém o certificado SYSTECODE Premium, que garante o cumprimento dos requisitos do Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR). Nos anos seguintes deu-se a expansão da M.A. Silva, existindo atualmente 12 unidades industriais distribuídas no mundo. Posteriormente, em 2016 assistiu-se ao desenvolvimento do *One by One*®, responsável pela deteção individual de TCA nas rolhas destinadas a vinhos de nicho. Em 2018, surge o SARA *Advanced*®*,* uma tecnologia de redução de TCA e outros compostos voláteis nas rolhas de cortiça natural. No ano seguinte surge a NEOTECH®, nome que deriva do processo controlado de vapor e pressão, para a eliminação de TCA e outros compostos voláteis dos grânulos de cortiça [6].

1.3 Contributos da autora para o Trabalho

Devido ao efeito do TCA nas rolhas de cortiça, o Departamento Investigação de Qualidade tem vindo a desenvolver projetos de modo a reduzir os níveis de deteção de TCA nas rolhas de cortiça natural, tais como a tecnologia ICS (*Infrared Cleaning System)*. Este equipamento é um protótipo semi-industrial e a respetiva implementação foi resultado de um estudo realizado [7], no qual permitiu reduzir a distribuição individual de TCA nas rolhas de cortiça. A presente dissertação visa dar continuidade ao projeto de melhoria do equipamento, de modo a reduzir os *off-flavours* presentes nas rolhas de cortiça natural, com especial atenção ao TCA. Para o efeito procedeu-se à análise de diferentes condições de operação.

1.4 Organização da Dissertação

O presente trabalho encontra-se organizado em 6 capítulos. O primeiro capítulo fornece uma introdução ao tema em estudo, com a descrição da influência do TCA na indústria vinícola e os problemas associados à sua presença, seguida da descrição da empresa e enquadramento do projeto. O segundo capítulo é direcionado ao contexto e estado da arte, no qual é introduzida a cortiça e o seu processo de fabrico na M.A. Silva. São abordados os *off-flavours* que participam na contaminação dos vinhos, tais como a possíveis fontes de contaminação. Por fim, são descritas as tecnologias industriais existentes na redução dos compostos voláteis nas rolhas e as variáveis que participam na redução desses compostos. No terceiro capítulo encontra-se a descrição da tecnologia utilizada para a realização dos ensaios, assim como os métodos de controlo utilizados que possibilitaram a avaliação das condições utilizadas no equipamento. O quarto capítulo é dedicado à exposição dos resultados obtidos e respetiva discussão. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões obtidas com a realização do projeto. Por fim, o sexto capítulo é direcionada para avaliação do trabalho realizado, com a descrição dos objetivos, trabalhos futuros e uma apreciação final do projeto.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Cortiça

A cortiça para a produção de rolhas é obtida a partir do *Quercus suber L.*, sendo em Portugal a maior afluência do sobreiro (72 %) na região do Alentejo. Portugal assume-se como principal exportador mundial de cortiça com 46 % da produção mundial (dados de 2018) [8].

A cortiça é um material natural e renovável, composta por componentes estruturais, que são macromoléculas de natureza polimérica responsáveis pela definição estrutural da cortiça. Estes compostos não conseguem ser extraídos sem que as estruturas celulares da cortiça sejam profundamente afetadas. Os compostos em causa são a suberina, que está presente em cerca de 45 %, lenhina com 27 % e polissacarídeos com 12 % (hemicelulose e celulose). Relativamente aos compostos não estruturais presentes na cortiça, estes correspondem a compostos extraíveis, como ceróides (6 %), taninos (6 %) e minerais inorgânicos (4 %), correspondendo estes aos resíduos de cinzas após incineração total [9].

A estrutura celular da cortiça (Figura 2.1) corresponde a uma parede interna primária de lamelas finas ricas em lenhina, uma parede secundária composta por lamelas de suberina alternadas com ceras e uma parede terciária de polissacarídeos [10].

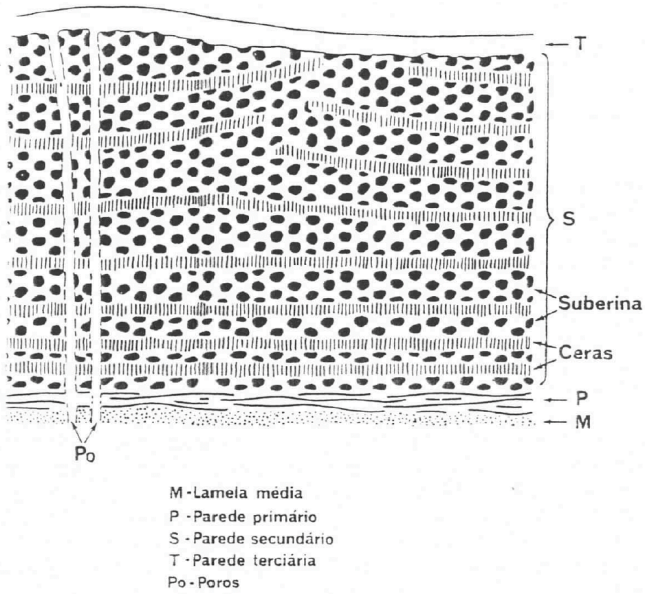


Figura 2.1 - Representação da parede celular da cortiça [11].

A estrutura da cortiça é alveolar, as células constituintes são fechadas e no seu interior existe um gás com composição semelhante ao ar, responsável pela leveza atribuída à cortiça. A impermeabilidade a líquidos e gases, alta elasticidade e baixa permeabilidade resultam da sua estrutura química, devido especialmente à suberina [12], mistura complexa de ácidos

fenólicos ligados por grupos ésteres a uma cadeia de ácidos gordos. A lenhina é um polímero que atribui à rolha rigidez, permitindo a compressibilidade desta na garrafa [13]. Para além das características mencionadas que justificam a utilização universal da cortiça como rolha, esta também é quimicamente inerte [12].

2.1.1 Fases do processo de fabrico na M.A. Silva

O processo de fabrico de rolhas de cortiça natural da M.A. Silva encontra-se apresentado na Figura 2.2.

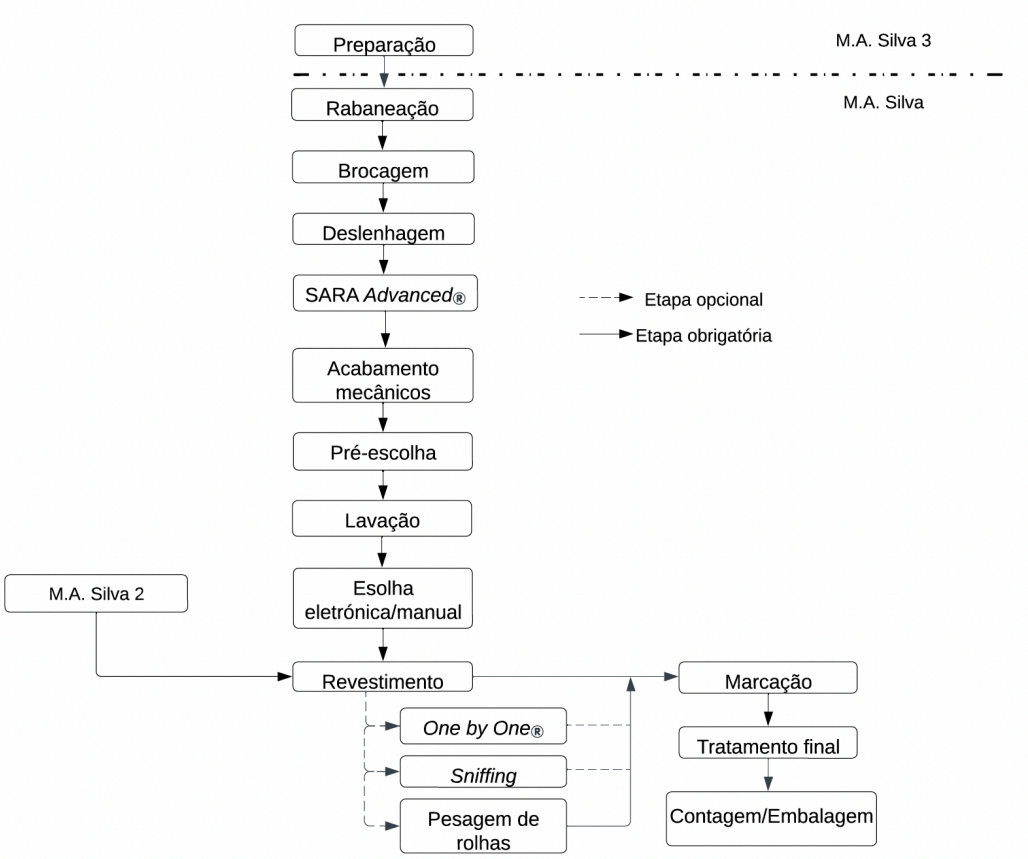


Figura 2.2 – Esquema do processo de fabrico das rolhas de cortiça natural na M.A. Silva.

O processo de fabrico inicia-se na unidade de matéria-prima com o descortiçamento e posteriormente, as pranchas são colocadas em estaleiro para estabilização num período não inferior a 6 meses. De seguida, dá-se a cozedura, cujo o propósito passa por extrair substâncias hidrossolúveis presentes nas pranchas e aumentar a sua espessura em cerca de 20 %. É nesta fase que a estrutura da cortiça se torna mais regular devido à expansão do gás contido nas células. Para além disso, esta etapa reduz significativamente os microrganismos, que podem potenciar ao longo do processo produtivo o desenvolvimento de *off-flavours*. A próxima fase é a estabilização à temperatura ambiente da cortiça que dura 1 semana no máximo, momento a partir do qual a cortiça apresenta a consistência e humidade relativa ideal de 14 %, necessária para o processamento da rolha. É na fase seguinte que decorre a seleção das pranchas com

base numa avaliação manual, as pranchas são separadas em classes de acordo com a sua espessura, porosidade e aspeto visual. De seguida, as pranchas são cortadas em tiras tendo em conta o comprimento da rolha a preparar, processo conhecido como rabaneação, sendo essas tiras posteriormente encaminhadas para a etapa de brocagem, onde se adquire a rolha cilíndrica [14]. As rolhas são de seguida submetidas ao tratamento SARA *Advanced*®, responsável pela eliminação de compostos voláteis e uniformização sensorial das rolhas de cortiça natural [15]. É na etapa dos acabamentos mecânicos, constituída por retificação e topejagem, que se obtém as dimensões finais da rolha e as superfícies corrigidas [14].

Para que as rolhas sejam desinfetadas, estas são expostas a uma lavação com peróxido de hidrogénio, na qual o teor de reagente é controlado a fim de se obter a tonalidade pretendida na rolha. Posteriormente, a humidade relativa na cortiça estabiliza, e dessa forma é obtido um melhor desempenho na rolha como vedante, bem como uma redução na contaminação microbiológica. Após a uniformização da humidade relativa, as rolhas passam inicialmente por um processo de escolha eletrónica, na qual são atribuídas classes de qualidade, que podem ser desde a classe flor até à classe 6. Para finalizar a escolha, as rolhas são ainda validadas manualmente por profissionais especializados (as escolhedoras). Os requisitos estabelecidos pelo cliente ao nível sensorial e visual da rolha são tidos em conta, relativamente aos defeitos de porosidade e ao tipo de marcação no topo e corpo da rolha, que pode ser por laser, tinta ou fogo. Finalmente, para que seja possível a inserção e extração das rolhas na garrafa, é ainda efetuado um tratamento de revestimento com parafina e/ou silicone [14]. As rolhas destinadas a vinhos de nicho são de seguida encaminhadas para o *One by One*®, onde é realizada uma deteção individual de TCA.

Por fim, as rolhas são embaladas em sacos com anidrido sulfuroso para evitar que possíveis contaminações microbiológicas aconteçam durante o seu transporte [14].

2.2 *Off-flavours* na rolha de cortiça natural

2.2.1 Cloroanisóis

A existência de cloroanisóis no meio ambiente resultam da utilização de biocidas à base de halofenóis, como o pentaclorofenol (PCP) e o 2,4,6-triclorofenol (TCP). Estes compostos eram utilizados como pesticidas pela sua eficácia na eliminação dos microrganismos, devido à sua alta toxicidade. Os cloroanisóis não existem de forma natural no ambiente, sendo de origem antropogénica e por isso difícil de encontrar microrganismos capazes de degradar estes compostos. Apesar da utilização destes biocidas ser proibido atualmente pela União Europeia, estes ainda persistem no ecossistema, devido à elevada recorrência anteriormente atribuída pelas indústrias [2].

Apesar da existência de várias propostas para justificar o aparecimento de TCA na cortiça, atualmente a única prova científica da sua origem é a biometilação do TCP (Figura 2.3). Na presença de compostos clorofenólicos, que são altamente tóxicos para os fungos filamentosos, estes microrganismos são capazes de produzir a enzima *clorofenol-O-metiltransferase* (CPOMT), que permite a metilação do TCP. Este mecanismo surge assim como uma ação de defesa dos microrganismos para formação de compostos sem toxicidade para os mesmos, como o TCA. Após pela enzima excretar o TCA, este composto é absorvido pela cortiça ou pelo material na qual ocorre a proliferação do fungo filamentoso. Foi demonstrado que a respetiva enzima é capaz de atuar em diferentes clorofenóis, sendo automaticamente responsável pela formação dos cloroanisóis presentes no vinho [2].

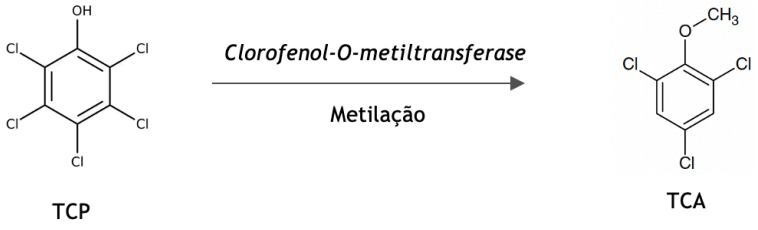


Figura 2.3 - Mecanismo de formação do TCA através da biometilação do TCP.

A taxa de produção do TCA foi avaliada com precursores diferentes do TCP, na presença de um fungo filamentoso como *Trichoderma longibrachiatum,* e foi possível verificar conversões de 34,72 %. No entanto, outros precursores diferentes do TCP foram também analisados, tendo-se obtido conversões em TCA menores que 2,5 %. Nesse sentido, existem outras vias de formação de TCA que também podem ocorrer, embora com uma eficiência de bioconversão mais reduzida (Figura 2.4) [2].

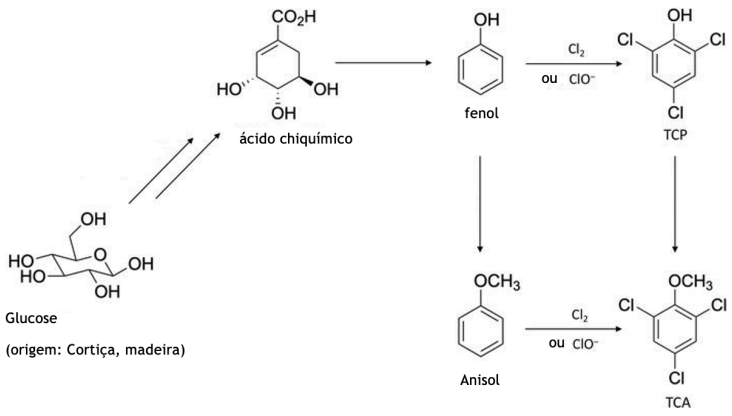


Figura 2.4 - Mecanismos de formação de TCA a partir na cortiça [16]. [Adaptada]

Tanner *et al* (1981) sugeriu a metilação dos clorofenóis (PCP e TeCP), como mecanismo de detoxificação dos microrganismos nos respetivos anisóis (PCA e TeCA), seguida da de-

halogenação em TCA. Neidleman and Geiberg sugere a de-halogenação do hexaclorobenzeno e formação de 1,3,5-triclorobenzeno, que é posteriormente hidroxilado em TCP e a respetiva metilação deste composto em TCA. Por outro lado, o mesmo também inclui a possibilidade de ocorrer de-halogenações redutoras do hexaclorobenzeno nos respetivos cloroanisóis complexos. Seguidamente, estes compostos são metilados nos respetivos anisóis. É importante realçar que, para que a de-halogenação ocorra, é necessário um meio anaeróbio (dificultado na cortiça) [2].

A formação do TCA a partir da cloração do fenol e posterior biometilação foi descrita por Neidlemann e Geigert (1986). No caso de o anisol ser o substrato, a cloração só ocorreria após a biometilação [2].

Maujean e colaboradores averiguaram a possibilidade de formação de TCA através do processo de limpeza da cortiça com hipoclorito anteriormente utilizado. Para isso, consideraram que a glucose presente na cortiça possibilitava a produção de fenol através do ácido chiquímico produzido pelos microrganismos [2].

Os cloroanisóis mais frequentemente identificados como contribuidores para o sabor desagradável nos vinhos correspondem ao TCA, o 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA) e o pentacloroanisol (PCA) [2]. Estes compostos possuem níveis de perceção sensorial em vinhos na ordem de ng/L e em água na ordem de pg/L (Tabela 2.1). Este facto é significativo uma vez que só um número reduzido de haloanisóis é conhecido com clareza a nível sensorial. Apesar dos compostos identificados apresentarem aromas indesejáveis no vinho, o TCA é o principal responsável, seguido do TeCA, que apresenta o limite de perceção mais baixo de seguida e o pentacloroanisol (PCA) [3].

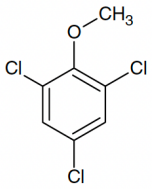
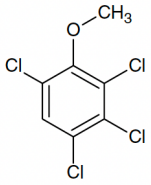
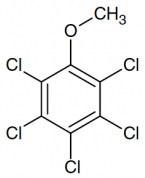
Relativamente aos efeitos de contaminação dos clorofenóis no vinho, devido ao teor de perceção sensorial do TCP ser de 2 μg/L, pode-se assumir essencialmente que esses compostos raramente são responsáveis pelo "aroma a mofo" [5].

É importante ressalvar que a quantidade de fungos filamentosos existentes nas rolhas de cortiça não é proporcional ao grau de contaminação desta. Na realidade, as rolhas que se demonstraram contaminadas com TCA, apenas diferiam das não contaminadas na diversidade de fungos filamentosos. A microflora presente nas pranchas da cortiça ou nas rolhas pode variar, tendo em conta o tratamento, transporte e condições de armazenamento das mesmas. Contudo, os fungos filamentosos regularmente presentes correspondem às espécies de fungos *Chrysonilia sitophila*, *Penicillium spp e Trichoderma sp* [4].

Como todos os fungos detetados na cortiça são espécies aeróbicas, a posição dos fungos nas lenticelas da cortiça é favorecida, visto que o crescimento fúngico é estabelecido tendo em conta os níveis de humidade relativa e oxigénio presentes nessas regiões [4].

O TCA é um composto estável que não é degradado significativamente nos vinhos ao longo do tempo e possui uma forte afinidade com a matriz da cortiça, devido ao seu carácter hidrofóbico. Existem dois conceitos que retratam diferentes realidades no vinho: o TCA extraível e o teor de TCA total, sendo o TCA não extraível designado por TCA endógeno. O teor de TCA extraível (ng/L) é a concentração de TCA de equilíbrio que uma rolha liberta para a solução em que está imersa. No que toca ao TCA total, este é referente á concentração de TCA total numa rolha de cortiça (ng/g cortiça) [17]. Nesse sentido, os valores frequentemente obtidos por análises de cromatografia referem-se ao TCA extraível, simulando o teor extraído para o vinho durante o engarrafamento. No entanto, o valor total de TCA presente na cortiça não deve ser negligenciado.

Tabela 2.1 - Estrutura química e respetiva perceção sensorial em água e vinho do TCA, TeCA e PCA.

Composto	**Estrutura**	**Níveis de perceção sensorial em água e vinho** [2]
2,4,6-TCA		Água: 30-300 pg/L Vinho:1,5-3 ng/L
2,3,4,6-TeCA		Água: 4 ng/L Vinho: 10-15 ng/L
PCA		Aroma fraco do composto Vinho: >50 ng/L

Hervé *et al*. (2004) realizou um estudo demonstrando que apenas uma pequena parte do TCA é extraído da rolha para o vinho, que corresponde a 0,05-2 % do total presente na rolha [2]. Adicionalmente, Sefton & Simpson (2005) verificaram que ao fim de 24 horas, o TCA extraível que não foi transferido para o vinho encontra-se incorporado na matriz da cortiça [3]. No entanto, alguns estudos indicam que ao fim de 1 ano de engarrafamento, 12-50 % do TCA presente na rolha pode migrar para o vinho [2]. Desta forma, parte do TCA endógeno pode contribuir para a contaminação no vinho só alguns meses após o seu engarrafamento. Para que a contaminação ocorra no vinho, é necessário o contacto direto da zona da rolha contaminada com o vinho ou com o *headspace*, devido à lenta permeabilidade do TCA na cortiça [3,15].

O teor de TCA extraível no vinho tem vindo a diminuir. De acordo com o *Cork Quality Council* (CQC) são reportados resultados de um estudo em maceração com mais de 30 mil análises (2001-2021), que prova a diminuição até 99 % de TCA mensurado [19]. Contudo, apesar dos níveis de TCA terem vindo a diminuir, a incidência do "aroma a mofo" continua a persistir. A existência de outras fontes de contaminação para além da rolha de cortiça natural não é negligenciável. A contaminação pode ter origem nas instalações da empresa durante o processo de produção, no vinho, durante a fase de armazenamento nas caves, mau condicionamento e em barris [2].

A localização de TCA nas rolhas é variável, uma vez que rolhas provenientes do mesmo sobreiro podem ser afetadas de forma diferente. Isto deve-se ao facto de os sobreiros apresentarem um gradiente de cloroanisol, diminuindo desde a raiz até às ramificações [2]. Para além disso, o grau de associação do TCA à matriz da cortiça também representa ser um fator significativo na contaminação, na medida em que algumas rolhas com baixas concentrações de TCA são capazes de provocar contaminação nos vinhos, enquanto rolhas com contaminações superiores não contribuem para a contaminação [3].

2.2.2 Outros off-flavours

Apesar dos cloroanisóis provocarem a maioria dos *off-flavours* detetados nos vinhos, os restantes casos foram atribuídos a outros compostos como 2,4,6-tribomoanisole (TBA), 2-metoxi-3,5-dimetilpirazina (MDMP), mistura destes compostos ou presença de outros compostos [2]. Na Tabela 2.2 encontram-se descritos os compostos responsáveis pelos *off-flavours*.

Tabela 2.2 – Nível de perceção sensorial nos vinhos dos compostos e respetivo *off-flavour* associado.

Composto	**Nível de perceção sensorial nos vinhos brancos**	***Off-flavour*** [20]
MDPMP	2,1 ng/L [21]	fungo
TBA	3,4 ng/L [2]	fungos e/ou cogumelos
Geosmina	60-65 ng/L [21]	terra
MIB	30 ng/L [20]	terra
Guaiacol	95 μg/L [21]	fumo, fenólico
1-Octen-3-ona	20 ng/L [21]	cogumelos
1-Octen-3-ol	40 ng/L (tintos) [21]	cogumelos

O MDMP é o composto com o nível de perceção sensorial mais próximo ao TCA com 2,1 ng/L, diferindo no odor provocado, a fungo. A sua formação é provocada por um microrganismo na casca do sobreiro (*Rhizobium excellensis*). Em 40 % das pranchas de cortiça não tratadas, foi detetado este composto com uma concentração de 10 ng/L [20].

Os bromofenóis, especialmente o 2,4,6-tribromofenol (TBP), corresponde a um agente de combate contra incêndios e por isso pode estar presente na atmosfera. Os microrganismos

podem produzir TBA, que apresenta um nível de perceção sensorial de 3,4 ng/L e atribui ao vinho um odor a fungos e/ou cogumelos [2].

Os compostos responsáveis por um aroma a terra são a geosmina e o 2-metilisoborneol (MIB), que podem estar associadas à presença de *Botrytis cinerea* nas uvas ou, no caso do MIB, pode também ser produzido na cortiça pelo *Actinomycetes*. A geosmina possui uma perceção sensorial de 50-65 ng/L no vinho, dependendo do tipo de vinho. Contrariamente, o MIB é instável no vinho e apresenta uma perceção sensorial de 60-65 ng/L [20].

A formação de guaiacol, que atribui um odor a fumo ao vinho, pode dar-se através da presença da bactéria *Streptomyces* na cortiça, que degrada a vanilina em ácido vanílico e posteriormente em guaiacol. Por outro lado, este composto também pode ser encontrado em vinhos derivado da degradação da lenhina dos barris [20].

Apesar de serem raros nos vinhos, a presença de 1-octen-3-ona e 1-octen-3-ol contribui com um aroma a cogumelos e/ou metálico, que resultam da atividade de *Botrytis cinérea* nas rolhas, nos barris ou nas uvas [20].

O contributo individual de cada composto na contaminação do vinho é difícil de definir, podendo cada um dos compostos atuar de uma forma sinérgica e contribuir para os desvios no vinho. De facto, Simpson *et al*. (2005) descreve a possibilidade da existência de rolhas contaminadas com TCA e MDMP, e devido a um estar presente em concentrações muito menores pode não ser identificado como composto provocador da contaminação. Adicionalmente, Thevenet *et al*. (nd) identificam MIB e octen-3-ona como compostos que são detetados em simultâneo com o TCA. Este fenómeno pode acontecer na prancha de cortiça devido ao crescimento localizado de vários fungos na mesma zona, movimentação da humidade relativa, que pode transportar metabolitos para outras zonas fúngicas ou exposição de contaminação aérea a outros compostos [3].

2.2.3 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos apresentam influência visual e sensorial no vinho. Estes compostos encontram-se presentes nas uvas e podem ser formadas durante o processo de vinificação. Os compostos podem dividir-se em flavonóides (antocianinas, flavan-3-ols e flavonóis) e não-flavonóides (ácidos fenólicos e estilbenos). No sentido de avaliar a qualidade dos vinhos devem ser considerados os flavonóides, ácidos fenólicos, taninos e estilbenos [22]. A maior importância relativa deve ser atribuída aos taninos, que representam mais de 90 % compostos fenólicos totais na cortiça, sendo responsável pela adstringência no vinho. No sentido de analisar o grau de oxidação de polifenóis nos vinhos recorre-se à sua absorvância a 420 nm, que pode estar associada ao grau de oxidação medido [23].

2.3 Processos industriais de extração do TCA

2.3.1 Processos industriais convencionais

Atualmente, no sentido de reduzir os efeitos do TCA no vinho, existem métodos que focam na eliminação direta desse composto da cortiça. A Associação Portuguesa de Cortiça (APCOR) descreve as seguintes tecnologias de extração do TCA existentes no setor: [24].

- **Sistemas de cozedura**

Este processo possibilita a extração de compostos orgânicos voláteis e compostos solúveis das pranchas de cortiça, com a circulação contínua de água a alta temperatura. De forma a evitar contaminação cruzada, a água volta à recirculação após descontaminação.

- **Destilação sob vapor controlado**

O processo de extração ocorre a partir do arrastamento em vapor, que é possibilitado devido à volatilidade do TCA. Este processo é mais dirigido para granulados de cortiça.

- **Volatilização por arrastamento em temperatura e humidade relativa controladas**

Este processo ocorre a temperaturas de operação acima de 60 ºC, em simultâneo com um ambiente de humidade relativa controlada. Deste modo, a extração de TCA é conseguida com elevada eficácia sem provocar deformação das rolhas. Este processo é dirigido a rolhas naturais.

- **Volatilização por arrastamento em fase gasosa de polaridade ajustada, sob temperatura e humidade relativa controladas**

A tecnologia baseia-se no conceito de TCA libertável e é vocacionado para rolhas de cortiça natural. Os aromas indesejáveis são arrastados por uma corrente contínua de extração, tal como uma solução de vapor de água e etanol. As temperaturas de operação rondam os 60 ºC, para que as propriedades físico-mecânicas da cortiça não sejam comprometidas durante o tratamento.

- **Extração com CO_2 no estado supercrítico**

O CO_2 supercrítico é utilizado para arrastar o TCA e outros compostos voláteis presentes na cortiça. Os granulados de cortiça são sujeitos a este tipo de tratamento, não sendo conhecida a aplicação direta deste tratamento em rolhas de cortiça natural.

Processos industriais de deteção do TCA

- **Análise individual rolha a rolha**

Este processo possibilita a análise de rolha individual, para que rolhas com TCA que já tenham sido submetidas a processos de redução do composto possam ser retiradas [24]. Este

tipo de análise recorre à dessorção térmica do TCA para promover a sua extração da rolha. Baseada nesta análise existem a cromatografia em fase gasosa com ECD, a Espetrometria de mobilidade iónica (IMS-sistema utilizado no *One by One*®) e o TOF–MS (tecnologia *Vocus*), entre outros métodos [25].

2.3.2 Variáveis intervenientes na extração de compostos voláteis da rolha

Para que seja possível uma extração interna do TCA na rolha, devem ser analisados os fatores que podem ter influência no tratamento da rolha em profundidade. Nesse sentido, a seleção do tipo de solvente para a extração e as possibilidades das condições de operação, tal como temperatura, tempo de extração e humidade relativa da cortiça devem ser analisadas.

Solvente de extração

A cortiça apresenta um carácter hidrofóbico. Assim, a absorção de água pela cortiça ocorre através dos poros e células da mesma, que é mensurada a partir da capacidade de absorção da cortiça (Tabela 2.3). Este parâmetro pode ser afetado pelo tempo de contacto, sendo que ao fim de 1 hora, a capacidade de absorção de água pela rolha de cortiça natural é de 13 %. Em contrapartida, existe uma maior afinidade da cortiça com o etanol, na medida em que ao fim de 1 hora, a capacidade de absorção observada é de 26 %. É possível assim obter extrações maiores de TCA através do aumento da concentração de etanol. Este facto é devido ao teor de etanol reduzir a polaridade da solução extrativa, que resulta num aumento da afinidade da solução com a matriz da cortiça, favorecendo a extração do TCA da mesma [13]. Por outro lado, tendo em conta o teor alcoométrico volúmico mínimo nos vinhos de 8,5 %, a solução extrativa não deve apresentar um teor de etanol inferior a este valor [26]. Deste modo, esta solução extrativa permite a transferência de moléculas de TCA da cortiça para o vinho, que poderá ocorrer durante o estágio de engarrafamento do mesmo.

Tabela 2.3 – Capacidade de absorção das rolhas de cortiça natural em diferentes condições para diferentes períodos [13].

	Tempo / h				
	0,5	**1**	**4**	**8**	**24**
Capacidade de absorção em Água / %	10	13	20	17	34
Capacidade de absorção em Etanol / %	23	26	29	23	49
Capacidade de absorção em Vinho / %	9	10	16	23	27

Humidade relativa

A humidade relativa da cortiça é extremamente dependente da temperatura e da humidade relativa do ambiente em que se encontra. Nesse sentido, o equilíbrio higroscópico da cortiça com a humidade relativa é atingido com a transferência entre a humidade relativa

contida na cortiça e o vapor de água presente na atmosfera [27]. Na Figura 2.5 estão representadas as curvas da humidade relativa da cortiça em equilíbrio higroscópico.

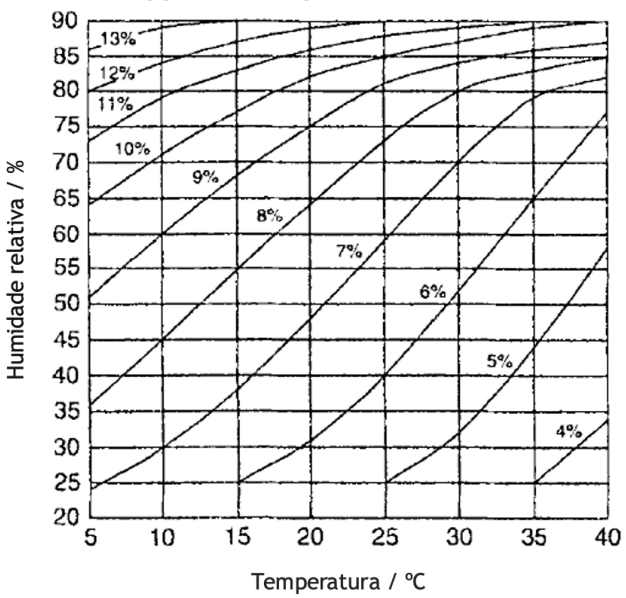


Figura 2.5 – Humidade relativa da cortiça em equilíbrio higroscópico [28]. [Adaptada]

Temperatura

Para além do solvente de extração, outro parâmetro com influência na taxa de migração do TCA é a temperatura. O aumento de temperatura origina taxas de migração mais elevadas do TCA [29]. Contudo, devido à cortiça ser um isolante térmico, para que seja possível atingir a temperatura desejada no seu interior, a cortiça deve ser submetida a temperaturas mais elevadas. No seguimento do aumento do aquecimento exterior da cortiça, ocorre a degradação das suas propriedades intrínsecas, tal como a sua retração, dificultando a remoção dos compostos voláteis presentes na cortiça. Para além disso, o TCA encontra-se adsorvido pelos compostos macromoleculares da cortiça (celulose, lenhina e suberina) e a sua extração está associada à dificuldade de dessorção a seco por evaporação, que ocorre a temperaturas elevadas (120-190 ºC) [29], [30]. No entanto, na patente EP 2 639 025 A1 é afirmada que a cortiça mantém a sua estabilidade apenas até aos 135ºC [31]. Por este motivo, a utilização dessas temperaturas à pressão atmosférica colocava em causa a integridade da rolha. É ainda afirmado na patente EP 1 444 075 B1 que, após o tratamento das rolhas com a temperatura de 70 ºC, se observou distorções irreversíveis nas mesmas após arrefecimento. Nesse sentido, a temperatura utilizada para a extração deve ser menor que as descritas anteriormente, sendo que na patente é aconselhada a temperatura de 60-65 ºC [32]. Assim, para permitir a dessorção do TCA da rolha, são utilizadas temperaturas elevadas que podem colocar em causa as propriedades físicas da mesma. As temperaturas referidas e a consequência da sua utilização encontram-se na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Temperaturas de operação e respetivos fenómenos observados na cortiça.

Temperatura / ºC	Consequência na cortiça natural
120-190	Tratamento para dessorção do TCA a seco por evaporação [30]
135	Limite de estabilidade da cortiça [31]
70	Distorções irreversíveis observadas nas rolhas de cortiça após arrefecimento [32]
60-65	Temperatura aconselhada para extração de TCA e compostos voláteis nas pranchas de cortiça [32]

De forma a provocar um aumento de temperatura no interior da rolha, deve ser atribuída especial atenção a formas de proporcionar o aquecimento interno nas rolhas. Nesse sentido, a humidade relativa das rolhas revela-se importante, visto que a condutividade térmica na cortiça sofre um aumento em 60 % com a cortiça saturada de água, comparativamente ao seu estado seco. A presença de humidade relativa na cortiça contribui para um aumento na condutividade térmica, que deste modo afeta diretamente na taxa de fluxo energético pela rolha. Essencialmente, a variação na condutividade é linear com a humidade relativa presente (Figura 2.6). A transferência de humidade relativa na rolha é influenciada maioritariamente pelo gradiente térmico, transferindo-se para as regiões mais frias. É importante realçar que na difusão de humidade relativa em materiais porosos húmidos, como é o caso da cortiça, ocorre evaporação-condensação. No entanto, este fator apenas é crucial quando gradientes de temperatura são impostos de forma repentina e a responsabilidade do transporte é atribuído essencialmente ao gradiente de temperatura [33].

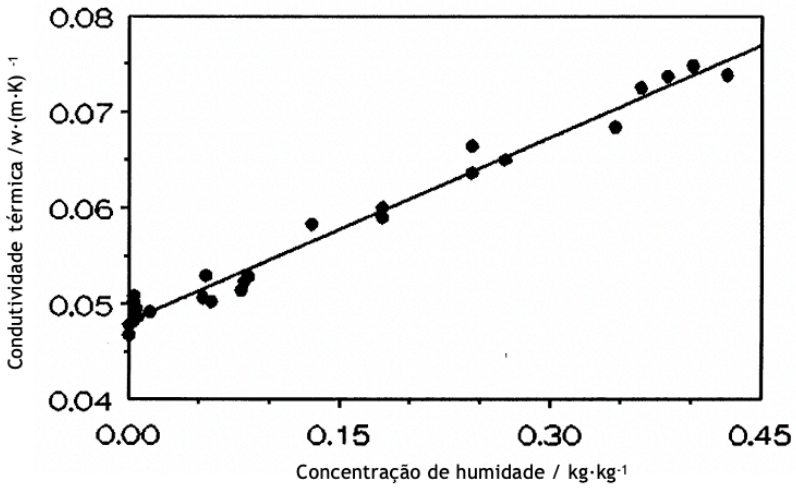


Figura 2.6 – Variação da condutividade térmica da prancha de cortiça em função da concentração de humidade [33]. [Adaptada]

Relativamente ao tempo da extração, é essencial promover o maior contacto da solução extrativa com as rolhas, e por isso tempos de extração superiores são desejáveis. Na patente

EP 1 444 075 B1 é ainda descrito o tempo ótimo de extração de 2 horas (com as condições de pressão atmosférica e temperatura de 60 ºC) [32].

2.4 Processos de extração de compostos voláteis implementados na M.A. Silva

2.4.1 SARA *Advanced*®

A M.A. Silva tem implementado no seu sistema produtivo o SARA *Advanced*®, que funciona como tratamento de redução de TCA e outros compostos voláteis nas rolhas de cortiça natural. Este sistema corresponde a uma tecnologia de volatilização por arrastamento em temperatura e humidade relativa controladas. As rolhas após brocagem são encaminhadas para este processo que é capaz de reduzir a incidência de TCA nas rolhas. Existem duas estufas de *SARA Advanced*®, com capacidades de 400 e 600 mil rolhas.

Este processo é dividido em 3 fases: nas primeiras 2 horas ocorre a preparação das rolhas para a extração. Através de uma corrente de ar quente, a temperatura na estufa estabelecida é de 70 ºC. Seguidamente, nas próximas 22 horas, dá-se a fase de extração de TCA e outros compostos voláteis das rolhas. Nesta fase, ocorre a injeção de vapor na estufa e a temperatura interior é cerca de 75 ºC. Para que as rolhas apresentem uniformidade na humidade relativa, existe uma fase final de secagem com ventilação, durante 1 hora a 55 ºC.

Após este processo, as rolhas apresentam uma humidade relativa de 6 ± 2 %. De seguida, estas são encaminhadas para os acabamentos mecânicos, lavação, seleção manual, revestimento e *One by One*®, sendo esta última fase apenas atribuída às rolhas dos vinhos de nicho. As rolhas encontram-se de seguida preparadas para a marcação e embalamento.

A fração de rolhas com TCA não quantificável obtida após o tratamento SARA *Advanced*®, sistema utilizado desde 2018 pela empresa, demonstram um aumento de proporção de 96,1 % para 97,7 % (dados de 2022).

2.4.2 Secagem por radiação infravermelha combinada com uma corrente de ar quente

O aquecimento do interior da rolha é um processo bastante complexo, tornando-se necessário recorrer a técnicas que facilitem este processo. É nesse sentido, que surge o método de secagem por radiação infravermelha (IV) combinada com uma corrente de ar quente. Esta combinação tem sido impulsionada nos últimos anos principalmente na indústria alimentar, devido à uniformidade de aquecimento que fornece, sem prejuízo da qualidade do material e à alta eficiência de secagem associada. Para além disso, o efeito sinérgico da combinação das duas tecnologias referidas, resulta num aquecimento mais rápido, que é devido essencialmente à alta taxa de transferência de calor e de massa [34].

A radiação IV corresponde ao comprimento de onda de 0,78-1000 μm. No entanto, a radiação térmica da região IV corresponde a 0,78-100 μm. Tendo em conta a região de IV, que compreende três regiões: NIR (0,78-1,4 μm), MIR (1,4-3 μm) e FIR (3-1000 μm), a temperatura de emissão é variada [34]. A relação entre essa temperatura e o comprimento de onda de emissão máxima é obtida com a equação *Wien*, Eq. (2.1), onde $\lambda_{máx}$ é o comprimento de onda de emissão máximo, em μm e T corresponde à temperatura absoluta, em K [35].

$$\lambda_{máx}\, T = 2898 \qquad (2.1)$$

A radiação IV incidente no material pode ser absorvida e gerar calor, transmitida ou refletida. Para que a potência necessária para o aquecimento seja reduzida, o material deve apresentar uma refletividade reduzida e uma absortividade alta ou média (dependendo do processo de secagem). Tendo em conta a Figura 2.7, a temperatura na fonte de radiação à qual se verifica a absortividade máxima pela cortiça (80 %) é aos 140 ºF, que corresponde a 60 ºC.

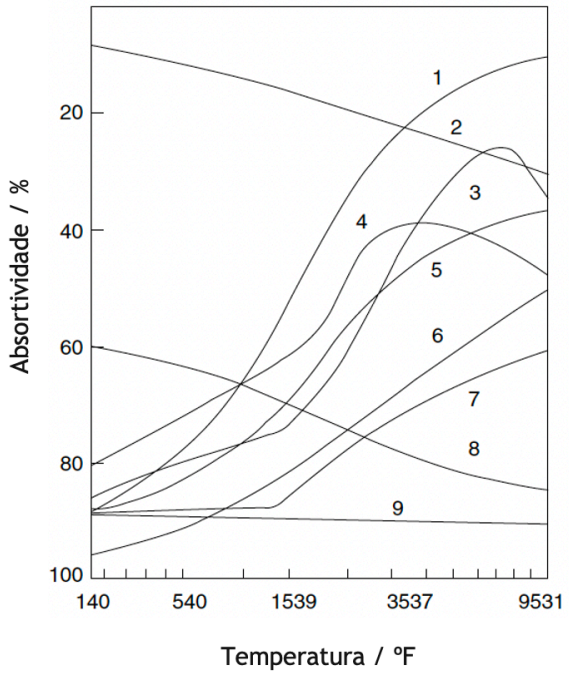


Figura 2.7 - Absortividade de diferentes materiais em função da temperatura da fonte de radiação. (1 – Barro resistente ao fogo; 2 – Alumínio; 3 – Madeira; 4 – Cortiça; 5 – Amianto; 6- Porcelana; 7 –Betão; 8 - Grafite; 9 – Manta de asfalto de alumínio) [37]. [Adaptada]

É ainda possível constatar que a partir desta absortividade, o aumento da temperatura irradiante provoca uma diminuição da absortividade da cortiça. De modo a não provocar o sobreaquecimento da superfície do material e permitir que a radiação atinja a profundidade do mesmo, a absortividade da cortiça não deve ser máxima. Para o efeito, devem ser utilizadas temperaturas na fonte de radiação superiores a 60 ºC. É importante realçar que, com o decorrer da secagem, o material sofre alterações nas suas propriedades de radiação, resultando num aumento da radiação refletida pelo material. Deste modo, a absortividade do material é

reduzida para teores de água menores. Assim, a temperatura na fonte da radiação deve ser ajustada, de modo a proporcionar a radiação adequada durante o processo de secagem [36].

A absorção da radiação IV proporciona a vibração molecular da água presente no material, sendo por isso a radiação convertida em energia térmica. Devido ao caráter isolante da cortiça, ocorre a acumulação de calor no seu interior. E por este motivo, a pressão de vapor da água no interior do material aumenta, promovendo um gradiente de desumidificação (do interior para o exterior da rolha). A corrente de ar quente que passa na superfície é responsável por evaporar a humidade relativa e reduzir a temperatura nessa zona, para que a transferência de massa continue a ocorrer [34].

A solução extrativa também influencia no aquecimento interno da rolha, na medida em que dependendo da região de IV utilizada existe maior/menor absorção dessa radiação pela solução extrativa. Na Figura 2.8 e Figura 2.9 encontram-se os espetros de absorção da radiação IV da água e de etanol puro, respetivamente.

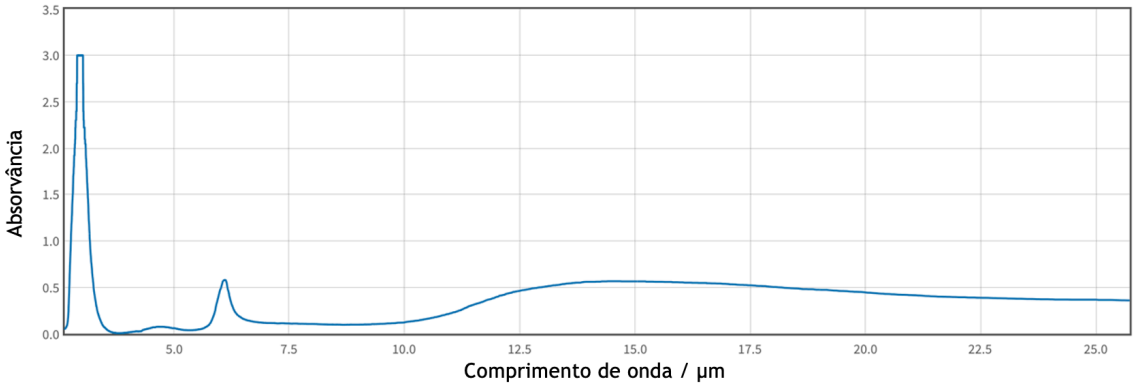


Figura 2.8 – Espetro de absorção da radiação IV da água líquida [38]. [Adaptada]

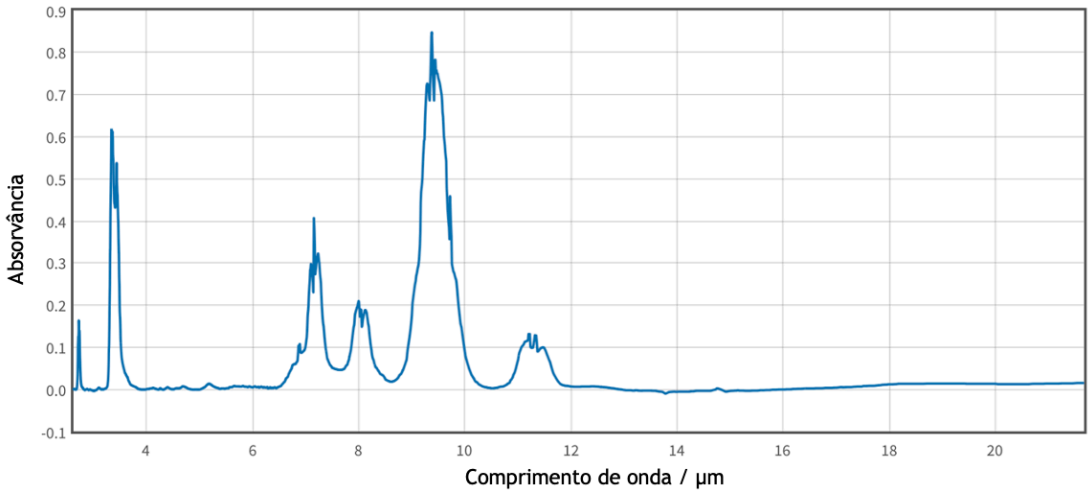


Figura 2.9 - Espetro de absorção da radiação IV do etanol puro [39]. [Adaptada]

Avaliando as tecnologias de secagem separadamente na eficiência de degradação dos compostos fenólicos, para a mesma temperatura, a secagem por radiação IV acelera mais o

processo de degradação em relação à secagem com ar quente. Contudo, a humidade relativa durante a secagem apresenta um efeito mais significativo na redução dos compostos fenólicos, comparativamente com o tipo de processo de secagem e a temperatura. Com o decorrer da secagem, a taxa de degradação dos compostos fenólicos totais diminui, devido à diminuição da humidade relativa no material (pimento vermelho). A radiação IV apresenta um impacto superior na diminuição da degradação desses compostos ao longo do processo, em relação ao ar quente, uma vez que possibilita atingir temperaturas superiores mais rapidamente. Apesar do aumento de temperatura provocar maiores taxas de degradação dos compostos fenólicos totais, pode também causar a destruição da estrutura celular do material e a respetiva libertação dos compostos fenólicos que possam estar associados à estrutura [40].

.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo encontra-se a descrição do tratamento *Infrared Cleaning System* (ICS), um protótipo semi-industrial, cujo o objetivo foi reduzir a incidência de TCA nas rolhas de cortiça natural. Posteriormente, são descritos os métodos de controlo que possibilitaram a avaliação das condições utilizadas no equipamento.

No projeto em estudo, as rolhas após brocagem foram encaminhadas para a estufa SARA *Advanced*® com o ciclo descrito em 2.4.1, diferindo apenas do processo descrito na duração entre cada fase (2-4-6 horas). Para os ensaios realizados no tratamento ICS foi utilizada a estufa SARA *Advanced*® de menor capacidade. De seguida, as rolhas foram encaminhadas para o tratamento ICS e posteriormente para a fase de acabamentos mecânicos. As rolhas foram submetidas a um controlo de qualidade, onde foram realizadas as análises identificadas na Figura 3.1 para antes, após o tratamento ICS e para alguns ensaios para após acabamentos mecânicos.

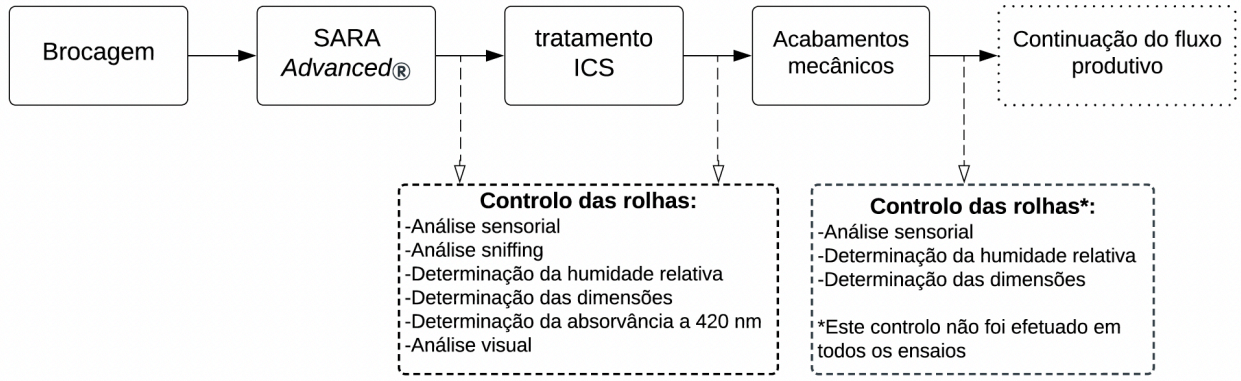


Figura 3.1 – Esquema sequencial que as rolhas utilizadas nos ensaios foram submetidas.

3.1 Descrição do ICS

O ICS é um equipamento composto por um tambor rotativo (Figura 3.2) com uma rede interna com capacidade para 40 mil rolhas. Na Figura 3.3 encontra-se o esquema representativo do tratamento ICS implementado na M.A. Silva.

Figura 3.2 – Imagem do tambor rotativo do tratamento ICS, retirada na M.A. Silva.

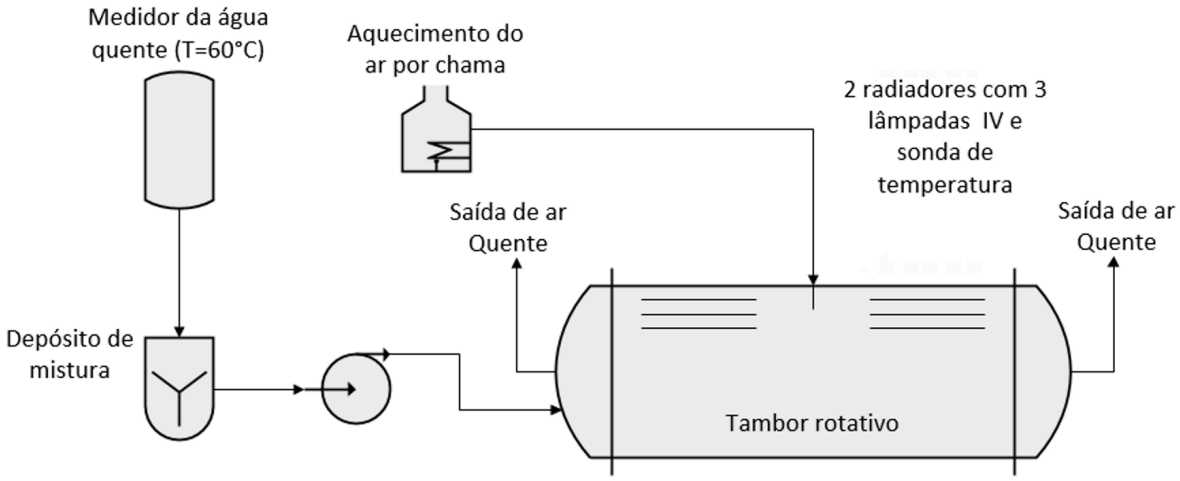


Figura 3.3 - Esquema representativo do tratamento ICS implementado na M.A. Silva (obtido com recurso ao *Microsoft Visio*).

O programa implementado no ICS encontra-se na Tabela 3.1. Na fase de humidificação da rolha existe duas entradas da solução extrativa, solução etanólica a 19,2 % (v/v), para o tambor. O tempo de rotação do tambor após a segunda entrada de volume, é 6,7 vezes superior ao tempo da primeira entrada. A corrente de ar quente foi acionada desde o início do ensaio até à fase final deste, bem como a radiação IV também se encontra ligada desde o começo do ensaio até ao final da fase de secagem, tendo sido definido um limite máximo de 350 ºC para os radiadores durante quase toda a totalidade do ensaio (nos últimos 20 minutos da secagem, o limite atribuído era de 300 ºC). Estes limites surgem como medida preventiva à possibilidade de existência de pó de cortiça presente sobre as armaduras, já que a respetiva decomposição

do pó de cortiça pode ocorrer aos 390 ºC. Posteriormente, o programa é composto por três ciclos de enxaguamento de água quente, alternados por uma fase de centrifugação.

De seguida ocorre a fase de secagem, com um tempo 3,3 vezes superior à fase de humidificação. Numa fase final, ocorre rotação do tambor, que tem como propósito de evitar que a rolha absorva possíveis contaminantes do ar após finalizar o tratamento. Nesse sentido, as temperaturas dos radiadores IV são reduzidas neste passo. As temperaturas da sonda, da câmara de ar quente, da corrente de ar quente à saída do tambor (lado esquerdo e direito) e dos dois radiadores de IV foram registadas ao longo dos ensaios realizados no tratamento ICS, de acordo com a variabilidade das temperaturas observadas ao longo do processo. No apêndice A encontam-se descritos os passos disponíveis na consola I no tratamento ICS (Tabela A.1).

Tabela 3.1 – Programa de referência para redução de *off-flavours* com o tratamento ICS na consola I.

Programa de referência				**Consola I**		
Fases	**Etapa**		**Número de ciclos**	**Corrente de ar quente**	**Rotação do tambor (rpm)**	**En1-7 lote: A, B e C**
Humidificação	**Entrada de solução extrativa**	Medição da solução	**2**	-	-	100 L de etanol a 19,2 %
		Tempo de injeção (min)		x	11	2+2
		Tempo de rotação (min)		x	11	3+20
	Enxaguamento de água	Volume de H_2O a 60°C	**3**	x	11	3 x 15 L
		Tempo de injeção (min)		x	11	1+1+1
		Tempo de rotação (min)		x	11	2+2+2
		Tempo centrifugação (min)		x	78	2+2+5
Secagem		Tempo de secagem (min)	**1**	x	11	150
Passo adicional		Tempo de rotação (min)	**1**	x	11	20

x ⟶ Acionado; - ⟶ Não acionado

É com base no programa apresentado (Programa de referência) que foram realizadas as modificações ao programa, de modo a dar continuidade à melhoria do processo implementado no tratamento ICS com vista à redução de *off-flavours* das rolhas de cortiça natural. As modificações no programa que deram origem aos ensaios encontram-se representadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Programas de redução de *off-flavours* implementados na consola I no tratamento ICS para os ensaios realizados.

Programa		**Consola I**			**Designação dos ensaios**								
Fases	**Etapa**	**Número de ciclos**	**Corrente de ar quente**	**Rotação do tambor (rpm)**	**En1-7 lote: A, B e C**	**En8 lote:D**	**En9 lote:D**	**En10 lote: E**	**En11 lote: E**	**En12 lote: E**	**En13 lote: E**	**En14 lote: E**	**En15**
Humidificação	**Entrada de solução extrativa** – Medição da solução		-	-	100 L etanol a 19,2 %	50 L etanol a 19,2 %	50 L etanol a 19,2% + Tensioativo	100 L etanol a 12%	100 L etanol a 12 %	100 L etanol a 0 %	100 L etanol a 12 %	100 L etanol a 0 %	100 L etanol a 0 %*
	Entrada de solução extrativa – Tempo de injeção (min)	2	x	11	2+2	2+2	2+2	2+2	2+2	2+2	2+2	2+2	2+2
	Entrada de solução extrativa – Tempo de rotação (min)		x	11	3+20	3+20	3+20	3+20	3+20	3+20	3+20	3+20	3+20
	Enxaguamento de água – Volume de H_2O a 60 °C	3	x	11	3 x 15 L	3 x 15 L	3 x 15 L	3 x 15 L	3 x 15 L	3 x 15 L	3 x 15 L	3 x 15 L	3 x 15 L
	Enxaguamento de água – Tempo de injeção (min)		x	11	1+1+1	1+1+1	1+1+1	1+1+1	1+1+1	1+1+1	1+1+1	1+1+1	1+1+1
	Enxaguamento de água – Tempo de rotação (min)		x	11	2+2+2	2+2+2	2+2+2	2+2+2	2+2+2	2+2+2	3+3+6	3+3+6	3+3+6
	Enxaguamento de água – Tempo centrifugação (min)		x	78	2+2+5	2+2+5	2+2+5	2+2+5	2+2+5	2+2+5	1+1+1	1+1+1	1+1+1
Secagem	Tempo de secagem (min)	1	x	11	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Passo adicional	Tempo de rotação (min)	1	x	11	20	20	20	20	20	20	20	20	20

*ensaio sem rolhas

x ⟶ Acionado; - ⟶ Não acionado

3.1 Materiais

Neste subcapítulo encontram-se os materiais utilizados ao longo do trabalho. As rolhas utilizadas nos ensaios no tratamento ICS foram de cinco herdades distintas (identificados como lotes de cortiça: A a E). Deste modo, ao número do ensaio realizado foi adicionada a designação do respetivo lote de cortiça, obtendo a seguinte designação: En-numeração-lote. As rolhas utilizadas eram da mesma qualidade de cortiça (flor/extra) sendo rolhas de porosidade e calibre semelhantes, tendo sido submetidas ao mesmo tratamento de SARA Advanced® de 12 horas para a redução de *off-flavours*. No trabalho foram utilizados os seguintes materiais:etanol a 96 % e Tensioativo obtido por fornecedores externos.

3.2 Métodos de controlo das rolhas

De modo a avaliar a incidência de *off-flavours* presentes nas rolhas, tal como as características físicas das rolhas de cortiça, foram utilizados os métodos de controlo descritos neste subcapítulo.

3.2.1 Análise sensorial

Para o controlo da incidência de TCA das rolhas antes e após o tratamento ICS, estas foram submetidas a uma análise sensorial (a amostragem nos ensaios com o programa de referência (En1-En-7) foi de cerca de 100 rolhas e nos ensaios posteriores (En8-En14) foi de cerca de 200 rolhas). Nesta análise, as rolhas foram individualmente maceradas em 10 mL de água, durante 24 horas à temperatura ambiente. As rolhas onde não foram detetadas o TCA são discriminadas do valor de NQ_{TCA} e só as rolhas identificadas na análise sensorial como possivelmente contaminadas com o TCA foram verificadas por análise de micro-extração em fase sólida (SPME) conjugada com cromatografia em fase gasosa com deteção por espetrometria de massa (GC-MS), tendo por base a norma ISO 20752-2017. As rolhas selecionadas foram maceradas individualmente numa solução de etanol a 12 % e encaminhadas para a análise cromatográfica. No Apêndice B as características da análise por SPME-GC-MS encontram-se descritas com mais detalhe. Para cada ensaio foi calculada a fração de rolhas com uma concentração de TCA inferior a 0,5 ng/L (rolhas designadas como TCA não quantificável, NQ_{TCA}) antes e após serem submetidas ao tratamento ICS. É através dos resultados obtidos da quantificação do TCA por cromatografia que se determina a diferença em percentagem de rolhas não quantificáveis em TCA ($\triangle NQ_{TCA}$), definida em Eq. (3.1) e se avalia o efeito do tratamento ICS no NQ_{TCA}.

$$\triangle \mathrm{NQ}_{TCA} = \frac{\mathrm{NQ}_{TCA\ após\ ICS} - \mathrm{NQ}_{TCA\ antes\ ICS}}{\mathrm{NQ}_{TCA\ antes\ ICS}} \qquad (3.1)$$

3.2.2 Análise *Sniffing*

No controlo *Sniffing*, as rolhas foram analisadas individualmente após estas serem introduzidas num tapete rolante a 240 ºC, durante 1 minuto (Figura 3.4). Esta análise é pouco sensível e engloba por volta de 1000 rolhas.

Figura 3.4 – Equipamento do controlo *Sniffing*.

3.2.3 Determinação da humidade relativa e dimensões das rolhas

As determinações da humidade relativa e das dimensões da rolha (comprimento e diâmetro) foram realizadas com o equipamento *MedCork* (Figura 3.5). Foram utilizadas 20 rolhas, antes e após o tratamento ICS e o respetivo valor médio foi calculado.

Figura 3.5 – Equipamento *MedCork*.

3.2.4 Absorvância a 420 nm

A determinação da absorvância a 420 nm foi realizada com recurso ao fotómetro UV-VIS-HI 96785-ABS. Para este ensaio, 10 rolhas, antes e após serem submetidas ao tratamento ICS, foram maceradas individualmente em 50 mL de água durante 72 horas à temperatura ambiente. A absorvância ao comprimento de onda de 420 nm dos macerados foi registada, tendo sido calculado o valor médio.

3.2.5 Análise visual

Nos casos dos ensaios onde se verificou melhoria da fração de rolhas NQ_{TCA} após o tratamento ICS, procedeu-se a uma análise visual de 100 rolhas. Neste ensaio foi realizada a catalogação das rolhas quanto à cor, ao tamanho e quantidade dos poros sempre no mesmo ambiente de luminosidade de modo a permitir a comparação entre ensaios.

3.3 Análise estatística

De forma a avaliar a importância estatística dos resultados obtidos, primeiramente foi necessário avaliar a normalidade dos mesmos com recurso ao teste *Shapiro-Wilk*. Deste modo, foi possível analisar amostras independentes usando testes não paramétricos e paramétricos com o teste de *Mann-Whitney* e teste-t, respetivamente (análises de humidade relativa e da absorvância a 420 nm e as médias das frações de NQ_{TCA} com as mesmas condições no programa do tratamento ICS). Os tratamentos estatísticos foram obtidos com um nível de significância de 5 %. No apêndice C encontram-se os valores de p calculados para cada ensaio com as mesmas condições no programa no ICS (Tabela C.1) e com condições diferentes (Tabela C.2)

4 Resultados e Discussão

O objetivo deste projeto foi o aumento da fração de rolhas NQ_{TCA}, criando uma especificação de distribuição individual de mínimo de 99 % nas rolhas de cortiça natural, mantendo o desempenho físico-mecânico das rolhas após o tratamento com o protótipo semi-industrial ICS. Nesse sentido, realizaram-se modificações ao programa implementado no tratamento ICS (programa de referência – Tabela 3.1) que deram origem aos diferentes ensaios descritos na Tabela 3.2.

4.1 Caracterização do processo de redução *off-flavours* das rolhas

4.1.1 Variação da temperatura durante o tratamento ICS

Sendo um processo que faz uso de calor aplicado por 2 fontes diferentes (radiação IV e ar quente) tornava-se necessário conhecer a variação de temperatura ao longo do processo de redução de *off-flavours* das rolhas com duração de cerca de 3 horas. O programa inicialmente implementado no tratamento ICS inclui um volume de solução extrativa de 100 L de etanol a 19,2 %. As temperaturas obtidas ao longo do primeiro ensaio com o programa de referência implementado no ICS (Tabela 3.1-En1-A) encontram-se representadas na Figura 4.1.

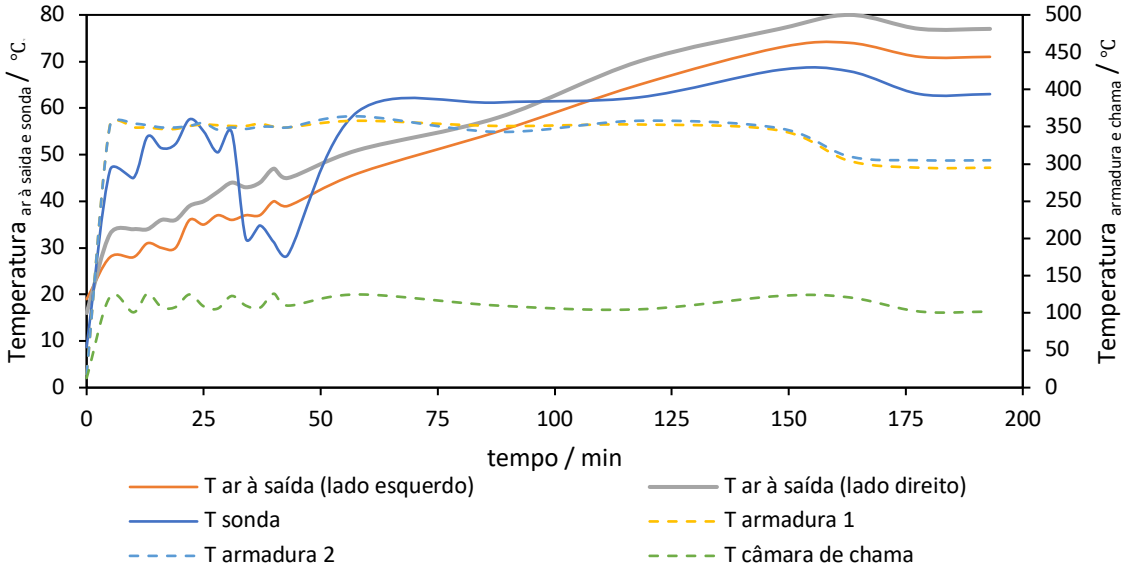


Figura 4.1 – Evolução da temperatura da corrente de ar à saída do tambor, temperatura da sonda no interior do tambor e a temperatura dos radiadores ao longo do En1-A com o programa de referência.

Verificaram-se perdas de aquecimento na fase de enxaguamento de água detetadas pela sonda, que resultaram na redução de 1,5 ºC/min nessa fase. Adicionalmente, eram necessários cerca de 47 min para que a temperatura do ar à saída do tambor alcançasse os 60 ºC.

Relativamente às temperaturas das armaduras, estas rondam os 350 ºC definidos na consola II, sofrendo uma redução nos últimos minutos do ensaio.

4.1.2 Controlo de qualidade

Com o programa de referência no tratamento ICS, realizaram-se 7 ensaios com uma amostragem de 100 rolhas antes e após o tratamento ICS para repetição do processo. As rolhas foram submetidas ao controlo da análise sensorial individual (determinação da NQ_{TCA}) e avaliação da humidade relativa. Nesses ensaios foram utilizados três lotes de cortiça diferentes cada lote proveniente de 3 herdades distintas, apresentando-se os resultados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores da fração de rolhas NQ_{TCA} e humidade relativa (HR), antes e após o tratamento ICS para os 7 ensaios realizados com o programa de referência.

Parâmetro	Estado ICS	En1-A	En2-A	En3-A	En4-B	En5-B	En6-B	En7-C
NQ_{TCA}/%	Antes	97,7 [a]	95,0 [a]	98,0 [a]	91,0 [a]	100,0 [a]	97,0 [a]	97,0 [a]
	Após	99,0 [a]	97,0 [a]	95,0 [a]	96,0 [a]	95,0 [a]	96,0 [a]	94,0 [a]
HR/%	Antes	4,5±1,7 [a]	6,6±2,5 [a]	8,1±2,4 [a]	4,0±0,9 [a]	4,1±0,7 [a]	6,0±2,0 [a]	6,1±1,4 [a]
	Após	3,7±3,7 [b]	4,2±3,1 [b]	1,7±2,8 [b]	1,1±1,6 [b]	2,9±3,7 [b]	6,2±2,7 [a]	5,5±0,6 [a]

[a, b] Letras diferentes entre cada parâmetro indicam significância estatística, de acordo com o teste *Mann Whitney* e teste t.

Tendo em conta os ensaios com rolhas provenientes de herdades distintas, analisou-se a média dos ensaios antes do tratamento ICS, associados a cada herdade. Nesse sentido, as médias de fração de rolhas NQ_{TCA} para o lote A (En 1, 2 e 3) foi de 96,7 %, para o lote B (En 4, 5 e 6) foi de 96,0 % e para o lote C (En 7) foi de 97,0 %. Analisando as médias de fração de rolhas NQ_{TCA} dos diferentes lotes verificou-se que estas eram semelhantes e por isso era possível a comparação entre os ensaios.

Apesar de não existir influência na média da fração de rolhas NQ_{TCA} dos 7 ensaios, que antes do ICS foi de 96,4 % e após esse tratamento foi de 96,0 %, o maior acréscimo foi verificado no En4-B com o valor de 5% , tendo o NQ_{TCA} antes do tratamento ICS também sido bastante inferior (91%) ao valor médio. Para além do En4-B outro ensaio com contaminação inicial alta de fração de rolhas NQ_{TCA} de 95 % foi o En2-A, sendo este o segundo maior acréscimo da fração de rolhas NQ_{TCA} observado. Contrariamente, no En5-B apesar de na amostragem de rolhas antes do tratamento ICS a fração de rolhas NQ_{TCA} ter sido de 100 % , na amostragem após o tratamento ICS encontrou-se uma redução da fração de rolhas NQ_{TCA} em cerca de 5 %, que poderá ser devido à heterogeneidade da cortiça natural.

Tendo em consideração o nível de significância definido de 5 %, não foi possível concluir que a fração de rolhas observada de NQ_{TCA} dos 7 ensaios foi estatisticamente significativa entre antes e após o tratamento ICS. Nesse sentido, as condições utilizadas no programa referência no tratamento ICS não provocaram diferença na fração de rolhas NQ_{TCA}, não havendo qualquer

influência na utilização de rolhas dos diferentes lotes submetidos anteriormente ao mesmo processo de SARA Advanced®.

Com vista a averiguar os valores de TCA das rolhas indicadas como contaminadas na análise sensorial, a concentração de TCA dessas rolhas foi determinada recorrendo à técnica de SPME-GC-MS e na Figura 4.2 encontra-se a distribuição das concentrações de TCA dessas rolhas.

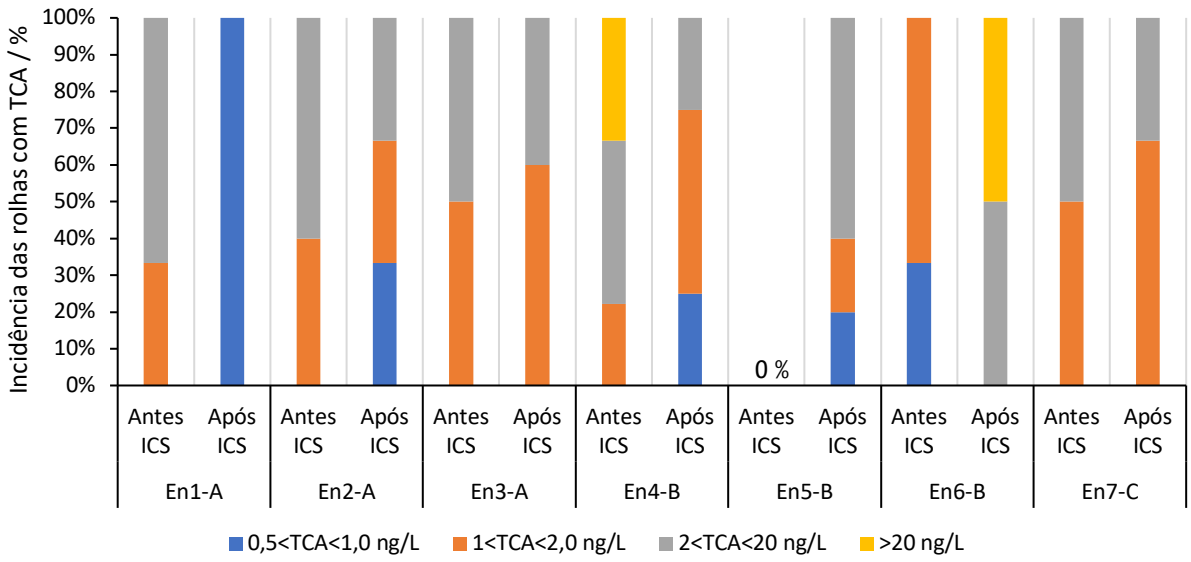


Figura 4.2 –Distribuição das rolhas detetadas com TCA por gamas de concentração para antes e após o tratamento ICS - Ensaios En1 a En7.

Nos ensaios En5-B e En6-B ocorreram aumentos na fração de rolhas com TCA nas gamas mais elevadas que na amostragem antes do tratamento ICS, sendo que no En5-B não existiu rolhas contaminadas nesse estado. Nos restantes ensaios ocorreram reduções das concentrações de TCA nas rolhas analisadas após o tratamento ICS. Deste modo, visto serem utilizadas as mesmas condições no tratamento ICS, a extração do TCA do interior da rolha para o seu exterior parece depender do lote de cortiça. No En5-B e En6-B observaram-se reduções em 5 % e 1 % da fração de rolhas NQ_{TCA} após ICS, como resultado de um aumento dos níveis de TCA à superfície da rolha. Estes resultados indicam a possibilidade de uma eventual deslocação do TCA do interior da rolha para o seu exterior durante o tratamento ICS. No entanto, no En3-A e En7-C, também se verificaram reduções da fração de rolhas NQ_{TCA} após o tratamento ICS, nestes casos de 3 % e uma ligeira redução na fração de rolhas nas gama de TCA mais elevadas. Nos restantes ensaios, ocorrem reduções da gama da concentração de TCA mais elevada, pelo que se observa do mesmo modo, um aumento da fração de rolhas NQ_{TCA}, e por isso, nestes ensaios o TCA foi possivelmente extraído.

No Apêndice D (Tabela D.1) encontra-se a fração de rolhas NQ_{TCA} da análise *sniffing*. Apesar de corresponder a uma análise menos exata, confere uma avaliação dos níveis de TCA

superficiais e devido a ser um processo rápido. Por outro lado, é possível analisar a existência de outros odores para além do TCA.

Relativamente à humidade relativa, os valores antes do tratamento ICS não foram equivalentes entre os ensaios, apresentando desvios altos, com valores de humidade relativa a compreenderem entre 4,0 % e 8,1 % (Tabela 4.1). Após o tratamento ICS, os valores de humidade relativa apresentaram valores mais baixos entre 1,1 % e,5,5 %. Na Figura 4.3 está comparada a distribuição da humidade relativa dos 7 ensaios antes e após o tratamento ICS.

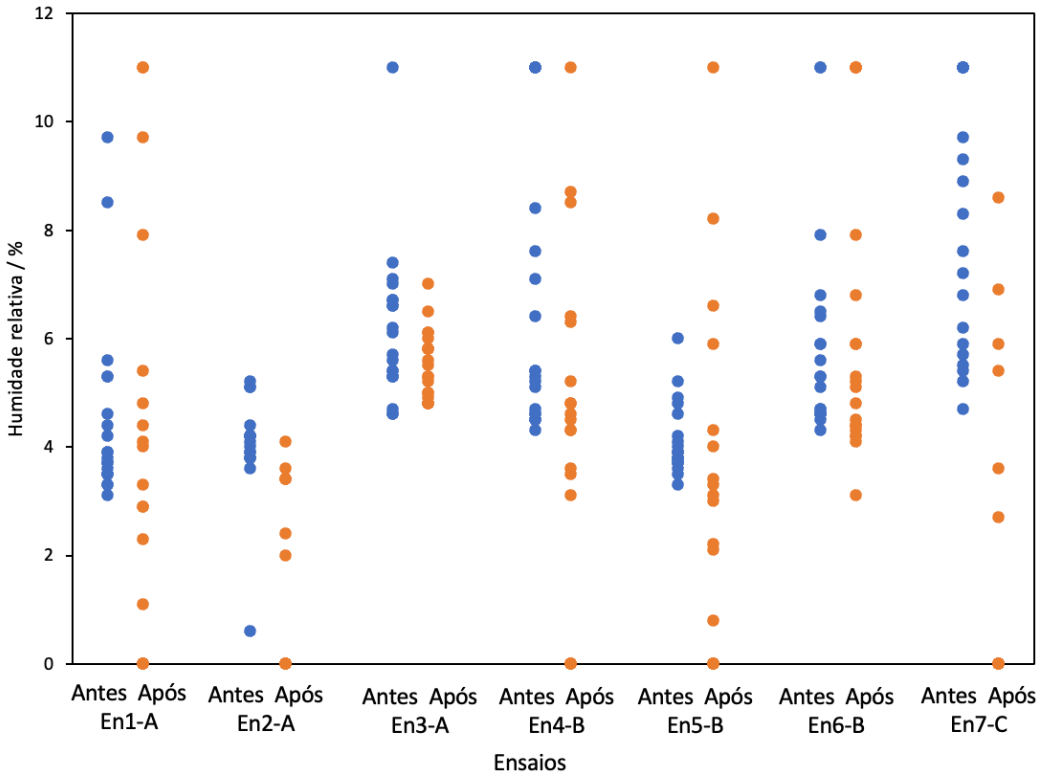


Figura 4.3 – Humidade relativa obtida por *MedCork* para os 7 ensaios antes e após o tratamento ICS, com o programa de referência.

As humidades relativas das rolhas dos ensaios após o tratamento ICS apresentavam globalmente uma variabilidade mais elevada, que pode ser devido à classe de qualidade de cortiça utilizada apresentar diferentes porosidades das rolhas (flor/extra - Figura 4.4). No sentido em que rolhas com poros de menor dimensão e menor quantidade, resultam na perda da humidade relativa inicial ao longo do processo de secagem, uma vez que a humidificação ao longo do tratamento ICS é menos facilitada. A análise estatística da humidade relativa para cada um dos 7 ensaios antes e após o tratamento ICS, permite afirmar com 95 % de confiança, que a perda de humidade relativa nas rolhas apenas não foi estatisticamente significativa para En6-B e En7-C.

Figura 4.4 – Catalogação de 100 rolhas de cortiça natural utilizadas nos ensaios - classe de qualidade flor/extra.

Para além disso, a heterogeneidade dos valores de humidade relativa antes do tratamento ICS entre cada ensaio pode ter sido devido às condições de operação no processo SARA *Advanced*® terem sido diferentes para os diferentes lotes de cortiça, nomeadamente quanto à humidade relativa interna e duração (Figura 4.5); essas condições podem sofrer ligeiras alterações, como forma de ajuste às condições do ambiente, sendo que a humidade relativa média no interior do SARA *Advanced*® durante os ciclos variou entre 20 % e 28 %. No ciclo de SARA *Advanced*® de En4-B e En7-C foi onde se verificaram desvios de padrão mais elevados de humidade relativa de 13 %.

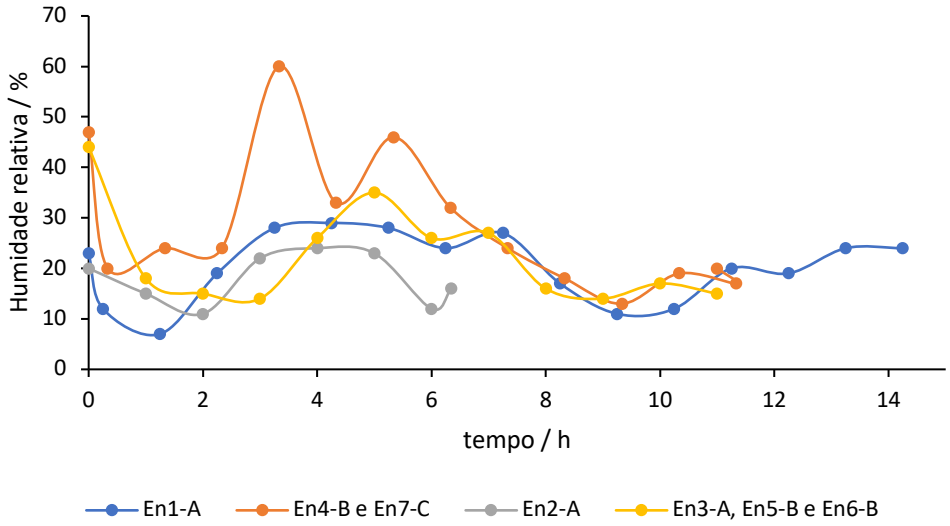


Figura 4.5 – Condições de humidade relativa e duração do ciclo implementado no SARA *Advanced*® nos 7 ensaios com o programa de referência.

Uma medida indireta da redução dos compostos fenólicos (componentes extratáveis) das rolhas durante o tratamento ICS consistiu na leitura da absorvância a 420 nm de macerados individuais de rolhas. Essa avaliação é uma medida adicional, não sendo privilegiada relativamente à redução da fração de rolhas NQ_{TCA}. Esta análise foi realizada apenas nos ensaios

onde se verificou melhoria da fração de rolhas NQ_{TCA} após o tratamento ICS e ao primeiro ensaio deste conjunto de 7 ensaios (En1-A). Neste ensaio verificou-se 22 % de aumento da absorvância a 420 nm, contudo não é possível afirmar com 95 % de confiança que a variação observada entre antes e após o tratamento ICS seja estatisticamente significativa.

Relativamente à influência do tratamento ICS nas dimensões das rolhas para o En7-C, ocorreu uma redução de 0,4 % no comprimento e diâmetro, que obtém valores de 52,0$\pm$0,6 mm e 24,7$\pm$0,6 mm, respetivamente. Para além disso, as dimensões das rolhas após o tratamento ICS não afetaram a etapa seguinte de acabamentos mecânicos, as especificações de dimensão das rolhas (comprimento: 49,0$\pm$0,7 m; diâmetro: 24,0$\pm$0,5 mm) foram respeitadas.

Na análise do efeito das alterações das condições de operação com vista à melhoria do processo de redução de *off-flavours* das rolhas de cortiça, serão utilizados os valores médios dos parâmetros analisados nos 7 ensaios (En1-En7).

4.2 Avaliação da influência das características da solução extrativa

Com vista a aumentar a fração de rolhas NQ_{TCA} com o tratamento ICS, foram efetuadas algumas alterações ao programa de referência no ICS, nomeadamente no volume e na concentração da solução de extração dos *off-flavours (*Tabela 3.2).

Neste subcapítulo, os resultados de fração de rolhas NQ_{TCA} são referentes a ensaios com condições no tratamento ICS diferentes entre si, pelo que impossibilita a sua análise estatística.

4.2.1 Efeito do volume da solução extrativa

Uma das primeiras abordagens na alteração ao programa de referência correspondeu à redução do volume da solução extrativa (En8-D) para avaliação da influência da adição de um Tensioativo à solução extrativa (100 mL) (En9-D). A função do Tensioativo seria alterar as características de superfície da rolha, através da adsorção da parte hidrofóbica deste composto à superfície da rolha. Assim, a parte hidrofílica do tensioativo facilitaria a humidificação da superfície da rolha [41].

Para os ensaios En8-D e En9-D, a cortiça provinha de herdades iguais (lote D), pelo que os níveis de contaminação antes do ICS eram semelhantes, possibilitando a comparação dos resultados.

Apesar de se ter efetuado apenas um ensaio para cada condição, em ambos os ensaios se observaram reduções da frações de NQ_{TCA} (Tabela 4.2), indicativo que a redução do volume da solução extrativa e a adição do Tensioativo não teria contribuído para a redução na incidência de TCA, mas promovendo um aumento da distribuição da gama desse composto (Figura 4.6). Contudo, os resultados são referentes a apenas um ensaio.

Tabela 4.2 - Valores da fração de rolhas NQ_{TCA} e humidade relativa (HR), comprimento (C) e diâmetro (D) e volume (V) antes e após o tratamento ICS para os ensaios realizados.

Ensaios		Estado ICS	NQ_{TCA}/%	HR/%	C/mm	D/mm	V/cm^3
Média En1-7	**19,2**	**Antes**	96,4 [a]	5,6±1,7 [a]	52,2±0,6*	24,8±0,2*	25,2*
		Após	96,0 [a]	3,6±2,5 [b]	52,0±0,4*	24,7±0,2*	24,9*
En8-D	**Redução de 50 % do Volume**	**Antes**	97,5	6,0±1,3 [a]	52,1±0,6	24,7±0,2	25,0
		Após	97,0	2,9±2,4 [b]	51,9±0,5	24,6±0,5	24,7
En9-D	**Redução de 50 % do Volume + Tensioativo**	**Antes**	99,5	4,3±1,2 [a]	52,0±0,6	24,6±0,2	25,1
		Após	98,0	4,8±1,9 [a]	52,2±0,7	24,4±0,3	24,6

[a, b] Letras diferentes entre cada parâmetro indicam significância estatística, de acordo com o teste *Mann Whitney*; *média das medições de En7-C.

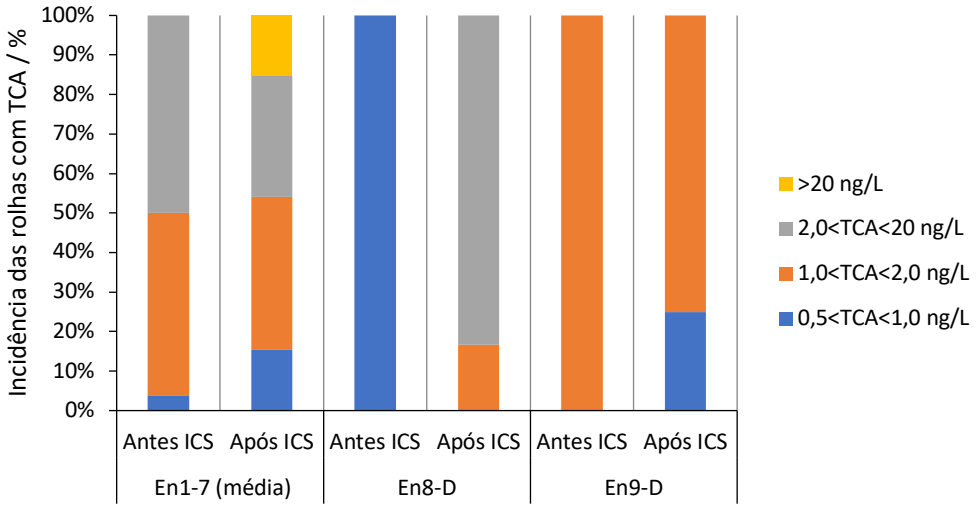


Figura 4.6 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA por gamas de concentração para antes e após o tratamento ICS - Ensaios En1-7 (média), En8-D e En9-D.

No entanto, relativamente ao parâmetro humidade relativa, constatou-se que a presença do Tensioativo na solução extrativa favoreceu a humidificação das rolhas, uma vez que após o tratamento ICS ocorreu um aumento em 12 % da humidade relativa. No En8-D a redução de humidade relativa observada foi estatisticamente significativa, no entanto o mesmo não aconteceu para o aumento de humidade relativa no En9-D.

É de realçar que nos ensaios En8-D e En9-D foi detetado um odor etanólico na análise *sniffing* nas rolhas após o tratamento ICS, que poderá ser indicativo da redução da absorção do calor pelas rolhas, devido à utilização de menor volume de solução extrativa.

4.2.2 Efeito da concentração de etanol

A redução da concentração de etanol (En10-E e En11-E: etanol a 12 %; En12-E: etanol a 0 %) na solução extrativa teve como finalidade reduzir o odor a etanol verificado nos ensaios anteriores provenientes do tratamento ICS com etanol a 19,2 %. As rolhas usadas nestes ensaios eram também da mesma herdade (lote E).

No En10-E (Tabela 4.3) ocorreu redução da fração de rolhas NQ_{TCA} em 0,5 %, ou seja, após o tratamento ICS ocorreu um ligeiro aumento de rolhas com TCA. No entanto, devido à baixa humidade relativa das rolhas antes do tratamento ICS de 3,3 %, realizou-se uma repetição (En11-E). Deste modo, no En11-E verifica-se um aumento de NQ_{TCA} de 0,5 %. Nesse sentido, visto corresponderem a rolhas de cortiça do mesmo lote e com as mesmas condições no tratamento ICS, é possível verificar que a maior humidificação no início do processo do En11-E (HR de 7 %) pode ter potenciado extrações superiores durante a fase de secagem. De facto, a humidade relativa apresenta impacto direto no processo de extração com a radiação IV, que ocorre devido à desumidificação da rolha. Durante o processo de secagem existe uma redução do teor de água nas rolhas, implicando deste modo numa redução da absortividade da radição pelo material [42].

Tabela 4.3 - Valores das frações de NQ_{TCA} e humidade relativa (HR), absorvância a 420 nm ($Abs_{420\ nm}$), comprimento (C), diâmetro (D) e volume (V) antes, após o tratamento ICS e após acabamentos mecânicos (AC) para os ensaios realizados.

Ensaio	Concentração de etanol/%	Estado	NQ_{TCA}/%	HR/%	$Abs_{420\ nm}$	C/mm	D/mm	V/cm^3
Média En1-7	**19,2**	**Antes ICS**	96,4 [a]	5,6±1,7 [a]	0,110±0,028* [a]	52,2±0,6*	24,8±0,2*	25,2*
		Após ICS	96,0 [a]	3,6±2,5 [b]	0,134±0,052* [a]	52,0±0,4*	24,7±0,2*	24,9*
En10-E	**12**	**Antes ICS**	98,5	3,3±1,2 [a]	0,076±0,022 [a]	52,3±0,3	24,8±0,2	25,0
		Após ICS	98,0	5,1±0,6 [b]	0,095±0,027 [a]	52,3±0,3	24,5±0,2	24,7
E11-E		**Antes ICS**	97,5	7,0±1,8 [a]	0,099±0,022 [a]	51,9±0,4	24,8±0,3	25,1
		Após ICS	98,0	4,7±1,8 [b]	0,042±0,011 [b]	51,3±0,7	24,7±0,0	24,6
		AC	99,0	4,3±0,9	-	49,1±0,0	24,1±0,0	22,4
E12-E	**0**	**Antes ICS**	95,5	6,6±1,3 [a]	0,081±0,025 [a]	51,9±0,6	24,6±0,3	25,3
		Após ICS	98,0	3,9±1,2 [b]	0,066±0,014 [a]	52,1±0,5	24,7±0,3	24,7
		AC	96,5	4,5±0,4	-	49,0±0,0	24,1±0,0	22,4

[a, b] Letras diferentes entre cada parâmetro indicam significância estatística, de acordo com o teste *Mann Whitney* e teste t; *média das medições de En7-C.

Com vista a averiguar a influência da ausência de etanol na solução extrativa foi efetuado o ensaio En12-E, tendo-se verificado um acréscimo do valor de NQ_{TCA} de 95,5 % para 98,0 %, comparativamente ao En11-E, com aumento de 97,5 % para 98 %. Em ambos os ensaios, o tratamento ICS potenciou a extração de TCA nas rolhas analisadas. No entanto, o maior acréscimo da fração de rolhas NQ_{TCA} foi no ensaio En12-E com rolhas mais contaminadas antes

do tratamento ICS. Deste modo, devem ser realizadas repetições dos mesmos de modo a verificar o efeito descrito para o acréscimo observado nas frações de rolhas NQ_{TCA}.

Dado que a humidade relativa antes do tratamento ICS dos ensaios En11-E e En12-E, bem como de En1-7 (média) foram semelhantes, compreendendo a valores entre 5,6 % e 7,0 %, o impacto da concentração de etanol na solução extrativa na taxa de secagem pode ser analisado. A redução da humidade relativa provocada pelo tratamento ICS para os ensaios foi estatisticamente significativa.

A redução da taxa de secagem pode ser provocada pela retração das rolhas, que resulta numa resistência ao movimento da água do interior da rolha para o exterior [42]. No entanto, tendo em conta a redução de volume das rolhas após o tratamento ICS (Tabela 4.3) e a fração de rolhas NQ_{TCA}, é possível constatar que a retração das rolhas não apresenta um impacto direto no processo de extração. Na medida em que, no ensaio com maior perda de volume nas rolhas (En12-E, redução em 2,4 %) foi onde se verificou o melhor resultado de melhoria da fração de rolhas NQ_{TCA} após o tratamento ICS.

As distribuições por gamas de concentrações de TCA dos ensaios com modificações na concentração de etanol na solução extrativa encontram-se representadas na Figura 4.7.

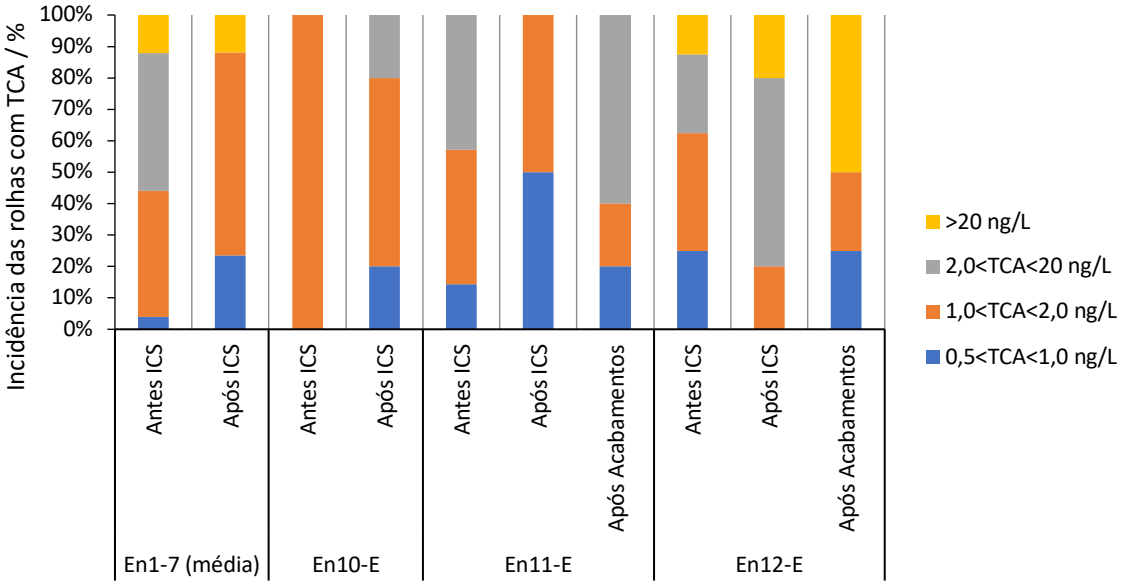


Figura 4.7 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA por gamas de concentração para antes e após o tratamento ICS - Ensaios En1-7(média), En10-E, En11 e En12-E.

Observou-se no En12-E, que a incidência de rolhas na gama de concentração de TCA superior a 20 ng/L aumentou após o tratamento ICS, indicativo da possibilidade de migração de TCA do interior da rolha para o exterior da mesma neste ensaio. No entanto, nos ensaios En1-7 (média), En10-E e En-11-E o mesmo não se verificou, ocorrendo aumento de TCA com

concentrações de 0,5-1,0 ng/L após o tratamento ICS. Nesse sentido, devem ser realizadas repetições dos ensaios, para que os fenómenos analisados sejam verificados.

Adicionalmente, para além do impacto do tratamento ICS na fração de rolhas NQ_{TCA} também se realizou essa análise após acabamentos mecânicos para os ensaios En11-E e En12-E. Apesar de nesta fase ocorrer perda de cerca de 8,7 % do volume da rolha, no ensaio En12-E verificou-se uma redução do valor NQ_{TCA} de 98,0 % para 96,5 %. Este resultado é indicativo da possibilidade do aparecimento de uma nova superfície da rolha contaminada com TCA após os acabamentos mecânicos, visto que se verificou o aumento da incidência de rolhas na gama de concentração de TCA superior a 20 ng/L. Por outro lado, a redução de volume pode ter potenciado o aparecimento de poros à superfície, que antes não estariam acessíveis ao exterior, e deste modo facilitar a entrada da solução etanólica nas rolhas e permitir a extração do TCA durante os ensaios na análise sensorial. Esta ocorrência resultaria num aumento de concentrações de TCA mais elevadas no macerado (Figura 4.8). No En11-E ocorreu um aumento da fração de rolhas NQ_{TCA} após os acabamentos mecânicos, que tendo por base os fenómenos descritos, poderá ser indicativo da influência do poder de extração do etanol na extração do TCA de zonas mais interiores da rolha em relação à água.

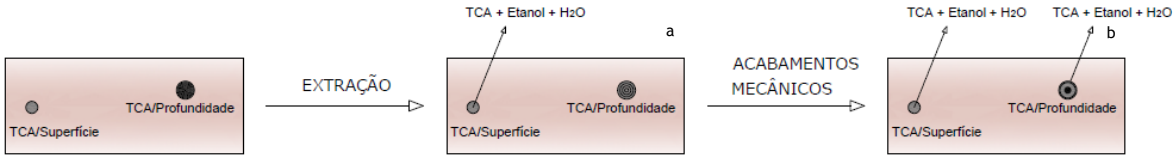


Figura 4.8 – Esquema representativo da ocorrência de possíveis fenómenos durante a extração de TCA e após os acabamentos mecânicos. a: sem poro à superfície; b: com poro à superfície.

Relativamente à análise da absorvância a 420 nm dos ensaios com alteração da concentração de etanol na solução extrativa, verificou-se para as mesmas condições utilizadas no tratamento ICS um aumento em 25 % da média da absorvância no En10-E e uma redução em 51 % da mesma no En11-E. Nesse sentido, é possível verificar a influência da dimensão e quantidade de poros na humidade relativa das rolhas, que apesar de serem de boa qualidade, apresentam alguma variabilidade entre si (Figura 4.9).

No En12-E ocorreu uma redução de 18 % da média da absorvância a 420 nm. No entanto, apenas a redução verificada nas absorvâncias antes e após o tratamento ICS para o En11-E pode ser considerado estatisticamente significativa com 95 % de confiança. Nesse sentido, deveriam de ser realizadas mais repetições para confirmação do efeito observado.

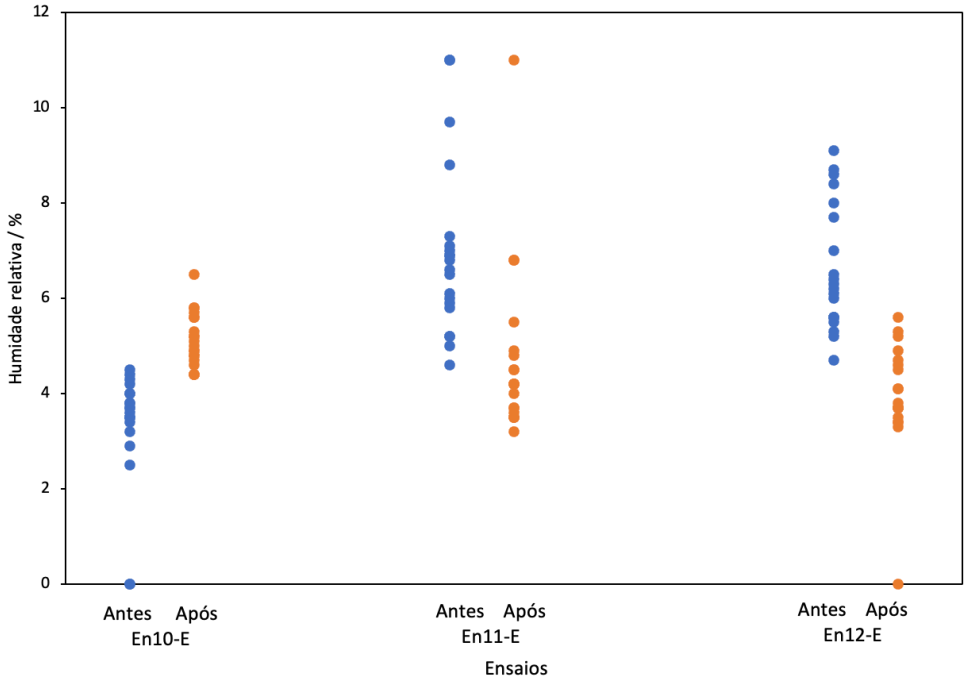


Figura 4.9 – Humidade relativa obtida por *MedCork* para os ensaios En10-E, En11-E e En12-E antes e após o tratamento ICS.

Durante este processo de redução de *off-flavours* houve a necessidade de garantir que as dimensões das rolhas cumprem as especificações após o processo de acabamentos mecânicos (comprimento: 49,0±0,7 m; diâmetro: 24,0±0,5 mm), o que se verificou para todos os ensaios. Para além disso, a catalogação de 100 rolhas no controlo visual permitiu avaliar o impacto do tratamento ICS na porosidades e cor das mesmas. No Apêndice G encontram-se as imagens da catalogação dos ensaios En11-E e En12-E (G.1 a G.2), sendo que é possível concluir que não existe impacto negativo provocado pelas condições utilizadas no tratamento ICS. No que concerne à cor, em todos os ensaios, as rolhas após o tratamento ICS apresentaram cores mais claras relativamente às rolhas introduzidas no processo.

De modo a analisar as frações de NQ_{TCA} obtidas, deve ser tido em conta a temperatura da fonte emissora de IV a 350 ºC utilizada durante a maior parte do ensaio (à exceção dos últimos 20 min, com IV a 300 ºC). Assim, é possível realizar uma análise do aquecimento obtido a partir da interação do volume de solução extrativa e a radiação IV. Nesse sentido, a região do IV utilizada foi de 4,7 µm, com recurso à lei de W*ien* definida na Eq. (2.1). Através do espetro de absorção da radiação IV da água (Figura 2.8) e do etanol (Figura 2.9) , verifica-se que nesse comprimento de onda não existe absorvância máxima, e por isso a essa temperatura a absorção da radiação IV é baixa e a conversão dessa energia em calor. Por outro lado, a análise dos espetros IV de cada composto não corresponde à geração de calor direta, uma vez que a absorção da radição IV pela cortiça não é total e também é dependente da distância a que se encontra da fonte de radiação. Tendo em conta a temperatura irradiada de 662 ºF (350 ºC) e

considerando que essa corresponde à temperatura incidente nas rolhas, existe cerca de 70 % de absorção dessa radiação pela cortiça (Figura 2.7).

4.2.3 Análise das temperaturas no tratamento ICS

As alterações ao programa de referência implicaram variações da temperatura média do ar à saída do tambor na fase inicial da secagem, ou seja, no tempo até ao alcance dos 60 ºC (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Médias de aquecimento/min na fase inicial de secagem obtidas para o ar à saída do tambor dos ensaios com alterações das condições no tratamento ICS e respetivo coeficiente de correlação.

		Fase inicial da secagem	
Ensaios	**Condições**	**Média ΔT/Δt do ar à saída do tambor / ºC·min)**	**R^2**
En1-A	19,2 % etanol	0,349	0,994
En8-D	19,2 % etanol; <50 %V	0,359	0,967
En9-D	19,2 % etanol; <50 %V; Tensioativo	0,428	0,936
En11-E	12 % etanol	0,246	0,964
En12-E	0 % etanol	0,233	0,961

O maior acréscimo de temperatura média do ar à saída do tambor foi observado no En9-D, En1-A e En8-D, que correspondem a ensaios com maior teor de etanol na solução extrativa (19,2 %). Por outro lado, a redução de volume na solução extrativa (En8-D e En9-D) também demonstrou provocar um maior aquecimento do ar à saída do tambor. No entanto, considerando os ensaios com aumento da fração de rolhas NQ_{TCA}, que correspondem aos ensaios com a utilização de volume de solução extrativa de 100 L (En11-E e En12-E), verifica-se sempre um maior acréscimo da temperatura média do ar à saída do tambor para os ensaios com solução extrativa de etanol a 12 % (En11-E).

Com vista a compreender a evolução das temperaturas em ensaios com diferente composição da solução extrativa (En11-E e En12-E), realizou-se uma análise das temperaturas alcançadas durante o ensaio no tratamento ICS (Figura 4.10), de forma a identificar possíveis melhorias a realizar ao programa do tratamento ICS. As evoluções de temperatura dos restantes ensaios (En8-D e En9-D) encontram-se no Apêndice E (E.1).

Na fase de humidificação, a partir do início dos momentos de enxaguamento de água (29 min) é possível observar uma queda repentina detetada na temperatura da sonda (58 ºC para 28 ºC), a qual permite acompanhar a realidade de temperatura no interior do tambor durante o ensaio. De facto, a redução de temperatura observada atrasa o alcance da temperatura necessária para ocorrer a extração na fase de secagem (60 ºC). No En11-E e En12-E, durante os ciclos de enxaguamento de água constatou-se perdas de aquecimento de 0,8 ºC/min e 1 ºC/min no interior do tambor.

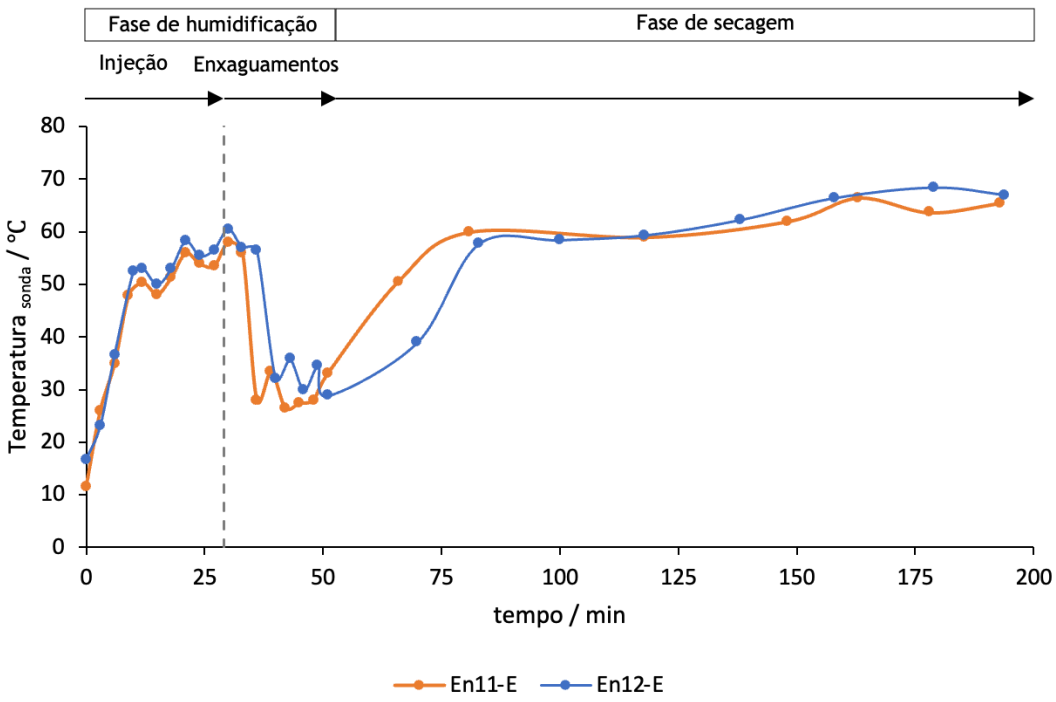


Figura 4.10 – Evolução das temperaturas da sonda no tratamento ICS, do En11-E e En12-E.

As temperaturas médias da corrente de ar à saída do tambor (do lado esquerdo e direito) ao longo do En11-E e En12-E encontram-se representadas na Figura 4.11.

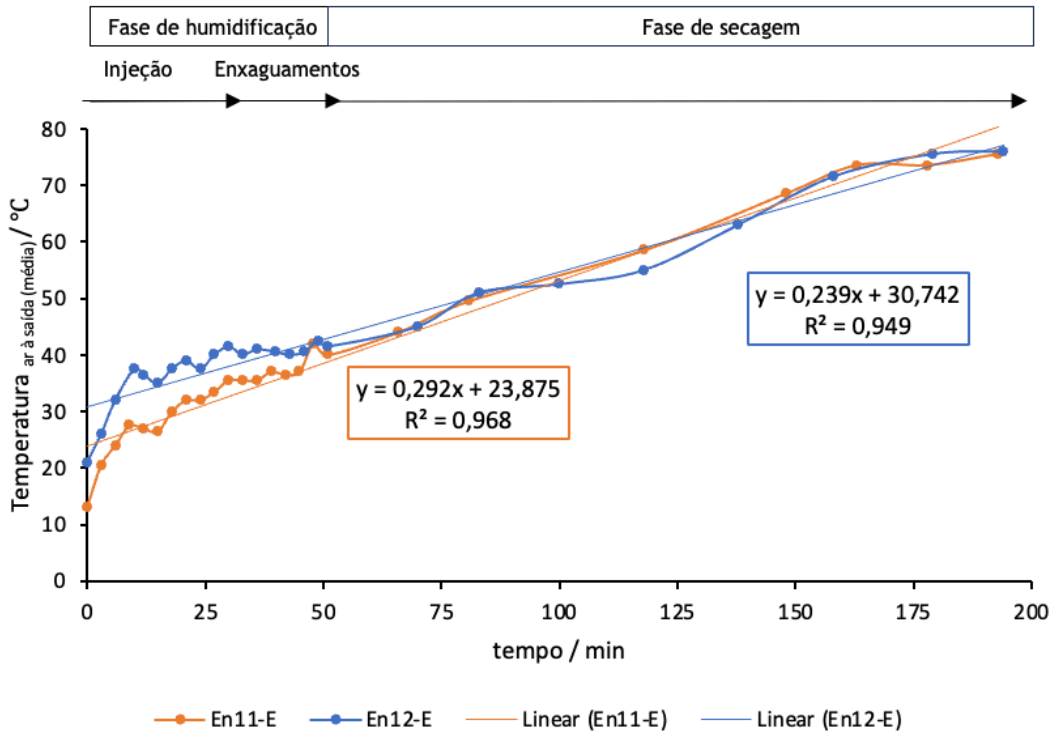


Figura 4.11 – Evolução das temperaturas da corrente de ar à saída do tambor (média) no tratamento ICS, do En11-E e En12-E.

Com a utilização de concentrações mais altas de etanol na solução extrativa (En11-E), o aquecimento do ar, por minuto de ensaio, registado à saída do tambor (médio) é mais facilmente obtido devido ao calor específico do etanol ser inferior ao da água. No ensaio En11-E ocorre um aquecimento de 0,292 ºC/min (R^2=0,968), que contrasta com o ensaio En12-E, onde não se utilizou etanol na solução extrativa e se observa um aquecimento médio do ar de saída de 0,237 ºC/min (R^2=0,948) (Figura 4.11).

Com as três fases de centrifugação incorporadas nos ciclos de enxaguamento de água, para que o ar à saída do tambor nos três ensaios alcance 60 ºC são necessários cerca de 67-71 minutos desde que se dá o início da fase de secagem (dependendo do teor de etanol utilizado na solução extrativa). É só após esse período que acontece a extração, com duração de cerca de 79-84 min. O registo das temperaturas obtidas no tratamento ICS para os ensaios En11-E e En12-E encontram-se no Apêndice E (E.2 e E.3).

Para incrementar melhorias no processo de redução de *off-flavours* o ideal seria reduzir esse tempo, para que no processo de secagem ocorra a extração dos compostos *off-flavours*, nomeadamente do TCA e outros compostos voláteis, durante maiores períodos de tempo. Outra opção seria aumentar a duração desta etapa. No entanto, visto que o período de ensaio ultrapassa em 38 % o tempo aconselhado na patente EP 1 444 075 B1, onde são utilizadas condições de operação semelhantes, analisou-se medidas que reduzissem as perdas de calor provocadas pelos ciclos de centrifugação.

É importante salientar que existe um limite de temperatura associada à câmara da chama que não permite o aumento direto na temperatura da corrente de ar à entrada. Por outro lado, também a velocidade do tambor não é alterável. Deste modo tornar-se necessário recorrer a formas de potenciar um maior aquecimento no interior do tambor.

4.3 Redução do tempo de centrifugação

Com vista a reduzir as perdas de aquecimento, nas condições de tratamento no ICS dos ensaios com melhoria de NQ_{TCA} (En11-E e En12-E) reduziu-se o tempo de "centrifugação" do programa no ICS, incorporando esse tempo no passo de "rotação do tambor", onde a velocidade de rotação do tambor era mais baixa (11 rpm), correspondendo esses ensaios ao En13-E e En14-E (ensaios com solução extrativa com etanol a 12 % e a 0 %, respetivamente).

4.3.1 Avaliação da influência da redução do tempo de centrifugação

No En13-E e En14-E verificaram-se acréscimos da fração de rolhas NQ_{TCA} após o tratamento ICS (Tabela 4.5), que foram maiores em relação aos ensaios anteriores (En11-E e En12-E). No entanto, foi no En13-E que ocorreu um aumento de 2,6 % do valor de NQ_{TCA}. Neste ensaio verificou-se o impacto da alteração implementada no En14-E (ausência de etanol na solução

extrativa), onde se constatou um aumento menor, de 1,5 %, na fração de rolhas NQ_{TCA} após o tratamento ICS. Estes resultados parecem demonstrar o efeito da maior capacidade de absorção de etanol pela cortiça, comparativamente com a água (Tabela 2.3) na extração em profundidade. Os valores de NQ_{TCA} antes do tratamento ICS eram mais semelhantes para o En13-E e En14-E, diferindo apenas em 0,5 %. Logo, a melhoria observada representa uma análise mais real e mais comparável relativamente a En11-E e En12-E, que diferiam entre si em 2 % no valor de NQ_{TCA} antes do tratamento ICS. Contudo, embora o acréscimo da fração de rolhas NQ_{TCA} ocorra, os resultados apenas são referentes a um ensaio. Nesse sentido, para verificar a influencia da redução do tempo de centrifugação no aumento da fração de rolhas NQ_{TCA}, devem ser realizadas mais repetições.

Tabela 4.5 - Valores da fração de rolhas NQ_{TCA} e humidade relativa (HR), absorvância a 420 nm ($Abs_{420\ nm}$), comprimento (C), diâmetro (D) e volume (V), antes, após o tratamento ICS e após acabamentos mecânicos (AC) para os ensaios realizados.

Ensaios		Estado	NQ_{TCA}/%	Hr/%	$Abs_{420\ nm}$	C/mm	D/mm	V/cm³
E13-E	**etanol a 12 %**	**Antes ICS**	96,5	6,1±0,9 [a]	0,162±0,137 [a]	52,8±0,7	24,5±0,3	25,0
		Após ICS	99,0	3,1±1, 8 [b]	0,096±0,033 [a]	51,8±1,0	24,5±0,3	24,8
		AC	98,0	4,2±0,3	-	49,2±0,1	24,2±0,1	22,6
E14-E	**etanol a 0 %**	**Antes ICS**	97,0	6,1±0,7 [a]	0,065±0,025 [a]	52,1±1,0	24,7±0,3	25,0
		Após ICS	98,5	2,9±1,6 [b]	0,063±0,035 [a]	52,3±0,7	24,4±0,3	24,8
		AC	98,0	4,3±0,4	-	49,2±0,1	24,2±0,1	22,6

[a, b] Letras diferentes entre cada parâmetro indicam significância estatística, de acordo com o teste *Mann Whitney*.

A distribuição da gama da incidência de rolhas sensorialmente detetadas com TCA dos ensaios En13-E e En14-E encontram-se apresentadas na Figura 4.12.

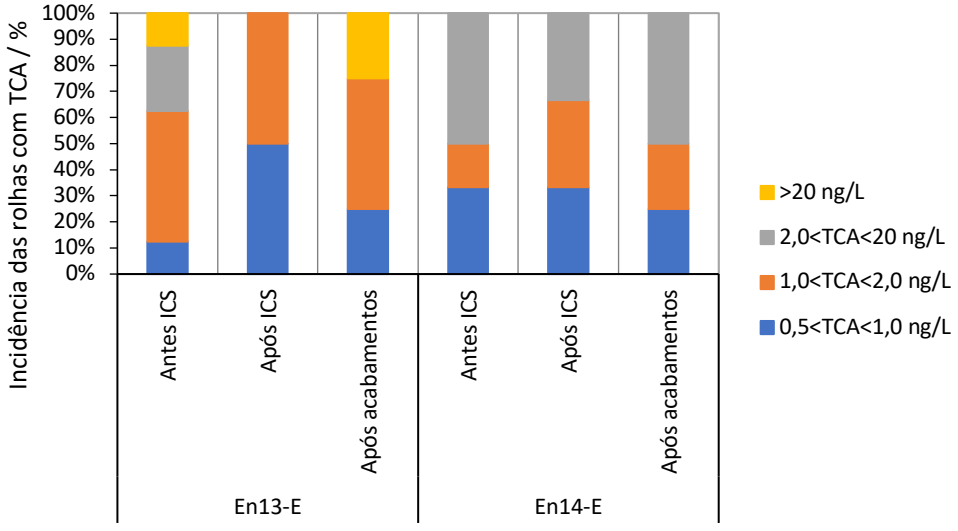


Figura 4.12 - Distribuição das rolhas detetadas com TCA por gamas de concentração para antes e após o tratamento ICS - En13 e En14-E.

Verificou-se que após o tratamento ICS ocorria um aumento da distribuição de rolhas para as gamas de concentrações menores de TCA para ambos os ensaios. Nos após acabamento mecânicos é possível observar uma redução da fração de rolhas NQ_{TCA} (Tabela 4.5), bem como o aumento de gamas de concentrações de TCA superiores.

Relativamente às absorvâncias médias a 420 nm determinadas, verificam-se reduções de 41 % no En13-E e de 3 % no En14-E. Nestes casos, os valores de humidade relativa eram semelhantes (Figura 4.13), contudo no En13-E, a média da absorvância a 420 nm era bastante elevada e por isso a redução foi mais significativa. A redução observada nas absorvâncias para os dois ensaios não foi estatisticamente significativa, tendo por base o nível de confiança definido de 95 %. Por outro lado, os valores de humidade relativa para En13-E e En14-E foram estatisticamente diferentes antes e após o tratamento ICS, nesse sentido as condições utilizadas no tratamento ICS provocam reduções da humidade relativa.

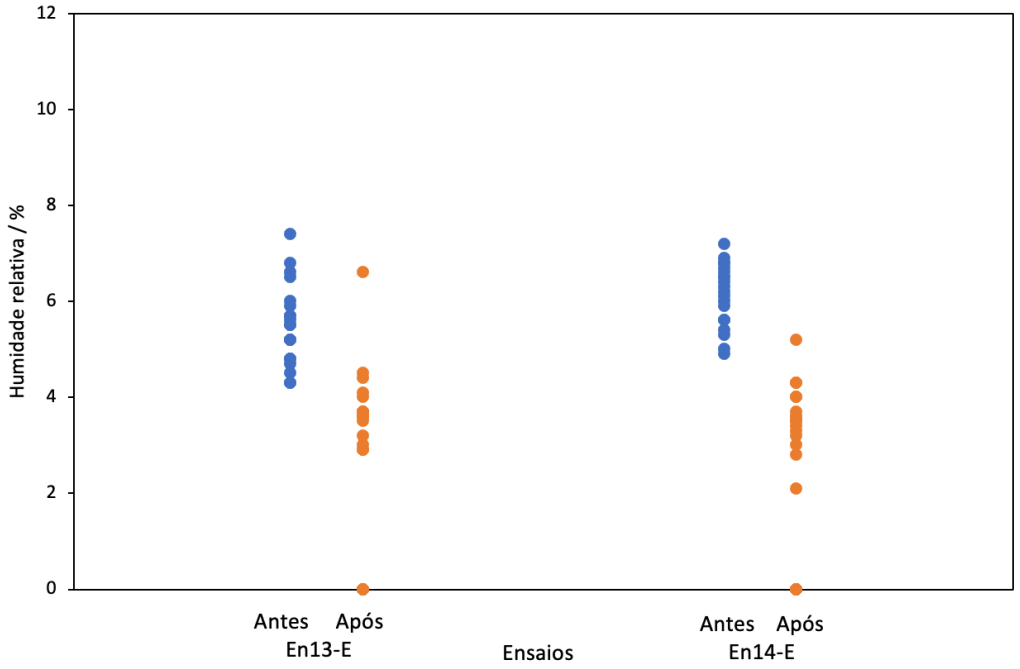


Figura 4.13 - Humidade relativa obtida por *MedCork* para os ensaios En13-E e En14-E antes e após o tratamento ICS.

Nestes ensaios as especificações de dimensão das rolhas são asseguradas na etapa seguinte de acabamentos mecânicos (comprimento: 49,0±0,7 m; diâmetro: 24,0±0,5 mm). Adicionalmente, no controlo das rolhas por análise visual verificou-se que o tratamento ICS apenas teve influência na cor das rolhas, tornando-as com tonalidades mais claras (Apêndice G - G.3 e G.4).

4.3.2 Análise das temperaturas no tratamento ICS

A alteração ao programa apresentou uma influência direta na temperatura interior do tambor, verificando-se reduções das perdas de calor anteriormente observadas. A redução do

tempo de centrifugação do tambor provocou perdas de aquecimento de 0,2 ºC/min e 0,9 ºC/min nos ensaios En13-E e En14-E, respetivamente, que correspondem a reduções de 75 % e 11 %, relativamente às perdas verificadas no En11-E e En12-E.

Com a redução do tempo de centrifugação nos ensaios En13-E e En14-E (ensaios com solução extrativa de etanol a 12 % e a 0 %), verificou-se uma redução do tempo necessário para o ar à saída do tambor alcançar os 60 ºC de 72 para 53 min e de 80 para 54 min, respetivamente. Esta redução apresentou influência na duração do processo extrativo, que sofre um aumento de 24 % e 37 % nos ensaios En13-E e En14-E, respetivamente. A monitorização das temperaturas dos ensaios En13-E e En14-E encontram-se no Apêndice E (E.4 e E.5).

4.3.3 Análise do aquecimento das rolhas no ICS

Apesar de não ser possível determinar a temperatura das rolhas, é possível obter uma aproximação do aquecimento das rolhas ao longo do processo. Para isso, realizou-se um ensaio sem rolhas no interior do tambor com o programa implementado no En14-E (En15).

Através da lei da conservação de energia foi possível determinar o calor transferido do ar para as rolhas com base na temperatura média do ar à saída do tambor (Figura 4.14). Os cálculos do calor transferido representado encontram-se no Apêndice F.

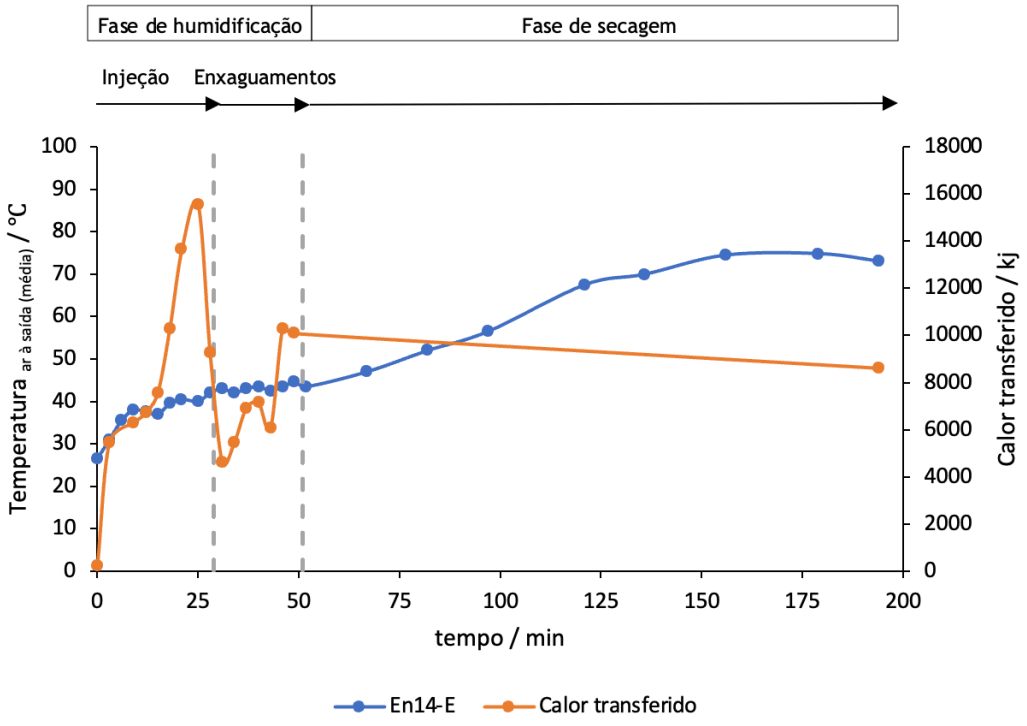


Figura 4.14 – Evolução da média da temperatura do ar à saída do tambor para o En14-E e respetivo calor transferido para as rolhas.

Ao fim da segunda entrada de solução extativa no tambor na etapa de "rotação do tambor", verificou-se um aumento acentuado de 1,4 ºC/min na média da temperatura do ar à

saída, que é devido à duração deste passo ser 6,7 vezes superior ao definido na primeira entrada de solução extrativa. No En14-E verificou-se um aquecimento menor da corrente de ar à saída do tambor de 0,24 ºC/min. Desta forma, foi possível constatar que ocorreu transferência de calor entre as rolhas e a respetiva corrente de ar (Figura 4.14), sendo na etapa referida onde se observou a transferência de calor mais acentuada na fase de humidificação.

Nas etapas de enxaguamentos de água, para o ensaio sem rolhas (En15), verificou-se redução de 0,34 ºC/min na média da temperatura do ar à saída, que contrasta com o En14-E onde se observa um aumento de 0,20 ºC/min nessa temperatura. Assim, constata-se que nesta etapa os ciclos de centrifugação provocam perdas de calor nas rolhas.

5 Conclusões

O trabalho teve como finalidade o aumento da fração de rolhas de cortiça natural não quantificável em TCA, NQ_{TCA}, mantendo o desempenho físico e mecânico das rolhas, com o protótipo semi-industrial ICS. Este equipamento utiliza a radiação infravermelha, sendo que a sua absorção pela rolha promove a vibração molecular da água, e a radiação IV é convertida em energia térmica, combinada com uma corrente de ar quente, que possibilita a continuação do processo de extração dos compostos voláteis das rolhas.

Com o programa de referência no ICS realizaram-se 7 repetições que permitiram verificar que as condições utilizadas no tratamento ICS provocaram uma redução da fração de rolhas NQ_{TCA} de 96,4 % para 96,0 % que não foi estatisticamente significativa.

As modificações no programa foram realizadas com o propósito de potenciar a humidificação das rolhas, para que fosse possível após o alcance da temperatura para a volatilização do TCA durante a fase de secagem, ocorrer a extração dos compostas voláteis das mesmas. Assim, realizaram-se alterações ao programa de referência no tratamento ICS, nomeadamente no volume e concentração de etanol na solução extrativa. Posterioremente, as alterações no programa foram introduzidas com a finalidade de redução das perdas de calor no interior do tambor, provocadas pela fase de centrifugação no tratamento ICS. As modificações nos ciclos de centrifugação no programa de referência no tratamento ICS, permitiram reduções de 26 % e 33 % dos tempos necessários para atingir a temperatura para a volatilização do TCA no início da fase de secagem, para o ensaio com etanol a 12 % e 0 %, respetivamente. Nesse sentido, as alterações permitiram aumentar 24 % e 37 % a duração do processo extrativo nos mesmos ensaios.

O maior acréscimo de fração de rolhas NQ_{TCA} foi observado para o ensaio com etanol a 12 % e redução do tempo de centrifugação, que resultou numa melhoria de 96,5 % para 99,0 % em rolhas NQ_{TCA}. Contudo, o acréscimo na fração de rolhas NQ_{TCA} é referente apenas a um ensaio, sendo que para avaliar o efeito das alterações realizadas na redução dos *off-flavours* das rolhas, devem ser efetuadas repetições do mesmo. Adicionalmente, realizou-se uma análise estatística que demonstrou que as modificações no tratamento ICS foram estatisticamente significativas na humidade relativa das rolhas, à exceção do ensaio com redução do volume da solução extrativa e adição do Tensioativo. Com as modificações no programa do ICS, verificou-se redução na absorvância a 420 nm estatisticamente significativa para o ensaio com etanol a 12 % na solução extrativa. Paralelamente, os ensaios foram também validados a um nível dimensional e visual. Para todos os ensaios realizados, as rolhas ficaram com um tonalidade mais clara e as dimensões obtidas não afetaram a etapa de acabamentos mecânicos.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo deste projeto foi o aumento da fração de rolhas de cortiça natural de NQ em TCA, mantendo o desempenho físico-mecânico das rolhas após o tratamento com o protótipo semi-industrial ICS.

Com este trabalho foi possível realizar as alterações ao programa de referência no ICS e na solução extrativa, de modo a verificar o impacto dessas modificações na fração de rolhas NQ_{TCA}, na absorvância a 420 nm, nas características dimensional e visual nas rolhas. As alterações ao programa foram introduzidas de modo a potenciar a humidificação das rolhas, para que fosse possível o melhorado o processo extrativo do TCA. Para além disso, as alterações também tiveram como finalidade a diminuição das perdas de calor no interior do tambor, de modo a possibilitar o alcance da temperatura para a volatilização do TCA a um tempo de operação mais reduzido e otimizar o processo extrativo na fase de secagem. Com os últimos ensaios no tratamento ICS ocorreram melhorias nesse sentido.

O ensaio com o maior acréscimo do valor de NQ_{TCA} observado foi o En13-E, onde se verificou um aumento de 2,6 %, resultando numa fração de rolhas NQ_{TCA} de 99 %. Adicionalmente, também se verificou a redução da absorvância a 420 nm com os ensaios realizados. Para além disso, os ensaios com melhorias na fração de rolhas NQ_{TCA} foram posteriormente validados a um nível visual e dimensional.

6.2 Trabalhos futuros

No presente trabalho foi atribuída maior importância a modificações no programa do tratamento ICS, pelo que não se realizaram repetições dos mesmos. Assim, com vista a averiguar o significado estatístico do ensaio onde se obteve maior acréscimo da fração de rolhas NQ_{TCA} (En13) na redução de *off-flavours*, devem ser realizadas no mínimo 3 repetições do mesmo.

As melhorias da realidade de fração de rolhas NQ_{TCA} observadas após o tratamento ICS, demonstram que a continuidade do processo de melhoria no programa deve ser realizada. Como o ensaio com maior acréscimo de fração de rolhas NQ_{TCA} correspondeu a um programa com a utilização de etanol a 12 %, uma das possibilidades a analisar seria a alteração da região de IV de operação do equipamento ICS durante a fase de secagem, tendo em conta o espetro de absorção de IV do etanol e da água, de modo a beneficiar absorção da radiação pelas rolhas. Adicionalmente, controlar o sistema de extração durante a fase de humidificação, de modo a

reduzir o tempo com este sistema acionado, permitindo o alcance de maiores temperaturas nesta fase. Para além disso, deve ser analisada a possibilidade de variabilidade de TCA no interior da rolha entre lotes de cortiça diferentes. Por fim, de modo a aproveitar os altos teores de humidade proporcionadas às rolhas após a brocagem, a incorporação do ICS antes desse tratamento poderia ser realizada.

6.3 Apreciação final

O trabalho realizado na M.A. Silva Cortiças possibilitou o conhecimento da indústria corticeira e as exigências de um fluxo produtivo industrial. Por outro lado, permitiu conhecer o impacto do TCA no mercado das rolhas de cortiça natural, assim como a necessidade de desenvolvimento de mecanismos para a redução desse composto. Paralelamente, a realização do projeto em ambiente empresarial num grupo de trabalho permitiu o desenvolvimento de competências pessoais como comunicação, autonomia e trabalho em equipa.

7 Referências

[1] J. Prescott, L. Norris, M. Kunst, e S. Kim, «Estimating a "consumer rejection threshold" for cork taint in white wine», *Food Qual Prefer*, vol. 16, n. 4, pp. 345–349, Jun. 2005, doi: 10.1016/J.FOODQUAL.2004.05.010.

[2] J. Coque, E. Pérez, R. Martínez, S. García, L. Rodríguez, e J. Martín, *Wine contamination by haloanisoles: Towards the development of biotechnological strategies to remove chloroanisoles from cork stoppers*, Inbiotec. 2006.

[3] M. A. Sefton e R. F. Simpson, «Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine - A review», *Aust J Grape Wine Res*, vol. 11, n. 2, pp. 226–240, Jul. 2005, doi: 10.1111/J.1755-0238.2005.TB00290.X.

[4] S. Prak, Z. Gunata, J. P. Guiraud, e S. Schorr-Galindo, «Fungal strains isolated from cork stoppers and the formation of 2,4,6-trichloroanisole involved in the cork taint of wine», *Food Microbiol*, vol. 24, n. 3, pp. 271–280, Mai. 2007, doi: 10.1016/J.FM.2006.05.002.

[5] 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, doi: 10.1080/10408410008984174.

[6] M.A. SILVA, «Produtores e exportadores de rolhas de cortiça desde 1972», 2023. https://www.masilva.pt/masilva/ (acedido 5 de Março de 2023).

[7] H. Marques, «Desenvolvimento e otimização de processos com vista à redução de 2,4,6-tricloroanisol, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto», Mar. 2023.

[8] APCOR (Associação Portuguesa da cortiça), «Estatísticas», 2018. https://www.apcor.pt/media-center/estatisticas/ (acedido 15 de Março de 2023).

[9] L. Gil, «Cork», em *Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design*, Springer International Publishing, 2015, pp. 585–627. Acedido: 15 de Março de 2023. Disponível em: https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-08236-3.

[10] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*. Elsevier, 2007. doi: 10.1016/B978-0-444-52967-1.X5000-6.

[11] L. M. C. C. Gil, «Química da Cortiça: ponto da situação», *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, p. 22, Set. 1993, doi: 10.52590/M3.P574.A3000586.

[12] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandas, V. M. Correlo, L. F. Boesel, e R. L. Reis, «Cork: Properties, capabilities and applications», *International Materials Reviews*, vol. 50, n. 6. International Materials Reviews, pp. 345–365, 2005. doi: 10.1179/174328005X41168.

[13] J. B. Engel, C. L. Luchese, e I. C. Tessaro, «Characterization techniques comparison towards a better understanding of different cork-based stoppers types», *J Food Eng*, vol. 328, p. 111063, Set. 2022, doi: 10.1016/J.JFOODENG.2022.111063.

[14] APCOR (Associação Portuguesa da cortiça), «Rolhas naturais», 2018. https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/percurso-industrial/rolhas-naturais/ (acedido 6 de Março de 2023).

[15] M.A. SILVA, «Sara Advanced», 2023. https://www.masilva.pt/sara-advanced/ (acedido 17 de Junho de 2023).

[16] A. Tarasov, M. Cabral, C. Loisel, P. Lopes, C. Schuessler, e R. Jung, «State-of-the-Art Knowledge about 2,4,6-Trichloroanisole (TCA) and Strategies to Avoid Cork Taint in Wine», em *Grapes and Wine*, IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.103709.

[17] E. Hervé, S. Price, G. Burns, e P. Weber, «chemical analysis of TCA as a quality control tool for natural corks», *ETS laboratories*, 25 de Março de 2000. Acedido: 26 de Abril de 2023. Disponível em: https://docplayer.net/146328650-Chemical-analysis-of-tca-as-a-quality-control-tool-for-natural-corks.html

[18] R. Juanola, D. Subirá, V. Salvadó, J. A. Garcia Regueiro, e E. Anticó, «Migration of 2,4,6-trichloroanisole from cork stoppers to wine», *European Food Research and Technology*, vol. 220, n. 3–4, pp. 347–352, Mar. 2005, doi: 10.1007/s00217-004-1107-y.

[19] CQC (Cork Quality Council), «Incoming Natural Corks - Average TCA Score». https://www.corkqc.com/collections/audit-results/products/incoming-natural-corks-average-tca-score (acedido 16 de Março de 2023).

[20] M. C. Cravero, «Musty and Moldy Taint in Wines: A Review», *Beverages*, vol.6, n. 2, Jun. 2020, doi: 10.3390/beverages6020041.

[21] R. Jung e V. Schaefer, «Reducing cork taint in wine», em *Managing Wine Quality*, Elsevier, 2010, pp. 388–417. doi: 10.1533/9781845699987.388.

[22] V. Merkyte, E. Longo, G. Windisch, e E. Boselli, «Phenolic Compounds as Markers of Wine Quality and Authenticity», *Foods 2020*, vol. 9, n. 12, p. 1785, Dez. 2020, doi: 10.3390/FOODS9121785.

[23] V. S., G.-V. M., C. E., e F. de Simón, «Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine», *European Food Research and Technology*, vol. 213, n. 1, pp. 56–61, Jul. 2001, doi: 10.1007/s002170100327.

[24] CQC (Cork Quality Council), «Combate ao TCA», 2018. https://www.apcor.pt/combate-ao-tca-tricloroanisole/ (acedido 26 de Abril de 2023).

[25] L. Cappellin *et al.*, «Thermal Desorption–Vocus Enables Online Nondestructive Quantification of 2,4,6-Trichloroanisole in Cork Stoppers below the Perception Threshold», *Anal Chem*, vol. 92, n. 14, pp. 9823–9829, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.0c01326.

[26] IVV (Instituto da vinha e do vinho), «Portugal», 2018. https://www.ivv.gov.pt/np4/89/ (acedido 26 de Abril de 2023).

[27] M. Varnier, N. Sauvat, L. Ulmet, C. Montero, F. Dubois, e J. Gril, «Influence of temperature in a mass transfer simulation: application to wood», *Wood Sci Technol*, vol. 54, n. 4, pp. 943–962, Jul. 2020, doi: 10.1007/S00226-020-01197-Y.

[28] L. Gil e P. Cortiço, «Cork hygroscopic equilibrium moisture content», *Springer - Verlag*, vol. 56, pp. 355–358, 1998, doi: 10.1007/s001070050332.

[29] S. Monteiro, N. Bundaleski, A. Malheiro, M. Cabral, e O. M. N. D. Teodoro, «Cross Contamination of 2,4,6-Trichloroanisole in Cork Stoppers», *J Agric Food Chem*, vol. 70, n. 22, pp. 6747–6754, Jun. 2022, doi: 10.1021/acs.jafc.2c02493.

[30] M. N. D. T. Orlando, «Processo de extração de contaminantes voláteis da cortiça por dessorção térmica», PT109878, Submetida em 16 de janeiro de 2017, publicada em 16 de julho de 2018.

[31] F. S. Palacios, «Process for the elimination of the haloanisoles and halophenols present in cork and installation to carry out said elimination», EP 2 639 025 A1, Submetida em 12 de março de 2013, publicada em 18 de setembro de 2013.

[32] C. M. Bordado, P. S. Marques, e A. P. Goncalves, «New Process for treating cork stoppers or planks for the reduction of strange aromas, namely 2,4,6-trichoroanisole», EP 1 444 075 B1, Submetida em 12 de novembro de 2001, publicada em 3 de outubro de 2005.

[33] K. Srinivasan e N. E. Wijeysundera, «Heat and moisture transport in wet cork slabs under temperature gradients», *Build Environ*, vol. 36, n. 1, pp. 53–57, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0360-1323(99)00068-2.

[34] D. S. A. Delfiya, K. Prashob, S. Murali, P. V. Alfiya, M. P. Samuel, e R. Pandiselvam, «Drying kinetics of food materials in infrared radiation drying: A review», *J Food Process Eng*, vol. 45, n. 6, Jun. 2022, doi: 10.1111/JFPE.13810.

[35] C. H. Forsberg, «Radiation heat transfer», em *Heat Transfer Principles and Applications*, AP, pp. 343–389, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-802296-2.00009-3.

[36] M. E. Rosa e M. A. Fortes, «Water Absorption By Cork», *Wood and Fiber Science*, vol. 25, n.4, pp. 339–348, Jan. 1993, Acedido: 26 de Abril de 2023. Disponível em: https://wfs.swst.org/index.php/wfs/article/view/1245.

[37] C. Ratti e A. Mujumdar, «Infrared Drying», em *Handbook of Industrial Drying, Third Edition*, CRC Press, 2006. doi: 10.1201/9781420017618.ch18.

[38] National Institute of Standards and Technology (NIST), «Water», 2023. - https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC (acedido 2 de Julho de 2023).

[39] National Institute of Standards and Technology (NIST), «Ethanol», 2023. https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Type=IR-SPEC&Index=2 (acedido 21 de Maio de 2023).

[40] L. Zhou *et al.*, «Degradation kinetics of total phenolic compounds, capsaicinoids and antioxidant activity in red pepper during hot air and infrared drying process», *Int J Food Sci Technol*, vol. 51, n. 4, pp. 842–853, Abr. 2016, doi: 10.1111/IJFS.13050.

[41] M. Ishiguro e L. K. Koopal, «Surfactant adsorption to soil components and soils», *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 231, pp. 59–102, Mai. 2016, doi: 10.1016/J.CIS.2016.01.006.

[42] D. Nowak e P. P. Lewicki, «Infrared drying of apple slices», *Innov Food Sci & Emerg Technol*, vol. 5, n. 3, pp. 353–360, Set. 2004, doi: 10.1016/J.IFSET.2004.03.003.

Apêndice A – Descrição das etapas disponíveis na consola I do tratamento ICS

Na Tabela A.1 estão presentes as funcionalidades disponíveis na consola I do tratamento ICS.

Tabela A.1- Etapas disponíveis na consola I do tratamento ICS, unidade de medida e respetiva descrição da etapa.

Consola I		
Etapas disponíveis	**Unidade**	**Descrição da etapa**
Reagente	Litro	Quantidade de água quente (T≈ $60°C$) definida em reagente é medida para um depósito de mistura, onde deve ser introduzido manualmente, caso pretendido volumes de soluções adicionais à água quente
Injeção	Minuto	A solução introduzida no depósito de mistura é injetada no tambor
Tempo de rotação do tambor	Minuto	É definido o tempo pretendido para a rotação do tambor a 11 rpm com a solução introduzida
Centrifugação	Minuto	É definido o tempo pretendido para a rotação do tambor a 78 rpm com a solução introduzida
Secagem	Minuto	É atribuído o tempo pretendido para a rotação do tambor a 11 rpm para a etapa de secagem

Apêndice B – Método de análise por SPME-GC-MS

Após a maceração individual das rolhas identificadas sensorialmente com TCA, 10 mL desse volume é medido para um vial para a análise por cromatografia. A análise do teor de TCA realizou-se através do método de micro-extração em fase sólida, conjugada com cromatografia em fase gasosa com deteção por espetrometria de massa (SPME-GC-MS). Inicialmente ocorre pré-incubação da amostra durante 1 minuto e a fibra é submetida à amostra volatilizada durante 8 minutos a 85 ºC. Posteriormente, o TCA é retido na fase estacionária de fibra de sílica fundida, com a dessorção da amostra a ocorrer após a injeção em *splitless* a 250 ºC. A quantificação do TCA é realizada tendo em conta a relação entre a área do pico do TCA e a do padrão interno, obtidas no cromatógrafo, que serve como exemplo a Figura B.1.

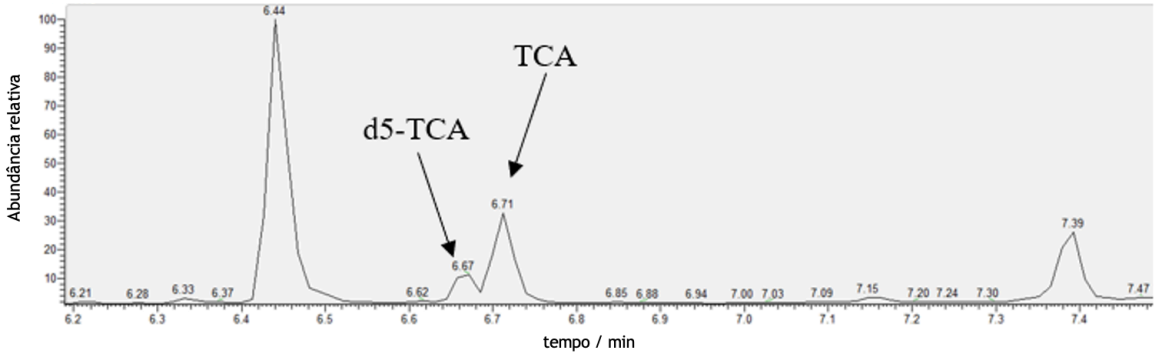


Figura B.1 – Exemplo de cromatograma obtido a partir SPME-GC-MS.

A reta de calibração do SPME-GC-MS para a quantificação do TCA encontra-se na Figura B.2, com um grau de confiança de 95 % associado à reta. O limite de deteção do cromatógrafo é 0,2 ng/L e limite de quantificação é 0,5 ng/L.

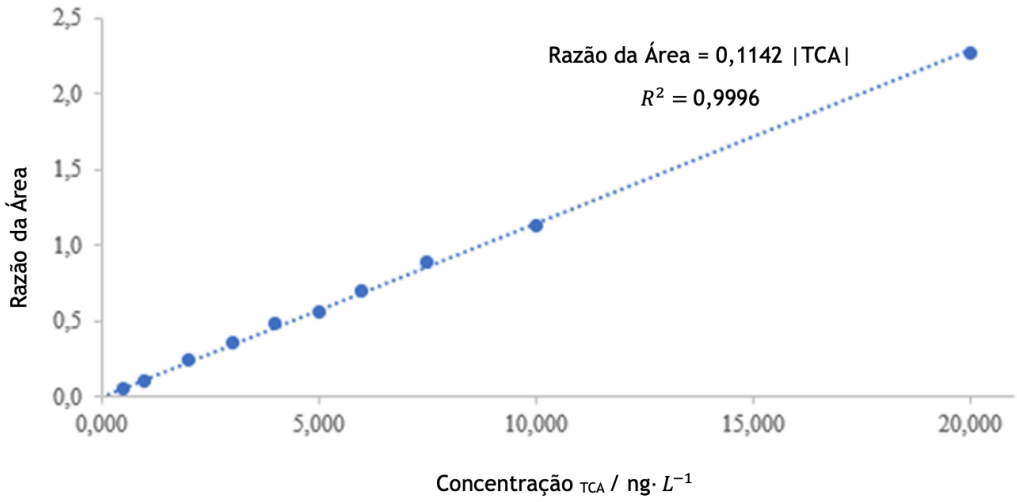


Figura B.2– Reta de calibração por SPME-GC-MS.

Apêndice C – Estatística: valores de p

Os resultados de p obtidos na análise estatística para os ensaios com o programa de referência encontram-se na Tabela C.1 e com as alterações ao programa encontram-se na Tabela C.2. Os testes estatísticos utilizados encontram-se descritos:

- fração de rolhas NQ_{TCA} En1-7 recorreu-se ao teste-t;
- humidade relativa foi avaliada com o teste de *Mann-Whitney*;
- absorvância a 420 nm foi utilizado o teste t (En11-E e En-12-E) e o teste de *Mann-Whitney* (restantes ensaios).

Tabela C.1 – Valores de p da análise estatística para os ensaios de referência realizados no tratamento ICS.

	Valor de p		
Ensaios	**NQ_{TCA}**	**HR**	**Abs_{420}**
En1-A		<0,0001	0,353
En2-A		0,011	-
En3-A		<0,0001	-
En4-B	0,402	<0,0001	-
En5-B		0,013	-
En6-B		0,525	-
En7-C		0,101	-

- não foram realizadas medições.

Tabela C.2 - Valores de p da análise estatística para os ensaios com alterações no programa de referência realizados no tratamento ICS.

	Valor de p	
Ensaios	**HR**	**Abs_{420}**
En8-D	<0,0001	-
En9-D	0,735	-
E10-E	<0,0001	0,118
En11-E	<0,0001	0,020
En12-E	<0,0001	0,131
En13-E	<0,0001	0,271
En14-E	<0,0001	0,670

- não foram realizadas medições.

Apêndice D – Dados da análise *sniffing*

Os resultados das frações de rolhas NQ_{TCA} da análise de *sniffing* encontram-se presentes na Tabela D.1.

Tabela D.1 – Valores das frações de NQ_{TCA} da análise de *sniffing*.

	NQ_{Sniff} / %	
Ensaios	**Antes ICS**	**Após ICS**
En1-A	98,2	98,8
En5-B	97,1	99,3
En7-C	97,6	97,2
En8-D	98,0*	98,3*
En9-D	99,3*	99,4*
En10-E	98,0*	98,3*
En11-E	98,6*	99,4*
En12-E	97,8*	98,8*
En13-E	97,3*	99,0*
En14-E	97,9*	98,5*

*sem confirmação em cromatografia SPME-GC-MS.

Apêndice E - Monitorização das temperaturas

E.1 - En8-D e En9-D

Na Figura E.1 e Figura E.2 encontram-se a monitorização das temperaturas no tratamento ICS da sonda e da corrente de ar à saída do tambor (média) para En8-D e En9-D.

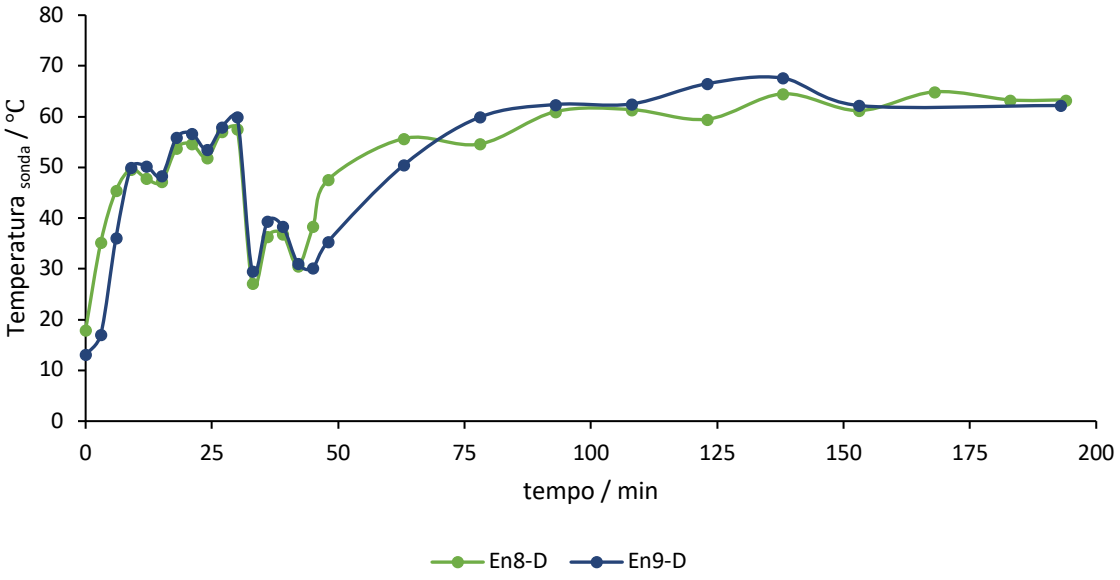


Figura E.1 - Evolução da temperatura da sonda no tratamento ICS - En8-D e En9-D.

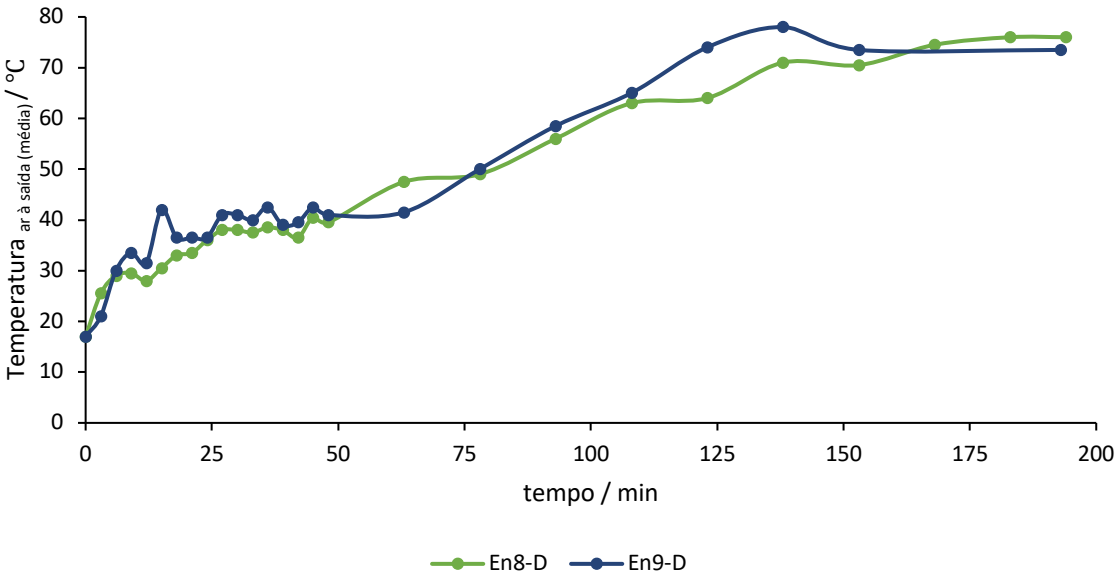


Figura E.2 - Evolução da temperatura da corrente de ar à saída do tambor (média) no tratamento ICS - En8-D e En9-D.

E.2 – En11-E

Tabela E.1 – Monitorização das temperaturas obtidas ao longo do ensaio En11-E no tratamento ICS.

t / min	Sonda		T armadura / ºC		T câmara / ºC	T ar à saída / ºC		
	T / ºC	aquecimento/min	1	2		lado esquerdo	lado direito	média
0	11,5	0,0	58	61	17,2	13	13	13,0
3	26,0	4,8	357	267	56,8	20	21	20,5
6	34,9	3,0	345	263	91,9	23	25	24,0
9	47,9	4,3	340	275	137	27	28	27,5
12	50,3	0,8	343	286	127	27	27	27,0
15	48,1	-0,7	347	276	104	27	26	26,5
18	51,3	1,1	347	275	110	30	30	30,0
21	55,9	1,5	351	277	128	32	32	32,2
24	53,9	-0,7	355	289	111	32	32	32,2
27	53,5	-0,1	347	281	106	33	34	33,5
30	58,1	1,5	354	281	127	35	36	35,5
33	56,1	-0,7	350	288	113	36	35	35,5
36	28,0	-9,4	351	265	105	36	35	35,5
39	33,4	1,8	352	297	127	36	38	37,0
42	26,5	-2,3	352	273	115	37	36	36,5
45	27,3	0,3	351	294	103	36	38	37,0
48	28,0	0,2	350	249	127	41	43	42,0
51	33,0	1,7	343	254	119	40	40	40,0
66	50,6	1,2	344	281	105	42	46	44,0
81	59,9	0,6	347	297	128	48	51	49,5
118	58,9	0,0	348	303	103	55	62	58,5
148	61,9	0,1	341	311	102	65	72	68,5
163	66,4	0,3	354	313	127	69	78	73,5
178	63,6	-0,2	343	304	102	69	78	73,5
193	65,4	0,1	306	266	121	71	80	75,5

E.3 – En12-E

Tabela E.2 - Monitorização das temperaturas obtidas ao longo do ensaio En12-E no tratamento ICS.

t / min	Sonda		T armadura / ºC		T câmara / ºC	T ar à saída / ºC		
	T / ºC	aquecimento/min	1	2		lado esquerdo	lado direito	média
0	16,8	0,0	97	95	21,5	21	21	21,0
3	23,2	2,1	322	252	34,5	27	25	26,0
6	36,7	4,5	349	281	79,5	34	30	32,0
10	52,5	4,0	354	283	135	39	36	37,5
12	53,1	0,3	30	271	127	38	35	36,5
15	50,0	-1,0	353	294	104	36	34	35,0
18	53,0	1,0	354	283	108	39	36	37,5
21	58,2	1,7	351	300	126	40	38	39,0
24	55,4	-0,9	346	299	110	38	37	37,5
27	56,6	0,4	352	299	109	41	39	40,0
30	60,5	1,3	347	289	126	43	40	41,5
33	57,0	-1,2	347	296	109	41	39	40,0
36	56,6	-0,1	348	301	103	42	40	41,0
40	32,2	-6,1	344	297	125	40	41	40,5
43	35,8	1,2	351	302	113	41	39	40,0
46	29,9	-2,0	354	301	108	41	40	40,5
49	34,5	1,5	348	291	124	44	41	42,5
51	28,8	-2,9	356	266	-	40	43	41,5
70	39,0	0,5	348	356	-	41	49	45,0
83	57,7	1,4	347	314	126	54	48	51,0
100	58,4	0,0	361	329	102	54	51	52,5
118	59,3	0,0	346	317	102	57	53	55,0
138	62,2	0,1	345	320	7	65	61	63,0
158	66,4	0,2	353	322	121	73	70	71,5
179	68,4	0,1	350	320	126	77	74	75,5
194	67,0	-0,1	303	269	122	77	75	76,0

E.4 – En13-E

Tabela E.3 - Monitorização das temperaturas obtidas ao longo do ensaio En13-E no tratamento ICS.

t / min	Sonda		T armadura / ºC		T câmara / ºC	T ar à saída / ºC		
	T / ºC	aquecimento/min	1	2		lado esquerdo	lado direito	média
0	18,7	0,0	32	34	23,8	23	24	13,0
3	30,6	4,0	364	255	56,7	27	30	20,5
6	43,3	4,2	348	265	106	31	36	24,0
9	51,7	2,8	347	281	137	34	38	27,5
12	52,0	0,1	347	291	121	34	36	27,0
15	49,5	-0,8	350	295	100	33	35	26,5
18	54,7	1,7	349	284	116	36	39	30,0
21	57,6	1,0	351	295	126	36	40	32,0
24	54,1	-1,2	351	293	105	36	39	32,0
26	54,6	0,3	350	291	104	37	40	33,5
29	59,8	1,7	346	278	126	40	44	35,5
32	58,7	-0,4	355	297	116	40	43	35,5
35	53,0	-1,9	346	275	102	41	45	35,5
38	46,2	-2,3	341	293	126	40	45	37,0
41	50,7	1,5	293	301	119	41	44	36,5
44	31,3	-6,5	301	296	103	39	43	37,0
47	43,4	4,0	296	290	125	41	46	42,0
50	49,0	1,9	290	300	117	41	45	40,0
65	58,0	0,6	300	347	122	48	51	44,0
85	61,5	0,2	347	312	118	52	55	49,5
105	60,7	0,0	351	351	102	58	63	58,5
135	64,0	0,1	358	316	103	68	72	68,5
165	65,5	0,1	354	320	105	74	80	73,5
195	63,3	-0,1	302	262	102	74	80	73,5

E.5 – En14-E

Tabela E.4 - Monitorização das temperaturas obtidas ao longo do ensaio En14-E no tratamento ICS.

t / min	Sonda		T armadura / ºC		T câmara / ºC	T ar à saída / ºC		
	T / ºC	aquecimento/min	1	2		lado esquerdo	lado direito	média
0	20,8	0,0	60	61	27	26	27	26,5
3	31,4	3,5	365	282	57,1	29	33	31,0
6	43,6	4,1	350	275	104	33	38	35,5
9	53,6	3,3	352	286	137	36	40	38,0
12	53,5	0,0	350	286	122	36	39	37,5
15	51,1	-0,8	352	290	101	36	38	37,0
18	55,9	1,6	356	292	117	38	41	39,5
21	58,8	1,0	347	289	125	39	42	40,5
25	55,2	-0,9	345	285	103	39	41	40,0
28	59,5	1,4	347	290	122	40	44	42,0
31	60,2	0,2	356	301	124	41	45	43,0
34	56,2	-1,3	353	299	103	40	44	42,0
37	35,4	-6,9	348	296	119	41	45	43,0
40	43,4	2,7	356	310	125	41	46	43,5
43	33,3	-3,4	343	280	107	41	44	42,5
46	33,8	0,2	346	306	120	41	46	43,5
49	37,2	1,1	348	303	127	42	47	44,5
52	31,4	-1,9	353	308	§05	42	45	43,5
67	55,8	1,6	351	308	128	42	52	47,0
82	57,8	0,1	356	316	109	50	54	52,0
97	59,4	0,1	350	314	108	54	59	56,5
121	64,3	0,2	348	313	124	64	71	67,5
136	64,1	0,0	360	337	115	67	73	70,0
156	64,3	0,0	351	324	107	71	78	74,5
179	66,7	0,1	377	348	122	66,7	83	74,9
194	64,6	-0,1	301	262	119	64,2	82	73,1

Apêndice F- Cálculo do calor transferido

Na Figura F.1 encontra-se o registo da média das temperaturas do ar à saída do tambor determinada com condições iguais no tratamento ICS de volume de solução extrativa de 100 L de água e redução do tempo no passo "centrifugação" com a incorporação do mesmo no passo "rotação do tambor": En15 (sem rolhas) e En14-E.

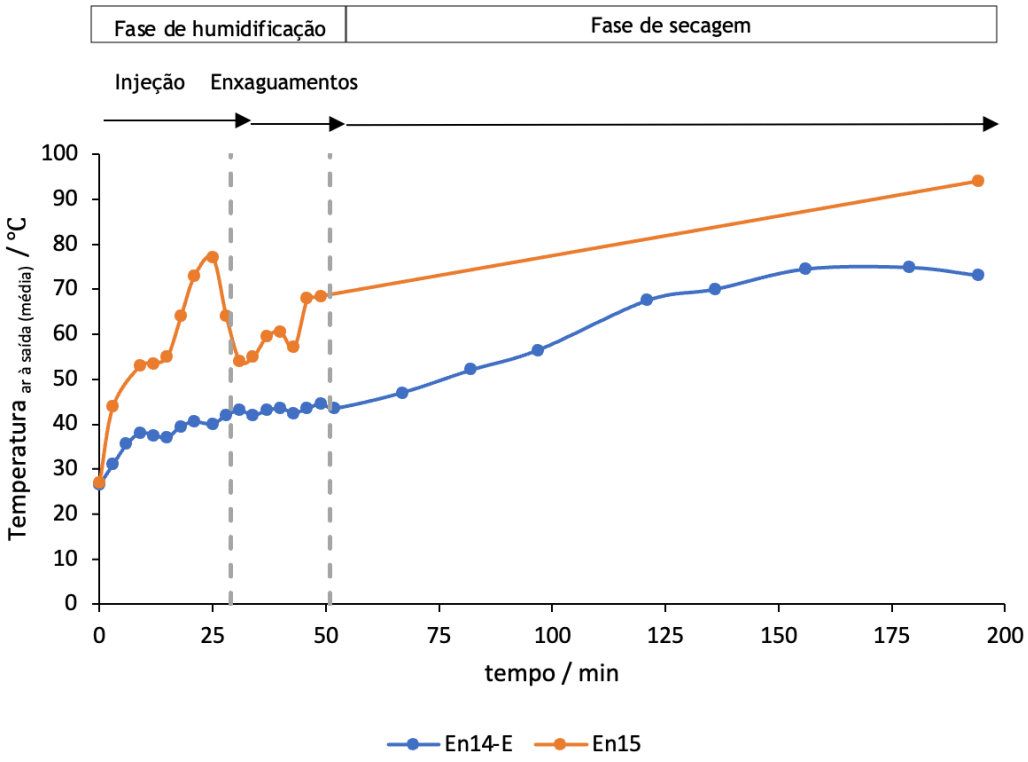


Figura F.1 - Evolução da temperatura da corrente de ar à saída do tambor (média) para o En14-E e En15.

Na Tabela F.1 encontra-se a diferença da média das temperaturas do ar à saída do tambor entre o En14-E e o En-15. Através da lei de conservação de energia, determinou-se o calor transferido da corrente de ar para as rolhas:

$$q = m\, c\, \Delta T$$

Sendo que *m* é a massa das rolhas (40 000 a 6 g/rolha), *c* é o calor específico da cortiça (1,75 kJ/kg·K [12]) e ΔT corresponde à diferença média das temperaturas do ar à saída do tambor entre o En15 (sem rolhas) e o En14-E.

Tabela F.1 – Diferença média das temperaturas do ar à saída do tambor no tratamento ICS entre o En15 (sem rolhas) e En14-E e respetivo calor transferido para as rolhas.

tempo / min	**ΔT / °C**	**Calor transferido / kJ**
0	0,5	210
3	13	5460
9	15	6300
12	16	6720
15	18	7560
18	25	10290
21	33	13650
25	37	15540
28	22	9240
31	11	4620
34	13	5460
37	17	6930
40	17	7140
43	15	6090
46	25	10290
49	24	10080
194	21	8610

Apêndice G – Análise visual

Nas Figuras G.1 a G.8 encontram-se a catalogação das rolhas dos ensaios com as alterações no tratamento ICS onde se verificou melhoria da fração de rolhas NQ_{TCA} (En11-E, En12-E , En13-E e En14-E).

G.1. En11-E

Figura G.1 – Catalogação das rolhas antes do tratamento ICS - En11-E.

Figura G.2 - Catalogação das rolhas após o tratamento ICS - En11-E.

G.2. En12-E

Figura G.3 - Catalogação das rolhas antes do tratamento ICS - En12-E.

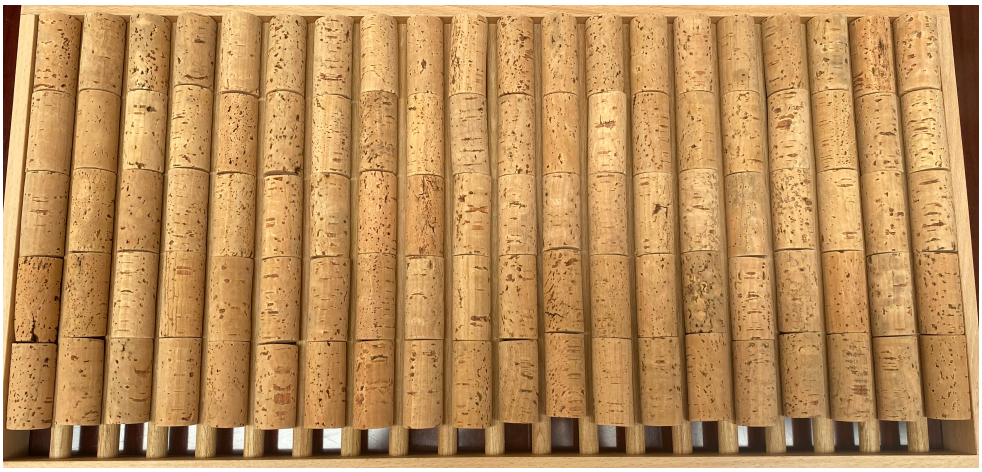



Figura G.4 - Catalogação das rolhas após o tratamento ICS - En12-E.

G.3. En13-E

Figura G.5 - Catalogação das rolhas antes do tratamento ICS - En13-E.

Figura G.6 - Catalogação das rolhas após o tratamento ICS - En13-E.

G.4. En14-E

Figura G.7 - Catalogação das rolhas antes do tratamento ICS - En14-E.

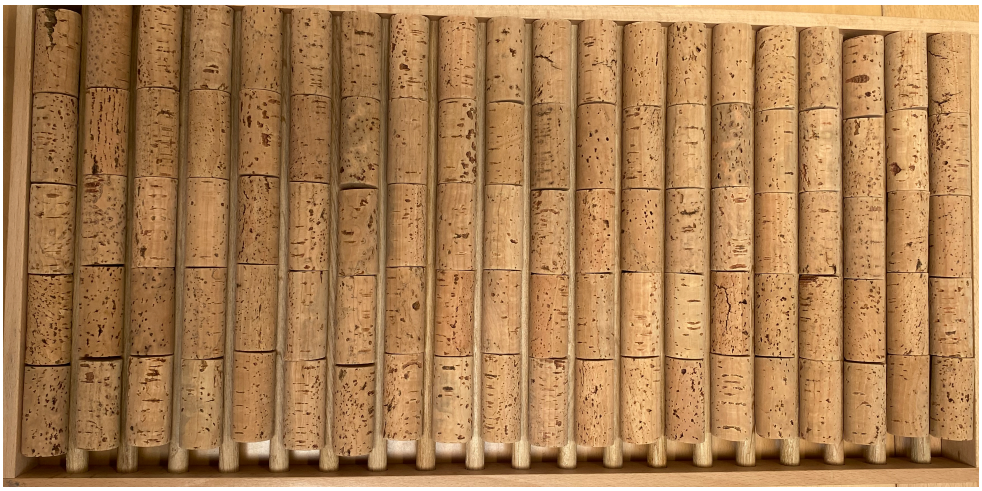



Figura G.8 - Catalogação das rolhas após o tratamento ICS - En14-E.