



Universidade de Aveiro Departamento de Química

Ano 2013

**Sara Daniela
Silva Rodrigues**

**Estudo de um novo tratamento para a
superfície das rolhas de cortiça**



Universidade de Aveiro Departamento de Química

Ano 2013

**Sara Daniela
Silva Rodrigues**

**Estudo de um novo tratamento para a
superfície das rolhas de cortiça**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Engenheiro Paulo Fernando da Silva Gil, Diretor do Departamento de Engenharia de Produto da Amorim & Irmãos, S. A..

Dedico este trabalho à minha família pelo incansável apoio.

o júri

Presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira
professor associado da Universidade de Aveiro

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

agradecimentos

Gostaria de iniciar a presente dissertação por expressar o meu agradecimento a algumas entidades e pessoas que fizeram com que todo este trabalho fosse possível, nomeadamente:

Ao meu orientador na UA, o Professor João Oliveira por toda a sua ajuda e disponibilidade manifestada ao longo de todo o trabalho.

Ao meu orientador na empresa Amorim & Irmãos, S. A., Diretor da Engenharia do Produto, o Engenheiro Paulo Gil, pelo seu apoio, disponibilidade e transmissão de conhecimentos.

À empresa Amorim & Irmãos, S. A., pela oportunidade de integração neste meu estágio curricular.

Ao Diretor da Qualidade da Unidade Industrial Amorim Distribuição, Mestre João Almeida por toda a sua ajuda, apoio e bom ambiente de trabalho.

À Emília, Josefina, José Carlos e Teresa, equipa do Laboratório de Controlo de Qualidade da Unidade Industrial Amorim Distribuição, por toda a ajuda e conhecimentos partilhados, bem como toda a sua boa disposição.

À Marta Carvalho por toda a sua ajuda ao longo deste trabalho, amizade e bom ambiente de trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e ao Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro pela cedência dos equipamentos para a realização de ensaios.

À Mestre Marta Ferro, Mestre Bruno Almeida e Mestre Diane Percie du Sert pela disponibilidade e ajuda na realização das análises SEM e luz polarizada.

Aos Professores José Francisco Santos e Maria Helena Mendes pela sua disponibilidade e ajuda na visualização de imagens por microscopia de luz polarizada.

Aos meus Pais e irmã, porque sem o seu apoio nada na minha vida seria possível.

Ao Tiago, pela força transmitida e compreensão demonstrada em todo este percurso.

Às amigas que fiz e que me acompanharam em todo o meu percurso académico, Ana Tróia e Ana Ferreira, pelos momentos que partilhámos, cheios de gargalhadas e cumplicidade, que fizeram com que tudo fosse ultrapassado sempre de uma forma positiva.

palavras-chave

Rolhas, cortiça, tratamento de superfície, elastómero de silicone, parafina, microscopia eletrónica de varrimento e microscopia ótica de luz polarizada.

resumo

O presente trabalho, realizado durante o estágio curricular na Amorim & Irmãos, S. A., teve como principais objetivos a otimização das condições de tratamento de superfície das rolhas com um novo equipamento, bem como o estudo da aplicabilidade e distribuição de um novo tratamento em rolhas naturais de cortiça, que compreende a adição consecutiva de dois produtos: parafina e elastómero de silicone. O tratamento de superfície é uma das últimas etapas do processo de produção de rolhas de cortiça e consiste na aplicação de produtos (parafinas, silicones ou a junção de ambos) para lubrificar a rolha de modo a facilitar a inserção e extração da garrafa. O estudo permitiu a otimização da taxa de pulverização de parafina (275,35 g/min) e das perdas do produto durante o processo (45,18 %). Para otimizar o processo testou-se dois valores para cada um dos parâmetros do equipamento: velocidade de rotação (25 e 30 rpm), tempo de parafinação (20 e 25 min) e tempo de pulverização de parafina (60 e 90 s). Esta otimização permitiu ajustar a quantidade certa de parafina e elastómero de silicone a ser aplicada na superfície da rolha. Por fim, a eficiência e distribuição do produto na superfície foi avaliada utilizando microscopia eletrónica de varrimento, microscopia ótica de luz polarizada e realização de testes de controlo de qualidade utilizados na empresa. Após todas as análises realizadas conclui-se que com uma velocidade do tambor de 25 rpm, tempo de parafinação de 25 min e tempo de pulverização de 60 s a distribuição da parafina na superfície da rolha é mais homogénea tendo-se um valor de parafina de 28,36 mg/rolha e de elastómero de silicone 5,5 mg/rolha. A microscopia ótica de luz polarizada é uma técnica rápida, de fácil utilização e com custos de investimento inferiores aos da microscopia eletrónica de varrimento, podendo ser utilizada como um método de ensaio para controlo da distribuição de produto nas rolhas.

keywords

Stoppers, cork, surface treatment, silicone elastomer, paraffin, scanning electron microscopy and polarized light optical microscopy.

abstract

This study, conducted during a curricular internship in Amorim & Irmãos, S. A. had as main objective the optimization of conditions for surface treatment of corks with new equipment, as well as the study of the applicability and distribution of a new treatment in natural cork stoppers, which consist of consecutive addition of two products: paraffin and silicone elastomer. The surface treatment is one of the last steps of the cork production process and involves the application of products (paraffin's, silicones or both) to lubricate the stopper to enable the insertion and extraction in the bottle. The optimization allowed a determination of the paraffin spraying rate (275.35 g/min) and product losses during the process (45.18 %). To optimize the process, it was tested two values for each parameter of equipment: drum rotation speed (25 to 30 rpm), time of reaction (20 and 25 min) and paraffin spraying time (60 and 90 s). This optimization allowed adjusting the right amount of paraffin and silicone elastomer to be applied at the stopper surface. Finally, the efficiency and distribution of the surface treatment was evaluated using scanning electron microscopy, polarized light optical microscopy and control quality methods used in the company. After all analyzes, it was concluded that with a smaller drum rotation speed of 25 rpm, a longer reaction time of 25 min and paraffin spraying time of 60 s, the distribution of paraffin on the stopper surface is more homogeneous, the paraffin dose applied was 28.36 mg/stopper and silicone elastomer was 5.5 mg/stopper. The technique polarized light optical microscopy is faster, easier to use and has a lower investment costs than scanning electron microscopy. Then, the first technique mentioned before, can be included as a method to control the distribution of product on the stoppers.

Índice

Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xiii
Abreviaturas	xv
Preâmbulo.....	xvii
1. Introdução	1
1.1. A empresa Amorim & Irmãos, S. A.....	1
1.2. Tipo de rolhas de cortiça e suas principais características	3
1.2.1. Rolhas naturais	4
1.2.2. Rolhas técnicas.....	5
1.2.3. Rolhas capsuladas.....	6
1.3. O Sobreiro e a Cortiça.....	6
1.3.1. Tipos de cortiça.....	7
1.3.2. Estrutura celular e propriedades da cortiça	8
1.3.3. Composição química da cortiça.....	9
1.3.4. Processo de produção de rolhas naturais	14
1.4. Tratamentos de superfície para rolhas de vinhos de longo estágio	17
1.4.1. Controlo de qualidade das rolhas	20
1.4.2. Controlo da distribuição dos produtos de tratamento de superfície.....	21
1.5. Planeamento experimental	22
2. Objetivo do Trabalho.....	23
3. Materiais e métodos.....	25
3.1. Caracterização das amostras.....	25
3.2. Equipamentos e métodos.....	25
3.2.1. Equipamento de tratamento de superfície	25

3.2.2.	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	26
3.2.3.	Microscópio ótico de luz polarizada	27
3.2.4.	Métodos de controlo de qualidade	27
4.	Apresentação, análise e discussão de resultados	33
4.1.	Avaliação do equipamento e do sistema de fusão de parafina.....	33
4.2.	Otimização e aplicação de um novo tratamento de superfície para vinhos de longo estágio	37
4.3.	Caracterização do produto final.....	43
5.	Conclusões e perspetivas de trabalhos futuros	53
6.	Bibliografia.....	55

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura da empresa Corticeira Amorim, S. G. P. S., S. A.	1
Figura 2 - Tipos de rolhas de cortiça produzidas na Amorim & Irmãos, S. G. P. S.....	3
Figura 3- Rolhas naturais: A) Natural, B) Natural Colmatada e C) Acquamark®	4
Figura 4 - Rolhas técnicas: A) Twin Top®, B) Aglomerada, C) Advantec®, D) Neutrocork® e E) Champanhe	5
Figura 5 – Rolhas capsuladas: A) Top Series® e B) T-Cork®	6
Figura 6 – Tipos de cortiça e seu reaproveitamento	7
Figura 7 – Imagem SEM de cortiça natural	8
Figura 8 - Proposta de modelo da estrutura da suberina da epiderme do tomate (<i>Solanum tuberosum</i>)	11
Figura 9 – Estrutura da Lenhina	12
Figura 10 – Estrutura da celulose	13
Figura 11 – Triterpenos mais abundantes encontrados na cortiça natural	13
Figura 12 – Etapas do processo de produção de rolhas naturais.	14
Figura 13 – Principais aplicações dos silicões	19
Figura 14 – Gráfico representativo do planeamento fatorial 2 ⁿ	22
Figura 15 – Máquina de tratamento de superfície com sistema de fusão de parafina.	26
Figura 16 – Equipamentos utilizados nos ensaios de forças de extração	29
Figura 17 – Exemplo de 4 ensaios de capilaridade a decorrer.....	30
Figura 18 – Equipamento de vedação em tubo.....	31
Figura 19 – Relação entre o tempo de pulverização e a massa de parafina que fica nas rolhas após o tratamento.....	35
Figura 20 – Gráfico da distribuição normal dos resultados do algoritmo de Yates.	38
Figura 21 – Imagens obtidas usando o microscópio eletrónico de varrimento (SEM).	39

Figura 22 – Imagens obtidas usando o microscópio ótico de luz polarizada (LP) com o aumento de 10x.....	40
Figura 23 - Comparação da distribuição de parafina entre o método tradicional (PS) e o em estudo (PP).	41
Figura 24 – Resultados do ensaio 5 para FE, ao fim de uma semana à temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$), no frio (4°C) e na estufa (37°C).....	43
Figura 25 – Resultados do teste de absorção em garrafa para os ensaios 5A e 5B.	44
Figura 26 – Rolhas dos ensaios 5A e 5B submetidas ao teste de absorção em garrafa.....	44
Figura 27 – Rolhas dos ensaios 5A e 5B submetidas ao teste de capilaridade.....	45
Figura 28 – Imagens de tiras de rolha com o tratamento parafina + ES, obtidas por SEM e MLP (ampliação 10x).....	46
Figura 29 – Distribuição da parafina na superfície da rolha na réplica do Ensaio 5, analisada por SEM.....	47
Figura 30 – Forças de extração para a réplica do ensaio 5, ao fim de uma hora ($\approx 20^{\circ}$) e ao fim de uma semana à temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$), no frio (4°C) e na estufa (37°C)...	47
Figura 31 – Ensaio de absorção em garrafa para a réplica do ensaio 5.....	48
Figura 32 - Rolhas dos ensaios 5A e 5B submetidas ao teste de absorção em garrafa.....	49
Figura 33 – Rolhas dos ensaios 5A e 5B submetidas ao teste de capilaridade.....	49
Figura 34 – Distribuição da parafina + ES na superfície da rolha, analisada por SEM, nas réplicas dos ensaios 5A e 5B.....	50

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Atividades das Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S. A.	2
Tabela 2 - Constituição química da cortiça segundo autores diferentes	10
Tabela 3 – Ensaios de controlo de qualidade realizados na AI	20
Tabela 4 – Taxa de pulverização de parafina.....	33
Tabela 5 – Caracterização dos brancos e quantidade de tratamento presente em cada rolha.....	34
Tabela 6 – Relação entre o tempo de pulverização e a massa de parafina que fica nas rolhas após o tratamento.....	35
Tabela 7- Perdas de parafina durante a pulverização.	36
Tabela 8 – Caracterização dos ensaios e quantidade de parafina nas rolhas.....	37
Tabela 9 – Resultados com aplicação do algoritmo de Yates.	38
Tabela 10 – Caracterização dos ensaios com o tratamento de superfície parafina + ES. ...	42
Tabela 11 – Forças de extração (daN) ao fim de uma hora à temperatura ambiente.	42
Tabela 12 – Forças de extração (daN) ao fim de uma semana em várias condições.	43
Tabela 13 – Ensaio de vedação em tubo.....	45
Tabela 14 – Caracterização do branco e quantidade da massa de parafina em cada rolha.	46
Tabela 15 – Forças de extração obtidos para a réplica do ensaio 5.....	48
Tabela 16 – Ensaio de vedação em tubo.....	50

Abreviaturas

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

AD – Amorim & Irmãos, S. A. – Unidade Industrial Amorim Distribuição

CIPR - Código Internacional das Práticas Rolheiras

daN - decaNewton

dp – desvio padrão

ES – Elastómero de Silicone

FE – Forças de extração

FP - Amorim & Irmãos, S. A. – Fábrica Piloto

FSC – *Forest Stewardship Council* (Associação para a Gestão Florestal Responsável)

IC – Intervalo de Confiança

MLP – Microscopia ótica de luz polarizada

Máx. – Máximo

Mín. - Mínimo

SEM – Microscopia eletrónica de varrimento

UI – Unidade Industrial

Preâmbulo

O presente trabalho foi realizado durante o estágio curricular no Departamento de Engenharia de Produto, na Amorim & Irmãos, S.A. No decorrer do estágio cumpriram-se todos os objetivos inicialmente propostos, nomeadamente:

- Análise das condições ótimas de funcionamento de um novo equipamento de tratamento de superfície;
- Estudo de um novo tratamento para a superfície das rolhas de cortiça a serem utilizadas em garrafas de vinhos de longo estágio.

Ainda no âmbito do estágio foi prestada a colaboração em outros projetos relacionados com a marcação e tratamento da superfície das rolhas de cortiça, cujos resultados não constam na presente dissertação, por se encontrarem ao abrigo da confidencialidade interna da empresa.

1. Introdução

1.1.A empresa Amorim & Irmãos, S. A.

A empresa Amorim & Irmãos iniciou a sua atividade em 1870 e, desde então, tem vindo a crescer a nível estrutural, produtivo e inovador. Sedeada em Santa Maria de Lamas, concelho de Santa Maria da Feira, constitui-se como parte da Corticeira Amorim S. G. P. S., S. A. (Figura 1.1). Este grupo encontra-se organizado em cinco Unidades de Negócio – Matérias-Primas, Rolhas, Revestimento, Aglomerados Compósitos e Isolamentos. É a empresa que mais produz e fornece para todo o mundo produtos de cortiça, e, em Portugal, é uma das empresas que possui mais representação nos vários continentes [1].

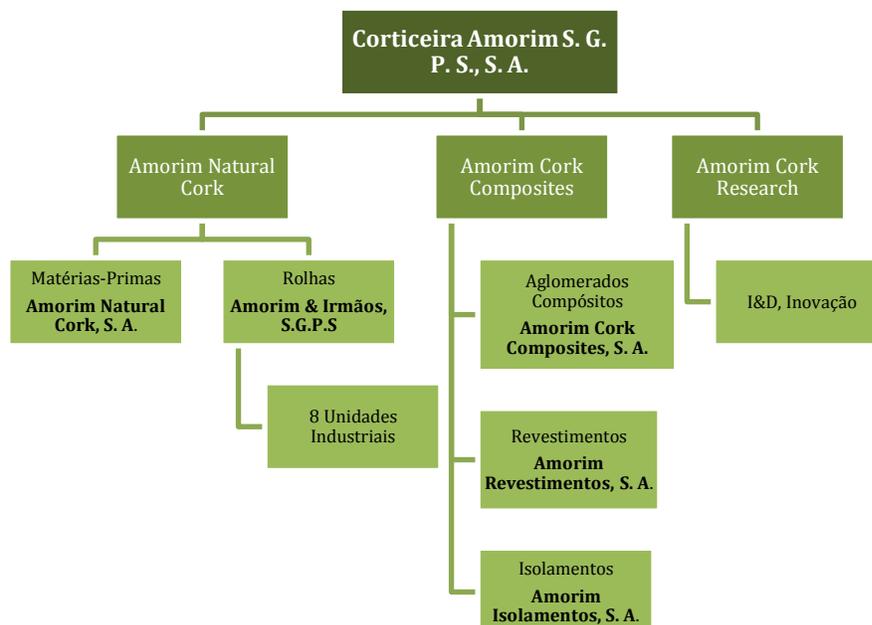


Figura 1 - Estrutura da empresa Corticeira Amorim, S. G. P. S., S. A. [1].

A Amorim & Irmãos, S. G. P. S. é a maior produtora e fornecedora de rolhas de cortiça a nível mundial, registando-se uma produção anual de cerca de três mil milhões de unidades, o que lhe confere cerca de 25 % da quota do mercado global da cortiça [2].

A Unidade de Negócio de Rolhas encontra-se subdividida em oito unidades industriais. Na Tabela 1 encontram-se as várias unidades industriais ligadas à produção de rolhas de cortiça, bem como as atividades que nelas se exercem [1, 2].

Tabela 1 – Atividades das Unidades Industriais da Amorim & Irmãos, S. A. [1, 2].

Unidade Industrial (UI)	Atividades
Amorim & Irmãos -Lamas	Produção de rolhas naturais, colmatadas e Acquamark®
Amorim Distribuição	Marcação e tratamento de rolhas naturais, colmatadas, aglomeradas, Twin Top®, Neutrocork®, Acquamark® e Advantec Nature®
Champcork	Produção, marcação e tratamento de rolhas de champanhe e aglomeradas
RARO	Produção de rolhas capsuladas e especialidades
Vasconcelos & Lyncke	Escolha, lavação, marcação e tratamento de rolhas naturais e colmatadas
PTK	Escolha, lavação, marcação e tratamento de rolhas naturais
De Sousa	Produção de rolhas aglomeradas Neutrocork®
Equipar	Produção, marcação e tratamento de rolhas Twin Top®, aglomeradas e Advantec®

Além destas unidades industriais, a Amorim & Irmãos foi criando várias subsidiárias nos principais países produtores de vinho onde também se marcam e tratam rolhas [1].

Todas as empresas da Unidade de Negócios de rolhas possuem certificações, nomeadamente de Qualidade, Segurança Alimentar, Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR), FSC e de Ambiente [2].

1.2. Tipo de rolhas de cortiça e suas principais características

A tradicional rolha de cortiça, detentora de propriedades físicas e químicas únicas, é o único vedante que assegura, além da vedação ideal, que o vinho continue a evoluir depois de engarrafado. O segredo do seu exemplar desempenho está na sua estrutura celular, como se irá explicar mais à frente [3].

A Amorim & Irmãos, S. A. produz diversos tipos de rolhas (Figura 2), de maneira a satisfazer as necessidades dos seus clientes, nomeadamente em termos de cor, calibre e marca, podendo ser classificadas em naturais, técnicas e capsuladas [4]. Estes tipos ainda se subdividem em várias categorias dependendo das suas características [1].

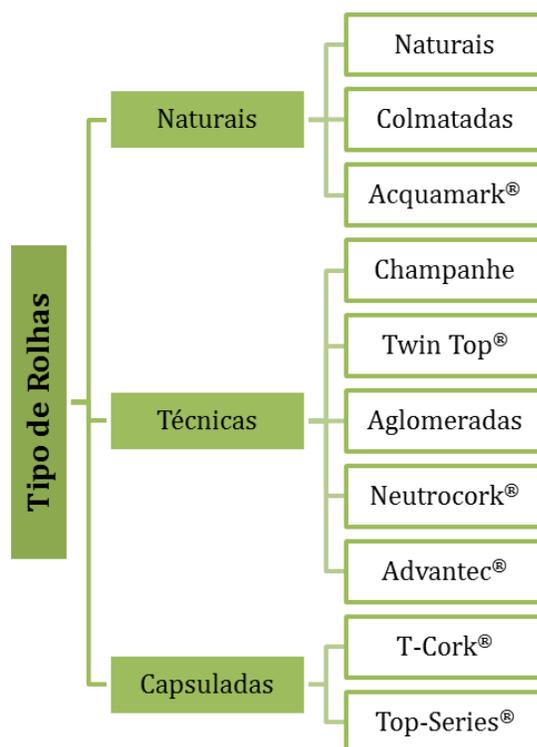


Figura 2 - Tipos de rolhas de cortiça produzidas na Amorim & Irmãos, S. G. P. S. (adaptado de [1]).

1.2.1. Rolhas naturais

As rolhas naturais são extraídas das pranchas da cortiça natural (Figura 3).

Rolha natural - é uma rolha tradicional perfurada a partir da casca do sobreiro. É recomendada para vinhos de elevado tempo de estágio em garrafa [1, 3, 5].

Rolha natural colmatada - rolha natural de maior porosidade, onde os poros são preenchidos com pó de cortiça e um aglomerante que visam a melhorar o desempenho e a estética da rolha [1, 5].

Rolha Acquamark® - natural, reciclável, biodegradável e ecológica. É uma rolha natural com um revestimento de base aquosa. Apresenta uma boa capacidade de vedação do vinho [1, 3, 5].

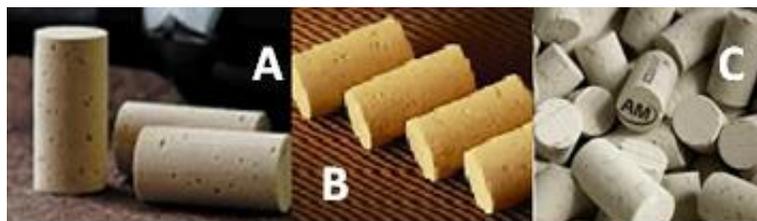


Figura 3- Rolhas naturais: A) Natural, B) Natural Colmatada e C) Acquamark® [3].

1.2.2. Rolhas técnicas

As rolhas técnicas provêm na sua grande maioria do granulado da cortiça. Algumas destas rolhas apresentam discos de cortiça natural na sua constituição (Figura 4).

Rolha de champanhe - rolha destinada a vinhos que conjugam significativa pressão com delicadeza. Geralmente possui um corpo aglomerado de cortiça e dois discos de cortiça natural na extremidade (em contato com o vinho) [3].

Rolha Twin Top® - rolha constituída por um disco de cortiça natural em ambos os topos e um corpo de aglomerado de cortiça. Satisfaz as elevadas exigências dos vinicultores e mantém todas as propriedades da rolha natural. É aconselhada para vinhos frutados e não deve ser usada para vinhos destinados a um longo período de estágio na garrafa [1, 3, 5].

Rolha aglomerada - rolha ideal para vinhos de consumo rápido e apresenta uma boa relação qualidade/preço [1, 5].

Advantec® - rolha inovadora concebida para vinhos de elevada rotação. Apresenta uma boa relação preço vs desempenho técnico e sensorial [1, 5].

Neutrocork® - é indicada para vinhos com alguma complexidade e de consumo rápido. A sua grande estabilidade estrutural é a sua principal característica [1, 3, 5].



Figura 4 - Rolhas técnicas: A) Twin Top®, B) Aglomerada, C) Advantec®, D) Neutrocork® e E) Champanhe [5].

1.2.3. Rolhas capsuladas

As rolhas capsuladas são rolhas naturais ou técnicas, possuindo uma cápsula num dos topos (Figura 5).

Top Series® - é uma rolha recomendada para as bebidas espirituosas mais conceituadas. Existem quatro categorias, de acordo com os materiais que constituem a cápsula, sendo elas: *Prestige* (materiais inovadores e de luxo, com formas ousadas), *Elegance* (materiais de cerâmica, madeira e metal), *Premium* (rolhas personalizadas com logótipos ou relevos) e *Classic Value* (rolhas com diferentes cores e moldes) [3, 4].

T-Cork® - é uma rolha em que as cápsulas podem ser de vários materiais, nomeadamente: em madeira, plástico e outros. Recomendada para vinhos fortificados e bebidas espirituosas. Permite uma vedação eficiente, uma extração manual fácil e uma posterior reutilização [1, 5].



Figura 5 - Rolhas capsuladas: A) Top Series® e B) T-Cork® [4, 5].

1.3. O Sobreiro e a Cortiça

A cortiça é extraída da casca do sobreiro - *Quercus suber L* - uma árvore singular cujo *habitat* natural é a bacia Ocidental do Mediterrâneo. É uma árvore com um longo período de tempo de vida, 170 a 200 anos, que pode ser descortiçada 15 a 18 vezes, de 9 em 9 anos e ainda se distingue das outras da sua espécie porque tem a capacidade de se regenerar naturalmente após cada extração da sua casca. A floresta do sobreiro ocupa, a nível mundial, uma área de 2,3 milhões de hectares, da qual se extrai anualmente aproximadamente 340 mil toneladas de cortiça, onde Portugal detém 33 % desta área

mundial. A nível nacional, o sector da cortiça tem elevado valor a nível económico uma vez que é líder na produção e na transformação de cortiça, responsável por 55 % da sua produção mundial, sendo 90 % destinado, na sua maioria já transformado, para o mercado externo [1, 6].

A cortiça é um produto que apresenta bastantes qualidades, nomeadamente: densidade e porosidade variável, impermeabilidade a líquidos, compressibilidade e elasticidade [1, 7, 8, 9, 10].

1.3.1. Tipos de cortiça

A cortiça pode ser classificada em três tipos: virgem, segundeira e amadia [11] (Figura 6). A cortiça virgem corresponde à primeira extração de cortiça do sobreiro. Apresenta uma estrutura muito irregular e, por isso não é utilizada na produção de rolhas. Esta primeira extração é feita geralmente, quando o sobreiro tem 25 anos. Passados 9 anos faz-se o segundo descortiçamento, obtendo-se a cortiça segundeira, que apresenta uma estrutura mais regular e macia mas sem as características ideais para se produzir rolhas de cortiça. Geralmente, as cortiças virgem e segundeira, são transformadas em granulado, sendo este aproveitado para produtos de revestimento e rolhas aglomeradas. A partir da terceira extração, a cada nove anos, o sobreiro passa a fornecer cortiça com as características certas para a produção de rolhas [6, 7, 12].

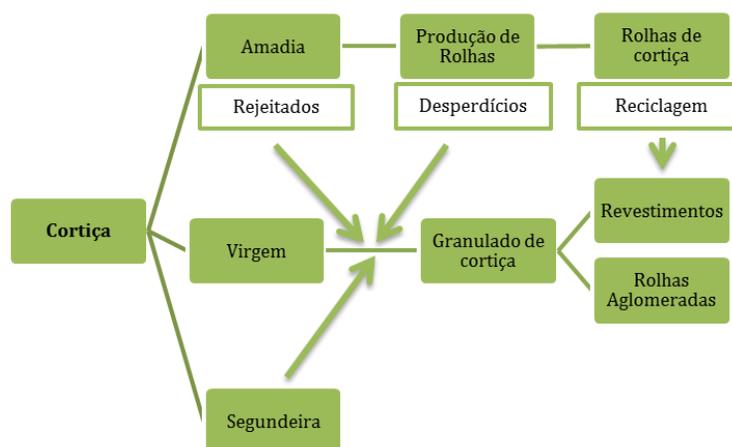


Figura 6 – Tipos de cortiça e seu reaproveitamento [6, 7, 11, 13].

Além do aproveitamento referido ainda existem mais utilizações de cortiça. Dos rejeitados da cortiça amadia e dos desperdícios na produção de rolhas é possível produzir-se granulado de cortiça que, posteriormente, será aproveitado para a produção de revestimentos ou rolhas aglomeradas. A partir da reciclagem das rolhas de cortiça se podem produzir revestimentos. O pó de cortiça é aproveitado para a produção de biomassa [13, 14].

1.3.2. Estrutura celular e propriedades da cortiça

A estrutura celular da cortiça já se encontra bem estudada por vários autores [15, 16, 17, 18]. Robert Hooke [19] foi o primeiro a observar e a desenhar a estrutura da cortiça observada através dum microscópio ótico por ele aperfeiçoado [7], tendo sido pela primeira vez observada por SEM em 1987 [15].

A estrutura da cortiça é constituída por células prismáticas de paredes finas suberificadas, ocas e fechadas, contendo ar no seu interior conforme se ilustra na Figura 7. Devido à presença da suberina, as células encontram-se impermeabilizadas [6, 15, 20].

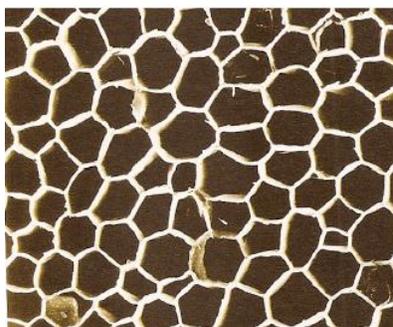


Figura 7 – Imagem SEM de cortiça natural [8].

A cortiça é um material celular que possui propriedades químicas e físicas importantes, nomeadamente:

- Densidade muito variável - esta propriedade é afetada por vários fatores, nomeadamente, o tipo de cortiça, o processo de cozedura da cortiça, as dimensões das

células, os canais lenticulares e a densidade das pranchas [7]. A cortiça apresenta uma baixa densidade com valores entre 0,12 e 0,24 [8].

- Porosidade muito variável – esta variabilidade depende da qualidade das cortiças, uma vez que estas podem apresentar poucos canais lenticulares e muito finos (cortiça de melhor qualidade). As cortiças que se destinam ao fabrico de rolhas geralmente apresentam uma porosidade abaixo dos 10 % [7].

- Impermeabilidade - propriedade que é conferida à cortiça pela presença da suberina que torna a cortiça um material pouco permeável a líquidos e a gases [8].

- Compressibilidade e elasticidade – permitem a utilização da cortiça como vedante. O baixo teor em lenhina permite que as membranas celulares da cortiça apresentem grande flexibilidade permitindo a compressão das rolhas [9]. Logo que a compressão deixa de ser feita a rolha tende a voltar à forma inicial, passando a exercer pressão contra o gargalo da garrafa conferindo assim uma boa vedação. Esta propriedade de recuperar o volume inicial é devida à elasticidade que a suberina apresenta [10].

1.3.3. Composição química da cortiça

A composição química da cortiça começou a ser estudada em 1787 por Brugnatelli, quando este químico submeteu a cortiça a um tratamento com ácido nítrico tendo obtido um produto que chamou de ácido subérico. Passados vinte anos, Chevreul após extrair a cortiça com várias substâncias obteve um produto que não se dissolvia em água nem em álcool e a qual deu o nome de suberina. Autor de duas monografias sobre a química da cortiça [21, 22] e foi o primeiro químico a afirmar que a suberina é o principal constituinte da cortiça, assim como a responsável por algumas das suas propriedades [7, 8, 19, 21, 22, 23]. Depois destes e até aos dias de hoje um grande número de estudos se tem desenvolvido sobre a composição química da cortiça [15, 20, 23, 24].

Quimicamente considera-se que a cortiça natural é constituída por suberina, lenhina, polissacarídeos, extratáveis (geralmente *ceras* e *taninos*) e componentes inorgânicos [7]. A quantificação analítica dos constituintes químicos da cortiça apresenta diferenças de autor para autor, podendo este facto estar relacionado com os métodos analíticos usados

e o facto de as cortiças analisadas serem diferentes. Na Tabela 2 apresentam-se as diferentes percentagens dos componentes da cortiça segundo três autores diferentes [8].

Tabela 2 - Constituição química da cortiça segundo autores diferentes (adaptado de [8]).

Lauber (1920) (citado por [20])		Guillemonat (1960) (citado por[15])		Pereira (1988)[23]		
Composição	% na Cortiça	Composição	% na Cortiça	Composição	% na Cortiça	
					Virgem	Amadia
Suberina	58	Suberina	45	Suberina	38,6	39,4
Celulose	22	Celulose e outros polissacarídeos	12	Polissacarídeos	18,2	19,9
Lenhina	12	Lenhina	27	Lenhina	21,7	21,8
Água	5	Taninos	6	Extrativos	15,3	14,2
Cerina	2	Ceróides	5			
Outros	1	Cinzas e Outros	5	Cinzas	0,7	1,2

De seguida, será feita uma breve descrição e caracterização de cada um dos componentes da cortiça, já referidos anteriormente.

Suberina

A suberina é o componente estrutural principal da cortiça do *Quercus Suber* L. que confere às células da cortiça impermeabilidade e diversas propriedades mecânicas. A presença da suberina na sua composição química distingue a cortiça dos outros materiais lenhocelulósicos [7].

A estrutura da suberina ainda não se encontra bem esclarecida, mas os estudos já realizados apontam para uma estrutura lipídica do tipo poliéster [25, 26, 27, 28]. O modelo de suberina mais recente é o de Bernards, proposto em 2002, para a suberina da epiderme do tomate, que se encontra representada na Figura 8 [27].

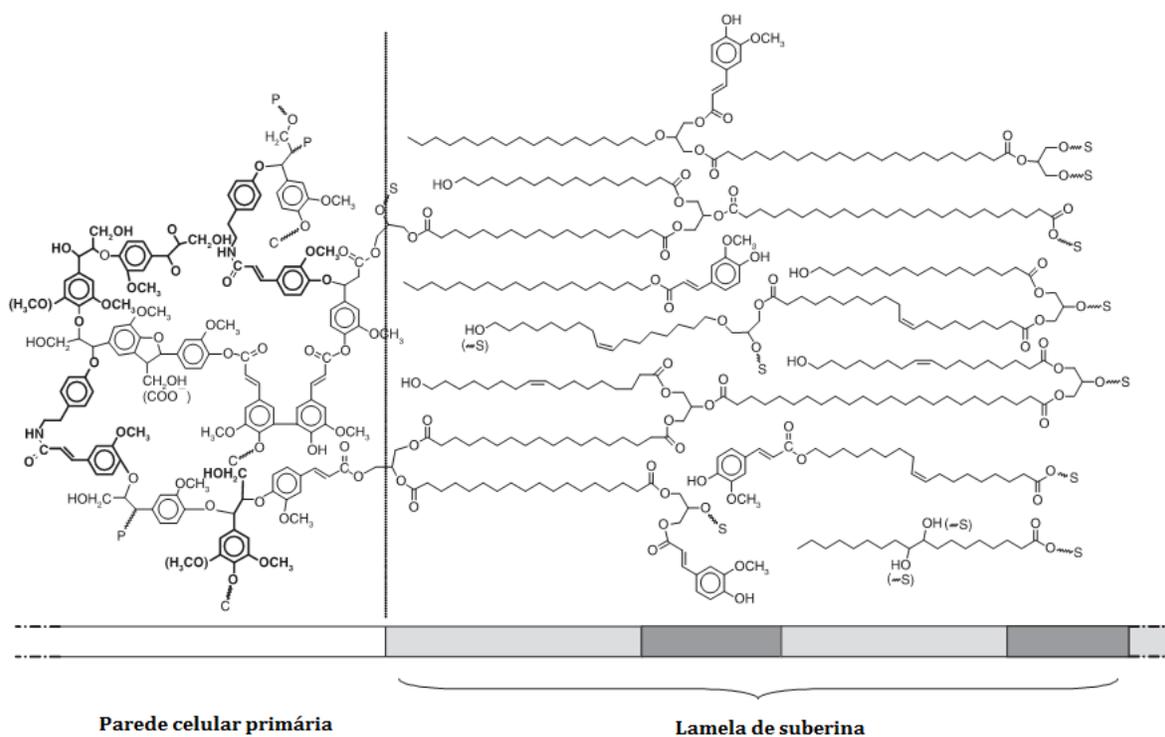


Figura 8 - Proposta de modelo da estrutura da suberina da epiderme do tomate (*Solanum tuberosum*) [27].

Lenhina

A lenhina é o segundo componente mais importante presente na constituição da estrutura das paredes celulares da cortiça. A sua principal função é de suporte para os componentes estruturais da parede celular da cortiça. Além disso é a principal responsável pela compressibilidade e viscoelasticidade da cortiça [19]. A lenhina é um polímero aromático irregular e insolúvel, formado por polimerização de monómeros do tipo fenilpropano [7]. Marques foi o primeiro a estudar a composição química da lenhina da cortiça, em 1994 [29], mas só mais tarde é que apresentou um modelo para a lenhina da cortiça, como é apresentado na Figura 9 [30].

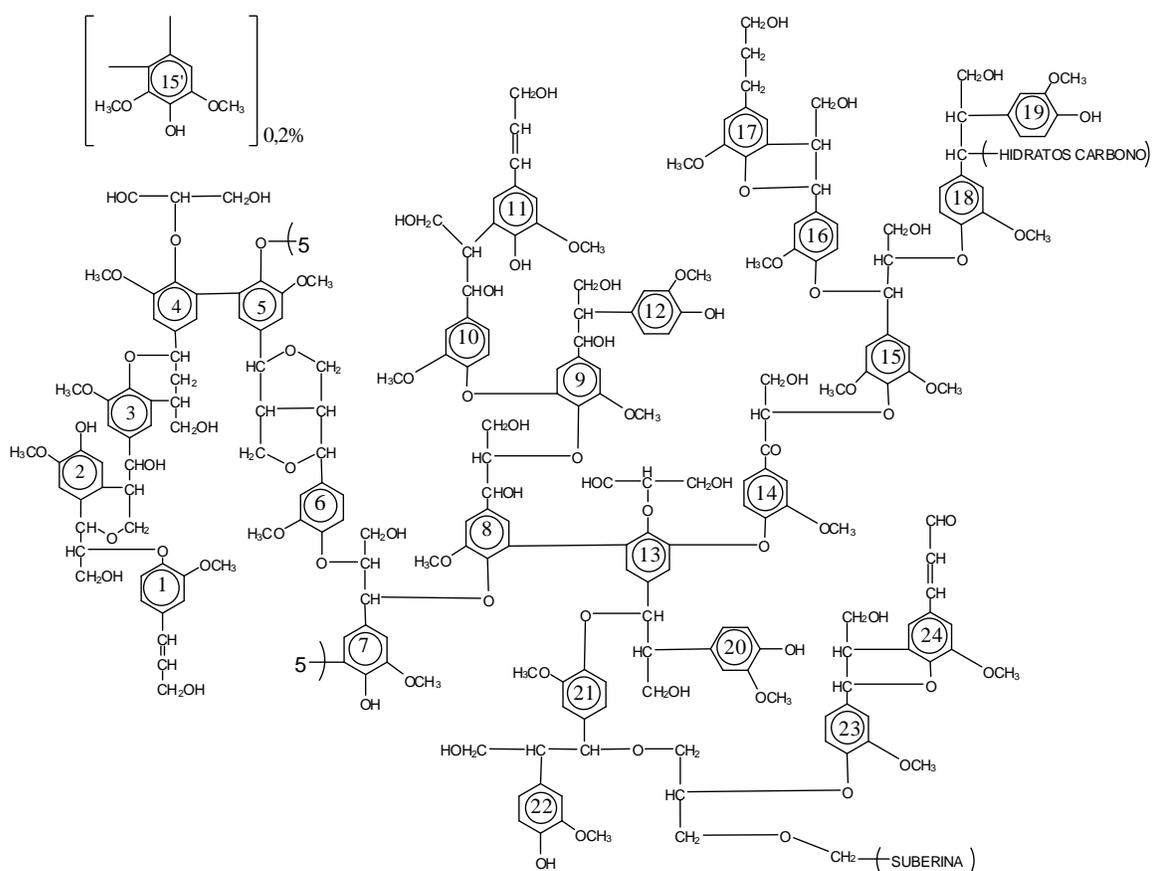


Figura 9 - Estrutura da Lenhina (adaptado de [30]).

Polissacarídeos

Os polissacarídeos são os principais responsáveis pela estrutura de suporte da parede das células da cortiça e são representados pela celulose e pelas hemiceluloses[7]. Estas são polímeros em que as unidades monoméricas são monossacarídeos, pentoses e hexoses.

A celulose é um homopolímero linear constituído por unidades de β -D-glucopirranose, ligadas entre si por ligações glicosídicas (Figura 10) [7, 31, 32, 33]. As hemiceluloses são heteropolímeros que diferem da celulose em vários aspetos como a constituição monomérica, menor grau de polimerização e uma estrutura linear ramificada [7, 31].

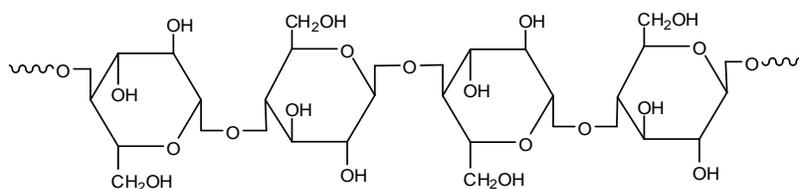


Figura 10 - Estrutura da celulose (adaptado de [33]).

Extratáveis

Os extratáveis são compostos orgânicos não estruturais que fazem parte da constituição da parede celular da cortiça. Os extratáveis da cortiça incluem diversas famílias de compostos, tais como: ceras, triterpenos, ácidos gordos, esteróis, entre outros. Estas famílias geralmente dividem-se em dois grupos, nomeadamente os que são constituídos por lípidos, solubilizados por solventes de baixa polaridade, como o diclorometano, e os compostos fenólicos extraídos com solventes polares, como o álcool e a água [7]. Na Figura 11 estão representados os triterpenos mais abundantes na composição química da cortiça.

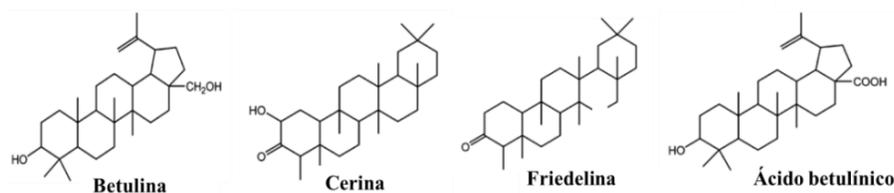


Figura 11 - Triterpenos mais abundantes encontrados na cortiça natural [7].

Outros componentes

A cortiça ainda possui, além dos componentes já referidos, componentes inorgânicos, em pequenas proporções, na sua composição química [6]. Para se determinar a quantidade de compostos inorgânicos geralmente são realizadas pesagens do resíduo de cinzas após a combustão completa da cortiça. Na cortiça esta quantidade é cerca de 1 a 2 %. O primeiro estudo sobre a composição química das cinzas da cortiça relata a presença em abundância do manganésio e ainda de cálcio, potássio, ferro, magnésio, sódio, enxofre, fósforo e silício [7].

1.3.4. Processo de produção de rolhas naturais

O presente estudo irá focar-se nas rolhas naturais, um produto tradicional e 100 % natural. Estas podem ser produzidas em diferentes calibres e agrupadas em várias classes visuais, dependendo da sua qualidade. A ordem decrescente de classes em que as rolhas naturais podem ser divididas é a seguinte: Flor, Extra, Superior, Primeiro, Segundo, Terceiro, Quarto e Quinto [1, 33]. São rolhas recomendadas para vinhos de longo estágio, isto é, vinhos que são armazenados durante um determinado período de tempo, uma vez que permitem que as características destes vinhos melhorem durante o período de vida em garrafa [34].

Perante este facto, é importante compreender-se a transformação da cortiça em rolhas de cortiça natural. As etapas que constituem esta transformação encontram-se na Figura 12 e no texto abaixo [6, 35].

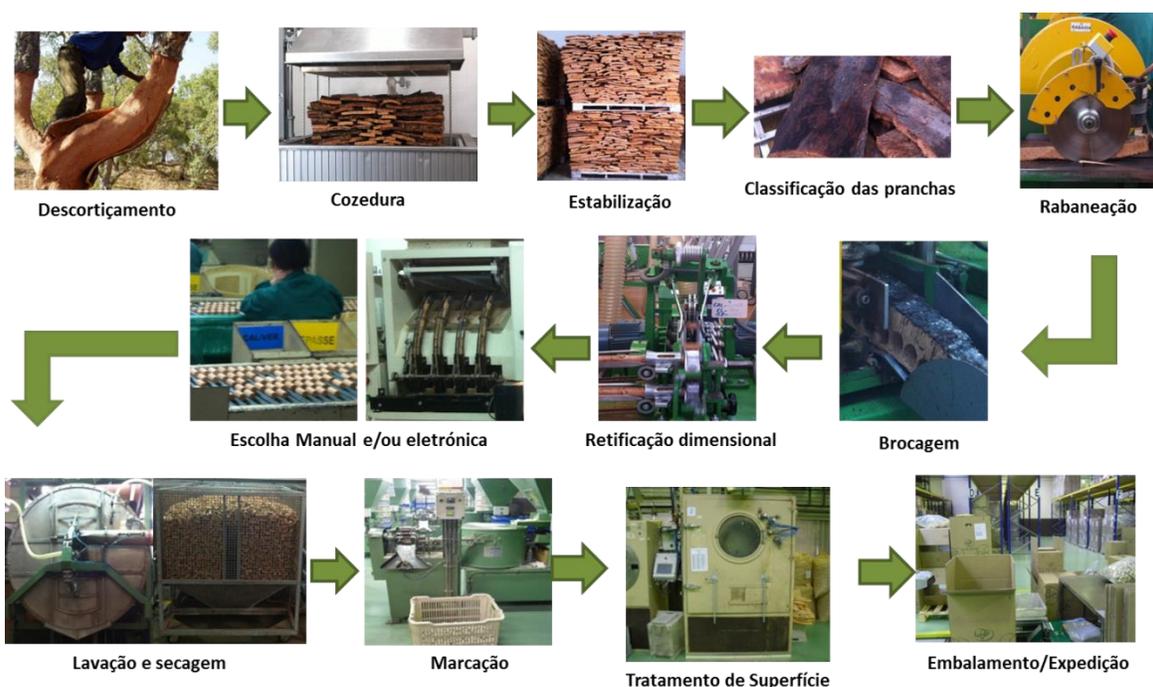


Figura 12 – Etapas do processo de produção de rolhas naturais.

Descortiçamento – processo de colheita da cortiça. Geralmente são retiradas porções de cortiça de forma retangular, designando-se estas por pranchas. Após este processo, as pranchas passam por um período de estabilização, onde são separadas de acordo com a sua qualidade e aplicabilidade (rolhas, discos ou aglomerados de cortiça). Seguidamente, as pranchas são empilhadas e colocadas ao ar livre, de modo a serem sujeitas a diferentes condições atmosféricas durante, pelo menos, 6 meses.

Cozedura – as pranchas de cortiça, depois de estabilizadas, são cozidas em água durante uma hora. Este processo aumenta o volume da cortiça o que faz com que esta se torne mais macia e lisa, logo é mais fácil de se trabalhar. Após a cozedura, as pranchas de cortiça são secas e, durante três semanas, repousam em armazéns com condições de temperatura e humidade controladas (Estabilização). A seguir a este repouso, as pranchas são classificadas e, de seguida aparadas e divididas tendo em conta a sua qualidade, espessura e defeitos que possam apresentar.

Rabaneação - as pranchas de cortiça são cortadas em tiras, de modo a possuírem a espessura suficiente para a produção de rolhas.

Brocagem – as tiras são perfuradas com uma broca, obtendo-se as rolhas. Este processo pode ser realizado por robôs. As rolhas que não têm qualidade são trituradas para produção de granulado de cortiça. Esta etapa pode ser realizada de forma automática, através de aparelhos de leitura ótica ou, manualmente, por seleção visual, ou ainda pelos dois métodos.

Retificação dimensional - Operações mecânicas por onde as rolhas passam de maneira a se retificar os seus topos e a polir a superfície destas. As rolhas são submetidas a um tratamento térmico para reduzir o teor da humidade e estabilizar as dimensões.

Escolha de rolhas - separação das rolhas por qualidade. Etapa que pode ser realizada de forma automática, manual ou ambas.

Lavação e Secagem - processo de lavação e desinfecção através da combinação de métodos químicos e enxaguamento com água. Seguidamente sofrem um processo adicional de tratamento térmico em estufas para reduzir o teor de humidade das rolhas.

Revestimento (só se aplica a rolhas com revestimento) - consiste em cobrir a rolha com uma camada pigmentada de forma a uniformizar a cor da superfície e melhorar a vedação após o arrolhamento.

Marcação - impressão na superfície da rolha de um texto e/ou logótipo de acordo com as especificações de cada cliente. Pode ser feita a fogo, tinta ou laser.

Tratamento de superfície - a superfície das rolhas é revestida com silicone e/ou parafina. Serve para lubrificar a superfície da rolha, facilitando a sua inserção e a sua extração na garrafa, bem como a vedação.

Contagem, embalagem e expedição - contagens automáticas das rolhas, de seguida embalam-se e acondicionam-se em caixas de cartão e assim estão prontas para serem transportadas até ao cliente.

1.4. Tratamentos de superfície para rolhas de vinhos de longo estágio

No presente trabalho o foco de estudo centra-se na etapa do tratamento de superfície das rolhas.

Os tratamentos de superfície são necessários e importantes uma vez que lubrificam as rolhas facilitando assim a introdução e a extração da rolha do gargalo da garrafa, reduzindo o atrito entre esta e o vidro [7, 36].

Com o tratamento de superfície das rolhas só as propriedades da superfície da rolha são afetadas, nomeadamente o coeficiente de atrito, a absorção de líquidos e a molhabilidade. A estrutura celular e as propriedades mecânicas da cortiça são conservadas com os tratamentos de superfície [7].

Para vinhos de longo estágio, usualmente aplica-se primeiro a parafina sólida e depois um óleo de silicone. Todos os produtos utilizados nos tratamentos de superfície devem estar aptos para o contato com os alimentos e devem estar de acordo com o CIPR [35, 36, 37].

No método correntemente utilizado, as rolhas de cortiça são colocadas num equipamento com um tambor rotativo, com blocos de parafina sólida, e de seguida, noutra equipamento idêntico, adiciona-se parafina emulsionada e também um silicone através de pulverizadores [7]. O tratamento inicial com parafina ajuda a impedir que haja absorção de vinho e capilaridade. [38]

Parafina

A parafina apresenta tipicamente um baixo ponto de fusão (52 °C a 74 °C), pelo que à temperatura ambiente se encontra no estado sólido [39].

O tratamento de superfície das rolhas com parafina é, normalmente, aconselhado para rolhas naturais que se destinam a vinhos que necessitam de envelhecer em garrafa de modo a que estes atinjam as características organolépticas pretendidas. Como já foi referido anteriormente, a adição de parafina às rolhas permite uma melhor vedação do vinho, mas por outro lado apresenta duas desvantagens, nomeadamente:

- O seu baixo ponto de fusão não permite que este tratamento seja utilizado em engarrafamento por termolização (processo de engarrafamento a quente, onde o vinho é aquecido entre 55 °C e 60 °C) [25, 40];
- Serve de substrato para o crescimento de alguns microrganismos, podendo a sua degradação conferir sabores desagradáveis ao vinho [38].

Como já referido acima, a aplicação de parafina é realizada em tambores rotativos, onde são colocados blocos de parafina em contato com as rolhas de cortiça. Com esta metodologia não é possível garantir a homogeneidade da distribuição da parafina pela superfície da rolha e por isso, com o passar dos anos, tem vindo a ser cada vez menos utilizado [25, 39]. Hoje em dia, a parafina é aplicada sob a forma de emulsão em água, onde a sua aplicação é realizada com aquecimento, para que a água evapore, fazendo com que a parafina adira à superfície das rolhas e se espalhe com a ajuda da rotação do tambor. Com este novo tipo de tratamento é possível determinar a quantidade de produto que se deve adicionar [39]. Neste trabalho, vai-se estudar a possibilidade de se injetar a parafina líquida para o tambor mediante uma fusão prévia da mesma.

Silicone

Os silicones são compostos com numerosas aplicações como se pode observar na Figura 13 [40, 41].



Figura 13 – Principais aplicações dos silicones [42].

O silicone surge como alternativa à parafina no tratamento de superfície, uma vez que apresenta boas propriedades de lubrificação. Pode apresentar-se em três formas distintas, nomeadamente: óleo, emulsão e elastómero [39].

Os óleos de silicone como permitem uma distribuição fácil e homogênea na superfície da rolha, são os mais aplicados em tratamentos de superfície [39].

As emulsões são um tratamento que também é utilizado no tratamento de superfície mas depende das características do polímero [39].

Os elastómeros de silicone são compostos muito estáveis termicamente permitindo que as rolhas fiquem bem lubrificadas e que não existe risco de migração para o vinho ao longo do tempo [39], por este motivo neste trabalho, o silicone usado é o elastómero de silicone. A adição deste produto é feita após a aplicação e reação da parafina em tambores rotativos. A quantidade de elastómero de silicone a adicionar depende da área superficial e do número de rolhas que se pretende tratar, sendo a sua aplicação realizada à temperatura ambiente [7, 39].

1.4.1. Controlo de qualidade das rolhas

A Amorim & Irmãos pretende assegurar a qualidade e credibilidade dos seus produtos ao longo de todo o seu processo de fabrico, e, por isso em todas as suas Unidades Industriais há um laboratório de controlo de qualidade. Neste trabalho só iremos referir os métodos de controlo realizados para os tratamentos de superfície das rolhas, foco de estudo do presente trabalho.

Os métodos de controlo de qualidade dividem-se em ensaios visuais, físico-mecânicos, químicos e análise sensorial e encontram-se resumidos na Tabela 3 [43].

Tabela 3 – Ensaios de controlo de qualidade realizados na AI (adaptado de [43]).

Ensaio	Caracterização
Visual	Análise visual da classe da rolha e identificação de defeitos.
Físico-mecânico	Dimensões, massa, peso específico, humidade, capilaridade, absorção em garrafa, vedação em tubo, forças de extração, migrações, teor de pó e teor de tratamento.
Químico	Teor de peróxidos e quantificação de TCA (2,4,6-tricloroanisol).
Análise sensorial	Verificação da evolução de aromas próprios da cortiça ou odores estranhos e fazer uma apreciação organolética.

Das rolhas que chegam à UI Amorim Distribuição recolhem-se amostras que são analisadas visualmente e sensorialmente, elaborando-se ainda um boletim de controlo de qualidade, onde se encontram apresentadas todas as propriedades físico-mecânicas da rolha. Depois das rolhas serem marcadas e tratadas volta-se a retirar amostras e a realizar alguns ensaios de controlo, nomeadamente: análise visual, forças de extração, capilaridade, absorção em garrafa e vedação em tubo, determinação do teor de peróxidos de hidrogénio, verificação da presença ou não de TCA na rolha de cortiça e, por fim, recuperação dimensional [2, 43].

1.4.2. Controlo da distribuição dos produtos de tratamento de superfície

Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

As imagens do microscópio eletrónico de varrimento são tridimensionais e apresentam uma elevada profundidade de foco, conseguindo-se assim interpretar com mais facilidade e obter diferentes relevos da superfície. É um microscópio que produz imagens de alta resolução conseguindo-se obter imagens de alta ampliação sem se perder a nitidez. A coluna do SEM é composta por uma fonte de eletrões, lentes eletromagnéticas e bobinas de varrimento, operando sob vácuo [44, 45]. Esta técnica utiliza um feixe focalizado de eletrões de elevada energia para gerar uma variedade de sinais na superfície de amostras sólidas. Estes sinais fornecem informação sobre as características da amostra [46].

Como já foi referido anteriormente, a estrutura da cortiça do *Quercus suber* foi analisada por SEM, a primeira vez, em 1987, onde foi dada importância ao tipo de células e à sua geometria [15]. Posteriormente, a mesma técnica foi utilizada para se observar as diferenças entre uma superfície de cortiça tratada e outra sem tratamento, verificando-se que a estrutura celular da cortiça não é afetada com o tratamento [7].

Microscopia de luz polarizada (MLP)

Um microscópio quando apresenta dois filtros polarizadores da luz, um acima do condensador (polarizador) e outro acima da lente (analisador) designa-se por microscópio de luz polarizada [44].

A MLP é capaz de fornecer informação sobre a cor e a absorção de limites de trajeto ótico usando substâncias isotrópicas e anisotrópicas. Uma substância anisotrópica possui uma certa propriedade física que varia conforme o plano direcional aplicado, logo as substâncias anisotrópicas produzem um tipo de vibração luminosa que passa no polarizador e no analisador fazendo com que estas sobressaiam na imagem do microscópio [47].

Embora não se conheçam estudos relativos à análise da superfície da cortiça com tratamento com parafina, dado que a preparação das amostras é bastante simples e rápida por comparação com outras técnicas (por exemplo SEM), pareceu-nos ser uma técnica a utilizar.

1.5. Planeamento experimental

Em muitas técnicas analíticas a resposta no processo depende de uma variedade de fatores experimentais, sob o controlo do operador. Antes de um processo de otimização começar deve determinar-se quais os fatores, e que interações entre eles afetam a resposta. Também é importante saber quais os fatores que menos efeito causam à resposta, para que não haja desperdício de recursos e tempo nas experiências [48].

Um dos planeamentos mais utilizados é o planeamento fatorial 2^n , que corresponde a n parâmetros, cada um com dois valores (+ e -), cujo gráfico representativo se encontra na Figura 14.

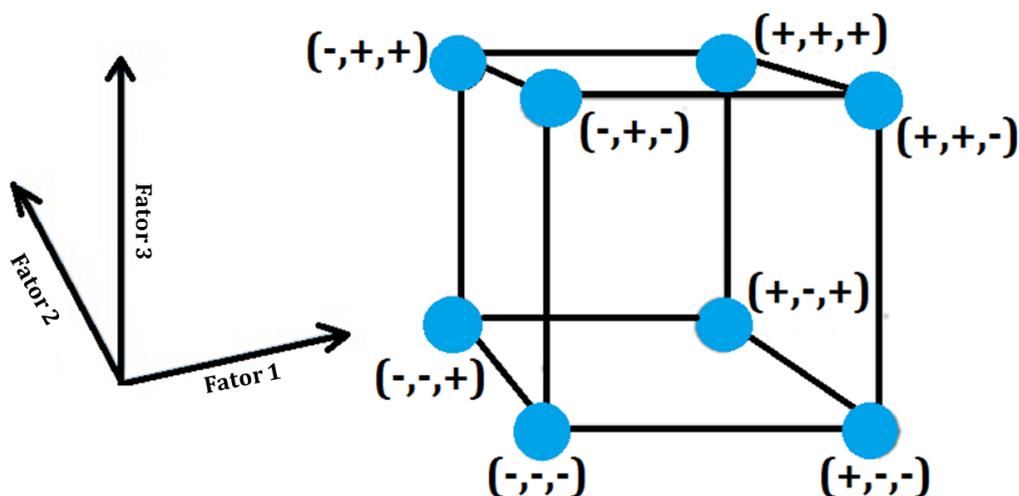


Figura 14 – Gráfico representativo do planeamento fatorial 2^n (adaptado de [49]).

Com dois valores (níveis + e -) da análise dos resultados obtidos, que pode ser realizada pelo algoritmo de Yates, pode-se concluir qual ou quais os parâmetros que afetam a resposta e se há ou não interação entre os parâmetros [48].

2. Objetivo do Trabalho

O presente trabalho, realizado na empresa Amorim & Irmãos – UI Amorim Distribuição e UI Lamas (Fábrica Piloto), teve três objetivos relacionados com o tratamento de superfície das rolhas naturais de cortiça, designadamente:

- Análise das condições ótimas de funcionamento de um equipamento com um novo sistema de aplicação de parafina (sistema de fusão de parafina);
- Otimização e aplicação de um novo tratamento de superfície em rolhas da melhor classe (Flor) para vinhos de longo estágio aplicado: parafina sólida e elastómero de silicone;
- Análise da distribuição de produtos de tratamento na superfície na rolha.

Para se avaliar o equipamento foi necessário conhecer o seu funcionamento e efetuar algumas calibrações, nomeadamente: quantificação de parafina, perdas de parafina no equipamento, velocidade do tambor, tempo de pulverização e tempo de reação.

O segundo objetivo consistiu em estudar a aplicabilidade de um novo tratamento de superfície que compreendia a combinação de parafina e elastómero de silicone no qual, a quantidade de parafina deveria ser superior a 25 mg/rolha (especificação de cliente) e a do elastómero de silicone teria de ser ajustada. Além disto, pretendeu-se otimizar o processo de modo a conseguir uma melhor distribuição do produto na superfície da rolha. Subjacentes a estes objetivos estão todos os métodos de controlo de qualidade adequados ao estudo, como: quantificação da parafina nas rolhas (teor de tratamento), forças de extração, capilaridade, absorção em garrafa e vedação em tubo.

A análise da distribuição de produtos na superfície da rolha foi realizada através das técnicas de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e microscopia de luz polarizada (MLP).

3. Materiais e métodos

3.1. Caracterização das amostras

Para a realização de todos os ensaios a empresa Amorim & Irmãos, S. A. – Unidade Industrial de Lamas disponibilizou rolhas naturais de calibre 49x24 de classes 1º, 3º e 4º, bem como 100 rolhas da melhor classe (Flor) que foram utilizadas na replicação do melhor ensaio.

3.2. Equipamentos e métodos

3.2.1. Equipamento de tratamento de superfície

Todos os ensaios foram realizados na Fábrica Piloto (AI – Lamas) e o equipamento utilizado foi uma máquina de tratamentos de superfície, referência interna *AI MTPT011* (Figura 15), com um tambor perfurado com capacidade para tratar 4000 rolhas do calibre 49x24 mm.

A aplicação da parafina foi feita de forma automática através do sistema de fusão que se encontra acoplado à máquina (nº1 na Figura 15). Para a aplicação do elastómero de silicone foi utilizada uma seringa, tendo sido feita de forma manual através duma pequena janela que se encontra na porta da máquina (nº8 na Figura 15).



Figura 15 – Máquina de tratamento de superfície com sistema de fusão de parafina. Legenda: 1- equipamento de sistema de fusão de parafina, 2- tapete de descarga, 3-painel de controlo (a- visor de programação, b- botão de emergência, c- start, d- stop, e-ligar/desligar equipamento), 4- pistola de pulverização de parafina, 5- porta de carga, 6- porta de descarga, 7- porta do equipamento, 8- janela de aplicação do elastómero de silicone, 9- alimentação das rolas, 10- tapete de alimentação e 11- depósito de carga das rolas.

3.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Todos os ensaios de otimização foram analisados por SEM no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrónico de varrimento modelo *S4100* da *Hitachi*. Esta técnica requiere preparação das amostras, que consiste em retirar uma tira de cada rolha, cortar a tira ao meio e colá-la num disco com ajuda duma fita de carbono com face dupla. De seguida, de modo a tornar a superfície da rolha condutora teve de se depositar uma camada de carbono. Para isso, utilizou-se uma câmara de vaporização de carbono modelo *K950X*, da *Emitech*. De cada tira obtiveram-se três imagens, uma do centro e outras duas perto das extremidades, com ampliação de 150 vezes.

3.2.3. Microscópio ótico de luz polarizada

Os ensaios de microscopia de luz polarizada foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. O equipamento utilizado foi um microscópio com luz refletida *Nikon Microphot*. Para se observar os ensaios teve de se cortar, de cada rolha, uma tira muito fina. De cada tira obtiveram-se três imagens, uma do centro e outras duas perto das extremidades, com a objetiva com ampliação de 10 vezes.

3.2.4. Métodos de controlo de qualidade

Como já foi referido anteriormente, a AI possui métodos internos de controlo de qualidade. Alguns deles foram realizados neste trabalho, nomeadamente: quantificação da parafina nas rolhas, forças de extração, absorção em garrafa, capilaridade e vedação em tubo e encontram-se caracterizados abaixo. Todos estes métodos de controlo de qualidade realizaram-se na UI AD, no laboratório de qualidade e de acordo com os protocolos utilizados na empresa.

Quantificação da parafina nas rolhas (teor de tratamento)

Para este método o protocolo seguido é o *ME.DQL.01* [43]. São necessárias 9 rolhas, colocando-se 3 rolhas em cada erlenmeyer. Adiciona-se 100 ml de n-hexano e agita-se, com a ajuda do agitador mecânico, durante 20 minutos. Transfere-se quantitativamente o extrato obtido para um erlenmeyer, previamente seco e pesado, filtrando através de um filtro de papel. Leva-se a evaporar o n-hexano no evaporador rotativo e coloca-se na estufa a 100°C durante 1h. Deixa-se arrefecer no exsiccador e de seguida pesa-se.

Após alguns ensaios preliminares detetámos uma falha neste protocolo, uma vez que não é contemplada a hipótese das rolhas, antes de serem tratadas, poderem já ter algum tipo de produto igualmente extraível. Para a respetiva correção propusemos a determinação prévia de um “branco”. A massa de parafina é calculada pelas Equações 1 e 2.

$$m_{\text{parafina}} (\text{g}) = \frac{m_{\text{parafina}}}{3} \left(\frac{\text{g}}{\text{rolha}} \right) = m_{\text{parafina}} \times 1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{rolha}} \right) \text{ (Equação 1)}$$

$$m_{\text{parafina real}} = m_{\text{parafina}} - m_{\text{branco}} \text{ (Equação 2)}$$

De seguida, serão caracterizados os métodos em que as rolhas já possuem o tratamento de superfície parafina + elastómero de silicone.

Forças de extração (FE)

Para este método o protocolo seguido é o *ME.DQL.50* [43]. Tem como objetivo a avaliação da força necessária para se extrair uma rolha de uma garrafa. Para a realização deste método, os equipamentos utilizados foram uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* e uma prensa dinamométrica, *Extralab* da *Egitron* (Figura 16). Para cada ensaio recolheram-se 18 rolhas, em que 12 são utilizadas para medir as forças de extração à temperatura ambiente durante uma hora com o objetivo de deteção do excesso de tratamento ou FE demasiado baixas, e também durante uma semana. As 6 rolhas restantes são utilizadas para se medir forças de extração a frio, isto é, as garrafas permanecem uma semana no frigorífico, a 4 °C, após 1h de estabilização da rolha na garrafa. De acordo com a ISO 9727-5, Rolhas de cortiça cilíndricas – Ensaio físicos – Parte 5: Determinação da força de extração, o valor obtido para as forças de extração, para qualquer gama de rolhas, deve-se encontrar entre os 15 e os 45 daN [36].

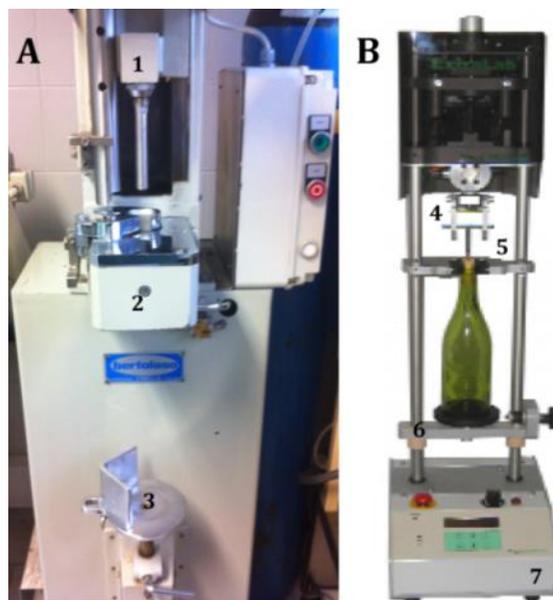


Figura 16 – Equipamentos utilizados nos ensaios de forças de extração: Rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertoloso* (A) e *Extralab* da *Egitron* (B). Legenda: 1- pistão, 2- câmara da maxila, 3/6- suporte para a garrafa, 4- cabeça de extração, 5- saca-rolhas e 7- comandos de controlo.

Absorção em garrafa

Este ensaio tem como objetivo avaliar a vedação, as forças de extração e a absorção de vinho na rolha, após as garrafas permanecerem deitadas, durante uma semana, na estufa a $37,5\text{ °C} \pm 2,5\text{ °C}$ de temperatura. Para este ensaio são necessárias 6 garrafas com vinho e 6 rolhas. Os equipamentos utilizados para este ensaio foram uma balança *AB204*, da *Mettler Toledo*, uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertoloso*, uma prensa dinamométrica, *Extralab* da *Egitron* e uma estufa *B5042*, da *Heraeus*. O código interno deste método é o *ME.DQL.49*. Para se conseguir calcular a absorção na rolha, pesa-se as rolhas antes de se começar o ensaio. A absorção obtida foi calculada pela Equação 3:

$$\text{Absorção em garrafa (\%)} = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 3}),$$

Onde, m_f é a massa final da rolha e m_i é a massa inicial da rolha [43].

Neste método não são referidas especificações em relação aos valores que se devem considerar válidos e, por isso, tendo em conta o histórico da AI, considera-se que uma absorção de vinho até 15 % não é problemática [34, 36, 50].

Capilaridade (Progressão Capilar)

Para este método o protocolo seguido é o *ME.DQL.50* [43]. Tem como objetivo a verificação da eficácia do tratamento de superfície quando se coloca em contato as rolhas de cortiça com vinho. Para este ensaio são necessárias 6 rolhas em que estas são colocadas num tabuleiro (Figura 17) com cerca de 3 mm de vinho, apoiadas sobre um dos topos. Deve-se aguardar 24 horas e depois observa-se as rolhas, caso haja subida de líquido na superfície das rolhas deve-se medir, em milímetros, com a ajuda do paquímetro digital, o pico mais alto a partir da linha de contacto com o líquido, mesmo que não haja subida de líquido deve-se registar em fotografia os resultados.



Figura 17 - Exemplo de 4 ensaios de capilaridade a decorrer.

Vedação em tubo

O ensaio de vedação em tubo consiste na verificação do comportamento das rolhas de cortiça, em tubos cilíndricos, aplicando diferentes pressões internas: 0,0 até 1,5 bar para as rolhas naturais. O código interno deste método é o *ME.DQL.47*. Os equipamentos utilizados neste ensaio foram uma rolhadora *Epsilon R/S*, da *Bertolaso* e um suporte para a fixação dos tubos (Figura 18) com um sistema de introdução e manutenção de ar comprimido e um manómetro com escala de 0 a 2,5 bar. Para cada amostra utilizaram-se 6 rolhas. A percentagem de progressão (P) foi calculada pela Equação 4:

$$P (\%) = \frac{p}{c} \times 100 \% \quad (\text{Equação 4})$$

Onde,

p – é a progressão de líquido na superfície da rolha, expressa em mm, e arredondada à décima;

c – é o comprimento da rolha, expresso em mm e arredondada à décima [43].

Segundo especificações, o valor de pressão interna máxima que as rolhas naturais de classes elevadas (flor, extra, superior e 1º) devem ser capazes de suportar numa garrafa é 1,2 bar. Por outro lado, as rolhas naturais de classes mais baixas devem ser capazes de suportar pressões até 0,9 bar [36].



Figura 18 – Equipamento de vedação em tubo.

4. Apresentação, análise e discussão de resultados

4.1. Avaliação do equipamento e do sistema de fusão de parafina

Inicialmente realizaram-se ensaios preliminares com o objetivo de se conhecer o funcionamento da máquina de modo a se conseguir ajustar as condições essenciais de funcionamento, tais como: taxa de pulverização de parafina, quantidade de parafina que fica nas rolhas e as perdas de parafina no equipamento de tratamento de superfície utilizado.

Considerando o histórico de funcionamento das máquinas de tratamento de superfície na UI Amorim Distribuição e aplicação do produto parafina, escolheu-se como referência inicial:

- Tempo de reação/parafinação – 20 min;
- Velocidade de rotação - 30 rpm (no equipamento usado corresponde a 63 %).

Para se determinar a taxa de pulverização, realizaram-se ensaios de quantificação de parafina pulverizada. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Taxa de pulverização de parafina.

$t_{\text{pulverização}}$ (s)	$t_{\text{pulverização}}$ (min)	m_{parafina} (g)	taxa de pulverização (g/min)	média da taxa de pulverização (g/min)	desvio padrão (dp)
40	0,667	192,35	288,53	275,35	7,37
50	0,833	226,79	272,15		
60	1,00	271,64	271,64		
70	1,17	317,73	272,34		
90	1,50	408,16	272,11		

Os resultados obtidos para a taxa de pulverização foram obtidos conforme a seguinte equação:

$$\text{taxa de pulverização} \left(\frac{\text{g}}{\text{min}} \right) = \frac{m_{\text{parafina}}}{t_{\text{pulverização}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Seguidamente realizaram-se ensaios de tratamento de superfície com diferentes tempos de pulverização de parafina, com o intuito de verificar a relação entre o tempo de pulverização e a quantidade de parafina que efetivamente fica nas rolhas. A quantidade é calculada a partir da execução do método de quantificação da parafina nas rolhas. A caracterização e a quantidade de parafina dos diferentes brancos e a caracterização dos ensaios e a massa de parafina obtida em cada rolha encontram-se nas Tabelas 5 e 6 respetivamente.

Tabela 5 - Caracterização dos brancos e quantidade de tratamento presente em cada rolha.

Branco	Classe	Calibre	m branco (mg/rolha)
1	3 ^o	49x24	9,31
2	4 ^o		10,57
3	1 ^o		8,44

Tabela 6 – Relação entre o tempo de pulverização e a massa de parafina que fica nas rolhas após o tratamento.

Ensaio	t _{parafinação} (min)	V _{rotação} (rpm)	t _{pulverização} (s)								m _{parafina real} (mg/rolha)
			20	30	40	50	60	70	90	110	
A	25	30	x								19,17
B				x							7,85*
C					x						19,86
D						x					26,81
E							x				29,04
F								x			28,33
G									x		37,11
H										x	41,78

*valor rejeitado devido à falha na pulverização que ocorreu no ensaio.

Na Figura 19 encontra-se representado graficamente a relação entre o tempo de pulverização e a quantidade de parafina que fica nas rolhas.

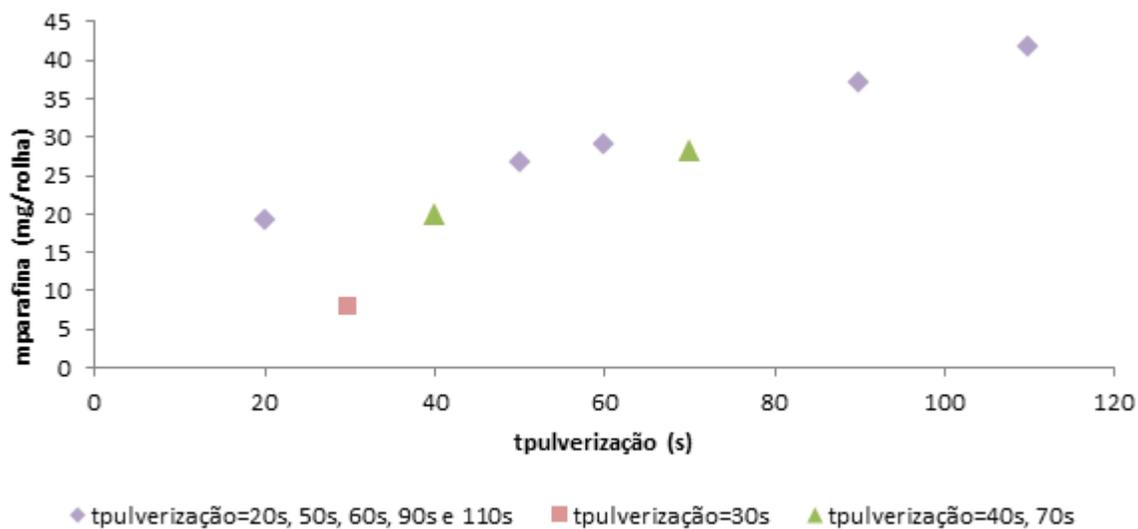


Figura 19 – Relação entre o tempo de pulverização e a massa de parafina que fica nas rolhas após o tratamento.

A partir dos resultados obtidos, excluindo os valores de 20, 40 e 70 segundos, pode-se afirmar que existe uma boa relação entre a quantidade de parafina presente em cada rolha e o tempo de pulverização, isto é, à medida que o tempo de pulverização aumenta a massa de parafina real também aumenta de uma forma linear.

Para o cálculo da massa de tratamento presente nas rolhas utilizaram-se as Equações 1 e 2 (pág. 28).

Para finalizar a avaliação do equipamento procedeu-se ao estudo das perdas da parafina durante a pulverização. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7- Perdas de parafina durante a pulverização.

$t_{\text{pulverização}} \text{ (s)}$	m_{parafina} (mg/rolha)	$m_{\text{parafina real}}$ (mg/rolha)	Δ	% Perdas	
40	38,47	16,86	21,61	43,83	
50	45,36	23,81	21,55	52,50	
60	54,33	26,04	28,29	47,93	
70	63,55	25,33	38,22	39,86	
90	81,63	34,11	47,52	41,79	
				Média	45,18
				dp	5,070

Legenda: Δ - diferença entre a m_{parafina} e a $m_{\text{parafina real}}$.

Perante os resultados obtidos pode-se afirmar que do total de parafina pulverizada, em média, 55 % é aplicada nas rolhas. Nos programas de tratamento de superfície tem de existir sempre um passo de despoeiramento das rolhas e por isso o tambor tem de ser perfurado, o que explica, juntamente com o facto da aplicação do produto ser por pulverização (em leque), as elevadas perdas de produto neste processo.

Após a realização de todos os ensaios referidos anteriormente as condições ótimas de funcionamento do equipamento encontram-se analisadas.

4.2.Otimização e aplicação de um novo tratamento de superfície para vinhos de longo estágio

Análise dos fatores que afetam o tratamento de superfície da rolha

Após a avaliação das condições operatórias do equipamento, procedeu-se ao estudo da otimização do processo de aplicação de parafina.

Para determinar quais os fatores que são decisivos para o tratamento de superfície da rolha realizou-se um planeamento fatorial 2^3 (2 níveis, 3 fatores) conforme indicado na Tabela 8. Inicialmente considerou-se o histórico das máquinas de tratamento de superfície e aplicação do produto na UI AD, bem como a especificação do cliente na quantidade de parafina por rolha pretendida (25 mg/rolha).

Tabela 8 – Caracterização dos ensaios e quantidade de parafina nas rolhas.

Ensaio	t _{parafinação} (min)		v _{rotação} (rpm)		t _{pulverização} (s)		m _{parafina real} (mg/rolha)
	20	25	25	30	60	90	
1	x			x	x		28,19
2	x			x		x	37,37
3		x		x	x		27,41
4		x		x		x	43,60
5		x	x		x		28,36
6		x	x			x	40,19
7	x		x		x		32,20
8	x		x			x	41,13

O tratamento dos resultados obtidos foi realizado mediante o algoritmo de Yates (Tabela 9) e a respectiva análise pelo gráfico de distribuição normal (Figura 19).

Tabela 9 – Resultados com aplicação do algoritmo de Yates.

$t_{\text{parafinação}}$ (min)		$v_{\text{rotação}}$ (rpm)		$t_{\text{pulverização}}$ (s)		massa parafina real (mg/rolha) <u>Resposta</u>	<u>Estimativa do efeito</u>	Efeito
20	25	25	30	60	90			
-		-		-		32,20	34,81	-
-		-			+	41,13	<u>-11,53</u>	P
-			+	-		28,19	1,326	V
-			+		+	37,37	1,152	PV
	+	-		-		28,36	-0,166	R
	+	-			+	40,19	2,478	PR
	+		+	-		27,41	2,559	VR
	+		+		+	43,60	-1,027	PVR

Legenda: P- tempo de pulverização, R- tempo de parafinação e V- velocidade de rotação tambor.

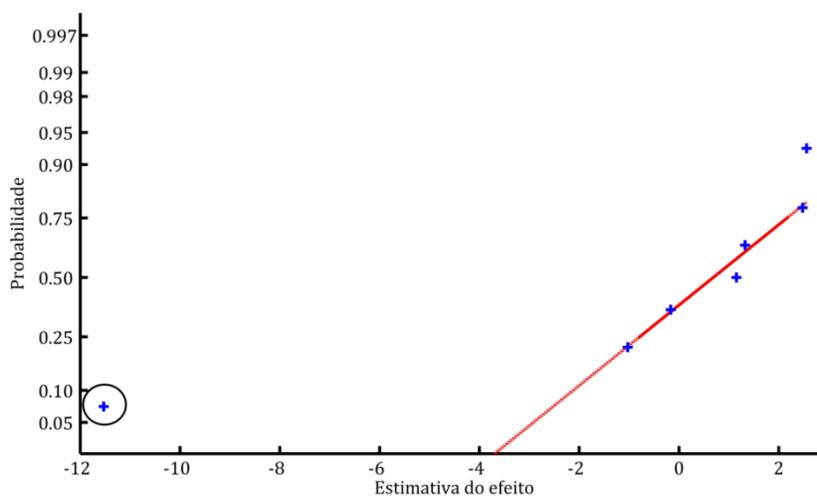


Figura 20 – Gráfico da distribuição normal dos resultados do algoritmo de Yates.

Da análise deste gráfico pode-se concluir que o único parâmetro que influencia a massa de parafina real na rolha é o tempo de pulverização, uma vez que o valor para a estimativa do efeito (-11,53) está bastante afastado dos restantes valores que se encontram sobre a reta.

Análise da distribuição da aplicação de parafina na superfície da rolha

Para se garantir que a parafina pulverizada é bem distribuída pela superfície da rolha, realizou-se análise dos resultados obtidos por SEM e microscopia de luz polarizada (MLP). Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 21 e 22. A caracterização dos ensaios encontra-se na Tabela 8 (pág. 37).

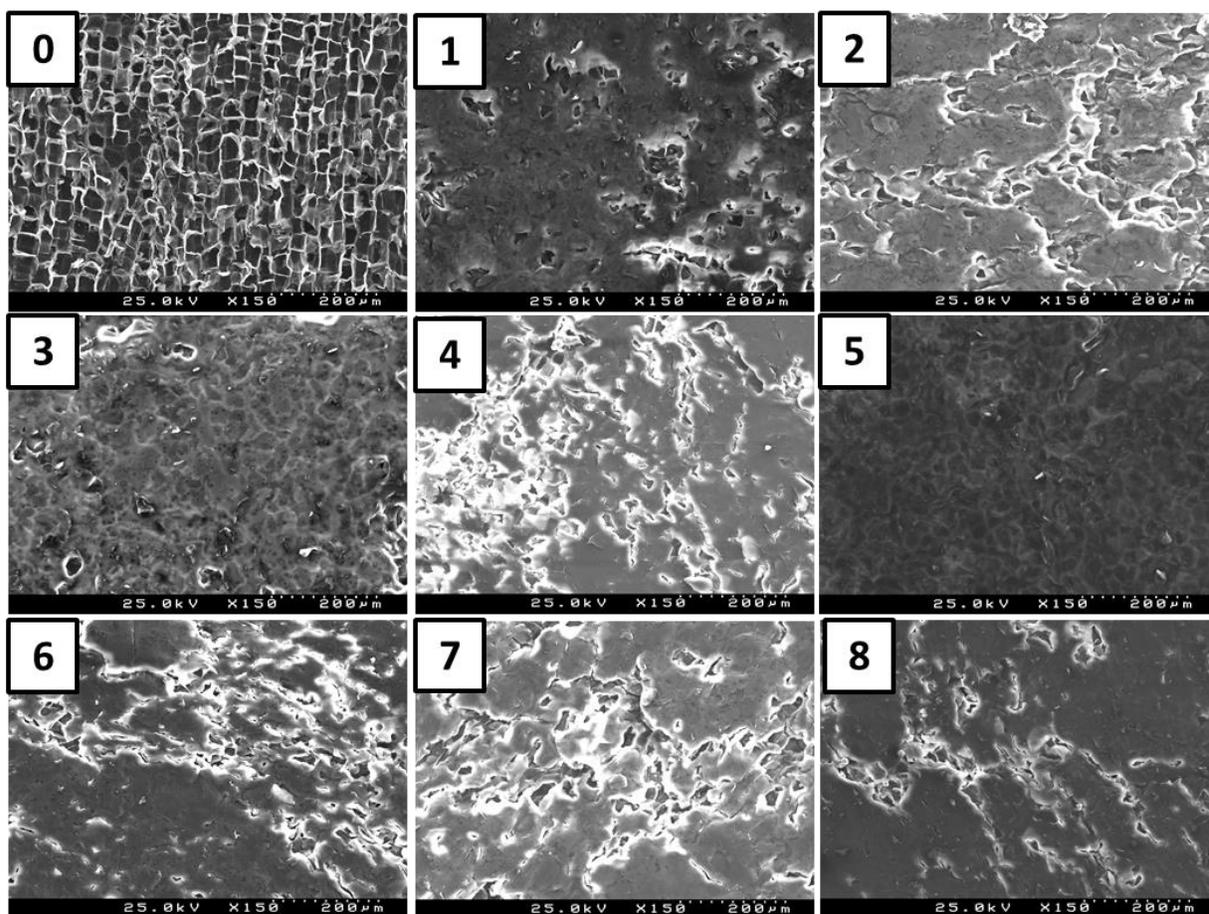


Figura 21 – Imagens obtidas usando o microscópio eletrônico de varrimento (SEM). Legenda: 0- Amostra sem tratamento, 1 a 8 - Amostras dos ensaios realizados 1 a 8.

De uma forma geral, analisando a imagem da rolha sem tratamento (0) e comparando com as restantes observa-se que a parafina é aplicada e distribuída na superfície das rolhas. Analisando as imagens com menor tempo de pulverização, imagens de números ímpares, pode-se afirmar que uma menor velocidade de rotação do tambor (25 rpm) e um maior tempo de parafinação (25 min) permite obter uma melhor distribuição de parafina na superfície das rolhas. Nas restantes imagens, ensaios com número par, observa-se um excesso de produto, o que nos indica que os 90 s de tempo de pulverização são excessivos. Mas também é perceptível que tanto a velocidade de rotação do tambor como o tempo de parafinação influenciam a distribuição do produto.

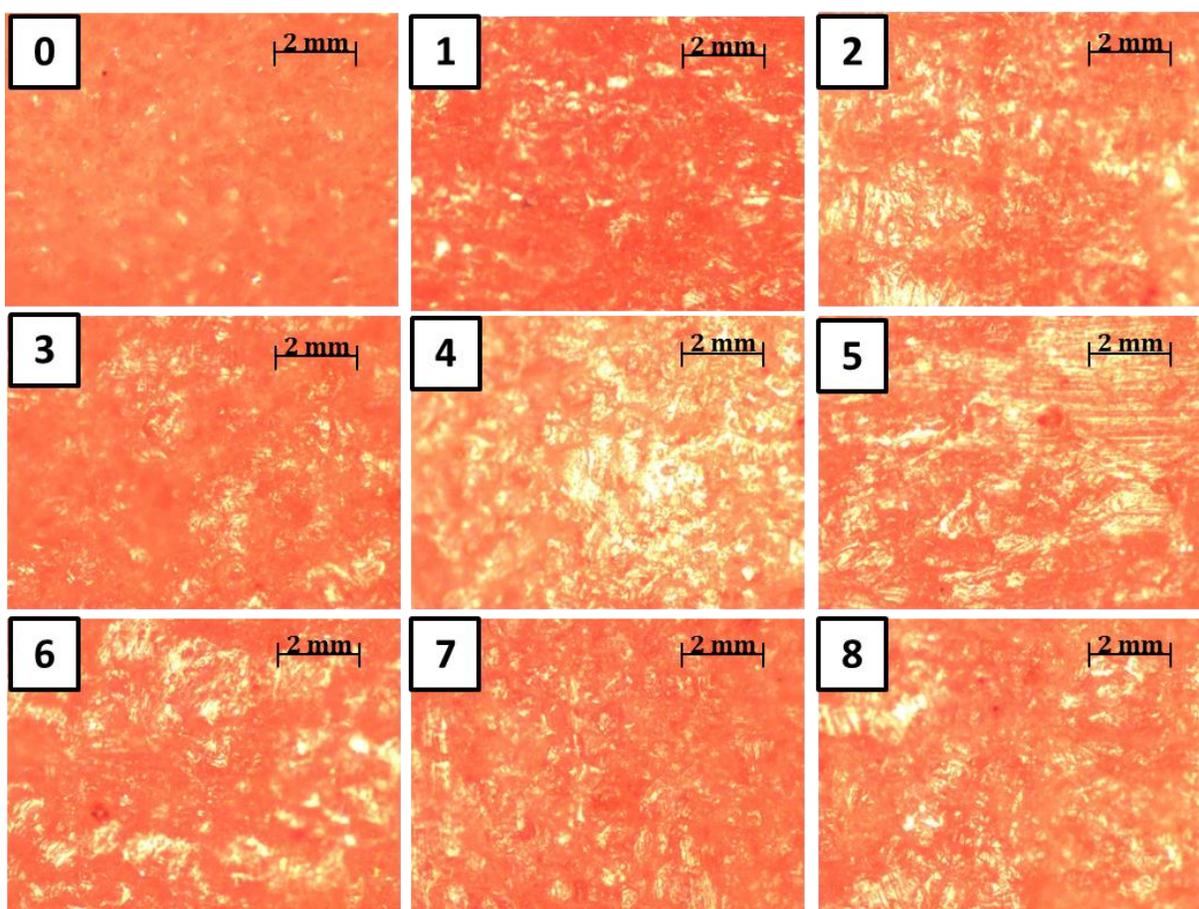


Figura 22 – Imagens obtidas usando o microscópio óptico de luz polarizada (LP) com o aumento de 10x. Legenda: 0- Amostra sem tratamento, 1 a 8 - Amostras dos ensaios realizados 1 a 8.

A MLP permite reforçar as afirmações anteriormente referidas para as imagens SEM e por isso, perante os resultados obtidos para as duas técnicas, conclui-se que o ensaio que possui a quantidade de parafina pretendida (especificada pelo cliente) e a melhor distribuição de parafina pela superfície da rolha ocorre no ensaio 5. Perante esta afirmação o ajuste da quantidade de elastómero de silicone (ES) e os métodos de controlo de qualidade a realizar só serão aplicados no ensaio 5.

Também foi analisada a distribuição de parafina na superfície da rolha por SEM para se garantir que o método tradicional (parafina sólida (PS)) de aplicação da parafina não é bem distribuído pela superfície da rolha como acontece com o método aqui em estudo (parafina pulverização (PP)), como se pode observar na Figura 23.

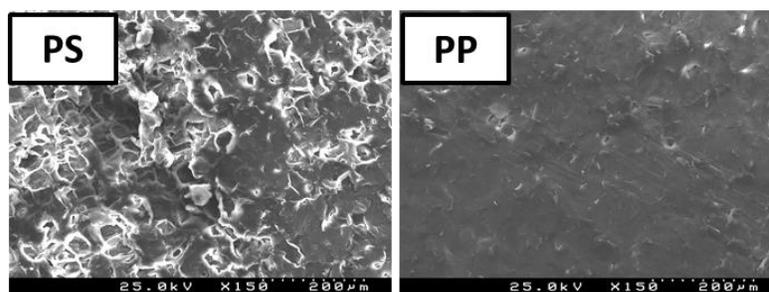


Figura 23 - Comparação da distribuição de parafina entre o método tradicional (PS) e o em estudo (PP).

Ajuste do doseamento do elastómero de silicone

A quantidade de elastómero de silicone (ES) aplicada foi determinada com base no histórico de tratamentos utilizados na empresa. Este tipo de produto é normalmente aplicado em rolhas de champanhe com uma dose de 20 mg/rolha. Uma vez que o tratamento em estudo no presente trabalho consiste na aplicação de dois produtos (parafina + elastómero de silicone) a dose de 20 mg/rolha seria excessiva. Desta forma, começou-se por testar quantidades mais baixas, 15,5 mg/rolha e 8,0 mg/rolha (Ensaio C e D). Após o tratamento de superfície com estas doses de ES foi realizada uma análise das rolhas tendo-se verificado que estas ficaram demasiado lubrificadas e com excesso de tratamento. Para confirmar este dado fizeram-se FE à temperatura ambiente cujos valores médios se encontravam dentro do intervalo de especificação, 15 daN a 45 daN,

no entanto após a extração da rolha o gargalo ficava com resíduos do excesso de tratamento. Desta forma, conclui-se que seria melhor reduzir-se a quantidade de produto de forma a evitar o excesso de tratamento. As novas doses testadas foram 5,5 mg/rolha e 3,0 mg/rolha (Ensaio A e B), cujos resultados serão discutidos de seguida. A caracterização dos ensaios e a análise dos resultados para FE à temperatura ambiente durante uma hora encontram-se na Tabela 10 e Tabela 11, respetivamente.

Tabela 10 – Caracterização dos ensaios com o tratamento de superfície parafina + ES.

Ensaio	Caracterização
A	28,36 mg/rolha de parafina + 5,5 mg/ rolha de ES
B	28,36 mg/rolha de parafina + 3,0 mg/ rolha de ES
C	28,36 mg/rolha de parafina + 15,5 mg/ rolha de ES
D	28,36 mg/rolha de parafina + 8,0 mg/ rolha de ES

Tabela 11 – Forças de extração (daN) ao fim de uma hora à temperatura ambiente.

FE (daN)					
Ensaio	\bar{X}	Max.	Min.	dp	IC _{95%} (\bar{X})
5A	22,3	24,7	20,2	1,63	(20,6;24,0)
5B	20,0	24,2	18,5	2,21	(17,6;22,3)
5C	24,4	31,2	19,9	3,20	(21,05;27,76)
5D	23,2	27,4	20,0	2,40	(20,68;25,72)

Legenda: \bar{X} – Média, Max – Máximo, Min. – Mínimo, dp – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95 % para a média.

Nos ensaios 5A e 5B não se detetaram resíduos no gargalo das garrafas e, por isso, procedeu-se à realização dos métodos de controlo de qualidade seguintes, com a finalidade de se caracterizar o produto final.

4.3. Caracterização do produto final

Na Figura 24 estão representados os resultados de FE à temperatura ambiente, frio e estufa, após uma semana, para os ensaios 5A e 5B. Analisando os resultados é possível verificar que, nas condições apresentadas, os valores médios de FE estão entre 15 daN - 45 daN, pelo que, os resultados obtidos são fiáveis (Tabela 12).

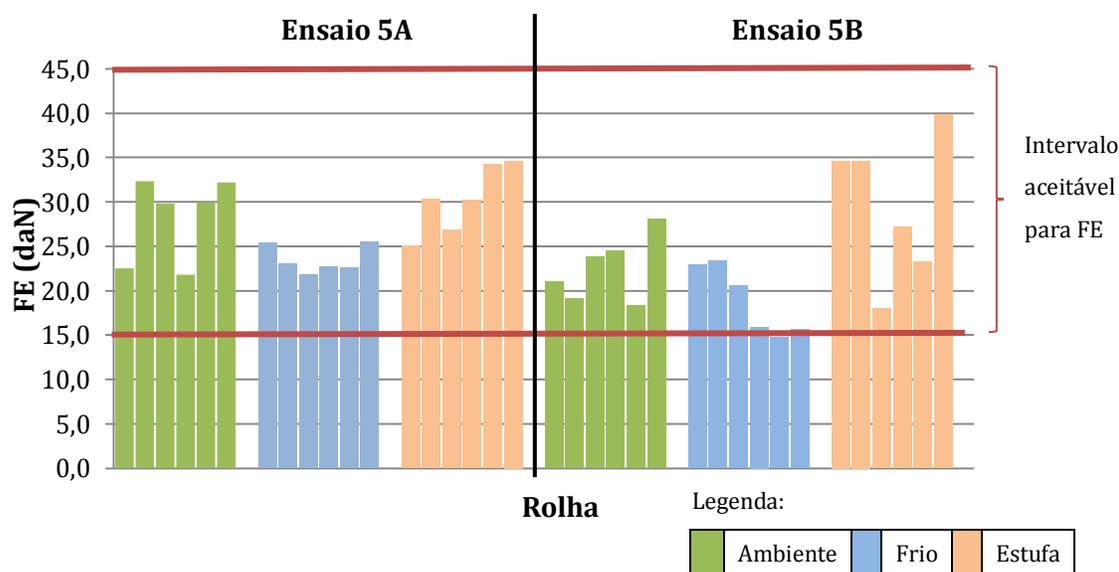


Figura 24 - Resultados do ensaio 5 para FE, ao fim de uma semana à temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$), no frio (4°C) e na estufa (37°C).

Tabela 12 - Forças de extração (daN) ao fim de uma semana em várias condições.

FE (daN)						
Ensaio	Tipo de Ensaio	\bar{X}	Max.	Min.	dp	IC _{95%} (\bar{X})
5A	Ambiente	28,1	32,3	21,8	4,73	(23,1;33,1)
	Frio	23,5	25,5	21,8	1,56	(21,9;25,1)
	Estufa	30,2	34,6	25,1	3,84	(26,2;34,2)
5B	Ambiente	22,5	28,1	18,3	3,70	(18,6;26,4)
	Frio	18,9	23,4	14,8	3,89	(14,8;23,0)
	Estufa	29,6	39,8	18,0	8,17	(21,0;38,2)

Legenda: \bar{X} - Média, Max - Máximo, Min. - Mínimo, dp - desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95 % para a média.

A Figura 25 representa os resultados da absorção em garrafa, no qual é possível verificar que apenas uma rolha do ensaio 5A apresentou valores de absorção de vinho superiores a 15 %.

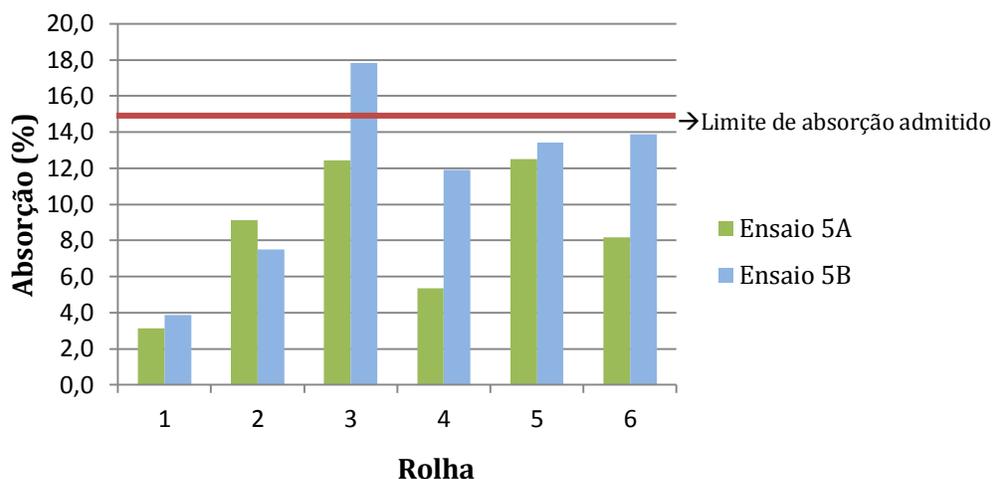


Figura 25 – Resultados do teste de absorção em garrafa para os ensaios 5A e 5B.

Apesar de se ter obtido baixos resultados para a absorção, como se pode observar na Figura 26, as rolhas utilizadas (classe 4^ª) possuem vários poros o que facilita a progressão de vinho. No ensaio 5B houve fuga de vinho numa das rolhas e nenhuma das rolhas se manteve totalmente dentro do gargalo, no entanto no ensaio 5A não se obtiveram fugas e apenas duas rolhas não se mantiveram totalmente dentro do gargalo da garrafa.



Figura 26 – Rolhas dos ensaios 5A e 5B submetidas ao teste de absorção em garrafa.

Nos ensaios de capilaridade, verificou-se que não há progressão de vinho nas duas amostras testadas, confirmando que o tratamento de superfície evita a progressão capilar de vinho na rolha. Na Figura 27 encontram-se representados os resultados obtidos, registados em fotografia.

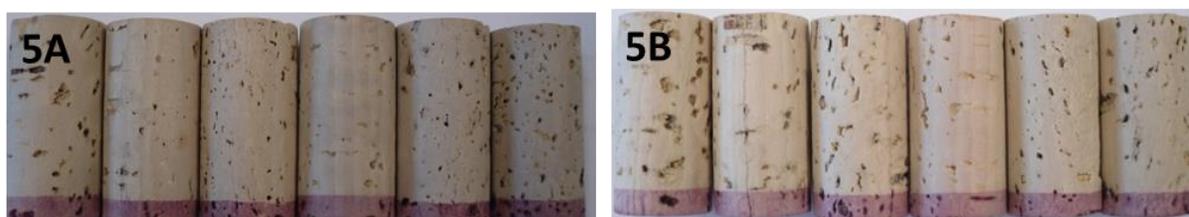


Figura 27 – Rolhas dos ensaios 5A e 5B submetidas ao teste de capilaridade.

O ensaio de vedação em tubo demonstrou que as rolhas do ensaio 5A conseguem suportar pressão interna até 1,5 bar (superior a 1,2 bar da especificação), pois só a partir desse valor é que se registou progressão capilar, no entanto no ensaio 5B à pressão de 1 bar já se obteve 10 % de progressão para uma rolha. Em nenhum dos casos houve fuga.

Tabela 13 – Ensaio de vedação em tubo.

Ensaio	Observações			
	P= 0,0 bar	P= 0,5 bar	P= 1,0 bar	P= 1,5 bar
5A	0 % Progressão	0 % Progressão	0 % Progressão	1 rolha com 80 % progressão 1 rolha com 50 % progressão 1 rolha com 20 % progressão
5B	0 % Progressão	0 % Progressão	1 rolha com 10 % progressão	1 rolha com 40 % progressão 3 rolhas com 20 % progressão

Os resultados obtidos demonstram que as rolhas do ensaio 5A são capazes de desempenhar bem o seu papel como vedante, uma vez que todos os resultados obtidos são concordantes com as especificações dos métodos de ensaio. Pode-se dizer que o

tratamento parafina + ES é adequado à rolha natural. No entanto, nada se conclui acerca da distribuição do tratamento na superfície da rolha e por isso procedeu-se à recolha de imagens SEM e MLP das mesmas, onde se pode afirmar que a aplicação do ES não modifica a cobertura já obtida aquando da aplicação da parafina, apenas a reforça, no entanto na imagem de MLP observa-se que o ensaio 5A possui uma área de superfície mais coberta do que o ensaio 5B (Figura 28).

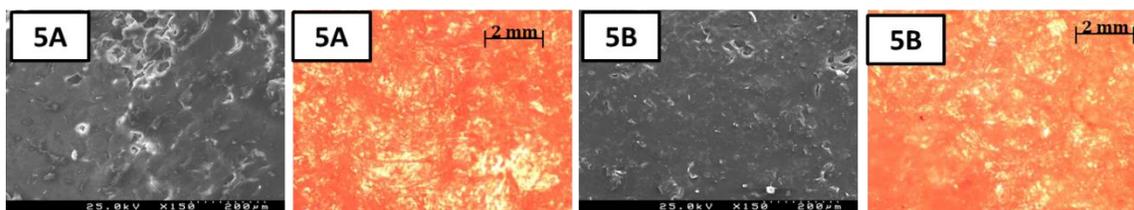


Figura 28 - Imagens de tiras de rolha com o tratamento parafina + ES, obtidas por SEM e MLP (ampliação 10x).

Réplica do melhor ensaio

Para confirmar os resultados obtidos anteriormente, para o novo tratamento de superfície parafina + ES realizaram-se duas réplicas do ensaio 5 (5A e 5B), onde 50 rolhas das 4000 necessárias eram da melhor classe (Flor) de modo a se realizar os métodos de controlo de qualidade com rolhas de qualidade superior. A caracterização e a quantidade de teor de tratamento do branco, bem como a massa de parafina obtida em cada rolha encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Caracterização do branco e quantidade da massa de parafina em cada rolha.

Branco	Classe	Calibre	m branco (mg/rolha)
4	Flor	49x24	8,70
t pulverização (s)	t reação (min)	v reação (rpm)	m parafina real (mg/rolha)
60	25	25	32,3

A distribuição da parafina na superfície da rolha também foi analisada por SEM, tendo-se obtido a imagem que se encontra na Figura 29 confirmando os resultados obtidos inicialmente para o ensaio 5.

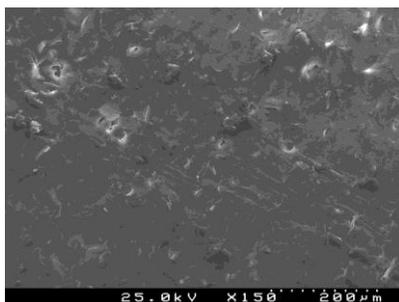


Figura 29 – Distribuição da parafina na superfície da rolha na réplica do Ensaio 5, analisada por SEM.

Na Figura 30 estão representados os resultados de FE à temperatura ambiente, frio e estufa, após uma semana, para a réplica do ensaio 5. Analisando os resultados é possível confirmar, novamente, que os resultados médios para os métodos de FE encontram-se entre os valores de 15 daN e 45 daN (Tabela 15).

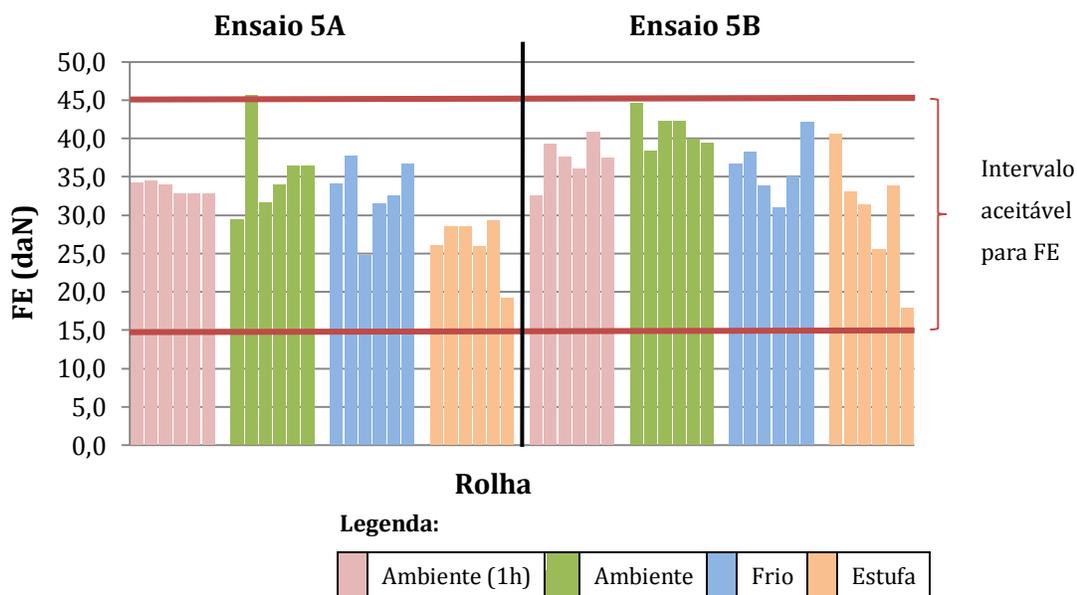


Figura 30 – Forças de extração para a réplica do ensaio 5, ao fim de uma hora ($\approx 20^\circ$) e ao fim de uma semana à temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$), no frio (4°C) e na estufa (37°C).

Tabela 15 – Forças de extração obtidos para a réplica do ensaio 5.

FE (daN)							
Ensaio	Duração do Ensaio	Tipo de Ensaio	\bar{X}	Max.	Min.	dp	IC _{95%} (\bar{X})
5A	1H	Ambiente	33,5	34,5	32,8	0,79	(32,7;34,3)
	1 Semana	Ambiente	35,6	45,7	29,4	5,66	(29,7;41,5)
		Frio	32,9	37,7	24,7	4,65	(28,0;37,8)
		Estufa	26,2	29,3	19,1	3,76	(22,3;30,2)
5B	1H	Ambiente	37,3	40,9	32,5	2,87	(34,3;40,3)
	1 Semana	Ambiente	41,1	44,5	38,3	2,28	(38,7;43,5)
		Frio	36,1	42,1	30,9	3,86	(32,1;40,2)
		Estufa	30,4	40,6	17,9	7,79	(22,2;38,5)

Legenda: \bar{X} – Média, Max – Máximo, Min. – Mínimo, dp – desvio padrão, IC_{95%}(\bar{X}) - Intervalo de confiança a 95 % para a média.

No método de absorção em garrafa, quando se utilizaram rolhas da melhor classe (Flor), a absorção baixou, mas o ensaio 5B volta a apresentar valores mais elevados de absorção (Figura 31).

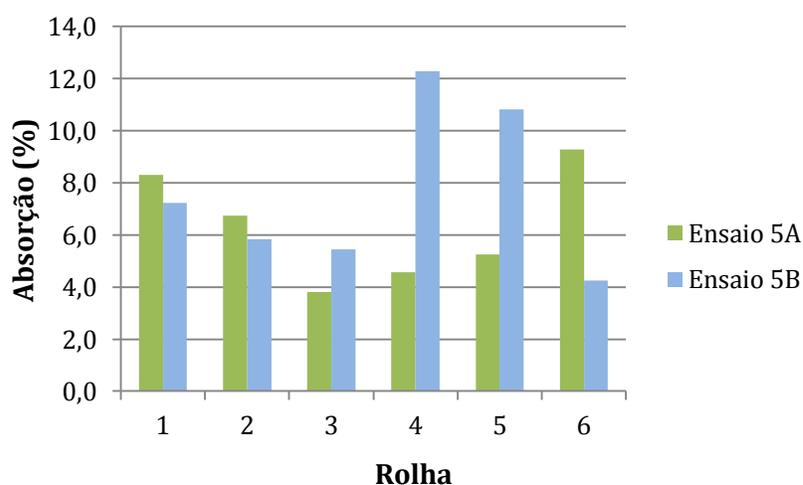


Figura 31 – Ensaio de absorção em garrafa para a réplica do ensaio 5.

Como se pode observar na Figura 32, comparando com os resultados da Figura 26, os resultados de absorção diminuíram e também ao se retirar as garrafas da estufa nenhuma apresentou fuga, mas no ensaio 5B três das seis rolhas testadas não se mantiveram totalmente dentro do gargalo da garrafa. No ensaio 5A apenas uma rolha se moveu no gargalo da garrafa.

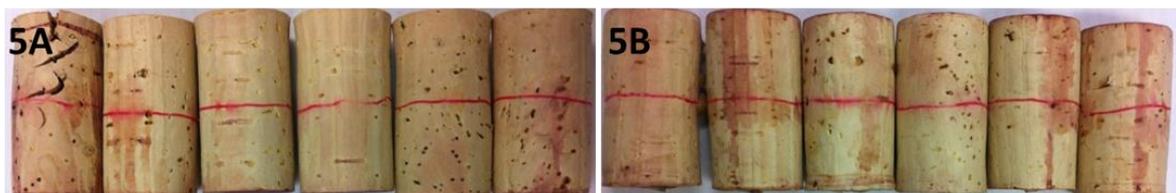


Figura 32 - Rolhas dos ensaios 5A e 5B submetidas ao teste de absorção em garrafa.

No ensaio de capilaridade (Figura 33) verificou-se, como era esperado, ausência de progressão capilar de vinho em todas as rolhas testadas, indicando que as rolhas estão cobertas com o tratamento em estudo.

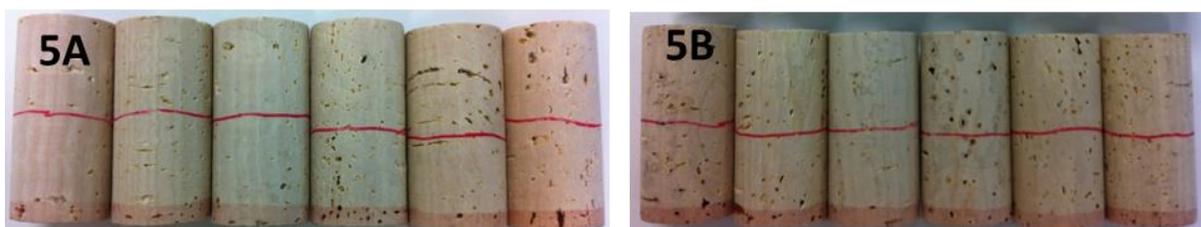


Figura 33 - Rolhas dos ensaios 5A e 5B submetidas ao teste de capilaridade.

Os resultados de vedação em tubo demonstraram que as rolhas do ensaio 5A com este tratamento conseguem suportar pressões internas até 1,5 bar. Também neste método os resultados melhoraram devido à classe das rolhas, uma vez que só se obteve progressão em duas das seis rolhas testadas. No entanto no ensaio 5B houve fuga de vinho.

Tabela 16 – Ensaio de vedação em tubo.

Ensaio	Observações			
	P= 0,0 bar	P= 0,5 bar	P= 1,0 bar	P= 1,5 bar
5A	0 % Progressão	0 % Progressão	0 % Progressão	1 Rolha com 60 % progressão 1 Rolha com 20 % progressão
5B	0 % Progressão	0 % Progressão	1 Rolha com 10 % progressão	1 Rolha com 100 % progressão (fuga) 1 Rolha com 20 % progressão

Para se confirmar a distribuição do tratamento parafina + ES na superfície das rolhas procedeu-se novamente à análise SEM (Figura 34), onde se pode observar que no ensaio 5A o tratamento cobriu melhor a superfície da rolha do que no ensaio 5B.

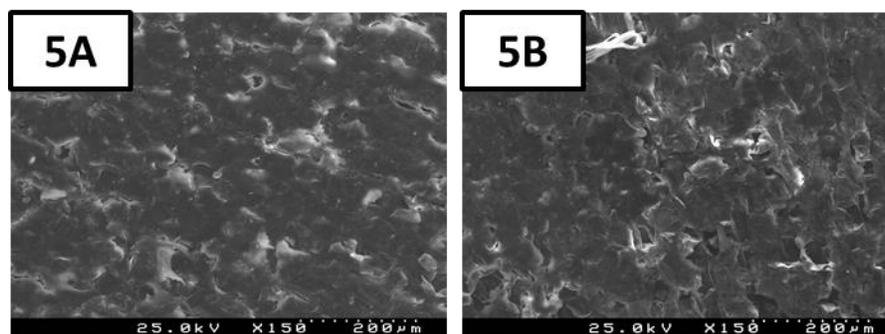


Figura 34 – Distribuição da parafina + ES na superfície da rolha, analisada por SEM, nas réplicas dos ensaios 5A e 5B.

A análise dos métodos de controlo de qualidade e distribuição de tratamento na superfície da rolha permite afirmar que o ensaio 5A e a sua réplica, apresentam os melhores resultados, para a vedação e para a distribuição do tratamento na superfície da rolha, quando comparado com o ensaio 5B.

De uma forma geral, os resultados dos ensaios de controlo de qualidade não permitiram obter informação inequívoca acerca da distribuição do tratamento na superfície da rolha. No entanto, estes métodos são indicados para averiguar se os

produtos de tratamento de superfície são ou não adequados à rolha. Como se pode observar os resultados obtidos por microscopia ótica de luz polarizada reforçam os resultados obtidos por microscopia eletrónica de varrimento, indicando que o microscópio ótico de luz polarizada, devido à sua fácil utilização, poderá ser uma boa alternativa para o controlo de distribuição de tratamento na superfície da rolha. No entanto, nenhum dos dois métodos utilizados para este controlo nos permitiu quantificar a área da superfície da rolha que foi coberta.

5. Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros

A avaliação do equipamento com um novo sistema de aplicação de parafina (sistema de fusão de parafina) permitiu o conhecimento necessário do equipamento para se proceder aos ensaios pretendidos. No entanto, este equipamento apresenta, no processo perdas de 45 %, um valor muito elevado que no futuro deve ser reduzido.

Na segunda parte do trabalho foi realizada uma otimização do processo e aplicação dos métodos de controlo de qualidade que permitiram conhecer qual o parâmetro que influencia diretamente a massa de parafina nas rolhas, tempo de pulverização, e qual a quantidade de elastómero de silicone a testar (5,5 mg/rolha e 3,0 mg/rolha). Daqui se conclui que os métodos de controlo de qualidade não permitem obter qualquer informação acerca da distribuição do produto de tratamento de superfície na rolha, mas são indicados para averiguar se determinado produto de tratamento é ou não adequado ao tipo de rolha.

Por fim, foi realizado um estudo da aplicação das metodologias SEM e microscopia ótica de luz polarizada como métodos de controlo da distribuição de produto de tratamento na superfície da rolha. Com a análise dos resultados, conclui-se que:

- Com uma menor velocidade de rotação (25 rpm) e com mais tempo de parafinação (25 min) a distribuição de parafina na superfície da rolha é mais homogénea;
- É possível avaliar a distribuição dos produtos de tratamento com a técnica de SEM e MLP, uma vez que permitem uma boa visualização da superfície das rolhas;
- Estas técnicas não permitem uma quantificação da área da superfície da rolha que se encontra coberta com o tratamento;
- A análise por MLP é mais fácil de se realizar e por isso pode ser incluída como um método de ensaio no processo de estudo de novos produtos de tratamento de superfície, uma vez que permite visualizar a distribuição do produto na superfície da rolha.

Como os resultados obtidos para o ensaio 5A se encontram dentro das especificações dos métodos de ensaio, dever-se-ia proceder ao engarrafamento em cave, de modo a se poder validar este tratamento de superfície em condições reais de engarrafamento. Além disto, deveria ser estudado um método que permitisse determinar qual a área de cobrimento do tratamento de superfície na rolha.

6. Bibliografia

1. Amorim & Irmãos *Manual de Acolhimento*. edição Amorim & Irmãos, S. A.: Santa Maria de Lamas, 2012.
2. Amorim & Irmãos *Manual da Organização - Sistema de Gestão Integrado*. edição Amorim & Irmãos, S. A. : Santa Maria de Lamas, 2011; p 6-10.
3. Grupo Américo Amorim *A Arte da Cortiça*. edição Amorim: Santa Maria da Feira, 2011.
4. Amorim & Irmãos, http://www.amorim.com/cor_noticias_detail.php?aID=1210 (consultado em Janeiro de 2013).
5. Amorim & Irmãos, http://www.amorim.com/cor_neg_rolhas.php (consultado em Janeiro de 2013).
6. APCOR *Cortiça: Os factos*. edição APCOR: Santa Maria de Lamas, 2004.
7. Fortes, M. A.; Rosa, M. E.; Pereira, H. *a Cortiça*. IST Press: Lisboa, 2004.
8. Silva, M. E., Cortiça - as suas características e propriedades. *Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro* **2010**.
9. Rosa, M. E.; Fortes, M. A., Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *Journal of Materials Science* **1988**, 23 (3), 879-885.
10. Bicho, M. F., A rolha de cortiça natural - Bases para a sua normalização. *Cortiça* **1984**, 554, 355-367.

11. Graça, J., Os tipos de cortiça e os produtos da sua transformação industrial. *Departamento de Engenharia Florestal, Instituto Superior de Agronomia - Lisboa* **2002**.
12. APCOR *The natural choice: cork industry book*. edição APCOR: Santa Maria de Lamas, 2006.
13. Bessa, P. *A cortiça como material natural de baixo impacte*. 2010; p 5-17.
14. Amorim & Irmãos, Apresentação Institucional Corticeira Amorim, S.G.P.S.,S.A. Corticeira Amorim: Mozelos 2010; p. 56.
15. Pereira, H.; Rosa, M. E.; Fortes, M. A., The cellular structure of cork from *Quercus suber* L. . *Iawa Bulletin* **1987**, 8 (3), 213-218.
16. Pereira, H., Trabeculae in the cork cells of *Quercus suber* L. *Iawa Bulletin* **1989**, 10 (2), 209-211.
17. Gibson, L. J., Biomechanics of cellular solids. *Journal of Biomechanics* **2005**, 38 (3), 377-399.
18. Gibson, L. J.; Easterling, K. E.; Ashby, M. F., The Structure and Mechanics of Cork. *Proceedings Royal Society London* **1981**, A337, 99-117.
19. Gil, L. *Cortiça: produção tecnologia e aplicação*. edição INETI: Lisboa 1998.
20. Vieira, N. *Subericultura*. Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação - Direcção Geral das Florestas: Lisboa, 1950.
21. Chevreul, M., De l'action de l'acide nitrique sur le liège. *Annales de Chimie* **1807**, 92, 323-333.
22. Chevreul, M., Mémoire sur le moyen d'analyser plusieurs matières végétales et le liège en particulier. *Annales de Chimie* **1815**, 96, 141-189.

23. Pereira, H., Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Science and Technology* **1988**, *22* (3), 211-218.
24. GIL, L., O conhecimento da química da cortiça: nota histórica. *CTCORK Magazine* **1995**, *1* (1), 2-13.
25. Graça, J.; Santos, S., Suberin: A Biopolyester of Plants' Skin. *Macromolecular Bioscience* **2007**, *7* (2), 128-135.
26. Gandini, A.; Neto, C. P.; Silvestre, A. J. D., Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31* (10), 878-892.
27. Bernards, M. A., Demystifying suberin. *Canadian Journal of Botany* **2002**, *80* (3), 227-240.
28. Lopes, M. H.; Gil, A. M.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P., Composition of Suberin Extracted upon Gradual Alkaline Methanolysis of *Quercus suber* L. Cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2000**, *48* (2), 383-391.
29. Marques, A. V.; Pereira, H.; Meier, D.; Faix, O., Quantitative Analysis of Cork (*Quercus suber* L.) and Milled Cork Lignin by FTIR Spectroscopy, Analytical Pyrolysis, and Total Hydrolysis. *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1994**, *48*, 43-50.
30. Marques, A. J. V. Isolation and structural characterization of cork lignin from *Quercus suber* L. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa 1998.
31. Jorgensen, H.; Kristensen, J. B.; Felby, C., Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2007**, *1*, 119-134.
32. Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger principles of biochemistry*. Worth Publishers: New York, 2000; Vol. 3.

33. Zhao, Y.; Lu, W.-J.; Wang, H.-T., Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *150* (2–3), 411-417.
34. AENOR *Tapones de corcho natural para vinos tranquilos - Ensaíos y especificaciones*. Norma UNE 56921:2003: 2003.
35. CELIÈGE *Código Internacional das Práticas Rolheiras (versão 6.3)*. edição GlobalDesign: Santa Maria de Lamas, 2011.
36. Natural Cork User Group *Guia Internacional para a compra de rolhas de cortiça para vinhos tranquilos*. edição Cork: Santa Maria de Lamas, 2007.
37. Ortega-Fernández, C.; González-Adrados, J. R.; García-Vallejo, M. C.; Calvo-Haro, R.; Cáceres-Esteban, M. J., Characterization of surface treatments of cork stoppers by FTIR-ATR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, *54* (14), 4932-4936.
38. Riboulet, J. M.; Alegoët, C.; Ribéreau-Gayon, J. *Practical Aspects of Wine Corkage*. Bourgogne-Publications: Bourgogne (França), 1994.
39. Gervais, J. P.; Labadie, D.; Riboulet, J. M. *Le Bouchon : Choix et Contrôle*. Vignes et Vin Publications Internationales: Bourdeaux (France), 2002.
40. Chen, H.; Brook, M. A.; Sheardown, H., Silicone elastomers for reduced protein adsorption. *Biomaterials* **2004**, *25* (12), 2273-2282.
41. Grande, J. B.; Fawcett, A. S.; McLaughlin, A. J.; Gonzaga, F.; Bender, T. P.; Brook, M. A., Anhydrous formation of foamed silicone elastomers using the Piers–Rubinsztajn reaction. *Polymer* **2012**, *53* (15), 3135-3142.
42. Bluestar Silicones, *Las siliconas*. edição BlueStar Silicones: Barcelona, 2011.
43. Amorim & Irmãos *Dossier dos Métodos de Ensaio - Departamento de Qualidade*. Dossier Grupo Amorim: Santa Maria de Lamas, 2004.

44. Canevarolo Jr., S. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber Editora: São Paulo, 2003.
45. Durham-University, Scanning electron microscopy
<http://www.dur.ac.uk/electron.microscopy/facilities/sem/> (consultado em Janeiro 2013).
46. Goldstein, J. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 21 ed.; Springer: New York, 2003; p 99-101.
47. Nikon, Introduction to Polarized Light Microscopy
<http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html> (consultado em Janeiro de 2013).
48. Miller, J. N.; Miller, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Pearson/Prentice Hall: England, 2005.
49. Cecchi, M.; Smith, H.; Braun, D., Method to optimize polymer film spin coating for polymer LED displays. *Synthetic Metals* **2001**, *121* (1-3), 1715-1716.
50. Cork Quality Council, Bottling Handbook for Proper Closures
<http://www.corkqc.com/qcguidelines/qc.htm> (consultado em Janeiro 2013).