

Melhoria do processo de lavação de rolhas de cortiça

Marta Silva Morgado

Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar

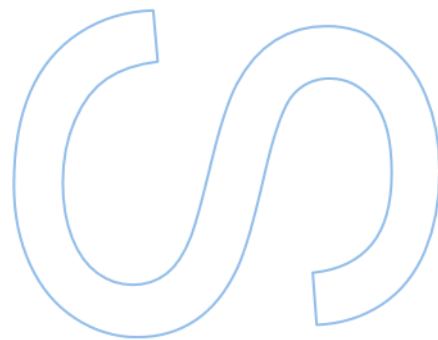
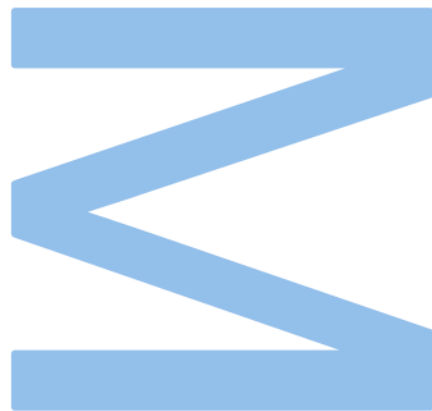
Departamento de Química e Bioquímica

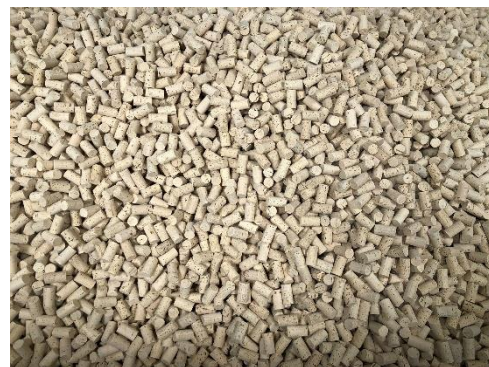
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e Universidade do
Minho

2024



Universidade do Minho





Melhoria do processo de lavação de rolhas de cortiça

Marta Silva Morgado

Relatório de Estágio realizado no âmbito do Mestrado em
Tecnologia e Ciência Alimentar
Departamento de Química e Bioquímica
2024

Orientador

Nuno Filipe Mateus, Professor Catedrático, Faculdade de Ciências
da Universidade do Porto

Supervisor externo na Entidade de Acolhimento

Paula Almeida, Diretora Técnica, Socori S.A.

SOCORI
Groupe Bourrassé



AMORIM

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Engenheira Paula, me dar a oportunidade de realizar este estágio e por toda a orientação e feedback dado no decorrer do mesmo. À Marta, Joana, Liliana, Andreia e Dulce por estarem sempre prontas para me esclarecer qualquer dúvida e pela ajuda imprescindível para realização dos ensaios laboratoriais, mesmo quando a logística era complicada. E aos colaboradores da lavação, Sr. Marco, Quinzito e Cláudio por estarem sempre dispostos a fazer os ensaios que lhes pedia, nunca porem entraves e partilharem todo o conhecimento que tinham.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Nuno Mateus, pela rápida resposta em momentos de necessidade e pela orientação na elaboração deste relatório.

Um obrigada especial à Ana por todo o apoio, partilha de conhecimento, e disponibilidade para me acompanhar e ajudar em tudo o que precisei, sem dúvida que foi crucial para a realização e sucesso deste estágio.

À Filipa, Albertina e Bernardo, por serem os amigos e melhores companhias de almoço que podia pedir.

À D. Paula, Marlene e Isabel por todo o carinho demonstrado e apoio. E à D. Armanda por todo o conhecimento transmitido e paciência.

E por último, mas não menos importante, aos meus pais, irmã e Duarte, pelo apoio incondicional durante todo o meu percurso académico, especialmente, por me darem forças e incentivos quando mais precisava e não me deixarem desistir nunca.

Resumo

O presente relatório de estágio, desenvolvido na empresa Socori S.A, pertencente à Corticeira Amorim, teve como objetivo a melhoria do processo de lavação de rolhas de cortiça, pela redução dos resíduos de peróxidos e valorização da classe visual das rolhas naturais, que resultasse num aumento da rentabilidade de 6%. A melhoria foi realizada sob as lavagens “Natura” e “LNX”. Inicialmente, foi necessário o estudo e observação prévia das diferentes lavagens e respetivas máquinas industriais onde são realizadas, de forma a adquirir informação sobre as variáveis relevantes neste processo e a sua influência no produto lavado.

Todos os ensaios foram realizadas à escala industrial e, inicialmente, numa máquina industrial de 50 mil rolhas. Na otimização da lavagem “Natura”, em rolhas de classe 2º e calibre 45x24 e 49x24, a redução do consumo de reagentes e de água resultou numa redução significativa do teor residual de peróxidos e no aumento da valorização da classe visual, o que levou a um aumento da rentabilidade em 16%. No caso da lavagem “LNX”, foram realizados diversos ensaios sucessivos, que consistiram na alteração da quantidade de produtos químicos consumidos e no fornecimento de calor. Pelos resultados, concluiu-se que a razão ideal entre os sais amoniacais e o peróxido de hidrogénio adicionados deve ser perto de 0,7, uma vez que sob estas condições não havia alteração do aspeto visual das rolhas e houve uma redução apreciável do teor residual de peróxidos. Posteriormente, a lavagem “LNX” foi otimizada na máquina industrial de 100ML rolhas, tendo esta otimização resultado numa redução do teor residual de peróxidos em 68% e num aumento da rentabilidade em 13%, sem afetar a brancura ISO e a humidade relativa das rolhas.

Paralelamente a isto, foi estudado o efeito de diferentes etapas do processo de produção de rolhas de cortiça na estrutura da mesma, por microscopia eletrónica de varrimento, não se tendo verificado alterações ou degradação significativa da estrutura da cortiça. Além disso foram detetados esporos de microorganismos na estrutura da cortiça crua.

Para além disso, com o intuito de perceber quais as condições que melhoram a eficácia na extração do TCA da cortiça, foram realizadas diversas otimizações no tratamento de desinfecção vapoextração. Os resultados sugerem que a alteração das condições na fase de injeção de vapor pode aumentar significativamente a eficácia do tratamento.

Palavras-chave: Rolhas Naturais, Cortiça, Lavação, Vapoextração, Peróxidos, Valorização; 2,4,6 – Tricloroanisol

Abstract

This internship report, developed at the company Socori S.A, aimed to improve the cork stopper washing process by reducing peroxide residues and valorisation of the visual class of natural stoppers, resulting in an increase in profitability of 6%. The improvement was carried out on the “Natura” and “LNX” washes. Initially, it was necessary to study and observe the different washes and the industrial machines where they are carried out, in order to acquire information about the relevant variables in this process and their influence on the washed product.

All tests were carried out on an industrial scale and, initially, on a machine with a maximum capacity of 50,000 stoppers. In the optimization of the “Natura” wash, on stoppers of class 2º and calibre 45x24 and 49x24, the reduction in the consumption of reagents and water was proven in a significant reduction in the residual peroxide content and in the increase in the value of the visual class, which led to an increase in profitability of 16%. In the case of the “LNX” wash, several successive tests were carried out. The optimization tests, which consisted of changing the quantity of chemical products consumed and providing heat, concluded that the ideal ratio between ammonia salts and hydrogen peroxide added should be close to 0.7, since under these conditions there was no change in the visual appearance of the stoppers and there was an appreciable reduction in the residual peroxide content. Subsequently, the “LNX” wash was optimized on the 100ML cork stopper industrial machine, resulting in a 68% reduction in residual peroxide content and an increase in profitability of 13%, without affecting the ISO whiteness and relative humidity of the stoppers.

In parallel, the effect of different stages of the cork stopper production process on the structure of the stopper was studied using scanning electron microscopy, with no significant changes or manipulation of the cork structure being observed. Besides, spores of microorganisms were detected in the cross-cork structure.

In addition, in order to understand which conditions, improve the effectiveness of preventing TCA in cork, several optimizations were made to the vapor extraction disinfection treatment. The results suggest that changing the conditions in the steam injection phase could have a significantly increase treatment efficacy.

Keywords: Natural Cork Stoppers, Washing, Steam extraction, Peroxides, profitability, 2,4,6 – Tricloroanisol.

Índice

Lista de Tabelas	ix
Lista de Gráficos.....	xii
Lista de Figuras	xv
Lista de Abreviaturas	xix
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Indústria Corticeira em Portugal	1
1.3. Empresa.....	2
1.4. Sistemas de Gestão de Qualidade	4
1.5. Tema e objetivos do estágio.....	6
1.6. Organização do relatório	7
2. Cortiça.....	7
2.1. Contexto histórico da cortiça	8
2.2. Origem e distribuição geográfica	8
2.3. Formação e Crescimento da cortiça	10
2.4. Estrutura da cortiça	13
2.5. Composição química.....	16
2.6. Propriedades.....	19
2.7. 2,4,6 – Tricloroanisol (TCA).....	20
2.8. A cortiça como embalagem alimentar.....	22
3. Rolhas de cortiça.....	24
3.1. Tipos de rolhas.....	24
3.2. Tipos de rolhas produzidas no grupo Bourrassé.....	25
3.3. Processo produtivo de rolhas naturais.....	27
3.4. Controlo de Processo	35
3.5. Controlo de Qualidade.....	37

3.6.	Mecanismos de extração e controlo de TCA em rolhas de cortiça – Socori, S.A.	40
4.	Processo de lavação de rolhas naturais	41
4.1.	Branqueamento.....	41
5.	Ensaio de lavação na máquina industrial de 50ML rolhas.....	44
5.1.	Equipamento industrial.....	44
5.2.	Lavação Natural.....	46
5.3.	Lavação LNX.....	54
6.	Ensaio de lavação na máquina industrial de 100ML rolhas.....	67
6.1.	Equipamento industrial.....	67
6.2.	Lavação LNX.....	69
7.	Métodos de extração do TCA de pranchas e rolhas de cortiça	75
7.1.	Estudo da estrutura da cortiça após diferentes etapas do processo de produção.....	76
7.2.	Otimização do Tratamento de desinfeção Vapoextração.....	81
	Conclusão.....	88
	Referências Bibliográficas	90
	Anexos	95
	Anexo A – Fluxograma do processo produtivo de rolhas de cortiça natural.....	95
	Anexo B – Resultados obtidos nos ensaios industriais de otimização da lavação Natural.....	97
	Anexo C - Resultados obtidos nos ensaios industriais de otimização da lavação LNX	98
	Anexo D – Análise Estatística	103

Lista de Tabelas

Tabela 1. Rolhas comercializadas pelo Grupo Bourrassé. <i>Retirado de https://www.bourrassé.com/en/category/our-range/ (Acesso a 15 janeiro 2024)</i>	25
Tabela 2. Receita da Lavação Natura.....	46
Tabela 3. Receita otimizada da Lavação Natura, denominada de p45-A	48
Tabela 4. Projeção do número rolhas de classe 2º e número de milheiros lavados com Natura por ano, para o calibre 45x24 e 49x24.	49
Tabela 5. Valores obtidos do teor de peróxido residual, nos ensaios de otimização da Lavação Natura	51
Tabela 6. Faturação por milheiro de cada classe para o calibre 45x24 e 49x24	52
Tabela 7. Receita da lavação LNX na máquina industrial de 50ML rolhas.	54
Tabela 8. Descrição das melhorias realizadas para cada ensaio de otimização da lavação LNX.	55
Tabela 9. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para as rolhas lavadas com a receita standard (LNX).....	56
Tabela 10. Receita utilizada no ensaio A.	57
Tabela 11. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio A.	58
Tabela 12. Receita utilizada no ensaio B	58
Tabela 13. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio B.	59
Tabela 14. Receita utilizada no ensaio C.	60
Tabela 15. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio C.	60
Tabela 15. Receita utilizada no ensaio D.	61
Tabela 17. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio D.	62
Tabela 18. Receita utilizada no ensaio E.	62
Tabela 19. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio E.	63
Tabela 20. Receita utilizada no ensaio F.	63
Tabela 21. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio F.....	64
Tabela 22. Receita utilizada no ensaio G.....	64
Tabela 23. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio G	65
Tabela 24. Receita da lavação LNX na máquina industrial de 100ML rolhas.	69
Tabela 25. Receita do ensaio G1, na máquina industrial de 100ML rolhas	70
Tabela 26. Receita do ensaio H1, na máquina industrial de 100ML rolhas.	70
Tabela 27. Faturação por milheiro de rolhas lavadas com LNX, de cada classe e calibre 45x24.....	73
Tabela 28. Programa tratamento desinfeção vapoextração original – Ensaio A.....	83

Tabela 29. Programa realizado no ensaio B.	84
Tabela 30. Programa utilizado no ensaio C.	85
Tabela 31. Programa utilizado no ensaio D.	85
Tabela 32. Programa utilizado no ensaio E.....	86
Tabela B.1. Amplitude da temperatura na etapa de oxidação obtidos nos ensaios de otimização da lavação Natura, em rolhas de classe 2º.....	96
Tabela B.2. Média dos valores de humidade relativa obtidos nos ensaios de otimização da lavação Natura, em rolhas de classe 2º.....	96
Tabela B.3. Percentagens obtidas, para cada ensaio de otimização da lavação Natura sob o calibre 45x24, no desdobramento em classe nas máquinas de 2ª escolha eletrónica.....	96
Tabela B.4. Percentagens obtidas, para cada ensaio de otimização da lavação Natura sob o calibre 49x24, no desdobramento em classe nas máquinas de 2ª escolha eletrónica.....	97
Tabela C.1. Valores de teor residual de peróxidos obtidos para os ensaios de otimização da lavação LNX realizados na máquina industrial de 50ML rolhas, nos 7 dias consecutivos à sua realização.....	97
Tabela C.2. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para a lavação LNX, realizada na máquina industrial de 50ML rolhas.....	98
Tabela C.3. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio A de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.....	98
Tabela C.4. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio B de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.....	98
Tabela C.5. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio C de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.....	99
Tabela C.6. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio D de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.....	99
Tabela C.7. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio E de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas	99
Tabela C.8. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio F de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.....	100
Tabela C.9. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio G de	

otimização da lavagem LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.....	100
Tabela C.10. Valores de humidade relativa obtidos para os ensaios de otimização da lavagem LNX realizados na máquina industrial de 100ML rolhas, nos 7 dias consecutivos à sua realização.....	100
Tabela C.11. Valores de humidade relativa obtidos para os ensaios de otimização da lavagem LNX realizados na máquina industrial de 100ML rolhas, nos 7 dias consecutivos à sua realização.....	101
Tabela C.12. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para a lavagem LNX, realizada na máquina industrial de 50ML rolhas.....	101
Tabela C.13. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio G1 de otimização da lavagem LNX, realizado na máquina industrial de 100ML rolhas.....	101
Tabela C.14. Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio H1 de otimização da lavagem LNX, realizado na máquina industrial de 100ML rolhas.....	102
Tabela C.15. Percentagens obtidas, para cada ensaio de otimização da lavagem LNX realizado na máquina industrial de 100ML rolhas, no desdobramento em classe nas máquinas de 2ª escolha eletrónica.....	102

Lista de Gráficos

Gráfico 1. Amplitude da temperatura na etapa de oxidação, expressa em graus Celcius, em ambos os ensaios de lavação Natura e p45-A, para o calibre 49x24 e classe 2º. Não foram detetadas diferenças estatisticamente significativas entre o controlo (Natura) e a otimização (p45-A).....	50
Gráfico 2. Amplitude da temperatura na etapa de oxidação, expressa em graus Celcius, em ambos os ensaios de lavação Natura e p45-A, para o calibre 45x24. Não foram detetadas diferenças estatisticamente significativas entre o controlo (Natura) e a otimização (p45-A).....	50
Gráfico 3. Humidade relativa das rolhas para os ensaios de otimização da Lavação Natura.....	51
Gráfico 4. Análise das classes em escolha eletrónica da lavação Natura e da lavação p45-A, para o calibre 45x24 e 49x24, classe 2º.	52
Gráfico 5. Valorização da lavação Natura e p45-A, para rolhas de classe 2º e calibre 45x24 e 49x24	53
Gráfico 6. Projeção de faturação anual para a lavação Natura e para a lavação p45-A, para ambos os calibres 45x24 e 49x24.....	53
Gráfico 7. Rentabilidade das otimizações realizadas, que culminaram na receita p45-A, para ambos os calibres 45x24 e 49x24 e total.	53
Gráfico 8. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução da lavação LNX. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR.	56
Gráfico 9. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação A. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.	57
Gráfico 10. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação B. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.	59
Gráfico 11. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação C. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.	60

Gráfico 12. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação D. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.....	61
Gráfico 13. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação E. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.	63
Gráfico 14. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação F. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.	64
Gráfico 15. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação G. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.	65
Gráfico 16. Análise geral do teor residual de peróxidos para cada ensaio de lavação. A – Redução do teor residual de peróxidos, em percentagem, para as 7 otimizações realizadas; B – Dia de análise, para cada otimização, em que a conformidade do teor residual de peróxidos foi atingida.....	66
Gráfico 17. Análise da Brancura ISO e da coordenada b* para cada ensaio de lavação. A – Valores da brancura ISO para cada otimização. Os resultados apresentaram diferenças estatísticas entre o ensaio C, o ensaio D e o controlo (LNX); B – Valores da coordenada b* para cada otimização. Os resultados apresentaram diferenças estatísticas entre o ensaio C, o ensaio D e o controlo (LNX).	67
Gráfico 18. Redução do teor residual de peróxidos, em percentagem, para os ensaios de lavação: A – H1; B – G1.....	71
Gráfico 19. Humidade relativa das rolhas nos 7 dias consecutivos aos ensaios de lavação LNX (controlo), G1 e H1, realizados na máquina industrial de 100ML rolhas. Não foram detetadas diferenças estatisticamente significativas entre os ensaios e o controlo.....	72
Gráfico 20. Análise da Brancura ISO e da coordenada b* para cada ensaio de lavação – LNX (controlo), G1 e H1. Não foram detetadas diferenças estatisticamente significativa entre os ensaios G1, H1 e o controlo (LNX).....	72
Gráfico 21. Análise das classes em escolha eletrónica da lavação H1, G1 e LNX.....	73
Gráfico 22. Valorização da lavação H1, G1 relativamente à lavação LNX.	74

Gráfico 24. Projeção de faturação anual para a lavação LNX, G1 e H1	74
Gráfico 23. Rentabilidade para a lavação G1 e H1.	74
Gráfico 25. Eficácia do tratamento dos ensaios A, B, C, D e E, determinada pela percentagem de lotes de standard e de retratamentos.	86

Lista de Figuras

Figura 1. Unidades de Negócio da Corticeira Amorim.....	3
Figura 2. Unidades Industriais que constituem a Unidade de Negócio Amorim Cork. ...	3
Figura 3. Exemplo de uma rolha certificada como FSC®. Retirado de https://www.amorim.com/pt/media/noticias/corticeira-amorim-fornece-primeiras-rolhas-fsc-para-portugal/960/ (acesso a 11 janeiro 2024)	6
Figura 4. Distribuição geográfica do montado e produção anual de cortiça por país. Retirado de Montado - Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça (acesso a 29 dezembro 2023).....	10
Figura 5. Representação esquemática dos tecidos de um sobreiro jovem antes da desboia. Adaptado de (Oliveira, 2015).....	10
Figura 6. Remoção de uma prancha de cortiça durante o descortiçamento. Retirado de https://www.amorimcorkflooring.pt/descorticamento (acesso a 29 dezembro 2023) ...	12
Figura 7. Imagem, obtida por microscopia eletrónica de varrimento, da ondulação das paredes celulares das células que compõem a cortiça. A escala é de 100 µm e a ampliação x500.....	13
Figura 8. Disposição das células de cortiça em 3 direções de corte, representadas pelas setas. As letras A, B e C representam três planos de crescimento. Adaptado de (Silva et al., 2005).....	14
Figura 9. Imagem da estrutura da cortiça visualizada no Plano tangencial, obtida a partir de microscopia eletrónica de varrimento. A escala é 100 µm e a ampliação é x500. ..	15
Figura 10. Imagens da estrutura da cortiça de reprodução do sobreiro Quercus suber, obtidas a partir de microscopia eletrónica de varrimento. b – Plano transversal; c – Plano Radial. A escala é 20 µm. Adaptado de (Pereira, 2015).....	15
Figura 11. Imagens da superfície de uma rolha que permitem visualizar os canais lenticulares, obtidas por sistemas de análise de imagens. A – Plano Tangencial; B – Plano Radial; C – Plano Transversal. Adaptado de (Oliveira, 2015).	16
Figura 12. Estrutura da suberina. Retirado de (Cordeiro et al., 1998).	17
Figura 13. Monómeros da lenhina: (A) álcool trans-sinapílico, (B) álcool trans-coniferílico; (C) álcool trans-p-comarílico. Adaptado de (Le Floch et al., 2015).	18
Figura 14. Principal mecanismo de biossíntese de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) a partir do precursor 2,4,6 – triclorofenol (TCP), catalisado pela enzima clorofenol O-metiltransferase (CPOMT). Adaptado de (Zhang et al., 2016).	21

Figura 15. Tipos de rolhas de cortiça utilizadas no engarrafamento de vinhos. A – Rolha de cortiça natural; B – Rolha colmatada; C – Rolha Técnica e D – Rolha Aglomerada. Adaptado de (APCOR B).	24
Figura 16. Atividade de descortiçamento. A – Execução de golpes com um machado que penetram a cortiça; B – Marcação do tronco após a realização do descortiçamento. Retirado de https://www.amorimcorkflooring.pt/descorticamento (acesso a 29 dezembro 2023)	27
Figura 17. Prancha de cortiça após o descortiçamento. Retirado de https://pt.fsc.org/pt-pt/cortica-fsc-uma-escolha-natural (acesso a 9 janeiro 2024)	28
Figura 18. Estaleiro da Socori, S.A. – Pranchas de cortiça empilhadas sobre vigas e cobertas por chapas e vigas. Retirado de https://www.linkedin.com/company/socori-bourrasse/posts/?feedView=all (acesso a 17 janeiro 2024)	28
Figura 19. Processo de cozedura de cortiça. Retirado de https://procor.pt/galeria (acesso a 17 janeiro 2024)	29
Figura 20. A - Fardo de cortiça antes da cozedura; B – Fardo de cortiça após a cozedura em estabilização por 24h.	30
Figura 21. Defeitos encontrados em rolhas de cortiça natural. A1, A2 – Bicho: Galerias ocas e redondas formadas pela formiga <i>Crematogaster scutellaris</i> Ol., no corpo e no topo da rolha, respetivamente; B - Bicho: Galeria, preenchida por excrementos, formada pela cobrilha; e C – Mancha Amarela.	31
Figura 22. Processo produtivo de rolhas de cortiça natural. A – Rabaneação de pranchas de cortiça; B – Brocagem semiautomática. Retirado de https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/percurso-industrial/rolhas-naturais/ (acesso 17 janeiro 2024)	32
Figura 23. Produtos obtidos na escolha eletrónica de cavacos. A – Cavacos; B – Lenha; C – Raça fina.	32
Figura 24. Retificação dimensional de rolhas de cortiça natural. 1 – Visualização do corpo; 2 – Visualização do topo. A – Rolha não retificada; B – Rolha ponçada; C – Rolha topejada e ponçada.	33
Figura 25. Detecção, por Raio-X, de cobrilha no interior da rolha.	34
Figura 26. 1 - Higrómetro “Aquaboy” do tipo KOM I (graduado de 0 a 10%) marca K.P. MUNDINGER GMBH, ou equivalente. 2 - Agulhas de 17 mm.....	37
Figura 27. Equipamento utilizado para a medição do teor residual de peróxidos.	39
Figura 28. Máquina de lavação “Vinox 3” utilizada nos ensaios industriais.	44
Figura 29. Diferentes componentes da máquina de lavação Vinox 3. A – Consola tátil; B – Manga de aspiração/descarga; C – Tambor fechado; D – Tubo de exaustão; E – Zona	

de carga; F – Mangas de carga do tambor; G - Interior do tambor; H – Balança com célula de carga; I – Bomba de diafragma; J – Permutador Trás; K – Permutador Veio; L – Entrada dos reagentes para o tambor; e M – Motor de rotação.	45
Figura 30. Rolhas lavadas com a lavagem Natural.	46
Figura 31. Rolhas lavadas com lavagem LNX.	54
Figura 32. Diferentes componentes da máquina de lavagem NLLV1. A – Consola tátil; B – Tambor fechado; C – Zona de carga; D – Girafa de descarga; E – Balança com célula de carga; F – Entrada de calor pelo veio; e G – Entrada de calor pela parte de trás da máquina.	68
Figura 33. Imagens de microscopia eletrónica de varrimento da estrutura da cortiça com ampliação x150. A – exterior de rolha crua; B – interior de rolha crua; C - após cozedura na caldeira; D – após cozedura na ATMOS; E – exterior de rolha tratada por desinfeção vapoextração; F - interior de rolha tratada por desinfeção vapoextração; G – exterior de rolha lavada com LNX; H – interior de rolha lavada com LNX.	77
Figura 34. Imagens de microscopia eletrónica de varrimento da estrutura da cortiça com ampliação x500. A – exterior de rolha crua; B – interior de rolha crua; C - após cozedura na caldeira; D – após cozedura na ATMOS; E – exterior de rolha tratada por desinfeção vapoextração; F - interior de rolha tratada por desinfeção vapoextração; G – exterior de rolha lavada com LNX; H – interior de rolha lavada com LNX.	78
Figura 35. Representação esquemática do planeamento de recolha de amostras na 2ª análise.	79
Figura 36. Imagens de microscopia eletrónica de varrimento da estrutura da cortiça com ampliação x500. A – cortiça crua; B – cortiça após cozedura na caldeira; C – cortiça após cozedura na ATMOS; D – cortiça após cozedura na caldeira e na ATMOS; E – cortiça após cozedura na caldeira e estabilização na casa da cortiça 1; F – cortiça após cozedura na ATMOS e estabilização na casa da cortiça 1; G – cortiça após cozedura na caldeira e na ATMOS e estabilização na casa da cortiça 1; H – cortiça após cozedura na caldeira e estabilização na casa da cortiça 2; I – cortiça após cozedura na ATMOS e estabilização na casa da cortiça 2; J – cortiça após cozedura na caldeira e na ATMOS e estabilização na casa da cortiça 2.	80
Figura 37. Imagem de microscopia eletrónica de varrimento da estrutura da cortiça numa rolha com mancha amarela. A – ampliação x500; B – ampliação x2000.	81
Figura 38. Máquina industrial “Vinox 2” utilizada nos ensaios industriais de otimização do tratamento de desinfeção Vapoextração e respetivos componentes. A – Consola tátil; B – Tambor fechado; C – Zona de carga; D – Mangas de carga do tambor; E – Manga de aspiração/descarga; F – Silos de descarga; G – Carros.	82

Figura A.39. Fluxograma do processo de produção de rolhas de cortiça natural na Socori, S.A.....	96
--	----

Lista de Abreviaturas

FCUP	FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
TCA	2,4,6 - TRICLOROANISOL
MEE	MÁQUINAS DE ESCOLHA ELETRÓNICA
UP	UNIVERSIDADE DO PORTO
100ML	100 MIL
50ML	50 MIL
CIPR	CÓDIGO INTERNACIONAL DE PRÁTICAS ROLHEIRAS
ISO	INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION
UN	UNIDADES DE NEGÓCIO
UI	UNIDADES INDUSTRIAIS
CIP	CONTROLO INDIVIDUAL POR PRESSÃO

1. Introdução

1.1. Enquadramento

O presente relatório resulta das atividades desenvolvidas num estágio curricular de 9 meses, realizado em ambiente empresarial na Corticeira Amorim – Unidade Industrial Socori, em Rio Meão. Este estágio foi realizado no Departamento Técnico e setor de Lavação, para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia e Ciência Alimentar, sendo o seu objetivo a melhoria do processo de lavação de rolhas naturais de cortiça.

Inicialmente, foi feita a integração no Departamento Técnico e no setor da lavação, aprofundando-se o conhecimento acerca do fluxo de fabrico das rolhas de cortiça e do fluxo do setor de lavação. De seguida, procedeu-se à aquisição de conhecimento relativamente às lavações executadas, sendo o foco a lavação Natura. Após o estudo da situação inicial da lavação Natura, foram realizadas alterações na receita e estudados os efeitos dessas modificações. Para além disso, também se realizaram melhorias na lavação LNX, com o intuito de aumentar a rentabilidade das classes visuais e reduzir o teor de peróxidos das rolhas após a lavação.

Paralelamente, foi analisado, recorrendo ao microscópio eletrónico de varrimento, o efeito das diferentes etapas do processo produtivo na estrutura da cortiça e na sua composição elementar.

Para além disso, tive a oportunidade de desenvolver outro projeto, que consistia na otimização do tratamento de desinfecção vapoextração, com o objetivo de melhorar a eficácia na extração do 2,4,6 – tricloroanisol (TCA).

1.2. Indústria Corticeira em Portugal

O setor da cortiça é dos mais ativos em Portugal, tendo um volume de negócios de 1,9 mil milhões de euros, o que corresponde a 0,4% do total da economia portuguesa. Esta forte atividade também é evidenciada pela existência de 815 empresas dedicadas a este setor, das quais 78% se localizam no concelho de Santa Maria da Feira. Para além disso, 34% da área florestal de sobreiro mundial, cujo ecossistema é designado de montado, localiza-se em Portugal e 22% da floresta nacional é constituída por sobreiros (ICNF, 2019; Rodrigues et al., 2023).

Para além de ser o maior produtor, Portugal é também o maior exportador de rolhas de cortiça, tal que mais de 67% das exportações no setor de cortiça são portuguesas, o que corresponde a um valor de 1.2 mil milhões de euros. Esta exportação é realizada para mais de 130 países, sendo que 70% têm como destino a Europa. Ademais, 71%

das exportações são rolhas, traduzindo-se num valor de 760 milhões de euros e tendo como destino a indústria vinícola, e 26% são materiais de construções e de decoração, o que corresponde a um valor de 278 milhões de euros (APCOR, 2019).

1.3. Empresa

1.3.1. Corticeira Amorim

A Corticeira Amorim iniciou a sua atividade no negócio da cortiça em 1870, aquando da fundação de uma fábrica de produção manual de rolhas, localizada em Vila Nova de Gaia. Passados 150 anos, a Corticeira Amorim, presente nos 5 continentes e em mais de 100 países, é líder mundial destacado do setor da cortiça, sendo a maior empresa transformadora de produtos de cortiça do mundo, com um volume de negócios de 1021 milhões de euros. Para além disto, é a única empresa portuguesa líder mundial no seu negócio.

Com cerca de 5000 colaboradores, 10 unidades de preparação de matéria-prima, 20 unidades industriais e 63 empresas de distribuição, é uma empresa guiada por uma visão de crescimento sustentado, que se distingue pela qualidade, inovação e performance exemplares.

A Corticeira Amorim, ao longo dos anos, alargou as suas atividades para além da produção de rolhas, tal que atualmente apresenta-se organizada em cinco Unidades de Negócio (UN) (Fig. 1): Matérias-primas (Amorim Florestal, S.A.), Rolhas (Amorim Cork, S.A.), Revestimentos (Amorim Cork Flooring), Aglomerados Compósitos (Amorim Cork Composites, S.A.) e Isolamentos (Amorim Cork Insulation, S.A.). Para além destas UN, em 2014 foi criada a Amorim Cork Ventures, que visa incentivar a inovação e empreendedorismo no setor da cortiça, através de investimentos em investigação e desenvolvimento, o que permite a expansão de novos negócios envolvendo a cortiça, bem como o melhoramento nos processos e produtos e consequente satisfação das necessidades dos clientes. Para além disso, é uma empresa associada à qualidade, sendo certificada.

A Unidade de Negócios de Rolhas (Amorim Cork, S.A.) divide-se em 9 Unidades Industriais (UI), para que consiga satisfazer as necessidades tanto do mercado como dos clientes. Estas unidades e respetivas áreas, estão representadas na Figura 2.

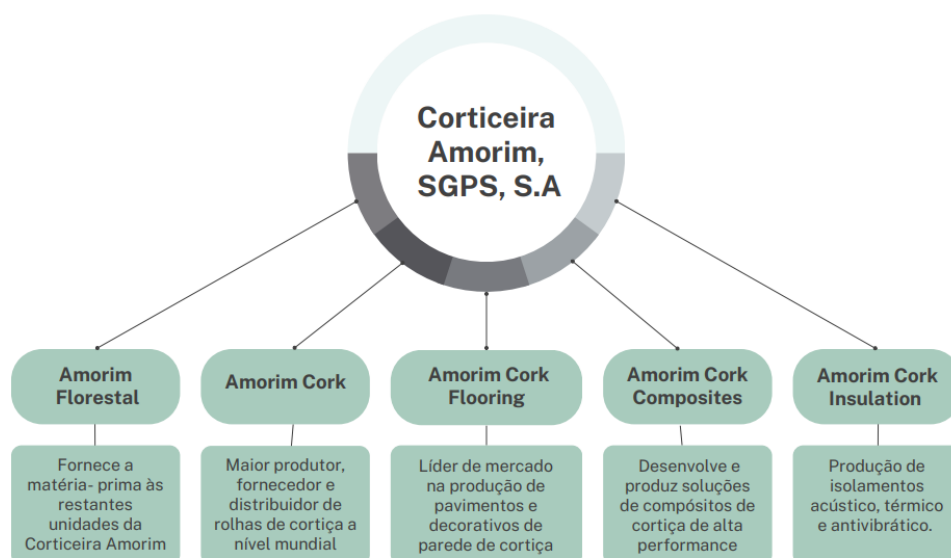


Figura 1. Unidades de Negócio da Corticeira Amorim.

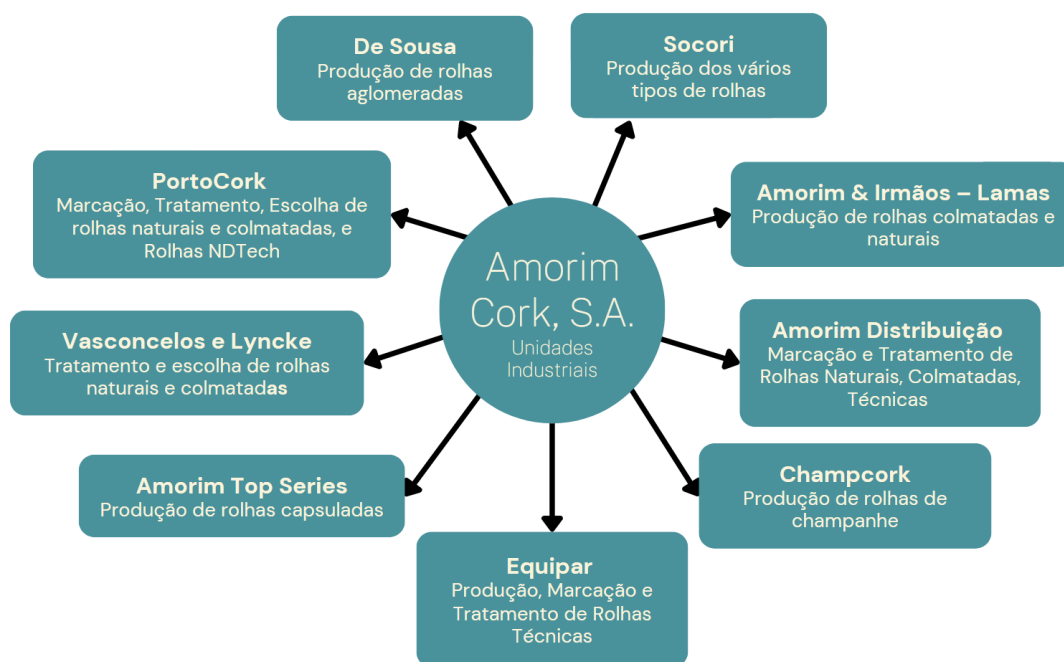


Figura 2. Unidades Industriais que constituem a Unidade de Negócio Amorim Cork.

1.3.2. Grupo Bourrassé/Socori, S.A.

A Bourrassé foi fundada em 1900 por Jean-Baptiste, contudo em 1968 Christian Bourrassé assumiu o comando do negócio, que se foi expandindo internacionalmente. Em 1988, foi fundada a Socori – Sociedade de cortiças de Rio Meão S.A, como uma filial em Portugal.

Devido à falta de sucessor e com o desejo de que houvesse a continuidade, crescimento e manutenção da independência da marca, em 2017, a sociedade Etablissements Christian Bourrassé foi adquirida pelo Grupo Amorim. Desta forma, a Socori foi também integrada, contudo continua a ser gerida de forma independente, tendo o processo de integração do Grupo Bourrassé terminado em 2022.

A Socori localiza-se na Rua da Tapadinha, em Rio Meão e está dividida em duas unidades, a Socori 1 e a Socori 2, sendo que na Socori 1 estão localizados os blocos A, B, C e o estaleiro, enquanto a Socori 2 apenas inclui o bloco D. No bloco A, realiza-se a preparação da cortiça e a produção de rolhas naturais e técnicas, enquanto as rolhas aglomeradas são produzidas no Bloco B. Já no Bloco D as rolhas são marcadas, tratadas e embaladas. O estaleiro de cortiça da Socori é um dos maiores do mundo, tendo cerca de 6 hectares. Esta empresa conta com cerca de 280 colaboradores e 95% da sua produção é exportada para vários mercados, como França, Espanha, Itália e Chile.

Em 2023, foram produzidas 700 milhões de rolhas e a faturação foi de 64 milhões de euros.

Para além disto, a Socori apresenta duas certificações: Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR), obrigatória para todas as empresas da indústria da cortiça, e Conselho de Gestão Florestal (FSC), que garante a compra de cortiça certificada.

1.4. Sistemas de Gestão de Qualidade

A qualidade tem tido cada vez mais importância na produção de produtos, uma vez que a exigência e atenção do cliente tem vindo a aumentar e a vida moderna é mais dependente do bom funcionamento dos produtos. Posto isto, a sua gestão é também cada vez mais importante pois, citando Norman Augustine, “ It costs a lot to produce a bad product.”, ou seja, o preço de produzir um mau produto é muito elevado.

A gestão da qualidade planeia, controla, garante e melhora a qualidade e é fortemente apoiada por normas e certificações. Estas, por sua vez, são vistas pelos clientes como a confiança no produto e são uma linguagem mundial, sendo por isso entendidas por

todos. A indústria corticeira aposta na certificação com o intuito de melhorar continuamente a qualidade dos seus produtos, de se manter modernizada e atingir os altos padrões de qualidade (APCOR A).

O Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR) é um conjunto de normas a praticar na fabricação de rolhas de cortiça, que em 1997 se tornou uma referência internacional, e que é constantemente atualizado para que esteja de acordo com os avanços tecnológicos e descobertas mais recentes. O CIPR inclui normas relativas ao ambiente, higiene e segurança no trabalho. O seu cumprimento por parte das empresas é avaliado por auditorias realizadas anualmente por uma entidade externa e comprovado pela certificação internacional Systecode. Esta certificação é uma garantia de qualidade e fiabilidade e divide-se em 3 níveis: Base, Premium e Excellence. O Systecode Excellence é o mais exigente e promove a prática de requisitos associados à higiene e segurança no trabalho, à sustentabilidade e ao impacto ambiental (APCOR A). No caso da Socori, esta é certificada pelo nível Excellence.

O Hazard Analysis and Critical Control Points (Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controlo) ou HACCP (APPCC) é um método reconhecido internacionalmente, que visa garantir a segurança dos alimentos através da análise, identificação e controlo das etapas de toda a cadeia de produção, desde a matéria-prima até ao consumo do produto final, onde possa haver riscos químicos, físicos e/ou biológicos (Safe Food Alliance). É recomendado pela Comissão do Codex Alimentarius e é uma forma sistemática e científica de prevenir a ocorrência de problemas. Baseia-se na aplicação de 7 princípios, tal que primeiro identifica-se todos os possíveis perigos e medidas de controlo, desde a produção primária até ao consumidor final, depois identifica-se os pontos críticos de controlo (PCC), ou seja, as etapas em que o perigo é destruído ou removido. De seguida, define-se os limites críticos validados e o seu procedimento de monitorização para cada PCC e estabelece-se o plano de ação a adotar caso os limites críticos sejam ultrapassados. Por fim, valida-se o plano HACCP e implementa-se um procedimento de verificação que confirme que o plano funciona como devido. Também é importante que haja documentos relativos aos procedimentos efetuados e registos após a implementação do plano (APCOR A; Certif; FDA, 2022). Na indústria corticeira a implementação deste método é importante, uma vez que, as rolhas de cortiça entram em contacto com o vinho que é um produto alimentar (APCOR A).

A norma FSSC 22000 – Food Safety System Certification foca-se na segurança dos alimentos e consiste num modelo de certificação que pode ser usado pelas empresas para garantir a segurança dos alimentos em toda a cadeia de produção e melhorarem

os seus sistemas de gestão de segurança dos alimentos. A indústria corticeira pode beneficiar desta norma uma vez que está incluída no setor de embalagem alimentar e a produção de embalagens seguras é crucial para a não contaminação do produto alimentar embalado (FSSC).

A Certificação FSC aplica-se à indústria corticeira visto que esta transforma e processa produtos florestais certificados, permitindo que as empresas rotulem as rolhas de cortiça como FSC® (Forest Stewardship Council) (Fig.3), demonstrando que os materiais usados na produção advêm de florestas com gestão responsável das áreas florestais, salvaguardando as funções económicas, ambientais e sociais. Para além disso, verifica a rastreabilidade de produtos certificados, desde a floresta até ao consumidor final (APCOR A; FSC® - Portugal). Em Portugal, 19% do Montado de sobro é certificado FSC, o que corresponde a 150 mil hectares (APCOR A; FSC® - Portugal).



Figura 3. Exemplo de uma rolha certificada como FSC®. Retirado de <https://www.amorim.com/pt/media/noticias/corticeira-amorim-fornece-primeiras-rolhas-fsc-para-portugal/960/> (acesso a 11 janeiro 2024)

1.5. Tema e objetivos do estágio

O tema do presente estágio intitula-se de “Melhoria do processo de lavação de rolhas de cortiça” e tem como objetivo melhorar as atuais receitas e programas da lavação de modo a valorizar visualmente a classe das rolhas naturais. As valorizações devem ser validadas com a análise das classes em máquinas de escolha eletrónica e com elas pretende-se obter uma projeção de ganho anual de 66 667€ e consequente aumento da rentabilidade em 6%. Além disso, outro objetivo é reduzir o teor de resíduos de peróxido em rolhas naturais, sendo estes resultados validados pela quantificação dos resíduos de peróxido.

1.6. Organização do relatório

O relatório de estágio encontra-se dividido em 8 capítulos que, por sua vez, incluem diversos subcapítulos.

O capítulo 1 compreende a introdução, no qual são referidos o enquadramento do estágio e do relatório, bem como o seu tema e objetivos. Além disso, ainda contém um breve resumo da indústria corticeira em Portugal, bem como da(s) empresa(s) onde foi realizado o estágio.

O capítulo 2 compreende uma visão geral da cortiça, nomeadamente da sua origem, formação, estrutura, composição e propriedades físico-químicas, bem como a aplicação da cortiça na indústria alimentar.

No capítulo 3 é descrito o processo produtivo das rolhas de cortiça natural, os controlos de qualidade inerentes ao mesmo e os mecanismos existentes para extração da molécula 2,4,6 – Tricloroanisol (TCA).

Por sua vez, no capítulo 4, é feita uma descrição pormenorizada do processo de branqueamento inerente à lavação.

De seguida, no capítulo 5 e 6 são descritos os processos e ensaios realizados à escala industrial em máquinas de 50ML e 100 ML rolhas, respetivamente. Além disso, inclui os resultados obtidos e a sua análise.

No capítulo 7, é realizada a descrição dos mecanismos utilizados na extração do TCA e os resultados obtidos da otimização dos mesmos e do estudo da estrutura da cortiça.

Por fim, no capítulo 8, são apresentadas as conclusões e perspetivas futuras.

É de notar que, nos capítulos 1, 5, 6 e 8, todos os valores cujo formato numérico é moeda, representado pelo símbolo €, encontra-se codificado com a incógnita f , que representa um número racional, por questões de confidencialidade.

2. Cortiça

A cortiça é um tecido vegetal compacto sem espaços intercelulares e com arranjo regular semelhante a favos de mel. É constituído por células mortas, fechadas e com cavidades ocas preenchidas com ar, cujas paredes celulares são finas e, por vezes, onduladas. As células apresentam sempre um formato prismático sendo, em média, hexagonais. Para além disso, têm dimensões pequenas, tal que cada cm^3 contém entre 40 a 70 milhões de células.

Devido à composição química e estrutura que apresenta, esta matéria-prima apresenta propriedades bastante interessantes que a tornam única e versátil a diversas áreas e setores. O principal destino da cortiça é a produção de rolhas, sendo este o produto que gera mais receitas para a indústria de transformação da cortiça, contudo tem sido cada vez mais utilizada para outras aplicações, tais como produtos de flutuação, revestimentos, moda, produtos de vedação ou isolamento, entre outros.

2.1. Contexto histórico da cortiça

A cortiça é uma matéria-prima 100% natural, autossustentável, que é utilizada desde a antiguidade, tal que o primeiro registo histórico da sua utilização remonta para os antigos egípcios que a aproveitavam como utensílio náutico, nas artes da pesca, em aplicações domésticas e em calçado. As virtudes da cortiça continuaram a ser exploradas pelos Romanos que expandiram o seu uso na vedação de ânforas, para transportar líquidos, e no revestimento de telhados e tetos, tirando partido da sua capacidade de isolamento. Já a sua aptidão térmica foi comprovada na idade média, sendo usada por monges para revestir as paredes e, assim, protegerem-se do frio no inverno e do calor no verão. Também os portugueses, na era dos Descobrimentos, aplicaram a cortiça na construção das caravelas portuguesas (Amorim C).

Apesar das diversas aplicações possíveis da cortiça, esta tem sido amplamente relacionada com o vinho. A cortiça foi pela primeira vez utilizada como rolha em garrafas de vidro no século XVII, surgindo como alternativa às rolhas da época que eram pouco vedantes. Desde este momento, que a indústria do vinho e da cortiça têm evoluído juntas ao longo de centenas de anos (Amorim; Amorim C).

Atualmente, a rolha de cortiça veda e protege os melhores vinhos, espumantes e bebidas espirituosas. Para além disso, continua a ser utilizada na inovação de novos produtos e aplicações em diversas áreas como, por exemplo, desporto, construção, saúde e moda.

2.2. Origem e distribuição geográfica

O sobreiro *Quercus suber* L. é a árvore que produz a cortiça, sendo esta o seu revestimento externo (M. Amaral Fortes, 2004). É de extrema importância para Portugal, tal que em 2011, foi declarada árvore nacional pelo parlamento português (Azevedo et al., 2022), e atualmente é das árvores mais prestigiadas a nível mundial, não só pela sua forma de crescimento e desenvolvimento, que permite a exploração sustentável da cortiça, mas também pelo papel ecológico e social que desempenha para a sociedade (Knapic, 2016; Teixeira, 2022).

Há vários fatores que condicionam o crescimento do *Quercus suber* L., nomeadamente a precipitação anual, cujo mínimo e máximo devem ser 400 e 1700 mm, respetivamente, mas idealmente deve estar compreendida entre 600 a 800 mm, tal que se verifica um maior crescimento em anos chuvosos quando comparado com anos de seca. Outro fator é a temperatura ambiental, que deve ser amena e não exceder os 40°C nem ser menor que -5°C (M. Amaral Fortes, 2004). Também as características do solo afetam o crescimento do sobreiro, tal que este deve apresentar um pH entre 4,8 e 7,0, ser arenoso, com ausência de calcário e rico em potássio. Por fim, a altitude a que os sobreiros se desenvolvem deve estar compreendida entre 100 a 300 metros para que o crescimento seja favorecido (Amorim D). Estas condições podem ser encontradas essencialmente na região Mediterrânea e, por isso, é que o sobreiro é mais abundante em Portugal, Espanha, Marrocos e Argélia, mas também pode ser encontrado em França e Itália, em áreas de floresta de sobreiros, cujo conjunto forma um ecossistema denominado de montado (Corticeira Amorim).

O montado, cuja distribuição mundial pode ser observada na figura 4 em conjunto com a produção anual de cortiça de cada país, ocupa no total 2.1 milhões de hectares, dos quais um terço situa-se em Portugal (Knapic, 2016). Este ecossistema contribui para a preservação da biodiversidade animal e vegetal (Teixeira, 2022), tal que abriga 160 espécies de aves, 37 de mamíferos e 24 de anfíbios e répteis (Amorim D), impede a desertificação (Knapic, 2016) e protege contra a desidratação, uma vez que está envolvido na regulação do ciclo hidrológico, através da promoção de retenção e infiltração da água por melhoramento da matéria orgânica do subsolo (Amorim D; Pereira, 2015). Para além disso, desempenha um importante papel socioeconómico, principalmente na prevenção do despovoamento de zonas rurais através da geração de atividades economicamente lucrativas, devido à exploração e transformação sustentável da cortiça que dele advém (Amorim D; Teixeira, 2022). O montado tem ainda um contributo importante no combate ao aquecimento global, uma vez que absorve 14,7 toneladas de dióxido de carbono por hectare, mas também no controlo de incêndios, visto que é resistente ao fogo (Pereira, 2015). Por todas estas características do montado, é que a cortiça tem uma pegada ecológica muito favorável (Oliveira, 2012; Pereira, 2015). Ademais, perante todas estas evidências, verifica-se que o sobreiro é crucial para o equilíbrio climático, sendo por isso de extrema importância a realização de uma gestão florestal sustentável (Amorim D).

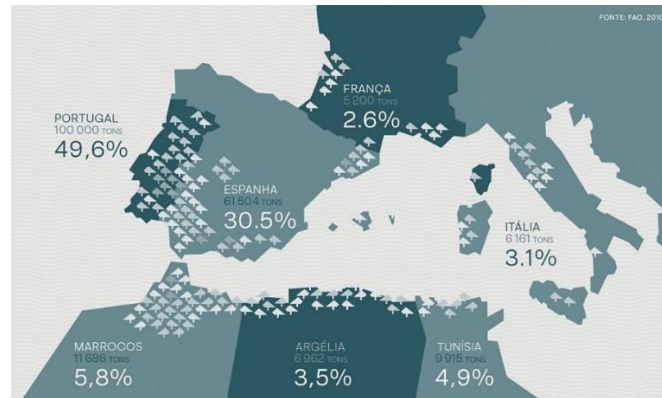


Figura 4. Distribuição geográfica do montado e produção anual de cortiça por país. Retirado de *Montado - Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça* (acesso a 29 dezembro 2023).

2.3. Formação e Crescimento da cortiça

A cortiça é produzida pela atividade do felogénio do sobreiro *Quercus Suber L* (M. Amaral Fortes, 2004), cuja constituição do tronco está esquematicamente representada na figura 5.

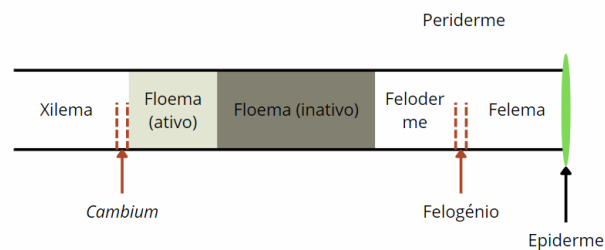


Figura 5. Representação esquemática dos tecidos de um sobreiro jovem antes da desboia. Adaptado de (Oliveira, 2015)

A epiderme é uma camada de células compacta, sem espaços intercelulares, que reveste, protege e isola os órgãos das plantas. As tensões geradas durante o crescimento radial dos caules e raízes das plantas provocam o rasgamento da epiderme, sendo esta substituída pela periderme, que passa a ser responsável pelas funções de isolamento e proteção (M. Amaral Fortes, 2004). Desta forma, a periderme passa a atuar como primeira linha de defesa, dos tecidos internos do sobreiro, contra stresses bióticos e abióticos (Graça, 2004; Pereira, 2015; Teixeira, 2022). A resistência e capacidade de proteção por parte da periderme deve-se em grande parte à composição química das células que a compõem (Teixeira, 2022).

A periderme divide-se em três partes: o felogénio, o felema e a feloderme (M. Amaral Fortes, 2004; Teixeira, 2022). O felogénio é um meristema secundário, com capacidade

de divisão celular (Knapic, 2016), que para o exterior produz a cortiça, designada por felema na anatomia vegetal, e para o interior a feloderme (Crouvisier-Urien et al., 2019; Knapic, 2016; Pereira, 2015). No sobreiro, a periderme, e por consequência o felogénio, têm a particularidade de crescer continuamente, ao contrário do que acontece na maioria das espécies lenhosas, permitindo que o felogénio forme uma camada cilíndrica à volta do tronco (Graça, 2004; Pereira, 2015).

A atividade biológica do sobreiro não ocorre o ano todo, sendo que em Portugal inicia-se entre maio e agosto e termina durante o outono (M. Amaral Fortes, 2004; Pereira, 2015). As células formadas no início da atividade anual do felogénio, comumente designadas de “earlycork” na literatura, possuem paredes celulares com espessura reduzida e diâmetros maiores. Enquanto as células formadas no fim do período de atividade do felogénio possuem paredes de maior espessura e comprimentos menores. Estas designam-se por “latecork” na literatura (Knapic, 2016; M. Amaral Fortes, 2004; Teixeira, 2022). Devido às diferenças dimensionais, os tecidos que contém cada uma das células apresentam cores diferentes, podendo ser distinguidos, o que origina os anéis de crescimento anual da cortiça. Estes anéis apresentam maiores dimensões em anos chuvosos com temperaturas moderadas, uma vez que, como já descrito, a chuva influencia positivamente a atividade do felogénio, ao contrário de elevadas temperaturas que influenciam negativamente (Teixeira, 2022).

Após o descortiçamento, que corresponde à atividade de extração da cortiça do sobreiro, há destruição do felogénio, uma vez que este fica exposto ao ambiente externo, secando e morrendo (Knapic, 2016; M. Amaral Fortes, 2004). Contudo, quando isto acontece, um novo felogénio, denominado de felogénio traumatizado e com as mesmas características meristemáticas do anterior, desenvolve-se e produz o felema para o exterior e a feloderme para o interior (Knapic, 2016). Os tecidos mortos exteriores à nova camada de cortiça constituem a sua costa (M. Amaral Fortes, 2004)). Este fenómeno está na base da exploração sustentável da cortiça, uma vez que permite que esta seja feita durante o tempo de vida do sobreiro e sem recorrer ao seu abate (Graça, 2004; Knapic, 2016).

2.3.1. Descortiçamento

O descortiçamento corresponde à atividade de extração da cortiça do sobreiro e ocorre quando a atividade fisiológica do felogénio é maior, uma vez que as células produzidas são mais frágeis e apresentam paredes celulares mais finas, facilitando o seu corte e rasgamento e, desta forma, a extração (Fig.6) (Knapic, 2016; M. Amaral Fortes, 2004; Teixeira, 2022).

O primeiro descortiçamento, denominado de desboia, ocorre entre 20 e 35 anos após a plantação do sobreiro e visa extrair a primeira cortiça produzida, designada de cortiça virgem. Durante o crescimento da cortiça virgem ocorrem fortes tensões que provocam a formação de fraturas na mesma, as células produzidas são mais pequenas e com paredes celulares mais espessas, e a espessura é irregular, não tendo qualidade suficiente para a produção de rolhas (M. Amaral Fortes, 2004; Pereira et al., 1987). Desta forma, a cortiça virgem é triturada para a produção de granulado que, por sua vez, será usado para diversas finalidades, como produção de produtos aglomerados e compósitos, produção de placas de isolamento ou até para fins decorativos (Pereira et al., 1987; Teixeira, 2022). A nova camada de cortiça que se desenvolve após a desboia denomina-se de cortiça secundária ou primeira cortiça de reprodução. Durante o seu crescimento continua a haver pressões apreciáveis, tal que também vai apresentar fraturas que diminuem a sua qualidade, não podendo ser utilizada para a produção de rolhas, tendo finalidades semelhantes à da cortiça virgem (M. Amaral Fortes, 2004; Teixeira, 2022).



Figura 6. Remoção de uma prancha de cortiça durante o descortiçamento. Retirado de <https://www.amorimcorkflooring.pt/descorticamento> (acesso a 29 dezembro 2023)

A tensão presente durante o crescimento tem também efeito sobre o anel de crescimento anual de cortiça, que é tão mais denso quanto maior a pressão, uma vez que, as células formadas nestas condições são mais pequenas, com lúmens menores e paredes celulares mais grossas (Teixeira, 2022). Para além disso, estas pressões estão na base de uma característica importante das células que consiste na ondulação das paredes celulares (Knapic, 2016), que pode ser observada na figura 7. Esta ondulação é uma variação natural da cortiça e, quando muito intensas, podem levar ao colapso da célula. É mais proeminente nas células que se formam no início da atividade anual do felogénio, uma vez que estas são mais frágeis e apresentam paredes mais finas sendo, por isso, mais suscetíveis às tensões presentes (Pereira, 2015; Pereira et al., 1987). As que crescem no fim da atividade anual do felogénio são mais resistentes, pelo que as suas paredes não ondulam tanto (Pereira et al., 1987).

Com o crescimento do sobreiro o seu diâmetro também vai aumentado o que leva a uma diminuição da tensão a que a camada de cortiça está sujeita. Consequentemente, a cortiça que cresce após o segundo descortiçamento vai apresentar uma melhor qualidade devido à sua estrutura mais regular, espessura uniforme, reduzido número de fraturas e porque estas têm pequena profundidade (Knapic, 2016; M. Amaral Fortes, 2004). Esta cortiça, designada de amadia ou segunda cortiça de reprodução, é a primeira a ser utilizada na produção de rolhas, o produto mais icónico e economicamente rentável da indústria corticeira (Pereira, 2015; Pereira et al., 1987; Teixeira, 2022).

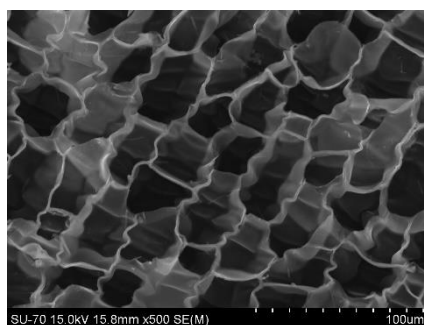


Figura 7. Imagem, obtida por microscopia eletrónica de varrimento, da ondulação das paredes celulares das células que compõem a cortiça. A escala é de 100 µm e a ampliação x500.

2.4. Estrutura da cortiça

A cortiça é uma matéria-prima 100% vegetal, renovável e sustentável (Knapic, 2016) cuja estrutura celular foi pela primeira vez observada em 1665 por Robert Hooke, através de um microscópio rudimentar, que verificou que este tecido é composto por cavidades poliédricas, às quais chamou células, estando assim a cortiça relacionada com a descoberta das células (Corticeira Amorim). Para além disso, Hooke identificou, também pela primeira vez, a parede celular vegetal.

Atualmente, sabe-se que a cortiça é um tecido homogéneo, compacto, sem espaços intercelulares e que apresenta um arranjo regular semelhante a favos de mel (Graça, 2004; Pereira, 2015; Pereira et al., 1987). É composta por células parenquimatosas mortas, fechadas, com lúmens vazios e preenchidos por uma mistura de gases, e com paredes celulares finas (Crouvisier-Urien et al., 2019; Graça, 2004; Knapic, 2016; Pereira, 2015; Pereira et al., 1987). Para além disso, as células que compõem a cortiça são pequenas, tal que num cm³ podem estar presente entre 40 a 70 milhões de células, e apresentam uma fração sólida inferior a 20% do seu volume total, que se encontra concentrada nas paredes celulares (Graça, 2004; Knapic, 2016; Pereira, 2015). O seu formato é sempre prismático e, em média, são hexagonais (Knapic, 2016; Pereira, 2015;

Pereira et al., 1987). Contudo, células heptagonais e pentagonais também podem surgir, tal que cerca de 95% das células apresentam um destes três formatos (Pereira et al., 1987).

Estruturalmente, as células empilham-se base a base em filas orientadas paralelamente com a direção radial do sobreiro, ficando as bases no plano tangencial (Knapic, 2016; Pereira, 2015; Pereira et al., 1987). Contudo, consoante o plano em que as células de cortiça são visualizadas podem apresentar estruturas distintas (Crouvisier-Urien et al., 2019; Knapic, 2016; Pereira, 2015; Pereira et al., 1987).

As células de cortiça podem ser visualizadas em três planos diferentes, resultantes de três direções de corte distintas. Estas últimas, representadas na figura 8 por setas, são a direção radial, segundo o raio da árvore; a direção axial, segundo o eixo do tronco; e a direção tangencial, tangente à circunferência do perímetro do tronco. Já os planos em que podem ser visualizadas estão representados por letras (A, B e C) na figura 8, sendo eles: o plano tangencial, que é perpendicular à direção radial; o plano transversal, que é perpendicular à direção axial; e o plano radial, que é perpendicular à direção tangencial. Consoante o plano em que são visualizadas, as células podem apresentar diferentes disposições e formatos. Posto isto, no plano tangencial as células têm um formato hexagonal e organizam-se de acordo com uma estrutura semelhante a favos de mel (Fig.9), enquanto no plano transversal e radial as células são visualizadas como retângulos agrupados como uma parede de tijolos (Fig.10)(Crouvisier-Urien et al., 2019; Knapic, 2016; Pereira, 2015; Pereira et al., 1987). Nas figuras 9 e 10, pode-se visualizar imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) da estrutura da cortiça segundo os diferentes planos.

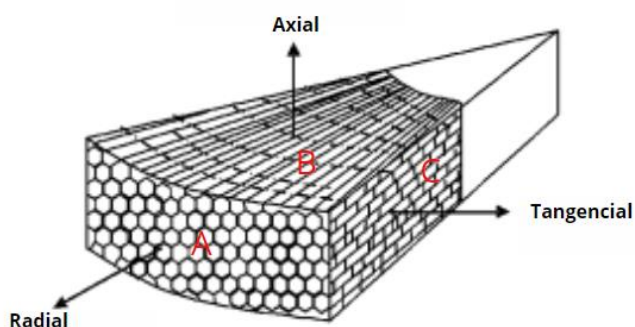


Figura 8. Disposição das células de cortiça em 3 direções de corte, representadas pelas setas. As letras A, B e C representam três planos de crescimento. Adaptado de (Silva et al., 2005).

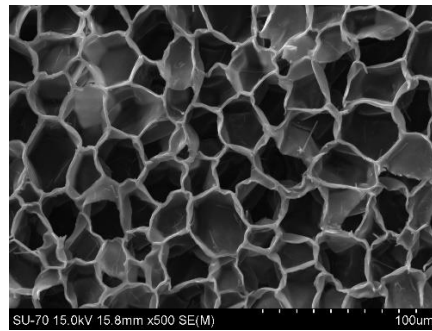


Figura 9. Imagem da estrutura da cortiça visualizada no Plano tangencial, obtida a partir de microscopia eletrónica de varrimento. A escala é 100 µm e a ampliação é x500.

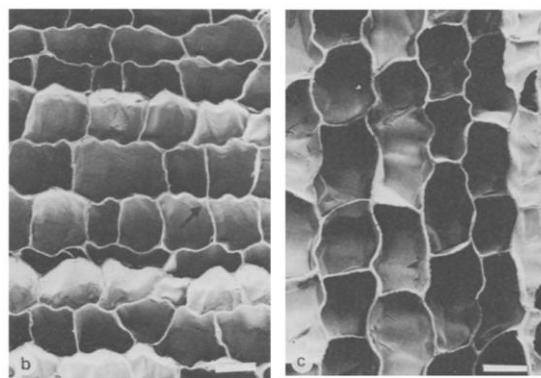


Figura 10. Imagens da estrutura da cortiça de reprodução do sobreiro *Quercus suber*, obtidas a partir de microscopia eletrónica de varrimento. b – Plano transversal; c – Plano Radial. A escala é 20 µm. Adaptado de (Pereira, 2015).

Na estrutura da cortiça pode-se também encontrar os canais lenticulares, também conhecidos como lenticelas, que consistem em macroporos que atravessam a cortiça radialmente, garantindo as trocas gasosas entre os tecidos internos e o ambiente exterior. Estes canais surgem da atividade do felogénio lenticular que se encontra, especialmente, sob os estomas da epiderme e que produz células arredondadas, com espaços intercelulares que permitem as trocas gasosas, apresentando uma função semelhante à dos estomas da epiderme (M. Amaral Fortes, 2004). Tal como o arranjo celular da cortiça, quando visualizadas em planos diferentes as lenticelas têm diferentes aspetos. Desta forma, no plano radial e transversal surgem como canais alongados enquanto no plano tangencial apresentam formas elípticas ou pontos (Knapic, 2016; Oliveira, 2015). Esta diferença pode ser visualizada na figura 11.

Para além disto, os canais lenticulares estão intimamente associados à qualidade das rolhas naturais.

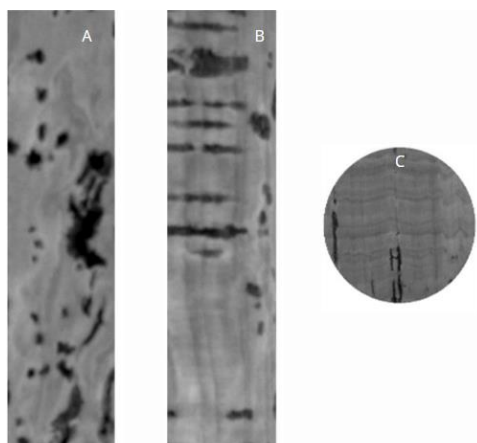


Figura 11. Imagens da superfície de uma rolha que permitem visualizar os canais lenticulares, obtidas por sistemas de análise de imagens. A – Plano Tangencial; B – Plano Radial; C – Plano Transversal. *Adaptado de (Oliveira, 2015).*

2.5. Composição química

A cortiça apresenta uma fração sólida bastante reduzida que se encontra concentrada nas paredes celulares (Knapic, 2016).

Durante o crescimento das células ocorre o espessamento das paredes celulares, que são constituídas por uma parede primária, uma secundária e uma terciária. A parede celular primária, que é rica em lenhina, surge depois da divisão das células do felogénio, sendo a primeira a ser formada e a mais externa. Sobre a primeira camada, deposita-se a suberina, ocorrendo a suberização das células e consequente formação da parede celular secundária que é a mais espessa das três. Por fim, forma-se a parede terciária, que é essencialmente composta por polissacarídeos e compostos extraíveis, e reveste o interior das células. Desta forma, as paredes celulares das células da cortiça são compostas por três camadas, cujos principais componentes estruturais são suberina, lenhina, polissacarídeos (celulose e hemicelulose), e os principais componentes não estruturais são compostos extraíveis (lípidos, terpenoides e compostos fenólicos) (Crouvisier-Urien et al., 2019; M. Amaral Fortes, 2004).

2.5.1. Suberina

A suberina é o componente estrutural mais importante e abundante da cortiça (Costa et al., 2019), e o seu conteúdo neste tecido vegetal é variável, podendo encontrar-se entre 23,1% a 54,2% dos componentes estruturais (Costa et al., 2019; Teixeira, 2022). Posto isto, a sua remoção provoca a redução da espessura da segunda camada da parede celular para metade o que leva à destruição da integridade da célula (Pereira, 2015).

É a quarta classe de polímeros de plantas mais abundantes e apresenta várias particularidades, como ser barreira defensiva e hidrofóbica das paredes celulares, não ser citotóxica e apresentar atividade bactericida pela inibição do crescimento bacteriano (VG Correia, 2019). Esta molécula é composta por dois domínios, um alifático e um aromático. O domínio alifático consiste numa macromolécula polimérica composta pelos seguintes monómeros: glicerol, ácidos gordos de cadeia longa e álcoois de cadeia longa, cujos grupos hidroxilo e carboxilo se unem por ligações éster (M. Amaral Fortes, 2004; Pereira, 2015; Teixeira, 2022). Os principais monómeros que compõem as cadeias longas da suberina são α,ω -diácidos e ω -hidroxiácidos, cujo conteúdo corresponde a 36,4% e 21% do total de monómeros, respetivamente. O glicerol, para além de representar 40,8% das moléculas libertadas na metanólise da suberina, também é responsável pela ligação entre as unidades monoméricas das cadeias longas (Pereira, 2015). A sua estrutura pode ser visualizada na figura 12.

O ácido ferúlico é um composto que também é encontrado na mistura resultante da despolimerização da suberina (M. Amaral Fortes, 2004; Pereira, 2015).

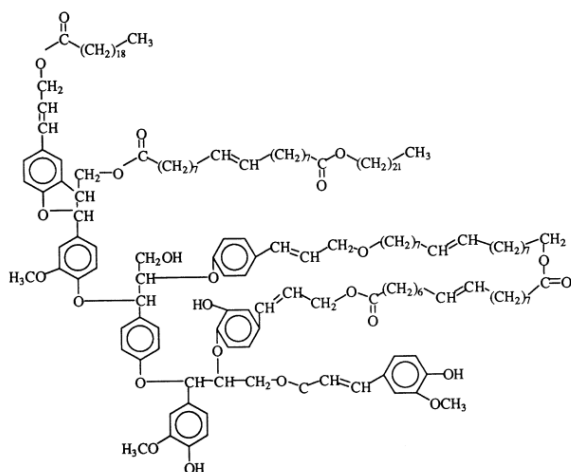


Figura 12. Estrutura da suberina. Retirado de (Cordeiro et al., 1998).

2.5.2. Lenhina

A lenhina é o segundo composto mais abundante da cortiça, correspondendo a 17,1% - 46,4% dos componentes estruturais da cortiça, conferindo-lhe força (Teixeira, 2022). É um polímero aromático composto por três monómeros polimerizados de fenilpropeno diferentes: álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, que lhe conferem a sua natureza aromática (Fig.13) (Knapic, 2016; Le Floch et al., 2015; M. Amaral Fortes, 2004; Teixeira, 2022). Os anéis aromáticos destes álcoois são designados de p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), respetivamente (Knapic, 2016; M. Amaral

Fortes, 2004). A proporção destes compostos varia consoante o tecido vegetal, tal que na cortiça a lenhina é rica em unidades G e H, ou seja, nos álcoois sinapílico e coniferílico, e pobre em unidades S (Costa et al., 2019; Knapic, 2016). Os monómeros encontram-se ligados entre si por ligações éter C-O-C e ligações carbono-carbono de vários tipos: β -O-4, α -O-4, β - β , β -5, 5-5, 4-O-5, β -1 (M. Amaral Fortes, 2004).

A lenhina possui funções de suporte, sendo responsável pela estrutura rígida das células, e confere à cortiça a sua característica resistência à compressão (Knapic, 2016; M. Amaral Fortes, 2004). É um componente essencial na parede celular das células da cortiça, uma vez que a sua presença é necessária para que a suberina adira à parede celular. Isto acontece porque a suberina é uma cera que não tem a capacidade de se ligar covalentemente à parede celular uma vez que é alifático. Logo, a razão entre estes dois componentes estruturais é importante para assegurar a manutenção da parede celular (Costa et al., 2019; Teixeira, 2022). A ligação entre a suberina e a lenhina é garantida pelo ácido ferúlico, uma vez que este liga-se aos monómeros da suberina e, por ligações éter, à lenhina (Pereira, 2015).

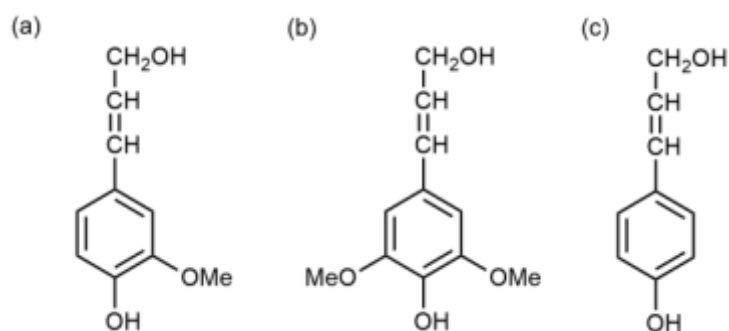


Figura 13. Monómeros da lenhina: (A) álcool trans-sinapílico, (B) álcool trans-coniferílico; (C) álcool trans-p-comarílico. Adaptado de (Le Floch et al., 2015).

2.5.3. Polissacarídeos

Os polissacarídeos estruturais que compõem a cortiça são a celulose e as hemiceluloses (M. Amaral Fortes, 2004) e correspondem a cerca de 20% dos componentes estruturais da cortiça (Costa et al., 2019; Teixeira, 2022), sendo o conteúdo de celulose e hemicelulose próximo de 10% e 12%, respetivamente (Pereira, 2015). Os seus principais monómeros são a glucose, xilose, arabinose, galactose, manose e ramnose, sendo os dois primeiros os mais abundantes (M. Amaral Fortes, 2004).

A celulose é um polímero linear, de cadeia longa, composto por unidades β -D-glucopirranose ligadas entre si por ligações glicosídicas. Por sua vez, as hemiceluloses são heteropolímeros com uma estrutura linear ramificada (M. Amaral Fortes, 2004).

2.5.4. Compostos extrativos

Os componentes não estruturais presentes na cortiça são compostos extrativos, ou seja, que se dissolvem sem alterar a estrutura da cortiça (Knapic, 2016), e 44% destes componentes são lipofílicos (Costa et al., 2019; Teixeira, 2022). Compreendem várias famílias de compostos, como n-alcanos, ceras, ácidos gordos, glicéridos, álcoois, fenóis, polifenóis, entre outros. Os extrativos da cortiça podem ser divididos em dois grupos – aqueles que se dissolvem em solventes de baixa polaridade e os que se dissolvem em solventes polares (M. Amaral Fortes, 2004; Teixeira, 2022).

2.6. Propriedades

As propriedades interessantes e únicas da cortiça são determinadas pela sua composição química e características celulares (Knapic, 2016; Pereira, 2015). Desta forma a cortiça é leve, flutua, tem baixa permeabilidade a gases e líquidos, baixas propriedades de transferência de calor, apresenta inércia química e biológica, e suporta grandes deformação sem quebrar quando sob compressão (Pereira, 2015; Pereira et al., 1987; Teixeira, 2022).

A densidade é determinada pela razão entre a massa sólida e o volume. A fração sólida da cortiça é bastante reduzida e está concentrada nas paredes celulares, uma vez que as suas células são ocas e fechadas, logo apresenta baixa densidade (Knapic, 2016; Teixeira, 2022). Esta propriedade na cortiça é também influenciada pela ondulação das paredes, que é proporcional à densidade, e pela porosidade, sendo que quanto maior o número de lenticelas maior a densidade, uma vez que o interior dos canais lenticulares é revestido por células espessas e contém material (Pereira, 2015).

A capacidade de flutuação da cortiça deve-se às suas características celulares, visto que é composta por células ocas e fechadas, mas também por ser um material hidrofóbico com baixa afinidade para a água e, portanto, a difusão da água ser reduzida (Knapic, 2016; Pereira, 2015).

Uma vez que não existem espaços intercelulares entre as células de cortiça e as suas paredes são compostas maioritariamente por componentes hidrofóbicos, suberina e extrativos lipofílicos, a cortiça apresenta baixa permeabilidade a gases e líquidos (Knapic, 2016; Pereira, 2015). Esta propriedade permite que, na presença de humidade, a cortiça mantenha a estabilidade, tendo maior resistência ao apodrecimento.

Para além disto, a cortiça apresenta características que reduzem a sua capacidade de transferência de calor, tornando-a um bom isolante térmico e resistente ao fogo. Estas características cingem-se à sua estrutura, à sua reduzida fração sólida e ao elevado conteúdo gasoso no interior das células. A transferência de calor pode ser feita por convecção, condução e radiação. Nesta matéria-prima, a convecção é impedida por as células serem fechadas e terem dimensões reduzidas, enquanto a radiação é diminuída devido à absorção pelas numerosas células. Por sua vez, a condução é limitada porque a condutividade termal, do gás no interior das células, é baixa (Knapic, 2016; Pereira, 2015). Estas características também contribuem para uma baixa transmissão sonora, sendo a cortiça um bom isolante acústico (Knapic, 2016).

Por fim, a cortiça é um material viscoelástico pelo que tem a capacidade de, quando sob compressão, sofrer grandes deformações sem fraturar e recuperar as dimensões iniciais quando a tensão de compressão cessa (Knapic, 2016). À medida que a compressão aumenta, as células começam a ficar curvadas e é a flexibilidade da suberina que permite que esta curvatura ocorra sem fratura. Também a lenhina, devido às ligações β -O-4, é flexível o suficiente para acompanhar a deformação e, pelos anéis aromáticos que contém, confere resistência à compressão. Desta forma, esta propriedade da cortiça é sustentada pela suberina e pela lenhina, tal que quanto maior o conteúdo de suberina menor a tensão necessária para haver deformação (Pereira, 2015). Para além disso, esta capacidade da cortiça de deformar sem partir é bastante importante durante o engarrafamento, pois a rolha tem de deformar para entrar no gargalo e depois expandir para vedar corretamente a garrafa.

Estas propriedades da cortiça são de extrema importância, pois são elas que determinam a performance dos diferentes produtos de cortiça (Oliveira, 2015; Pereira, 2015).

2.7. 2,4,6 – Tricloroanisol (TCA)

Um dos mais sérios problemas na indústria vitivinícola é o desvio sensorial do vinho (Juanola et al., 2002; Sefton & Simpson, 2005) sendo um dos mais comuns o “odor a rolha”, provocado principalmente por compostos que, após o engarrafamento, migram para o vinho provocando odores intensos e desagradáveis a mofo ou bolor. Este desvio sensorial leva a grandes perdas económicas, anualmente (Juanola et al., 2002; Sefton & Simpson, 2005; Zhang et al., 2016). Apesar do “gosto a rolha”, como o nome indica, estar tipicamente associado à rolha de cortiça, os compostos que provocam este desvio sensorial podem também estar presentes na madeira das barricas onde o vinho estagiou e nos equipamentos enológicos utilizados no engarrafamento (APCOR, 2011).

Existem vários compostos que podem provocar tais desvios, como por exemplo: o 2-metilisoborneo (MIB) e o 2,4,6 – tricloroanisol (TCA), que provocam no vinho sabores e odores a mofo, e a geosmina (GSM) que confere odor a terra (Zhang et al., 2016). Contudo, o TCA é que tem sido amplamente associado como o principal responsável destas características desagradáveis, tendo a indústria corticeira tem investido cada vez mais na investigação e desenvolvimento de novos métodos que visem eliminar e impedir o desenvolvimento deste composto na cortiça (Coque et al., 2006).

O TCA é um haloanisol e estes quando em soluções alcoólicas produzem odores indesejáveis cujos limites de perceção são muito baixos, correspondendo a unidades de ng/L, pelo que mesmo quando presentes em quantidades extremamente reduzidas podem provocar desvios sensoriais nos alimentos que contaminam. Os principais haloanisóis já identificados no vinho são o 2,4,6 – tricloroanisol (TCA), o 2,3,4,6 – tetracloroanisol (TeCA), o pentacloroanisol (PCA) e o 2,4,6 – tribromoanisol (TBA) (Coque et al., 2006). Para além disso estes compostos já foram identificados em galinhas e ovos (Curtis et al., 1974; Curtis et al., 1972; Engel et al., 1966), em fruta desidratada (Tindale et al., 1989; Whitfield et al., 1985), no café brasileiro (Spadone et al., 1990) e até mesmo em água potável (Nystrom et al., 1992). Estes compostos são facilmente adsorvidos, pelo que a sua presença na madeira da barrica, vinho ou rolhas de cortiça pode acontecer com o simples contacto destes materiais com ar ou água contaminados (APCOR, 2011).

Contudo, os haloanisóis presentes na cortiça são produzidos essencialmente por microorganismos, como fungos filamentosos e actinomicetes, que na presença de halofenóis tóxicos ativam mecanismos de destoxificação e, por O-biometilação, os convertem nos haloanisóis correspondentes, que lhes são inofensivos. O principal precursor do TCA é o 2,4,6 – triclorofenol (TCP) que é amplamente usado em pesticidas, fungicidas, inseticidas e herbicidas. Esta reação é catalisada pela enzima clorofenol O-metiltransferase (CPOMT), que transfere um grupo metilo de dadores (SAM, metanol, metilaminas e metanotiol) para o grupo hidroxilo do TCP, originando o TCA (Fig.14) (Coque et al., 2006; Zhang et al., 2016).

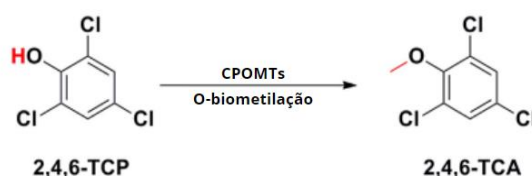


Figura 14. Principal mecanismo de biossíntese de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) a partir do precursor 2,4,6 – triclorofenol (TCP), catalisado pela enzima clorofenol O-metiltransferase (CPOMT). Adaptado de (Zhang et al., 2016).

Posto isto, é importante haver um controlo da contaminação da cortiça com haloanisóis, principalmente o TCA, de forma a evitar que haja migração destes compostos para o vinho e consequente formação de odores desagradáveis. Assim, também é essencial que no processo de produção de rolhas de cortiça haja a monitorização de TCA nas diferentes etapas do processo e, pelo menos, uma operação específica para a redução do TCA das rolhas.

2.8. A cortiça como embalagem alimentar

Atualmente, os consumidores demonstram uma maior preocupação com a qualidade, segurança e questões ambientais associadas aos produtos alimentares e por isso, às embalagens alimentares (Flor-Montalvo et al., 2022). As embalagens alimentares têm como principal função proteger o alimento de perigos químicos, físicos, biológicos e ambientais, garantindo a segurança da saúde do consumidor. Desta forma, para que esteja de acordo com as preocupações dos consumidores, um vedante de um produto alimentar deve garantir a conservação do mesmo e, no caso dos vinhos engarrafados, a sua evolução gradual. Para tal, deve haver uma interação mínima com o produto que veda e regular corretamente as trocas gasosas de forma a impedir alterações organoléticas (Sánchez-González & Pérez-Terrazas, 2018). Um excelente vedante deve ainda prevenir a degradação sensorial, garantindo a manutenção de sabores e aromas e ser uma barreira ao oxigénio, humidade, dióxido de carbono, entre outros gases (Risch, 2009).

Desde o século XVII, quando Dom Pierre Pérignon usou a cortiça para a vedação de garrafas de champanhe, que esta matéria-prima está intimamente relacionada com a indústria alimentar, principalmente com a indústria vinícola, onde está envolvida na operação de embalamento (Flor-Montalvo et al., 2022). Atualmente, as rolhas de cortiça são utilizadas para a vedação das várias bebidas alcoólicas, como vinho, champanhe, bebidas espirituosas, entre outras, sendo o vedante preferido pela maioria dos consumidores e produtores de vinhos, tal que 70% das garrafas de vinho produzidas anualmente são vedadas com rolhas de cortiça (Azevedo, Lopes, et al., 2022; Graça, 2004; Oliveira, 2015). Para além disso, tal constatação é comprovada cientificamente por diversos estudos sensoriais que demonstram que os consumidores associam vinhos de alta qualidade ao engarrafamento com rolhas de cortiça (Azevedo, Jesus, et al., 2022), sendo essenciais para manter as propriedades organoléticas dos vinhos durante o seu armazenamento e envelhecimento (Flor-Montalvo et al., 2022).

A excelência da cortiça na vedação deste produto alimentar deve-se às suas propriedades únicas, que permitem às rolhas de cortiça ter uma combinação ideal entre

a sua performance física e durabilidade, conferindo-lhes uma capacidade inigualável de garantir um desenvolvimento equilibrado do vinho quando na garrafa (Oliveira, 2015). Para além disso, são as características estruturais, a composição química e a estrutura molecular dos seus componentes que vão influenciar a permeabilidade da rolha ao oxigénio e a sua capacidade de compressão durante o engarrafamento e desengarrafamento (Flor-Montalvo et al., 2022; Pereira, 2015). A capacidade da cortiça em comprimir sem partir e voltar às dimensões iniciais é essencial para que as rolhas preencham as irregularidades do gargalo, adaptando-se e vedando a garrafa sem danificar ou partir a mesma (Amorim Cork; Azevedo, Lopes, et al., 2022; Flor-Montalvo et al., 2022; Sánchez-González & Pérez-Terrazas, 2018), garantindo assim a estanquicidade do produto alimentar e que não há vazamento após o engarrafamento e durante o armazenamento (González-Adrados et al., 2008; Oliveira & Pereira, 2020).

Um dos fatores mais importantes no amadurecimento de um vinho é o oxigénio, contudo este elemento também pode afetá-lo sensorialmente, pois pode provocar oxidação e consequente alteração do aroma, pelo que a permeabilidade das rolhas ao oxigénio é considerada a propriedade que mais influencia sensorialmente o vinho após o engarrafamento (Azevedo, Lopes, et al., 2022). Neste aspeto, as rolhas de cortiça apresentam a vantagem de serem microporosas ao oxigénio, o que vai favorecer o adequado envelhecimento do vinho, uma vez que, para que tal aconteça é necessário que este contacte com pequenas quantidades de oxigénio, de forma gradual e adequada, o que é garantido pela cortiça (Azevedo, Jesus, et al., 2022). Ademais, de acordo diversos estudos realizados, após o engarrafamento, o oxigénio que entra em contacto com vinho é aquele que já estava impregnado na cortiça e não o que está presente no ambiente exterior (Amorim Cork; Oliveira & Pereira, 2020).

Para além disto, já foram realizados estudos que demonstraram que garrafas vedadas com rolhas naturais apresentavam baixos níveis de características de redução ou oxidação e que vinhos vedados com rolhas de cortiça natural quase não apresentam aroma reduzido (Azevedo, Lopes, et al., 2022).

Os compostos fenólicos podem contribuir de forma positiva para as características sensoriais das bebidas alcoólicas, conferindo-lhes cor e estrutura ou corpo, mas também podem influenciar negativamente, tornando-as mais amargas e provocando adstringência. Os taninos são dos compostos fenólicos que mais migram da cortiça para o vinho, influenciando a sua turbidez e viscosidade, e são responsáveis pela adstringência, uma vez que, quando em contacto com as proteínas salivares formam agregados insolúveis que provocam essa sensação (Azevedo, Jesus, et al., 2022;

WatreLOT et al., 2020). No processo produtivo das rolhas, existem etapas que reduzem a concentração de taninos para que estes não sejam prejudiciais para as bebidas alcoólicas.

Ademais, as rolhas de cortiça por serem produzidas a partir de uma matéria-prima natural, 100% renovável, autossustentável e com um pegada ecológica muito baixa têm a vantagem de irem de encontro a um dos aspetos bastante considerados pelos consumidores: a preocupação ambiental. (Sánchez-González & Pérez-Terrazas, 2018).

Posto isto, apesar das suas vantagens e desvantagens, as rolhas de cortiça continuam a ser dos vedantes mais utilizadas no engarrafamento de bebidas alcoólicas, devido às suas propriedades únicas, que garantem uma excelente vedação.

3. Rolhas de cortiça

3.1. Tipos de rolhas

Existem duas áreas principais que constituem a indústria corticeira – a indústria da cortiça natural e a indústria dos granulados ou aglomerados. A primeira dedica-se à produção de rolhas e discos de cortiça natural, enquanto a segunda envolve a produção de rolhas aglomeradas, que originam as rolhas técnicas e de champanhe, e a produção de produtos de cortiça que tem como base o granulado. Desta forma, os tipos de rolhas produzidas podem dividir-se em 4 grupos principais: naturais, colmatadas, aglomeradas e técnicas (Azevedo et al., 2022), representadas na figura 15.



Figura 15. Tipos de rolhas de cortiça utilizadas no engarrafamento de vinhos. A – Rolha de cortiça natural; B – Rolha colmatada; C – Rolha Técnica e D – Rolha Aglomerada. Adaptado de (APCOR B).

As rolhas naturais são ideais para a vedação de vinhos com potencial de envelhecimento, uma vez que conseguem garantir que o teor de oxigénio transferido para o vinho é baixo e ao mesmo tempo suficiente para promover a evolução e maturação desejada do vinho (Amorim Cork B; APCOR C).

As rolhas colmatadas são rolhas naturais, com classe entre 4º e 7º, cujas lenticelas foram preenchidas com uma mistura de pó de cortiça e cola, com o intuito de melhorar tanto o aspeto visual como a performance das rolhas, valorizando-as. As colas mais

utilizadas têm como base resina natural e borracha natural (APCOR D; Azevedo et al., 2022).

As rolhas aglomeradas são produzidas a partir dos subprodutos da produção de rolhas naturais, que são triturados originando granulado, de diferentes tamanhos e densidades, que é envolvido com cola, óleo parafínico e água, no caso da moldação, ou com cola, latex e parafina, no caso da extrusão. Desta forma, por extrusão ou moldação, obtém-se uma rolha aglomerada, cujas características dependem das dimensões dos granulados utilizados na sua produção. As rolhas aglomeradas são ideais para vedar vinhos de consumo rápido, económicas e completamente homogêneas (APCOR E).

As rolhas técnicas são compostas por um corpo de cortiça aglomerado com um disco em cada topo, sendo designadas de 1+1, ou dois discos apenas num topo, denominadas de 2+0 (APCOR F). Existem ainda rolhas técnicas 2+2 ou 0+1. As rolhas técnicas 1+1 são ideais para vinhos frutados e que não se destinam a longos estágios em garrafa, e ótimas para linhas de engarrafamento de elevada velocidade. Já as rolhas técnicas 2+0 vedam perfeitamente vinhos efervescentes (Amorim Cork B).

3.2. Tipos de rolhas produzidas no grupo Bourrassé

A gama de rolhas produzidas no Grupo Bourrassé envolve rolhas naturais, rolhas aglomeradas e rolhas técnicas. Na tabela 1 estão apresentadas todas as rolhas comercializadas pelo Grupo Bourrassé e, por consequência, produzidas na Socori.

Tabela 1. Rolhas comercializadas pelo Grupo Bourrassé. Retirado de <https://www.bourrasse.com/en/category/our-range/> (Acesso a 15 janeiro 2024)

Naturel	Naturel Optimisé	Monopole OSMOZ
 Rolha de cortiça natural de excelência destinada a vedar vinhos de excelência.	 Rolha de cortiça natural colmatada que respeita os aromas e sabor do vinho.	 Rolha de cortiça que promove o envelhecimento equilibrado, regular e que respeita as características do vinho.

OSMOZ  Destinada a vinhos tranquilos e produzida com a tecnologia de rolhas de espumantes.	Monopole FUSION  Especialmente desenvolvida para vinhos com potencial de envelhecimento.	FUSION  Rolha Técnica que combina elegância com desempenho.
Cristal X 	Cristal V 	Cristal III 
Rolhas Microaglomerados, produzidas com granulado desaromatizado com dióxido de carbono supercrítico.		
Delta  Rolhas Microaglomerados, produzidas com granulado desaromatizado pelo processo Vortex.	Sparkling 0+1  Ideal para espumantes, preservando o seu carácter aromático e a sua frescura.	Sparkling 0+2  Produzida com tecnologia de alta performance.
JUMP  Rolhas Microaglomerados destinadas à vedação de espumantes. Garante a neutralidade e a consistência de garrafa para garrafa.	JUMP Premium  Rolhas Microaglomerados que garante a ausência de odor a rolha em espumantes.	JUMP Cristal  Produzidas com granulado desaromatizado com dióxido de carbono supercrítico. Garante a ausência de odor a rolha em espumantes.

3.3. Processo produtivo de rolhas naturais

A cortiça passa por diversos processos de transformação desde o sobreiro até à rolha final. No anexo 1, encontra-se apresentado o fluxograma do processo produtivo de rolhas naturais executado na Socori.

Independentemente do tipo de rolha que se pretende produzir, existem processos de transformação comuns: descortiçamento, estabilização no estaleiro e cozedura. O descortiçamento é feito por equipamentos mecânicos ou manualmente por trabalhadores experientes e treinados, pois é importante que a extração da cortiça seja realizada sem ferir os tecidos adjacentes. Posto isto, são executados golpes sucessivos, usando um machado, que penetram a cortiça até ao felogénio (Fig.16A). O facto de o felogénio crescer continuamente vai permitir que a cortiça seja removida numa única prancha e esta remoção é realizada com a ajuda do cabo do machado. Após toda a cortiça ter sido extraída de um sobreiro, é marcado no seu tronco, com tinta branca, o último algarismo do ano em que o descortiçamento foi realizado (Fig. 16B). Em Portugal, esta operação segue o Decreto-Lei 11/97, de 14 de janeiro (M. Amaral Fortes, 2004).

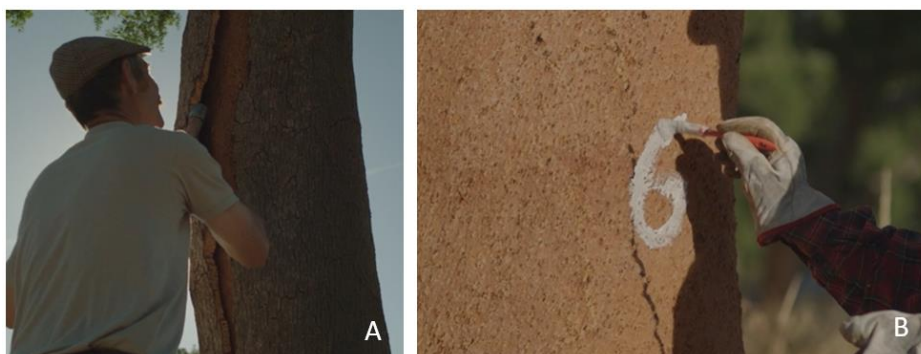


Figura 16. Atividade de descortiçamento. A – Execução de golpes com um machado que penetram a cortiça; B – Marcação do tronco após a realização do descortiçamento. Retirado de <https://www.amorimcorkflooring.pt/descorticao> (acesso a 29 dezembro 2023)

O primeiro descortiçamento, denominado de desboia, ocorre entre 20 a 35 anos após a plantação do sobreiro quando este apresenta pelo menos 70 centímetros de perímetro no tronco, medidos a 1.3 metros de altura, e visa extrair a primeira cortiça produzida, designada de cortiça virgem (Knapic, 2016). A partir da desboia, os descortiçamentos seguintes realizam-se, normalmente, de 9 em 9 anos, sendo que apenas a partir do terceiro descortiçamento é que a cortiça é utilizada na produção de rolhas. As pranchas de cortiça, após esta etapa, apresentam a mesma forma do tronco, ou seja, uma curvatura (Fig. 17)(M. Amaral Fortes, 2004).



Figura 17. Prancha de cortiça após o descortiçamento. Retirado de <https://pt.fsc.org/pt-pt/cortica-fsc-uma-escolha-natural> (acesso a 9 janeiro 2024)

Após o descortiçamento, a cortiça é transportada para a Socori, onde as pranchas são empilhadas sobre vigas, para que não esteja em contacto com o solo e, desta forma, se evite a contaminação ou desenvolvimento de TCA, e ainda cobertas por vigas e chapas, protegendo a cortiça da chuva (Fig. 18). Uma vez empilhada, a cortiça deve estabilizar por, pelo menos, 6 meses, de acordo com o Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR), para que desenvolva e estabilize o teor de humidade, ocorrendo um processo de secagem natural. Na Socori, a estabilização ocorre por 9 a 12 meses.



Figura 18. Estaleiro da Socori, S.A. – Pranchas de cortiça empilhadas sobre vigas e cobertas por chapas e vigas. Retirado de <https://www.linkedin.com/company/socori-bourrasse/posts/?feedView=all> (acesso a 17 janeiro 2024)

No estaleiro, cada remessa deve ser etiquetada na extremidade, o que é importante para conhecer a origem do lote. Para além disto, a etiqueta contém diversas informações que facilitam a rastreabilidade, tal como: se a cortiça é material controlado, e, portanto, pode ser misturada com material FSC para “mix crédito”; o local onde a pilha está localizada no estaleiro, o calibre e ainda o número do lote. Este último apresenta 2 letras, que identificam a herdade de onde a cortiça provém, e 2 números que correspondem ao ano de extração. As etiquetas podem ainda ser brancas, azuis ou vermelhas, consoante o comprador, ou verdes se a cortiça provier de uma herdade

certificada pela FSC. O “mix crédito” resulta da mistura de cortiça não certificada com cortiça certificada pela FSC.

Após a estabilização, a cortiça será selecionada com o intuito de haver separação dos calços, do cheio, do delgado e do refugo. Uma vez escolhida, a cortiça é empilhada em fardos e terá destinos diferentes: os calços e o delgado são vendidos, o cheio e o refugo após serem selecionados e separados seguem para a cozedura.

Neste processo, o refugo é colocada em cubas e o cheio em paletes (Fig.19) que, por sua vez, são colocadas na caldeira, onde a água se encontra a 100°C, durante 75 minutos. O objetivo desta etapa é aquecer e amolecer as paredes das células da cortiça, para que as tensões sejam aliviadas e, desta forma, haja alteração das propriedades e estrutura da cortiça, aplanando as pranchas e facilitando o seu corte nas etapas seguintes (M. Amaral Fortes, 2004). Esta etapa também contribui para a redução da concentração de taninos na cortiça.



Figura 19. Processo de cozedura de cortiça. Retirado de <https://procor.pt/galeria> (acesso a 17 janeiro 2024)

Após a cozedura, as placas de cortiça são empilhadas novamente, de uma forma específica, para que fiquem mais planas e percam o excesso de água, o que vai permitir que na etapa subsequente haja menos desperdício de matéria-prima. Posto isto, os fardos são colocados num espaço arejado e coberto, denominado de Casa da Cortiça 1, onde as placas estabilizam por 24h para recuperarem a sua estrutura celular (Fig.20). De seguida, cortiças mais críticas passam por uma câmara de desinfeção, designada de ATMOS. A partir desta etapa, o processo produtivo de rolhas de cortiça difere consoante o tipo de rolha que se pretende produzir. O refugo segue para trituração, enquanto os fardos de cheio seguem para o traçamento dando, eventualmente, origem a rolhas naturais (M. Amaral Fortes, 2004).



Figura 20. A - Fardo de cortiça antes da cozedura; B – Fardo de cortiça após a cozedura em estabilização por 24h.

No caso das rolhas naturais, estas são produzidas a partir de paletes de cortiça de cheio que chegam ao traçamento, onde ocorre a classificação da cortiça em calibre, classes e defeitos. Operários treinados avaliam visualmente as pranchas no intuito de detetar fraturas e defeitos como a verdura, bicho e mancha amarela e separar os fardos de cheio em diferentes categorias: cheio, delgado, verdura, bicho e calços+mancha+bocados.

A cortiça com verdura apresenta áreas onde o teor de humidade é elevado e que estão rodeadas por cortiça cujo teor de humidade é normal. A cortiça com bicho pode ter dois defeitos distintos: galerias arredondas e ocas formadas pela formiga *Crematogaster scutellaris* Ol. (Fig.21A), e galerias elípticas, formadas pela larva da cobrilha da cortiça, que estão preenchidas por excrementos (Fig.21B). Por fim, cortiça com mancha amarela apresenta zonas descoloradas devido a ataques de fungos (Fig.21C) e apresenta odores a bolor, pelo que pode contaminar os vinhos e estes passarem a ter odores indesejáveis. Para a remoção destes defeitos, os operários do traçamento cortam a cortiça manualmente (M. Amaral Fortes, 2004).

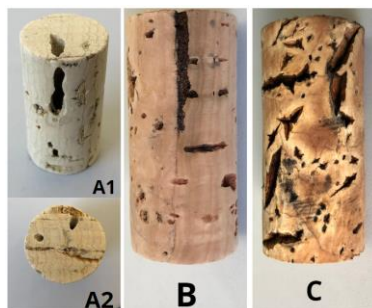


Figura 21. Defeitos encontrados em rolhas de cortiça natural. A1, A2 – Bicho: Galerias ocas e redondas formadas pela formiga *Crematogaster scutellaris* OL., no corpo e no topo da rolha, respetivamente; B - Bicho: Galeria, preenchida por excrementos, formada pela cobrilha; e C – Mancha Amarela.

Dentro do cheio realiza-se ainda a separação consoante o calibre da prancha, 11 a 13 ou 14 a 18, e a qualidade. O cheio de melhor qualidade, cujas classes vão de 1^a a 4^a, é utilizado para a produção de rolhas de calibre 49, enquanto o cheio de classe 5^a é utilizado para produzir rolhas de calibre 45. Já a cortiça com verdura, segue para estufas de secagem, a 70°C, onde fica por ciclos de 1 semana, para garantir que a secagem ocorre na prancha de cortiça, e, portanto, que quando ela for usada na produção das rolhas está seca. Após esta secagem, as pranchas são desinfetadas na ATMOS, assim como a cortiça cheio com bicho.

Os fardos de cheio destinados à produção de rolhas naturais, após o traçamento, são armazenados, por um máximo de 2 dias, na Casa da Cortiça 2. Aqui, a cortiça está sob oxigénio negativo, o que ajuda a prevenir o desenvolvimento de bolores e fungos e, consequentemente, dificulta o desenvolvimento de TCA.

Da Casa da Cortiça 2, as pranchas seguem para as rabaneadeiras, que cortam transversalmente as pranchas em traços com comprimentos ligeiramente superiores ao pretendido da rolha (Fig.22A). Da rabaneação, os traços seguem para a brocagem, onde ocorre extração da rolha natural do traço de cortiça (Fig.22B). Para tal, são realizadas perfurações perpendiculares ao crescimento da cortiça, ou seja, transversais ao traço, para que os poros fiquem perpendiculares ao comprimento da rolha, recorrendo a brocas semiautomáticas, automáticas ou a pedal. Nas brocas semiautomáticas, apenas o movimento do tubo é automático, pelo que o operador tem controlo sob o local onde a broca perfura o traço, evitando defeitos e produzindo rolhas de maior qualidade. Por outro lado, nas brocas automáticas, o operador apenas alimenta o equipamento e este contém duas agulhas que detetam se o traço apresenta ou não fendas, brocando apenas onde estas não são detetadas, contudo não deteta outros defeitos, produzindo rolhas de menor qualidade. Nestas brocas tanto o movimento do tubo de corte como o

local onde o traço é brocado é automático, ao contrário do que acontece nas brocas a pedal, em que ambos são manuais. O que sobra dos traços brocados é triturado para a produção de granulado (M. Amaral Fortes, 2004).



Figura 22. Processo produtivo de rolhas de cortiça natural. A – Rabaneação de pranchas de cortiça; B – Brocagem semiautomática. Retirado de <https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/percurso-industrial/rolhas-naturais/> (acesso 17 janeiro 2024)

De seguida, as rolhas resultantes da brocagem passam pela etapa de escolha eletrónica de cavacos, também designado por deslenhar, em que inicialmente há remoção dos cavacos, ou seja, rolhas partidas ou incompletas, e depois ocorre a separação da raça fina da lenha (rolhas de má qualidade, como deformadas e lenhosas), evitando que rolhas não conformes acedam às operações seguintes (Fig.23). As rolhas defeituosas retiradas podem ser utilizadas para a produção de granulado ou, quando o defeito é falta de comprimento, podem ir para repasse, ou seja, ser usadas para produzir rolhas de menores dimensões (M. Amaral Fortes, 2004). As máquinas utilizadas nesta escolha contêm 4 câmaras de cor que permitem a remoção dos cavacos/lenha.



Figura 23. Produtos obtidos na escolha eletrónica de cavacos. A – Cavacos; B – Lenha; C – Raça fina.

A raça fina segue para a etapa seguinte, que consiste num tratamento de desinfecção vapoextração que visa estabilizar a humidade da rolha e reduzir o seu teor de TCA. Há várias técnicas que podem ser utilizadas nesta etapa, sendo uma das mais comuns a

vapoextração. Nesta técnica, as rolhas são aquecidas a temperaturas superiores a 60-62°C, que corresponde ao ponto de fusão dos cristais de TCA, ficando este no estado líquido. De seguida, para extrair o TCA do interior das rolhas é injetado vapor a uma temperatura próxima dos 140°C. Após o tratamento, as rolhas estabilizam por 24h, durante as quais uma amostra é analisada no laboratório para quantificar o teor de TCA presente nas rolhas e avaliar a sua conformidade. Se o resultado for não conforme as rolhas são retratadas, se for conforme as rolhas seguem para a retificação dimensional.

A retificação dimensional envolve operações mecânicas de polimento do topo e ponçagem do corpo da rolha para que as dimensões desejadas sejam obtidas (Fig.24). Durante este processo, em primeiro lugar, ocorre a ponçagem, na qual uma mó, por fricção no corpo da rolha, confere o diâmetro pretendido e de seguida ocorre o topejamento, havendo lixamento dos topos da rolha para que esta adquira o comprimento desejado (M. Amaral Fortes, 2004).

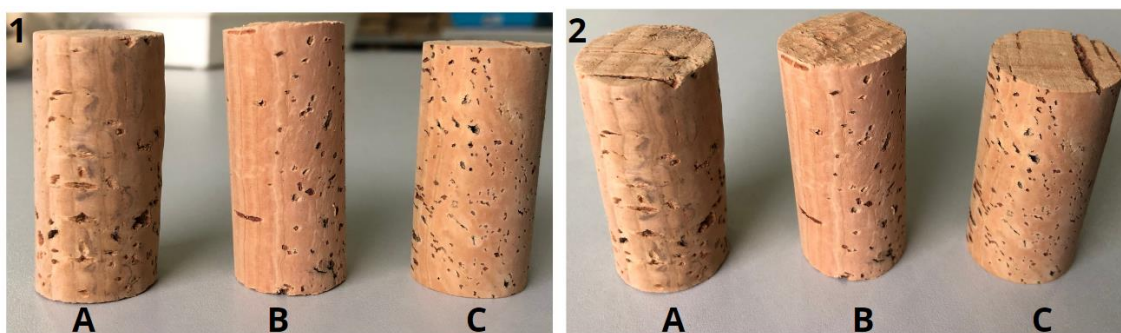


Figura 24. Retificação dimensional de rolhas de cortiça natural. 1 – Visualização do corpo; 2 – Visualização do topo. A – Rolha não retificada; B – Rolha ponçada; C – Rolha topejada e ponçada.

Posteriormente, as rolhas são pré-selecionadas, tal que máquinas de escolha eletrónica (MEE) as separam de acordo com a raça, havendo uma escolha entre dois grupos: Extra a 3º, que segue para a 1ª escolha, e 4º a 7º, que segue diretamente para o controlo individual por pressão (CIP). Na 1ª escolha, MEE contém 3 câmaras de cor e 3 câmaras 3D, o que permite retirar defeitos de profundidade. Desta forma, ocorre abertura em classe, ou seja, é determinado a que classe cada rolha pertence, podendo estas ser Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º, 5º, 6º ou 7º.

Realizada a pré-seleção, as rolhas seguem para a CIP onde é testada a capacidade de vedação, de cada rolha. Isto é possível pela injeção de ar comprimido para um topo da rolha e, se o ar sair pelo outro topo então é detetado e a rolha é considerada não conforme, seguindo para a trituração. Já as rolhas conformes seguem para a lavagem,

cujo objetivo é limpar, remover poeira, desinfetar e branquear as rolhas, conferindo-lhes a cor desejada, através do uso de reagentes químicos (M. Amaral Fortes, 2004). Uma vez lavadas, as rolhas podem seguir dois caminhos diferentes consoante o que for pedido pelo cliente – podem ir diretamente para a escolha final ou seguirem, primeiro, para o revestimento. No caso de serem revestidas, então será depositada na sua superfície uma camada pigmentada que permite uniformizar a cor da rolha, valorizando-a, e melhorar a sua vedação.

Após a passagem das rolhas nas MEE de escolha final, elas seguem para o tapete manual ou para o raio-X. No tapete manual são removidas rolhas com defeitos que não foram detetados previamente e há otimização da classe das rolhas. De seguida, as rolhas passam pelo raio-X. Todas as rolhas, com exceção das colmatadas, passam pelo raio-X, para que o seu interior seja analisado, havendo a procura de, essencialmente, defeitos provocados pela cobrilha (Fig.25).

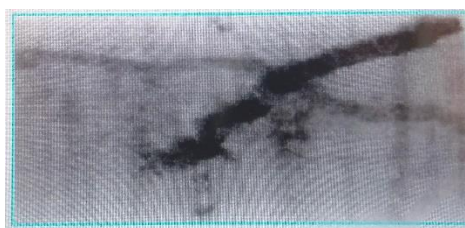


Figura 25. Deteção, por Raio-X, de cobrilha no interior da rolha.

Depois do Raio-X, as rolhas podem ser imediatamente embaladas ou marcadas e tratadas superficialmente. A marcação pode ser realizada a tinta, fogo, ou laser, sendo que na Socori apenas existem as duas primeiras opções, e consiste na impressão na superfície da rolha de texto ou logotipo pretendido pelo cliente, bem como da contramarca e/ou código do fornecedor. Já o tratamento de superfície envolve a deposição, também na superfície da rolha, de uma película que a lubrifica e contribui para o seu deslizamento no gargalo da garrafa, o que facilita tanto o engarrafamento como o desengarrafamento (M. Amaral Fortes, 2004). Para além disto, o tratamento de superfície também protege a rolha de contaminantes. Finalmente, as rolhas são contadas e embaladas, podendo ser expedidas ou armazenadas em stock.

3.3.1. Qualidade e preço de rolhas de cortiça natural

As rolhas de cortiça natural são classificadas de acordo com o seu calibre e classe. O calibre é determinado tendo em conta a dimensão da rolha, enquanto a classe baseia-se na qualidade. O preço das rolhas está naturalmente associado à sua qualidade. Na determinação da classe é avaliada a aparência da superfície da rolha e, para tal, é tido

em conta os defeitos estruturais e a porosidade, que corresponde à fração de volume ocupada por lenticelas, defeitos ou fraturas (Crouvisier-Urien et al., 2019; Graça, 2004; M. Amaral Fortes, 2004; Oliveira, 2015).

Como as lenticelas apresentam uma cor mais escuras do que as células produzidas pelo felogénio, a sua deteção é possível e pode ser realizada recorrendo a técnicas de análise de imagem, que avaliam a superfície da rolha e quantificam a sua porosidade, ou por operários treinados. Posto isto, a qualidade será tão menor quanto maior o número e tamanho dos canais lenticulares (Crouvisier-Urien et al., 2019; Oliveira, 2012, 2015; Pereira, 2015). Já a porosidade interna é avaliada recorrendo ao raio-X (Crouvisier-Urien et al., 2019). Ademais, os canais lenticulares também influenciam o preço das rolhas da cortiça, tal que, segundo José Graça (2004), rolhas com poucos e pequenos canais lenticulares custam cinco vezes mais do que as que contêm poros largos.

Desta forma, as rolhas de cortiça natural podem ser classificadas em 10 classes: Flor, Extra, Superior e 1º a 7º, cuja diferenciação é detetada pelas características de porosidade da sua superfície que, por sua vez, tendem a aumentar com a diminuição da qualidade. Rolhas das classes Flor e Extra são consideradas as classes premium, Superior a 1º são consideradas bom e 2º a 3º são standard. As rolhas de 4º a 7º são as que têm pior qualidade, acabando por ser colmatadas (Oliveira, 2012).

3.4. Controlo de Processo

No intuito de garantir a qualidade e cumprimento dos parâmetros estabelecidos pelo cliente, ao longo das diferentes etapas do processo produtivo de rolhas naturais, são realizados diferentes controlos. Na produção de rolhas de cortiça natural, o controlo de processo está dividido em 4 fases: preparação da cortiça; fabricação; escolha de rolhas naturais; e marcação, tratamento superficial e embalagem.

Na preparação da cortiça, no estaleiro, é recolhida uma amostra da pilha de cortiça que está a ser separada para controlo e quantificação do TCA. Geralmente este controlo é realizado uma vez por semana, de forma a permitir a análise no início, meio e fim da pilha. Para além disso, após a separação quantifica-se a quantidade de pés, calços e mancha que foi segregado para determinar a percentagem de defeitos no lote. Este controlo também realizado com os defeitos segregados no traçamento.

Por sua vez, na fabricação são realizados controlos em diferentes etapas do processo. O controlo inicia-se na casa da cortiça 2, onde é avaliado o stock presente bem como o

tempo de estabilização do mesmo, de forma a minimizar o desenvolvimento de bolores e fungos nas pranchas de cortiça.

Nas rabaneadeiras, analisa-se a largura do traço, de forma a verificar se os parâmetros das máquinas estão de acordo com o pretendido, e a sua humidade, para analisar o efeito da cozedura. Semanalmente, também há controlo da percentagem de pés, calços e mancha que surge, ou seja, que não foi devidamente segregado no traçamento.

O diâmetro das rolhas brocadas é controlado uma vez por semana, com o intuito de garantir que a broca está com as dimensões corretas. Diariamente, analisam-se os defeitos visuais após a brocagem, de forma a removê-los e, caso seja necessário, intervir na broca que esteja a provocá-los.

De seguida, tanto na escolha eletrónica dos cavacos como na pré-seleção, é monitorizada a percentagem de raça fina e de lenha, que sai das máquinas de escolha eletrónica, bem como o tipo de lenha. Além disso, é verificado se a percentagem em cada saída vai de encontro aos padrões estabelecidos.

Após o tratamento de desinfeção vapoextração é controlada a eficácia do mesmo, através da análise de rolhas por corksense e por maceração em soak. Nesta última técnica, as rolhas são por 24h imersas em solução etanólica 12,5%, sendo esta solução analisada por cromatografia para quantificação do TCA. Caso seja detetado algum desvio sensorial no corksense, estas rolhas são maceradas individualmente, para que o seu teor em TCA seja detetado por cromatografia gasosa. Também a humidade é controlada após o tratamento, assim como após a lavação.

Na fase de escolha de rolhas naturais, verifica-se se cada classe após a 1ª escolha está de acordo com os padrões e é monitorizada a percentagem de lenha. Semanalmente, as CIPs são calibradas e controla-se as rolhas à saída desta, enquanto, diariamente, o autocontrolo destas máquinas é validado. No caso do raio-X, os grupos X1, X2 e X3 são validados. Para além disso, quando as rolhas estão prontas para serem expedidas, uma amostra é enviada para o laboratório onde são realizados ensaios que verificam se os parâmetros estabelecidos com o cliente são cumpridos. É, ainda, feita uma análise visual por comparação com o padrão do cliente.

Por fim, na marcação é validada a marca, as suas dimensões e qualidade. No tratamento de superfície garante-se o cumprimento do período de estabilização. E no embalamento, verifica-se a quantidade de dióxido de enxofre, a contagem da contadeira, a confirmação de que a etiqueta está de acordo com a ordem de venda, as condições ambientais e a recolha e o envio dos ensaios laboratoriais.

3.5. Controlo de Qualidade

De forma a garantir a qualidade dos seus produtos, cada unidade industrial da Corticeira Amorim contém um laboratório onde são realizados diversos testes de controlo que asseguram a qualidade. Na Socori, os testes realizados podem ser classificados de físicos e químicos. Neste projeto foi ainda realizado um teste visual, designado de colorimetria.

3.5.1. Testes Físicos

Humidade relativa

A humidade relativa das rolhas pode afetar negativamente a qualidade das mesmas quando fora do intervalo desejado (4% a 8%). Quando muito húmidas as rolhas estão mais suscetíveis ao crescimento de microorganismos e consequente desenvolvimento de compostos que provocam desvios sensoriais, enquanto quando secas as suas propriedades físicas e mecânicas alteram-se, podendo não desempenhar a sua função corretamente.

O controlo da humidade é realizado para cada rolha individual, através de um higrómetro analógico (Aquaboy) do tipo KOM I, representado na figura 26, que contém um eletrodo com duas agulhas. Inserem-se as agulhas no corpo da rolha e mede-se a humidade, cujo valor, expresso em percentagem, é mostrado no equipamento. Este controlo é realizado a 10 rolhas do lote e a média aritmética das leituras é dada como o resultado da humidade relativa do lote. Este método de controlo tem por referência a ISO 9727-3.

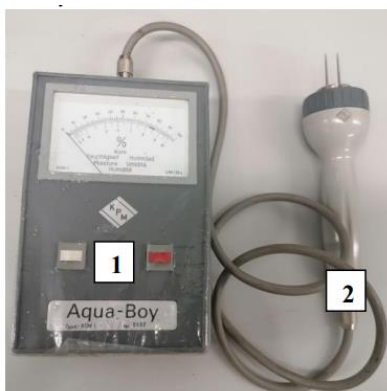


Figura 26. 1 - Higrómetro “Aquaboy” do tipo KOM I (graduado de 0 a 10%) marca K.P. MUNDINGER GMBH, ou equivalente. 2 - Agulhas de 17 mm.

Absorvância

A realização de ensaios de absorvância permite controlar a migração de pigmentos das rolhas de cortiça que possam alterar a coloração dos vinhos. Para cada ensaio, são

colocadas 5 rolhas num frasco contendo 250 mL de água desionizada. De seguida, o frasco é agitado durante 1h a uma rotação de 100 a 120 rpm. Após o período estabelecido, realiza-se a filtração do macerado para reter os sólidos depositados e em suspensão. Posteriormente, realiza-se a medição da absorvância recorrendo a um espectrofotómetro UV/Visível (420 nm) e utilizando uma célula de 10 mm de percurso ótico em relação à solução de referência. Devem ser realizadas 3 medições, sendo que a média aritmética das mesmas corresponde ao valor de absorvância.

Segundo o CIPR, a absorvância média, a 420 nm, tem de ser inferior ou igual a 0,1.

Forças de extração

Este ensaio tem como objetivo determinar a força máxima necessária para extrair uma rolha de cortiça cilíndrica, simulando o engarrafamento e desengarrafamento da rolha. A realização deste ensaio está de acordo com a norma ISO 9727-5 (Parte 5) e o número de rolhas a analisar para cada lote depende de cada cliente. O ensaio de extração é realizado 1h após o arrolhamento, sendo o resultado mostrado no visor do dinamómetro. A força máxima necessária para extrair a rolha do tubo é expressa em decanewtons (daN).

Capilaridade

O ensaio de capilaridade permite avaliar a capacidade de migração do vinho na rolha, devendo esta ser nula. O teste consiste em colocar 2 rolhas, por lote, num tabuleiro com vinho tinto, que devem ficar imersas, cerca de 1 cm, durante 24h. No fim deste período, avalia-se se houve ou não progressão capilar por observação das rolhas.

Teor de pó

Este ensaio permite quantificar o pó residual nas rolhas analisadas. Para tal, colocam-se 4 rolhas do lote num erlenmeyer ao qual se adicionam 250 mL de solução de etanol a 10%. Ao fim de 10 minutos de agitação de 125 rpm, a solução é filtrada usando-se um filtro previamente pesado. De seguida, o filtro é colocado na estufa a 103°C durante 1h seguido de 30 min no exsiccador. Por fim, pesa-se o filtro com o resíduo. A quantificação do pó residual por rolha (Q), expresso em mg/rolha, é determinado a partir da seguinte equação

$$Q = \frac{M1 - M2}{N}$$

M1 – massa inicial do filtro; M2 – massa final do filtro com resíduo; 4 – número de rolhas analisadas.

3.5.2. Testes Químicos

Teor de Peróxidos

O peróxido de hidrogénio é utilizado, como agente branqueador, na etapa de lavação, e pode alterar a estabilidade do dióxido de enxofre, cuja função é conservar o vinho, pelo que não pode permanecer residualmente na rolha. Desta forma, a quantidade residual de peróxidos nas rolhas é controlado sempre antes da expedição, e deve ser realizado de acordo com a norma portuguesa NP 4502:2010.

Na Socori o método executado utiliza um equipamento de medição por colorimetria. Para tal, são colocadas 4 rolhas de uma amostra dentro de um matraz, ao qual se adicionam 100 mL de ácido acético 1% (v/v). Após 1h, o teor de peróxidos é determinado mergulhando uma tira reativa na solução, cuja colorimetria é determinada com o auxílio do equipamento RQflex (Fig. 27). O resultado apresentado pelo equipamento (R) é expresso em miligramas por litro. Assim, para determinar a quantidade de resíduos de peróxidos em miligramas por rolha recorre-se à seguinte equação:

$$\text{Teor de peróxidos (mg/rolha)} = \frac{R * V}{N}$$

R – Valor medido pelo equipamento, em mg/L; V – volume de ácido acético 1%, em litros; N – número de rolhas por matraz.



Figura 27. Equipamento utilizado para a medição do teor residual de peróxidos.

De acordo com o CIPR, o teor de peróxidos residual deve ser inferior ou igual a 0,1 mg/rolha ou a 2 mg/L. Contudo, cada cliente pode ter a sua própria especificação.

Análise Sensorial - Corksense

O *Corksense* é um controlo olfativo, realizado a cada rolha individualmente por um profissional especializado, que permite a deteção de aromas presentes nas rolhas, nomeadamente, de TCA, mofo e outros desvios sensoriais. Para tal, as rolhas são colocadas num equipamento que se encontra a 280°C, uma temperatura à qual os compostos presentes na rolha, nomeadamente o TCA, volatilizam, podendo ser detetados olfativamente.

As rolhas em que foram detetados mofos, são posteriormente maceradas individualmente, ou seja, durante 24h estão imersas em solução de etanol 12,5%. Após as 24h, a solução é analisada por cromatografia de fase gasosa para que o seu teor em TCA seja determinado.

3.5.3. Testes Visuais

Colorimetria - CIELab

A colorimetria é um teste que permite a quantificação das cores percecionadas pelo ser humano. Para a sua realização foi utilizado um espectrofotómetro com uma fonte de luz de Xénon, que permitiu a medição da coloração das rolhas pelo modelo CIELAB, assim como a sua Brancura ISO, que mede o fator de refletância (% ISO) da amostra no comprimento de onda 457 nm, ou seja, o seu brilho. Na medição, são realizadas três medições no topo e três medições no corpo da rolha.

O sistema CIELab permite quantificar qualquer cor do espectro visível através de três coordenadas: L^* , a^* e b^* . A coordenada L^* é referente à luminosidade da amostra, enquanto as coordenadas a^* e b^* representam a tonalidade verde/vermelho e azul/amarelo, respetivamente. No caso deste trabalho, como a amostra tem uma tonalidade amarelada, a coordenada b^* é a mais importante.

3.6. Mecanismos de extração e controlo de TCA em rolhas de cortiça – Socori, S.A.

Na Socori são realizados várias operações para extrair o TCA de pranchas e rolhas de cortiça, sendo as mais importantes a ATMOS e Vapoextração.

ATMOS

A ATMOS é uma câmara de desinfecção que consiste num sistema de cozedura que permite a descontaminação da cortiça através da recirculação da água utilizada e a uniformização da cozedura das pranchas de cortiça a altas temperaturas, bem como a possibilidade de extrair compostos orgânicos e voláteis, como o TCA.

Este tratamento contém 3 fases: enxaguamento, humedificação e esterilização, e permite o tratamento de duas paletes de pranchas de cortiça, de cada vez. Estas são colocadas dentro do equipamento e de seguida inicia-se o programa, sendo a 1ª fase o enxaguamento. Neste, há a entrada de água a 60°C, havendo uma limpeza da cortiça através da remoção de sólidos orgânicos presentes nos seus poros. Segue-se a humedificação, em que para além de haver recirculação de água quente também ocorre

injeção de vapor. Esta fase pretende aumentar o teor de humidade da cortiça bem como provocar a expansão das suas células. Na última fase, de esterilização, passa a haver apenas a injeção de vapor para que este arraste o TCA das pranchas de cortiça, extraíndo-o.

Tratamento de desinfeção Vapoextração

A Vapoextração é uma técnica que, tal como nome indica, extrai o TCA recorrendo a vapor, tirando partido do ponto de fusão do TCA estar compreendido entre 60 e 62°C (National Center for Biotechnology Information, 2024). Para tal, primeiramente as rolhas naturais são enxaguadas, ocorrendo uniformização da sua humidade, e aquecidas até aos 90°C, para que o TCA passe ao estado líquido, e possa ser extraído por arrastamento numa corrente de vapor. Após cada tratamento, efetuam-se duas validações: o corksense, onde 125 rolhas do lote são analisadas, e maceração de 10 rolhas, em soak, para deteção do TCA por cromatografia.

4. Processo de lavação de rolhas naturais

De acordo com o Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR), a lavação é uma etapa obrigatória e é definida como “um conjunto de operações que visam assegurar a limpeza, o despoeiramento e a desinfeção das rolhas”. Envolve 4 etapas: branqueamento (oxidação), enxaguamento, neutralização e secagem.

No branqueamento, também designado de oxidação, é adicionado um agente de branqueamento, o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), e um agente potenciador, normalmente o hidróxido de sódio (NaOH) ou outro reagente alcalino, que, através da manutenção do pH alcalino, promove o desempenho do agente de branqueamento, e consequente branqueio das rolhas de cortiça. Após a oxidação ocorrem fases de enxaguamento para eliminar o excesso de reagentes que não estão destinados a serem constituintes das rolhas. Posteriormente adiciona-se um neutralizante estabilizado, na etapa de neutralização, que facilita a eliminação completa do catalisador, o hidróxido de sódio. Finalmente ocorre a secagem das rolhas, por injeção de ar quente, para que a sua humidade diminua e estabilize e, desta forma, seja reduzido o risco de contaminação biológica.

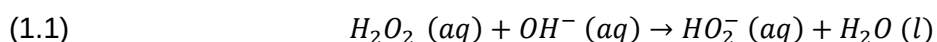
4.1. Branqueamento

O principal objetivo do branqueamento é conferir às rolhas a cor desejada, geralmente mais branca, e desinfetá-las. Contudo, para que tal objetivo seja atingido é necessário degradar ou alterar parcialmente os grupos cromóforos da lenhina presente na

superfície da rolha, (Bajpai, 2018; Sundara, 1998), uma vez que este é o principal componente da cortiça que absorve luz visível.

Inicialmente, o agente branqueador utilizado era o hipoclorito de cálcio, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, comumente designado de cloreto de cal. Apesar dos bons resultados que apresentava, como não era totalmente removido das rolhas, após a lavação estas ainda continham vestígios de cloro sob a forma de compostos orgânicos. Este cloro residual promove a formação de clorofenóis que podem provocar desvios sensoriais nos vinhos e noutros produtos alimentares. Para além disso, os efluentes gerados das lavações com hipoclorito de cálcio eram tóxicos para o meio ambiente, acabando este reagente químico por entrar em desuso (Zucchini & Donati, 1988). Em contrapartida, recorreu-se ao peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , por ser tão eficiente como o hipoclorito, mais económico, reduzir a formação de compostos orgânicos clorados e ter um impacto ambiental menor, sendo atualmente amplamente utilizado no processo de lavação de rolhas de cortiça (Bajpai, 2018; Zucchini & Donati, 1988).

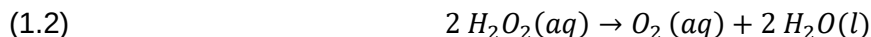
No branqueamento com peróxido de hidrogénio a principal espécie reativa que elimina cromóforos da estrutura da lenhina é o nucleófilo forte anião hidroperóxido (HO_2^-) (Wuorimaa et al., 2018), que ataca as ligações duplas dos cromóforos da lenhina, removendo-os. A decomposição do peróxido de hidrogénio, que produz esta espécie reativa, é favorecida em meio alcalino, que é conseguido pela adição de hidróxido de sódio (NaOH), uma base forte, que ativa o peróxido de hidrogénio através da reação representada na equação 1.1. (Sundara, 1998).



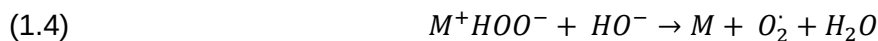
Existem certos fatores que influenciam a decomposição do peróxido de hidrogénio, tais como a presença de contaminantes como iões metálicos, o pH e a temperatura.

O peróxido de hidrogénio é um ácido fraco que na presença de iões metálicos e impurezas, tais como o ferro, cobre e manganês, pode desestabilizar e decompor-se em oxigénio e água, como representado na equação 1.2. Desta forma, é importante reduzir a presença de iões metálicos e impurezas, de forma a garantir que a equação 1.1 é favorecida (Wuorimaa et al., 2018). Tal pode ser conseguido através da análise da água utilizada, que pode ser um veículo de contaminação, e/ou pela adição de um estabilizador (Zucchini & Donati, 1988). Nas lavações realizadas na Socori, S.A., o

estabilizante utilizado é o ácido sulfúrico, que ataca os iões metálicos, formando hidrogénio gasoso e o respetivo sulfato do metal.



O branqueamento deve ocorrer idealmente a um pH básico (pH = 10-12), pois quanto maior a concentração de OH^- maior será a produção de HO_2^- . Contudo se o meio for muito alcalino (pH > 12) pode ocorrer a decomposição do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio e consequentemente haver uma diminuição da eficácia do branqueamento (Sundara, 1998). Para além disso, podem-se gerar compostos químicos muito reativos que atacam os componentes da estrutura da cortiça. Também a presença de metais de transição pode levar à formação dos radicais livres que atacam a cortiça ($HO^\cdot, O_2^\cdot, HO^\cdot$), e degradar a celulose, afetando as propriedades físico-químicas da cortiça. As reações que levam à sua formação estão representadas nas equações 1.3, 1.4 e 1.5.



Por sua vez, a temperatura também pode influenciar positiva ou negativamente o branqueamento das rolhas de cortiça. Geralmente, a velocidade de decomposição e formação do anião hidroperóxido é favorecida pelo aumento da temperatura, contudo quando esta atinge os 110-120 °C, o peróxido fica instável e decompõem-se em água e oxigénio (Sundara, 1998).

Posto isto, é importante haver um controlo destes três fatores, de forma a diminuir a ocorrência de reações secundárias e favorecer a decomposição do peróxido de hidrogénio que produz o anião hidroperóxido (equação 1.1), garantindo, assim, uma boa eficácia do branqueamento.

5. Ensaios de lavação na máquina industrial de 50ML rolhas

O principal objetivo deste trabalho foi reduzir o teor residual de peróxidos presentes nas rolhas após a lavação e aumentar a rentabilidade deste processo pela melhoria da classe visual das rolhas naturais.

As máquinas onde as lavagens são realizadas são diferentes entre elas, tanto a nível operacional, como mecânico, pelo que inicialmente as diferentes lavagens em diferentes máquinas foram acompanhadas, com o intuito de perceber o funcionamento de cada uma e como é que afetam os resultados da lavação.

Iniciou-se o projeto com o estudo e melhoria da lavação Natura e terminou-se com a lavação LNX. O estudo e objetivos de melhoria de cada lavação eram os mesmos, mas no caso da Natura o principal objetivo era a valorização da classe, enquanto no LNX era a redução do teor de peróxidos. Ambas as lavagens possuíam também o objetivo de reduzir a quantidade de reagentes utilizada.

5.1. Equipamento industrial

Todos os ensaios foram realizados em ambiente industrial, na máquina representada na figura 28 e designada de “Vinox 3”. Na figura 29 é possível distinguir os diferentes constituintes da máquina de lavação utilizada.



Figura 28. Máquina de lavação “Vinox 3” utilizada nos ensaios industriais.



Figura 29. Diferentes componentes da máquina de lavação Vinox 3. A – Consola tátil; B – Manga de aspiração/descarga; C – Tambor fechado; D – Tubo de exaustão; E – Zona de carga; F – Mangas de carga do tambor; G - Interior do tambor; H – Balança com célula de carga; I – Bomba de diafragma; J – Permutador Trás; K – Permutador Veio; L – Entrada dos reagentes para o tambor; e M – Motor de rotação.

Esta máquina tem capacidade máxima de lavar 50 000 rolhas e é controlada por uma consola tátil (Fig. 29A) que apresenta dois modos de operação: Manual e Automático, sendo que foi este último o utilizado na execução dos ensaios.

O seu abastecimento é realizado manualmente. Para tal, o carro com as rolhas a lavar é colocado numa plataforma superior à máquina sobre um alçapão (Fig. 29E), e após a abertura deste as rolhas são conduzidas até ao interior do tambor por mangas de carga (Fig.29F). Também a descarga é realizada manualmente, através da manga de aspiração (Fig. 29B).

No processo da lavação um dos fatores mais importantes é a temperatura, pelo que a fonte de calor nesta máquina consiste em dois permutadores, um ligado ao veio (Fig. 29K) e outro à parte de trás do tambor (Fig. 29J), no quais o ar é aquecido por vapor. Desta forma a insuflação é realizada pelo veio e pela parte de trás do tambor, ao longo do seu comprimento, enquanto a exaustão ocorre pela parte de cima (Fig. 29D).

A entrada dos reagentes é automática, tal que estes são primeiramente pesados numa balança (Fig. 29H), por uma célula de carga, e injetados no tambor pelo veio (Fig. 29L), recorrendo a uma bomba de diafragma (Fig. 29I).

Na elaboração e execução de um programa, nesta máquina, podem ser estabelecidos diversos parâmetros. Para os ensaios, os parâmetros relevantes foram a rotação do tambor (rpm), o tempo da etapa (s), a temperatura média do tambor (°C), a insuflação (%), a exaustão (%) e ainda, caso fosse o caso, o produto químico a entrar e a sua quantidade.

5.2. Lavação Natura

5.2.1. Estado de arte

A lavação Natura, cuja receita está apresentada na tabela 2, visa desinfetar as rolhas e conferir-lhes uma cor próxima da natural (Fig. 30).



Figura 30. Rolhas lavadas com a lavação Natura.

Tabela 2. Receita da Lavação Natura

Natura							
Etapas	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação Veio Trás	Exaustão (%)
Entrada de Reagentes	Água	4	5,8	9	Ambiente		
	H ₂ SO ₄	8					
	H ₂ O ₂ 35%	5,5					
	Agente tensioativo	0,2					
	NaOH	5,5					
Oxidação			10,8	9	Ambiente		
Enxaguamento e Cetrifugação			23,6	9 200	Ambiente		
Entrada de Reagente	Ácido Citrico	12,5	3,2	9	Ambiente		
Neutralização			10,8	9	Ambiente		
Enxaguamento e Cetrifugação			21,2	9 200	Ambiente		
Secagem			50,1	9	75	100 100	105

Na realização desta lavação são utilizados diversos reagentes, cada um com uma função importante que contribui para a obtenção da coloração desejada. Os dois principais reagentes utilizados são o peróxido de hidrogénio (35%) e o hidróxido de sódio (NaOH), cuja reação, como já visto, origina o anião hidroperóxido (HO₂⁻) que remove os cromóforos da lenhina, promovendo o branqueamento das rolhas.

No Natura, a primeira fase consiste na entrada dos reagentes. Para além do H_2O_2 e do NaOH, nesta fase, são adicionados mais três reagentes:

- a água, que garante a diluição e boa distribuição dos reagentes pelas rolhas;
- o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que atua como estabilizador através do ataque aos iões metálicos, impedindo que estes reajam com o peróxido de hidrogénio e, assim, promove a ação do peróxido de hidrogénio; e
- um agente tensioativo, que permite uma rápida e fácil infiltração dos reagentes nos poros e nas lenticelas.

Após a fase de oxidação, em que ocorrem as reações e é promovido o branqueamento das rolhas, dão-se etapas de enxaguamento e centrifugação intercaladas para que haja remoção do excesso de reagentes. De seguida, ocorre a neutralização pela adição de ácido cítrico que neutraliza o excesso de hidróxido de sódio. Por fim, ocorre a secagem, havendo estabilização da humidade das rolhas.

Esta lavação foi realizada com o intuito de ser utilizada como ensaio de referência para os estudos de otimização, sendo assim considerado o controlo.

5.2.2. Ensaio de melhoria

Tendo em mente o objetivo do projeto – aumentar a rentabilidade da classe visual das rolhas e diminuir o consumo de produtos químicos – a quantidade de reagentes químicos injetados foi reduzida em 10%. Para além disso, aumentou-se a rotação do tambor nas etapas de oxidação e neutralização, com o intuito de haver uma melhor extração dos resíduos de peróxidos, e dividiu-se a etapa de secagem em duas, para que houvesse uma secagem gradual das rolhas e, desta forma, se promovesse a degradação dos peróxidos sem danificar as arestas das rolhas. A nova receita, elaborada a partir destas alterações, designou-se de p45-A e está apresentada na tabela 3. Os ensaios de otimização foram realizados sobre rolhas de classe 2º e de calibre 45x24 e 49x24.

Tabela 3. Receita otimizada da Lavação Natura, denominada de p45-A

p45-A							
Etapas	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação Veio Trás	Exaustão (%)
Entrada de Reagentes	Água	4	5,6	9	Ambiente		
	H ₂ SO ₄	7					
	H ₂ O ₂ 35%	5					
	Agente tensioativo	0,2					
	NaOH	5					
Oxidação			10,8	15	Ambiente		
Enxaguamento e Cetrifugação			16,4	9 200	Ambiente		
Entrada de Reagente	Ácido Cítrico	11	2,1	9	Ambiente		
Neutralização			10,8	15	Ambiente		
Enxaguamento e Cetrifugação			16,4	9 200	Ambiente		
Secagem			20,1	9	75	100 100	105
Secagem			20,1	9	90	100 30	105

A reação responsável pelo branqueamento é exotérmica, pelo que liberta calor, o que vai provocar um aumento na temperatura do tambor. Tendo isto em consideração, houve o acompanhamento dos ensaios, registando-se a temperatura indicada na consola a cada minuto, durante a etapa de oxidação.

Desta forma, após o cálculo da amplitude de temperatura (A) da reação de oxidação, que corresponde à diferença entre a temperatura registada no fim (F) e no início (I) da etapa (equação 1.6), é possível avaliar a performance da reação, e garantir que esta não se altera com as otimizações realizadas.

$$(1.6) \quad A = T(F) - T(I)$$

Para além disto, após cada ensaio, uma amostra de 60 rolhas foi recolhida para a realização de 2 controlos diferentes - a humidade relativa e o teor residual de peróxidos – no dia da lavação e nos 7 dias consecutivos. A humidade relativa deve estar compreendida entre 4-8%, enquanto o teor residual de peróxidos é conforme quando inferior ou igual ao limite permitido pelo CIPR, que corresponde a 2.0 mg/L.

Além disso, com o intuito de avaliar a valorização da classe visual, 100 mil rolhas de cada calibre e de cada lavação foram desdobradas nas máquinas de 2ª escolha eletrónica, com o intuito de perceber se havia diferenças na análise das classes entre a lavação standard (Natura) e a que resultou das otimizações (p45-A).

Posteriormente, de forma a quantificar a valorização e perceber se houve um aumento da rentabilidade com a lavação p45-A, o lucro de cada lavação, por milheiro, foi determinado tendo em conta os resultados do desdobramento em classe. Esta determinação foi realizada recorrendo à equação 1.7, em que L, C e F correspondem ao lucro de cada lavação por milheiro, à percentagem de cada classe obtida pelo

desdobramento em máquinas de 2ª escolha eletrónica e à faturação por milheiro de cada classe, respetivamente.

$$(1.7) \quad L(\text{€}) = C(\%) * F(\text{€})$$

Por fim, para determinar a projeção de ganho anual com as otimizações realizadas, primeiramente foi definido o número de milheiros de rolhas que é expectável lavar com a lavação Natura por ano, estando este valor apresentado na tabela 4. De seguida, multiplicou-se este valor pelo lucro da lavação por milheiro (L), anteriormente calculado pela equação 1.7.

Tabela 4. Projeção do número rolhas de classe 2º e número de milheiros lavados com Natura por ano, para o calibre 45x24 e 49x24.

	Rolhas lavadas com Natura p/ano – Classe 2º	
	Número de Rolhas	Número de Milheiros
49x24	4 646 811	4 646,8
45x24	2 117 439	2 117,4

A estatística dos resultados apresentados foi realizada, primeiro, pelo teste F, para comparar as variâncias do ensaio de otimização e do ensaio de referência e, posteriormente pelo teste T, para comparar se as duas médias experimentais são estatisticamente diferentes.

5.2.3. Resultados e Discussão

Ao longo dos ensaios, foi acompanhada a temperatura indicada na consola tátil ao longo da etapa de oxidação e posteriormente determinou-se a amplitude de temperatura nesta etapa da lavação. Este acompanhamento foi realizado tanto para os ensaios de controlo, da lavação Natura, como para os ensaios de otimização, da lavação p45-A. Os resultados obtidos para cada calibre, 49x24 e 45x24 estão apresentados no gráfico 1 e 2, respetivamente. Por análise deste gráfico, verifica-se que para ambos os calibres a amplitude de temperatura da reação de oxidação é superior nos ensaios da lavação Natura do que da p45-A, contudo estatisticamente os resultados não são diferentes.

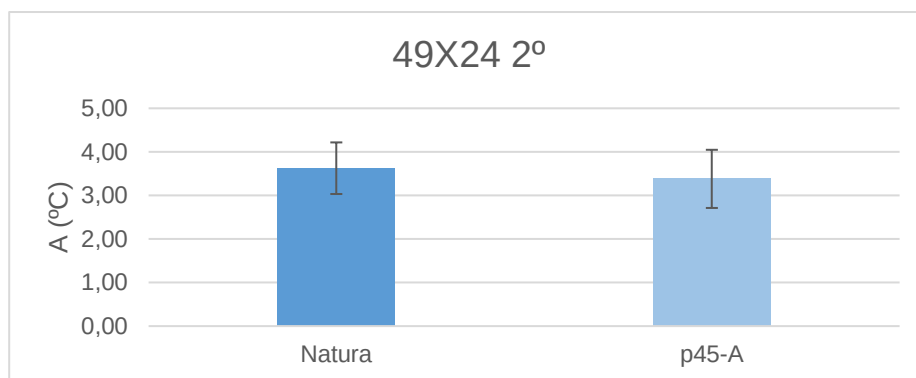


Gráfico 1. Amplitude da temperatura na etapa de oxidação, expressa em graus Celcius, em ambos os ensaios de lavação Natura e p45-A, para o calibre 49x24 e classe 2º. Não foram detetadas diferenças estatisticamente significativas entre o controlo (Natura) e a otimização (p45-A).

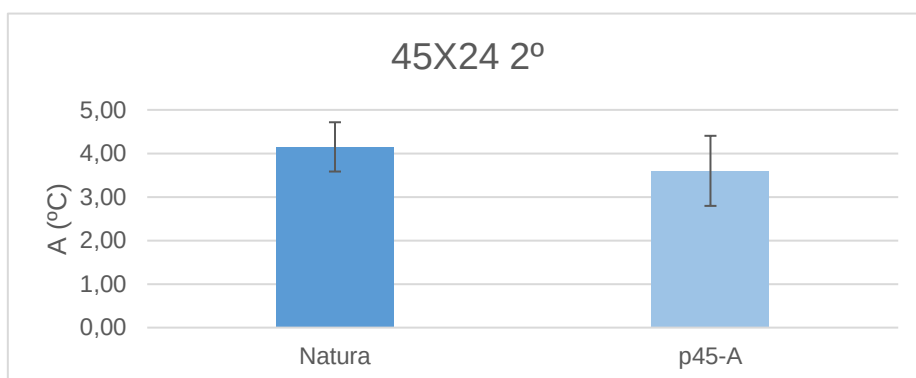


Gráfico 2. Amplitude da temperatura na etapa de oxidação, expressa em graus Celcius, em ambos os ensaios de lavação Natura e p45-A, para o calibre 45x24. Não foram detetadas diferenças estatisticamente significativas entre o controlo (Natura) e a otimização (p45-A).

No dia da execução dos ensaios da Lavação Natura e da Lavação p45-A e nos 7 dias consecutivos, o teor residual de peróxidos e a humidade relativa foram controlados. Na tabela 5 estão apresentados os valores médios para o teor de peróxido residual enquanto no gráfico 3 estão apresentados os resultados obtidos no controlo da humidade relativa, para cada lavação, ao longo dos 7 dias.

Tabela 5. Valores obtidos do teor de peróxido residual, nos ensaios de otimização da Lavação Natura

Teor residual de peróxidos (mg/L) (duplicado)				
Dia de análise	Lavação Natura		Lavação p45-A	
	49x24	45x24	49x24	45x24
	2º	2º	2º	2º
0	19,6 ± 7,0	22,7 ± 3,2	18,1 ± 8,6	19,6 ± 7,0
1	14,3 ± 4,4	13,0 ± 6,4	8,8 ± 3,0	14,3 ± 4,4
2	8,0 ± 2,2	7,5 ± 2,2	4,2 ± 1,6	8,0 ± 2,2
3	5,5 ± 1,2	5,8 ± 0,8	2,8 ± 1,1	5,5 ± 1,2
4	3,5 ± 0,9	4,3 ± 0,1	2,0 ± 0,9	3,5 ± 0,9
5	2,4 ± 0,8	3,3 ± 0,4	1,5 ± 0,6	2,4 ± 0,8
6	1,9 ± 0,6	2,3 ± 0,3	1,5 ± 0,7	1,9 ± 0,6
7	1,4 ± 0,7	1,6 ± 0,1	0,9 ± 0,5	1,4 ± 0,7

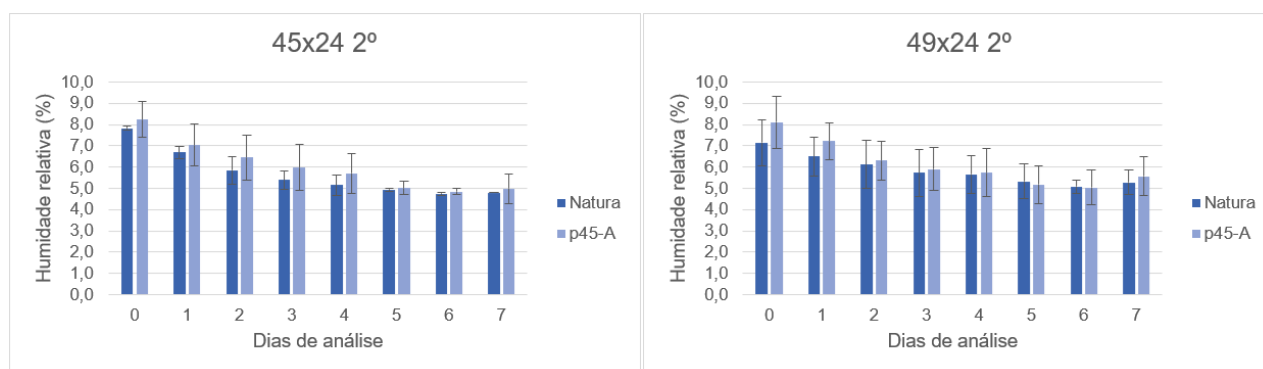


Gráfico 3. Humidade relativa das rolhas para os ensaios de otimização da Lavação Natura.

A partir da tabela 5 é possível verificar que quando as rolhas são lavadas com a lavação Natura (standard), o teor de peróxidos residual encontra-se inferior ao limite permitido pelo CIPR 6 dias após a lavação, para o calibre 49x24, e 7 dias após a lavação para o calibre 45x24. Já no caso da lavação p45-A, o teor de peróxidos residual é conforme mais rapidamente, tal que para o calibre 49x24 são precisos 4 dias, enquanto para o calibre 45x24 são 6 dias. Assim, a otimização realizada reduziu o teor de peróxidos em 43% no calibre 49x24 e em 17% no calibre 45x24. Pela análise do gráfico 3, observa-se que no 7º dia após a lavação, para ambos os calibres, as rolhas lavadas com a receita p45-A apresentam humidade relativa ligeiramente mais elevada do que as que foram lavadas com a receita Natura. Contudo, não foram detetadas diferenças estatisticamente significativas entre as duas lavações para nenhum dos dias de análise.

O gráfico 4 apresenta os dados obtidos do desdobramento em classes, realizado na máquina de 2ª escolha eletrónica, e pela sua análise pode verificar-se para a lavação p45-A, em ambos os calibres, houve uma maior percentagem das classes Superior e 1º. Assim, pode-se verificar que as otimizações realizadas na lavação p45-A valorizaram a classe visual, ou seja, a qualidade das rolhas.

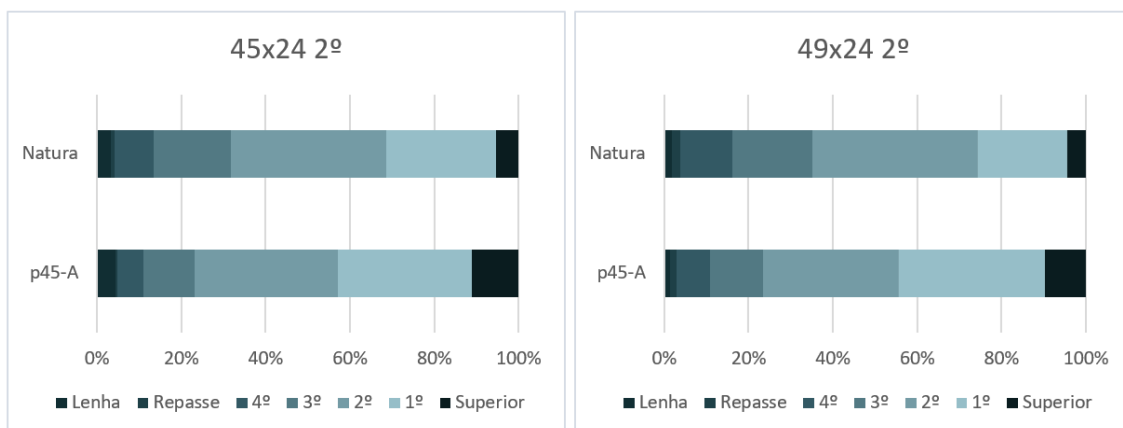


Gráfico 4. Análise das classes em escolha eletrónica da lavação Natura e da lavação p45-A, para o calibre 45x24 e 49x24, classe 2º.

Na tabela 6 estão apresentados os valores de faturação por milheiro de cada classe, para rolhas lavadas com Natura e de calibre 45x24 e 49x24. Por sua vez, o gráfico 5 permite quantificar a valorização resultante das otimizações realizadas e, para o calibre 45 verifica-se que valorização foi de 10% com as otimizações realizadas, enquanto para o calibre 49 esta foi de 15%.

Tabela 6. Faturação por milheiro de cada classe para o calibre 45x24 e 49x24

Classe	Faturação p/milheiro (€)	
	45x24	49x24
Superior	99,21f	138,69f
1º	76,37f	107,20f
2º	56,11f	75,54f
3º	30,84f	44,25f
4º	16,30f	25,58f
Bicho/Lenha	3,56f	3,56f
Repasse	3,56f	3,56f

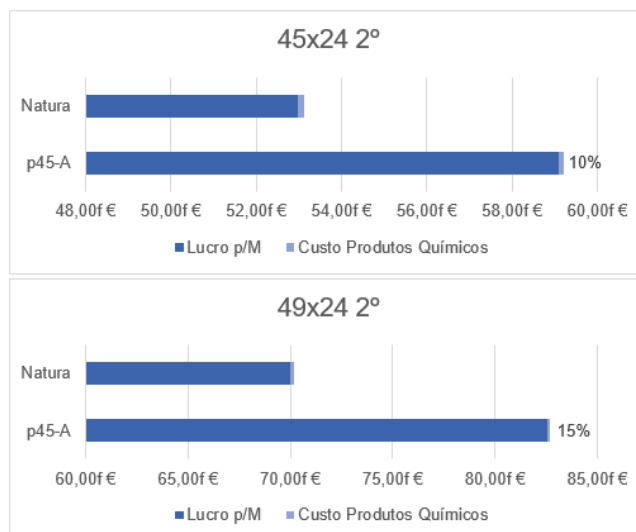


Gráfico 5. Valorização da lavagem Natura e p45-A, para rolhas de classe 2º e calibre 45x24 e 49x24

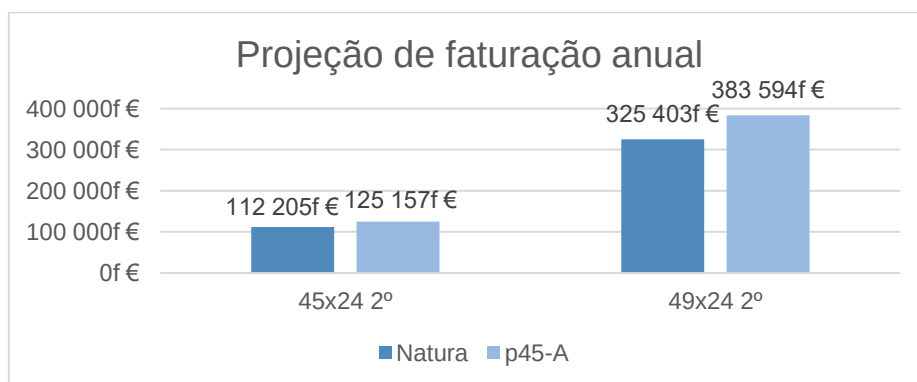


Gráfico 6. Projeção de faturação anual para a lavagem Natura e para a lavagem p45-A, para ambos os calibres 45x24 e 49x24.

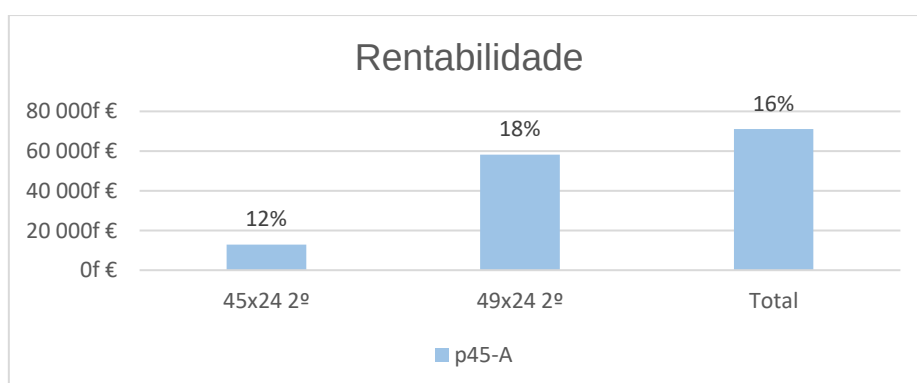


Gráfico 7. Rentabilidade das otimizações realizadas, que culminaram na receita p45-A, para ambos os calibres 45x24 e 49x24 e total.

Por fim, o gráfico 6 apresenta a projeção de faturação anual para cada uma das lavagens, em cada um dos calibres, tendo em conta o número de rolhas que se espera

lavar por ano. Por análise deste, conclui-se que, em ambos os calibres, a projeção de faturação anual para a lavação p45-A é superior à da lavação Natura, sendo que se projeta que o ganho anual com estas melhorias seja de 12 951f€ para rolhas 45x24 2º, enquanto para o calibre 49x24 a projeção de ganho anual é de 58 191f€. Assim, as otimizações realizadas na lavação Natura resultaram num projeção total de ganho anual de 71 142f €. Estes resultados, traduzem-se num aumento da rentabilidade de 11% para o calibre 45x24 e de 18% para o calibre 49x24, sendo no total 16%.

Desta forma, o objetivo de ganho anual de 66 667f € foi superado.

5.3. Lavação LNX

5.3.1. Estado de arte

Tal como no Natura, a lavação LNX, cuja receita está representada na tabela 7, desinfeta as rolhas, mas confere lhes uma cor esbranquiçada (Fig.31).

Tabela 7. Receita da lavação LNX na máquina industrial de 50ML rolhas.

LNX							
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação Veio Trás	Exaustão (%)
Enxaguamento			2	15	70	100	
Entrada de Reagentes - 1ª Fase	Água	17	11,1	7	70	100	
	Hidrogenocarbonato amonico	3					
	H ₂ O ₂ 35%	17					
Oxidação 1			17	15	70	100	
Entrada de Reagentes - 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	8,8	7	15	Ambiente		
	H ₂ O ₂ 35%	12					
Oxidação 2			16,4	9	70	100	
Secagem			15	15	90	100	100
Secagem			15	7	90	100	100
Secagem			15	4	90	100	50
Secagem			15	4	90	75	30



Figura 31. Rolhas lavadas com lavação LNX.

Esta lavação inicia-se com o enxaguamento das rolhas, de forma que haja uma limpeza inicial e a uniformização da humidade, e está dividida em 2 fases, na qual ocorrem duas oxidações. A primeira visa a limpeza inicial das rolhas e início do branqueamento, enquanto a segunda garante o branqueamento desejado. Em ambas as fases, os dois principais reagentes utilizados são o peróxido de hidrogénio (35%) e sais amoniacais. A

reação entre estes dois compostos químicos é que garante a remoção dos cromóforos da lenhina, e consequentemente o branqueamento das rolhas. Na 1ª fase é ainda adicionada a água para que, tal como na lavação Natural, a distribuição da solução pelas rolhas seja homogénea.

Após as duas oxidações ocorrem diversas etapas de secagem, caracterizadas pela redução progressiva das rotações do tambor, para garantir que uma secagem gradual e impedir o boleamento das arestas das rolhas.

5.3.2. Ensaio de otimização

Tendo em mente os objetivos da melhoria da lavação LNX - diminuir o teor de resíduos de peróxidos, diminuir a quantidade de produtos químicos utilizados e melhorar a classe visual das rolhas - foram realizados diversos ensaios, nos quais se utilizaram 45 mil rolhas de classe 4º a 7º e calibre 45x24.

Os ensaios foram realizados e elaborados sucessivamente, pelo que cada um resulta de uma melhoria da receita anterior ou da receita standard, e designados de acordo com as letras do alfabeto (A, B, C, D, E, F e G). As melhorias efetuadas encontram-se sintetizadas na tabela 8, e a razão de cada uma será explicada posteriormente.

Tabela 8. Descrição das melhorias realizadas para cada ensaio de otimização da lavação LNX.

Ensaio	Melhoria
A	Remoção da água e aumento da quantidade de sais amoniacais adicionados na 1ª fase.
B	Aumento da quantidade de sais amoniacais adicionados na 1ª fase e diminuição da quantidade de peróxido de hidrogénio adicionado na 2ª fase. Adição de etapa de secagem antes da 2ª fase de entrada de reagentes.
C	Diminuição do tempo de secagem antes da 2ª fase. Aumento da quantidade de sais amoniacais adicionados na 2ª fase, passando a proporção mássica dos reagentes químicos a ser 1:1.
D	Diminuição do tempo de secagem antes da 2ª fase. Aumento do tempo de secagem final.
E	Melhoria realizada sob a receita standard – aumento da quantidade de sais amoniacais adicionado na 2ª fase e aumento do tempo de secagem final.
F	Melhoria realizada sob a receita standard – Redução da quantidade de reagentes na 1ª fase. Aumento do tempo de secagem final.
G	Alteração da quantidade de água e sais amoniacais adicionados na 1ª fase.

No final de cada ensaio foi recolhida uma amostra de 60 rolhas que, posteriormente, foram utilizadas para a realização dos seguintes testes de controlo de qualidade: teor de resíduos de peróxidos, nos sete dias consecutivos à lavação, e brancura ISO.

A estatística dos resultados apresentados foi realizada, primeiro, pelo teste F, para comparar as variância do ensaio de otimização e do ensaio de referência e, posteriormente pelo teste T, para comparar se as duas médias experimentais são estatisticamente diferentes.

5.3.3. Resultados e Discussão

A lavação LNX, que corresponde à receita standard, foi a primeira a ser realizada com o intuito de ser utilizada como ensaio de referência para os estudos de otimização.

O teor de peróxidos residual presente nas rolhas, de acordo com o CIPR, deve ser inferior ou igual a 2 mg/L para que seja considerado conforme. No caso da lavação LNX, como demonstrado no gráfico 8, verifica-se que tal valor não é atingido nos 7 dias após a lavação.

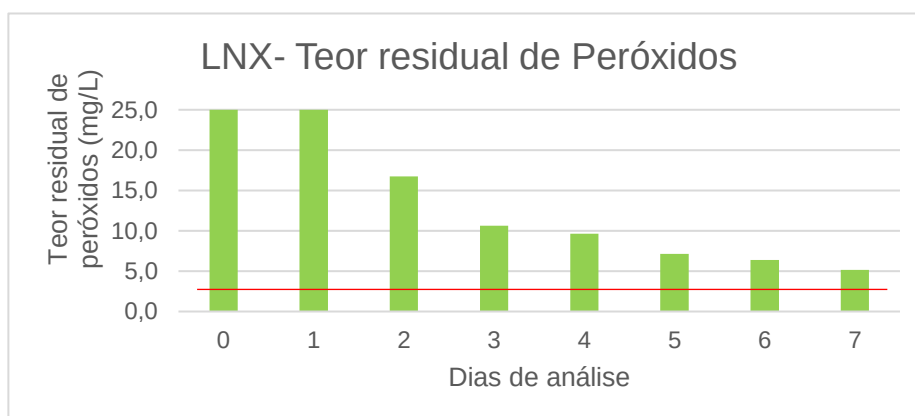


Gráfico 8. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução da lavação LNX. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR.

Por sua vez, na análise por colorimetria, os valores da coordenada b^* e da brancura ISO obtidos para a lavação LNX estão apresentados na tabela 9.

Tabela 9. Valores da brancura ISO e da coordenada b^* para as rolhas lavadas com a receita standard (LNX).

Brancura ISO	29,35 ± 1,78
b^*	28,05 ± 0,71

Tendo em mente o objetivo de reduzir o teor residual de peróxidos nas rolhas após lavação, no ensaio A, a adição de água na 1ª fase foi removida, de forma a reduzir a diluição dos reagentes e assim promover a reação. Além disso, a quantidade de sais amoniacaís foi aumentada com o intuito de promover uma maior degradação do peróxido de hidrogénio. A receita com estas alterações está apresentada na tabela 10.

Tabela 10. Receita utilizada no ensaio A.

A								
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação		Exaustão (%)
Enxaguamento			2	15	70			100
Entrada de Reagentes - 1ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	12	1,4	7	70	100		100
	H ₂ O ₂ 35%	17						
Oxidação 1			24	15	70			100
Entrada de Reagentes - 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	8,8	1	7	Ambiente			
	H ₂ O ₂ 35%	12						
Oxidação 2			11	15	70			100
Secagem			15	15	90	100	100	100
Secagem			15	7	90	100	100	100
Secagem			15	4	90	100	50	100
Secagem			15	4	90	75	30	100

Após a execução deste ensaio de lavação, para além da amostra retirada no fim da lavação, também foi retirada uma antes da 2ª fase de entrada de reagentes, para a qual se determinou o teor de peróxidos no dia da lavação.

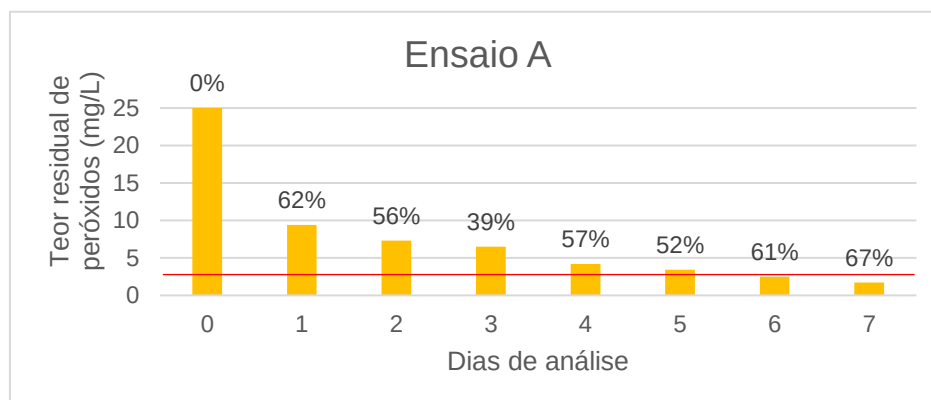


Gráfico 9. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação A. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.

No caso deste ensaio, como demonstrado no gráfico 9, verifica-se que a conformidade é atingida apenas 7 dias após a lavação, com um teor residual de peróxidos de 1,7 mg/L. Assim, este ensaio levou a uma redução média do teor residual de peróxidos de 49%.

Quanto à brancura ISO e coordenada b* obtidas para o ensaio A (tabela 11), quando comparado com os valores de referência (LNX), detetaram-se diferenças significativas.

Tabela 11. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio A.

Brancura ISO (%)	32,07 $\pm$ 2,46
b*	25,65 $\pm$ 1,29

Apesar de uma forma geral os resultados terem sido bastante positivos na redução apreciável do teor residual de peróxidos, na amostra retirada antes da 2ª fase da lavagem foi detetada a presença de resíduos de peróxido, pelo que na 1ª oxidação não ocorre a devida degradação do peróxido de hidrogénio. Além disso, o excesso de peróxidos da 1ª fase vai levar a que na 2ª fase a quantidade deste reagente seja superior à expectável, pelo que a quantidade de reagentes adicionados na 2ª fase pode não ser adequada para garantir a degradação dos peróxidos presentes nas rolhas.

Visto que a reação de oxidação que ocorre entre o peróxido de hidrogénio e os sais amoniacais é endotérmica, necessita de energia para ocorrer. Desta forma, no terceiro ensaio (B), foi adicionada uma etapa de secagem intermédia, com duração de 30 minutos, antes da 2ª fase de entrada de reagentes, para promover a degradação do peróxido de hidrogénio excedente da oxidação 1. Além disto, com o intuito de promover a reação e consequente degradação do peróxido de hidrogénio, na 1ª fase, a quantidade de sais amoniacais foi aumentada. Além disso, a quantidade de peróxido de hidrogénio adicionado na 2ª fase foi reduzida, para diminuir a acumulação deste produto químico adicionado na 2ª fase com o excesso da 1ª.

A receita que resultou deste raciocínio, encontra-se representada na tabela 12.

Tabela 12. Receita utilizada no ensaio B

B							
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação Veio Trás	Exaustão (%)
Enxaguamento			2	15	70	100	
Entrada de Reagentes - 1ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	13	1,5	7	70	100	
	H ₂ O ₂ 35%	17					
Oxidação 1			24	15	70	100	
Secagem			30	7	50	50 75	100
Entrada de Reagentes - 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	8,8	1	7	Ambiente		
	H ₂ O ₂ 35%	11					
Oxidação 2			11	15	70	100	
Secagem			15	15	90	100 100	100
Secagem			15	7	90	100 100	100
Secagem			15	4	90	100 50	100
Secagem			15	4	90	75 30	100

Após a determinação do teor de peróxidos presentes nas rolhas lavadas com o ensaio B, durante 7 dias após a lavação, obtiveram-se os resultados apresentados no gráfico 10. Neste ensaio, a conformidade do teor de peróxidos residual foi atingida 6 dias após a realização do ensaio e a redução média do teor residual de peróxidos foi 60%.

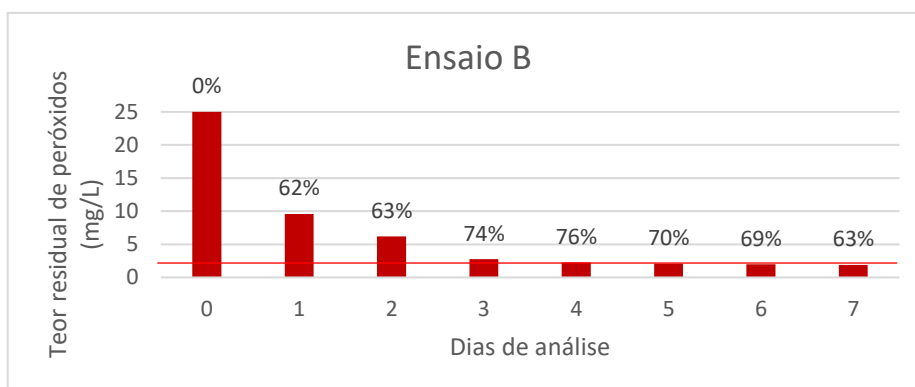


Gráfico 10. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação B. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.

Quanto à brancura ISO e coordenada b^* obtidas para o ensaio B (tabela 13), quando comparado com o LNX foram detetadas diferenças significativas.

Tabela 13. Valores da brancura ISO e da coordenada b^* para o ensaio B.

Brancura ISO	$34,16 \pm 0,94$
b^*	$25,49 \pm 1,64$

Além disso, devido à adição da etapa de secagem, as arestas das rolhas ficaram boleadas, pelo que o seu aspeto visual não ficou de acordo com o desejado.

No ensaio C, cuja receita está apresentada na tabela 14, com o intuito de impedir ou diminuir a ocorrência deste defeito, o tempo de secagem intermédia foi reduzido para 20 minutos. Além disso, a proporção mássica entre os reagentes adicionados na 2ª fase é 1:1, para avaliar a degradação do peróxido de hidrogénio.

Tabela 14. Receita utilizada no ensaio C.

C							
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação Veio Trás	Exaustão (%)
Enxaguamento			2	15	70	100	
Entrada de	Hidrogenocarbonato amonico	13	1,5	7	70	100	
Reagentes - 1ª Fase	H ₂ O ₂ 35%	17					
Oxidação 1			24	15	70	100	
Secagem			20	7	50	50	75 100
Entrada de	Hidrogenocarbonato amonico	12	1	7	Ambiente		
Reagentes - 2ª Fase	H ₂ O ₂ 35%	12					
Oxidação 2			11	15	70	100	
Secagem			15	15	90	100	100 100
Secagem			15	7	90	100	100 100
Secagem			15	4	90	100	50 100
Secagem			15	4	90	75	30 100

Quanto ao teor residual de peróxidos os resultados foram bastante positivos, visto que, como demonstrado no gráfico 11, no dia seguinte à lavação o teor era inferior a 2 mg/L e a redução média do teor residual de peróxidos foi 94%. Contudo, visualmente as rolhas estavam não conformes, visto que ficaram boleadas e tanto os valores da brancura ISO como a coordenada b*, apresentados na tabela 15, são estatisticamente diferentes dos do LNX (standard).

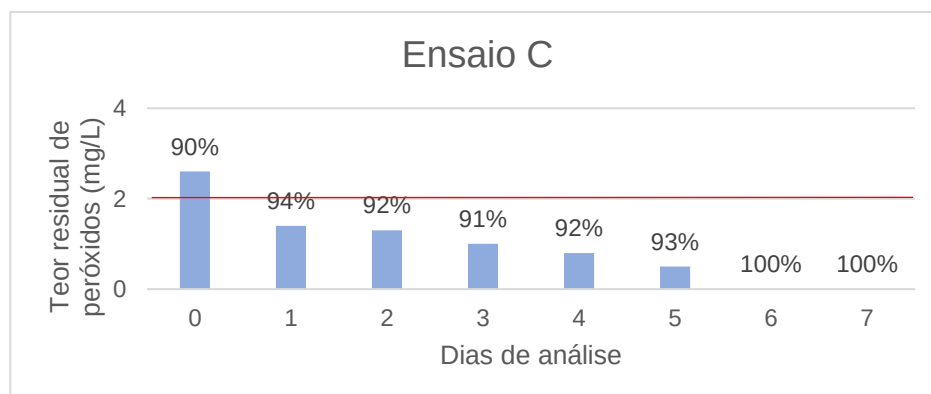


Gráfico 11. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação C. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.

Tabela 15. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio C.

Brancura ISO	32,95 ± 1,82
b*	27,23 ± 0,46

No ensaio D, cuja receita está apresentada na tabela 16, o tempo de secagem intermédia foi reduzido para 15 minutos para evitar o defeito do boleamento das arestas das rolhas. Além disso, o tempo de secagem final na 1ª etapa foi aumentado, para que

a maior parte da secagem das rolhas ocorra numa fase com maior humidade e, consequentemente, afete menos o boleamento das rolhas e também para que haja uma maior abertura da cor.

Tabela 16. Receita utilizada no ensaio D.

D								
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação Veio	Trás	Exaustão (%)
Enxaguamento			2	15	70		100	
Entrada de Reagentes - 1ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	13	1,5	7	70		100	
	H ₂ O ₂ 35%	17						
Oxidação 1			24	15	70		100	
Secagem			15	7	50	50	75	100
Entrada de Reagentes - 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	12	1	7	Ambiente			
	H ₂ O ₂ 35%	12						
Oxidação 2			11	15	70		100	
Secagem			30	15	90	100	100	100
Secagem			15	7	90	100	100	100
Secagem			15	4	90	100	50	100
Secagem			15	4	90	75	30	100

O gráfico 12 apresenta os resultados obtidos após a determinação do teor de peróxidos presentes nas rolhas lavadas com o ensaio D, durante 7 dias após a lavagem.

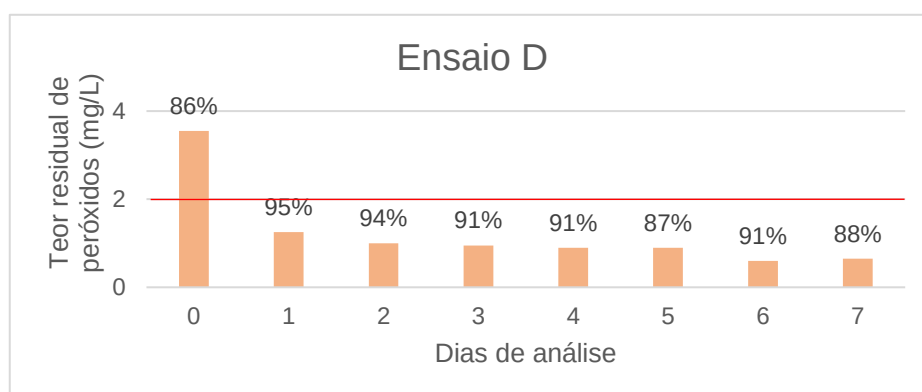


Gráfico 12. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavagem D. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.

Neste ensaio, a conformidade do teor de peróxidos residual foi atingida no dia após a realização do ensaio e a redução média do teor residual de peróxidos foi 90%. Quanto ao aspeto visual, na cor foram detetadas diferenças relativamente ao standard, visto que tanto o valor da brancura ISO como o da coordenada b* (tabela 17) são estatisticamente diferentes dos valores standard.

Tabela 17. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio D.

Brancura ISO	25,08 $\pm$ 2,28
b*	30,00 $\pm$ 0,71

Dos 4 ensaios realizados – A, B, C e D - verificou-se que quanto mais próxima a proporção mássica entre o peróxido de hidrogénio e os sais amoniacaais estiver de 1:1, na 2ª fase, menor o teor residual de peróxidos. Contudo, a coloração das rolhas fica muito escura e diferente do standard, sugerindo que a reação ocorre tão rapidamente que não permite a correta atuação sobre os cromóforos da lenhina e consequentemente o branqueamento não ocorre como desejado.

Com isto em mente, no ensaio E, derivado da receita standard do LNX, na 2ª fase, foi aumentada a quantidade de sais amoniacaais de 8,8 Kg para 10,8 Kg, com o intuito de que a proporção mássica se aproximasse de 1:1, mas sem afetar o devido branqueamento. Além disso, o tempo de secagem final foi aumentado na tentativa de que, mais uma vez, o calor promovesse a reação química. A receita resultante destas otimizações encontra-se apresentada na tabela 18.

Tabela 18. Receita utilizada no ensaio E.

E							
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação Veio Trás	Exaustão (%)
Enxaguamento			4	15	70	100	
Entrada de Reagentes - 1ª Fase	Água	17	2	7	70	100	
	Hidrogenocarbonato amonico	3					
	H ₂ O ₂ 35%	17					
Oxidação 1			24	15	70	100	
Entrada de Reagentes - 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	10,8	1	7	Ambiente		
	H ₂ O ₂ 35%	12					
Oxidação 2			11	15	70	100	
Secagem			25	15	90	100	100
Secagem			15	7	90	100	100
Secagem			15	4	90	100	50
Secagem			15	4	90	75	30

A redução média do teor residual de peróxidos foi 72% e a conformidade deste parâmetro foi atingida 5 dias após a lavagem, ao atingir o valor 2 mg/L, como se pode verificar por análise do gráfico 13.

Quanto aos valores de coordenada b* e da brancura ISO, apresentados na tabela 19, não foram detetadas diferenças significativas quando comparado com os valores de referência. Contudo, visualmente os poros da rolha não branquearam tanto, reduzindo a sua classe visual.

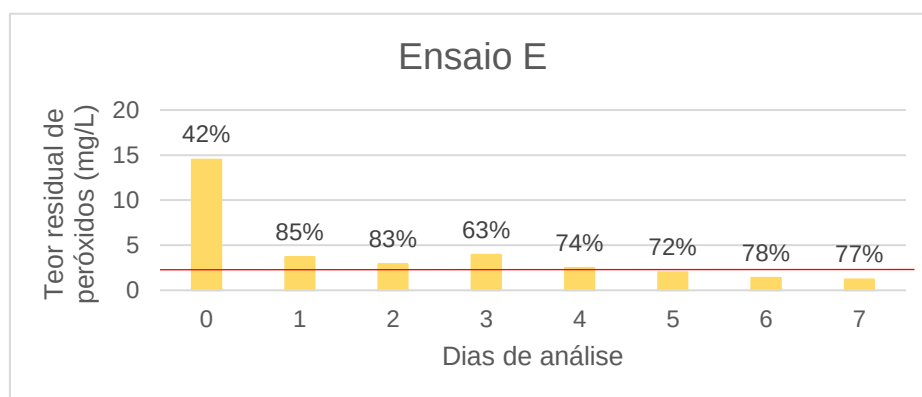


Gráfico 13. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavção E. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.

Tabela 19. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio E.

Brancura ISO	27,46 ± 2,13
b*	28,10 ± 1,45

O ensaio F tinha como objetivo verificar se a quantidade adicionada não seria excessiva, tal que, como apresentado na tabela 20, a quantia de peróxido de hidrogénio e de água adicionados na 1ª fase foi reduzida em 50%. Para além disso, o tempo de secagem final foi aumentado em 10 minutos com o intuito de que o calor promovesse a degradação do peróxido de hidrogénio e consequentemente o branqueamento.

Tabela 20. Receita utilizada no ensaio F.

F							
Etapas	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação Veio Trás	Exaustão (%)
Enxaguamento			4	15	70		100
Entrada de Reagentes - 1ª Fase	Água	8,5					
	Hidrogenocarbonato amonico	3	1	7	70		100
	H ₂ O ₂ 35%	8,5					
Oxidação 1			24	15	70		100
Entrada de Reagentes - 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	8,8	1	7	Ambiente		
	H ₂ O ₂ 35%	12					
Oxidação 2			11	15	70		100
Secagem			25	15	90	100	100
Secagem			15	7	90	100	100
Secagem			15	4	90	100	50
Secagem			15	4	90	75	30

Pelos resultados, verifica-se que de facto a quantidade de produtos químicos consumidos era excessiva, uma vez que esta redução em 50% não afetou visualmente as rolhas, visto que o valor de brancura ISO não foi estatisticamente diferente ao valor standard. Também a coordenada b* (tabela 21) não é estatisticamente diferente do

standard. Contudo, a redução média do teor residual de peróxidos foi de apenas 34%, tal que ao fim de 7 dias este parâmetro ainda não era conforme (gráfico 14).

Tabela 21. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio F.

Brancura ISO	28,13 ± 2,07
b*	28,29 ± 1,78

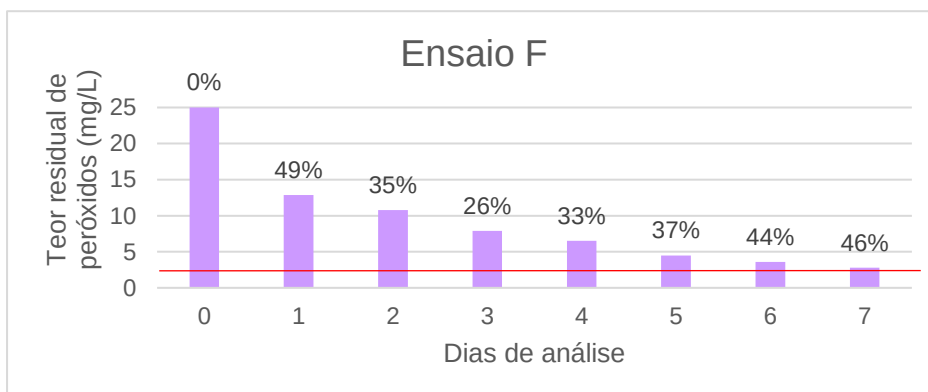


Gráfico 14. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavação F. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.

Por fim, realizou-se o ensaio G, cuja receita resultou da alteração da quantidade de água e sais amoniacais adicionados na 1ª fase de entrada de reagentes, de forma que a proporção mássica entre o sais amoniacais e o peróxido de hidrogénio estivesse mais perto de 1:1, tal como pode ser verificado tabela 22. Além disso, voltou a ser adicionada uma etapa de secagem intermédia, para que o calor degrade o possível excesso de peróxido de hidrogénio resultante da 1ª oxidação, de apenas 5 minutos para evitar o boleamento das arestas.

Tabela 22. Receita utilizada no ensaio G.

G							
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação Veio Trás	Exaustão (%)
Enxaguamento			4	15	70	100	
Entrada de Reagentes - 1ª Fase	Água	5,5	1	7	70	100	
	Hidrogenocarbonato amonico	6					
	H ₂ O ₂ 35%	8,5					
Oxidação 1			24	15	70	100	
Entrada de Reagentes - 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	8,8	1	7	Ambiente		
	H ₂ O ₂ 35%	12					
Oxidação 2			11	15	70	100	
Secagem			25	15	90	100	100
Secagem			15	7	90	100	100
Secagem			15	4	90	100	50
Secagem			15	4	90	75	30

O aspeto visual das rolhas não apresentou diferenças significativas relativamente ao LNX, como pode ser comprovado pelos valores da brancura ISO e da coordenada b*, apresentados na tabela 23, que não apresentaram diferenças significativas relativamente ao controlo. Quanto ao teor residual de peróxidos, este ficou conforme 5 dias após a lavagem (gráfico 15), com um teor de 2 mg/L, e a sua redução média foi de 57%.

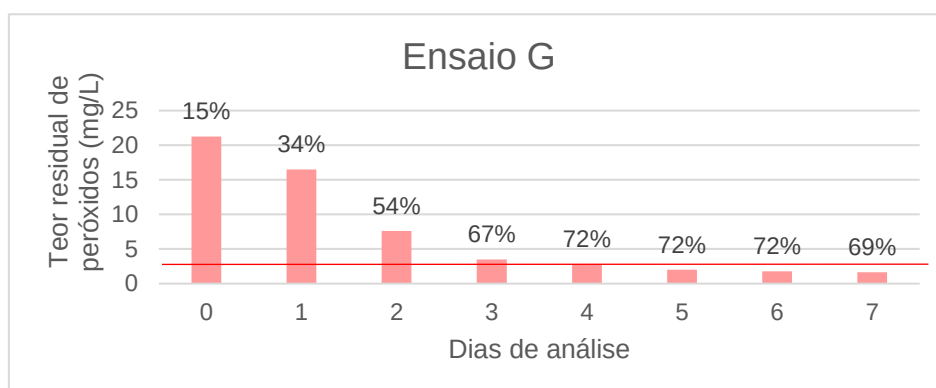
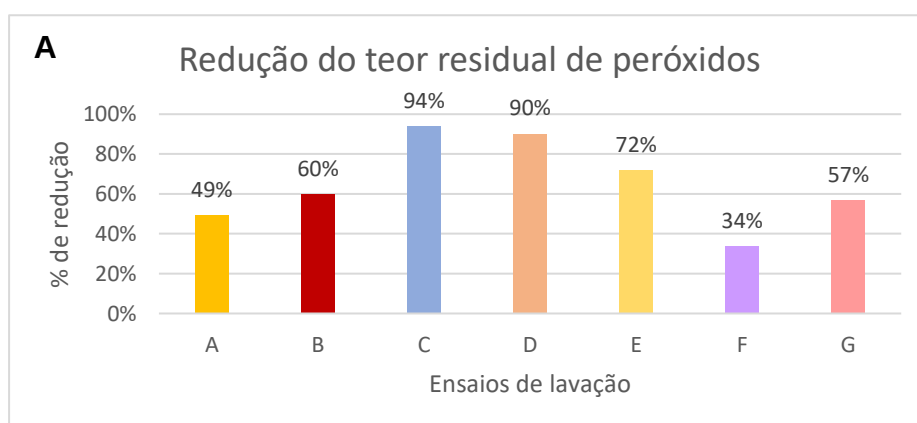


Gráfico 15. Análise do teor de peróxidos presentes nas rolhas durante 7 dias após a execução do ensaio de lavagem G. A linha vermelha representa o valor conforme, de acordo com o CIPR e a numeração representa a percentagem de redução do teor residual de peróxidos quando comparado com o LNX.

Tabela 23. Valores da brancura ISO e da coordenada b* para o ensaio G

Brancura ISO	30,44 ± 2,48
b*	27,80 ± 1,49

Assim, resumidamente, apesar dos ensaios C e D terem tido uma redução do teor residual de peróxidos na ordem dos 90%, como verificado por análise do gráfico 16, apresentaram diferenças estatisticamente significativas para a brancura ISO e a coordenada b* relativamente ao LNX (controlo) (Gráfico 17).



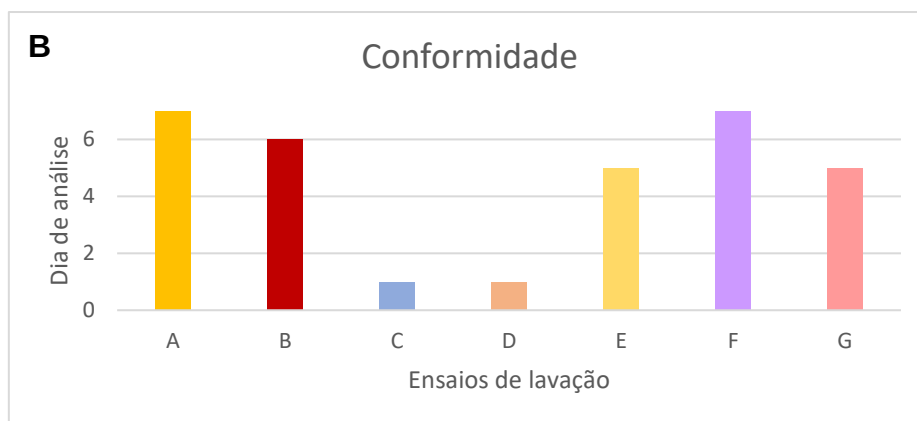
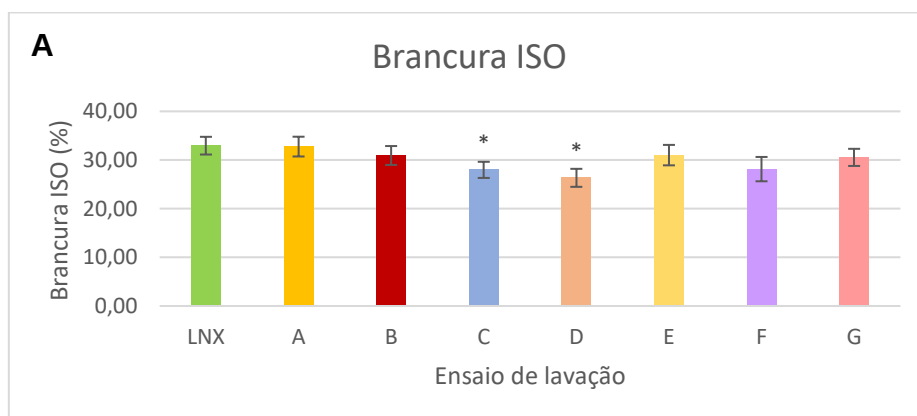


Gráfico 16. Análise geral do teor residual de peróxidos para cada ensaio de lavação. A – Redução do teor residual de peróxidos, em percentagem, para as 7 otimizações realizadas; B – Dia de análise, para cada otimização, em que a conformidade do teor residual de peróxidos foi atingida.

Por sua vez, os ensaios E e G foram os que apresentaram melhores resultados a nível de teor residual de peróxidos, visto que a redução foi superior a 50% e a conformidade ocorreu após 5 dias da lavação (gráfico 16). Além disso, por análise do gráfico 17, verifica-se que em nenhum dos casos os valores de brancura ISO e coordenada b* foram significativamente diferentes dos do controlo. Contudo, como descrito anteriormente visualmente as rolhas lavadas no ensaio E tinham os poros pouco oxidados.



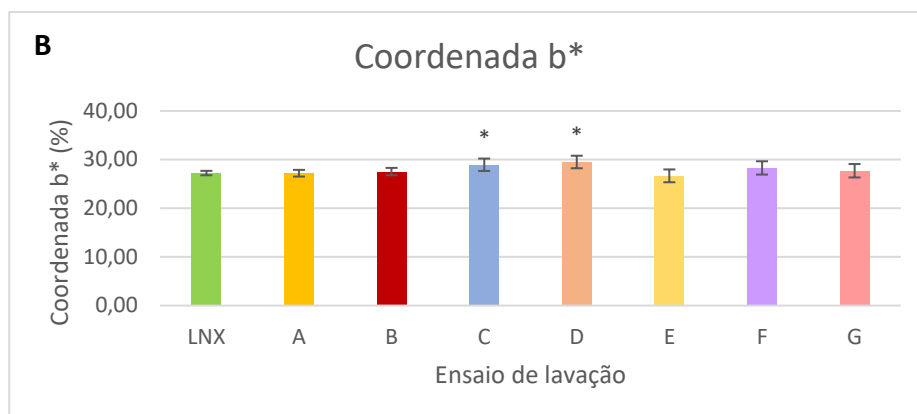


Gráfico 17. Análise da Brancura ISO e da coordenada b* para cada ensaio de lavagem. A – Valores da brancura ISO para cada otimização. Os resultados apresentaram diferenças estatísticas entre o ensaio C, o ensaio D e o controlo (LNx); B – Valores da coordenada b* para cada otimização. Os resultados apresentaram diferenças estatísticas entre o ensaio C, o ensaio D e o controlo (LNx).

Além disso, os ensaios em que o aspeto visual foi de encontro ao desejado foram o A, F e G, nas quais a razão entre a quantidade de sais amoniacais e peróxido de hidrogénio adicionados na 2ª oxidação é 0,7.

Assim, é possível concluir que o ensaio com melhor prestação foi o G, visto que houve uma redução do consumo de produtos químicos, sem que o aspeto visual das rolhas fosse significativamente alterado. Além disso, a redução do teor residual de peróxidos foi apreciável (57%).

6. Ensaios de lavagem na máquina industrial de 100ML rolhas

Após a execução das lavagens na máquina de 50 ML rolhas, a receita da lavagem LNx que apresentou melhores resultados foi adaptada e realizada na máquina de 100 ML rolhas.

6.1. Equipamento industrial

Todos os ensaios foram realizados em ambiente industrial, na máquina representada na figura 32 e designada de “NLLV1”. Na figura 32 é também possível distinguir os diferentes constituintes da máquina de lavagem utilizada.



Figura 32. Diferentes componentes da máquina de lavação NLLV1. A – Consola tátil; B – Tambor fechado; C – Zona de carga; D – Girafa de descarga; E – Balança com célula de carga; F – Entrada de calor pelo veio; e G – Entrada de calor pela parte de trás da máquina.

Esta máquina tem capacidade máxima de lavar 100 mil rolhas e é controlada por uma consola tátil (Fig. 32A) que apresenta dois modos de operação: Manual e Automático, sendo que foi este último o utilizado na execução dos ensaios.

Tal como na máquina de 50 ML rolhas, o seu abastecimento é realizado manualmente. Para tal, o carro com as rolhas a lavar é colocado numa plataforma superior à máquina sobre um alçapão (Fig. 32C). Por sua vez, a descarga é automática feita através de um equipamento designado de girafa (Fig. 32D).

No processo da lavação um dos fatores mais importantes é a temperatura, pelo que a fonte de calor nesta máquina consiste num único permutador e a entrada de calor é feita pelo veio (Fig. 32F) dos dois lados do tambor. Em ambos o ar é aquecido por vapor. Desta forma a insuflação é realizada pelo veio, enquanto a exaustão é feita pela parte de trás do tambor ao longo do seu comprimento (Fig. 32G).

A entrada dos reagentes é automática, tal que estes são primeiramente pesados numa balança (Fig. 32E), por uma célula de carga, e injetados no tambor pelo veio, recorrendo a uma bomba de diafragma.

Na elaboração e execução de um programa, nesta máquina, podem ser estabelecidos diversos parâmetros. Para os ensaios, os parâmetros relevantes foram a rotação do tambor (rpm), o tempo da etapa (s), a temperatura média do tambor (°C), a insuflação (%), a exaustão (%) e ainda, caso fosse o caso, o produto químico a entrar e a sua quantidade.

6.2. Lavação LNX

6.2.1. Estado de arte

O princípio da lavação LNX na máquina industrial de 100ML rolhas, cuja receita se encontra apresentada na tabela 24, é o mesmo que na máquina industrial de 50 mil rolhas, com alterações nos parâmetros da máquina. Esta lavação foi a primeira a ser realizada e, após a mesma, uma amostra de 60 rolhas foi retirada com o intuito de serem realizados os seguintes controlos de qualidade: teor residual de peróxidos e humidade, nos 7 dias consecutivos à lavação e brancura ISO. Foi ainda realizada a análise de classes em escolha eletrónica.

Tabela 24. Receita da lavação LNX na máquina industrial de 100ML rolhas.

LNX							
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação (%)	Exaustão (%)
Enxaguamento			8	15	130	100	
Entrada de Reagentes 1ª Fase	Água	34	8	7	Ambiente		
	Hidrogenocarbonato amónico	6					
	H ₂ O ₂ 35%	34					
Oxidação 1			25	15	70	100	
Entrada de Reagentes 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amónico	17,6	6	7	Ambiente		
	H ₂ O ₂ 35%	24					
Oxidação 2			15	15	70	100	
Secagem			15	15	130	100	100
Secagem			15	9	130	100	100
Secagem			15	2	130	75	100
Secagem			15	2	130	50	100

6.2.2. Ensaios de otimização

Das receitas realizadas na máquina de 50 ML rolhas, a que se mostrou mais promissora foi a G. Assim, esta foi adaptada e executada na máquina de 100 ML rolhas de forma a avaliar a sua performance, resultando na receita G1. Além disso, foi realizada uma nova otimização que resultou na receita H1. As receitas de cada um dos ensaios de otimização estão apresentadas nas tabelas 25 e 26. Após a realização de cada ensaio, uma amostra de 60 rolhas foi retirada com o intuito de serem realizados os seguintes controlos de qualidade: teor residual de peróxidos e humidade, nos 7 dias consecutivos à lavação, brancura ISO. Para cada otimização também foi realizada a análise de classes em escolha eletrónica. Após a análise das classes, ainda se determinou a valorização das otimizações, a projeção de ganho anual e a rentabilidade, tal como foi feito para a otimização da lavação Natura na máquina de 50ML rolhas. Contudo neste caso, é expectável que por ano sejam lavadas 53 milhões, ou seja 53 mil milheiros, de rolhas de calibre 45x24 e classe 4º/7º com LNX.

Tabela 25. Receita do ensaio G1, na máquina industrial de 100ML rolhas

G1							
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação (%)	Exaustão (%)
Enxaguamento			8	15	130	100	
Entrada de Reagentes - 1ª Fase	Água	20	8	7	Ambiente		
	Hidrogenocarbonato amonico	14					
	H ₂ O ₂ 35%	13					
Oxidação 1			25	15	70	100	
Secagem			5	7	130	100	
Entrada de Reagentes - 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	17,6	6	7	Ambiente		
	H ₂ O ₂ 35%	24					
Oxidação 2			15	15	70	100	
Secagem			25	15	130	100	100
Secagem			15	9	130	100	100
Secagem			15	2	130	75	100
Secagem			5	2	130	50	100

Tabela 26. Receita do ensaio H1, na máquina industrial de 100ML rolhas.

H1							
Etapa	Reagente	Quantidade (Kg)	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação (%)	Exaustão (%)
Enxaguamento			8	15	130	100	
Entrada de Reagentes - 1ª Fase	Água	17	8	7	Ambiente		
	Hidrogenocarbonato amonico	12					
	H ₂ O ₂ 35%	6					
Oxidação 1			25	15	70	100	
Secagem			5	7	130	100	
Entrada de Reagentes - 2ª Fase	Hidrogenocarbonato amonico	16,5	6	7	Ambiente		
	H ₂ O ₂ 35%	22,6					
Oxidação 2			15	15	70	100	
Secagem			25	15	130	100	100
Secagem			15	9	130	100	100
Secagem			15	2	70	75	100
Secagem			10	2	50	50	100

A receita H1, resulta da otimização da razão entre os produtos químicos, visto que, nos ensaios na máquina de 50ML rolhas, quando a razão entre a quantidade de sais amoniacaís e peróxido de hidrogénio adicionados na 2ª oxidação é 0,7, o aspeto visual das rolhas estava de acordo com o desejado. Além disso também houve uma otimização no tempo de secagem intermédia, que passou a ser de 5 minutos para que haja na mesma a promoção da degradação do peróxido de hidrogénio sem afetar as arestas das rolhas, e no tempo de secagem final.

6.2.3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos após a análise do teor residual de peróxidos nos 7 dias consecutivos à lavação, em rolhas lavadas com a receita H1 e a receita G1, estão apresentados no gráfico 18. Este representa a redução percentual verificada no teor residual de peróxidos para cada ensaio, quando comparado com o ensaio de referência.

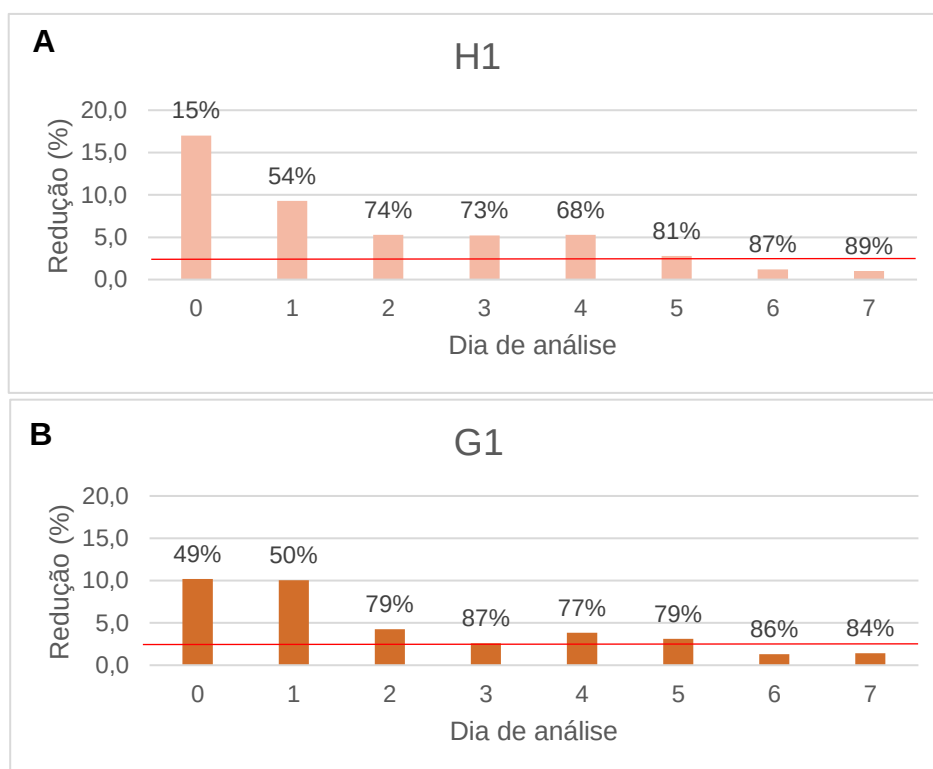


Gráfico 18. Redução do teor residual de peróxidos, em percentagem, para os ensaios de lavação: A – H1; B – G1.

Pelo gráfico 18, pode-se verificar que em ambos os ensaios o teor residual de peróxidos ficou conforme no sexto dia após a lavação. Além disso, em média, a redução do teor foi superior para a otimização G1 (74%) quando comparado com a otimização H1 (68%).

Quanto à humidade relativa, cujos dados estão apresentados no gráfico 19, verifica-se que para ambos os ensaios os valores se encontram dentro do intervalo conforme (4 a 8%). Além disso, não foram detetadas diferenças significativas entre os ensaios e o controlo (LNX), para nenhum dos dias de análise.

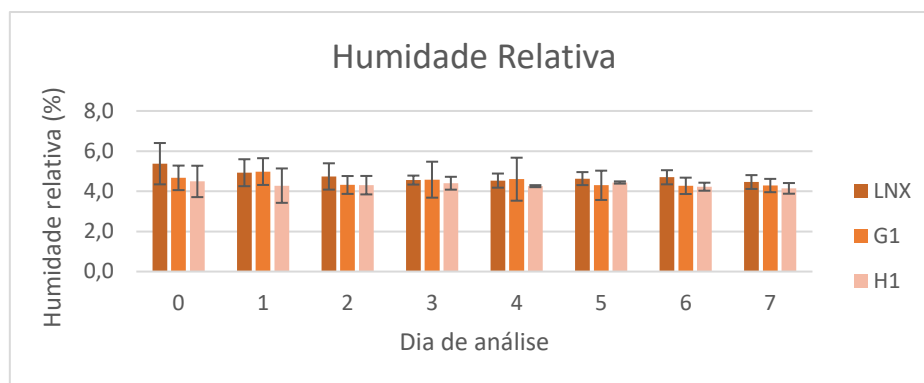


Gráfico 19. Humidade relativa das rolhas nos 7 dias consecutivos aos ensaios de lavação LNX (controlo), G1 e H1, realizados na máquina industrial de 100ML rolhas. Não foram detetadas diferenças estatisticamente significativas entre os ensaios e o controlo.

No gráfico 20 estão apresentados os resultados de brancura ISO e da coordenada b^* , obtidos para o ensaio de controlo (LNX) e os dois ensaios de otimização. Na brancura ISO, os valores dos três ensaios são bastante semelhantes entre eles, tal que não se detetaram diferenças estatisticamente significativas. Por sua vez, na coordenada b^* , apesar de o valor obtido para o ensaio H1 ser superior aos dos outros dois ensaios, estatisticamente a diferença não é significativa.

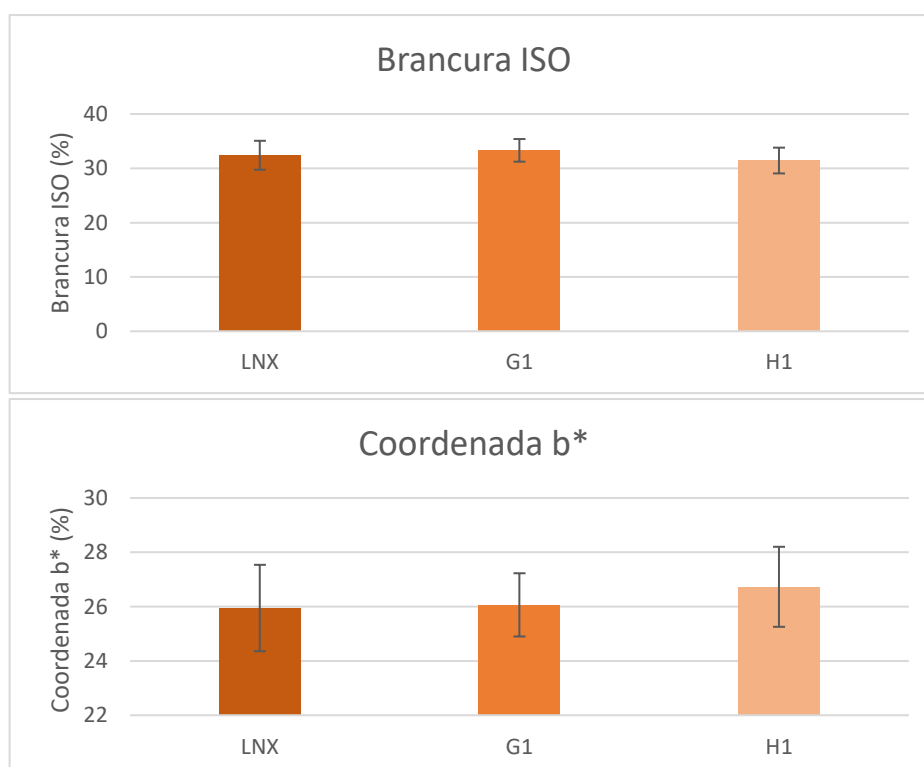


Gráfico 20. Análise da Brancura ISO e da coordenada b^* para cada ensaio de lavação – LNX (controlo), G1 e H1. Não foram detetadas diferenças estatisticamente significativa entre os ensaios G1, H1 e o controlo (LNX).

Os dados obtidos do desdobramento em classes, realizado na máquina de 2ª escolha eletrónica, estão apresentados no gráfico 21. Pela sua análise pode verificar-se que para ambos os ensaios de otimização, quando comparado com o LNX, houve um aumento da percentagem das classes 3º, 3º/4º e 4º. Desta forma, as otimizações realizadas nas lavações H1 e G1 valorizaram visualmente a classe visual, ou seja, a qualidade das rolhas.

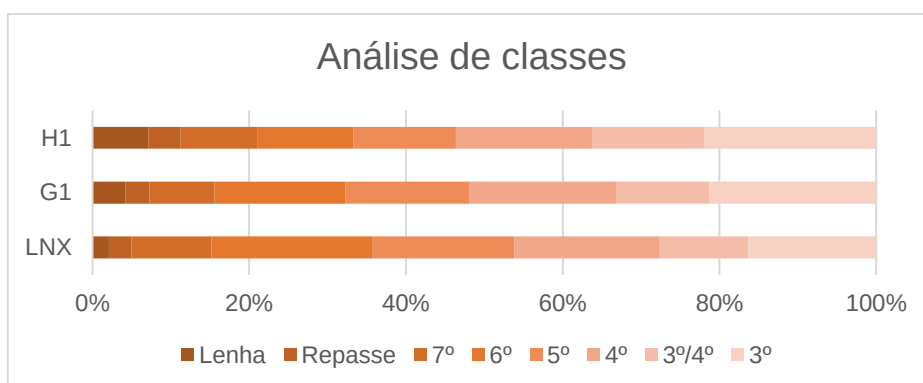


Gráfico 21. Análise das classes em escolha eletrónica da lavagem H1, G1 e LNX.

Na tabela 27 estão apresentados os valores de faturação por milheiro de cada classe, para rolhas lavadas com Natura e de calibre 45x24 e 49x24. Por sua vez, o gráfico 22 quantifica a valorização resultante das otimizações realizadas e, para a lavagem H1 verifica-se que esta foi de 13%, enquanto para a lavagem G1 foi de 11%.

Tabela 27. Faturação por milheiro de rolhas lavadas com LNX, de cada classe e calibre 45x24.

Classe	Faturação p/milheiro (€)
3º	30,84f
3º/4º	16,30f
4º	16,30f
5º	6,72f
6º	3,56f
7º	3,56f
Bicho/Lenha	3,56f
Repasse	3,56f

Por fim, o gráfico 23 apresenta a projeção de faturação anual para cada uma das lavações, tendo em conta o número de rolhas que se espera lavar por ano (53 mil milhares). Por análise deste, conclui-se que, para ambas as otimizações a projeção de faturação anual é superior à da lavação LNX. Assim, as otimizações da lavação G1 resultaram numa projeção de ganho de 73 369f euros por ano, enquanto as otimizações realizadas na lavação H1 resultaram numa projeção de ganho anual de 86 646f €.



Gráfico 22. Valorização da lavação H1, G1 relativamente à lavação LNX.

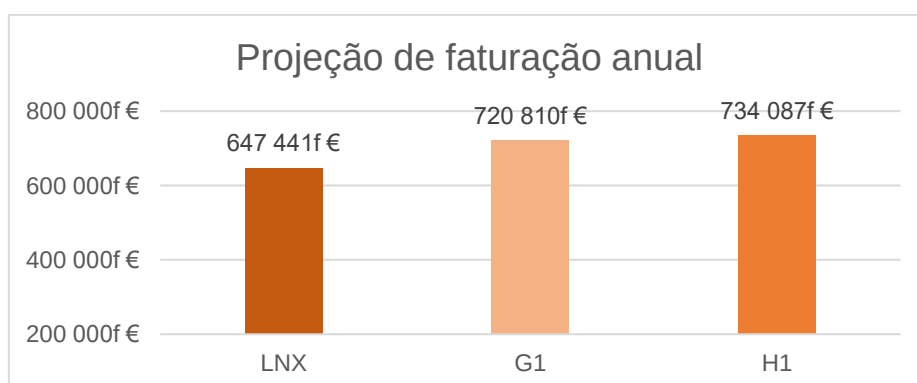


Gráfico 24. Projeção de faturação anual para a lavação LNX, G1 e H1

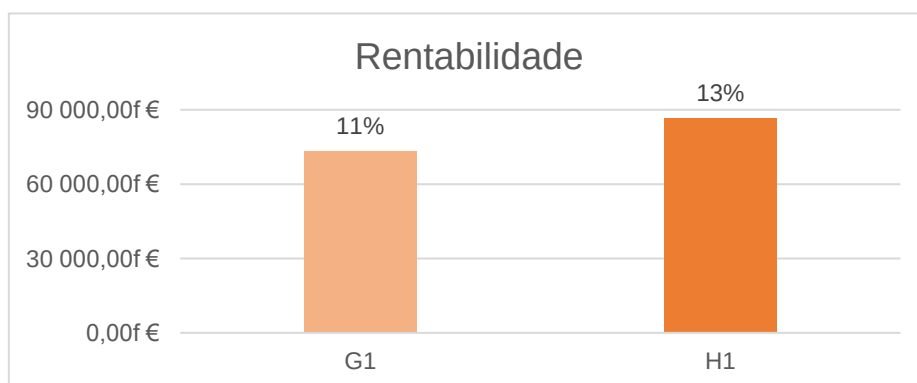


Gráfico 23. Rentabilidade para a lavação G1 e H1.

Conclui-se que para ambas as lavações otimizadas a nível de teor residual de peróxidos, humidade relativa e aspeto visual, quantificado pela brancura ISO e coordenada b^* , não foram detetadas diferenças significativas entre elas, nem quando comparado com o LNX. Quanto à análise de classes em escolha eletrónica, concluiu-se que a valorização da classe visual foi superior para a otimização H1, visto que a projeção de ganho anual foi de 86 646f €, enquanto para a otimização G1 esta foi de 73 369f mil €. Conclui-se ainda que o aumento da rentabilidade foi de 11% e de 13% para a otimização G1 e H1, respetivamente.

Desta forma, a otimização implementada foi a lavação H1.

7. Métodos de extração do TCA de pranchas e rolhas de cortiça

Como visto anteriormente, o TCA é uma molécula que quando em contacto com o vinho pode alterar as suas propriedades organoléticas, conferindo-lhe aromas e sabores desagradáveis. Este contacto é muitas vezes provocado pela presença desta molécula na rolha que eventualmente migra para o vinho, pelo que é extremamente importante garantir que a rolha de cortiça é isenta desta molécula. Assim, ao longo do processo produtivo de rolhas de cortiça natural, existem várias técnicas e práticas que visam reduzir e extrair da cortiça ou dos produtos da cortiça os níveis residuais de TCA.

Na Socori, as duas principais técnicas utilizadas para reduzir e extrair os níveis de TCA são a ATMOS e o tratamento de desinfecção Vapoextração, que atuam sobre pranchas e rolhas de cortiça, respetivamente.

A ATMOS é uma câmara onde pranchas de cortiça são cozidas e desinfetadas por ciclos de água quente e vapor, o que permite a cozedura uniforme da cortiça e a extração de compostos orgânicos, como taninos, e voláteis, como TCA. Com o intuito de perceber qual o efeito deste processo na estrutura da cortiça, esta foi estudada recorrendo a microscopia eletrónica de varrimento, também conhecido como S.E.M. (Scanning electron microscope).

O Tratamento de desinfecção Vapoextração é realizado sob rolhas de cortiça e visa extrair as moléculas de TCA que nelas possam estar presentes. Tal técnica baseia-se no fornecimento de calor, com o intuito de promover a fusão da molécula de TCA que é posteriormente extraída pelo arrastamento com vapor injetado. Com o intuito de

aumentar a eficácia da extração, estive envolvida num projeto que visava otimização desta etapa.

7.1. Estudo da estrutura da cortiça após diferentes etapas do processo de produção

O estudo da estrutura da cortiça foi realizado recorrendo a microscopia eletrónica de varrimento e visava avaliar o efeito das etapas do processo produtivo de rolhas naturais, principalmente as de preparação da cortiça, na sua estrutura. Além disso, também foi analisado o efeito da lavagem LNX na estrutura da cortiça.

Foram realizadas duas análises. Na primeira foi analisada a estrutura da cortiça crua e após as etapas caldeira e ATMOS. Foi também visualizada a estrutura após a lavagem e após o tratamento de desinfecção vapoextração. A segunda análise focou-se nas etapas de preparação da cortiça, tal que foram analisadas amostras retiradas de pranchas que passaram pelas seguintes etapas: caldeira, ATMOS, estabilização na casa da cortiça 1 e na casa da cortiça 2.

7.1.1. Primeira análise

Neste ensaio foram avaliados os efeitos das etapas de cozedura na caldeira, cozedura na ATMOS, tratamento e lavagem na estrutura da cortiça. Para tal, foram analisadas amostras de cortiça crua, após cozedura na caldeira, após cozedura na ATMOS, após desinfecção vapoextração e após lavagem. No caso da cortiça crua, após tratamento e após lavagem as amostras foram retiradas da superfície de rolhas, e analisou-se a parte externa e interna da amostra, ou seja, o exterior e interior da rolha. Por sua vez, no caso da caldeira e ATMOS, foi retirada uma amostra de uma prancha de cortiça. Todas as amostras foram recolhidas com recurso a um bisturi esterilizado e analisadas em duas ampliações: x150 e x500.

Por análise das figuras 33 e 34, pode-se verificar que na estrutura da cortiça crua a ondulação das paredes celulares é acentuada (Fig. 33A, 33B, 34A e 34B). Esta parece reduzir ligeiramente após as etapas de cozedura, sendo esta redução aparentemente superior para a cozedura na ATMOS (Fig. 33C, 33D, 34C e 34D), mas não significativa. Quanto à estrutura da cortiça em rolhas que passaram pelas etapas de tratamento e lavagem, estas parecem degradar ligeiramente as células que se encontram na parte externa da rolha (Fig. 33E, 33G, 34E e 34G), enquanto na interna não surgem evidências de degradação das células de cortiça (Fig. 33F, 33H, 34F e 34H). Contudo,

as paredes celulares na parte interna das rolhas de cortiça tratadas e lavadas parecem mais esticadas, sugerindo a perda de parte da ondulação visível na cortiça crua.

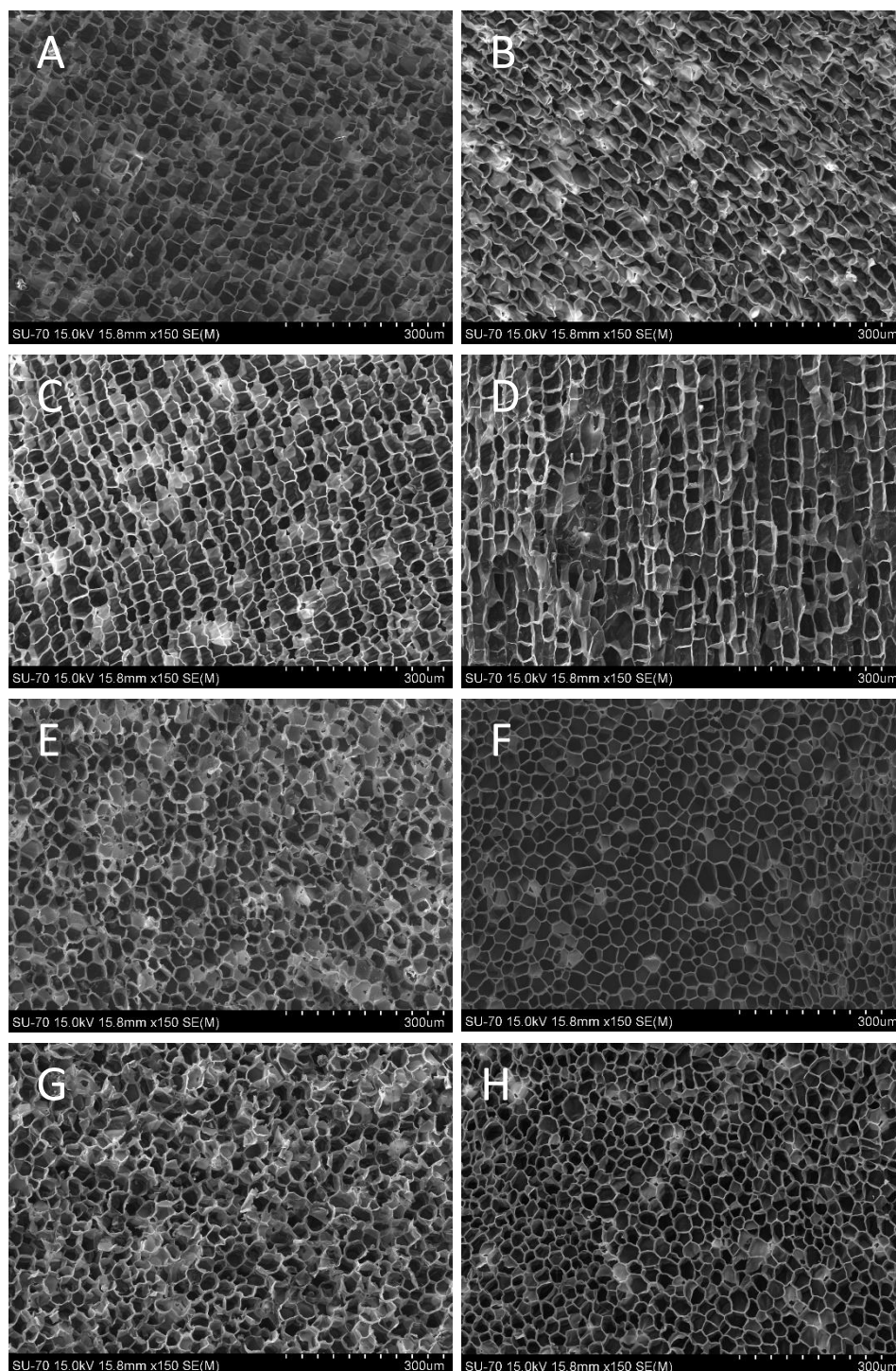


Figura 33. Imagens de microscopia eletrónica de varrimento da estrutura da cortiça com ampliação x150. A – exterior de rolha crua; B – interior de rolha crua; C - após cozedura na caldeira; D – após cozedura na ATMOS; E – exterior de rolha tratada por desinfeção vapoextração; F - interior de rolha tratada por desinfeção vapoextração; G – exterior de rolha lavada com LNX; H – interior de rolha lavada com LNX.

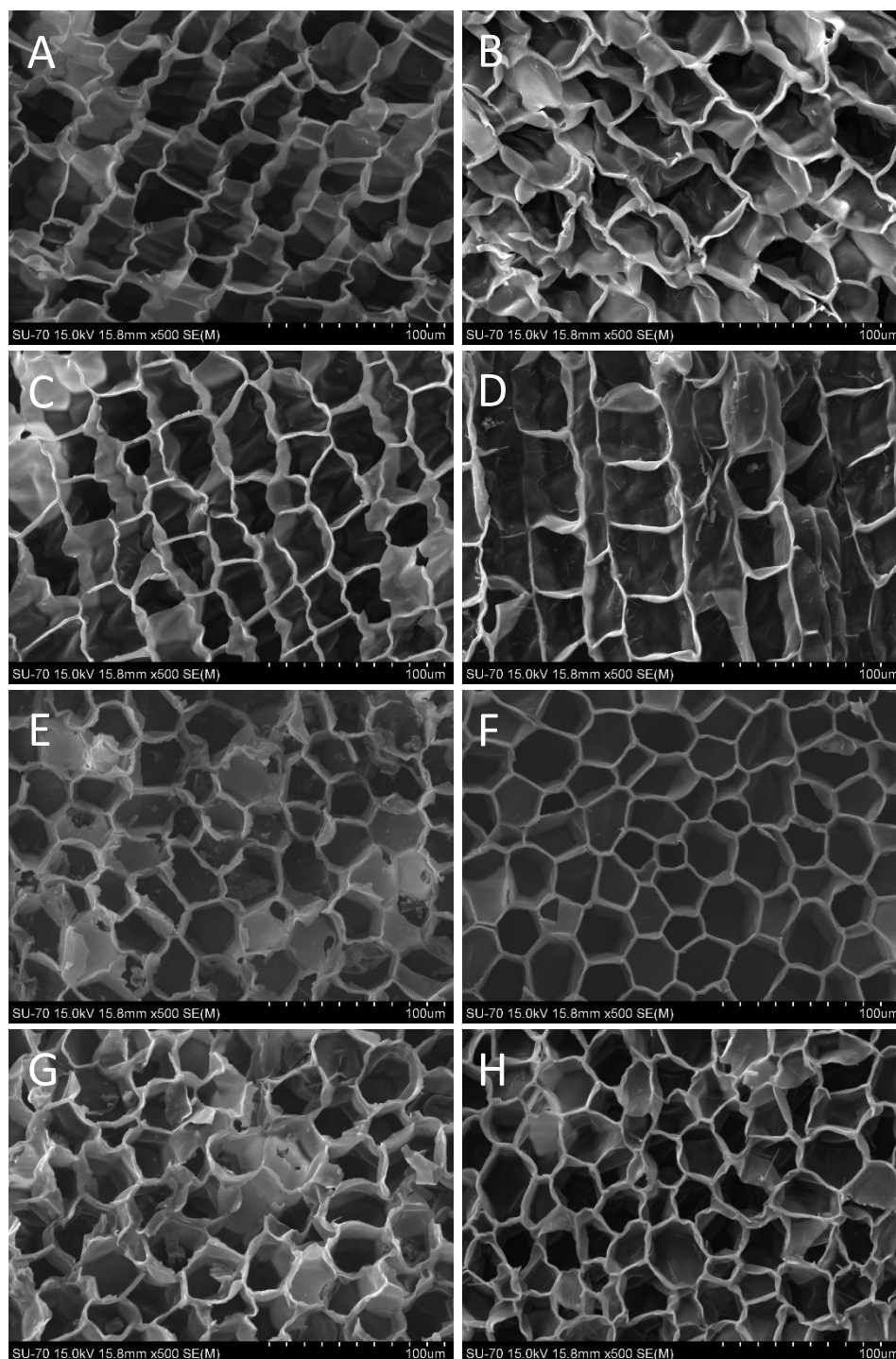


Figura 34. Imagens de microscopia eletrónica de varrimento da estrutura da cortiça com ampliação x500. A – exterior de rolha crúa; B – interior de rolha crúa; C - após cozedura na caldeira; D – após cozedura na ATMOS; E – exterior de rolha tratada por desinfeção vapoextração; F - interior de rolha tratada por desinfeção vapoextração; G – exterior de rolha lavada com LNX; H – interior de rolha lavada com LNX.

Assim, apesar de se verificaram pequenas diferenças na estrutura da cortiça após as etapas do processo produtivo analisadas, de uma forma geral, nenhuma delas deformou ou alterou significativamente a estrutura da cortiça.

7.1.2. Segunda análise

Nesta análise, foram avaliados os efeitos das etapas de cozedura na caldeira, cozedura na ATMOS, estabilização na casa da cortiça 1 e estabilização na casa da cortiça 2, na estrutura da cortiça.

Para tal, como esquematizado na figura 35, uma prancha de cortiça foi traçada em 3 partes. Um foi cozido na caldeira, outro na ATMOS e o último passou por estas duas etapas. De seguida cada parte estabilizou na casa da cortiça 1, uma zona ventilada, por 24h e posteriormente estabilizou mais 24h na casa da cortiça 2, que corresponde a um ambiente com oxigénio negativo. Após cada etapa foi retirada uma amostra para análise no microscópio eletrónico de varrimento. Além disso, também foi analisada uma amostra de uma rolha com mancha amarela. As 11 amostras analisadas foram recolhidas com recurso a um bisturi esterilizado e analisadas na ampliação de x500. A amostra de mancha amarela também foi analisada na ampliação x2000.

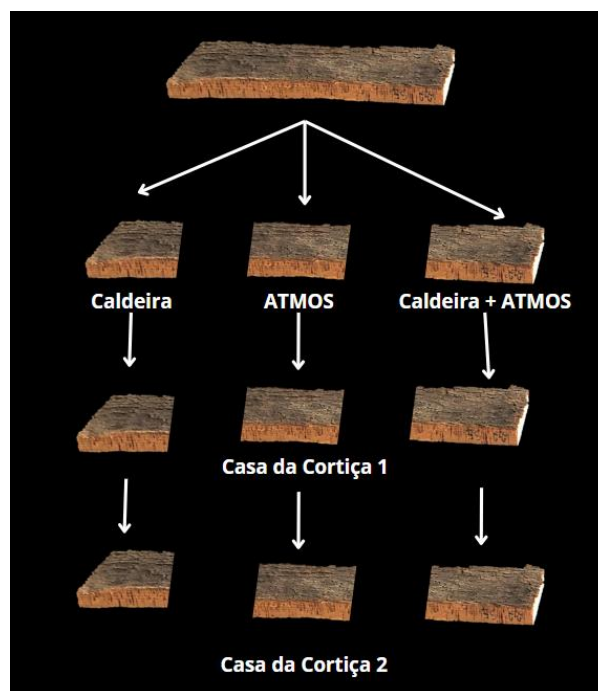


Figura 35. Representação esquemática do planeamento de recolha de amostras na 2ª análise.

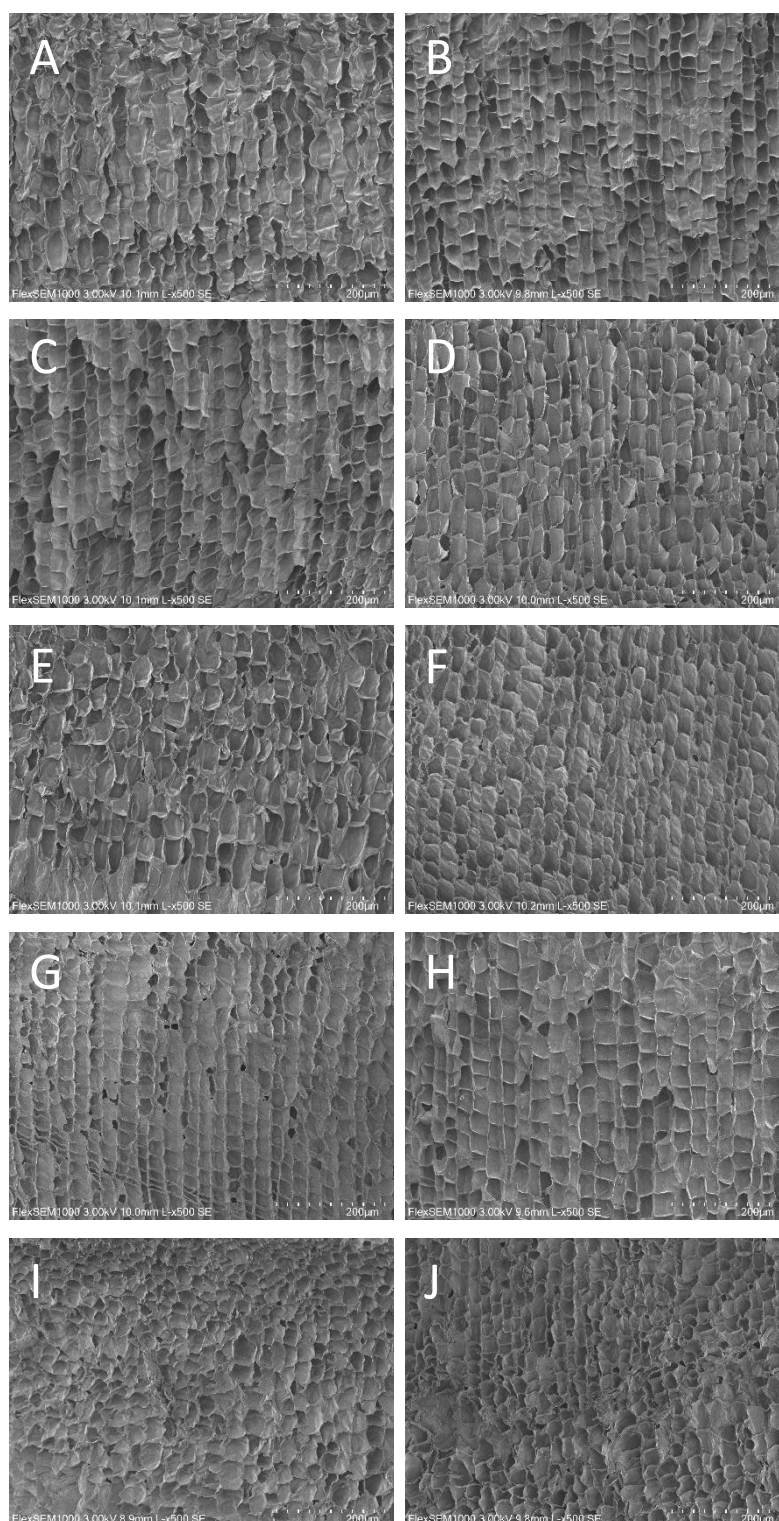


Figura 36. Imagens de microscopia eletrónica de varrimento da estrutura da cortiça com ampliação x500. A – cortiça crúa; B – cortiça após cozedura na caldeira; C – cortiça após cozedura na ATMOS; D – cortiça após cozedura na caldeira e na ATMOS; E – cortiça após cozedura na caldeira e estabilização na casa da cortiça 1; F – cortiça após cozedura na ATMOS e estabilização na casa da cortiça 1; G – cortiça após cozedura na caldeira e na ATMOS e estabilização na casa da cortiça 1; H – cortiça após cozedura na caldeira e estabilização na casa da cortiça 2; I – cortiça após cozedura na ATMOS e estabilização na casa da cortiça 2; J – cortiça após cozedura na caldeira e na ATMOS e estabilização na casa da cortiça 2.

Por análise da figura 36, tal como visto na 1ª análise, as paredes celulares das células visualizadas na amostra de cortiça crúa (Fig. 36A) apresentam uma elevada ondulação, que parece perder-se ligeiramente, mas não significativamente, após as etapas de cozedura (Fig. 36B, C e D). Esta perda aparenta ser maior na amostra que passou por ambas as cozeduras (Fig. 36D).

Após a estabilização na casa da cortiça 1, as paredes celulares aparentam retornar a ser mais onduladas e esta evidência parece ainda mais acentuada após a estabilização da casa da cortiça 2. Tal pode sugerir que estas estabilizações de 24h são extremamente importantes para que a cortiça consiga recuperar a sua estrutura inicial.

Assim, verificou-se que nenhuma das etapas afetou ou degradou significativamente a estrutura da cortiça.

Por sua vez, na amostra retirada de uma rolha com mancha amarela, apresentada na figura 37, foram detetadas estruturas que aparentam ser esporos de microorganismos, nomeadamente fungos filamentosos, que são comuns na cortiça crúa (Fig. 37B). Contudo, seria necessária a realização de ensaios microbiológicos para determinar de que fungo se trata.

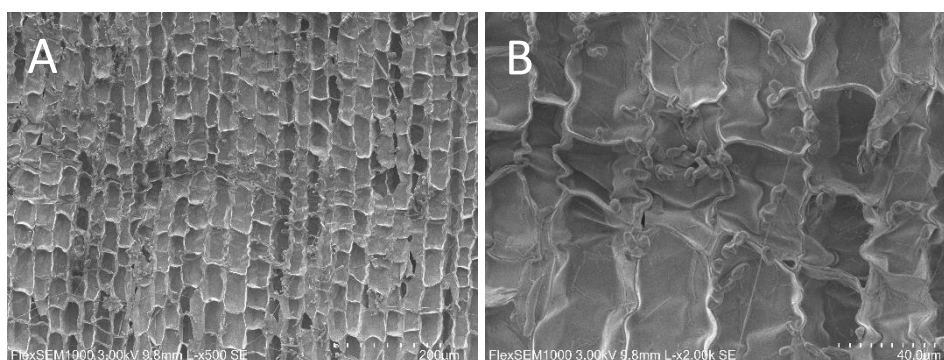


Figura 37. Imagem de microscopia eletrónica de varrimento da estrutura da cortiça numa rolha com mancha amarela. A – ampliação x500; B – ampliação x2000.

7.2. Otimização do Tratamento de desinfeção Vapoextração

O tratamento de desinfeção vapoextração é extremamente importante no processo produtivo de rolhas de cortiça natural, uma vez que, é a única etapa destinada, exclusivamente, a extrair o TCA das rolhas. Assim, a sua eficácia é crucial para que seja garantida a ausência desta molécula no produto final. Desta forma, realizei várias otimizações no programa implementado, com o intuito de perceber quais as condições que melhoram a eficácia na extração do TCA da cortiça.

7.2.1. Equipamento industrial

Os ensaios foram realizados em ambiente industrial, na máquina representada na figura 38, na qual é possível distinguir os diferentes constituintes da máquina de lavação utilizada.



Figura 38. Máquina industrial “Vinox 2” utilizada nos ensaios industriais de otimização do tratamento de desinfecção Vapoextração e respetivos componentes. A – Consola tátil; B – Tambor fechado; C – Zona de carga; D – Mangas de carga do tambor; E – Manga de aspiração/descarga; F – Silos de descarga; G – Carros.

Esta máquina tem capacidade máxima de lavar 85 000 rolhas e é controlada por uma consola tátil (Fig. 38A) que apresenta dois modos de operação, tendo sido o Automático, o utilizado na execução dos ensaios em detrimento do Manual.

Para o seu abastecimento, o carro com as rolhas a lavar é colocado numa plataforma superior à máquina sobre um alçapão (Fig. 38C), e após a abertura deste as rolhas são conduzidas até ao interior do tambor por mangas de carga (Fig. 38D). No caso da descarga, esta é realizada manualmente, tal que a aspiração é feita a partir de uma manga (Fig. 38E) que conduz as rolhas até uns silos, onde ficam inicialmente armazenadas (Fig. 38F). As rolhas são posteriormente colocadas novamente nos carros (Fig. 38G).

Esta máquina possui dois permutadores, um lateral e um traseiro, pelo que a insuflação de ar quente, aquecido com vapor, é realizado pela lateral e parte de trás do tambor.

Neste caso, na elaboração e execução de um programa, podem ser estabelecidos diversos parâmetros. Para os ensaios, os parâmetros relevantes foram a rotação do tambor (rpm), o tempo da etapa (s), a temperatura média do tambor (°C), a insuflação (%) e a exaustão (%).

7.2.2. Estado de arte

O programa utilizado na realização do tratamento desinfecção vapoextração encontra-se apresentado na tabela 28. Este foi o primeiro ensaio a ser realizado, para que os seus resultados fossem a referência, tendo sido designado de “Ensaio A”.

Tabela 28. Programa tratamento desinfecção vapoextração original – Ensaio A.

Ensaio A						
Etapa	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação (%)		Exaustão (%)
				Veio	Trás	
Aquecimento	30	2	45	100	100	50
Tratar 1ª Fase	30	2	95	100	100	100
Tratar 2ª Fase	40	2	95	100	50	100
Enxaguamento	1	20	100	100	100	0
Secagem	40	2	100	100	100	75

Este programa inicia-se com o aquecimento das rolhas com ar quente, para que estas atinjam uma temperatura de 45°C, de forma que quando seja iniciada a etapa “Tratar 1ª Fase”, na qual ocorre injeção de vapor a 140°C, não ocorra choque térmico e consequente empolamento das rolhas. Além disso o aquecimento também visa iniciar a fusão da molécula de TCA. A segunda etapa visa continuar a aquecer as rolhas, promovendo a fusão do TCA, e iniciar a sua extração, ou seja, o vapor ao atravessar as rolhas arrasta as moléculas de TCA, extraíndo-as. De seguida, ocorre a etapa “Tratar 2ª Fase” que se destina exclusivamente à extração do 2,4,6 – tricloroanisól. O programa é concluído com um enxaguamento, para aumentar a humidade das rolhas e uniformizá-la, e uma etapa de secagem.

As rotações do tambor ao longo do programa são baixas de forma a evitar o boleamento das arestas das rolhas. No caso do enxaguamento esta aumenta para que a distribuição da água entre as rolhas seja homogénea e não entranhe excessivamente nas rolhas.

Após cada tratamento, são analisadas rolhas por maceração em soak, com posterior deteção do TCA por cromatografia, e por corksense para deteção de desvios sensoriais a TCA. Se os resultados forem conformes, o lote é classificado como standard (STD), se forem não conformes, o lote é retratado. Assim, o tratamento desinfecção

vapoextração apresenta uma boa eficácia quando o lote é classificado como STD. Para todos os ensaios (A - E) foi analisada a percentagem de lotes STD e de retratamentos.

7.2.3. Ensaios de otimização

Foram realizadas quatro otimizações, denominadas de ensaios B, C, D e E, que são descritas de seguida. O programa de cada otimização esteve em vigor por 1 mês, de forma que houvesse uma maior amostragem de resultados.

Em todos os ensaios houve um aumento das rotações do tambor, com o objetivo de que houvesse um maior movimento das rolhas no interior do tambor. No caso das etapas “Aquecimento”, “Aquecimento 1” e “Aquecimento 2” a rotação do tambor alterna entre 10 rpm e 20 rpm, de forma a evitar que as rolhas fiquem sempre no mesmo lugar e, assim, existe uma maior garantia de que o aquecimento seja homogéneo para as 85,000 rolhas.

No ensaio B, cujo programa está apresentado na tabela 29, a etapa de enxaguamento é realizada em primeiro lugar, com o intuito de uniformizar a humidade inicial das rolhas e ocorra menor desidratação das rolhas ao longo do tratamento. Além disso, também tinha como objetivo utilizar a água como veículo de condução na extração. Ou seja, a água ao sair da rolha arrastaria consigo o TCA fundido.

Para além disso, aumentou-se a temperatura com o intuito de promover um maior aquecimento das rolhas e consequentemente maior fusão do TCA.

Tabela 29. Programa realizado no ensaio B.

Ensaio B						
Etapa	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação (%)		Exaustão (%)
				Veio	Trás	
Enxaguamento	2	5	0	0	0	0
Aquecimento	30	10	50	100	100	30
Tratar 1ª Fase	30	10	110	100	50	100
Tratar 2ª Fase	40	5	110	100	50	100

Já no ensaio C, a otimização passou pelo aumento da temperatura na etapa “Tratar 2ª Fase”, tal como apresentado na tabela 30. Esta melhoria tinha como objetivo aumentar o tempo da fase destinada à extração do TCA, para que a eficácia desta fosse maior.

Tabela 30. Programa utilizado no ensaio C.

Ensaio C						
Etapa	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação (%)		Exaustão (%)
				Veio	Trás	
Enxaguamento	2	5	0	0	0	0
Aquecimento	30	10	50	100	100	30
Tratar 1ª Fase	30	10	110	100	50	100
Tratar 2ª Fase	70	5	110	100	50	100

No ensaio D, foi colocada a hipótese de que o aquecimento realizado não fosse suficiente para promover a fusão de todas as moléculas de 2,4,6 – tricloroanisol. Assim, foi adicionada uma 2ª etapa de aquecimento, designada de “Aquecimento 2”, com o objetivo de aumentar a temperatura no interior do tambor e nas rolhas e, desta forma, melhorar a fusão do TCA. O programa utilizado, e respetivas condições, encontra-se apresentado na tabela 31.

Tabela 31. Programa utilizado no ensaio D.

Ensaio D						
Etapa	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação (%)		Exaustão (%)
				Veio	Trás	
Enxaguamento	2	5	0	0	0	0
Aquecimento 1	45	10	50	100	100	30
Aquecimento 2	30	10	95	100	50	100
Tratar 1ª Fase	30	10	110	100	50	100
Tratar 2ª Fase	70	5	110	100	50	100

Por fim, o ensaio E surgiu da hipótese de que o tratamento arrastasse o TCA para a superfície, mas não fosse suficiente para o extrair totalmente das rolhas, pelo que esta otimização consiste na realização de dois tratamentos de desinfecção vapoextração consecutivos, e o seu programa encontra-se descrito na tabela 32.

Tabela 32. Programa utilizado no ensaio E.

Ensaio E						
Etapa	Tempo (min)	Rotações (RPM)	Temperatura (°C)	Insuflação (%)		Exaustão (%)
				Veio	Trás	
Enxaguamento	2,7	5	0	0	0	0
Aquecimento 1	45	10	50	100	50	100
Aquecimento 2	30	10	95	100	50	100
Tratar 1ª Fase	20	10	110	80	50	100
Tratar 2ª Fase	30	5	110	100	50	100
Enxaguamento	7	5	0	0	0	0
Aquecimento 1	45	10	50	100	50	100
Aquecimento 2	30	10	95	100	50	100
Tratar 1ª Fase	20	10	110	80	50	100
Tratar 2ª Fase	30	5	110	100	50	100

Após cada ensaio de otimização, foi analisada a evolução dos resultados e de retratamentos.

7.2.4. Resultados e Discussão

No gráfico 25, que apresenta as percentagens de lotes STD, classificados após o tratamento, e de lotes retratados, é possível averiguar a eficácia que cada ensaio apresentou.

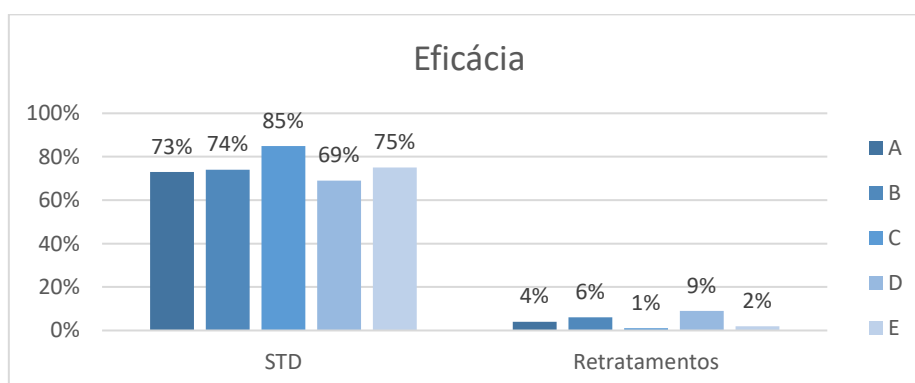


Gráfico 25. Eficácia do tratamento dos ensaios A, B, C, D e E, determinada pela percentagem de lotes de standard e de retratamentos.

Por análise deste gráfico, verifica-se que o ensaio C foi o que apresentou melhor eficácia, visto que uma maior percentagem de lotes foi classificado como standard após o tratamento e houve uma menor percentagem de lotes retratados. Quanto aos ensaios B e E os resultados foram bastante semelhantes ao ensaio de referência – A - na percentagem de lotes classificados como STD. Quanto à percentagem de lotes de retratados, para o ensaio B foi maior, enquanto para o ensaio E foi menor do que a

obtida para o ensaio A. Por sua vez, no ensaio D, verifica-se uma redução da percentagem de lotes STD e um aumento da percentagem de lotes retratados.

Assim, estes resultados sugerem que a otimização das condições da etapa “Tratar 2ª Fase”, onde ocorre a extração da molécula de TCA por arrastamento com vapor, pode levar a uma melhor eficácia do tratamento, como verificado para o ensaio C. Por outro lado, a otimização das condições nas etapas de aquecimento, que visam promover a fusão da molécula de TCA, não demonstraram uma melhoria significativa na eficácia do tratamento de desinfeção vapoextração.

Conclusão

O objetivo deste projeto consistia na otimização das lavações, realizadas na Socori, S.A., com o intuito de reduzir o teor residual de peróxidos nas rolhas e valorizar a classe visual de rolhas naturais, ou seja, melhorar a sua qualidade. Além disso, havia o objetivo de que as melhorias realizadas resultassem numa projeção de ganho anual de 66 667f euros e consequente aumento da rentabilidade em 6%. Este estudo incidiu sobre duas lavações – “Natura” e “LNX”. Para além deste projeto, também se realizou o estudo da estrutura da cortiça após etapas de preparação da mesma, através de microscopia eletrónica de varrimento, e estudou-se as condições que podem melhorar a eficácia do tratamento de desinfeção vapoextração.

Na otimização da lavação Natura à escala industrial, o consumo de produtos químicos foi reduzido em 10%, o consumo de água nas etapas de enxaguamento foi reduzido em 50% e a rotação do tambor nas etapas de oxidação e neutralização foi aumentada, o que resultou numa nova receita denominada de “p45-A”. Tanto a receita original como a otimizada foram executadas diversas vezes com o intuito de validar a otimização em rolhas de classe 2º e calibres 45x24 e 49x24. Para ambos os calibres, a otimização resultou numa redução do teor residual de peróxidos, sendo esta de 17% e 43% respetivamente, e não se verificaram diferenças significativas na humidade relativa das rolhas. Além disso, verificou-se um aumento da rentabilidade da classe visual com a lavação p45-A em 16%, o que resultou numa projeção de ganho anual de 71 142f euros. Assim, todos os objetivos propostos foram cumpridos com estas melhorias.

Na otimização da lavação “LNX” realizadas na máquina industrial de 50ML rolhas, verificou-se que ocorre uma excelente redução do teor residual de peróxidos quando a proporção mássica da quantidade de sais amoniacais e peróxido de hidrogénio adicionados na 2ª fase é 1:1. Contudo, a brancura ISO e a coordenada b* são estatisticamente diferentes da referência. A adição de uma etapa de secagem intermédia mostrou ser vantajosa para a redução do teor residual de peróxidos, mas o seu tempo deve ser devidamente controlado para não provocar o boleamento das arestas das rolhas. Por fim, concluiu-se que a melhor combinação de resultados, a nível de teor residual de peróxidos e aspeto visual das rolhas, ocorreu quando a razão entre a quantidade de sais amoniacais e peróxido de hidrogénio adicionados na 2ª oxidação é 0,7 e o tempo da etapa de secagem intermédia é de 5 minutos.

Na otimização da lavação “LNX” na máquina industrial de 100ML rolhas, foram realizados dois ensaios que visavam reduzir o consumo de produtos químicos nas duas

oxidações. Em ambos os ensaios, se verificou uma redução elevada do teor residual de peróxidos, e não foram detetadas diferenças significativas na humidade relativa, brancura ISO e coordenada b^* relativamente aos valores de referência. Além disso, houve uma valorização da classe visual, o que se traduziu num aumento da rentabilidade em 13% e numa projeção de ganho anual de 86 646f euros.

Os objetivos para o projeto de melhoria da lavação foram alcançados, tal que tanto na otimização da lavação “Natura” como na da lavação “LNX”, houve uma redução do teor residual de peróxidos nas rolhas, sem que o aspeto visual fosse afetado, assim como a valorização da classe visual o que levou a um aumento da rentabilidade em 15% e uma projeção de ganho anual de 157 788f euros, o que excede o objetivo de 66 667f para ganho anual e de 6% para a rentabilidade.

Quanto ao estudo da estrutura da cortiça por microscopia eletrónica de varrimento, conclui-se que, aparentemente, as diversas etapas de preparação da cortiça não alteram ou deformam significativamente a sua estrutura.

Já os resultados da otimização do tratamento de desinfeção vapoextração sugerem que a alteração das condições na etapa “Tratar 2ª Fase”, que visa a extração da molécula de TCA, têm um maior impacto no melhoramento da eficácia do tratamento.

Para trabalhos futuros, sugere-se a implementação da otimização da lavação Natura na máquina industrial de 100ML rolhas e a implementação da otimização da lavação LNX, realizada na máquina industrial de 100 ML rolhas, na máquina industrial de 50ML rolhas. Além disto, tendo em consideração a deteção de microorganismos na cortiça, propõe-se a continuação do estudo da estrutura da cortiça com o intuito de perceber quais os microorganismos que podem contaminar este tecido vegetal, quais os seus efeitos na estrutura e como é que estes podem afetar as propriedades das rolhas. Por fim, sugere-se a continuação da otimização do tratamento de desinfeção vapoextração através do teste de diferentes condições dos parâmetros tempo e temperatura, especialmente na etapa que visa a extração da molécula de TCA.

Referências Bibliográficas

Amorim. História. Retrieved 9 outubro from <https://www.amorim.com/pt/cortica/historia/>

Amorim A. Tão infinita quanto a imaginação - Aplicações. Retrieved 28 dezembro from <https://www.amorim.com/pt/cortica/aplicacoes/>

Amorim B. 153 anos na transformação de cortiça do mundo Retrieved 28 dezembro from <https://www.amorim.com/pt/corticeira-amorim/overview>)

Amorim C. História. Retrieved 9 outubro from <https://www.amorim.com/pt/cortica/historia/>

Amorim Cork. CORK AND WINE Retrieved 28 dezembro from <https://www.amorimcork.com/en/cork-and-wine/>

Amorim Cork B. Portfólio. Retrieved 8 dezembro 2023 from <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/>

Amorim D. A Arte da Cortiça In. <https://www.amorim.com/pt/media/documentacao/2/>.

APCOR. (2011). Manual Técnico Rolhas. <https://www.amorim.com/pt/media/documentacao/manual-tecnico-de-rolhas/483/>

APCOR. (2019). Relatório anual de caracterização da situação económico-financeira das empresas do setor da cortiça 92.APCOR A. Certificação. Retrieved 10 dezembro 2023 from <https://www.apcor.pt/cortica/qualidade/certificacao/>

APCOR B. Rolhas. Retrieved 28 dezembro from <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/>

APCOR C. Rolhas Naturais. Retrieved 8 dezembro 2023 from <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/rolhas-naturais/>

APCOR D. Rolhas Colmatadas. Retrieved 8 dezembro 2023 from <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/rolhas-colmatadas/>

APCOR E. Rolhas Aglomeradas. Retrieved 8 dezembro 2023 from <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/rolhas-aglomeradas/>

APCOR F. Rolhas Técnicas Retrieved 8 dezembro 2023 from <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/rolhas-tecnicas/>

Azevedo, J., Jesus, M., Brandao, E., Soares, S., Oliveira, J., Lopes, P., Mateus, N., & de Freitas, V. (2022). Interaction between salivary proteins and cork phenolic compounds able to migrate to wine model solutions. Food Chem, 367, 130607. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130607>

Azevedo, J., Lopes, P., Mateus, N., & de Freitas, V. (2022). Cork, a Natural Choice to Wine? Foods, 11(17). <https://doi.org/10.3390/foods11172638>

Bajpai, P. (2018). Biermann's Handbook of Pulp and Paper. Volume 1, Raw Material and Pulp Making (Third edition). Elsevier.

Cave, J. (2023, 20 dezembro 2023). Cork: A Look at One of Portugal's Biggest Industries. Retrieved 28 dezembro from <https://www.portugalist.com/portuguese-cork-guide/>

Certif. Certificação HACCP. Retrieved 10 dezembro 2023 from <http://www.certif.pt/haccp.asp>

Coque, J. J. R., Pérez, E. R., Goswami, M., Martínez, R. F., García, S. C., Rodríguez, M. L. A., & Martín, J. F. M. (2006). Wine Contamination by Hanisoles: Towards the development of biotechnological strategies to remove chloroanisoles from cork stoppers. INBIOTEC.

Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Silvestre, A. J., Pascoal Neto, C., & Gandini, A. (1998). Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *Int J Biol Macromol*, 22(2), 71-80. [https://doi.org/10.1016/s0141-8130\(97\)00090-1](https://doi.org/10.1016/s0141-8130(97)00090-1)

Corticeira Amorim. Curiosidades. Retrieved 2 dezembro 2023 from <https://www.amorim.com/pt/cortica/curiosidades/>

Costa, R., Lourenco, A., Oliveira, V., & Pereira, H. (2019). Chemical characterization of cork, phloem and wood from different *Quercus suber* provenances and trees. *Heliyon*, 5(12), e02910. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02910>

Crouvisier-Urien, K., Chanut, J., Lagorce, A., Winckler, P., Wang, Z., Verboven, P., Nicolai, B., Lherminier, J., Ferret, E., Gougeon, R. D., Bellat, J. P., & Karbowiak, T. (2019). Four hundred years of cork imaging: New advances in the characterization of the cork structure. *Sci Rep*, 9(1), 19682. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55193-9>

Curtis, F., Dennis, C., Gee, J. M., Gee, M. G., Griffiths, N. M., Land, D. G., Peel, J. L., & Robinson, D. (1974). Chloroanisoles as a cause of musty taint in chickens and their microbiological formation from chlorophenols in broiler house litters. *J Sci Food Agric*, 25(7), 811-828. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740250711>

Curtis, R., Land, D., & Griffiths, N. e. a. (1972). 2,3,4,6-Tetrachloroanisole Association with Musty Taint in Chickens and Microbiological Formation. *Nature*, 235, 223-224. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/235223a0>

Dence, C.W., Reeve, D.W., 1996. Pulp Bleaching: Principles and Practice, Tappi Press, Atlanta Georgia.

Engel, C., de Groot, A. P., & Weurman, C. (1966). Tetrachloroanisole: a source of musty taste in eggs and broilers. *Science*, 154(3746), 270-271. <https://doi.org/10.1126/science.154.3746.270>

FDA. (2022). Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP). Retrieved 10 dezembro 2023 from <https://www.fda.gov/food/guidance-regulation-food-and-dietary-supplements/hazard-analysis-critical-control-point-haccp>

Flor-Montalvo, F. J., Martínez-Cámara, E., García-Alcaraz, J. L., Jiménez-Macías, E., Latorre-Biel, J.-I., & Blanco-Fernández, J. (2022). Environmental Impact Analysis of Natural Cork Stopper Manufacturing. *Agriculture*, 12, 636. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/agriculture12050636>

FSC® - Portugal. Sobre a Certificação Retrieved 10 dezembro 2023 from <https://www.pt.fsc.org/pt-pt/sobre-a-certificacao>

FSSC. What is FSSC 22000? Retrieved 10 dezembro 2023 from <https://www.fssc.com/schemes/fssc-22000/#what-is-22000>

González-Adrados, J., González-Hernández, F., García de Ceca, J., Cáceres-Esteban, M., & García-Vallejo, M. (2008). Wine absorption by cork stoppers. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 6(4), 645-649.

<https://doi.org/https://doi.org/10.5424/sjar/2008064-356>

Graça, J., & Pereira, H. (2004). The periderm development in *Quercus suber*. *IAWA Journal*, 25(3), 325-335. <https://doi.org/https://doi.org/10.1163/22941932-90000369>

ICNF. (2019). *IFN6 - Principais resultados - relatório sumário* (I. P. Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, Ed.)
<https://www.fc.up.pt/pessoas/mccunha/Silvicultura/Aulas/estatisticas/IFN6-Principais-resultados-Jun2019.pdf>

Juanola, R., Subira, D., Salvado, V., Garcia Regueiro, J. A., & Antico, E. (2002). Evaluation of an extraction method in the determination of the 2,4,6-trichloroanisole content of tainted cork. *J Chromatogr A*, 953(1-2), 207-214.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00155-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00155-3)

Knapic, S., Oliveira, V., Machado, J.S. et al. (2016). Cork as a building material: a review. *Eur. J. Wood Prod.*, 74, 775–791.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00107-016-1076-4>

Le Floch, A., Jourdes, M., & Teissedre, P. L. (2015). Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review. *Carbohydr Res*, 417, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.07.003>

M. Amaral Fortes, M. E. R., H. Pereira,. (2004). *A Cortiça* (IST Press, Ed.).

National Center for Biotechnology Information. (2024). PubChem Compound Summary for CID 6884, 2,4,6-Trichloroanisole. Retrieved September 2 from
https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4_6-Trichloroanisole.

Nystrom, A., Grimvall, A., Krantzrucker, C., Savenhed, R., & Akerstrand, K. (1992). Drinking-water off-flavor caused by 2,4,6-trichloroanisole. *Water Science & Technology*, 25, 241-249.

Oliveira, V., Knapic, S., & Pereira, H. (2012). Natural variability of surface porosity of wine cork stoppers of different commercial classes. *OENO One*, 46(4), 331-340.
<https://doi.org/https://doi.org/10.20870/oeno-one.2012.46.4.1523>

Oliveira, V., Knapic, S., Pereira, H. (2015). Classification modeling based on surface porosity for the grading of natural cork stoppers for quality wines. *Food and Bioproducts Processing*, 93, 69-76.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.11.004>

Oliveira, V., & Pereira, H. (2020). Cork and Cork Stoppers: Quality and Performance. In *Chemistry and Biochemistry of Winemaking, Wine Stabilization and Aging*. IntechOpen.
<https://doi.org/https://doi.org/10.5772/intechopen.87471>

Pereira, H. (2015). The Rationale behind Cork Properties: A Review of Structure and Chemistry. *BioResources*, 10(3), 6207-6229.

Pereira, H., Rosa, M. E., & Fortes, M. A. (1987). The cellular structure of cork from *Quercus suber* L., . *IAWA Journal*, 8(3), 213-218.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1163/22941932-90001048>

Risch, S. J. (2009). Food packaging history and innovations. *J Agric Food Chem*, 57(18), 8089-8092. <https://doi.org/10.1021/jf900040r>

Rodrigues, V., Gevrek, E., & Mota, F. (2023). O Setor da Cortiça - Caracterização, Diagnóstico Tecnológico, Estratégia. https://apcor.pt/uploads/Media/Estudos/estudo-tecnologico-2023/231212_APCOR_estudo_tecnologico_2023_REDUIZ_PT_F.pdf

Safe Food Alliance. The Essential Guide To HACCP: (Almost) Everything you need to know. Retrieved 10 dezembro 2023 from <https://safefoodalliance.com/food-safety-resources/haccp-overview/>

Sánchez-González, M., & Pérez-Terrazas, D. (2018). Assessing the percentage of cork that a stopper should have from a mechanical perspective. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 212-220. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.10.009>

Sefton, M. A., & Simpson, R. F. (2005). Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine – a review. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 226-240. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1755-0238.2005.tb00290.x>

Silva, S. P., Sabino, M. A., Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Boesel, L. F., & Reis, R. L. (2005). Cork: properties, capabilities and applications. *International Material Reviews*, 50(6), 345-365. <https://doi.org/https://doi.org/10.1179/174328005X41168>

Spadone, J. C., Takeoka, G., & Liardon, R. (1990). Analytical investigation of Rio off-flavor in green coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38(1), 226-233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jf00091a050>

Sundara, R. 1998, Hot peroxide bleaching: Temperature control is vital to maximization of the peroxide bleaching process. *Canadian Chemical News*.

Teixeira, R. T. (2022). Cork Development: What Lies Within. *Plants (Basel)*, 11(20). <https://doi.org/10.3390/plants11202671>

Tindale, C. R., Whitfield, F. B., Levingston, S. D., & Nguyen, T. H. L. (1989). Fungi isolated from packaging materials: Their role in the production of 2, 4, 6-trichloroanisole. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 49(4), 437-447. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jsfa.2740490406>

Watrelot, A., Heymann, H., & Waterhouse, A. (2020). Red Wine Dryness Perception Related to Physicochemistry. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 68, 2964-2972. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01480>

Whitfield, F., Nguyen, L., Shaw, K., Last, J., Tindale, C., & Stanley, G. (1985). Contamination of dried fruits by 2,4,6-trichloroanisole and 2,3,4,6-tetrachloroanisole absorbed from packaging materials. *Chemistry & Industry (London)*, 661-666.

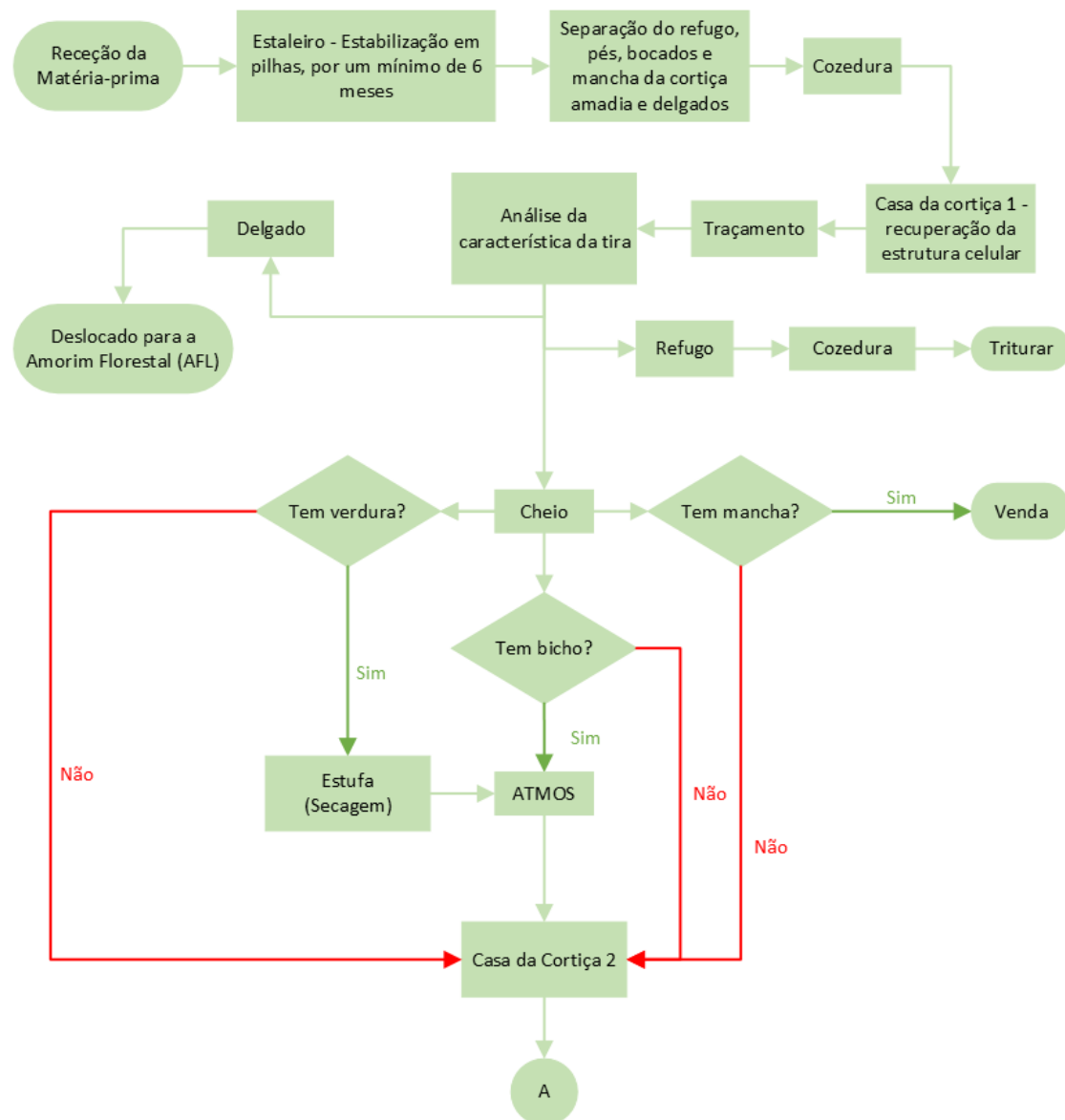
Wuorimaa, A., Jokela, R., & Aksela, R. (2018). Recent developments in the stabilization of hydrogen peroxide bleaching of pulps: An overview. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. <https://doi.org/10.3183/npprj-2006-21-04-p435-443/pdf>

Zhang, K., Luo, Z., Zhang, T., Mao, M., & Fu, J. (2016). Study on formation of 2,4,6-trichloroanisole by microbial O-methylation of 2,4,6-trichlorophenol in lake water. *Environ Pollut*, 219, 228-234. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.042>

Zucchini, G., & Donati, A. (1988). PROCESS FOR BLEACHING AND STERILIZING CORK ARTICLES, AND CORK ARTICLES BLEACHED USING THE SAD PROCESS (United States Patent No.

Anexos

Anexo A – Fluxograma do processo produtivo de rolhas de cortiça natural



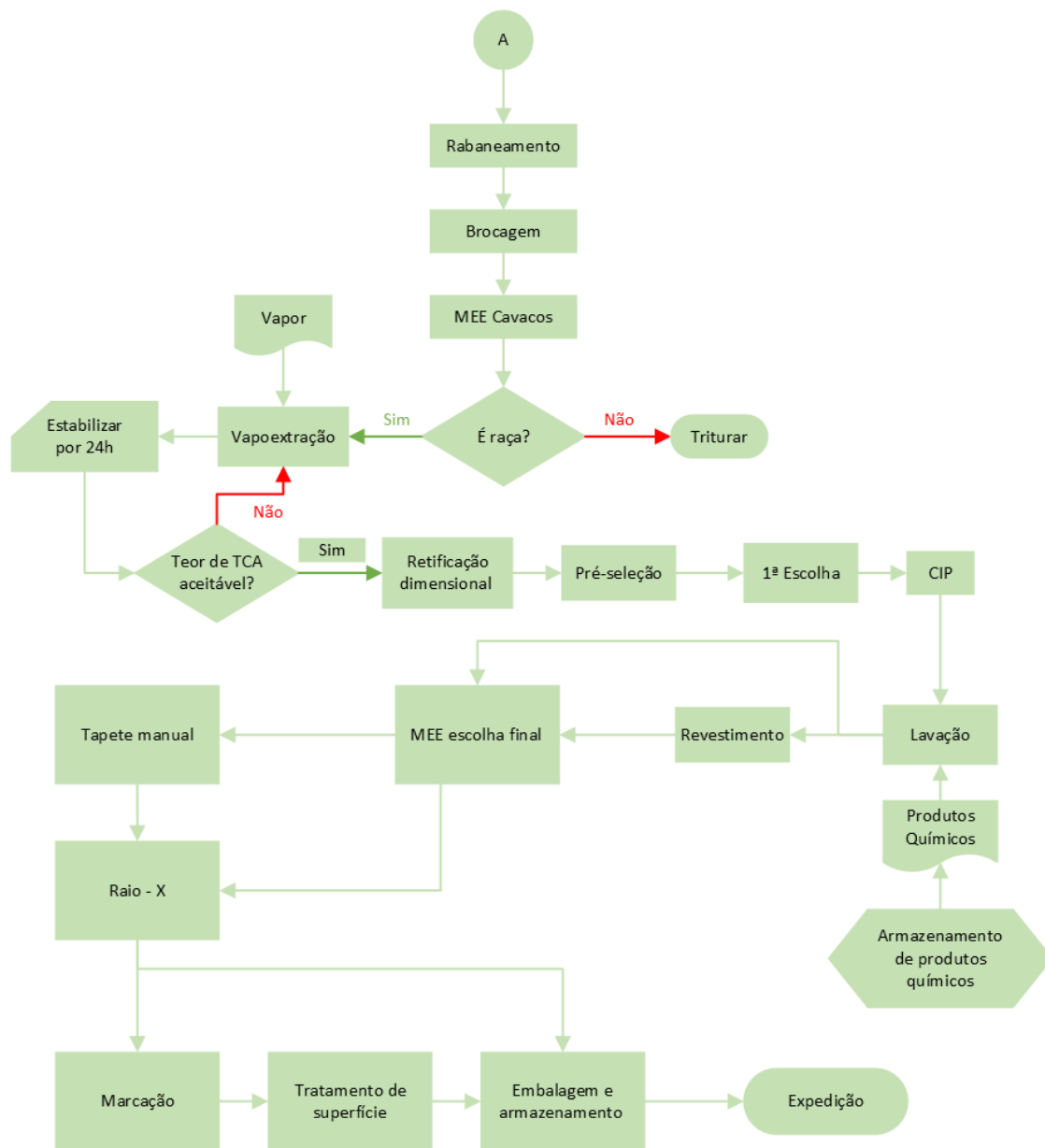


Figura A.39. Fluxograma do processo de produção de rolhas de cortiça natural na Socori, S.A

Anexo B – Resultados obtidos nos ensaios industriais de otimização da lavação Natura

Tabela B.1. - Amplitude da temperatura na etapa de oxidação obtidos nos ensaios de otimização da lavação Natura, em rolhas de classe 2°.

		Amplitude de temperatura (°C)			
Natura	45x24	3,45	3,20	3,35	4,50
	49x24	3,45	2,90	3,40	3,77
p45-A	45x24	3,75	4,55	4,20	4,10
	49x24	3,60	3,45	2,90	3,40

Tabela B.2. – Média dos valores de humidade relativa obtidos nos ensaios de otimização da lavação Natura, em rolhas de classe 2°.

		Humidade relativa (%)							
	Dias de análise	0	1	2	3	4	5	6	7
Natura	45x24	7,8	6,7	5,8	5,4	5,1	5,0	4,8	4,8
	49x24	7,1	6,5	6,1	5,7	5,7	5,3	5,1	5,3
p45-A	45x24	8,2	7,0	6,4	6,0	5,7	5,0	4,9	5,0
	49x24	8,1	7,2	6,3	5,9	5,7	5,2	5,0	5,6

Tabela B.3. – Percentagens obtidas, para cada ensaio de otimização da lavação Natura sob o calibre 45x24, no desdobramento em classe nas máquinas de 2ª escolha eletrónica.0.1

Classe	45x24	
	Natura	p45-A
SUP	5%	11,04%
1º	26%	32%
2º	37%	34%
3º	18%	12%
4º	9%	6%
Bicho/Lenha	3%	4%
Repasse	1%	0%

Tabela B.4. - Percentagens obtidas, para cada ensaio de otimização da lavação Natura sob o calibre 49x24, no desdobramento em classe nas máquinas de 2ª escolha eletrónica.

Classe	49x24	
	Natura	p45-A
SUP	4%	10%
1º	21%	35%
2º	39%	32%
3º	19%	13%
4º	12%	8%
Bicho/Lenha	2%	1%
Repasse	2%	2%

Anexo C - Resultados obtidos nos ensaios industriais de otimização da lavação LNX

Tabela C.1. – Valores de teor residual de peróxidos obtidos para os ensaios de otimização da lavação LNX realizados na máquina industrial de 50ML rolhas, nos 7 dias consecutivos à sua realização.

	Teor Peróxidos (mg/L)							
	0	1	2	3	4	5	6	7
LNX	25,0	25,0	16,7	10,7	9,7	7,1	6,4	5,2
A	25,0	9,4	7,3	6,5	4,2	3,4	2,5	1,7
B	25,0	9,6	6,2	2,8	2,3	2,1	2,0	1,9
C	2,6	1,4	1,3	1,0	0,8	0,5	0,0	0,0
D	3,6	1,3	1,0	1,0	0,9	0,9	0,6	0,7
E	14,5	3,7	2,9	4,0	2,5	2,0	1,4	1,2
F	25,0	12,9	10,8	7,9	6,5	4,5	3,6	2,8
G	21,3	16,5	7,6	3,5	2,8	2,0	1,8	1,6

Tabela C.2. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para a lavação LNX, realizada na máquina industrial de 50ML rolhas.

	Brancura ISO	b*
1	31,53	27,44
2	29,50	27,62
3	30,21	27,42
4	26,02	28,13
5	29,18	28,10
6	28,63	29,39
7	31,35	27,53
8	28,34	28,76

Tabela C.3. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio A de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.

	Brancura ISO	b*
1	32,13	26,06
2	34,91	25,32
3	29,81	26,65
4	34,53	24,87
5	32,88	25,67
6	33,40	27,20
7	31,28	26,40
8	27,60	23,03

Tabela C.4. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio B de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.

	Brancura ISO	b*
1	34,23	24,63
2	34,66	22,22
3	33,23	27,27
4	33,24	25,68
5	33,76	25,07
6	34,39	27,30
7	36,11	25,41
8	33,69	26,33

Tabela C.5. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio C de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.

	Brancura ISO	b*
1	29,75	27,94
2	35,09	27,34
3	34,22	26,77
4	33,28	27,61
5	31,69	27,50
6	31,61	26,88
7	33,27	26,60
8	34,71	27,23

Tabela C.6. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio D de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.

	Brancura ISO	b*
1	21,61	30,18
2	26,88	30,91
3	25,37	30,02
4	26,69	28,79
5	28,40	29,28
6	24,57	29,74
7	22,46	30,56
8	24,67	30,53

Tabela C.7. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio E de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.

	Brancura ISO	b*
1	32,20	26,26
2	26,84	29,55
3	25,72	30,61
4	26,56	30,76
5	28,10	29,73
6	25,56	28,76
7	26,67	28,15
8	27,99	28,96

Tabela C.8. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio F de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.

	Brancura ISO	b*
1	32,20	30,58
2	27,56	27,58
3	26,82	27,69
4	26,35	30,50
5	30,26	28,60
6	26,98	25,03
7	26,58	27,69
8	28,25	28,65

Tabela C.9. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio G de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 50ML rolhas.

	Brancura ISO	b*
1	31,52	28,05
2	30,98	28,06
3	30,95	25,48
4	34,92	27,69
5	27,25	27,12
6	28,43	28,65
7	31,45	30,58
8	27,98	26,75

Tabela C.10. – Valores de humidade relativa obtidos para os ensaios de otimização da lavação LNX realizados na máquina industrial de 100ML rolhas, nos 7 dias consecutivos à sua realização.

	Humidade relativa (%)							
Dias de análise	0	1	2	3	4	5	6	7
LNX	5,4	4,9	4,7	4,6	4,5	4,6	4,7	4,5
G1	4,7	5,0	4,3	4,6	4,6	4,3	4,3	4,3
H1	4,5	4,3	4,3	4,4	4,3	4,4	4,2	4,1

Tabela C.11. – Valores de humidade relativa obtidos para os ensaios de otimização da lavagem LNX realizados na máquina industrial de 100ML rolhas, nos 7 dias consecutivos à sua realização.

Dias de análise	Teor residual de peróxidos (mg/L)							
	0	1	2	3	4	5	6	7
LNX	20,0	20,0	20,0	19,4	16,4	15,1	9,4	8,9
G1	10,2	10,1	4,3	2,6	3,8	3,1	1,3	1,4
H1	17,0	9,3	5,3	5,2	5,3	2,8	1,2	1,0

Tabela C.12. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para a lavagem LNX, realizada na máquina industrial de 50ML rolhas.

	Brancura ISO	b*		Brancura ISO	b*		Brancura ISO	b*
1	30,58	28,58	11	33,45	25,44	21	33,15	25,98
2	33,27	26,85	12	31,73	27,21	22	31,75	26,75
3	30,56	26,69	13	35,68	27,17	23	32,94	27,34
4	30,42	29,86	14	34,44	24,97	24	35,30	24,15
5	30,60	28,57	15	36,78	24,12	25	34,58	25,16
6	32,16	27,79	16	35,89	24,69	26	35,98	23,10
7	30,65	24,25	17	30,24	25,84	27	35,95	23,28
8	34,45	28,97	18	31,94	25,47	28	32,57	26,82
9	34,09	26,75	19	36,58	25,23	29	34,85	26,58
10	29,97	26,41	20	34,59	27,45	30	33,58	25,12

Tabela C.13. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio G1 de otimização da lavagem LNX, realizado na máquina industrial de 100ML rolhas.

	Brancura ISO	b*		Brancura ISO	b*		Brancura ISO	b*
1	31,86	26,26	11	35,87	24,77	21	31,98	26,83
2	34,46	23,84	12	29,59	28,89	22	34,33	24,74
3	33,12	25,03	13	31,25	26,88	23	32,62	24,80
4	36,85	24,17	14	30,76	27,15	24	32,80	26,69
5	30,42	26,81	15	31,60	24,44	25	30,27	28,17
6	34,52	25,80	16	30,53	26,86	26	37,35	24,21
7	34,40	24,15	17	30,91	26,98	27	31,49	27,46
8	28,35	26,48	18	30,26	25,61	28	33,26	25,48
9	33,23	24,74	19	32,34	26,71	29	32,42	25,70
10	34,39	24,31	20	31,91	26,88	30	29,01	27,60

Tabela C.14. - Valores de Brancura ISO e coordenada b* obtidos para os ensaio H1 de otimização da lavação LNX, realizado na máquina industrial de 100ML rolhas.

	Brancura ISO	b*		Brancura ISO	b*		Brancura ISO	b*
1	29,54	27,73	11	33,17	24,82	21	33,18	26,27
2	31,46	24,52	12	32,51	26,22	22	30,54	26,38
3	33,40	27,35	13	34,29	25,58	23	29,41	27,14
4	30,77	24,78	14	29,31	28,00	24	32,26	24,93
5	28,86	28,10	15	35,77	26,09	25	34,69	25,82
6	31,14	27,89	16	32,05	27,20	26	32,24	25,36
7	29,59	27,50	17	31,17	27,09	27	34,18	26,67
8	29,77	27,06	18	31,74	25,47	28	33,65	24,63
9	34,32	27,49	19	34,07	24,15	29	32,52	24,53
10	35,95	26,71	20	35,17	24,95	30	31,23	25,41

Tabela C.15. - Percentagens obtidas, para cada ensaio de otimização da lavação LNX realizado na máquina industrial de 100ML rolhas, no desdobramento em classe nas máquinas de 2ª escolha eletrónica.

	Ensaio de otimização		
Classe	LNX	G1	H1
3º/4º	11,3%	12,0%	14,3%
3º	16,4%	21,3%	22,0%
4º	18,5%	18,6%	17,3%
5º	18,2%	15,9%	13,1%
6º	20,5%	16,7%	12,3%
7º	10,2%	8,3%	9,7%
Bicho/Lenha	2,1%	4,2%	7,1%
Repasse	2,9%	3,1%	4,1%

Anexo D – Análise Estatística

Retirado dos apontamentos da Unidade Curricular "Análise Instrumental", lecionada no ano letivo 2023/24 pelo Professor Luís Guido (FCUP).

O teste F é realizado da seguinte forma

- s_1^2 (variância₁) vs. s_2^2 (variância₂)

O valor F é calculado da seguinte forma:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (\text{sendo } s_1^2 > s_2^2)$$

Decisão: (para um dado nível de risco, α , e $gl_1 = n_1 - 1$ e $gl_2 = n_2 - 1$)

► se $F_{\text{tabelado}} \geq F_{\text{calculado}}$ hipótese nula é aceite $\Rightarrow s_1^2 = s_2^2$

► se $F_{\text{tabelado}} < F_{\text{calculado}}$ hipótese alternativa é aceite $\Rightarrow s_1^2 \neq s_2^2$

Caso, no teste F, a hipótese nula seja aceite, o teste T, para comparar duas médias experimentais, é realizado da seguinte forma:

teste t -

O valor t será calculado da seguinte forma:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{s_d} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Representando:

$s_d \rightarrow$ média ponderada do desvio padrão

n_1 e $n_2 \rightarrow$ nº de ensaios

Cálculo da média ponderada do desvio padrão:

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Decisão: (para um dado nível de risco e nº graus de liberdade = $n_1 + n_2 - 2$)

► se $t_{\text{tabelado}} \geq t_{\text{calculado}}$ hipótese nula é aceite $\Rightarrow \bar{X}_1 = \bar{X}_2$

► se $t_{\text{tabelado}} < t_{\text{calculado}}$ hipótese alternativa é aceite $\Rightarrow \bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$

Se, no teste F, a hipótese alternativa for aceite então o teste T é realizado da seguinte forma:

teste t -

O valor t será calculado da seguinte forma:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

Representando:

s_1 e $s_2 \rightarrow$ desvios padrão

n_1 e $n_2 \rightarrow$ nº de ensaios

Cálculo do nº de graus de liberdade (gl):

$$gl = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2-1)} \right)}$$

O valor obtido é arredondado para o valor inteiro

Decisão: (para um dado nível de risco e nº graus de liberdade)

- se $t_{\text{tabelado}} \geq t_{\text{calculado}}$ hipótese nula é aceite $\Rightarrow \bar{X}_1 = \bar{X}_2$
- se $t_{\text{tabelado}} < t_{\text{calculado}}$ hipótese alternativa é aceite $\Rightarrow \bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$