

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Revestimento de rolhas de cortiça para utilização em novas aplicações da indústria alimentar

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da unidade curricular

Dissertação em Ambiente Empresarial

Maria de Fátima Bastos Oliveira

Amorim & Irmãos - Investigação e Desenvolvimento



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Professor Doutor Adélio Mendes**

Orientador na empresa: **Professor Doutor Miguel Cabral**

Fevereiro 2010

*É muito melhor arriscar coisas grandiosas,
alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se
à derrota, do que formar fila com os pobres de
espírito que nem gozam muito nem sofrem
muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta
que não conhece vitória nem derrota.*

(Theodore Roosevelt)

Agradecimentos

O presente projecto de investigação realizou-se no laboratório da Rede de Competência em Polímeros e na Unidade Industrial RARO da Amorim & Irmãos S.A., sob a orientação do Professor Doutor Miguel Cabral, Professor Doutor Adélio Mendes e Doutora Sarah Pontes. A todas estas pessoas deixo o meu sincero agradecimento pela aposta no meu trabalho.

Desejo agradecer de uma forma muito especial, ao Doutor Paulo Lopes, Doutora Isabel Roseira, Engenheiro Hélder Silva por todo o interesse e acolhimento ao longo do estágio de mestrado na empresa, pelo bom espírito de equipa transmitido e ajuda acerca do processo de fabrico.

Um muito obrigado às analistas Glória Espinheira, Alice Santos e Anabela Pereira, pelo acolhimento e boa disposição demonstrada ao longo dos meses que com elas passei.

Agradeço ainda aos meus familiares e amigos mais próximos por todo o apoio, compreensão e paciência ao longo destes meses de intenso trabalho.

Resumo

A rolha é o produto mais famoso da indústria corticeira. Contudo, existem ainda potenciais novos mercados não dominados pela Indústria da Cortiça, como é o caso do mercado das bebidas espirituosas. O objectivo deste estudo é permitir a entrada das rolhas de cortiça no mercado das bebidas espirituosas brancas, como a vodka, que até ao momento não são engarrafadas com este tipo de rolhas. Tal facto deve-se à migração de compostos polifenólicos, que se encontram na constituição química da cortiça, para a bebida conferindo-lhe uma cor amarelada.

Assim, o desenvolvimento de um revestimento para rolhas de cortiça que, quando utilizadas em bebidas espirituosas, não alterem o aspecto visual da bebida, apresenta-se como uma das principais preocupações da empresa Amorim & Irmãos.

Seleccionou-se o polímero que sendo compatível com o uso em alimentação humana, tivesse a menor permeabilidade aos compostos corados.

Para a avaliação da migração de matéria corante da rolha para a bebida, foi desenvolvido um método baseado na quantificação de cor por espectrofotometria de UV-Vis. Para tal, foram usados sistemas que simulam as bebidas brancas em contacto com as rolhas revestidas e em condições aceleradas.

O revestimento desenvolvido é compatível com a alimentação humana, é transparente e apresenta uma boa aderência à rolha de cortiça. Apresenta ainda uma boa resistência físico-mecânica e é bastante flexível, acompanhando a elasticidade natural das rolhas de cortiça. Com o revestimento seleccionado foi também desenvolvido um método de aplicação industrial em rolhas de cortiça.

Palavras-chave: Compostos polifenólicos, bebidas espirituosas, difusão, revestimento, SEM, espectrofotometria UV-Vis.

Abstract

The stopper is the most famous product of cork industry. However, there are potential new markets not dominated by the cork industry, such as the market for spirits beverages. The purpose of this study is to allow the entry of cork stoppers in the market of white spirits like vodka, which so far are not bottled with corks. This is due to the migration of stained polyphenolic compounds, which are in the chemical composition of cork, to white drinks.

Thus, the development of a coating for cork stoppers that doesn't modify the visual appearance of beverage, presents itself as a major concern by Amorim & Irmãos Company.

To evaluate the migration of coloured compounds from cork stopper to white beverage, it was developed a method based on measurement of colour by spectrophotometry UV-Vis. For this, it was used systems to simulate white beverages in contact with the cork stoppers coated and in accelerated conditions.

The coating developed is food approval, transparent and has a good adherence on cork stopper. It also presents a good physical and mechanical resistance and is very flexible, following the natural elasticity of cork. With selected coating, it was developed a method for industrially application in cork stoppers.

Keywords: polyphenolic compounds, spirit beverages, diffusion, coating, SEM, UV-Vis spectrophotometry.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2	Composição Química da Cortiça.....	1
1.2.1	Componentes estruturais	2
1.2.2	Componentes não-estruturais.....	2
1.3	Tipos de vedantes de cortiça	5
1.3.1	Vedantes de cortiça versus cápsulas de rosca	5
1.4	Abordagens ao Problema da Matéria Corante	6
1.4.1	Extracção Sólido-Líquido	6
1.4.2	Desenvolvimento de um revestimento que retarde a migração de matéria corante	6
1.5	Contributos do Trabalho.....	8
1.6	Organização da Tese	8
2	Estado da Arte	9
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	11
3.1	Pesquisa e teste preliminar de polímeros comerciais	11
3.2	Processo de Aplicação Laboratorial do Revestimento	12
3.2.1	Avaliação do desempenho das rolhas revestidas	13
3.2.2	Análise do revestimento por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	17
3.2.3	Análise Sensorial de rolhas revestidas com RES2 e POLY1	19
3.2.4	Avaliação do desempenho do revestimento em vodka	19
3.3	Processo de Aplicação Industrial.....	20
3.3.1	Revestimento em Tambor Semi-Industrial.....	20
3.4	Reoptimização do Revestimento com POLY1	25
3.4.1	Revestimento Laboratorial	25
3.4.2	Revestimento Semi-Industrial: Variação da quantidade de POLY1	26
3.4.3	Revestimento em Tambor Industrial.....	27
•	Quantificação do Teor de pó	32

3.5	Ensaio em Célula de Permeação	32
3.5.1	Permeação em membranas de POLY1 e POLY2:	33
	Resultados Preliminares	33
3.5.2	Revestimento Laboratorial de Rolhas com POLY1 e POLY2:.....	33
	Resultados Preliminares	33
4	Conclusões	35
5	Avaliação do trabalho realizado.....	36
5.1.	Objectivos Realizados.....	36
5.2.	Outros Trabalhos Realizados.....	36
5.3.	Limitações e Trabalho Futuro	36
5.4.	Apreciação final	37
6.	Referências	39
7.	Anexos	42
7.1.	Anexo A - Método de Quantificação do teor de pó	42
7.2.	Anexo B - Controlo do perfil do gargalo das garrafas usadas com vodka	44
7.3.	Anexo C - Controlo do perfil do gargalo das garrafas usadas com solução hidroalcoólica	46

Notação e Glossário

Abs Absorvância

Lista de Siglas

UV-Vis Ultravioleta-Vísivel

SEM Microscopia Electrónica de Varrimento

TCA 2,4,6-Tricloroanisol

ROSA Taxa óptima de vapor aplicado

RES1 Resina de Permuta Iónica 1

RES2 Resina 2

RES3 Resina 3

RES4 Resina 4

RES5 Resina 5

POLY1 Elastómero 1

POLY2 Elastómero 2

PVDC Cloreto de Polivinilideno

TS Tratamento de Superfície

I&D Investigação e Desenvolvimento

FEUP Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

RCP Rede de Competência em Polímeros

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Presentemente, a utilização ou não da rolha de cortiça, é uma questão central tanto na indústria do vinho como na das bebidas espirituosas. Os produtores vêem-se, hoje em dia, forçados a escolher entre as tradicionais rolhas de cortiça e as novas rolhas de plástico e de rosca. A rolha é o produto mais famoso da indústria corticeira e, graças a uma crescente aposta na investigação e desenvolvimento, os grandes mercados internacionais têm à sua disposição uma gama completa deste utensílio de forma a adaptarem-se à enorme diversidade de garrafas e a todo o tipo de bebidas alcoólicas.

Contudo, existem ainda potenciais novos mercados não dominados pela indústria da cortiça, como é o caso do mercado das bebidas espirituosas. O principal entrave na conquista deste mercado é a presença, na rolha, de compostos polifenólicos que, quando em contacto com a solução migram para a bebida conferindo-lhe uma tonalidade amarelada. Esta migração é tanto maior, quanto maior o teor alcoólico da bebida. Contudo, se a presença destes compostos tem uma importância muito grande nos vinhos, a sua presença não é desejada no caso das bebidas brancas. Apesar de uma rolha de cortiça numa garrafa ser sinónimo de prestígio, os produtores de bebidas espirituosas acusam a cortiça de alterar a cor de milhões de garrafas, através da migração de matéria corante, da rolha para a bebida. Como exemplo de matéria corante, os taninos são compostos polifenólicos que entram na composição da cortiça, constituindo cerca de 6 % em massa. As bebidas destiladas brancas como a vodka não têm taninos. A migração de taninos da rolha para a bebida, por pequena que seja, origina uma mudança de cor facilmente detectável pelo olho humano.

Assim, o desenvolvimento de uma solução para as rolhas de cortiça, quando utilizadas em bebidas brancas espirituosas, que não altere o aspecto visual da bebida, apresenta-se como uma das principais preocupações da empresa Amorim & Irmãos.

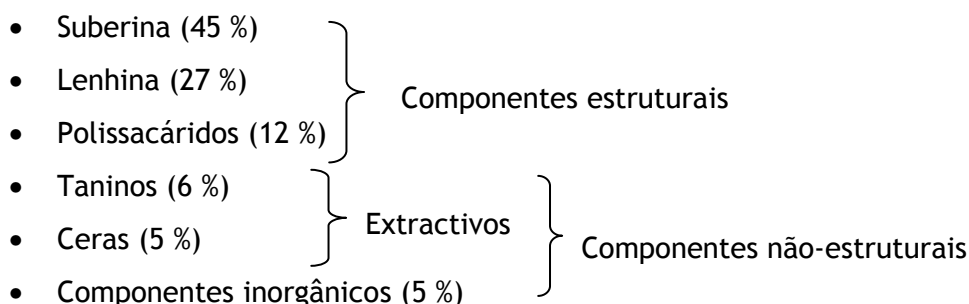
1.2 Composição Química da Cortiça

A compreensão da estrutura dos compostos responsáveis pelo amarelecimento da bebida é um dos aspectos importantes para a resolução do problema acima descrito.

A composição química da cortiça não é ainda totalmente conhecida. Diferentes autores apresentaram uma ampla variação de valores devido ao uso de diferentes amostras de cortiça e diferentes métodos de análise. A constituição química deste material natural depende de vários factores tais como a origem geográfica, as condições de solo e clima, a origem

genética, a dimensão e idade da árvore, condições de crescimento, entre outros (Pereira, 1988; Conde *et al.*, 1998; Conde *et al.*, 1999).

Os compostos químicos da cortiça podem ser divididos em seis grupos:



1.2.1 Componentes estruturais

Os componentes estruturais são macromoléculas constitutivas das paredes celulares da cortiça. São insolúveis, de natureza polimérica e conferem às células a sua forma e grande parte das suas propriedades físicas e químicas.

1.2.2 Componentes não-estruturais

Os componentes não-estruturais são os extractivos e os componentes inorgânicos. Os extractivos são compostos de baixo peso molecular facilmente extraídos das células de cortiça com diferentes tipos de solventes, sem afectar sensivelmente as suas propriedades mecânicas.

Os extractivos incluem várias famílias de compostos e geralmente são classificados em dois grandes grupos: os compostos de natureza lipídica, extraídos por solventes de baixa polaridade (diclorometano, benzeno, hexano, éter, acetato de etilo); e os compostos fenólicos solubilizados com solventes polares (etanol, metanol e água).

Os compostos fenólicos representam 6 a 9 % do peso seco da cortiça. Esta fracção inclui compostos fenólicos simples e principalmente poliméricos, podendo ser extraídos com relativa facilidade por soluções hidroalcolicas e pelo vinho.

• Compostos Fenólicos

A composição fenólica da cortiça inclui 2 grupos: compostos fenólicos simples e poliméricos. Os fenóis simples presentes na cortiça incluem, ácido elágico, ácido gálico, ácido protocatecuico, ácido caféico, vanilina, aesculetina, escopoletina, ácido ferúlico, coniferaldeído, sinapaldeído, siringaldeído, ácido benzóico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido p-

cumárico, acetovanilona, entre outros (Figura 1A). Apesar de alguma divergência de teores destes compostos, devido ao tipo de solvente extracção utilizado, o ácido elágico é largamente predominante, variando de 2 a 5 mg/g de rolha, enquanto os teores dos outros compostos são da ordem de dezenas ou centenas de $\mu\text{g/g}$ de rolha (tabela1). A concentração de fenóis simples tende a aumentar com a diminuição da qualidade visual da rolha de cortiça natural e varia bastante em função da idade da árvore e do local de extração da amostra no tronco (Kahn, 2000).

Os **taninos** representam uma fracção importante da composição fenólica da cortiça, nomeadamente os elagitaninos ou taninos hidrolisáveis: castalagina, vescalagina, grandinina, roburina A, roburina D, roburina E e o ácido valoneico bilactona, assim como vescalina e castalina provenientes da hidrólise da vescalagina, castalagina (Figura 1B). A concentração destes compostos pode facilmente atingir a dezena de mg/g de rolha, sendo que a castalagina é largamente maioritária, representa em média cerca de 50 % da concentração total dos elagitaninos.

Os **taninos hidrolisáveis** são formados por catiões flavílio unidos a glucose, na maioria dos casos a D-glucose. Este tipo de taninos é constituído por uma molécula de açúcar ligada a um composto fenólico, principalmente o ácido gálico (taninos gálicos) ou o ácido elágico (taninos elágicos) (Barquette & Trione, 1998). Estes compostos não aparecem naturalmente nas uvas, sendo a sua presença no vinho de origem exógena como resultado de certas práticas vinícolas, tais como a utilização de barricas, cuja madeira é rica em taninos hidrolisáveis.

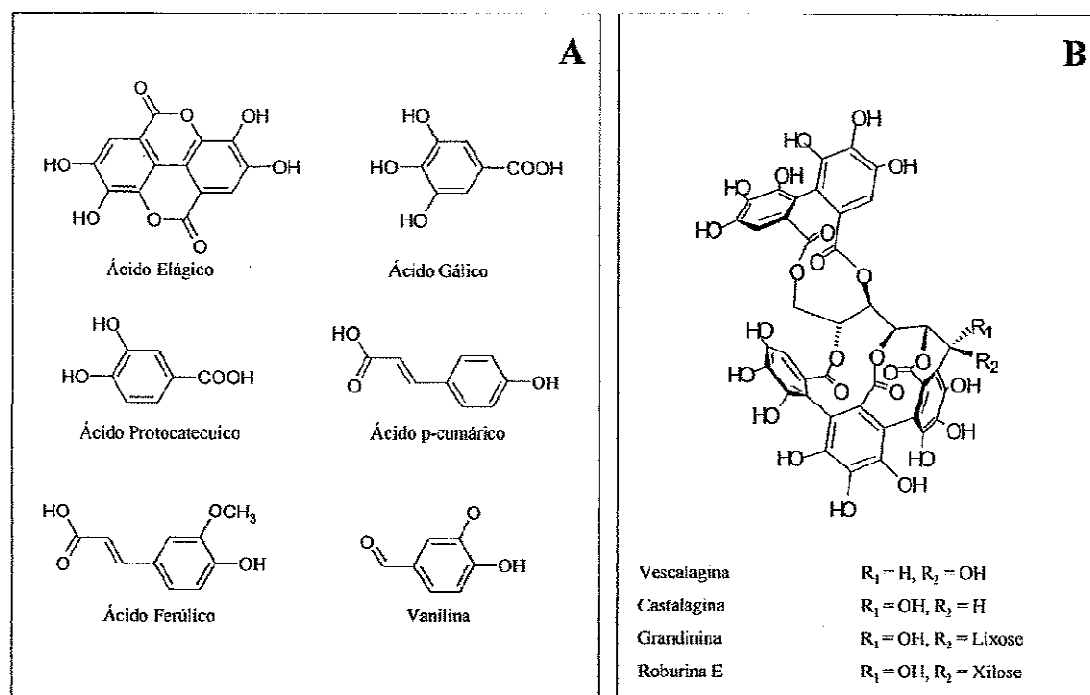
Por outro lado, os **taninos condensáveis** são estruturas macromoléculares que resultam da polimerização de estruturas de flavonol, flavanol e leucoantocianidinas. Esta última é pouco estável e origina leucocianidina e leucodelphinidina. Porém, quando em trímero torna-se estável originando um polímero habitualmente designado de proantocianidina.

Alguns autores interessaram-se pelo efeito das diferentes operações industriais ao longo do processo de fabrico de rolhas, na composição fenólica da cortiça, especialmente os ácidos elágico e gálico, durante as etapas de cozedura e lavação (Peña et al., 1999).

Os compostos polifenólicos desempenham um importante papel nas características sensoriais dos alimentos. Nos vinhos, constituem um parâmetro de qualidade devido ao seu contributo para as suas características organolépticas, particularmente para a cor (antocianinas) e para as sensações gustativas, nomeadamente ao nível da adstringência e do amargor (ácidos fenólicos e flavanóis) (Ribichaud & Noble, 1990). A adstringência deve-se à reacção de precipitação com as enzimas da saliva (Bate-Smith, 1954; Haslam & Lilley, 1988; Allen, 1994).

De uma maneira geral, estes compostos são biologicamente activos, os quais possuem propriedades farmacológicas importantes (antioxidantes, anti-inflamatórios, antibacterianos, etc.).

Figura 1– Principais compostos fenólicos simples (A) e poliméricos (taninos hidrolisáveis) (B) da cortiça.



Na tabela 1 são apresentadas as concentrações dos compostos fenólicos que maioritariamente fazem parte da constituição química da cortiça, segundo diferentes autores.

Tabela 1 - Concentração dos compostos polifenólicos maioritários da cortiça, segundo diferentes autores. Extracções realizadas em grânulos de cortiça.

Compostos	Concentração de compostos fenólicos		
	<i>Kahn (2000)</i>	<i>Varea et al. (2001)</i>	<i>Peña-Neira et al. (2004)</i>
	(/g rolha/l)	(/rolha)	(µg/g rolha)
	(acetona/água 70/30)	(metanol/água, 80/20)	(metanol/água 80/20)
Taninos elágicos	6 a 12 mg eq. ac. elágico	1.8 a 11.4 mg	-
Ácido valoneico bilactona	0.12 a 1.3 mg eq. ac. elágico	-	-
Fenóis simples:			
- ácido elágico	2 a 5 mg	11 a 52 µg	17 a 78 µg
- ácido gálico	250 a 260 µg	0.4 a 4.5 µg	4 a 18 µg
- ácido protocatecuico	100 a 170 µg	1.8 a 6.2 µg	2 a 9 µg
- outros compostos	2 a 250 µg	3.2 a 9.6 µg	9 a 17 µg
Taninos condensados	0.02 a 0.18 eq. cianidina	-	-

1.3 Tipos de vedantes de cortiça

A vedação de um vinho, se prolongada no tempo, promove a sua maturação, ou seja, o seu envelhecimento nobre através de inúmeros processos físico-químicos que ocorrem, quer entre os seus componentes, quer entre estes e as substâncias que compõem o ambiente interno da garrafa. Esta evolução gradual do vinho em garrafa dá-se num ambiente com baixíssimo teor de oxigénio, mas necessário e suficiente para fazer evoluir o vinho correctamente. No entanto, a escolha do vedante é determinante para esta evolução e deve ser feita em função do tipo de vinho e do período de estágio em garrafa.

As rolhas de cortiça podem ser classificadas em vários tipos: rolha natural, colmatada, técnica, aglomerada, champanhe e capsulada.

1.3.1 Vedantes de cortiça versus cápsulas de rosca

As cápsulas de rosca (*screw-caps*) começaram a ser desenvolvidas na década de 50 na Suíça. São formados por uma cápsula de alumínio e por uma junta, especialmente desenvolvida para permitir o contacto com a bebida. Estas juntas (*liners*) são formadas por polietileno e PVDC (cloreto de polivinilideno) e de acordo com a sua composição conferem uma maior ou menor permeabilidade aos gases. Dependendo do tipo de junta usada, em certos vedantes a permeabilidade aos gases poderá ser demasiado reduzida, não permitindo a entrada de oxigénio essencial para os processos evolutivos do vinho, levando ao aparecimento de aromas de redução desagradáveis (ovos podres, petrificação, couve, entre outros).

No caso das bebidas espirituosas, por se tratar de bebidas de consumo rápido, as desvantagens apresentadas relativamente a este tipo de vedante tem pouca relevância. Ao contrário da rolha de cortiça, a cápsula de rosca não amarelece a bebida (figura 2). Por estes motivos, a rolha de cortiça tem pouca representatividade no mercado das bebidas espirituosas.



Figura 2 - Rolha de cortiça capsulada versus cápsula de rosca.

1.4 Abordagens ao Problema da Matéria Corante

O departamento de I&D da Amorim & Irmãos em colaboração com a FEUP/ RCP tem vindo a apostar na resolução do problema da coloração de bebidas brancas aquando o uso de rolhas de cortiça como vedantes.

Foram apresentadas já duas abordagens possíveis, sendo que uma foi excluída dados os resultados obtidos.

1.4.1 Extracção Sólido-Líquido

A extracção sólido-líquido da matéria corante constituinte da cortiça é uma das abordagens ao problema (figura 3). Contudo os processos de extracção são muito lentos para uma efectiva extracção da matéria corante. A quantidade de compostos polifenólicos nas rolhas é importante, dado que pequenas quantidades destes compostos nas bebidas conferem uma cor amarelada e um sabor adstringente.



Figura 3 - Extracção sólido-líquido de compostos polifenólicos.

1.4.2 Desenvolvimento de um revestimento que retarde a migração de matéria corante

Estudo dos Mecanismos Barreira

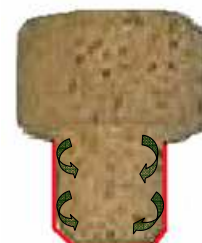
Uma outra abordagem para impedir a migração de matéria corante para a bebida é o desenvolvimento de um revestimento que seja pouco permeável aos compostos polifenólicos. No entanto, este revestimento deverá ser compatível com a alimentação humana, transparente, flexível, acompanhar a elasticidade da rolha de cortiça, quimicamente estável e apresentar uma boa aderência à cortiça.

Com base no conhecimento da Amorim&Irmãos, nomeadamente no que diz respeito à caracterização estrutural da matéria extractável da cortiça, com base em referências bibliográficas e em contacto com os fornecedores, foram estudados vários mecanismos susceptíveis de serem explorados como barreira à migração de matéria corante. Estes estudos permitiram fazer uma pré-selecção de resinas/ polímeros com potencial para esta aplicação, assim como a forma de os caracterizar e de os modificar.

Os dois grandes mecanismos barreira susceptíveis de serem usados, sendo que com o segundo apresentado já foram realizados testes, encontram-se apresentados de seguida.

- **Mecanismo baseado em resinas com baixa permeabilidade aos compostos polifenólicos corados**

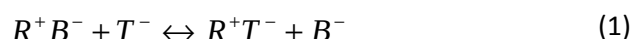
Idealmente, um revestimento que não seja permeável ou pouco permeável aos compostos polifenólicos e que, paralelamente possua todas as características exigidas para esta aplicação - compatibilidade alimentar, boa aderência à cortiça, boa resistência físico-mecânica e flexibilidade - apresenta-se como a solução mais simples e promissora para esta aplicação.



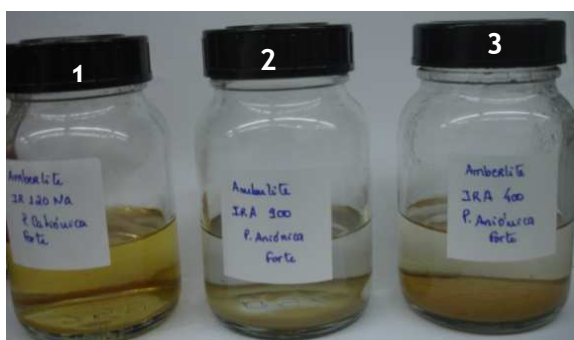
Foi importante conhecer, assim, o tipo de compostos que migram da cortiça para a solução, conferindo-lhe cor. Estudos anteriores permitiram caracterizar a matéria extractável da cortiça. Os ácidos elágico e gálico são os mais extraídos, acompanhados pela vescalagina e vanilina (Fernandes et al., 2009). Estas moléculas possuem, no entanto, um baixo peso molecular o que dificulta a pesquisa de um revestimento com baixa permeabilidade a estes compostos.

- **Mecanismo baseado em resinas de permuta iónica**

Foi já verificado experimentalmente pela FEUP que, colocando uma solução hidroalcoólica contendo matéria corante em contacto com uma resina de carga fixa positiva, ocorre uma permuta aniónica (equação 1) obtendo-se uma solução final incolor e translúcida (figura 4).



Da mesma forma foi demonstrado que, utilizando a mesma solução hidroalcoólica, na presença de uma resina com carga fixa negativa, não há qualquer alteração da concentração de matéria corante em solução e portanto não existe afinidade entre esta e a resina. Foi assim concluído que, os extractáveis da cortiça possuem carga efectiva negativa.



Legenda:

- 1 - Permuta catiónica forte (Amberlite IR 120 Na)
- 2 - Permuta aniónica forte (Amberlite IRA 900)
- 3 - Permuta aniónica forte (Amberlite IRA 400)

Figura 4 - Solução corada em contacto com três tipos de resina de permuta iónica.

1.5 Contributos do Trabalho

A estratégia da Amorim & Irmãos, S.A. para fazer face a estas ameaças passou por reestruturações industriais profundas e por Investigação & Desenvolvimento. Em Dezembro de 1999 foi criado o Departamento de Investigação & Desenvolvimento, o qual se veio dedicar ao problema do gosto a mofo, tendo encontrado soluções industriais para o problema e que envolveram duas patentes, pedidas em 2002 e 2007. Paralelamente, a estratégia de Investigação & Desenvolvimento da empresa passa pelo desenvolvimento de produtos e pelo aprofundamento do seu conhecimento, nomeadamente na sua interacção com as bebidas alcoólicas e espirituosas para os quais estão destinados.

Este projecto enquadra-se no esforço da Amorim&Irmãos em reforçar a sua aposta na investigação numa área que permitirá criar uma gama inovadora de produtos num mercado muito ambicionado e com elevado grau de disseminação - rolhas de cortiça para bebidas espirituosas brancas. Num sector em que Portugal é líder mundial, este projecto visa também consolidar a quota internacional de mercado obtida pela rolha de cortiça, numa altura em que é imperativo enfrentar um concorrente que se instalou de uma forma substancial, os vedantes alternativos.

1.6 Organização da Tese

A tese está dividida em cinco capítulos. O capítulo 1, introdução, dá ao leitor a noção do problema da rolha de cortiça quando usada como vedante em bebidas espirituosas brancas. Faz uma breve abordagem aos taninos e sua origem, assim como o percurso feito pela empresa no sentido de resolver o problema. No capítulo seguinte, está descrito o estado de arte sobre estudos relacionados com a extracção de compostos indesejados presentes na cortiça. Estes estudos serviram de apoio ao presente estudo.

No capítulo 3, encontram-se descritas todas as metodologias estudadas, bem como o método adoptado para a quantificação de compostos polifenólicos corados. Neste capítulo apresentam-se os processos de aplicação laboratorial, semi-industrial e industrial dos revestimentos, assim como o seu desempenho, avaliado em maceração e em garrafa.

O capítulo 5 refere-se às conclusões gerais mais importantes deste estudo, baseadas nos resultados obtidos no capítulo anterior. Por último, no capítulo 6, refere-se à avaliação geral do trabalho realizado.

2 Estado da Arte

Diversos estudos demonstraram que alguns componentes não estruturais da cortiça podem ser extraídos quando esta é macerada em solução hidroalcoólica (Conde *et al.*, 1998; Fernandes *et al.*, 2009). Por exemplo, os compostos fenólicos, e mais propriamente ácidos e aldeídos fenólicos podem migrar para os vinhos após o seu engarrafamento, podendo ser responsáveis por odores e sabores ou podendo ainda ser precursores de outros compostos (Mazzoleni *et al.*, 1994). Os taninos hidrolisáveis também podem formar complexos com as antocianinas influenciando a cor e ainda modificar a adstringência dos mesmos (Singleton & Trousdale, 1992). Esta influência pode ocorrer de forma directa ou indirecta, através de interações químicas e físicas com outros constituintes, afectando o pH, a disponibilidade de O₂ e a solubilidade de alguns compostos voláteis (Nishimura & Matsuyama, 1989; Piggot *et al.*, 1992; Conner *et al.*, 1994; Conner *et al.*, 1999b).

Dos compostos fenólicos extraíveis da cortiça, foram identificados os seguintes compostos: ácidos fenólicos (gálico, protocatecuico, vanílico, elágico), aldeídos fenólicos (protocatecuico, vanilina, ...) entre outros (Conde *et al.*, 1998). Quanto à fracção constituída pelos taninos, foram identificados elagitaninos, vescalagina, castalagina, entre outros (Cadahía *et al.*, 1996).

Não existe, actualmente, nenhuma solução no mercado para impedir a migração de compostos polifenólicos das rolhas de cortiça para as bebidas espirituosas e pouca investigação tem sido feita neste sentido. Existem invenções que desvendam pré-tratamentos da cortiça para a extracção de compostos polifenólicos. Estes estudos foram principalmente desenvolvidos para a eliminação de um composto fenólico específico, o TCA (2, 4, 6 - triclороанisol), responsável pelo famoso “gosto a rolha”.

Os vários métodos propostos para extracção de odores da cortiça, incluem a utilização de água ou solventes orgânicos, a utilização de um fluido denso líquido sob pressão (10 a 600 bar) e a temperaturas entre os 10 e 120 °C (processo de DIAMOND) (LUMIA *et al.*, 2001), ou ainda a utilização de misturas hidroalcoólicas no estado de vapor, a temperaturas até aos 100 °C e pressões até 2 bar (Bordado *et al.*, 2003).

A utilização de alguns solventes orgânicos tem um risco acrescido para o consumidor e de uma forma geral, para o meio ambiente. Por outro lado, processos envolvendo elevadas temperaturas e/ou pressões, como o processo DIAMOND, implicam elevados custos.

O sistema designado por ROSA (*Rate of Optimal Steam Application*), é um processo através do qual é possível reduzir de forma muito significativa os compostos com aromas desagradáveis, e em particular TCA, sendo estes arrastados por vapor de água (Cabral et al., 2003).

Em 2007 foi realizado um estudo referente à aplicação de um revestimento na cortiça composto por dois filmes, sendo o primeiro hidrofílico (como por exemplo celulose) e o segundo hidrofóbico (como por exemplo o silicone). Este estudo não menciona a aplicação a que se refere, nem comenta o desempenho como barreira à migração de compostos polifenólicos e o desempenho físico-mecânica dos revestimentos seleccionados (Schmidt et al., 2007).

Uma outra aproximação para impedir a migração de matéria corante da rolha para a bebida é o desenvolvimento de um revestimento que seja pouco permeável aos compostos polifenólicos. A utilização de um revestimento de silicone, aplicado por imersão, foi já proposto como revestimento da rolha, prevenindo a adsorção/desorção de TCA e a migração de outros compostos, nomeadamente dos taninos (Watkins, S., 1997).

Estudos conduzidos na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, entre 2004 e 2006 (Águia, C., Gomes, P., 2005; Borges, F., Oliveira, F., 2006), concluíram que os processos de extracção de taninos utilizando água ou um solvente orgânico, são muito lentos para uma extracção efectiva da matéria corante. As quantidades de compostos polifenólicos nas rolhas é bastante elevada e pequenas quantidades destes compostos presentes na bebida conferem-lhe cor amarelada.

Estudos conduzidos no laboratório da Rede de Competência em Polímeros demonstraram que vários polímeros e resinas comerciais apenas retardam o processo de migração da matéria corante para a bebida (Cabral et al., 2008).

O presente projecto visa o desenvolvimento de um revestimento de elevado desempenho para rolhas de cortiça, baseados em membranas/ filmes poliméricos, que sirva de barreira à migração dos compostos polifenólicos da rolha para bebidas espirituosas brancas. Este estudo contribuirá de forma positiva e inovadora na bibliografia existente acerca dos problemas inerentes das rolhas de cortiça. Este desenvolvimento, a ser bem sucedido permitirá o incremento das rolhas de cortiça no mercado das bebidas espirituosas.

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Este capítulo descreve de forma sucinta o trabalho realizado durante todo o projecto. Inicialmente, após pesquisa bibliográfica, foi necessário entrar em contacto com vários fornecedores de resinas/ polímeros comerciais e testar em laboratório quais os mais promissores e desenvolver um método de aplicação do revestimento, quer laboratorialmente, quer industrialmente.

3.1 Pesquisa e teste preliminar de polímeros comerciais

Após o estudo dos mecanismos de barreira susceptíveis de serem usados, o projecto incidiu directamente na procura de resinas de permuta catiónica e polímeros com baixa permeabilidade aos compostos corados. Na tabela 2, estão apresentadas as resinas e polímeros estudados.

Tabela 2 - Resinas testadas como potenciais barreiras à migração de compostos corados.

Resina/ Polímero	Empresa	Mecanismo barreira	T filmificação / °C	Barreira	Aspecto
RES1	Neoresins	permuta iónica	35	+	+
POLY1	Sigma-Aldrich	Baixa permeabilidade	---	-	+
POLY2	Wacker	Baixa permeabilidade	100	+	+
RES2	Rohm & Haas	Baixa permeabilidade	110	+	+
RES3					
RES4	Rohm & Haas	Baixa permeabilidade	7	+	Rolhas esbranquiçadas
RES5	Lubrizol	Baixa permeabilidade	6	+	Rolhas esbranquiçadas

Testes preliminares com estas resinas foram realizados, quer através da maceração com solução hidroalcoólica 50 % (V/V) de grânulos utilizados no fabrico de rolhas aglomeradas (figura 5), quer através da maceração completa de rolhas de cortiça.

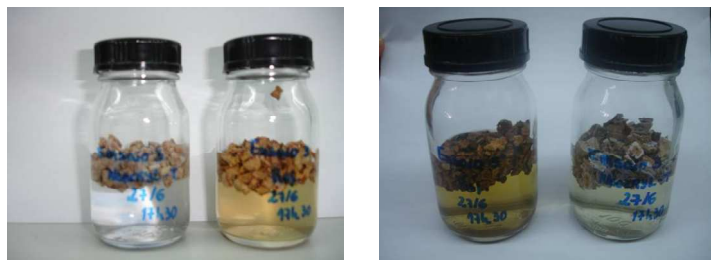


Figura 5 - Maceração de granulado de cortiça revestido com resina RES1 e sem revestimento (Ref.), após 0 dias (à esq.) e após 6 dias (à direita).

No caso das rolhas aglomeradas, uma vez que o revestimento aplicado nos grânulos dificultava, posteriormente o processo de aglomeração da cortiça, decidiu-se aplicar o revestimento na rolha após aglomeração.

Os sistemas que mostraram melhor desempenho no retardamento da migração de matéria corante foram os sistemas compostos por RES1/ POLY1 e RES2/POLY1. Mais tarde, verificou-se que o polímero POLY1 não só tinha função de proteger a primeira película aplicada, mas também retardar por si só, a migração destes compostos corados.

3.2 Processo de Aplicação Laboratorial do Revestimento

Durante o teste preliminar dos polímeros, foram, igualmente, explorados métodos de aplicação dos filmes poliméricos para garantir a formação de um filme uniforme e homogêneo, bem como a penetração do polímero nos poros da rolha de cortiça. Os três tipos de revestimento mais usados são: revestimento por imersão, por imersão sob vácuo e por spray.

Foram efectuados, por exemplo, ensaios para poder avaliar a aplicação do vácuo no revestimento das rolhas (figura 6) comparativamente ao modo de revestimento das rolhas por imersão. Foi verificado que a aplicação do vácuo melhora cerca de 10 %. Porém, esta possibilidade em termos industriais é inviabilizada, dado ser bastante dispendioso.

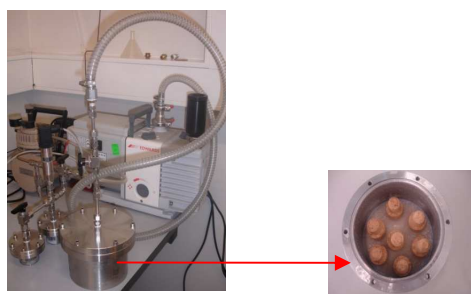


Figura 6 - Sistema de vácuo usado no revestimento de rolhas.

Perante os resultados com e sem aplicação de vácuo, o método adoptado em todos os ensaios é o de revestimento de rolhas por imersão, apresentado genericamente na figura 7.

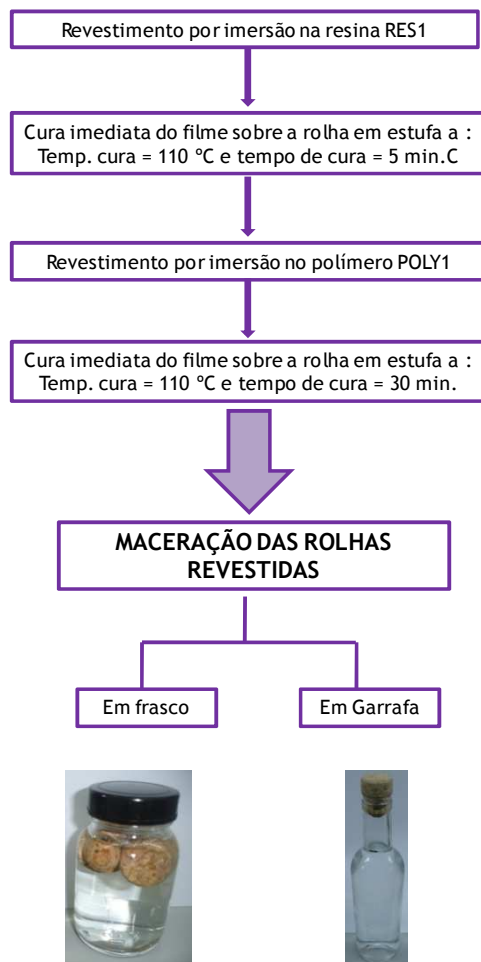


Figura 7 - Esquema representativo do revestimento laboratorial de rolhas.

3.2.1 Avaliação do desempenho das rolhas revestidas

O tipo de revestimento e a sua aplicação em rolhas de cortiça foram avaliados em termos de migração dos compostos polifenólicos corados, utilizando sistemas que simulam as bebidas espirituosas brancas em contacto com as rolhas revestidas. Estes sistemas são representados por uma solução hidroalcoólica 50 % (V/V).

O método de avaliação da migração de matéria corante de rolhas de cortiça revestidas foi o de espectrofotometria de UV-Vis (espectrofotómetro Jasco V-650), através da quantificação dos compostos polifenólicos que amarelecem as macerações de rolhas. O comprimento de onda usado é de 420 nm, correspondente à cor amarelada que conferem.

Maceração é o processo de extracção dos extractáveis da cortiça, nomeadamente os compostos polifenólicos. Neste processo, as rolhas revestidas e sem revestimento (referência) são colocadas em frascos e/ ou garrafas, contendo uma solução hidroalcoólica

50 % (V/V) - solução sintética que simula a bebida branca. O contacto das rolhas com esta solução permite a extracção de compostos que conferem cor à maceração.

A avaliação do desempenho das rolhas através da maceração de duas rolhas em frasco de 200 mL ou de uma rolha em frasco de 60 mL, é o método mais rápido e expedito na análise de alteração da cor da solução hidroalcoólica ao longo do tempo. A avaliação do desempenho em garrafas seladas com rolhas revestidas é um método mais longo e moroso, mas mais importante na validação final do desempenho do revestimento.

Em ambos os procedimentos (maceração em frasco e/ ou garrafa) foram utilizadas condições normais e/ou aceleradas. Nas condições normais, os frascos de maceração e as garrafas (umas na posição vertical e outras na posição horizontal) encontram-se à temperatura ambiente. Nas condições aceleradas, os frascos e as garrafas (na posição horizontal) encontram-se dentro de uma estufa de agitação orbital, à temperatura controlada de 30/ 35 °C e em constante agitação (figura 8).



Figura 8 - Ensaios acelerados, em garrafa, na estufa de agitação orbital.

Nas figuras 9 e 10, são apresentados os resultados da avaliação do desempenho do revestimento (sistema composto por RES1/POLY1) de rolhas de falange. O método de revestimento foi por imersão simples e por imersão na presença de vácuo. As garrafas com solução simulante foram seladas com rolhas revestidas e sem revestimento. Estas garrafas foram sujeitas a dois tipos de condições: condições aceleradas e condições normais.

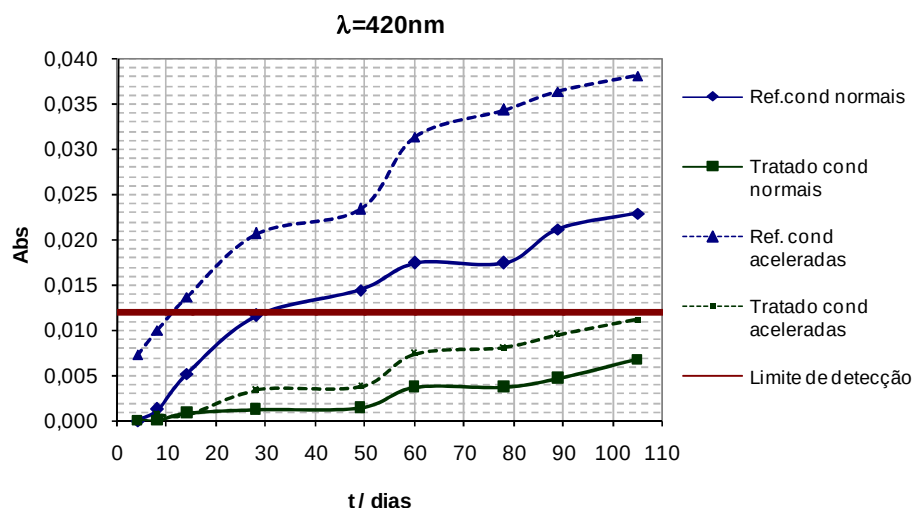


Figura 9 - Evolução da absorvância a 420 nm da solução hidroalcoólica em garrafa deitada, à temperatura ambiente e em condições aceleradas, vedada com uma rolha revestida (RES1 + POLY1) e uma rolha sem revestimento. Revestimento por **imersão com ausência de vácuo**.

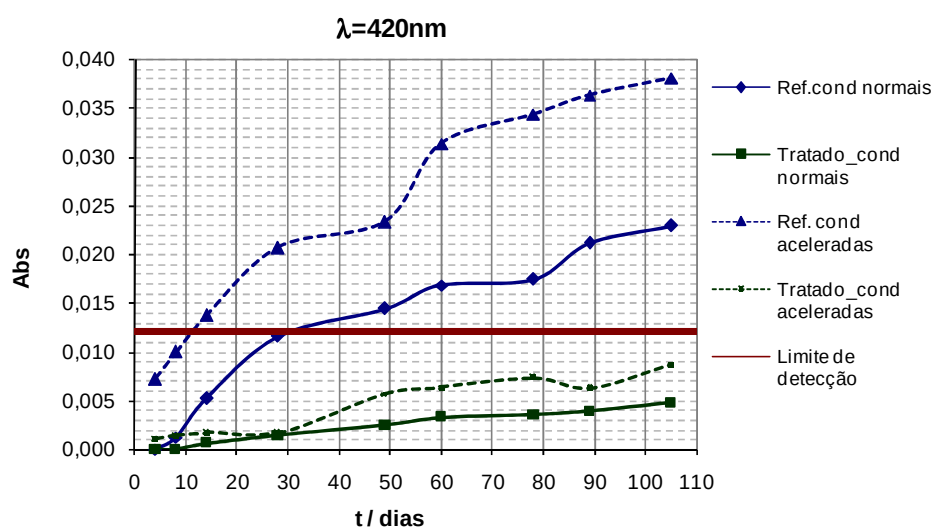


Figura 10 - Evolução da absorvância a 420 nm da solução hidroalcoólica em garrafa deitada, à temperatura ambiente, e em condições aceleradas, em contacto com rolha revestida (RES1 + POLY1) e rolha sem revestimento. Revestimento por **imersão com presença de vácuo**.

Para os dois tipos de revestimento, após 105 dias de contacto com a rolha, a solução simulante não atinge o valor limite de detecção visual de cor na solução (absorvância = 0,012), quer em condições de maceração normais quer aceleradas. A referência em condições aceleradas apresenta cor ao fim de 10 dias, enquanto que, em condições normais apresenta cor ao fim de 30 dias.

Apesar da presença de vácuo facilitar a penetração da resina nos poros da rolha, esta diferença não é assim tão significativa que compense os custos envolvidos para a produção de

vácuo. Deste modo, os ensaios seguintes foram apenas realizados por imersão da rolha na resina, sem vácuo.

Foram, igualmente, revestidas rolhas, por imersão, seguindo o sistema composto por RES2 + POLY1. Garrafas com solução simulante foram seladas com rolhas revestidas e sem revestimento, deitadas à temperatura ambiente do laboratório. Em simultâneo foi analisada a evolução de absorvância para os primeiros dois meses, apresentada na figura 11. Ao fim de 103 dias, a diferença percentual de cor entre referência e tratado é de 86 %. Após diversas macerações e ensaios em garrafa, chegou-se à conclusão que este é o revestimento que apresenta melhor desempenho barreira à migração de compostos polifenólicos, funcionando como uma membrana composta muito pouco permeável a este tipo de compostos.

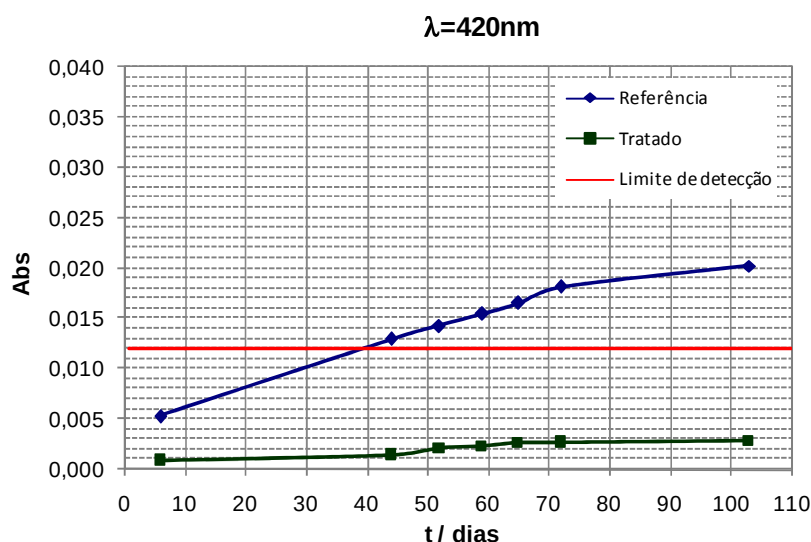


Figura 11 - Evolução da absorvância a 420 nm da solução hidroalcoólica em garrafa deitada, à temperatura ambiente, em contacto com rolha revestida (RES2 + POLY1) e rolha sem revestimento. Aplicação do revestimento por **imersão**.

A solução selada com rolha sem revestimento, ao fim de 40 dias apresenta cor, enquanto a solução selada com rolha revestida pelo sistema composto por RES2/POLY1 não apresenta cor ao fim de 103 dias. A diferença percentual entre referência e tratado ao fim dos 103 dias é de 86 %. O sistema de revestimento composto por RES1/POLY1, ao fim de 105 dias apresenta 71 % de diferença entre a referência e o tratado.

3.2.2 Análise do revestimento por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

De modo a analisar a espessura e uniformidade do revestimento, as rolhas foram fracturadas transversalmente com a ajuda de uma lâmina muito fina de modo a não quebrar o revestimento. Para analisar a superfície da rolha foi feito um corte muito fino sobre esta. A técnica usada neste tipo de análise encontra-se esquematizada na figura 12.

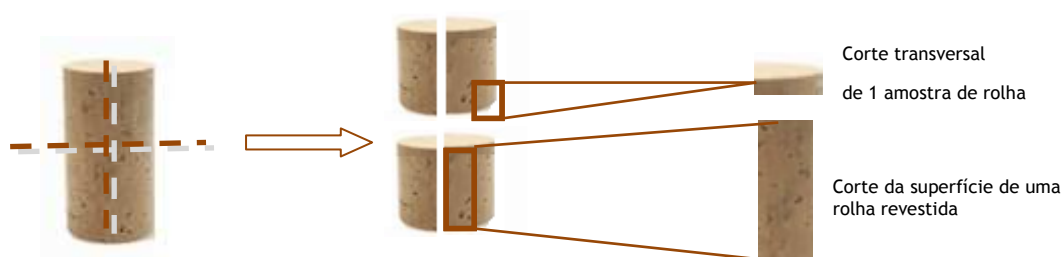


Figura 12 - Representação esquemática da preparação da amostra para análise SEM.

O objectivo das análises SEM, é verificar a espessura, homogeneidade e uniformidade do filme.

Revestiram-se rolhas com RES1, RES2, RES1 + POLY1 e RES2 + POLY1. A preparação das amostras para análise SEM foi a mesma apresentada anteriormente.

Na figura 13 são apresentadas as análises da superfície e o corte transversal de uma rolha revestida com RES1.

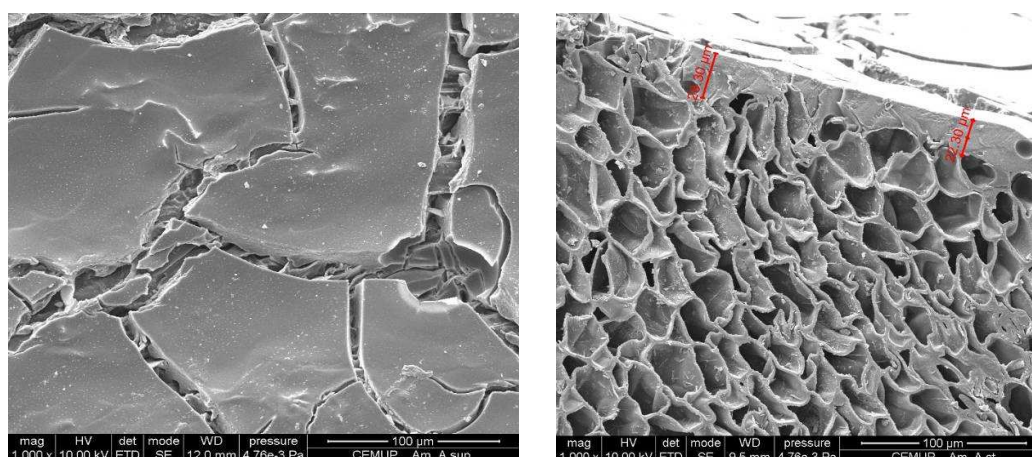


Figura 13 - Análise SEM de uma amostra da superfície da rolha (à esq.) e de um corte transversal da rolha (à direita), revestida com RES1.

O filme de resina RES1 fracturou à superfície da rolha. A espessura média do filme é de 25 µm.

Na figura 14 é apresentada a análise de uma rolha com revestimento composto (RES1 + POLY1).

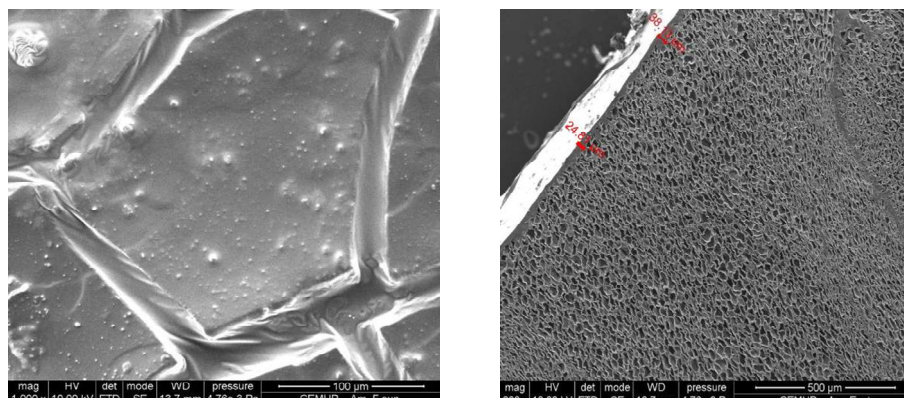


Figura 14 - Análise SEM de uma amostra de rolha à superfície (à esq.) e de um corte transversal (à direita), revestida com RES1 + POLY1.

Denota-se uma envoltória da zona fracturada pelo polímero elastomérico POLY1. Pela figura 14, à esquerda, observa-se a capacidade de plasticidade do polímero POLY1. A espessura média do revestimento composto é de, aproximadamente 31 µm.

Na figura 15 é apresentada a superfície (à esquerda) e o corte transversal (à direita) de uma rolha revestida. O revestimento usado foi a RES2.

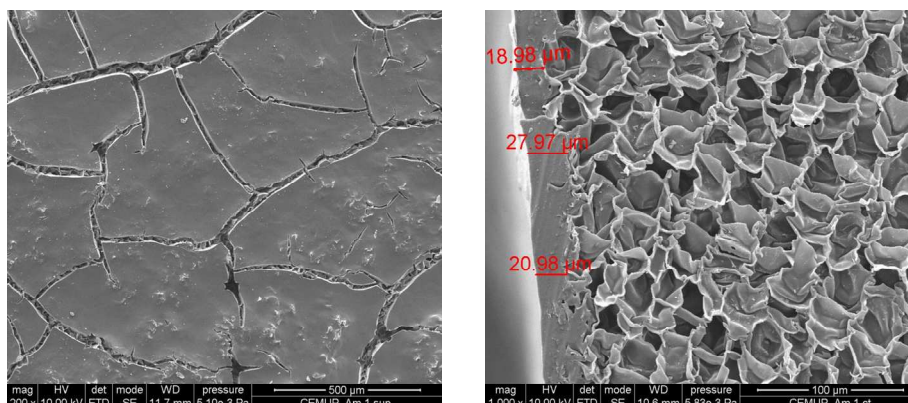


Figura 15 - Análise SEM de uma amostra de rolha à superfície (à esq.) e de um corte transversal (à direita), revestida com RES2.

O filme de resina RES2 fracturou à superfície da rolha, sendo as fracturas menores do que as apresentadas na figura 13. A espessura média do filme é de 23 µm.

Na figura 16 é apresentada a superfície (à esquerda) e o corte transversal (à direita) de uma rolha revestida. O revestimento composto usado foi RES2 + POLY1.

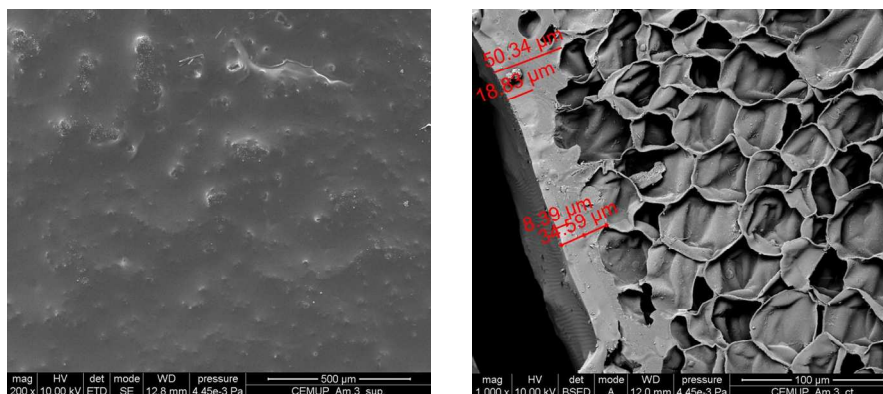


Figura 16 - Análise SEM de uma amostra de rolha à superfície (à esq.) e de um corte transversal (à direita), revestida com RES2 + POLY1.

A superfície da rolha apresenta-se uniforme. A espessura média do filme POLY1 é de 13 µm. A espessura média do filme RES2 é de 29 µm.

Perante estas análises e alguns testes de permeabilidade que, entretanto, foram realizados, concluiu-se que a resina RES1 é mais permeável do que a RES2 e em termos de análise SEM, a RES2 apresenta melhor aspecto e melhor aderência à cortiça do que a RES1, motivo pelo qual o estudo continuou apenas com o revestimento RES2.

3.2.3 Análise Sensorial de rolhas revestidas com RES2 e POLY1

Pela análise sensorial de rolhas revestidas com RES2 e/ou POLY1, verificou-se que quanto maior a temperatura de cura do polímero sobre a rolha, menor são os aromas detectados pelos provadores. Chegou-se à conclusão que o polímero POLY1 curado à temperatura de 100 °C não liberta nenhum aroma desagradável.

3.2.4 Avaliação do desempenho do revestimento em vodka

O revestimento RES2 + POLY1 foi aplicado por imersão em rolhas naturais de classe visual “Superior” e dimensões 30 x 19,5 mm, para testar em vodka da Avandis. O revestimento foi efectuado seguindo o procedimento descrito na figura 7.

Na figura 17 é apresentada a evolução da absorvância média para referência e tratado, para cada condição de ensaio (5 garrafas por condição).

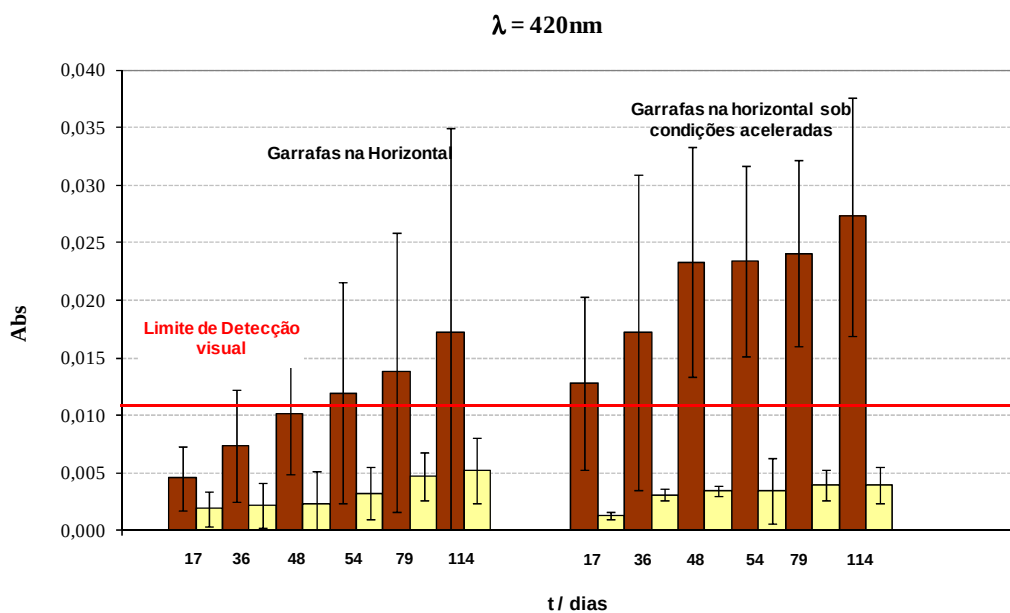


Figura 17 - Absorvância média a 420 nm e respectivos desvios, da vodka em garrafa nas duas modalidades (deitadas e deitadas em condições aceleradas), em contacto com uma rolha tratada (RES2 + POLY1 + tratamento de superfície) e não tratada, ao longo do tempo.

O teste de avaliação do revestimento com uma bebida real (vodka), apresenta resultados agradáveis, isto é, diferenças percentuais entre referência e tratado de 70 % (garrafas na horizontal) e 86 % (garrafas na horizontal em condições aceleradas de temperatura e agitação) ao fim de 114 dias.

Perante os resultados com o revestimento desenvolvido laboratorialmente e sua avaliação em solução simulante e em vodka, o próximo passo foi o estudo à escala semi-industrial e industrial.

3.3 Processo de Aplicação Industrial

O estudo de do revestimento de rolhas de cortiça à escala industrial, foi iniciado com uma instalação piloto.

3.3.1 Revestimento em Tambor Semi-Industrial

A máquina usada para tratamento de amostras de rolhas usada pela Unidade Industrial RARO foi adaptada para iniciar os ensaios de revestimento de rolhas (figuras 18 e 19).

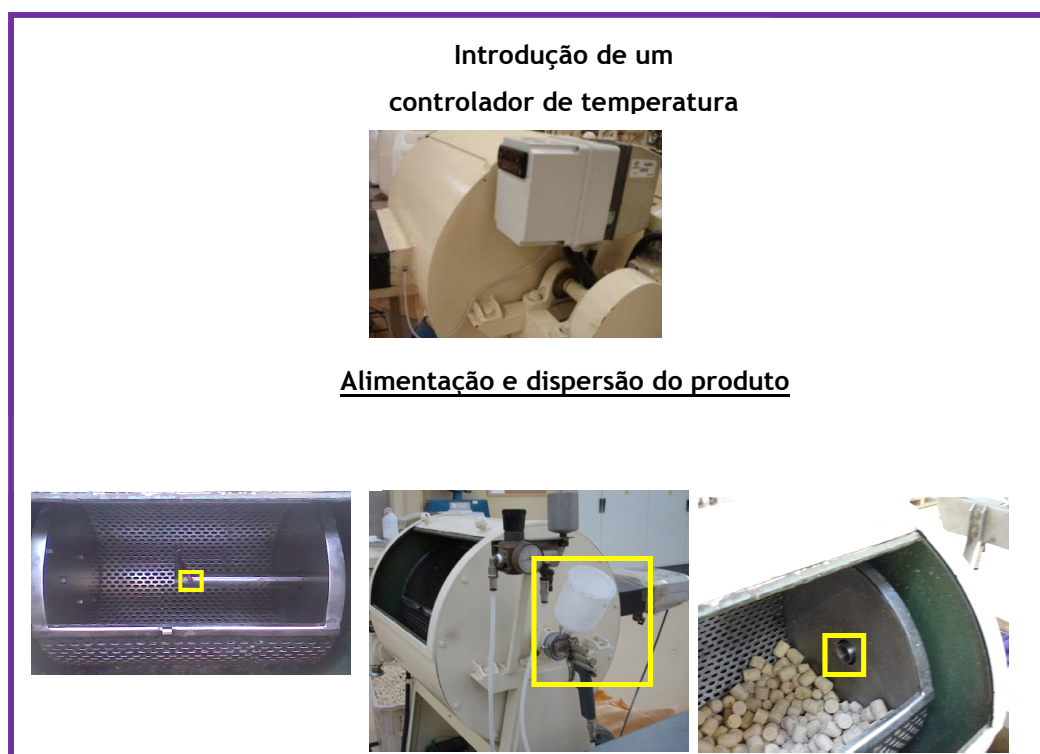


Figura 18 - Alterações do tambor semi-industrial.



Figura 19 - Tambor semi-industrial devidamente alterado para revestimento de rolhas de cortiça.

Foram ajustados tempos e temperaturas de cura da resina e do polímero, tendo sempre o cuidado com o controlo da humidade final da rolha.

O teor de água da rolha foi sempre controlado com um higrómetro. É de notar que, para fins de controlo de qualidade, a RARO considera valores de teor de água conformes na gama 4 a 8 %.

Para cada ensaio de revestimento foram usadas 700 rolhas naturais boleadas, de calibre 30 x 19,5 mm e de classe visual “Superior”.

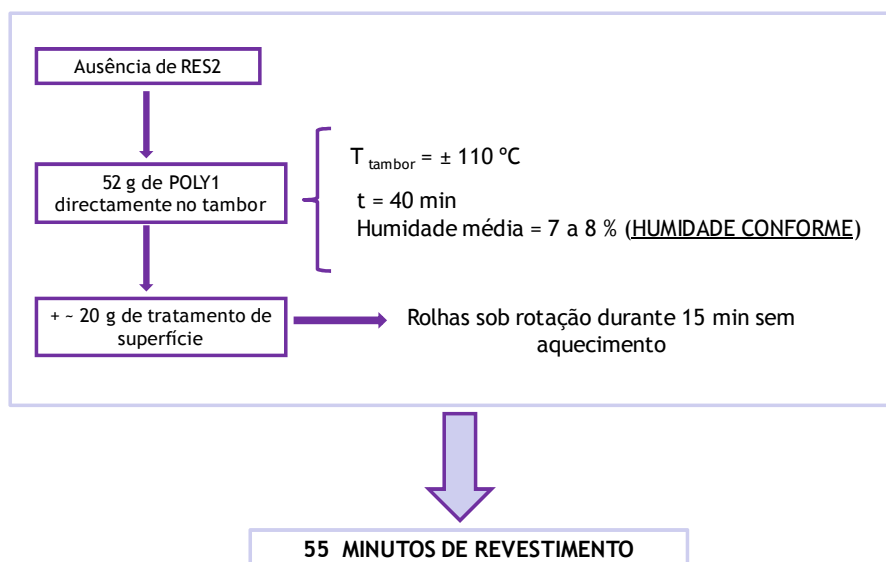


Figura 20 - Rolhas usadas para revestimento.

Imediatamente após a etapa de lavação do processo industrial, as rolhas que, apresentavam humidade média de 14 %, seguiram para a etapa de revestimento.

De seguida, são apresentadas esquematicamente as etapas de revestimento para três ensaios.

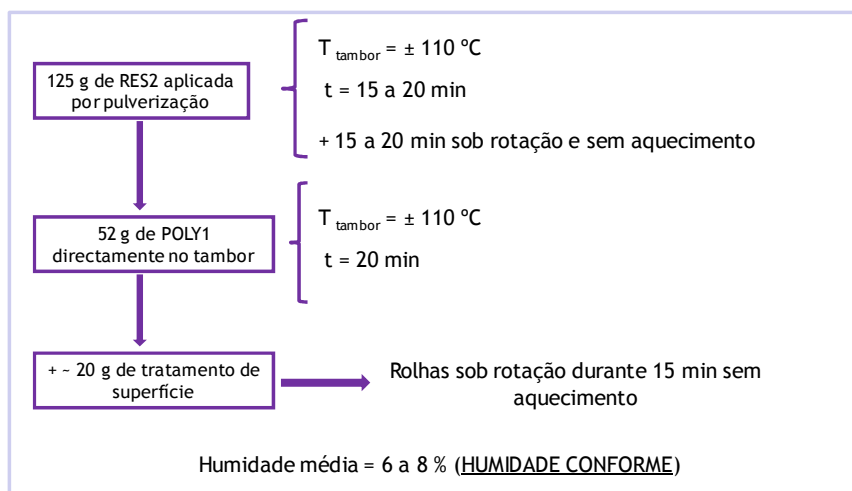
Ensaio 1:



O tratamento de superfície (elastómero de silicone), habitualmente usado na RARO, tem a finalidade de facilitar a inserção e extracção da rolha da garrafa.

Após este revestimento com POLY1, procedeu-se ao ensaio 2, que consiste no revestimento de rolhas do mesmo lote com RES2 + POLY1, para comparar a performance dos dois revestimentos. A RES2 foi aplicada por pulverização e o polímero POLY1 foi aplicado directamente sobre as rolhas.

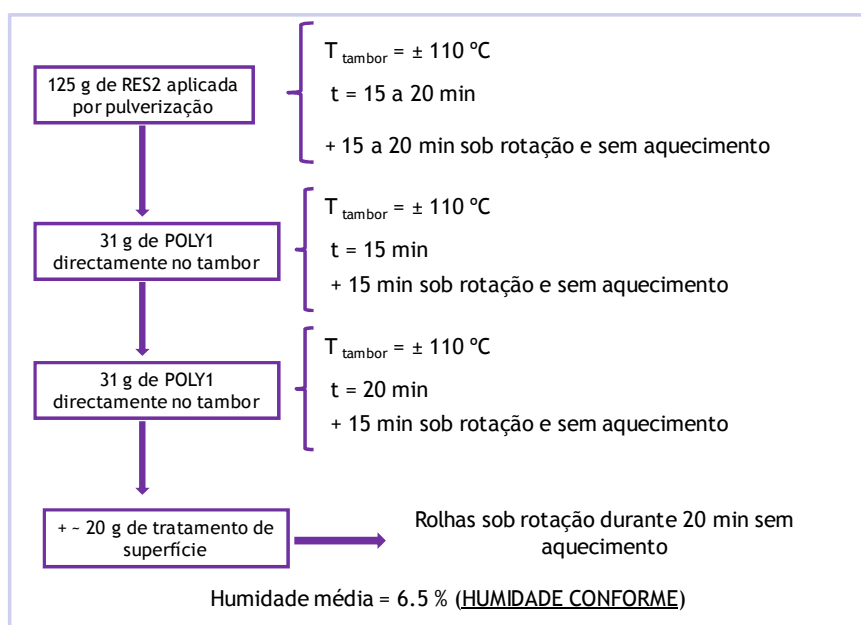
Ensaio 2: Revestimento com RES2 + POLY1



1H e 15 MINUTOS DE REVESTIMENTO

Uma vez que a aplicação do polímero POLY1 foi directa no tambor, e dado que o tambor é perfurado, a possibilidade de existir perdas deste polímero é grande. Assim sendo, o próximo ensaio é de todo idêntico ao ensaio 2, variando apenas a etapa de adição de POLY1. Neste caso, a quantidade do polímero foi repartida em dois, havendo cura sucessiva das duas camadas sobre a rolha.

Ensaio 3: Revestimento com RES2 + POLY1 + POLY1



2H DE REVESTIMENTO

A humidade final da rolha é um parâmetro importante de qualidade. Na figura 21 são apresentados graficamente os valores médios de humidade (30 rolhas) para os três ensaios apresentados anteriormente.

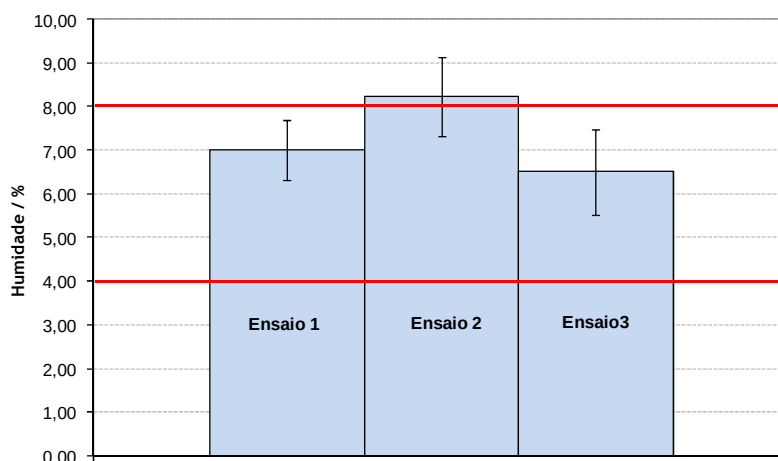


Figura 21 - Humidade média de rolhas revestidas semi-industrialmente, segundo os três ensaios.

Após revestimento e de modo a avaliar o seu desempenho retardador na migração de matéria corante, foram maceradas individualmente 10 rolhas, de cada ensaio, em frascos de 60 mL com solução hidroalcoólica 50 % (V/V). As macerações foram colocadas em estufa a 30 °C, de modo a acelerar a migração de matéria corante.

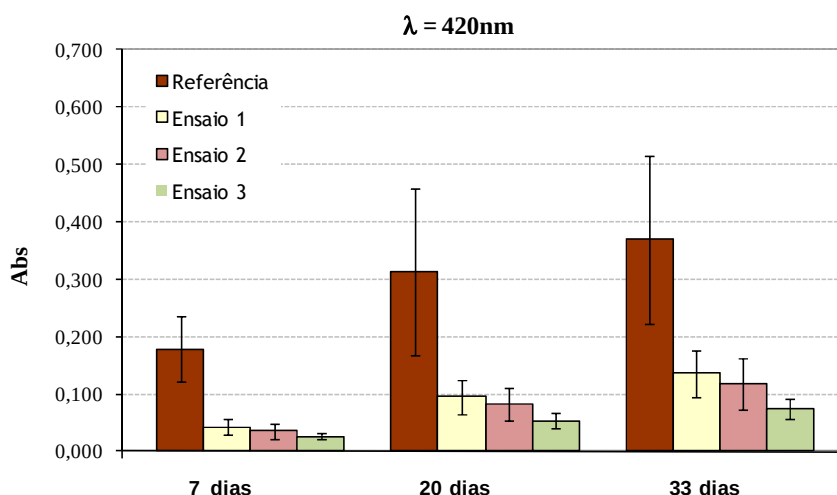


Figura 22 - Absorvância média a 420 nm e respectivos desvios, da solução hidroalcoólica das macerações individuais em frasco, para os três ensaios ao longo do tempo.

Foram ainda testados os três tipos de revestimento em garrafa com solução hidroalcoólica 50 % (V/V). Na figura 23 são apresentados, para cada ensaio, os valores médios de absorvância de 5 garrafas deitadas e em condições aceleradas (T=30 °C).

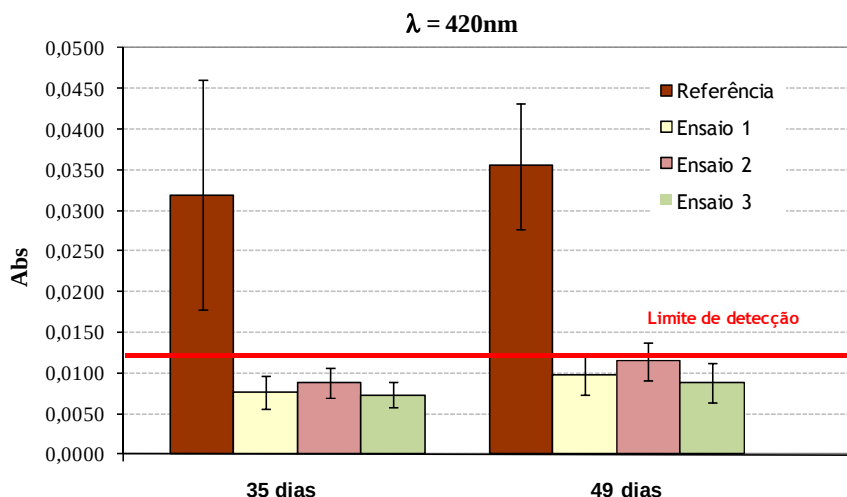


Figura 23 - Absorvância média a 420 nm e respectivos desvios, da solução hidroalcoólica em garrafa para os três ensaios ao longo do tempo.

Ao fim de 49 dias, não é perceptível cor nas garrafas com solução hidroalcoólica, seladas com rolhas revestidas, segundo os três ensaios. Rolhas revestidas apenas com POLY1 (ensaio 1) apresentam uma performance boa face às revestidas segundo as condições dos ensaios 2 e 3, que correspondem a revestimentos compostos (RES2 + POLY1). Ao fim de 49 dias de maceração em garrafa em condições aceleradas, a diferença percentual entre referência e tratado é de 72 %, 68 % e 75 % para o ensaio 1, 2 e 3 respectivamente.

3.4 Reoptimização do Revestimento com POLY1

3.4.1 Revestimento Laboratorial

Em função dos resultados obtidos à escala semi-industrial, decidiu-se voltar novamente ao laboratório para poder reoptimizar o revestimento.

Foram realizados ensaios laboratoriais de revestimento de rolhas, com um revestimento composto (RES2 + POLY1) e revestimento simples (POLY1). No caso do revestimento com RES2, foi testada uma (1x) e duas camadas (2x) de polímero. Após revestimento, as rolhas foram macerar individualmente em frasco e em condições aceleradas com solução hidroalcoólica. Na figura 24, são apresentados os valores médios de absorvância para as macerações individuais, em condições aceleradas (T=30°C).

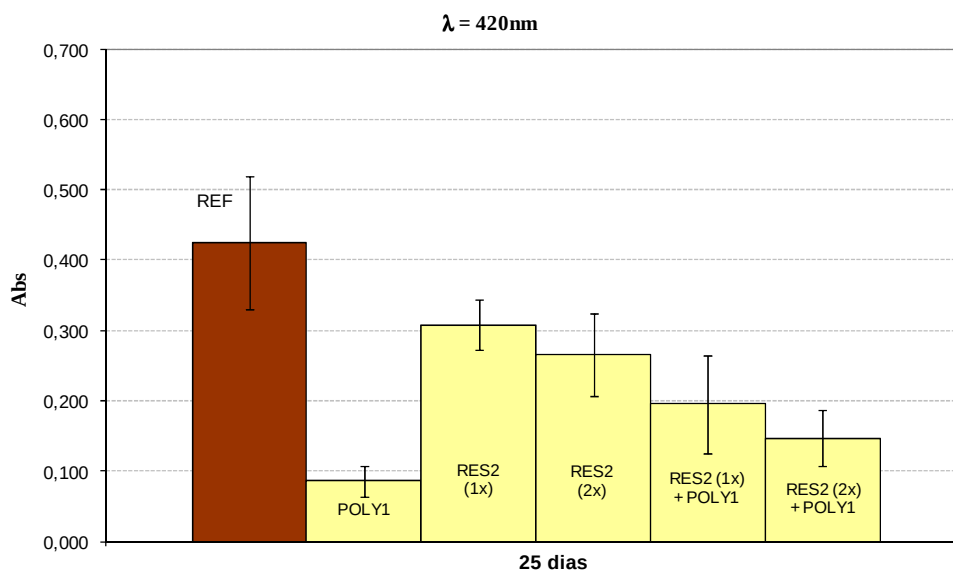


Figura 24 - Absorvância média a 420 nm e respectivos desvios, das macerações individuais em frasco para as várias combinações de revestimentos, ao fim de 25 dias.

Como se pode verificar, a diferença média de cor entre rolhas sem revestimento (referência) e rolhas revestidas apenas com POLY1 é maior (80 %) do que qualquer outra combinação de revestimento.

Perante a confirmação laboratorial dos resultados obtidos à escala semi-industrial, procedeu-se novamente para ensaios piloto em tambor semi-industrial, otimizando agora a quantidade de polímero POLY1 a ser usada no revestimento de rolhas.

3.4.2 Revestimento Semi-Industrial: Variação da quantidade de POLY1

O principal resultado dos ensaios semi-industriais mostra que é apenas necessário um revestimento simples com POLY1 para retardar a migração de matéria corante da rolha para a bebida. Sendo assim, os próximos resultados apresentados à escala semi-industrial tiveram como objectivo a optimização da quantidade de polímero a usar. As condições experimentais foram as seguintes:

Ensaio 4: Revestimento com POLY1 em tambor semi-industrial vs laboratorial

- **4A:** 80 g de POLY1 + aproximadamente 20 g de Tratamento de Superfície (TS)
- **4B:** 100 g de POLY1 + aproximadamente 20 g de Tratamento de Superfície (TS)
- **4C:** Revestimento laboratorial.

As rolhas revestidas segundo estes 3 ensaios foram inseridas em garrafas com solução hidroalcoólica 50 % (V/V), em condições aceleradas (na horizontal e na estufa a 30 °C). Na figura 25 é apresentado o desempenho dos três revestimentos.

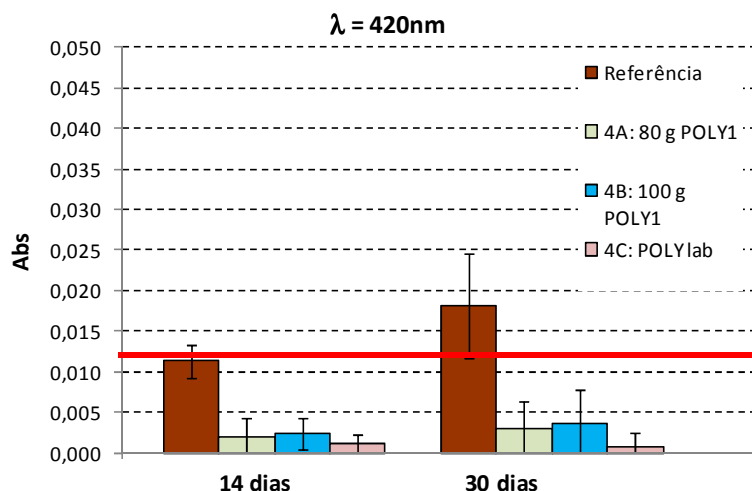


Figura 25 - Absorvância média a 420 nm e respectivos desvios, da solução hidroalcoólica em garrafas deitadas em condições aceleradas de temperatura, ao fim de 14 e 30 dias.

Por observação da figura 25, verifica-se que ao fim de 30 dias nenhuma solução selada com rolhas revestidas apresenta cor, enquanto que, a referência ao fim de 14 dias já está no limiar de detecção visual de cor. O desempenho dos dois revestimentos onde se fez variar a quantidade de polímero (ensaios 4A e 4B) é idêntico, apresentado diferenças percentuais médias entre referência e tratado de 94 % para os dois ensaios.

3.4.3 Revestimento em Tambor Industrial

Após os resultados à escala semi-industrial, surgiu a oportunidade de passar à escala industrial, alterando uma máquina, usada para tratamento de superfície de rolhas.

Na figura 26 é apresentada a máquina *Passat* Industrial usada para os primeiros ensaios industriais e respectivas alterações. As alterações efectuadas na máquina foram: colocação de resistências eléctricas, de modo a facilitar o aumento de temperatura; um sistema de recuperação de calor; modificação do sistema de exaustão e despoeiramento, entre outras.



Figura 26 - Alterações efectuadas na máquina *Passat* industrial existente na fábrica.

A máquina industrial *Passat* suporta a quantidade média de 5 000 rolhas por ensaio de revestimento. Após as alterações devidas da máquina, foram realizados os seguintes ensaios:

Ensaio 5:

Calibre e classe da rolha: natural; 27 x 23,3; chanfrado; classe visual “1º a 4º”;

Condições de maceração: Maceração individual em frasco de 60 mL com solução hidroalcoólica 50 %; Condições aceleradas de temperatura (35 °C).

Iniciou-se o ensaio com a adição repartida em duas partes do polímero POLY1; é elevada a temperatura até 90 °C, para se dar a reticulação das camadas de polímero. De seguida, é provocado o abaixamento da temperatura até aproximadamente 45 °C para proceder a mais duas adições repartidas de POLY1, seguindo-se a cura do polímero, última adição e cura final do revestimento a 90 °C.

Na figura 27 é apresentada esquematicamente o modo de revestimento do ensaio 5.

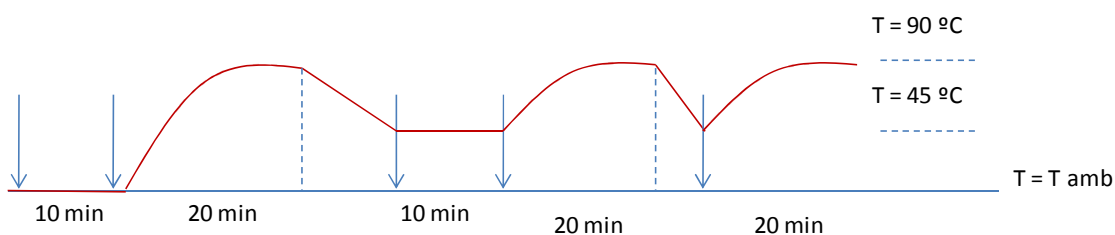


Figura 27 - Representação esquemática do ensaio 5 relativo ao revestimento de rolhas à escala industrial com POLY1.

Cada seta representada na figura 27 corresponde a uma adição de POLY1 ao tambor. No total, a quantidade usada de POLY1 para revestir 5 000 rolhas foi de 500 g.

A temperatura dentro da máquina *Passat* foi monitorizada de modo a controlar os três ciclos de revestimento (subida e descida de temperatura).

As rolhas utilizadas para este ensaio estavam em stock e apresentavam uma humidade média de 4 %. Deste modo, antes de se proceder ao revestimento, as rolhas foram lavar e imediatamente após a lavagem foram revestir com POLY1. A lavagem foi realizada para que a humidade final das rolhas estivesse na gama desejada.

No ensaio 5 as rolhas entraram no tambor com humidade média de 13,5 %. A duração do ensaio de revestimento foi 155 minutos, sendo que no final do ensaio, as rolhas apresentaram humidade média final de 7,0 %

A superfície das rolhas resultantes deste ensaio foi seguidamente analisada em SEM. A preparação das amostras para análise foi a mesmo apresentada na figura 12. O objectivo desta análise foi verificar a espessura do filme aplicado à escala industrial, a sua homogeneidade e uniformidade sobre a rolha. Na figura 28 são apresentadas algumas imagens de rolhas revestidas analisadas por SEM.

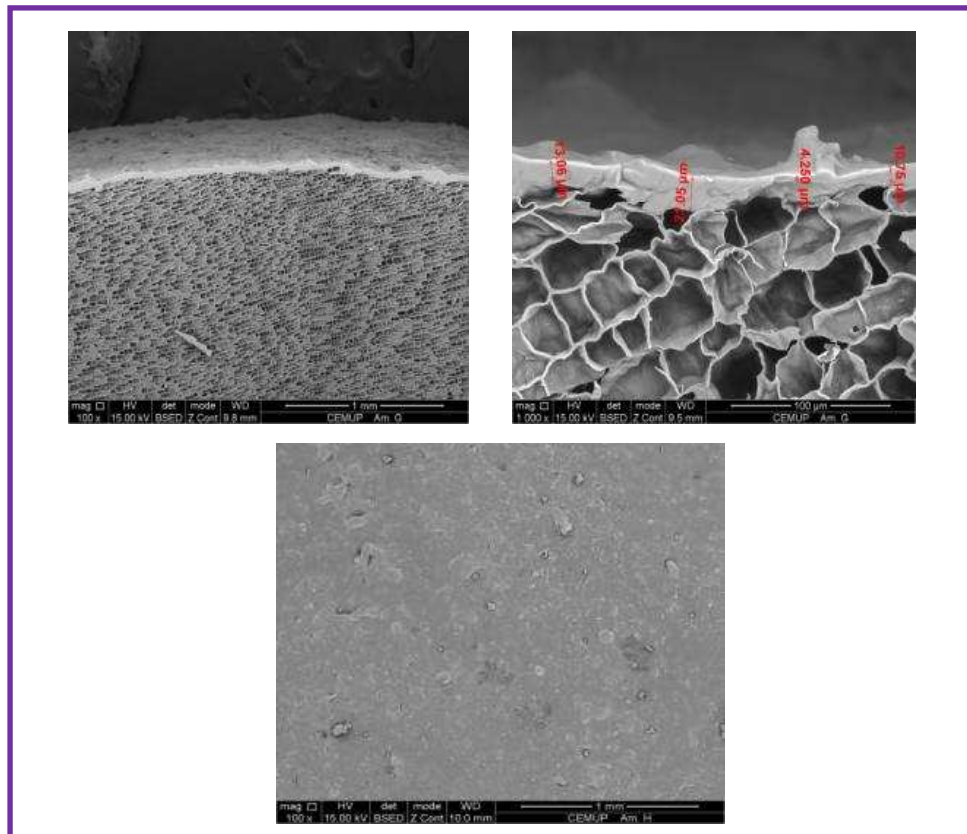


Figura 28 - Análise SEM de rolhas revestidas industrialmente com POLY1, segundo o ensaio 5.

O filme apresentado é descontínuo e em algumas zonas da rolha tem espessura muito fina. A superfície da rolha apresenta-se toda ela revestida. É de notar uma certa morfologia da superfície revestida.

O ensaio 6, teve como objectivo a diminuição do tempo de revestimento das rolhas à escala industrial. Para tal foi realizado apenas um ciclo de cura do revestimento.

Ensaio 6:

Calibre e classe da rolha: natural 27 x 23,3 chanfrado (rolhas que estavam em stock)

Condições de maceração: Maceração individual em frasco de 60 mL com solução hidroalcoólica 50 %; Condições aceleradas de temperatura (35 °C).

O ensaio foi iniciado à temperatura de 45 °C, com 3 adições sucessivas de polímero POLY1. De seguida, é elevada a temperatura até 90 °C. Ainda durante a rampa de aquecimento, é adicionada a última fracção de polímero. A temperatura à qual se adiciona esta camada não pode ser próxima dos 90 °C, uma vez que pode ocorrer a reticulação sem ter havido uma dispersão total do polímero sobre as rolhas. Na figura 28 é apresentada esquematicamente o modo de revestimento dos ensaios 6.

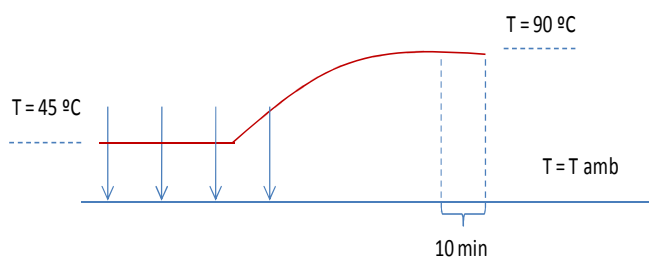


Figura 29 - Representação esquemática do ensaio 6 relativo ao revestimento de rolhas de forma industrial com POLY1.

Neste ensaio, a quantidade de POLY1 foi reduzida em 100 g relativamente à quantidade usada no ensaio 5. O tempo de revestimento foi reduzido de 155 minutos para 90 minutos.

Do mesmo modo, foram realizadas análises SEM para poder avaliar a superfície da rolha revestida (figura 30).

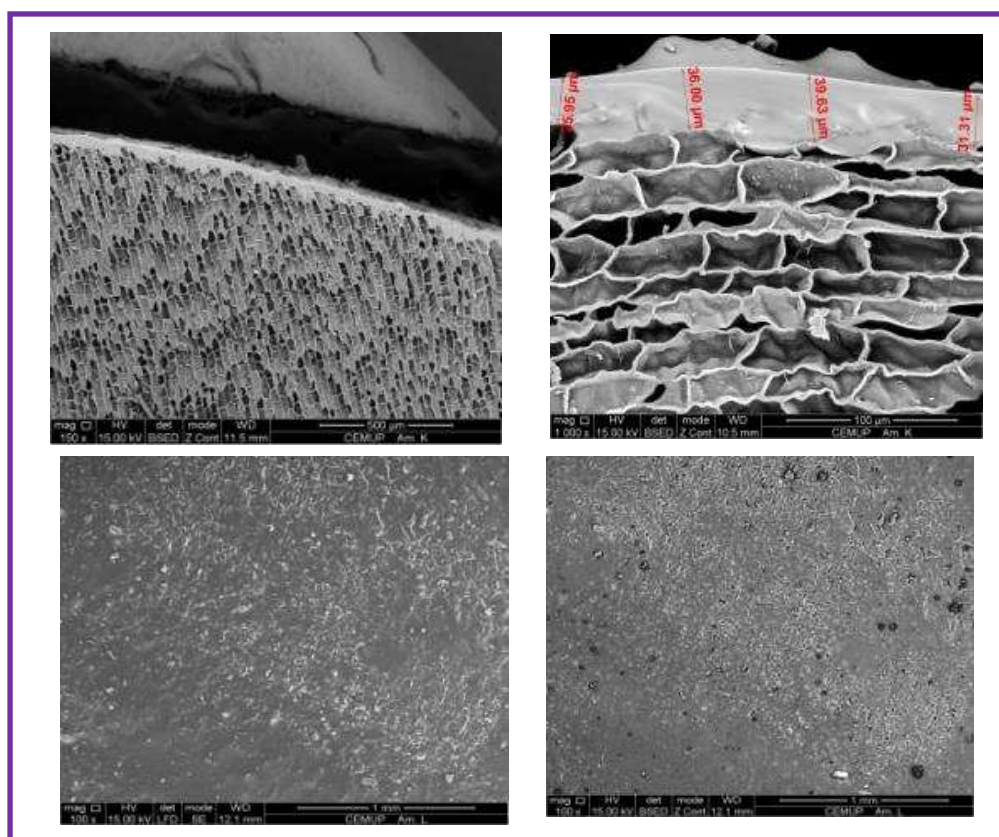


Figura 30 - Análise SEM de rolhas revestidas industrialmente com POLY1, segundo o ensaio 6.

Os resultados das análises SEM mostraram a irregularidade do revestimento. O filme é muito heterogêneo, apresentando espessura variável.

Na figura 31 são apresentados os resultados de migração de compostos polifenólicos que conferem cor à solução. Os valores apresentados de absorvância são médios de 5 macerações individuais em frasco, correspondentes a cada ensaio de revestimento à escala industrial.

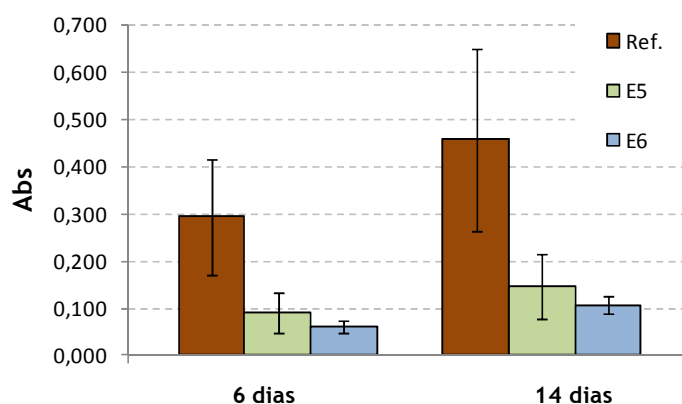


Figura 31 - Valores médios de absorvância a 420 nm e respectivos desvios, das macerações individuais de rolhas revestidas e sem revestimento, ao fim de 6 e 14 dias.

Ao fim de 6 e 14 dias, as rolhas revestidas segundo as condições do ensaio 6, apresentam menor migração de matéria corante, do que as rolhas revestidas segundo as condições do ensaio 5.

• Quantificação do Teor de pó

A quantificação do teor de pó em rolhas revestidas e/ ou tratadas é um dos parâmetros de qualidade da rolha. Deste modo, foi seguida a metodologia apresentada em anexo (Anexo A), para a determinação do teor de pó de rolhas revestidas industrialmente relativas aos ensaios 5 e 6.

Na tabela 3 são apresentados os valores dos teores de pó das rolhas revestidas à escala industrial.

Tabela 3 - Valores dos teores de pó das rolhas revestidas industrialmente.

	Teor de pó (mg/rolha)
Ensaio 5	0,04
Ensaio 6	0,18

Perante a quantificação do teor de pó, verifica-se que os teores estão muito abaixo das especificações da RARO para rolhas naturais capsuladas (1,5 mg/ rolha). As rolhas revestidas segundo as condições do ensaio 6, apresentam maior teor de pó, dado o tempo de revestimento ser menor que no ensaio 5.

3.5 Ensaio em Célula de Permeação

Ainda durante os ensaios apresentados anteriormente, foi testado laboratorialmente um segundo polímero elastomérico (POLY2) da mesma família que o POLY1. Pensa-se que, pelas suas características e informações do fornecedor, o POLY2 será ainda menos permeável do que POLY1 aos compostos polifenólicos que amarelecem a bebida. Dado apresentar as características necessárias para revestimento das rolhas, tais como, compatibilidade com a alimentação humana, transparência, boa aderência à rolha, estabilidade química e elasticidade, é um segundo potencial revestimento das rolhas de cortiça para a aplicação em estudo.

3.5.1 Permeação em membranas de POLY1 e POLY2:

Resultados Preliminares

Membranas de POLY1 e POLY2, já existentes no mercado, foram testadas em duas células de permeação, como se mostra na figura seguinte.

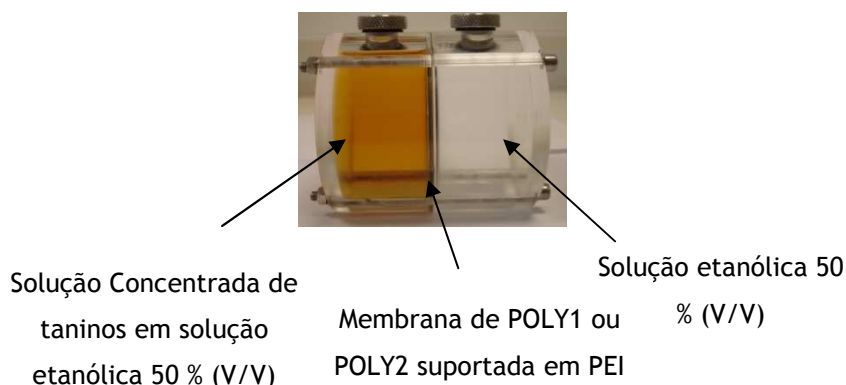


Figura 32 - Células de permeação com as membranas POLY1 e POLY2.

Ao fim de, aproximadamente 2 meses, não houve permeação de matéria corante nas membranas.

3.5.2 Revestimento Laboratorial de Rolhas com POLY1 e POLY2:

Resultados Preliminares

De modo a perceber o efeito barreira do polímero POLY2 em rolhas, procedeu-se pelo mesmo método (imersão) ao revestimento de rolhas com POLY2 e, paralelamente, com POLY1, para fins comparativos. Assim sendo, foram revestidas 5 rolhas com POLY2 e, posteriormente, foram colocadas a macerar individualmente em frascos de 60 mL à temperatura de 35 °C.

O mesmo foi feito com o polímero POLY1, aproveitando as rolhas do mesmo lote, para que não houvesse variações.

Na figura 33 são apresentados os valores médios de absorvâncias de 5 macerações para cada revestimento.

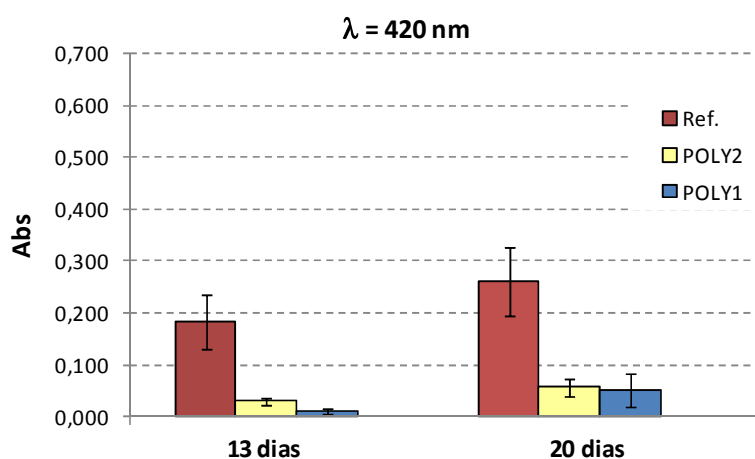


Figura 33 - Valores de absorvância a 420 nm e respectivos desvios, das macerações individuais de rolhas revestidas com POLY 1 e POLY2 e referência, ao fim de 13 e 20 dias.

Os resultados das macerações, apesar de serem indicativos, mostram que o revestimento de rolhas com POLY 2 apresenta uma diferença percentual entre referência e tratado de 78 % ao fim de 20 dias de maceração. A diferença percentual do revestimento com POLY1, nas mesmas condições, ao fim do mesmo tempo de maceração é de 80 %.

Salienta-se que os resultados com o polímero POLY2 ainda são preliminares, sendo necessária ainda a optimização de quantidades, temperaturas e tempos de cura.

4 Conclusões

No âmbito do projecto desenvolveu-se e optimizou-se um método de revestimento laboratorial e industrial de rolhas de cortiça. Para a avaliação da migração de matéria corante da rolha para a bebida, foi também desenvolvido um método baseado na quantificação de cor por espectrofotometria de UV-Vis.

Foram seleccionados dois polímeros elastoméricos comerciais da mesma família (POLY1 e POLY2) com baixa permeabilidade aos compostos polifenólicos que conferem cor à solução. Os revestimentos seleccionados apresentam as características exigidas inicialmente: baixa permeabilidade aos compostos polifenólicos que conferem cor, compatibilidade alimentar, boa aderência à cortiça, boa resistência físico-mecânica e flexibilidade.

Para a avaliação de quantificação de cor, foram usados sistemas que simulam as bebidas espirituosas em contacto com rolhas revestidas. O desempenho dos revestimentos foi avaliado em dois tipos de condições - normais e aceleradas.

Concluiu-se que o aumento da temperatura de cura do filme polimérico sobre a rolha favorece o seu desempenho no retardamento da matéria corante da rolha para a bebida, assim como a sua performance sensorial.

Em termos industriais, conseguiu-se a optimização das condições operatórias assim como a alimentação e dispersão do polímero POLY1.

Os resultados preliminares de desempenho barreira com o polímero POLY2 apresentam ser promissores, quando comparados com o POLY1.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1. Objectivos Realizados

Este projecto teve como principal objectivo desenvolver um revestimento que retardasse a migração de matéria corante da rolha de cortiça para bebidas espirituosas. Após contacto intensivo com fornecedores de polímeros comerciais, foram testados os polímeros com melhor desempenho. Nesta primeira abordagem também foi desenvolvido um método para avaliação da quantidade de matéria corante que migra da rolha para a bebida branca.

A avaliação do desempenho de um polímero é morosa, uma vez que o factor tempo e as condições de ensaio são muito importantes neste tipo de estudos de migração de compostos corados para a bebida.

Foram efectuados testes de desempenho barreira, a nível laboratorial, e posteriormente a nível industrial. Neste último estudo, foi desenvolvida uma metodologia de aplicação do revestimento e foram optimizadas as condições operatórias.

5.2. Outros Trabalhos Realizados

Durante o estágio houve inteira colaboração com a equipa de trabalho de I&D da Amorim & Irmãos, no sentido de avaliar os comportamentos sensoriais dos vários polímeros testados, aproveitando a experiência de análise sensorial de toda a equipa.

A orientação industrial por parte do departamento de qualidade e produção da Unidade Industrial Raro foi fulcral no desenvolvimento de um método de aplicação do revestimento, assim como nas alterações sucessivas das várias instalações piloto experimentadas.

O estudo dos vários parâmetros de qualidade da rolha e do seu desempenho, foram conseguidos pela colaboração existente entre a equipa do laboratório da RARO e a autora deste projecto. Sem esta colaboração não seria possível ter adquirido toda a sensibilidade necessária para a avaliação do produto final.

5.3. Limitações e Trabalho Futuro

Numa fase inicial, e após o estudo dos possíveis mecanismos barreira, foi necessário entrar em contacto com vários fornecedores de polímeros com as características pretendidas para a aplicação em estudo. Esta etapa e a avaliação laboratorial dos polímeros seleccionados consumiram bastante tempo da investigação. Salienta-se ainda que, a avaliação da migração

em garrafa requer bastante tempo, pelo que foi necessário o estudo simultâneo e em condições aceleradas dos polímeros mais promissores.

Aquando a passagem para a indústria, foi deparado pela autora algumas dificuldades no que diz respeito às alterações apropriadas das máquinas existentes.

Mesmo com todas as dificuldades que foram surgindo e necessárias de ultrapassar, reuniram-se todas as condições de modo a assegurar a continuidade do estudo por parte da autora em colaboração directa com a empresa.

Num futuro próximo, será necessário diminuir o tempo de revestimento de rolhas à escala industrial, fazer a alimentação do polímero por injeção automática na máquina *Passat*. Relativamente ao polímero POLY2, será necessário otimizar quantidades, tempos e temperaturas de cura e testar industrialmente o segundo polímero (POLY2). Após isto, o teste do revestimento em outras bebidas reais, para além da vodka, tais como: tequila, rum, genebra e gin, é fundamental. Estes testes podem também ser realizados junto de potenciais clientes.

5.4. Apreciação final

Este trabalho dá continuidade a alguns estudos que já foram feitos no departamento de I&D da Amorim & Irmãos, juntamente com a colaboração do departamento de química da Faculdade de Engenharia. Porém o presente estudo foi encaminhado numa perspectiva diferente das já estudadas.

A autora desenvolveu e optimizou um método de aplicação laboratorial e industrial do revestimento de rolhas. Para tal foi também desenvolvido um método de avaliação da migração de matéria corante.

O presente estudo apresenta-se assim como uma mais-valia para a Amorim & Irmãos, dando-lhe, cada vez mais, a possibilidade de entrar num mercado de bebidas jamais alcançado.

O presente projecto enquadra-se numa estratégia de olhar para este problema da migração de forma integrada, na tentativa de usar um revestimento barreira que resolveria este problema. De facto, o mercado mundial de bebidas espirituosas brancas, vodka, gin, tequila, rum, grappa, etc., é cerca de 300 000 milhões de garrafas vendidas, o que permitiria à Amorim & irmãos atingir pelo menos a duplicação do seu volume de negócios.

A simples existência deste projecto, representa uma preocupação acrescida da A&I na inovação dos seus produtos e processos, assim como o interesse na satisfação dos clientes já

existentes e dos vindouros. A A&I é claramente uma empresa preocupada com a qualidade técnica do que produz.

O estágio tornou-se uma mais-valia a nível pessoal, permitindo o forte entrosamento entre o meio académico e a indústria. Foram vários os problemas com que se deparou a autora ao longo do projecto, nomeadamente a nível industrial. A capacidade de resolução dos mesmos e a tentativa de ligação dos dois meios (académico e industrial), foi o maior desafio neste desenvolvimento.

O maior realce a ser dado em termos pessoais, foi a capacidade de comunicação entre os dois meios aliada à constante aprendizagem de novos conhecimentos e tecnologias, factor importante nesta fase de mudança tecnológica.

6. Referências

- Águia, C., Gomes, P., *Remoção de taninos do granulado de cortiça*, FEUP, 2005;
- Allen, M., *Advanced Oenology*, Charles Sturt University, 1994;
- Bate-Smith, E. C., *Adstringency in foods*, *Food Chemistry*, 23, 124, 1954a;
- Barquette, B., Trione, D., *Les tannins - Actas do 4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo, Vol II*, 255-261, 1998;
- Bordado, J., Marques, J., Gonçalves, M., Allegro, I., Mesquita, A., Filipe, R., *New process for treating cork stoppers or planks for the reduction of strange aromas, namely TCA*, WO03041927, 2003;
- Borges, F., Oliveira, F., *Remoção de Taninos da Cortiça*, Projecto de Investigação, FEUP, 2006;
- Cabral, M., Mendes, A., Oliveira, F., Pontes, S., *Development of a coating barrier for cork stoppers for their use in spirituous drinks*, 1º Encontro de Jovens Investigadores da Universidade do Porto, 2008;
- Cabral, M. et al., *Sistemas e Dispositivos para extrair compostos arrastados pelo vapor de água em produtos de cortiça*, 2002, PT102829;
- Cadahía, E., Conde, E., Fernández de Simón, B., García-Vallejo, M. *Proanthocyanidins and ellagitannins in cork of Quercus suber*. In *Proceedings of the 18th International*, 1996;
- Conde, E., Cadahia, E., Garcia-Vallejo, M. C., et al., *Low molecular weight polyphenols in cork of Quercus Suber*, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2695-2700, 1997;
- Conde, E., Cadahía, E., García-Vellejo, M., González-Adrados, J., *Chemical Characterization of reproduction cork from Spanish Quercus suber*, *J. Wood Chemistry Technol.*, 18, 447-469, 1998;
- Conde, E., García-Vellejo, C., Cadahía, E., *Waxes composition of reproduction cork from Quercus suber and its variability throughout the industrial processing*, *J. Wood ScienceTechnol.*, 33, 229-244, 1999;
- Conner, J., Paterson, A., Piggott, J., *Agglomeration of ethyl esters in model spirit solutions and malt whiskies*, *J. Science Food Agric.*, 66, 45-53, 1994;
- Conner, J., Paterson, A., Piggott, J., *Release of distillate flavour compounds in scotch malt whisky*, *J. Science Food Agric.*, 79, 1015-1020, 1999b;
- Fernandes, A.; Freitas, V., *Antioxidant and Biological Properties of Bioactive Phenolic Compounds from Quercus suber L.*, *J. Agric. Food Chem.*, 57, 11154-11160, 2009;
- Fortes, M. A., Rosa, M.E., Pereira, H., *A Cortiça*, ISTpress, 2004;

- Gil, L., Pereira, C., *O problema do odor a mofo nas rolhas de cortiça e processos para a sua redução/ eliminação*, Silva Lusitana, 14, 101-111, 2006.
- Haslam, E., Lilley, T., *Natural astringency in foodstuffs: A molecular interpretation*, Critic.Rev. Food Science Nutr., 27, 1-41, 1988;
- Jung, R., Hamatscheck, J., *Structure and characteristics of natural cork in relation to its use as closure material for bottles*, Wein-Wiss., 47(2), 226-234, 1992;
- Kahn, N., *Rôle du bouchon de liege sur le vieillissement des vins en bouteille. Etudes de l'apport du liege et des phénomènes oxydatif*, Tese de doutoramento, Université de Bordeaux 2, 2000;
- Lumia, G., Perre, C., Aracil, J., *Method for treating and extracting cork organic compounds with a dense fluid under pressure*, WO0123155, 2001;
- Mateus, N., Pinto, R., Freitas, V., *Influence of the addition of grape seed procyanidins to Port wines in the resulting reactivity with human salivary proteins*, Food Chemistry, Vol. 84, 195-200, 2004;
- Mazzoleni, V., Caldentey, P., Careri, M., Mangia, A., Colagrande, O., *Volatile components of cork used for production of wine stoppers*, Am. J. Enol. Vitic., 45(4), 401-406, 1994;
- Nishimura, K., Matsuyama, R., *Maturation and maturation chemistry in the science and technology of whiskies*, cap 8, 235-263, Piggott, J., Sharp, R., Duncan, R. (Eds.), Longman Scientific & Technical, Essex, 1989;
- Penã-Neira, A., Hernandez, T., Garcia-Vallejo, M. C., Cadahia, E., Fernandez de Simon, B., Suarez, J. A., *Low molecular weight phenols in cork stoppers and boiling of cork slabs*, Am. J. Enol. Vitic., 50, 285-290, 1999;
- Piggott, J., Conner, J., Clayne, J., Paterson, A., *The influence of non-volatile constituents on the extraction of ethyl esters from brandies*, J. Science, Food Agric., 59, 477-782, 1992;
- Ribichaud, J. L., Noble, A. C. *Astringency and bitterness of selected phenolic in wines*, J. Sci. Food Agric., 53, 343-353, 1990;
- Sadtler, S.S. Mitchel, C. A., *Allen's Commercial Organic Analysis*, Vol. V, 5ª ed., J. & A. Churchill, 1938;
- Schmidt, A., Benomar, M., Friese, C., *Diffusion-reducing cork coating*, WO07107209, 2007;
- Singleton, V., Trousdale, E., *Anthocyanin - Tannin interactions explaining differences in polymeric phenols between white and red wines*, Am. J. Enol. Vitic., 43, 63-70, 1992;
- Watkins, S., *Coated cork stopper*, WO9711894, 1997.

- Varea, S., García-Vellejo, M., Cadahía, E., Fernández de Simón, B., *Polyphenols Susceptible to migrate from cork stoppers to wine*, Eur. Food Res. Technol., 231, 56-61, 2001.

7. Anexos

7.1. Anexo A - Método de Quantificação do teor de pó

Este método consiste na extracção da amostra com água destilada, filtração por membrana, secagem e pesagem do filtrado.

7.1.1. Material e equipamento

- Matraz de 500 mL;
- Proveta;
- Agitador;
- Filtro de membrana com poros de 1.2 μm ;
- Sistema de filtração por vácuo;
- Placas de Petri;
- Estufa (regulada para 103 °C);
- Balança analítica.

7.1.2. Reagentes

- Água destilada

7.1.3. Amostras

Da amostra recolhida de amostras revestidas, tirar aleatoriamente 16 rolhas naturais.

7.1.4. Técnica

- O procedimento descrito efectua-se em duplicado;
- Colocam-se 200 mL de água destilada num matraz e juntam-se 8 rolhas naturais (antes de capsular);
- Agitar durante 30 minutos;
- Tarar a placa de Petri, previamente seca, juntamente com o filtro de membrana;
- Filtrar a solução através do filtro de membrana, com auxílio de vácuo;
- Após filtração colocar a membrana na caixa de Petri, com a ajuda de uma pinça;
- Levar o conjunto (caixa de Petri + membrana + filtrado) à estufa durante 2h;
- Deixar arrefecer no excicador e pesar.

7.1.5. Cálculos e apresentação do resultado

$$Teor\ de\ pó\ (R) = \frac{(P2 - P1) \times 1000}{n}$$

Sendo:

P1 - massa da placa de Petri + filtro (g)

P2 - massa da placa de Petri + filtro+ filtrado (g)

n - número de rolhas utilizadas no ensaio

O resultado final é a média aritmética dos dois ensaios e vem expresso em mg/ rolha, arredondado às décimas.

7.2. Anexo B - Controlo do perfil do gargalo das garrafas usadas com vodka

Com o perfilab que se encontra na RARO, fez-se o controlo do gargalo das garrafas utilizadas no ensaio com vodka.

Código do ensaio: G250

Tipo de garrafa: Spirit and Liquor

Fornecedor: Avandis

Profundidade: 36 mm

Resolução: 2 mm

Tabela 7.1 - Características do gargalo das garrafas utilizadas no estudo com vodka.

Prof.	Média 0 e 90°	Conicidade	Desv. Pad.	Mínimo	Máximo
0	18,43	0,00	0,06	18,38	18,47
2	18,89	0,46	0,04	18,86	18,92
4	19,20	0,77	0,02	19,18	19,21
6	19,36	0,93	0,04	19,33	19,38
8	19,35	0,92	0,07	19,30	19,40
10	19,27	0,84	0,11	19,19	19,34
12	19,16	0,73	0,13	19,06	19,25
14	19,08	0,65	0,13	18,98	19,17
16	19,08	0,65	0,12	18,99	19,16
18	19,08	0,65	0,13	18,98	19,17
20	19,03	0,60	0,18	18,90	19,15
22	18,93	0,50	0,23	18,77	19,09
24	18,82	0,39	0,28	18,62	19,01
26	18,70	0,27	0,30	18,49	18,91
28	18,59	0,16	0,32	18,36	18,81
30	18,49	0,06	0,33	18,26	18,72
32	18,40	-0,03	0,33	18,16	18,63
34	18,34	-0,09	0,35	18,09	18,58
36	18,29	-0,14	0,37	18,09	18,55

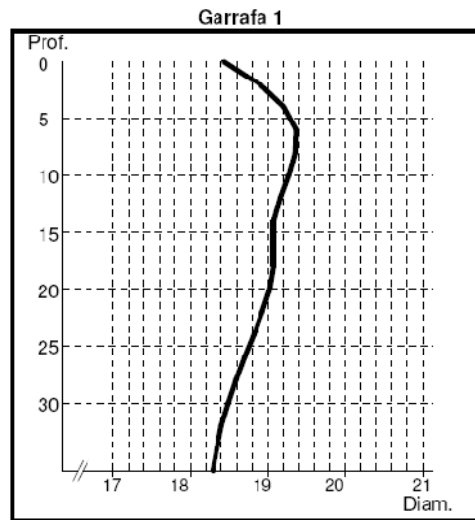


Figura 7.1 - Esquema do perfil do gargalo pormenorizado em termos de profundidade (escala 2:1).

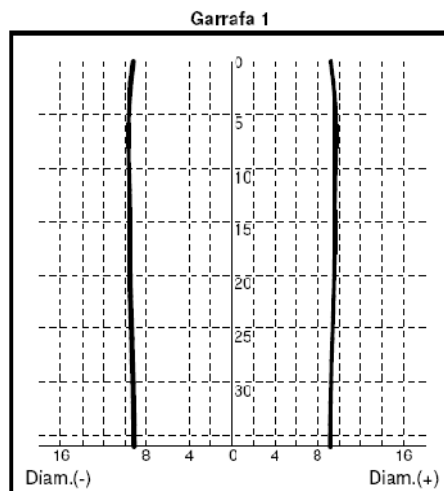


Figura 7.2 - Esquema do perfil do gargalo termos de profundidade (escala 2:1).

7.3. Anexo C - Controlo do perfil do gargalo das garrafas usadas com solução hidroalcoólica

Com o perfilab que se encontra na RARO, fez-se o controlo do gargalo das garrafas utilizadas nos ensaios com solução hidroalcoólica.

Código do ensaio: G375

Tipo de garrafa: Bordalesa 37.5 cL

Fornecedor: Vidrala

Profundidade: 36 mm

Resolução: 2 mm

Tabela 7.2 - Características do gargalo das garrafas utilizadas no estudo com solução hidroalcoólica.

Prof.	Média 0 e 90°	Conicidade	Desv. Pad.	Mínimo	Máximo
0	18,74	0,00	0,03	18,72	18,76
2	18,89	0,15	0,08	18,83	18,94
4	19,07	0,33	0,14	18,97	19,17
6	19,24	0,50	0,13	19,15	19,33
8	19,30	0,56	0,08	19,24	19,35
10	19,29	0,55	0,02	19,27	19,30
12	19,35	0,61	0,15	19,24	19,45
14	19,45	0,71	0,18	19,32	19,57
16	19,51	0,77	0,10	19,44	19,58
18	19,55	0,81	0,08	19,49	19,61
20	19,63	0,89	0,12	19,54	19,71
22	19,74	1,00	0,16	19,63	19,85
24	19,87	1,13	0,20	19,73	20,01
26	20,01	1,27	0,24	19,84	20,18
28	20,15	1,41	0,29	19,94	20,35
30	20,27	1,53	0,35	20,02	20,51
32	20,36	1,62	0,40	20,08	20,64
34	20,42	1,68	0,42	20,12	20,72
36	20,49	1,75	0,45	20,17	20,80

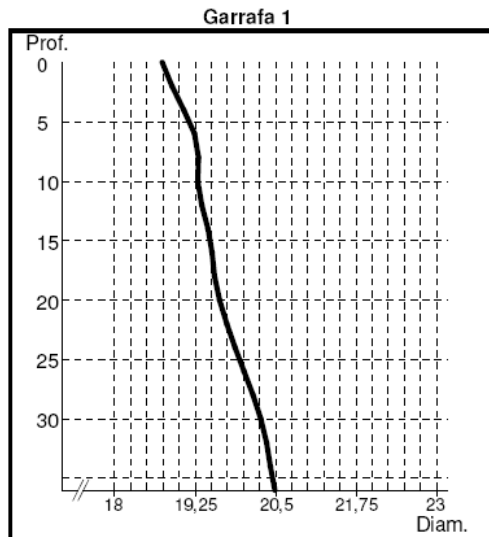


Figura 7.3 - Esquema do perfil do gargalo pormenorizado em termos de profundidade (escala 2:1).

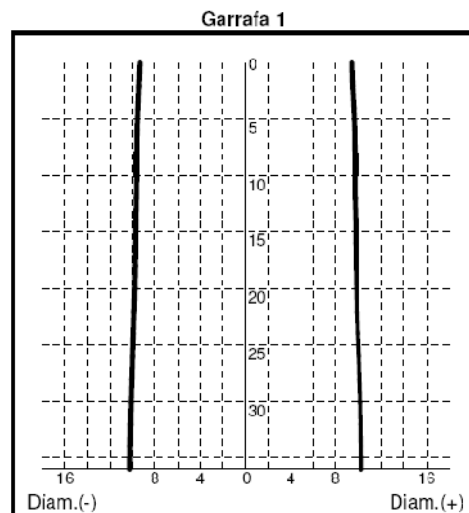


Figura 7.4 - Esquema do perfil do gargalo termos de profundidade (escala 2:1).