

 M 2020

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ROLHAS NATURAIS DE CORTIÇA: PROCESSO DE LAVAÇÃO E TRATAMENTO FINAL PARA ENGARRAFAMENTO DE BEBIDAS ESPIRITUOSAS

ANA CAROLINA CARDOSO EULÁLIO
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Rolhas naturais de cortiça: processo de lavação e tratamento final para engarrafamento de bebidas espirituosas

Dissertação de Mestrado

de

Ana Carolina Cardoso Eulálio

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

M. A. Silva - Cortiças, S.A.



MASILVA
WEARECORK

Orientador na FEUP: Dr. Gabriel Bernardo

Orientador na M. A. Silva - Cortiças, S.A.: Eng.^a Susana Pinto



julho de 2020

Agradecimentos

Ao Doutor Gabriel Bernardo, orientador académico, e à Engenheira Susana Pinto, da M.A. Silva - Cortiças, S.A., pela orientação na realização desta dissertação.

A todos os colaboradores da M.A. Silva - Cortiças, S.A. pela simpatia, ajuda e toda a disponibilidade desde o primeiro dia e durante todo o período em que lá estive.

Aos meus amigos, pelo apoio, paciência, por me ajudarem sempre que possível ao longo deste percurso e me motivarem a continuar mesmo quando parecia impossível.

À minha família, pelo carinho e pelas palavras de apoio e incentivo que sempre tiveram para me dar.

Por fim, aos meus pais, por sempre acreditarem em mim e pelo apoio incondicional, não só ao longo destes cinco anos, mas durante todo o meu percurso.

Resumo

A presente dissertação, desenvolvida sob a alçada da empresa M.A. Silva - Cortiça, S.A., aborda teoricamente o processo de lavação de rolhas naturais de cortiça e tratamento final de rolhas para uso em bebidas espirituosas. O presente documento, para além de servir de base bibliográfica para futuros trabalhos na área, aponta também novos caminhos a explorar com a apresentação de propostas inovadoras.

O processo de lavação de rolhas naturais é crucial na desinfeção das rolhas e no aspeto visual das mesmas. A etapa de branqueamento das rolhas é a mais importante, uma vez que é a responsável pelas diferentes qualidades visuais disponíveis. O processo mais comum recorre a hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio, existindo diversos processos alternativos. Estes variam desde o uso de soluções ácidas no processo, ao uso de enzimas ou ainda de radiação ultravioleta e micro-ondas. Sendo que se pensa que o processo de branqueamento da cortiça ocorre de maneira semelhante ao da pasta de papel, são feitas sugestões de futuros estudos de processos de branqueamento tendo como base o branqueamento da pasta de papel. Estas sugestões passam pelo uso de polioxometalatos (POM) e hidróxido de magnésio.

O processo de tratamento final tradicional consiste no revestimento das rolhas com parafina e um elastómero de silicone. No entanto, este método não é apropriado para rolhas que estarão em contacto com bebidas de alto teor alcoólico, uma vez que compostos como o ácido elágico e gálico, bem como a vanilina migram da rolha para a bebida, conferindo-lhe uma coloração amarelada. A migração destes compostos e a escassez de métodos que a evitem é um entrave à entrada de rolhas de cortiça no mercado das bebidas espirituosas brancas. Diversos processos de tratamento final encontrados têm como objetivo limitar a migração de 2,4,6-tricloroanisol, seja por extração prévia deste composto ou por meio de barreiras físicas. No entanto, estes processos não estudam a migração de compostos corados da rolha para a bebida. Uma patente que recorre ao uso de PDMS (polidimetilsiloxano) mostra-se eficaz, apresentando bons resultados no que toca à migração dos ditos compostos. A partir desta, foram feitas sugestões de possíveis revestimentos a usar em estudos de migração de compostos corantes, nomeadamente copolímeros de olefinas cíclicas e politetrafluoretileno. O tratamento final de rolhas para uso em bebidas de alto teor alcoólico é uma área que necessita ainda de investigação e estudos profundos.

Apesar da diversidade de estudos na área da cortiça e das rolhas naturais, esta continua em constante desenvolvimento e melhoria, e, como foi possível aferir, há ainda áreas que padecem de estudos mais profundos.

Palavras-Chave (Tema): cortiça; rolhas; lavação; branqueamento; tratamento final.

Abstract

This dissertation, developed under the responsibility of the company M.A. Silva - Cortiça, S.A., addresses theoretically the process of washing natural cork stoppers and final treatment of stoppers for use in spirituous drinks. This document, besides serving as a bibliographic basis for future research in the area, also points towards new research directions with the presentation of innovative proposals.

The process of washing natural corks is crucial in the stoppers' disinfection and in its visual aspect. The bleaching stage of the stoppers is the most important, as it is responsible for the different visual qualities available. The most common process uses sodium hydroxide and hydrogen peroxide, and there are several alternative processes. Alternative processes range from the use of acidic solutions in the process, to the use of enzymes or even ultraviolet radiation or microwaves. Since it is thought that the process of cork bleaching occurs in a similar way to that of paper pulp, the suggestions presented for future studies of bleaching processes are based on the process of pulp bleaching. These suggestions include the use of polyoxometalates (POM) and magnesium hydroxide.

The traditional final treatment process consists of coating the stoppers with paraffin and a silicone elastomer. However, this method is not suitable for corks that will be in contact with drinks with a high alcohol content, since compounds such as ellagic and gallic acid as well as vanillin migrate from the stopper to the drink, giving it a yellowish colour. The migration of these compounds and the scarcity of methods to prevent them is an obstacle to the entry of cork stoppers into the white spirits market. Several final treatment processes found aim to limit the migration of 2,4,6-trichloroanisole, either by prior extraction of this compound or through physical barriers. These processes do not study the migration of coloured compounds from the stopper to the drink. A patent that uses PDMS (polydimethylsiloxane) is effective, showing good results regarding the migration of mentioned compounds. From this, suggestions were made for possible coatings to be used in migration studies of colouring compounds, namely copolymers of cyclic olefins and polytetrafluoroethylene. The final treatment of stoppers for use in high alcohol drinks is an area that still needs further investigation and studies.

Despite the diversity of studies in the area of cork and natural cork stoppers, the area is constantly developing and improving, and, as it was possible to see, there are still areas that need further study.

Keywords (Theme) : cork; cork stoppers; washing; bleaching; final treatment.

Declaração

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

Porto, 6 de julho de 2020

(Ana Carolina Cardoso Eulálio)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Organização da Tese	2
2	Contexto.....	3
2.1	Cortiça	3
2.1.1	Estrutura Celular	3
2.1.2	Composição Química	5
2.1.3	Qualidade Visual	5
2.2	Tipos de Rolhas.....	6
2.3	Fluxo de Produção	8
3	Processo de Lavagem	10
3.1	Processo de Branqueamento.....	10
3.2	Novas Abordagens.....	13
3.3	Proposta de Estudos Futuros.....	19
3.4	Trabalho Laboratorial Realizado	21
4	Tratamento Final	25
4.1	Transferência de Matéria Corante	25
4.2	Proposta de Estudos Futuros.....	33
5	Conclusões	36
6	Avaliação do Trabalho Realizado	37
6.1	Objetivos Realizados	37
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	37
6.3	Apreciação Final	37
7	Referências	38
	Anexo A - Desenho Ortogonal de Experiências	47

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Estrutura celular da cortiça segundo a secção tangencial.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2 - Rolhas produzidas pela M.A. Silva - Cortiças, S.A.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3 - Fluxo processual.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 4 - Acoplamento em meio alcalino.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 5 - Produtos reacionais de quinona com peróxido de hidrogénio em meio alcalino.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 6 - Reação inicial entre a lenhina e ozono.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 7 - Polioxometalato com estrutura de Keggin.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 8 - Rolhas resultantes da lavação com o programa 7 e 15.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 9 - Esquematização das etapas dos programas de lavação 7 e 15.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 10 - Absorvância a 420 nm da solução hidroalcoólica em contacto com rolhas tratadas ("PDMS") e rolhas não tratadas ("Ref") ao longo de 5, 17 e 20 dias.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 11 - Absorvância a 420 nm de tequila, vodka, gin e uma solução hidroalcoólica em garrafas rolhadas com rolhas tratadas ("Tratado") e rolhas não tratadas ("Ref") ao longo de 23, 62, 133 e 175 dias.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 12 - Estrutura química de copolímeros de olefinas cíclicas.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 13 - Estrutura química de politetrafluoretileno.</i>	<i>35</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Parâmetros operacionais dos processos de esterilização e desodorização.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela A.1 - Parâmetros da experiência ortogonal.</i>	<i>47</i>
<i>Tabela A.2 - Resultados da experiência ortogonal.</i>	<i>47</i>

Notação e Glossário

Lista de Siglas

APCOR	Associação Portuguesa da Cortiça
CIPR	Código Internacional das Práticas Rolheiras
COC	Copolímeros de Olefinas Cíclicas
DTPA	Ácido Dietilenotriaminopentacético
ET	Elagitaninos
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LMWP	<i>Low Molecular Weight Polyphenols</i> - Polifenóis de Baixo Peso Molecular
OP	Ozonização
PAG	Pentacetato de Glucose
PAP	Aeração Pulsada
PDMS	Polidimetilsiloxano
POM	Polioxometalato
POP	Ozonização Pulsada
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de Vinilo
PVD	<i>Plasma Vapour Deposition</i> - Deposição De Vapor De Plasma
SP	Vapor
SPOP	Vapor Pulsado com Ozonização
SPP	Vapor Pulsado
TCA	2,4,6-tricloroanisol
TP	Processos Térmicos
TPOP	Ozonização Pulsada Térmica
UV	Ultravioleta

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A presente dissertação tinha como objetivo inicial avaliar a possibilidade de otimização do processo de lavação de rolhas naturais existente na empresa M.A. Silva - Cortiças, S.A., efetuando uma análise crítica dos programas já existentes bem como a possibilidade de mudanças no processo. Dada a conjuntura atual (pandemia COVID-19) e a impossibilidade de prosseguir com o projeto, este foi adaptado e foi introduzido um novo tema referente ao tratamento de superfície de rolhas para uso em bebidas espirituosas. Ambos os temas foram abordados numa perspetiva mais teórica, com vista a analisar o que é presentemente feito na área de modo a sugerir futuros caminhos de investigação. Deste modo, foi também possível dotar a empresa de um conhecimento mais profundo na área e de uma vasta recolha bibliográfica. O presente trabalho poderá também encontrar valor como ponto de partida para pesquisa de futuros estudantes em dissertação na área.

1.2 Apresentação da Empresa

O grupo M.A. Silva - Cortiças, S.A., fundado em 1972, marca a sua posição como um dos principais fornecedores mundiais de rolhas naturais e técnicas de cortiça. Conta atualmente com duas unidades de matéria-prima em Portugal, bem como duas unidades de produção, para além das doze unidades industriais espalhadas pelo mundo (1).

Com mais de 45 anos de experiência, o grupo iniciou a sua atividade com a produção de rolhas naturais, tendo em 1999 criado uma segunda unidade de produção dedicada a rolhas técnicas de cortiça, M.A. Silva 2. Ao longo dos anos, o investimento da empresa na melhoria dos serviços prestados e a forte aposta na internacionalização ajudou a estabelecer Portugal como líder mundial no setor da cortiça.

Os principais mercados do grupo encontram-se espalhados por todo o mundo. A nível europeu conta com Portugal, Espanha, França, Alemanha e Áustria, sendo, no entanto, os Estados Unidos da América o principal mercado da M.A. Silva. Fora da Europa conta ainda com presença na China, Austrália, Chile e Brasil. Todas as rolhas são produzidas nas unidades de produção em Portugal, sendo depois reencaminhadas para as filiais internacionais, onde é feito o acabamento das mesmas. Em 2018, 600 milhões de rolhas foram produzidas, das quais 83 % se destinava ao mercado internacional, afirmando assim a importância do grupo na balança económica nacional (1).

O grupo M.A. Silva não descarta a importância do investimento na investigação, desenvolvimento e inovação, garantindo assim a melhoria contínua da qualidade dos produtos fornecidos e da satisfação dos clientes. Desde o início do fluxo produtivo, a matéria-prima conta com o uso de processos inovadores, começando com o processo Dynavox®, que, recorrendo a vapor de alta pressão, promove uma maior remoção de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e outros compostos orgânicos e permite uma estabilização da cortiça mais rápida e segura. Nas unidades de produção encontram-se os processos SARA® e SARA Advanced®, para rolhas técnicas e rolhas naturais, respetivamente. Estes processos focam-se na extração de TCA e outros compostos voláteis. As rolhas naturais contam ainda com o processo MASZone®, que aumenta a esterilização das rolhas, inibe o desenvolvimento de TCA e melhora a aparência da cortiça. Para rolhas naturais *Premium* é ainda possível optar pelo controlo One by One®, no qual é efetuada uma inspeção individual para deteção de vestígios de TCA (2).

Conta atualmente com Certificação FSC®, que assegura a gestão responsável dos recursos florestais, Certificação SYSTECODE PREMIUM e é ainda certificada pela Norma ISO 9001 e Norma ISO 22000, tendo sido a primeira empresa no setor da cortiça a obter a certificação que assegura a gestão da segurança alimentar (3).

1.3 Organização da Tese

A presente tese encontra-se organizada em seis capítulos.

No primeiro capítulo, começa-se por fazer um breve enquadramento e apresentação da dissertação, assim como a apresentação da empresa M.A. Silva - Cortiças, S.A..

No segundo capítulo é apresentada a cortiça como matéria-prima, falando da sua estrutura celular e composição química, e ainda dos tipos de rolhas produzidas pela empresa e o fluxo de produção das mesmas.

O terceiro capítulo aborda o processo de lavação, aprofundando o branqueamento que ocorre no mesmo e novas abordagens ao processo, sendo apresentadas sugestões para futuros estudos na área.

O quarto capítulo refere-se ao tratamento final, nomeadamente à problemática da transferência de matéria corante. Novamente são feitas sugestões de estudos futuros que possam ajudar à resolução deste problema.

O capítulo cinco, secção final, refere-se às conclusões obtidas e, por fim, o capítulo seis à avaliação geral do trabalho realizado.

2 Contexto

2.1 Cortiça

A cortiça, sendo somente a casca do sobreiro (*Quercus suber L.*), é um material com propriedades únicas. Apesar de já ser usado pelo ser humano há muitos séculos, atualmente a cortiça é principalmente conhecida por ser usada no fabrico de rolhas de garrafas de vinho. No entanto, desde o princípio do século XX que a indústria corticeira ganhou uma nova força com o crescente uso de produtos feitos a partir do aglomerado de cortiça, devido às suas propriedades de isolamento térmica e sonora (4).

O sobreiro existe predominantemente na bacia do Mediterrâneo, sendo que em Portugal se encontra 34 % do montado de sobreiro a nível mundial. Deste modo, não é surpreendente que mais de metade da produção mundial de cortiça e produtos de cortiça seja de origem portuguesa (4,5).

Cada sobreiro demora cerca de 40 a 60 anos até que seja extraída cortiça com qualidade suficiente para produção de rolhas naturais. Ao fim de 20-35 anos, a árvore é descortiçada pela primeira vez, recolhendo-se aquilo que é conhecido como cortiça virgem que, devido à sua irregularidade, é usada para a produção de aglomerado. A cortiça proveniente do segundo descortiçamento, denominada comumente como cortiça secundária ou de reprodução, é retirada 9 a 10 anos depois do primeiro descortiçamento. No entanto, esta ainda não apresenta qualidade suficiente para a produção de rolhas. A partir daí, a cada 9 anos o sobreiro é descortiçado e já se obtém cortiça apta para a produção de rolhas, sendo a cortiça obtida conhecida como cortiça amadia. Seguem-se então cerca de 10 a 15 ciclos de extração de cortiça, geralmente até aos 150 ou 200 anos de idade do sobreiro (6).

A exploração de montados de sobreiro apresenta-se ainda como sendo uma mais valia para o meio ambiente. Um sobreiro descortiçado regularmente produz mais 250 a 400 % de cortiça do que produziria se não integrasse a produção de cortiça, o que aumenta a quantidade de dióxido de carbono retido por cada sobreiro ao longo da sua vida. Cada hectare de montado retém até 5,7 toneladas de dióxido de carbono por ano, o que contribui positivamente para o impacto ambiental do setor corticeiro (7).

2.1.1 Estrutura Celular

A casca do sobreiro não é homogénea, sendo constituída por dois tipos de tecido: o floema e a periderme, do interior para o exterior, respetivamente. Aquando do descortiçamento, a parte externa do floema é exposta, e à medida que novas células são formadas, esta camada torna-

se na casca externa da cortiça. Esta camada vai secando, contraindo e endurecendo e, devido ao aumento do perímetro da casca da árvore, vão-se formando as características fendas presentes na casca de sobreiro (4,5).

A cortiça aparenta ser homogénea pois a sua estrutura celular não é detetável embora num centímetro cúbico de cortiça se encontrem cerca de 40 milhões de células, organizadas em camadas perpendiculares ao tronco do sobreiro. No entanto, são visíveis os canais lenticulares, ou lenticelas, que são responsáveis pelas trocas gasosas entre o interior da árvore e o exterior. Estes canais atravessam as diversas camadas da cortiça e é a estes que está associada a qualidade da cortiça, quanto menor o volume de poros melhor é a qualidade. Esta característica estrutural explica a baixa densidade da cortiça, que oscila dos 150 aos 200 kg·m⁻³ (5).

Uma secção de cortiça é definida através de três direções e três secções principais (perpendiculares a cada uma das direções). A direção radial é definida segundo o raio da árvore, a axial segundo o eixo do tronco e, por fim, a tangencial é definida tangencialmente à circunferência do tronco. A secção tangencial é perpendicular à direção radial e, portanto, tangente ao tronco do sobreiro. A secção transversal é perpendicular à direção axial. Por fim, a secção radial é a secção perpendicular à direção tangencial (5).

É a estrutura celular da cortiça a responsável pelas propriedades únicas da mesma. A estrutura celular em colmeia - Figura 1 (adaptada de (5)) - está preenchida com um gás, de composição semelhante ao ar, que ocupa cerca de 90 % do seu volume (8).

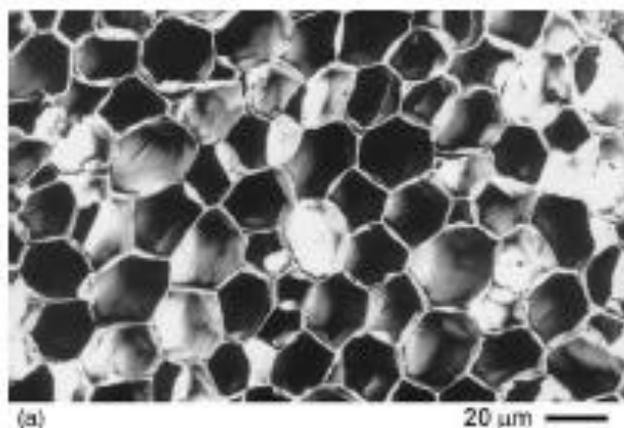


Figura 1 - Estrutura celular da cortiça segundo a secção tangencial.

Uma rolha de cortiça natural contém cerca de 750 mil milhões de células, o que lhe confere excelentes características de flexibilidade, elasticidade e compressibilidade. A presença destas células e do ar contido nas mesmas permite que a rolha possa ser comprimida, ao ser inserida no gargalo, e descomprimida, ao ser retirada, sem que perca a sua forma inicial. Deste modo, a rolha consegue adaptar-se perfeitamente ao gargalo da garrafa, garantindo a estanquicidade da garrafa. A rolha consegue ainda adaptar-se e acompanhar a dilatação e contração natural

do vidro com a temperatura, desempenhando assim a sua função corretamente ao longo do tempo, mesmo com a mudança das condições de armazenamento (8).

2.1.2 Composição Química

A cortiça é composta por diversos tipos de compostos, geralmente divididos em cinco categorias. A suberina compõe cerca de 45 % da cortiça, sendo então o principal constituinte e o responsável pela sua elasticidade e compressibilidade. A lenhina, presente na parede celular, constitui cerca de 27 % dos compostos. Podem ainda ser encontrados polissacarídeos (12 %), compostos extratáveis (12 %) e cinzas (4 %). (4) Dado que se trata de um produto natural, a composição é variável.

Diversas propriedades intrínsecas à cortiça, como ser química e biologicamente inerte, devem-se à sua composição química. O seu comportamento mecânico, por exemplo, deve-se a uma combinação da composição química e das características estruturais da parede celular.

A suberina, o composto em maior quantidade, é considerada a principal responsável pelas características de isolamento térmico e sonoro e hidrofóbicas da cortiça. É também a suberina que confere elasticidade, baixa densidade e impermeabilidade a gases e líquidos, atuando ainda como barreira protetora entre as células e o ambiente exterior (5,9).

A lenhina é o segundo componente estrutural mais abundante, sendo fundamental para a rigidez e resistência da cortiça, funcionando como ligante na parede celular. É um composto com uma estrutura rígida e ligações covalentes fortes (5).

A celulose e a hemicelulose são os principais polissacarídeos presentes na cortiça que, apesar de constituírem cerca de 12 % da estrutura celular da cortiça, não desempenham um papel tão importante como na madeira, onde constituem 70 a 80 % da parede celular da mesma (5).

Na composição química da cortiça ainda se encontram substâncias extratáveis, que, não fazendo parte da parede celular, podem ser removidas através do uso de solventes. Estes podem ser divididos em ceroides e compostos fenólicos. Os ceroides estão relacionados com características de impermeabilização da cortiça, enquanto que os compostos fenólicos são responsáveis pela proteção contra organismos microbiológicos e sensações gustativas no vinho (10). Os compostos fenólicos têm um importante papel na qualidade do vinho, contribuindo para a cor e para a sensação gustativa, conferindo amargor e adstringência à bebida (11).

2.1.3 Qualidade Visual

A cortiça, sendo um produto natural, apresenta defeitos inerentes ao seu desenvolvimento e à ação da natureza. Deste modo, as pranchas de cortiça podem apresentar diversos defeitos

visuais que devem ser identificados, sendo particularmente importante na produção de rolhas naturais de cortiça.

Os principais defeitos são bofe, frouxa, terrenta (ou barrenta), preguenta, madeirenta, amuada, com crescimento irregular, com fio inclinado, enguiada, formigada, cobrilhada, picada por aves, chumbada, queimada, folhada (esfoliada, repelosa, desunida ou solapada), verde, com ferrugem, com carvão, com mancha amarela, marmoreada (ou jaspeada), manchada (12).

Dando alguns exemplos mais detalhados, a cortiça com bofe apresenta porosidade extremamente elevada, apresentando em média mais de 6 cm² de canais lenticulares por 100 cm² de secção. A nível de crescimento, a cortiça pode ser amuada, o que ocorre quando os seus anéis de crescimento apresentam baixa espessura. A cortiça categorizada como cobrilhada sofreu ataque por parte da larva da cobrilha do tronco, estando repleta de galerias que vão aumentando de diâmetro à medida que as larvas crescem. Os defeitos mais comuns são a cortiça verde, com mancha amarela ou marmoreada. A cortiça verde, aquando da extração, apresenta células cheias de água de vegetação que, ao secar, contraem e levam a deformações na cortiça. A cortiça com mancha amarela possui manchas com um odor bolorento característico. A cortiça marmoreada apresenta manchas, causadas pela ação de um fungo, de tom azulado e adjacentes aos canais lenticulares (12).

2.2 Tipos de Rolhas

A indústria corticeira conta com a produção de rolhas naturais e de rolhas técnicas, estando o grupo M.A. Silva presente no mercado com ambos os tipos de rolhas, que podem ser vistas na Figura 2 (13).

De acordo com a Associação Portuguesa da Cortiça (APCOR), rolha natural é definido como sendo uma peça única extraída por brocagem de um traço de cortiça (14). Uma característica das rolhas desconhecida pela grande maioria dos consumidores é a capacidade da cortiça de permitir trocas gasosas entre o interior da garrafa e o exterior. Esta capacidade é necessária para a maturação de vinhos, sendo então o uso de rolhas naturais ideal para vinhos que estarão engarrafados durante longos períodos (6).

Comercialmente há diversas classes disponíveis, distintas entre si através de avaliação visual. As rolhas podem ser de classe Flor, Extra, Superior e de 1.º a 5.º, sendo Flor o melhor tipo de rolhas e, conseqüentemente, o mais caro, e 5.º o pior (8).

A M.A. Silva conta com várias qualidades visuais indicadas para todo o tipo de vinho, independentemente do período de engarrafamento. Na categoria de rolhas técnicas, a

M.A. Silva produz rolhas VIVA® (vinho espumante), Silktop® (rolhas 1+1), Pearl® (rolhas de microaglomerado) e EVAcork® (rolhas naturais colmatadas) (13).

A cortiça usada no aglomerado é proveniente do processo de rabaneação e brocagem, sendo utilizados os traços brocados para granulação. A colmatagem é feita com pó que advém da retificação de calibre das rolhas. O uso destes materiais, que de outro modo seriam desperdício, contribuem para a cadeia de valor do produto (13).

As rolhas VIVA® são constituídas por um corpo, formado por aglomerado, onde são aplicados um ou mais discos de cortiça natural, que ficarão em contacto com o vinho. À semelhança destas, as rolhas Silktop® possuem um corpo principal composto por grânulos de cortiça e um disco de cortiça em cada um dos topos, daí a denominação 1+1, sendo indicada para vinhos de consumo a curto prazo (2 a 3 anos) (13).

As rolhas Pearl® são compostas inteiramente por aglomerado, sendo usada uma cola aprovada para uso em materiais com contacto alimentar. São ideais para vinhos a serem consumidos num período inferior a 2 anos (13).

A colmatagem tem como propósito a melhoria estética da rolha e a sua capacidade de vedação, através do preenchimento dos poros da rolha natural com pó de cortiça. Este processo permite aproveitar rolhas de classe inferior que, de outro modo, seriam reencaminhadas para granulação, dando origem às rolhas EVAcork® (13).

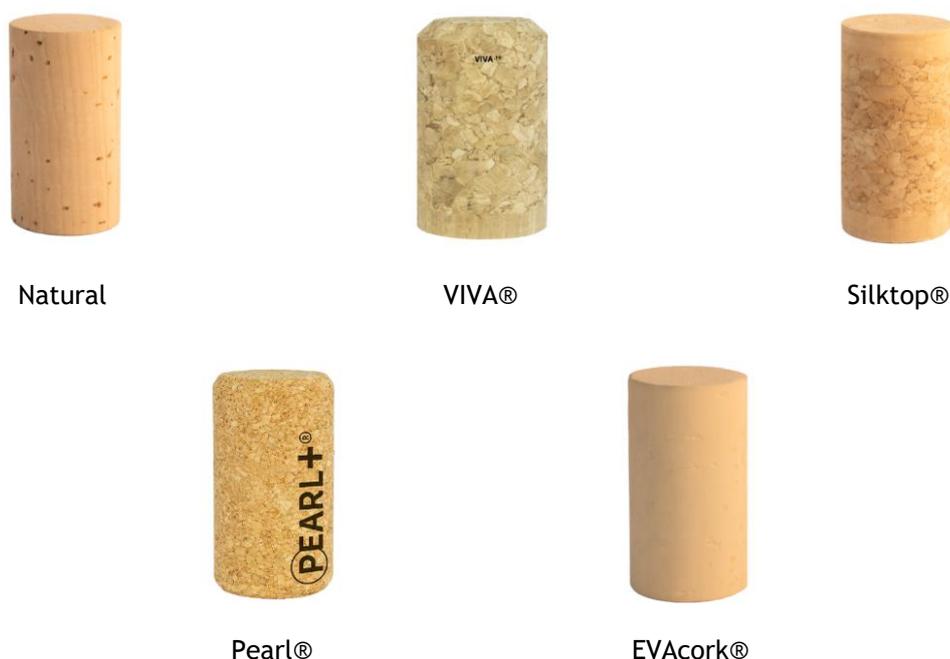


Figura 2 - Rolhas produzidas pela M.A. Silva - Cortiças, S.A..

Embora não sejam atualmente produzidas pela M.A. Silva, existem ainda rolhas técnicas capsuladas. Este tipo de rolha é constituído por um corpo de cortiça natural ou aglomerado e por uma cápsula que é colada no topo, podendo ser de madeira, PVC (policloreto de vinilo),

metal, entre outros materiais. As rolhas capsuladas são reutilizáveis, pelo que se encontram maioritariamente em vinhos licorosos/generosos ou bebidas espirituosas, isto é, em bebidas cujo consumo não é efetuado de uma só vez (15). No entanto, no que toca a bebidas espirituosas brancas, muitos produtores optam pelo uso de cápsulas roscadas uma vez que estas não amarelecem a bebida.

2.3 Fluxo de Produção

A principal fonte de receitas da M.A. Silva - Cortiças é a produção de rolhas naturais de cortiça, sendo a lavação das mesmas parte integrante do fluxo produtivo.

O fluxo de produção, esquematizado na Figura 3, inicia-se na unidade de matérias-primas, com o descortiçamento, que é seguido de um período de estabilização das pranchas em estaleiro, durante 6 a 9 meses, uma cozedura com o sistema Dynavox®, após o qual as pranchas passam novamente por um período de estabilização, sendo posteriormente pré-selecionadas antes de serem enviadas para as unidades de produção (16).

As pranchas de cortiça destinadas à produção de rolhas naturais são então rabaneadas e brocadas de acordo com as dimensões pretendidas. Após estas etapas, as rolhas são esterilizadas através do sistema SARA Advanced®, sendo reencaminhadas depois para a pré-secagem e controlo de TCA. Este processo decorre na unidade de produção M.A. Silva (16). (16)

Na unidade de produção de rolhas técnicas, M.A. Silva 2, os grânulos de cortiça são esterilizados recorrendo ao sistema SARA® antes de se produzirem os corpos de aglomerados. Nesta mesma unidade, são ainda brocados discos de cortiça natural usando pranchas de cortiça demasiado delgadas para a produção de rolhas, mas de boa qualidade. Estes discos são esterilizados com o sistema SARA Advanced®. Os corpos aglomerados e os discos de cortiça são então colados, recorrendo a colas para uso alimentar. Ao longo de todo o processo é efetuado um controlo rigoroso do teor de TCA nos produtos (16).

Em ambas as unidades de produção, antes da lavação para despoeiramento e desinfeção das rolhas, as dimensões exatas das mesmas são verificadas. Da lavação, as rolhas são reencaminhadas para estufa para desumidificação final. É então feita uma triagem das rolhas, tanto manual como automática, seguindo estas para marcação, que pode ser feita a fogo, *laser* ou tinta. Antes do embalamento e de um controlo final de TCA, as rolhas passam por um tratamento final com objetivo de facilitar o engarrafamento. O embalamento é feito em sacos com dióxido de enxofre, de modo a minimizar a proliferação de micro-organismos (16).

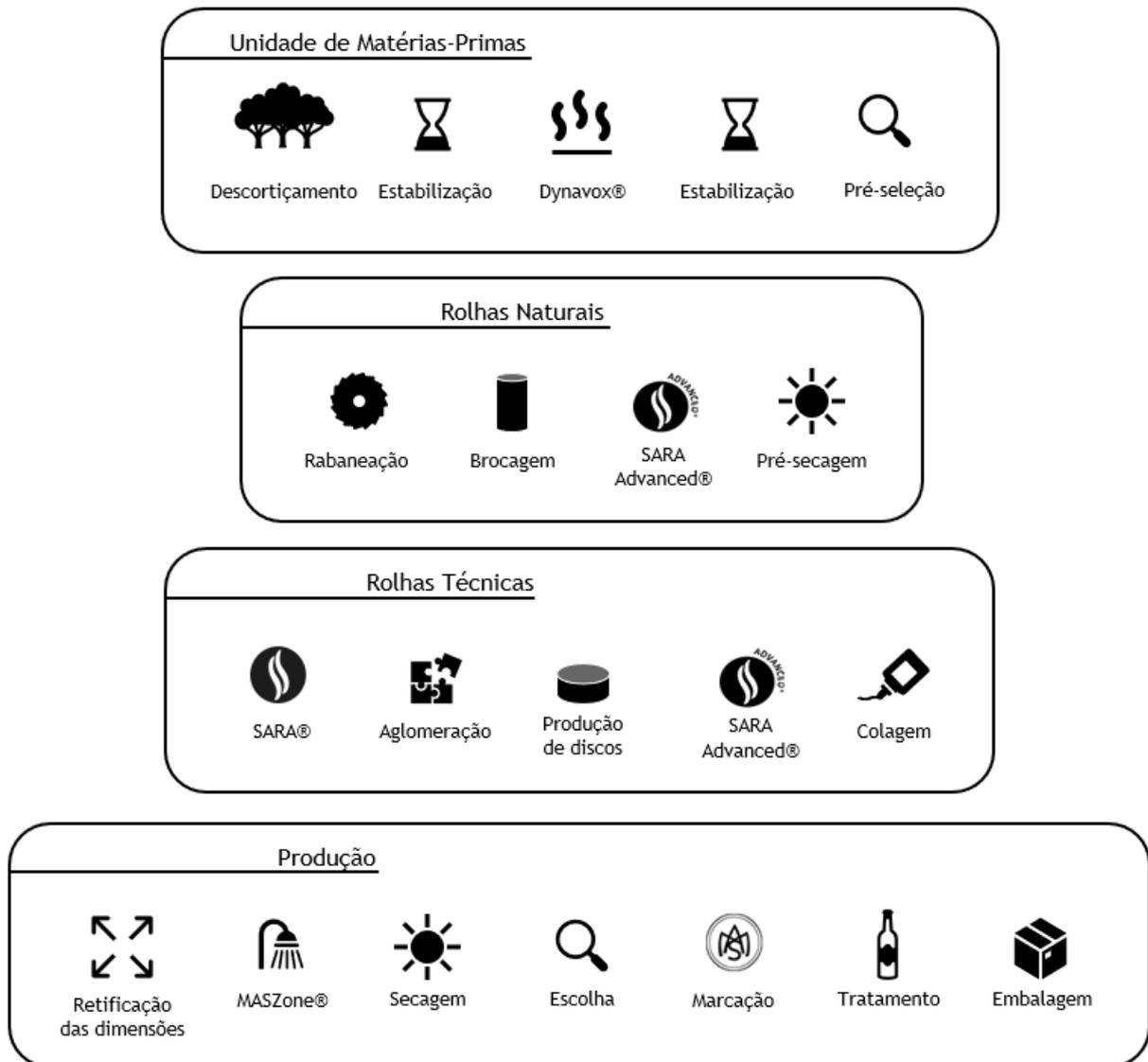


Figura 3 - Fluxo processual.

3 Processo de Lavagem

O processo de lavagem é um passo fundamental no fluxo produtivo de rolhas naturais dado que tem como função garantir a limpeza, despoejamento e desinfecção de acordo com as práticas estabelecidas pelo Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR), preparando as rolhas para o acabamento final.

A lavagem pode ser feita com recurso a diversos métodos, originando diferentes resultados finais. Desde a lavagem com água, que apenas limpa e retira pó das rolhas, à lavagem com ácido sulfâmico ou metabissulfito, que garantem também o aclarar das rolhas, a indústria conta com diversas opções (17).

Na M.A. Silva recorre-se à lavagem com tratamento com peróxidos, usando-se peróxido de hidrogénio (H_2O_2) de modo a garantir a desinfecção das rolhas. De acordo com o CIPR, após o tratamento é necessário assegurar que os resíduos de peróxidos por rolha são inferiores a 0,2 mg. De igual modo, o CIPR exige que o valor da absorvância de uma solução alcoólica na qual rolhas foram agitadas durante uma hora, medida por meio de um espectrofotómetro ultravioleta (UV) a 420 nm, seja inferior a 0,1 (17).

O processo conta ainda com o uso de ozono, que não só contribui para a higienização das rolhas e inibe o desenvolvimento de TCA nas mesmas após o processo de lavagem, como melhora sua aparência, criando uma superfície mais uniforme (2).

O processo na M.A. Silva conta com diversas opções de lavagem, dependendo do aspeto visual pretendido e da qualidade da cortiça utilizada. Todos começam com um enxaguamento, de modo a reidratar as rolhas, sendo depois aplicados os reagentes, que irão higienizar e mudar o grau de brancura das mesmas. Após este passo é necessário enxaguar e neutralizar qualquer vestígio de reagente que possa ainda estar nas lenticelas ou na superfície das rolhas. Por fim, as rolhas são secas, de modo a que a humidade nas mesmas seja reduzida, diminuindo a possibilidade de contaminação biológica.

3.1 Processo de Branqueamento

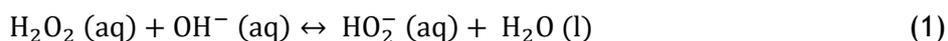
O processo de branqueamento é um processo cosmético e de desinfecção, não afetando o desempenho das rolhas. (18) O processo elimina os grupos cromóforos presentes na superfície da rolha (associados a grupos carbonilo e aromáticos), conferindo-lhe as características visuais pretendidas. Embora todos os compostos constituintes da cortiça apresentem grupos cromóforos, são os presentes na lenhina os mais apontados como responsáveis pela coloração da cortiça. Dada a falta de conhecimento relativo à aplicação deste processo na cortiça,

considera-se que as reações que ocorrem são comparáveis às que ocorrem no branqueamento da pasta de papel, quando usados os mesmos reagentes (19).

Acredita-se que seja a conjugação dos grupos carbonilo, etilénico e de anéis aromáticos que conferem cor à lenhina, o que não acontece quando estes grupos se encontram isolados (20).

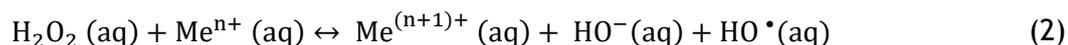
O peróxido de hidrogénio é, atualmente, amplamente usado como agente branqueador, uma vez que é eficiente, económico e tem um baixo impacte ambiental. O uso de peróxido como branqueador permite branquear a cortiça sem remoção significativa de lenhina, não alterando assim as propriedades físico-mecânicas do material (20).

O branqueamento ocorre quando materiais pigmentados são solubilizados e removidos ou os grupos cromóforos são alterados ou destruídos. Para tal, o peróxido de hidrogénio, sendo um ácido muito fraco, necessita de condições alcalinas ($10 < \text{pH} < 12$) para que ocorra a sua dissociação e formação do ião hidroperóxido (HO_2^-). A reação é também favorecida pelo aumento da temperatura. Em meio alcalino, obtido através da adição de hidróxido de sódio (NaOH), o peróxido dissocia-se de acordo com a Equação (1) (19).



A formação do ião hidroperóxido é fundamental para a reação de branqueamento pois acredita-se ser esta a espécie que reage com os grupos cromóforos presentes na lenhina. Este anião é um nucleófilo forte, quebrando assim as cadeias na lenhina residual e levando à degradação dos grupos cromóforos (19,21).

Durante o processo de branqueamento, a par com a reação da Equação (1), ocorre também a reação de decomposição do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio molecular. Esta reação é, claramente, indesejada, dado que reduz a eficiência do processo de branqueamento. Para tal, é necessário garantir condições de pH e temperatura ideais para que a reação principal seja favorecida. Para temperaturas superiores a 90 °C, a decomposição do peróxido é potenciada, pelo que a lavação deve ser feita entre os 60 e 80 °C, de modo a que a reação principal ocorra em tempo útil. Deve ser ainda evitada a presença de metais de transição (Me), como ferro, cobre e manganésio, pois estes catalisam a reação de decomposição do peróxido, de acordo com a Equação (2) (19,20,22).



O uso de peróxido de hidrogénio mostra-se por vezes desvantajoso por ser uma fonte de radicais hidroxilo (HO^\bullet). A presença do radical hidroxilo é prejudicial dada a sua elevada reatividade com a lenhina, levando a reações de oxidação indiscriminadas. A reação entre o radical e a lenhina, em condições alcalinas, ocorre em três passos: 1) adição ao anel aromático; 2) remoção de eletrões e 3) remoção de hidrogénio da cadeia lateral. Na Figura 4 (adaptada de (23))

encontra-se um esquema simplificado da reação que ocorre, dada a complexidade da molécula de lenhina.

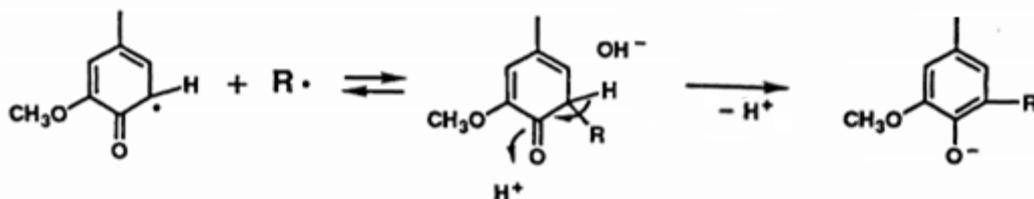


Figura 4 - Acoplamento em meio alcalino.

Esta reação promove a deslinhificação, o que é indesejado uma vez que poderá levar a alterações nas propriedades da cortiça. Os radicais são formados através da homólise do peróxido de hidrogénio, de acordo com a Equação (3), ou devido à presença de metais de transição (Equação (2)) (22).



A adição de sal de magnésio diminui a ação destes metais não desativando, no entanto, os mesmos por completo (22). Poder-se-á também recorrer ao uso de silicato de sódio (Na_2SiO_3), tendo este como principal função a desativação dos metais de transição, reduzindo assim a sua ação catalítica na decomposição do peróxido. Embora a sua importância seja reconhecida, o mecanismo sob o qual atua é ainda questão de debate (24).

A reação entre grupos carbonilo e H_2O_2 , em condições alcalinas, leva à destruição dos cromóforos e à formação de compostos ácidos (22). Na Figura 5 (22) pode-se ver o exemplo da decomposição de quinona, que ocorre no branqueamento de pasta de papel. Como referido anteriormente, os paralelismos entre o branqueamento de pasta de papel e lavação de cortiça são vários e ajudam na compreensão dos mecanismos reacionais na ausência de informação diretamente direcionada para a cortiça.

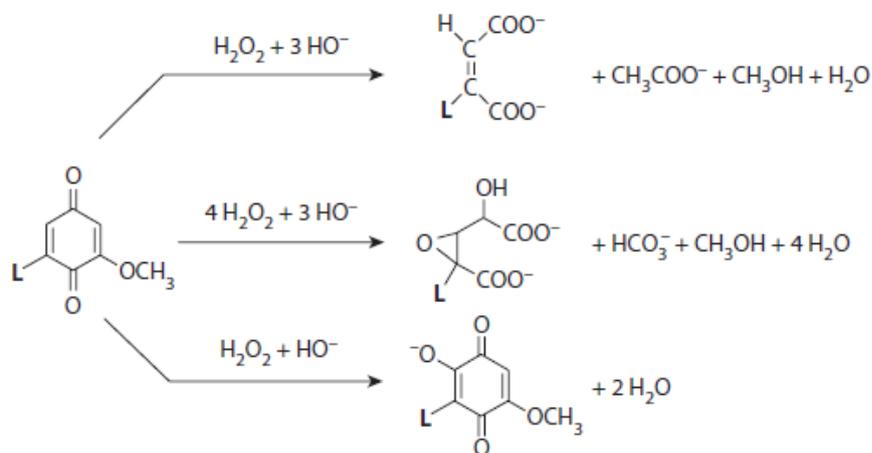


Figura 5 - Produtos reacionais de quinona com peróxido de hidrogénio em meio alcalino.

3.2 Novas Abordagens

Após se ter abandonado o processo de lavação que recorria ao uso de hipoclorito de cálcio ou sódio como agente de branqueamento em detrimento do uso de peróxido de hidrogénio, continuam a surgir alternativas processuais que visam a melhoria de diferentes aspetos do processo de lavação.

O uso de hipoclorito caiu em desuso, apesar da eficiência do processo e do seu baixo custo, pois, devido à elevada carga orgânica e à presença de compostos organoclorados, gerava efluentes nocivos. O uso de hipoclorito de cálcio promovia também a formação de clorofenóis que, pela ação de micro-organismos potencialmente presentes nas rolhas, metilavam formando cloroanisóis. A transferência destes cloroanisóis para o vinho conferia o denominado “sabor a rolha” (25).

A patente US 4,693,757 (26), registada por Modeste Sabaté e Joël Massé, assemelha-se ao processo atualmente usado na M. A. Silva, no qual as rolhas são lavadas recorrendo a uma solução básica e com peróxido, sendo posteriormente secas com uma corrente de ar quente ou ao natural. São realizadas duas lavagens sucessivas recorrendo a uma solução básica seguida de uma rápida lavagem com uma solução concentrada de peróxido, preferencialmente peróxido de hidrogénio, garantindo a descoloração, deslinhificação e desinfeção das rolhas. A concentração das soluções usadas na lavação depende da qualidade das rolhas e da cor final que se pretende. A patente não especifica o reagente usado na solução básica.

Em França foi registada a patente FR 2 569 369 (27), em 1985, que sugere uma etapa no processo de lavação na qual se recorre ao uso de soluções ácidas antes da secagem. É descrito um processo no qual as rolhas são lavadas recorrendo a uma solução aquosa de 4 a 15 % em peso de peróxido de hidrogénio, preferencialmente 8 a 12 %, e a uma solução básica de pH 9,5 a 11,5, preferencialmente 10 a 11. De seguida, as rolhas são lavadas com água e uma solução ácida de pH 0 a 4, preferencialmente 2,5 a 4, sendo depois secas usando uma corrente de ar quente. Tendo sido registada na altura em que ainda se recorria a hipoclorito, a invenção relata ainda que o uso de peróxido permite obter graus de brancura superiores e que, após o tratamento de superfície, as rolhas mantêm o seu grau de brancura, ao contrário do que acontecia com a lavação com hipoclorito. É sugerido que a solução básica seja uma solução de hidróxido de sódio por questões económicas podendo, no entanto, usar-se hidróxido de potássio, amoníaco, carbonato de sódio e carbonato de potássio. A invenção constata ainda que é necessário usar um agente precipitador de metais de transição, como fosfato, pirofosfato ou polifosfato ou ainda sais dos metais bem como ácido cítrico e ácido tartárico, dado que estes catalisam a decomposição do peróxido de hidrogénio em oxigénio, diminuindo o rendimento da operação de lavação. A solução ácida para a lavação deve conter sulfato de alumínio, bissulfato de sódio ou potássio, metabissulfito de sódio ou potássio, ácido sulfúrico, dióxido de enxofre

ou ainda ácido cítrico. Novamente, por questões económicas, é recomendado o uso de sulfato de alumínio ou bissulfato de sódio. É recomendado que a lavação ocorra a temperaturas entre os 50 e 70 °C de modo a que a operação ocorra mais rápido embora habitualmente se opere à temperatura ambiente. A primeira etapa da lavação deverá demorar entre 5 minutos e 3 horas, preferencialmente entre 20 minutos a uma hora. A segunda etapa demorará 1 a 30 minutos, preferencialmente entre 5 e 10 minutos. Habitualmente, antes de se prosseguir para a segunda etapa, as rolhas são deixadas ao ar entre 5 minutos e 3 horas, preferencialmente entre 20 minutos a uma hora, de modo a que a reação ocorra. O contacto das rolhas com as soluções pode ser feito por imersão ou pulverização. O contacto por imersão entende imersões sucessivas nas diferentes soluções usadas, recorrendo a um cesto cilíndrico perfurado e com rotações lentas, 10 a 20 voltas por minuto, seguido de uma centrifugação (200 a 300 voltas por minuto) de modo a eliminar excesso de solução na superfície das rolhas. A lavação por pulverização compreende igualmente três banhos, sendo recomendado principalmente para o tratamento de painéis de cortiça. A quantidade de peróxido usado depende do grau de brancura pretendido, variando entre os 1 e 20 g·m⁻² de superfície a ser tratada.

A patente francesa FR 2 635 292 (28), registada em 1990, sugere igualmente o uso de uma solução ácida durante a lavação de rolhas. As rolhas passam por uma primeira etapa de limpeza recorrendo a uma solução aquosa básica contendo uma mistura de hidróxido de sódio, silicato de sódio e peróxido de hidrogénio, à temperatura ambiente e com agitação durante 30 minutos. A segunda etapa compreende a secagem dessas mesmas rolhas a uma temperatura entre 40 e 80 °C durante 30 minutos, sendo depois tratadas com uma solução ácida que contém uma mistura de ácido acético (CH₃COOH) e peracético (CH₃-COO-OH) bem como peróxido de hidrogénio, num intervalo de temperatura de 10 a 60 °C. Por fim, as rolhas são novamente secas. Mais uma vez, a quantidade de reagente usado varia de acordo com o grau de brancura pretendido. Deverá ser usado 1 a 5 % em massa de NaOH a 50 %, 2 a 10 % em massa de Na₂SiO₃ e 15 a 25 % de H₂O₂ a 35 %. A lavação deverá ser efetuada num tambor horizontal perfurado rotativo e de um material inoxidável.

A patente registada por Josep Rey (FR 2 639 282) (29) propõe que a solução de peróxido seja aplicada através de *spray* ao invés de um banho, diminuindo a quantidade de produto utilizado. O processo começa com uma solução com partes iguais de água e peróxido de hidrogénio e cerca de 10 % de um composto básico que atua como catalisador, pulverizados sobre as rolhas num tambor rotativo durante 8 a 10 minutos. Posteriormente, durante 20 a 30 minutos, as rolhas são secas com uma corrente de ar quente, entre 60 e 80 °C.

Em 1997, foi registada a patente WO 97/13628 A1 (30) por Ramiro Martinez, Lars Conrad e Maria da Conceição Gomes que sugere o uso da enzima catalase em processos de lavação que recorrem ao uso de peróxido de hidrogénio. Esta enzima promove a degradação do peróxido

residual em água e oxigénio molecular. O uso de catalase torna o processo mais rápido e mais económico, dado que são necessários menos enxaguamentos e o banho enzimático pode ser reutilizado até 20 vezes, preferencialmente 5 a 10 vezes (31). A instabilidade e imprevisibilidade de soluções enzimáticas é, no entanto, uma desvantagem difícil de ultrapassar. A invenção indica o uso de uma solução de H_2O_2 de 10 a $5000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, preferencialmente 100 a $500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, quer por imersão ou pulverização. O processo compreende um tempo de contacto de 10 a 60 minutos, preferencialmente 15 a 30, com um pH de 10 a 11 e uma temperatura ente 20 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. O processo é compatível com o uso de NaOH ou ácido paracético para melhoria de resultados. Previamente ao uso da catalase é possível que as rolhas sejam lavadas com água embora este passo deva ser evitado de modo a tornar o processo mais simples e rápido. A catalase a usar tem a nomenclatura comercial EC 1.11.1.6 e é capaz de remover 90 a 99 % do peróxido presente nas rolhas. As rolhas deverão ser imersas na solução de catalase durante 10 a 60 minutos, preferencialmente 20 a 40, sendo depois retiradas do banho para um período de atuação da enzima. Dever-se-á usar uma dosagem $0,01$ a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de enzima ativa a uma temperatura de 5 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, preferencialmente 20 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o tratamento com catalase as rolhas são enxaguadas e secas.

Giovanni Zucchini e Amerigo Donati, US 5,098,447 (32), bem como John Peel e William Waites, US 4,289,728 (33), sugerem um processo no qual a secagem é feita recorrendo a radiação ultravioleta, o que leva a uma diminuição da carga microbiológica nas rolhas, promovendo uma esterilização mais eficiente. A primeira patente, US 5,098,447, descreve um processo de lavação com o uso de uma solução de peróxido de hidrogénio, 10 a $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, e um estabilizador, 2 a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de silicato de sódio, com um pH que pode variar entre 9 e 10,5, usando 2 a 20 g de NaOH por litro de solução ou 5 a $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbonato de sódio. Após a lavação, as rolhas são expostas a radiação ultravioleta, de comprimento de onda de 200 a 350 nm, durante 2 a 6 horas. A segunda patente, US 4,289,728, refere-se ao tratamento de embalagens para uso alimentar e não especificamente ao tratamento de rolhas de cortiça. A invenção indica o uso de radiação ultravioleta com comprimento de onda compreendido entre os 200 e 325 nm na superfície do material a tratar após este contactar com uma solução de 0,5 a 3 % em peso de H_2O_2 a $85 \text{ }^\circ\text{C}$, garantindo a eliminação de esporos de *B. subtilis* ou *B. tearothermophilus*.

Um processo usando micro-ondas durante o processo de secagem foi sugerido na patente WO 99/37334 A2 (34), sendo o objetivo do uso de micro-ondas a estabilização do adesivo (por exemplo cola de poliuretano) usado em rolhas de aglomerado. As rolhas são sujeitas a radiação de 15 a $1000 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, preferencialmente 15 a $250 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, durante 2,5 a 30 minutos. Antes do processo de irradiação as rolhas deverão ter um teor de humidade de 6 a 20 % e 4 a 10 % após o processo. De modo a que o tratamento seja uniforme, este deve ser efetuado recorrendo a uma passadeira numa câmara onde ocorre a irradiação. Estes processos, embora eficientes na

desinfecção das rolhas, apresentam a desvantagem de interferir nas propriedades físico-químicas das mesmas.

Mais recentemente, também devido à evolução do conhecimento científico, foi registada em 2013, WO 2013/017250 A1 (35), uma patente que sugere o revestimento das rolhas recorrendo a um filme com nanopartículas de carbono. Este processo inova também ao sugerir que a lavação ocorra a pressões perto do vácuo. A invenção relata o uso de partículas reticuladas de tamanho inferior ao das células da cortiça na superfície das rolhas, para que as trocas gasosas continuem a ser possíveis. O filme é obtido de carbono, derivados de carbono, como o acetileno, ou adamantano. O processo pode ser separados em duas etapas. Na primeira etapa é feita a limpeza e desinfecção das rolhas a pressões na ordem dos 10^{-2} a 10^{-8} bar a uma temperatura máxima de 60 °C, de modo a libertar os gases na cortiça, seguido da introdução de hidrogénio, hélio, nitrogénio, árgon ou uma mistura destes gases de modo a eliminar qualquer material orgânico no interior ou superfície das rolhas. A segunda etapa consiste na deposição do filme nanoestruturado através de PVD (*plasma vapour deposition* - deposição de vapor de plasma) nos interstícios das rolhas.

Vlachos et al. (36) testou diversos processos de esterilização e desodorização de rolhas recorrendo a ozono, tendo como principal objetivo a eliminação de TCA. Foram testados oito métodos diferentes de lavação: ozonização (OP), aeração pulsada (PAP), ozonização pulsada (POP), ozonização pulsada térmica (TPOP), processos térmicos (TP), vapor (SP), vapor pulsado (SPP) e, por fim, vapor pulsado com ozonização (SPOP). Foi construído um reator no qual é possível controlar a temperatura, pressão, humidade e teor de ozono durante a operação. Na Tabela 1 encontram-se especificados os parâmetros operacionais dos diferentes processos testados num reator à escala laboratorial.

Tabela 1 - Parâmetros operacionais dos processos de esterilização e desodorização.

Processo	OP	PAP	POP	TP	TPOP	SP	SPP	SPOP
Duração / h	2	2	2	4	4	4	4	4
Temperatura / °C	25	25	25	90 - 95	90 - 95	80	80	80
Humidade relativa / %	65	65	65	2 - 5	2 - 5	100	100	100
N.º de ciclos	-	10	10	-	40	-	40	40
Duração de cada ciclo / min	-	6	6	-	6	-	6	6
Pressão / bar	1,0	0,7 - 1,0	0,7 - 1,0	1,0	0,6 - 1,1	0,65	0,6 - 1,1	0,6 - 1,1
Ozono	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Não	Sim

O processo com vapor pulsado com ozonização revelou ser o mais promissor, com uma remoção de compostos orgânicos, bactérias e mofos, de 99 % e 90 % de remoção de TCA.

De acordo com Heitner et al. (22), o processo de branqueamento com ozono em condições ácidas, pH perto de 3, a decomposição do ozono decorre de acordo com as Equações (4) a (7).



A reação direta entre a lenhina e o ozono ocorre de acordo com a Figura 6 (22), sendo que para além da ozonólise da anel aromático há ainda a formação de um radical intermediário. A reação tem grande importância uma vez que é a quebra do anel aromático que elimina a ação cromófora da lenhina.

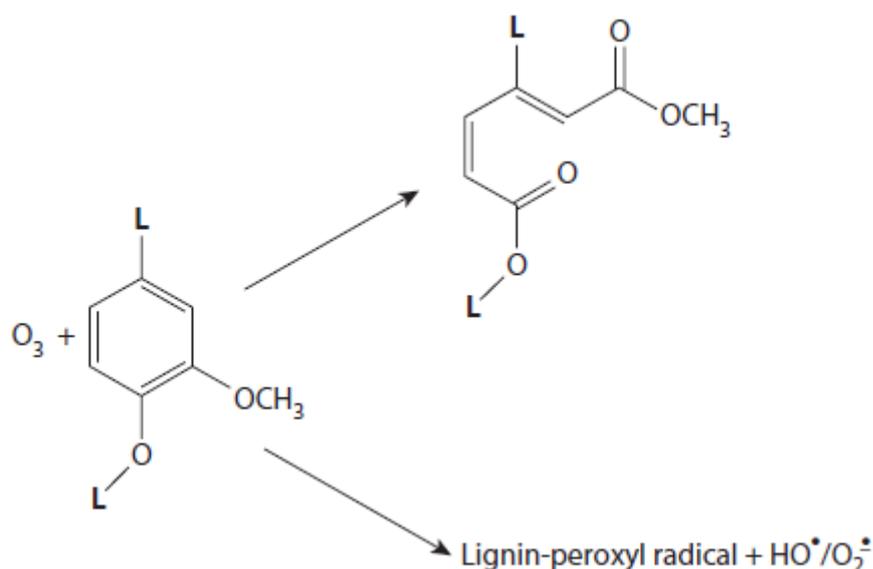


Figura 6 - Reação inicial entre a lenhina e ozono.

Em 2013, Liu e Cui (37), da Universidade de Ciência e Tecnologia de Hebe (China), testaram as alterações nos resultados do processo de lavação de rolhas de cortiça com H₂O₂ com a introdução de um catalisador produzido na própria universidade (CF-R). A influência da dosagem de catalisador CF-R, concentração de H₂O₂, temperatura e tempo de branqueamento no grau de brancura e efeito capilar foram discutidos, tendo sido obtidos valores ótimos para cada um destes parâmetros. O catalisador usado previamente era importado e era necessária uma grande dosagem do mesmo, 173 g·L⁻¹, o que se traduzia em grandes custos. O catalisador produzido era um cristal branco de um sal inorgânico, não especificado no artigo. O grau de brancura foi avaliado em 5 níveis diferentes: 1 - quase sem efeito de branqueamento; 2 - muito

menos branca do que a amostra padrão; 3 - quase a branca da amostra padrão; 4 - branca da amostra padrão; 5 - mais branca do que a amostra padrão. Considera-se amostra padrão o resultado da lavação das rolhas com peróxido de hidrogénio e o catalisador importado. Após cinco ensaios com diferentes concentrações de H_2O_2 , entre 8 e 16 %, concluiu-se que para uma concentração de 14 % se encontra o ponto ótimo entre o grau de branca obtido (4) e o custo da operação. De seguida, testou-se a quantidade de catalisador necessário, tendo sido efetuados seis ensaios com concentrações variando dos $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ aos $140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, concluindo-se que para concentrações superiores a $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ o grau de branca não melhora, tendo sido este o valor definido como ótimo. De modo a testar a influencia da temperatura foram efetuados seis ensaios, com incrementos de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ entre 40 e $90 \text{ }^\circ\text{C}$. A $70 \text{ }^\circ\text{C}$ já se obtêm resultados consistentes na branca, grau 4, sendo que a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ este valor já varia entre 3 e 4, uma vez que o aumento da temperatura potencia a degradação do H_2O_2 , diminuindo o grau de branqueamento proporcionado pelo mesmo. Por fim, para testar a influencia do tempo de lavação na branca das rolhas, foram efetuados seis ensaios, entre 20 e 90 minutos, tendo-se obtido grau de branca 4 nos ensaios entre 60 e 90 minutos. Através de desenho de experiências, os quatro fatores foram analisados de modo a determinar o que apresenta maior influência no efeito capilar nas rolhas. No Anexo A encontram-se as tabelas com os parâmetros para o desenho ortogonal de experiências (Tabela A.1) e os resultados da mesma (Tabela A.2). Foi avaliado o efeito capilar de cada um dos ensaios, medindo a progressão de vinho em rolhas cujo um dos topos se encontra imerso em vinho durante 24 h. O fator mais influente na capilaridade é a temperatura da lavação, seguido da quantidade de catalisador, tempo e, por fim, pela quantidade de peróxido usado. Pelos resultados obtidos, é possível aferir que o menor efeito capilar se obtêm para H_2O_2 10 %, $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalisador, lavação a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. No entanto, ao conjugar com os resultados de branca obtidos para os diversos parâmetros, o processo ótimo de lavação ocorre com uma solução de 14 % H_2O_2 , $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalisador e lavação a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos.

A nível académico, Diana Branco, da Universidade de Aveiro, sob o tema “Novas abordagens na lavação de rolhas de cortiça” (38) avaliou três novas alternativas de lavação. A primeira alternativa passou pela implementação de uma etapa com um agente redutor (bissulfito de sódio, pirossulfito de sódio e dititionito de sódio) de modo a substituir o bissulfato de sódio. A segunda alternativa testou a substituição dos reagentes usados nas diferentes etapas do processo por ácido peracético ou pentacetato de glucose (PAG). Por fim, foi testado o uso de ozono como agente branqueador.

A alternativa que recorre ao uso de agentes redutores em vez do bissulfato de sódio tem como objetivos reduzir a quantidade de reagente residual na superfície da rolha e a melhoria do grau de branca obtido na lavação. O restante procedimento mantém-se inalterado. O primeiro

agente redutor testado, bissulfito de sódio, ao reagir com o peróxido dá origem a bissulfato de sódio que, por sua vez, irá reagir com o hidróxido de sódio em excesso originando sulfato de sódio. O ião bissulfito (HSO_3^-) atua sobre as ligações duplas das estruturas cromóforas convertendo esses compostos em compostos não cromóforos. O pirossulfito de sódio ao reagir com água dá origem a bissulfito de sódio que, por sua vez, irá reagir como descrito anteriormente. O mesmo acontece com o ditonito de sódio que na presença de água e oxigênio oxida a bissulfito e bissulfato de sódio. O uso destes compostos apresenta a vantagem de reduzirem a quantidade de peróxido de hidrogênio residual no fim do processo bem como de aumentar o grau de brancura obtido e a neutralização do hidróxido de sódio em excesso. O bissulfito de sódio revelou os melhores resultados, diminuindo o teor de peróxido para os valores estabelecidos sem necessidade de tempo de estabilização e obtendo os valores de brancura ISO necessários, ao contrário dos outros dois agentes testados.

O uso de ácido peracético, introduzido na sua forma pura ou sob a forma de PAG, gerando ácido peracético *in situ* ao reagir com H_2O_2 , permite conciliar o processo implementado com um novo agente branqueador. O ácido peracético é um agente branqueador amplamente usado em fibras de algodão atuando por deslinhificação. A produção *in situ* do ácido é vantajosa uma vez que ao reagir com H_2O_2 e NaOH é formado o anião hidroperóxido (HOO^-), responsável pelo aumento de brancura ao quebrar as cadeias laterais da lenhina residual. Sendo o ácido peracético um agente branqueador, o resultado mais importante é o nível de brancura obtido na lavação com este composto, brancura essa que ficou aquém da brancura já obtida no processo normal de lavação.

O uso de ozono mostrou ser uma boa opção para um tipo específico de lavação, reduzindo o tempo processual de 2 horas para 15 minutos. Um gerador de ozono foi ligado a um evaporador rotativo, permitindo assim o teste a nível laboratorial, com uma alimentação contínua de ozono.

3.3 Proposta de Estudos Futuros

O uso de polioxometalatos (POM) como agente de branqueamento de pasta de papel já foi estudado, não existindo no mercado uma solução em uso que recorra aos mesmos (22). POM são agregados aniônicos de óxidos de metais de transição com um ou mais oxigénios ligantes, formando uma estrutura tridimensional (39). A reação direta entre lenhina e oxigênio em meio ácido leva à clivagem oxidativa das cadeias laterais, isto é, são quebradas ligações carbono - carbono para dar origem a ligações carbono - oxigênio, sendo necessárias, no entanto, condições severas (22). Atalla et al. (40) referem a vantagem da reutilização de POM após o processo através de reativação com oxigênio enquanto ocorre simultaneamente a oxidação de

produtos secundários da deslinhificação. Os POM podem ser desenhados de modo a aumentar a sua seletividade. Sob condições anaeróbicas, estes atacam a lenhina e cromóforos associados. Após o processo, os POM são regenerados de modo a recuperarem a sua capacidade oxidativa, sendo expostos a oxigénio a elevadas temperaturas, tornando possível a sua reciclagem, teoricamente, infinitamente. O seu uso é vantajoso, uma vez que introduzem um processo que consome oxigénio e cujos produtos secundários são água e dióxido de carbono. Os POM usados no estudo apresentam estrutura de Keggin, cuja estrutura se encontra na Figura 7 (adaptada de (41)). Estes POM são aglomerados aproximadamente esféricos com 12 átomos de metais de transição, como tungsténio e molibdénio, a cinzento na Figura, em volta de um átomo central, como fósforo, silício ou alumínio, a azul, e cerca de 40 átomos de oxigénio, a vermelho.

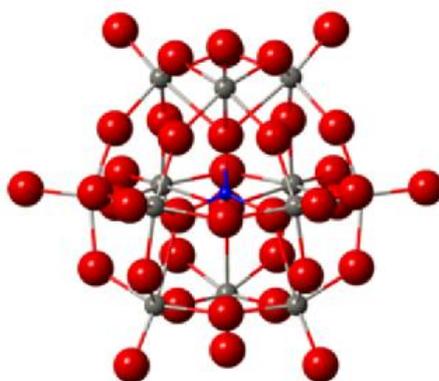
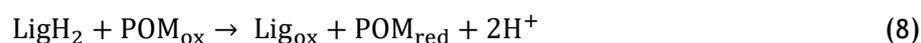


Figura 7 - Polioxometalato com estrutura de Keggin.

De modo a aumentar a seletividade, o processo decorre em condições anaeróbicas e em proporções estequiométricas. Esquemáticamente, o processo dá-se de acordo com a Equação (8).



Uma solução aquosa com POM, em estado oxidado (POM_{ox}), oxida e solubiliza a lenhina, sendo então reduzido e originando lenhina oxidada.

Para além do ácido peracético, outros perácidos, como o ácido peroxissulfúrico (H_2SO_5) e peroxifosfórico (H_3PO_5), foram estudados como oxidantes de lenhina. A reação ocorre, geralmente, através da hidroxilação do composto aromático, abertura do anel e oxidação da cadeia lateral. Condições ácidas favorecem este processo, o que se mostra desvantajoso no branqueamento, que ocorre em meio alcalino (22).

Johnson et al. (42) estudou o uso de hidróxido de magnésio como substituto do hidróxido de sódio e / ou silicato de sódio como fonte alcalina no branqueamento com peróxido de polpa de papel. Polpas termomecânicas de madeira foram branqueadas com peróxido de hidrogénio e, em seguida, o hidróxido de magnésio substituiu o silicato e hidróxido de sódio no processo de branqueamento. Verificou-se que quando o NaOH e o silicato são substituídos por um nível

ótimo de hidróxido de magnésio, a brancura da polpa é igual ou excede o branqueamento de controle para uma mesma quantidade de peróxido. Para um mesmo grau de brancura, o peróxido de hidrogénio residual no branqueamento com hidróxido de magnésio é maior do que no branqueamento de controle com hidróxido e silicato de sódio. A quantidade de peróxido residual deve possibilitar a reciclagem do mesmo, resultando em menor uso de peróxido (43).

Li et al. (44) também realizaram um estudo para aferir o uso de hidróxido de magnésio ao invés de hidróxido de sódio no processo de branqueamento com peróxido. Uma vez mais, para uma mesma quantidade de peróxido de hidrogénio, o processo à base de hidróxido de magnésio oferece um grau de brancura comparável ou apenas ligeiramente menor do que o processo à base de hidróxido de sódio. A presença de contaminantes no sistema de hidróxido de magnésio de nível industrial induz a decomposição do peróxido de hidrogénio. No entanto, isso pode ser reduzido com estabilizadores convencionais, como o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$). Comparado com o processo à base de hidróxido de sódio, o processo à base de hidróxido de magnésio requer quantidades substancialmente menores de estabilizante para atingir o mesmo grau de estabilização do peróxido. Com base nos resultados positivos do laboratório, foi realizado um teste em fábrica na Irving Paper. Vários benefícios foram vistos em toda a fábrica, incluindo um menor custo de branqueamento, menor carência química de oxigénio no efluente de branqueamento. O custo de fabrico também diminuiu significativamente (43).

Um estudo detalhado da implementação das sugestões previamente apresentadas na lavação de rolhas de cortiça envolveria a análise do teor de fenóis/peróxidos após o processo, o grau de brancura obtido e, acima de tudo, a conservação das propriedades físico-mecânicas das rolhas. As alternativas foram originalmente apresentadas para o branqueamento de pasta de papel, focando-se assim na deslinhificação. É necessário assegurar que as propriedades da rolha não são gravemente alteradas com o processo de lavação. A análise económica do processo é também relevante

3.4 Trabalho Laboratorial Realizado

O principal problema detetado na empresa é a falta de uniformidade no produto final entre as diferentes máquinas, mesmo quando operando segundo o mesmo programa e qualidade de rolhas. Parte do problema deve-se ao facto de as três máquinas de lavação terem sido compradas em alturas diferentes e, conseqüentemente, terem desempenhos diferentes. Inicialmente, as três máquinas estavam equipadas com um contador de caudal, permitindo a monitorização da quantidade de água alimentada aos tambores durante o processo. No entanto, o contador de duas das máquinas avariou-se, pelo que foi feita uma estimativa do

tempo que demoraria a alimentar a quantidade de água pretendida às mesmas, ajustando-se os programas de lavação utilizados. Devido a quedas de pressão na rede de água e erros na estimativa do tempo necessário, a quantidade de água alimentada nem sempre é a esperada, sendo, por norma, inferior. Isto leva a que as rolhas “queimem”, isto é, a oxidação é maior e o produto final saia mais claro do que o pretendido. A reinstalação de contadores de caudal em falta ajudaria na uniformização dos resultados obtidos.

Tal como não há uniformidade nos resultados entre máquinas, também não há uniformidade quando a qualidade da rolha muda. Rolhas de qualidade mais fraca exigem um tratamento mais forte, recorrendo-se a dosagens superiores de reagentes. A uniformização de resultados entre rolhas de diferentes qualidades necessitaria de uma análise visual dos resultados obtidos com os programas e dosagens de reagentes em vigor e uma ajustagem dessas mesmas dosagens.

Um dos objetivos iniciais passível de ser cumprido foi a recolha e análise crítica dos programas de lavação utilizados. A análise incidiu nos programas 7 e 15, por serem estes os mais utilizados. Estes programas conferem diferentes graus de brancura à rolha, sendo o programa 7 menos agressivo, resultando rolhas mais à cor natural, e o programa 15 trata rolhas que se pretendam mais claras, como se pode constatar na Figura 8. Ambas as lavações são efetuadas à pressão atmosférica e à temperatura máxima de 70 °C.



Programa 7



Programa 15

Figura 8 - Rolhas resultantes da lavação com o programa 7 e 15.

Durante a análise dos programas utilizados na lavação das rolhas, foram encontrados alguns passos com potencialidade para serem eliminados. A sua eliminação resultaria num processo mais rápido e mais barato, dado que se iria gastar menos reagentes. Na Figura 9 encontram-se resumidos os passos dos dois programas referidos anteriormente.

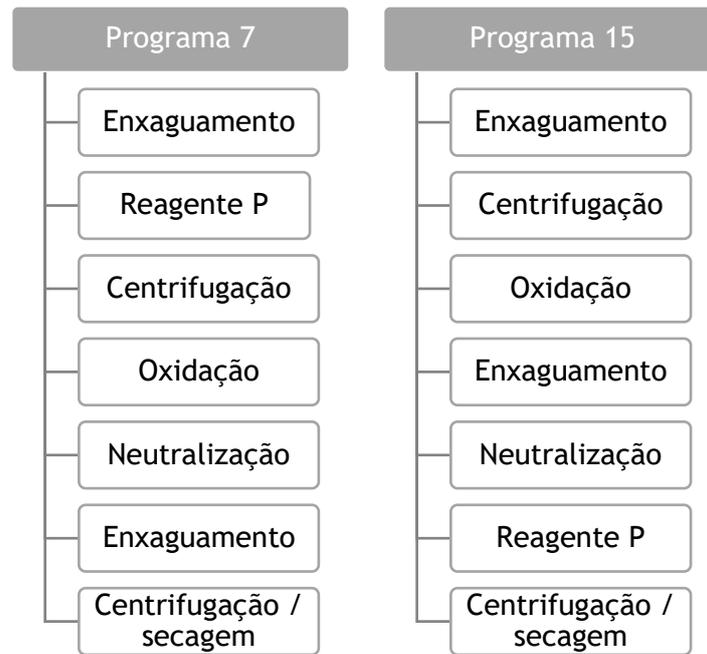


Figura 9 - Esquematização das etapas dos programas de lavação 7 e 15.

O programa 15 começa com um enxaguamento das rolhas, seguido de uma rápida centrifugação, de modo a assegurar que o teor de humidade nas rolhas não é demasiado alto ou baixo. Em seguida, são feitos 4 ciclos de adição de hidróxido de sódio, peróxido de hidrogénio e silicato de sódio. Após estes ciclos, as rolhas são novamente enxaguadas e é inserido neutralizador, bissulfato de sódio. É ainda efetuado um passo de adição de Reagente P, que tem como função a eliminação de peróxidos. Sendo este passo realizado após a adição de neutralizador, a sua necessidade foi posta em causa. De modo a averiguar a necessidade do mesmo, foram recolhidas amostras de rolhas antes da sua adição e no fim do processo de lavação. Foram então realizados ensaios de determinação de peróxidos, absorvância e humidade, de acordo com o já estabelecido na fábrica. O teor de peróxidos antes da adição do reagente P era inferior ao obtido no fim da lavação, o que demonstra que a sua adição é desnecessária. Igualmente, o valor da absorvância obtido é melhor antes da adição do reagente. No entanto, não houve tempo para se acompanhar a evolução do teor de peróxidos ao longo do tempo de modo a confirmar que este passo no processo não é necessário.

Foi realizada a otimização do processo de lavação para um determinado cliente cujas especificações exigidas eram diferentes. O cliente pretendia que os resultados do ensaio de absorvância fossem inferiores a 0,05. Para tal, foi criado um programa de lavação que se encontra adotado de momento. Esta otimização foi realizada após análise do programa 7, uma vez que o cliente prefere rolhas mais naturais. Após o enxaguamento e centrifugação inicial da lavação, era imediatamente inserido reagente P, antes de qualquer adição de peróxido. Este passo foi eliminado. A adição de peróxido e catalisador foi repartido em dois passos, ao invés de um só, de modo a que o ataque do peróxido nas rolhas fosse mais faseado e,

consequentemente, mais suave. Por fim, as rolhas passam por 3 ciclos de neutralização e enxaguamento antes da centrifugação final. O grau de brancura obtido no primeiro teste era um pouco superior ao pretendido pelo que foi necessário ajustar a quantidade de peróxido usado. Após a diminuição de peróxido usado, as rolhas obtidas apresentavam o grau de brancura obtido bem como uma absorvância inferior a 0,05, como pretendido pelo cliente.

4 Tratamento Final

O CIPR faz referência ao acabamento de rolhas inseridas totalmente no gargalo, englobando a marcação e o tratamento de superfície das mesmas. O tratamento final é feito recorrendo a parafina e a revestimentos com silicone, tendo ambos como objetivo a lubrificação da superfície da rolha de modo a facilitar a sua introdução e extração no gargalo da garrafa e a melhoria da vedação da rolha (17). Deve ter em conta o tipo de rolha, o tempo de estágio da bebida e ainda a região na qual as rolhas serão utilizadas. A emulsão de parafina terá como função impermeabilizar a rolha de forma a que esta não absorva todo o silicone adicionado e o óleo de silicone é adicionado para que se obtenha uma espécie de “filme” em volta da rolha. Desta forma obtêm-se forças de extração mais homogêneas. O tratamento de superfície torna-se assim um dos pontos mais importantes do processo de produção de rolhas, sendo crucial para a qualidade final do produto.

A parafina é um hidrocarboneto derivado do petróleo com vinte a quarenta átomos de carbono. É comumente usada para lubrificação, revestimentos e isolamento elétrico. Apresenta a vantagem de ser facilmente melhorada através da adição de ceras naturais ou sintéticas ou polímeros, fazendo com que as suas propriedades funcionais atinjam os parâmetros requeridos. A adição destes compostos permite melhorar a aderência, o brilho, a impermeabilidade à água e alargar a gama de viscosidade, plasticidade e força mecânica suportada (45).

Silicone é a denominação comum de um grupo de polímeros no qual os átomos de silício se encontram ligados através de átomos de oxigénio. São compostos resistentes ao calor e água, sendo ainda quimicamente inertes, inodoros e incolores. As suas propriedades permitem o seu uso em impermeabilizantes e lubrificantes, entre outros (46,47).

4.1 Transferência de Matéria Corante

De modo a que as rolhas capsuladas sejam usadas mais amplamente no mercado das bebidas espirituosas é necessário evitar a transferência de matéria corante para as bebidas. Como referido anteriormente, os compostos fenólicos são os responsáveis pela coloração das bebidas. Pouca investigação tem sido feita com vista a solucionar este problema, não existindo no mercado nenhuma solução que evite a migração destes compostos da rolha para a bebida e viabilizando o uso de rolhas de cortiça em bebidas espirituosas.

Varea et al. (48) estudaram a migração de compostos fenólicos da rolha para o vinho, recorrendo a rolhas naturais e rolhas técnicas. Foi analisada a migração de polifenóis de baixo peso molecular (LMWP) e elagitaninos (ET) através de cromatografia líquida de alta eficiência

(HPLC). Os LMWP analisados foram os ácidos gálico, protocatecuico, vanílico, cafeico, ferúlico e elágico, vanilina, entre outros compostos. As soluções ricas nos compostos a analisar foram obtidas após maceração, durante 24 h e sob agitação, de 3 rolhas de cada tipo com uma solução aquosa modelo com 12 % de etanol. Através da análise da densidade ótica a 420 nm, do teor total de polifenóis e do teor total de elagitaninos é possível estabelecer uma relação entre a coloração da solução e o teor de LMWP, não sendo o mesmo verdade para ET. Quanto maior o teor de LMWP maior é a densidade ótica da solução. Os valores de densidade ótica são semelhantes em todas as amostras, exceto nas rolhas de qualidade inferior, que apresentam tanto o maior valor de densidade ótica como de total de polifenóis.

Estudos relativos ao envelhecimento de vinhos e bebidas espirituosas como *whiskies* e *brandies* em pipas de carvalho estabeleceram a existência de uma relação entre a composição fenólica da madeira usada e a coloração da bebida (49-51). Compostos fenólicos como o ácido elágico, ácido gálico e vanilina e os polifenólicos como a vescalagina e castalagina são os que migram em maior quantidade para a bebida conferindo-lhe uma coloração amarelada (52,53). Estes compostos são responsáveis pela modificação do sabor, aroma e cor da bebida sendo, portanto, benéficos na maturação das bebidas (54,55).

O estudo da solubilidade de compostos fenólicos em diversos solventes, efetuado por Vila-Boas et al. (56), ajuda a perceber a problemática. A solubilidade do ácido gálico, um dos compostos responsáveis pela coloração das bebidas, a 25 °C é 22 vezes superior em etanol do que em água. O ácido protocatecuico, por sua vez, é 35 vezes mais solúvel em etanol do que em água.

De acordo com o ponto 1, do artigo 2.º, do capítulo I do Regulamento (CE) n.º 110/2008, de 15 de janeiro (57), uma bebida espirituosa apresenta um teor alcoólico superior a 15 %. A remoção de compostos, e consequente coloração das bebidas, é tanto maior quanto maior o teor alcoólico das bebidas, sendo a problemática tão relevante quanto maior o teor alcoólico da bebida espirituosa.

Atualmente os métodos encontrados para combater este problema passam por métodos de lavagem que removam grande parte dos compostos indesejados, nomeadamente o TCA, ou por revestimentos que atuam como barreiras físicas à difusão desses compostos para o vinho, com grande incidência no TCA.

A patente de Konishi et al., US 5,174,956 (58), sugere um processo de desodorização de cortiça recorrendo a vapor de água, removendo TCA presente na cortiça. A cortiça é tratada dentro de um recipiente com rotação fazendo passar vapor de água a 100 - 130 °C à pressão atmosférica ou superior. A invenção exemplifica o tratamento de cortiça com um caudal de vapor de 10 L·h⁻¹ e 40 L·h⁻¹ durante 30, 60 e 90 minutos após se terem atingido os 120 °C a uma pressão de 1 kg·cm⁻². A taxa de remoção de TCA variou entre os 90 e 99 %, mostrando-se assim o processo eficaz.

A patente WO 01/4198 A2 (59) sugere o uso de uma suspensão aquosa de carvão ativado para a remoção dos compostos que conferem odores indesejados à cortiça através de um processo físico-químico. O processo usa carbono ativado em pó, com granulometria inferior a 75 µm, obtido da casca de coco. O processo de ativação do carbono faz com que as partículas sejam bastante microporosas, resultando numa excelente capacidade de adsorção. A reduzida dimensão das partículas permite também que o contacto entre o adsorvente e a cortiça seja ótimo, incluindo não só o contacto com a superfície, mas também com os interstícios. O processo, efetuado num tambor rotativo, começa com um enxaguamento durante 5 minutos, de modo a limpar pó e outras impurezas, seguido de uma centrifugação. A suspensão usada contém 1 g de carvão ativado por litro de água e todo o processo decorre à temperatura ambiente durante, pelo menos, 90 minutos. É imperativo que se mantenha a rotação do tambor durante todo o processo de modo a assegurar a homogeneidade da suspensão. De seguida, as rolhas são enxaguadas durante, pelo menos, 20 minutos, para remover vestígios de carvão ativado e outras impurezas potencialmente presentes, e secas. A invenção mostrou-se eficaz na adsorção de compostos halogenados, nomeadamente TCA, e de polifenóis. O processo é altamente vantajoso uma vez que o carvão ativado não é tóxico e é adequado para uso em produtos para contacto alimentar e, recorrendo a uma simples filtração, a água processual é tratada e pode ser reutilizada.

A patente internacional de Cabral registada em 2004, WO 2004/014436 A1 (60), descreve o uso de vapor de água para remoção de compostos indesejados por arrasto em rolhas naturais e aglomeradas. O aglomerado é tratado num tambor rotativo com capacidade para 8 kg durante 6 a 65 minutos, a uma temperatura entre 100 e 125 °C e pressão entre 0,2 e 0,8 bar. A rotação do tambor depende do tempo de contacto do processo. O tratamento das rolhas é feito num tambor com capacidade para 2000 rolhas 38 x 24 mm a operar entre os 100 e 125 °C, 0,2 a 0,8 bar e com uma rotação de 1 a 10 rpm. A diminuição de TCA varia entre os 70 e 75 %.

O uso de soluções hidroalcoólicas é apresentado na patente europeia EP 1 444 075 B1 (61), submetida em 2001, com o objetivo de viabilizar o uso de rolhas altamente contaminadas com TCA. O processo sugerido recorre ao uso de um álcool como solvente, nomeadamente etanol, numa corrente de vapor de etanol, vapor de água e ar em proporções volumétricas entre (2:10:88) e (20:75:5), preferencialmente entre (12:18:70) e (18:22:60). As rolhas são expostas à corrente durante um período de 10 minutos a 10 horas, preferencialmente 1 a 6 horas, a uma temperatura entre 25 e 100 °C, preferencialmente 40 a 80 °C, preferencialmente à pressão atmosférica, embora o processo possa ocorrer a uma pressão entre 0,01 e 2 bar. As rolhas deverão ser tratadas dentro de uma rede de qualquer material, desde que seja possível a circulação da fase gasosa entre as rolhas. O arrefecimento das rolhas pode ser feito recorrendo a uma corrente de ar ou através de convecção natural. A corrente gasosa, após o processo, é

tratada numa torre de adsorção, armadilha com nitrogénio líquido ou ainda por inceneração catalítica. A nível laboratorial, foi possível aferir que o teor de contaminantes voláteis diminui entre 20 e 80 %.

A patente US 7,192,490 B1 (62) descreve um processo de tratamento de cortiça ou materiais à base de cortiça com um fluido denso sob pressão. De acordo com a invenção, o fluido, preferencialmente em estado supercrítico, é colocado em contato com cortiça a uma pressão de 100 a 300 bar e a uma temperatura de 40 a 80 °C. Durante o tratamento devem ser efetuados ciclos de compressão e descompressão em que se faz variar a pressão entre 10 e 100 bar, durante ciclos de 10 segundos a 10 minutos, durante 1 a 10 horas, promovendo a penetração do solvente nos interstícios da cortiça. O fluido a ser usado deverá ser dióxido de carbono dado o seu preço reduzido, não toxicidade, inflamabilidade e a facilidade em serem obtidas as condições para que este se encontre no ponto supercrítico, 7,3 MPa e 31,1 °C. Dióxido de carbono em condições de fluido denso sob pressão consegue solubilizar a maioria dos compostos orgânicos de massa molecular inferior ou igual a 200 g·mol⁻¹, gama na qual se encontram os denominados compostos indesejados na cortiça. A volatilidade do CO₂ em condições de temperatura e pressão normais também permite a omissão de um passo de tratamento de remoção do mesmo das rolhas após o tratamento, não sendo deixado qualquer resíduo deste nos corpos tratados. A adição de um co-solvente, 0,01 a 10 % em peso, preferencialmente 0,02 a 0,1 %, mostrou-se vantajosa, permitindo uma maior seletividade em relação aos compostos que se pretende remover. Esse co-solvente poderá ser água ou uma solução aquosa. As condições de operação variam de acordo com o fluido que se pretende usar e devem, preferencialmente, ser as condições para que o fluido se encontre em estado supercrítico. Dever-se-á usar 10 a 100 kg de fluido por quilograma de material a tratar num tratamento que demora 30 a 60 minutos. É aconselhado a purificação e reciclagem do fluido usado no processo.

A patente ES 2 386 800 A1 (63) propõe o uso de um polímero acrílico ou vinílico de base aquosa contendo um carbono amorfo para tratamento assético de rolhas. A invenção indica o uso de iodeto de potássio como fungicida e própolis como antissético/bactericida. As rolhas são submetidas a um banho com um polímero acrílico, vinílico ou uma mistura destes em base aquosa, carbono amorfo, fungicida e bactericida. Para um litro de uma solução aquosa com um polímero acrílico é recomendado a adição de 1,5 a 7 g de grafite em pó (*mesh* 100 a 500), 0,1 a 3 g de iodeto de potássio e 0,1 a 2,5 g de própolis de modo a tratar 50 g de rolhas (7 a 8 unidades) durante 10 minutos. O procedimento descrito elimina micro-organismos que originam TCA, evitando assim a sua difusão para o vinho.

As patentes supramencionadas, embora revelem alguma eficácia na remoção de TCA, não apresentam resultados concretos em relação à remoção de compostos corados das rolhas. Estudos mais aprofundados de modo a perceber a influência dos métodos referidos nos

compostos corados seriam necessárias de modo a verificar a viabilidade do uso dos mesmos. Análises semelhantes às realizadas por Canas et al., Chassaing et al., Chinnici et al., Sanz et al., Viriot et al. e Anjos et al. (49-54) permitiriam aferir a transferência de matéria corante para a bebida espirituosa.

Dewar registou em 1996 a patente WO 96/28378 A1 (64) na qual propõe o uso de um revestimento impermeável duradouro de modo a isolar os compostos indesejados na rolha e evitar que estes migrem para a bebida. Os revestimentos poderão ser dispersões de polietileno, géis como o acetato de etileno vinilo, dispersões de polivinilideno, entre outros embora seja dada preferência a policloreto de vinilo e poliuretano. As rolhas poderão ser secas recorrendo a micro-ondas ou ar quente ou ainda pré-tratadas com UV ou outros agentes oxidantes de modo a melhorar a aderência do revestimento à superfície da rolha. O revestimento, composto por uma ou diversas camadas, poderá ser aplicado por imersão, pulverização ou moldagem por injeção de modo a que a espessura total do mesmo varie entre 0,1 e 5 mm, preferencialmente entre 0,2 e 0,5 mm.

Em 2007, Schmidt et al. registaram a patente WO 2007/107209 A1 (65) que apresenta um revestimento redutor da difusão de compostos da cortiça. É aplicado um revestimento na cortiça composto por dois filmes poliméricos, sendo o primeiro hidrofílico e o segundo hidrofóbico, ambos líquidos à temperatura de aplicação. O primeiro revestimento e/ou o segundo são submetidos a secagem e/ou reticulação em conjunto. A invenção exemplifica a aplicação de uma solução aquosa com hidroxietilcelulose 2 % (revestimento 1) e de uma solução aquosa com teor de siloxano amido-amino e 10 % de álcool gordo etoxilado (revestimento 2), um agente emulsificante. A aplicação dos revestimentos apenas se encontra descrito a nível laboratorial, sendo apresentados dois métodos. O primeiro método de revestimento usa 20 mL da primeira solução ou 2 mL da segunda para revestir 4 g de granulado de cortiça. O granulado e as soluções estão em contacto durante 30 minutos, sendo o granulado posteriormente seco a 80 °C durante 7h. O segundo método passa pela inserção faseada de 20 mL do primeiro revestimento, em 3 passos, ou 2 mL do segundo revestimento em 2 passos, espaçados 10 minutos em ambas as situações. Novamente, após 30 minutos de contacto com o revestimento, o granulado é seco durante 7 h a 80 °C. Após a secagem a outra camada de revestimento é aplicado do mesmo modo nos dois métodos. Foi analisado o teor de TCA, em ppt, no granulado não tratado, apenas com o revestimento 1, apenas com o revestimento 2, aplicando primeiro o revestimento 1 seguido do revestimento 2 e, por fim, aplicando primeiro o revestimento 2 e depois o 1. O menor teor de TCA foi obtido para o granulado tratado primeiro com o revestimento 1 e só depois com o revestimento 2.

As patentes WO/00064647 A1 (66) e WO0/0064649 A1 (67), registadas em 1999 e 2000, respetivamente, por Mackie et al., descrevem a produção de um revestimento que previne a

difusão de compostos da rolha para o vinho que conferem sabor e cheiro, nomeadamente TCA. A primeira patente recorre a um material polimérico com baixa permeabilidade ao oxigénio, fornecendo uma longa lista de compostos cujo uso é possível. A segunda patente indica como revestimento um copolímero, com uma componente flexível e uma componente retentiva, que suporte compressão e seja capaz de reter ou de se ligar aos compostos indesejados. Uma lista de possíveis compostos é fornecida, sendo dada relevância a poliálcool de vinilo, poliuretano e siloxanos funcionais. Em ambas as patentes, a aplicação desse mesmo revestimento poderá ser por imersão, pulverização, deposição *slot-curtain* e revestimento com rolo com posterior cura térmica, cura com radiação UV ou gama ou ainda com feixe de eletrões.

Fuller e Orr registaram em 2002 a patente US 6,348,243 (68) na qual é descrito um método de aplicação de um revestimento que previne a migração de compostos da cortiça, usando silicone. O revestimento é disperso num solvente e aplicado com recurso a ultrassons, originando uma película com 20 µm ou menos. O processo passa pela imersão com agitação da rolha em xileno durante 10 minutos, removendo o TCA da superfície e poros da rolha. Após este passo, a rolha é imersa num banho ultrassónico com o revestimento, uma solução com 20 % de silicone em xileno, durante cerca de 30 segundos. De seguida, a rolha é curada durante 20 a 25 minutos a uma temperatura ente 70 e 80 °C, originando uma película com cerca de 15 µm. O passo final passa por uma lavagem com xileno, de modo a remover vestígios de TCA existentes na superfície da rolha, sendo depois dado tempo para que o solvente evapore antes que a rolha esteja apta para uso.

A patente europeia EP 0 773 090 B1 (69) relata um processo no qual as rolhas são revestidas com um material elastómero sob vácuo. O elastómero deverá ser um elastómero de silicone, aplicado durante 5 a 20 minutos, preferencialmente 15 min, num dissecador a 0,8 bar, formando uma película com 20 a 30 µm. O vácuo deverá ser libertado e as rolhas devem permanecer no banho de revestimento durante 5 minutos, permitindo assim uma boa absorção do material na rolha, aumentando a massa da rolha entre 15 e 40 %. As rolhas deverão depois ser curadas a uma temperatura entre 20 e 70 °C. O processo pretende melhorar a vedação proporcionada pelas rolhas, permitindo o reaproveitamento de rolhas de qualidade inferior.

Uma vez, mais o grande foco das patentes descritas é o controlo do teor de TCA que passa da rolha para a bebida. À partida, as patentes que recorrem a silicone não serão apropriadas na solução da transferência de matéria corante, uma vez que o tratamento atual das rolhas de cortiça já recorre a silicone e não se mostra eficaz. Os métodos propostos poderiam apenas retardar a migração dos compostos referidos da rolha para a bebida, não sendo possível a sua utilização em bebidas brancas de alto teor alcoólico. A influência do uso de outros materiais como revestimento final na coloração da bebida deverá ser estudado mais a fundo.

Elodie Melro, da Universidade de Coimbra, na sua dissertação sob o tema “Desenvolvimento de produtos inovadores destinado ao tratamento de superfície de rolhas de cortiça” (70), estudou dois tipos diferentes de polímeros, polímeros à base de celulose e polímeros acrílicos. O estudo pretende resolver o problema da migração do tratamento de superfície para o gargalo da garrafa, deixando-o com um aspeto gorduroso que não é apreciado pelo cliente final. Para entender o comportamento desses polímeros ao aderir à cortiça, foram realizados testes de migração do revestimento e da matéria corante para uma solução etanólica e procedeu-se à análise da hidrofobicidade da superfície bem como à caracterização das soluções poliméricas. Os polímeros celulósicos com substituição catiónica, SoftCAT™, mais precisamente SoftCAT™ SL-100, apresentaram o melhor desempenho. Este polímero mostrou hidrofobicidade adequada e boa adesão à cortiça, mesmo em baixas concentrações. O principal constituinte deste polímero é hidroxietil celulose sob forma catiónica, usado como agente espessante e agente ligante de água (71).

Investigação conduzida na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) concluiu que a extração sólido-líquido destes compostos é uma possível abordagem ao problema, embora seja um processo relativamente lento para que a extração seja eficiente. O uso de resinas de permuta iónica já foi testado experimentalmente por investigadores na FEUP tendo-se concluído que os extratáveis da cortiça possuem carga efetiva negativa. O uso de resinas de permuta iónica demonstrou-se eficiente, sendo possível obter uma solução final incolor e translúcida partindo de uma solução com matéria corante (72).

Maria Oliveira, na sua dissertação sob o tema “Revestimento de Rolhas de Cortiça para Utilização em Novas Aplicações da Indústria Alimentar” (72), avaliou o uso de resinas catiónicas e polímeros comerciais com baixa permeabilidade aos compostos corantes como revestimento. Foram testadas diversas resinas e polímero e combinações dos mesmos, tendo-se concluído que os melhores resultados eram obtidos para o tratamento efetuado com apenas um dos polímeros estudados. O processo de revestimento foi então otimizado para esse mesmo polímero, sendo usados 400 g do mesmo para um total de 5000 rolhas de calibre 27 x 23,3. No início do processo são feitas 3 adições sucessivas de polímero ao tambor, a uma temperatura de 45 °C, sendo feita uma quarta adição enquanto a temperatura é elevada até 90 °C. Esta última adição deve ser feita no início do aquecimento uma vez que perto dos 90 °C há o risco de ocorrência de reticulação do polímero sem haver uma dispersão correta do mesmo sobre a superfície das rolhas. O processo decorre ao longo de 90 minutos.

Oliveira et al. (73) estudaram a extração dos compostos corantes bem como o desenvolvimento de um revestimento transparente e flexível, não permeável aos compostos corados e quimicamente estável. O primeiro método mostrou não ter êxito, uma vez que apenas retarda a migração dos compostos para a bebida. O segundo método faz uso da polaridade dos

compostos corantes. O revestimento desenvolvido é composto por duas camadas. A primeira camada leva os compostos corados a sair, devido à sua carga, enquanto que a segunda dá resistência mecânica ao revestimento. Desta investigação resultou a patente PT 105500 (74) que sugere um processo de aplicação de revestimento polimérico em rolhas de cortiça com efeito barreira aos compostos corados. O processo passa pela deposição de um filme polimérico nas rolhas que é posteriormente curado, partindo dos 40 °C a uma taxa de variação de temperatura de 3 °C·min⁻¹ a 6 °C·min⁻¹, preferencialmente 4 °C·min⁻¹. A temperatura é elevada até que se atinja progressivamente os 110 °C, preferencialmente a temperatura será elevada de 60 °C a 90 °C. Por fim, é feita uma cura a temperatura constante, entre os 70 e 120 °C durante pelo menos 5 minutos, preferencialmente 10 minutos. O processo de deposição ocorre ao fazer contactar as rolhas com uma suspensão polimérica de PDMS (polidimetilsiloxano) num tambor rotativo não perfurado durante pelo menos 10 minutos num intervalo de temperaturas entre os 15 e 25 °C, preferencialmente durante 15 minutos a 20 °C. As rolhas devem ter um teor de humidade entre 8 e 20 %, preferencialmente 10 a 15 %, no início do processo. Para tal, é sugerido que as rolhas sejam revestidas após o processo de lavação e sem secagem, de modo a que o teor de humidade nas rolhas após o processo de revestimento varie entre 5 e 8 %. Os passos de cura deverão ser realizados em tambores rotativas perfurados, sendo que a cura final poderá ser realizada na presença de vapor de água a cerca de 90 °C durante 8 minutos. O revestimento obtido deverá ter uma espessura entre 5 e 100 µm, preferencialmente entre 10 e 50 µm. A espessura indicada pode ser obtida usando 2,5 kg de suspensão polimérica no passo 1 para um total de 15 000 rolhas de calibre 26 x 19,5 mm ou 30 x 19,5 mm. De modo a atestar a eficácia do revestimento à migração de compostos corados, rolhas tratadas (designação “PDMS”) e rolhas não tratadas com o revestimentos (designação “Ref”) foram inseridas em frascos com 60 mL de uma solução hidroalcoólica 50 % (V/V). A diferença relativa na absorvância a 420 nm das soluções contendo rolhas tratadas e não tratadas é superior a 80 % ao fim de 20 dias, como se pode ver na Figura 10 (74).

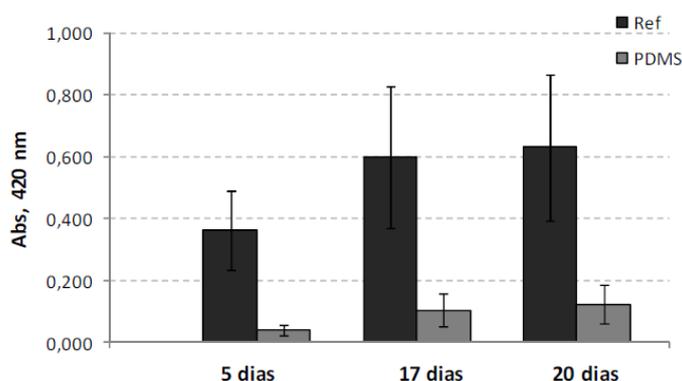


Figura 10 - Absorvância a 420 nm da solução hidroalcoólica em contacto com rolhas tratadas (“PDMS”) e rolhas não tratadas (“Ref”) ao longo de 5, 17 e 20 dias.

Após o sucesso do teste anterior, foram usadas rolhas tratadas e não tratadas para rolar garrafas de tequila, vodka, gin e uma solução hidroalcoólica 50 % (V/V). Para valores de absorvância superiores a 0,012 já é possível detetar coloração na bebida a olho nu e, como se pode ver na Figura 11 (74), nos ensaios com rolhas tratadas não foi possível detetar coloração nas bebidas. O mesmo não se pode dizer das rolhas não tratadas, onde para as bebidas alcoólicas se atingiu sempre o nível de deteção visual.

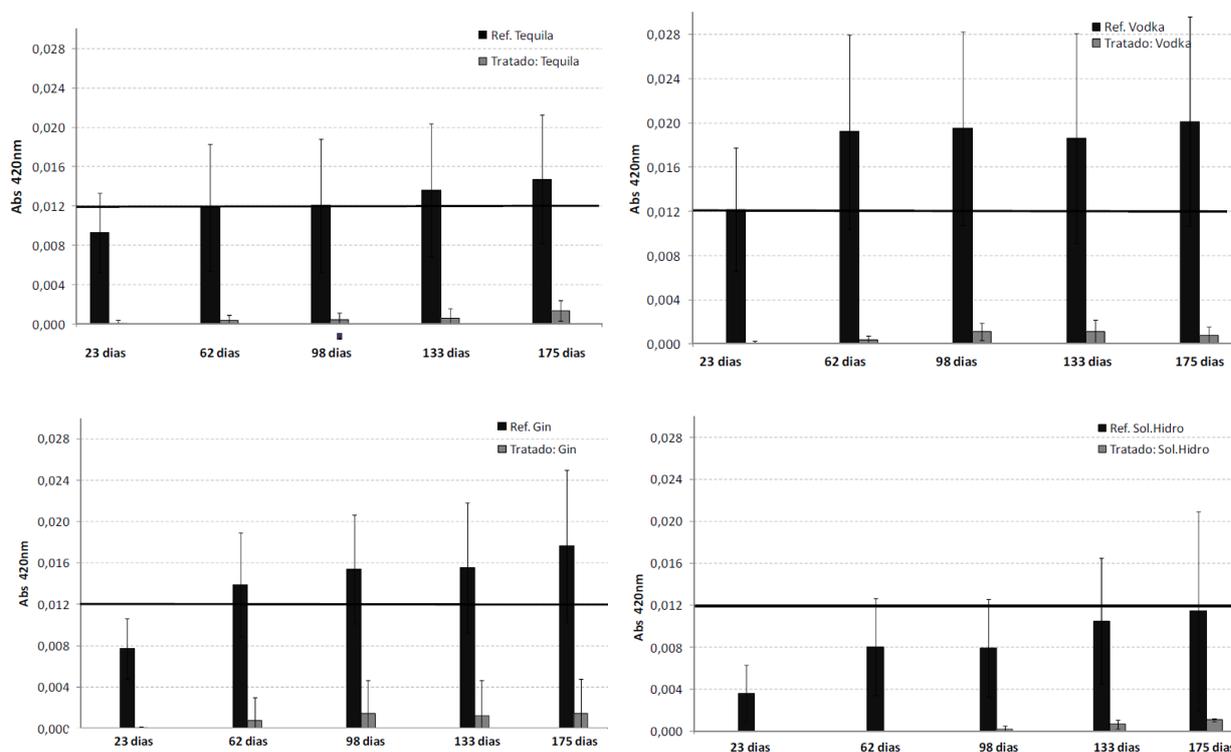


Figura 11 - Absorvância a 420 nm de tequila, vodka, gin e uma solução hidroalcoólica em garrafas rolhadas com rolhas tratadas ("Tratado") e rolhas não tratadas ("Ref") ao longo de 23, 62, 133 e 175 dias.

Estes resultados provam que o revestimento é eficaz e o seu uso em rolhas para bebidas de alto teor alcoólico é viável.

Apesar das diversas patentes existentes, a grande parte tem como foco o uso de rolhas de cortiça em vinhos e têm como principal função evitar a migração de TCA da rolha para a bebida. Métodos relacionados diretamente com o uso de rolhas de cortiça em bebidas espirituosas brancas são escassos.

4.2 Proposta de Estudos Futuros

Como referido anteriormente, compostos fenólicos, como o ácido elágico, ácido gálico e vanilina, e os polifenólicos, como a vescalagina e castalagina, são os que migram em maior

quantidade para a bebida conferindo-lhe uma coloração amarelada (52,53). Sabendo que o uso de PDMS reduziu eficazmente a migração destes compostos, polímeros semelhantes foram pesquisados.

Copolímeros de olefinas cíclicas (COC) são polimerizados a partir de etileno e norborneno, formando um termoplástico, cuja estrutura se pode ver na Figura 12 (adaptada de (75)). Os COC são transparentes, têm baixa massa volúmica, alto módulo de Young, excelente impermeabilidade a vapor de água e baixa absorção de humidade. As suas propriedades físico-químicas podem ser ajustadas às necessidades específicas, por exemplo, a sua temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser alterada manipulando a proporção dos dois componentes no polímero, podendo variar entre os 30 e os 180 °C, sendo tanto maior quanto maior o teor de norborneno no polímero (75,76). O uso de COC em embalagens já foi aprovado pela FDA (*Food and Drug Administration*), incluindo o uso em alimentos com alto teor alcoólico. Os COC mostram boa resistência química, efeito barreira a solventes, como álcoois, e são muito resistentes ao ataque de ácidos e bases (76).

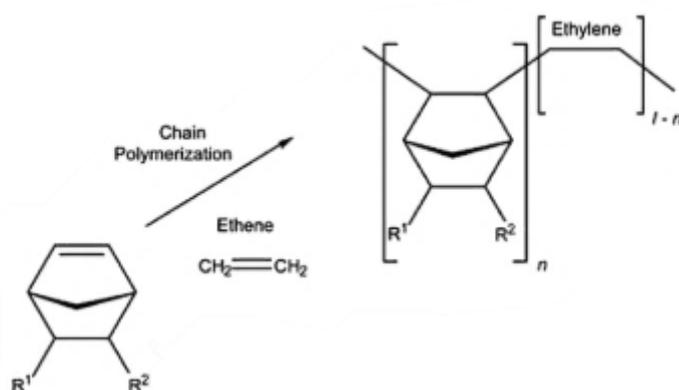


Figura 12 - Estrutura química de copolímeros de olefinas cíclicas.

A impermeabilidade do COC poder-se-á mostrar vantajosa na manutenção do teor de humidade na rolha, resultado numa vedação apropriada ao longo do tempo.

O estudo do uso de COC como revestimento de rolhas de cortiça seria interessante, sendo necessário averiguar que é possível a formação de uma película fina e que iniba a passagem de matéria corante. O uso de um elastómero de silicone poderá ser necessário de modo a garantir a lubrificação necessária para uma fácil inserção da rolha no gargalo.

Politetrafluoretileno (PTFE), vulgarmente conhecido como Teflon[™], é um polímero sintético amplamente utilizado como revestimento antiaderente, cuja estrutura química pode ser vista na Figura 13 (77). Possui um baixo coeficiente de atrito, sendo considerado auto-lubrificante. A sua temperatura de transição vítrea já foi reportada entre os 117 e os 123 °C (78,79).

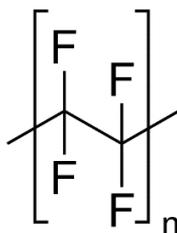


Figura 13 - Estrutura química de politetrafluoretileno.

De acordo com Chen et al. (80), é possível formar uma película de 100 μm quando o PTFE é aplicado por pulverização e seco a 90 $^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos. Este passo é repetido várias vezes, depositando camadas sucessivamente até se obter a espessura pretendida. Em seguida, o revestimento é curado a 370 $^{\circ}\text{C}$ durante meia hora. O revestimento obtido é altamente hidrofóbico a soluções de água e etanol, pelo que o estudo do uso do PTFE em rolhas poderia ser interessante. Novamente, o estudo para o uso do mesmo envolveria a análise da transferência da matéria corante da rolha para a bebida. Sendo os compostos corantes removidos da cortiça devido ao alto teor etanólico das bebidas, a hidrofobicidade do PTFE poderá evitar a migração dos compostos. Dado o baixo coeficiente de atrito, o uso de um outro composto como lubrificante, à partida não seria necessário.

O uso de ambos os polímeros sugeridos, para além do estudo relativo à migração de matéria corante da rolha para a bebida e das propriedades físico-mecânicas da rolha após revestimento, envolve um estudo de viabilidade económica, quer a nível de matéria-prima como de equipamento necessário para implementação do uso dos mesmos.

5 Conclusões

O processo de lavação de rolhas naturais é crucial na desinfecção das rolhas e no aspeto visual das mesmas. A etapa de branqueamento das rolhas é a mais importante, uma vez que é a responsável pelas diferentes qualidades visuais disponíveis. Os processos alternativos apresentados variam desde o uso de soluções ácidas no processo, ao uso de enzimas ou ainda de radiação ultravioleta e micro-ondas. Sendo que se pensa que o processo de branqueamento da cortiça ocorre de maneira semelhante ao da pasta de papel, são feitas sugestões de futuros estudos de processos de branqueamento tendo como base o branqueamento da pasta de papel. Estas sugestões passam pelo uso de polioxometalatos e hidróxido de magnésio. A maioria dos processos apresentados, de modo a ser implementados, implicariam um grande investimento, quer pela compra de matéria-prima ou pela compra de novas unidades processuais que permitissem a sua implementação. O método usado atualmente demonstra-se eficaz e economicamente viável, carecendo de algumas melhorias em termos de desempenho de equipamento e uso de reagentes.

O processo de tratamento final tradicional consiste no revestimento das rolhas com parafina e um elastómero de silicone. No entanto, este método não é apropriado para rolhas que estarão em contacto com bebidas de alto teor alcoólico, uma vez que o etanol extrai compostos da rolha para a bebida, conferindo-lhe uma coloração amarelada. A migração destes compostos e a escassez de métodos que a evitem é um entrave à entrada de rolhas de cortiça no mercado das bebidas espirituosas brancas. Diversos processos de tratamento final encontrados têm como objetivo limitar a migração de 2,4,6-tricloroanisol, seja por extração prévia deste composto ou por meio de barreiras físicas. Estes processos não estudam a migração de compostos corados da rolha para a bebida. Uma patente que recorre ao uso de PDMS (polidimetilsiloxano) mostra-se eficaz, apresentando bons resultados no que toca à migração dos ditos compostos. A partir desta, foram feitas sugestões de possíveis revestimentos a usar em estudos de migração de compostos corantes, nomeadamente copolímeros de olefinas cíclicas e politetrafluoretileno. O tratamento final de rolhas para uso em bebidas de alto teor alcoólico é uma área que necessita ainda de investigação e estudos profundos.

Apesar da diversidade de estudos na área da cortiça e das rolhas naturais, esta continua em constante desenvolvimento e melhoria, e, como foi possível aferir, há ainda áreas que padecem de estudos mais profundos.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

Tal como referido, a impossibilidade da realização da dissertação em ambiente empresarial levou a que os objetivos da mesma fossem adaptados. No entanto, a nível interno, foram definidos diversos objetivos que foram cumpridos. Foi recolhido o modo de funcionamento e programas existentes nas máquinas de lavação, aos quais foi feita uma análise crítica de modo a analisar a possibilidade de otimizar passos e dosagens. Os programas recolhidos foram comparados com os presentes nos documentos internos, sendo assim possível atualizar os documentos internos da empresa.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Foram efetuados os cálculos necessários para a substituição de um dos revestimentos usados por um novo, tendo em conta os diversos calibres e qualidades visuais das rolhas. Tal como referido anteriormente, foi criado um novo programa de lavação de modo a satisfazer as exigências de um cliente específico. Este programa encontra-se adotado pela empresa.

6.3 Apreciação Final

Dada a conjuntura atual e a necessidade de alteração dos objetivos da dissertação, esta tornou-se mais desafiante dado que a abordagem da mesma mudou radicalmente. A mudança de ambiente empresarial para uma tese meramente teórica gerou algum constrangimento e dificuldade dada a escassez de informação. Apesar destas adversidades, foi possível escrever uma dissertação que aborda os dois temas propostos e que apresenta sugestões para futuros estudos na área.

7 Referências

1. MASILVA [Internet]. [citado 14 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://www.masilva.pt/masilvasite/>
2. MASILVA - ID+I [Internet]. [citado 19 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://www.masilva.pt/masilvasite/onebyone.php>
3. MASILVA - Qualidade [Internet]. [citado 14 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://www.masilva.pt/masilvasite/qualidade.php#certificacoes>
4. Gil L. *Cork*. Em: *Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design*. Springer International Publishing; 2015. p. 585-627.
5. Pereira H. *Cork: Biology, Production and Uses*. 1.^a ed. Cork: Biology, Production and Uses. Elsevier; 2007.
6. Fortes MA. *Cork and Corks*. Eur Rev. 1993;1(2):189-95.
7. Gil L. *Cork: a strategic material*. Front Chem. 11 de Abril de 2014;2.
8. APCOR. *CULTURA, NATUREZA, FUTURO. MANUAL TÉCNICO ROLHAS* [Internet]. Santa Maria da Feira; 2015 [citado 5 de Março de 2020]. Disponível em: https://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2016/01/ManualRolhas_PT_VF.pdf
9. Silvestre AJD, Neto CP, Gandini A. *Cork and suberins: Major sources, properties and applications*. Em: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008.
10. Jung R, Schaefer V. *Reducing cork taint in wine*. Manag Wine Qual [Internet]. 1 de Janeiro de 2010 [citado 18 de Fevereiro de 2020];388-417. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845697983500139>
11. Robichaud JL, Noble AC. *Astringency and bitterness of selected phenolics in wine*. J Sci Food Agric [Internet]. 1 de Janeiro de 1990 [citado 16 de Abril de 2020];53(3):343-53. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jsfa.2740530307>
12. Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas. *Qualidade Visual da Cortiça: Defeitos* [Internet]. [citado 12 de Março de 2020]. Disponível em: <http://www2.icnf.pt/portal/florestas/gf/prdflo/mont/qual-defeit>
13. MASILVA - Produtos [Internet]. [citado 24 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://www.masilva.pt/masilvasite/produtos.php>
14. APCOR. *Realcork - Glossário* [Internet]. [citado 19 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://www.apcor.pt/cortica/factos-curiosidades/glossario/>

15. *Rolhas Capsuladas* [Internet]. [citado 17 de Abril de 2020]. Disponível em: <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/rolhas-capsuladas/>
16. *MASILVA - Fluxo de Produção* [Internet]. [citado 14 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://www.masilva.pt/masilvasite/qualidade.php#floresta>
17. Confédération Européenne du Liège. *Código Internacional das Práticas Rolheiras* [Internet]. 2014 Jun [citado 21 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: https://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2016/05/CIPR_PT_2016.pdf
18. Pereira H. *Production of cork stoppers and discs*. Em: *Cork: Biology, Production and Uses* [Internet]. 1.^a ed. Elsevier Science B.V.; 2007 [citado 18 de Fevereiro de 2020]. p. 263-88. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444529671500145>
19. Zeronian SH, Inglesby MK. *Bleaching of cellulose by hydrogen peroxide*. *Cellulose* [Internet]. Dezembro de 1995 [citado 24 de Fevereiro de 2020];2(4):265-72. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00811817.pdf>
20. Dence CW, Reeve DW. *Pulp Bleaching: Principles and Practices*. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2013.
21. Bajpai P. *Pulp Bleaching*. Em: *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*. 3.^a ed. Elsevier; 2018. p. 465-91.
22. Heitner C, Dimmel DR, Schmidt JA. *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry* [Internet]. Boca Raton: CRC Press; 2010 [citado 25 de Maio de 2020]. Disponível em: <http://www.taylorandfrancis.co>
23. Gierer J, Yang E, Reitberger T. *The Reactions of Hydroxyl Radicals with Aromatic Rings in Lignins, Studied with Creosol and 4-Methylveratrol*. *Holzforschung*. 1992;46(6):495-504.
24. Wuorimaa A, Jokela R, Aksela R. *Recent developments in the stabilization of hydrogen peroxide bleaching of pulps: An overview*. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2006.
25. Ribéreau-Gayon P, Glories Y, Maujean A, Dubourdieu D. *Handbook of Enology*. *Handbook of Enology*. 2006.
26. Sabaté M, Massé J. *Particular Method for Treating Articles Made of Cork* [Internet]. United States Patent; 4,693,757, 1985 [citado 18 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/eb/c8/7c/cff6a85b95bc8c/US4693757.pdf>
27. Sarti D, Alfonso G. *Procede De Lavage D'articles En Liege, Et Articles Ainsi Obtenus*

- [Internet]. Institut National de la Propriété Industrielle. FR 2 569 369, 1986 [citado 24 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://bases-brevets.inpi.fr/en/document-en/FR2569369.html?s=1582541610082&p=5&cHash=17e13892f2b392224f5decca56baf674>
28. Bousser C, Duteriza JC, Marc H. *Procede De Traitment De Bouchons En Liège* [Internet]. Institut National de la Propriété Industrielle; FR 2 635 292, 1990 [citado 24 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://bases-brevets.inpi.fr/en/document-en/FR2635292.html?s=1582541817107&p=5&cHash=e32967a2a1100367ad5c11c1421a7cd4>
 29. Rey J-JP. *Procede pour le Lavage de Bouchons en Liège* [Internet]. Institut National de la Propriété Industrielle; FR 2 639 282, 1990 [citado 24 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://bases-brevets.inpi.fr/en/document-en/FR2639282.html?s=1582541825633&p=5&cHash=3f58f3f30cb23f80f820a46b3a2c25af>
 30. Martinez R, Conrad L, Gomes M da C, Neto P. *Bleaching and Sterilization of Cork Articles* [Internet]. World Intellectual Property Organization; WO 97/13628 A1, 1995 [citado 18 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/89/b8/0e/19cac48df986c7/WO1997013628A1.pdf>
 31. Vigneswaran C, Ananthasubramanian M, Kandhavadiu P, Vigneswaran C, Ananthasubramanian M, Kandhavadiu P. *Industrial enzymes*. Bioprocess Text [Internet]. 1 de Janeiro de 2014 [citado 19 de Fevereiro de 2020];23-52. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9789380308425500020>
 32. Zucchini G, Donati A. *Process for Bleaching and Sterilizing Cork Articles, and Cork* [Internet]. United States Patent; US 5,098,447, 1988 [citado 18 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/0c/cd/8f/89a7553d654084/US5098447.pdf>
 33. Peel JL, Waites WM. *Improvements in Methods of Sterilization* [Internet]. Vol. 6, American Jour, of Hospital Pharmacy. Cerny; US 4,289,728, 1968 [citado 18 de Fevereiro de 2020]. p. 77-82. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/6c/53/36/0c41d52c2b8e52/US4289728.pdf>
 34. Jäger J. *Treatment method for cork material and corks* [Internet]. Internationale Anmeldung Veröffentlicht Nach Dem Vertrag Über Die Internationale Zusammenarbeit Auf Dem Gebiet Des Patentwesens; WO 99/37334 A2, 1999 [citado 24 de Fevereiro de 2020]. Disponível em:

- <https://patentimages.storage.googleapis.com/16/99/21/cf72ca1e77d42b/WO1999037334A2.pdf>
35. Zambelli F. *Method for sanifying/sterilizing cork stoppers* [Internet]. World Intellectual Property Organization; WO 2013/017250 A1, 2013 [citado 24 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/de/b0/57/6fde75c67b32f1/WO2013017250A1.pdf>
 36. Vlachos P, Kampioti A, Kornaros M, Lyberatos G, Vlachos P, Kampioti · A, et al. *Development and evaluation of alternative processes for sterilization and deodorization of cork barks and natural cork stoppers*. Eur Food Res Technol. 2007;225:653-63.
 37. Liu L, Cui SL. *Hydrogen Peroxide Bleaching to Wine Corks with a Novel Catalyst*. Adv Mater Res [Internet]. 2013;734-737:2282-6. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.734-737.2282>
 38. Branco D. *Novas abordagens na lavação de rolhas de cortiça* [Internet]. [Aveiro]: Universidade de Aveiro; 2015 [citado 18 de Fevereiro de 2020]. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10773/15334>
 39. Lefebvre F. *Polyoxometalates Encapsulated in Inorganic Materials: Applications in Catalysis*. Em: New and Future Developments in Catalysis: Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts. 2013.
 40. Atalla RH, Weinstock IA, Bond JS, Reiner RS, Sonnen DM, Houtman CJ, et al. *Polyoxometalate-based closed systems for oxidative delignification of wood pulp fibers*. ACS Symp Ser. 2001;
 41. Harutyunyan R, Rezvani MA, Heravi MM. *H5[PMo10V2O40] as a green, reusable, and highly efficient catalyst for the oxidation of dithiols in intermolecular reactions using permanganate as an oxidizing reagent*. Synth React Inorganic, Met Nano-Metal Chem. Janeiro de 2011;41(1):94-9.
 42. Johnson DA, Park S, Genco JM, Gibson A, Wajer M, Branch B. *Hydrogen peroxide bleaching of TMP pulps using Mg(OH)₂*. Em: TAPPI Fall technical Conference and Trade Fair. 2002.
 43. Bajpai P. *Environmentally benign approaches for pulp bleaching: Second edition*. Em: Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching: Second Edition. 2012.
 44. Li Z, Court G, Belliveau R, Crowell M, Murphy R, Gibson A, et al. *Using magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) as the alkali source in peroxide bleaching at irving paper*. Em: Annual Meeting of the Pulp and Paper Technical Association of Canada (PAPTAC). 2004.

45. Freund M, Mózes G. III. *Applications of Paraffin Waxes and Liquid Paraffins*. Em: Paraffin products: properties, technologies, applications. Elsevier Scientific Pub. Co.; 1982. p. 240-329.
46. Noll W, editor. *General Discussion*. Em: Chemistry and Technology of Silicones [Internet]. Leverkusen, Germany: Elsevier; 1968 [citado 21 de Abril de 2020]. p. 1-23. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780125207508500245>
47. Moretto H-H, Schulze M, Wagner G. *Silicones*. Em: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Internet]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000 [citado 21 de Abril de 2020]. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a24_057
48. Varea S, García-Vallejo MC, Cadahía E, Fernández De Simón B. *Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine*. Eur Food Res Technol. 2001;213(1):56-61.
49. Canas S, Belchior A, Caldeira I, Spranger MI, Sousa R. *Évolution de la couleur des eaux-de-vie de Lourinhã au cours des trois premières années de vieillissement*. Ciência e Técnica Vitivinícola [Internet]. Janeiro de 2000 [citado 8 de Maio de 2020];15(1):1-14. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/255992691_Evolution_de_la_couleur_des_eaux-de-vie_de_Lourinha_au_cours_des_trois_premieres_annees_de_vieillissement
50. Chassaing S, Lefeuvre D, Jacquet R, Jourdes M, Ducasse L, Galland S, et al. *Physicochemical Studies of New Anthocyano-Ellagitannin Hybrid Pigments: About the Origin of the Influence of Oak C-Glycosidic Ellagitannins on Wine Color*. European J Org Chem [Internet]. 1 de Janeiro de 2010 [citado 8 de Maio de 2020];2010(1):55-63. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejoc.200901133>
51. Chinnici F, Natali N, Sonni F, Bellachioma A, Riponi C. *Comparative changes in color features and pigment composition of red wines aged in oak and cherry wood casks*. J Agric Food Chem. 22 de Junho de 2011;59(12):6575-82.
52. Sanz M, Cadahía E, Esteruelas E, Muñoz ÁM, Fernández De Simón B, Hernández T, et al. *Phenolic compounds in chestnut (Castanea sativa Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage*. J Agric Food Chem. 8 de Setembro de 2010;58(17):9631-40.
53. Viriot C, Scalbert A, Lapiere C, Moutounet M. *Ellagitannins and Lignins in Aging of Spirits in Oak Barrels*. J Agric Food Chem. 1993;41(11):1872-9.
54. Dos Anjos JP, Das Graças Cardoso M, Saczk AA, Dórea HS, Santiago WD, Machado AMR, et al. *Evolution of the concentration of phenolic compounds in cachaça during aging in an oak (Quercus sp.) barrel*. J Braz Chem Soc. 2011;22(7):1307-14.

55. Borges FP, Oliveira M de F. *Remoção de taninos da cortiça* [Internet]. Porto; 2006 [citado 21 de Abril de 2020]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10216/60663>
56. Vilas-Boas SM, Brandão P, Martins MAR, Silva LP, Schreiner TB, Fernandes L, et al. *Solubility and solid phase studies of isomeric phenolic acids in pure solvents*. J Mol Liq. 2018;272:1048-57.
57. *Regulamento (CE) n.º 110/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo à definição, designação, apresentação, rotulagem e protecção das indicações geográficas das bebidas espirituosas e que revoga o Regulamento (CEE) n.º 1576/89 do Conselho* [Internet]. 110/2008 Jan 15, 2008. Disponível em: <https://www.ivdp.pt/pt/docs/legislacao/277.pdf>
58. Konishi I, Tajima R, Tsutsumi T. *Method for deodorization of cork* [Internet]. US 5,174,956, 1992 [citado 19 de Maio de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US5174956A/en>
59. Cioni G. *Procede physico-chimique d'elimination du gout de bouchon et de gouts anormaux des materiaux en liege en general* [Internet]. WO 01/41989 A2, 2001 [citado 19 de Maio de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/WO2001041989A2/fr?q=WO+0141989>
60. Cabral M. *Cork product treatment system and apparatuses by extraction of compounds dragged in water vapour* [Internet]. WO 2004/014436 A1, 2003 [citado 19 de Maio de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/WO2004014436A1/en?q=WO+2004014436>
61. Mesquita A, Allegro I, Filipe R, Bordado J, Gonçalves M, Marques J. *New process for treating cork stoppers or planks for the reduction of strange aromas, namely 2,4,6-trichloroanisole* [Internet]. EP 1 444 075 B1, 2001 [citado 20 de Maio de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/EP1444075B1/en>
62. Lumia G, Perre. Christian, Aracil J-M. *Method for treating and extracting cork organic compounds, with a dense fluid under pressure* [Internet]. US 7192490 B1, 2007 [citado 20 de Maio de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US7192490B1/en?q=US+7192490+B1>
63. La Torre M. *Producto y procedimiento para el tratamiento aséptico del corcho*. [Internet]. ES 2 386 800 A1, 2011 [citado 22 de Maio de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/ES2386800A1/en?q=WO+0141989>
64. Dewar G. *Cork closure having a durable liquid impermeable coat so to prevent tainting* [Internet]. WO 96/28378 A1, 1996 [citado 20 de Maio de 2020]. Disponível em:

- <https://patents.google.com/patent/WO1996028378A1/en?q=WO+9628378%2C>
65. Schmidt A, Benomar M, Friese C. *Diffusionsreduzierende korkbeschichtung* [Internet]. Alemanha: Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro; WO 2007/107209 A1, 2007 [citado 20 de Abril de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/WO2007107209A1/en?q=WO07107209>
 66. Mackie P, Lange D, Johnson R, Britcher L, Matisons J, Wilks T, et al. *Treated closures 1* [Internet]. World Intellectual Property Organization International Bureau; WO 00/064647 A1, 2000 [citado 19 de Maio de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/WO2000064647A1/en>
 67. Mackie P, Lange D, Johnson R, Britcher L, Matisons J, Wilks T, et al. *Treated closures 3* [Internet]. World Intellectual Property Organization International Bureau; WO 00/064649 A1, 2000 [citado 21 de Abril de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/WO2000064649A1/en?q=WO+00%2F64649>
 68. Fuller JP, Orr DB, Watkins, J S. *Container stoppers* [Internet]. United States Patent; US 6,348,243, 2002 [citado 21 de Abril de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US6348243B1/en?q=US+6%2C348%2C243+>
 69. Aberdein C, Dressing H. *Method of manufacturing a bottle cork stopper* [Internet]. EP 0 773 090 B1, 1996 [citado 20 de Maio de 2020]. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/EP0773090B1/en>
 70. Melro EM. *Desenvolvimento de produtos inovadores destinado ao tratamento de superfície de rolhas de cortiça* [Internet]. [Coimbra]: Universidade de Coimbra; 2014 [citado 5 de Junho de 2020]. Disponível em: <https://eg.uc.pt/handle/10316/32363>
 71. Di Giuseppe E. *Analogue Materials in Experimental Tectonics*. Em: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier; 2018.
 72. Oliveira M de FB. *Revestimento de rolhas de cortiça para utilização em novas aplicações da indústria alimentar* [Internet]. Universidade do Porto; 2010. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/71404>
 73. Oliveira F, Pontes S, Cabral M, Mendes A. *Development of a coating barrier for cork stoppers for their use in spirituous drinks*. Em: First Meeting of Young Researchers of UPorto 2008 [Internet]. Porto; 2008 [citado 21 de Abril de 2020]. Disponível em: <https://wp.up.pt/ijupuppt2020/wp-content/uploads/sites/269/2018/10/LivroResumos2008.pdf>
 74. Mendes A, Oliveira M, Pontes S. *Processo de aplicação de revestimento polimérico em rolhas de cortiça* [Internet]. Portugal; PT 105500, 2012. Disponível em:

http://servicosonline.inpi.pt/pesquisas/GetFasciculo?bole_ano=2012&bole_num=141&proc_moda=01&proc_num=105500

75. Morris B. *The Science and Technology of Flexible Packaging*. Em: *The Science and Technology of Flexible Packaging*. Mathew Deans; 2017. p. 85-6.
76. Lamonte RR, McNally D. *Cyclic Olefin Copolymers*. *Adv Mater Process* [Internet]. 2001;159(3):33-6. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/279669608_Cyclic_olefin_copolymers
77. *Poly(tetrafluoroethylene) | Sigma-Aldrich* [Internet]. [citado 5 de Julho de 2020]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polytetrafluoroethylene12345900284011?lang=pt®ion=PT>
78. Dotson NA, Galvan R, Laurence RL, Tirrell M. *Polymerization Process Modeling* [Internet]. Nova Iorque: John Wiley & Sons; 1995 [citado 27 de Junho de 2020]. Disponível em: https://books.google.pt/books/about/Polymerization_Process_Modeling.html?id=kb6QNOZf2CEC&redir_esc=y
79. Araki Y. *Thermal expansion coefficient of polytetrafluoroethylene in the vicinity of its glass transition at about 400°K*. *J Appl Polym Sci* [Internet]. 1 de Fevereiro de 1965 [citado 27 de Junho de 2020];9(2):421-7. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1965.070090203>
80. Chen Y, Wang H, Wang C, Feng X, Lu X. *Wetting Behaviors of Ethanol/Water on Rough PTFE Surface*. *Acta Phys - Chim Sin*. 1 de Agosto de 2007;23(8):1168-72.

Anexo A - Desenho Ortogonal de Experiências

Tabela A.1 - Parâmetros da experiência ortogonal.

Nível	Fator			
	H ₂ O ₂ / %	Catalisador CF-R / g·L ⁻¹	Temperatura / °C	Tempo / min
1	10	60	50	60
2	12	80	60	60
3	14	100	70	90

Tabela A.2 - Resultados da experiência ortogonal.

Experiência	H ₂ O ₂ / %	Catalisador CF-R / g·L ⁻¹	Temperatura / °C	Tempo / min	Efeito capilar / mm
1	1	1	1	1	13,8
2	1	2	2	2	13,4
3	1	3	3	3	6,7
4	2	1	2	3	12,2
5	2	2	3	1	9,2
6	2	3	1	2	12,8
7	3	1	3	2	9,5
8	3	2	1	3	13,7
9	3	3	2	1	12,3
K ₁	33,9	35,5	40,3	35,3	
K ₂	34,2	36,3	37,9	35,7	
K ₃	35,5	31,8	25,4	38,6	
k ₁	11,3	11,8	13,4	11,8	
k ₂	11,4	12,1	12,6	11,9	
k ₃	11,8	10,6	8,5	12,9	
R	0,5	1,5	7,1	1,1	

Nota: K - soma de cada nível; k - valor médio do nível; R - amplitude