



Avaliação da acuidade sensorial do painel de provedores do serviço DS100 com recurso a referenciais analíticos e estatísticos

ANDRÉ FILIPE LEITE MELO

julho de 2021

AVALIAÇÃO DA ACUIDADE SENSORIAL DO PAINEL DE PROVADORES DO SERVIÇO DS100 COM RECURSO A REFERENCIAIS ANALÍTICOS E ESTATÍSTICOS

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Cork Supply Portugal

Dissertação submetida como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Mestre em
Engenharia Química

Julho de 2021



André Filipe Leite Melo

Supervisor Isep: Maria Teresa Pereira de Oliva Teles Moreira
Supervisor Cork Supply Portugal: Duarte José Corte-Real Vasconcelos da Costa Pereira

Agradecimentos

A conclusão deste projeto de dissertação não teria sido possível sem o envolvimento de diversas pessoas.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Cork Supply Portugal pela confiança depositada em mim para a realização deste projeto. Um especial agradecimento ao meu orientador na empresa, Exmo. Sr. Engenheiro Duarte Pereira pela sua disponibilidade, apoio, ensinamentos, simpatia e profissionalismo demonstrado ao longo do período de estágio. Não posso deixar de dar, também, um especial agradecimento às engenheiras Ângela Vieira e Tânia Martins pela simpatia e disponibilidade para a realização das análises laboratoriais. Ao painel de provadores e restantes colaboradores da empresa, deixo, também, o meu obrigado pela disponibilidade, simpatia e ajudas prestadas.

Um grande obrigado, também, ao corpo docente do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto, em especial, à minha orientadora Exma. Sr.^a Dr.^a Maria Teresa Oliva Teles por todo interesse, preocupação e auxílio demonstrados que permitiram que todo este processo se tornasse mais fácil.

Em último lugar quero agradecer os meus amigos e família, que sempre estiveram do meu lado e me acompanharam de perto e com preocupação.

Um obrigado a todos que, de uma forma ou de outra, tornaram todo este projeto muito enriquecedor para mim.

Resumo

A contaminação de rolhas de cortiça, em especial com 2,4,6-tricloroanisol (TCA), continua a ser uma das principais preocupações da indústria corticeira. Em resultado disso a empresa Cork Supply desenvolveu o serviço DS100 de inspeção sensorial, em rolhas de cortiça, com vista à deteção deste composto a partir de análises sensoriais realizadas por um painel de provadores qualificado.

Não estando ainda determinados os indicadores de desempenho do serviço DS100, foram conduzidas análises sensoriais de forma a avaliar a capacidade de deteção de TCA nas rolhas de cortiça, assim como a capacidade de discriminar intensidades de aromas ligeiros e fortes, por parte do painel de provadores. Recorreu-se à microextração em fase sólida e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (SPME GC/MS) para a quantificação do TCA nas amostras de rolhas de cortiça assinaladas com a presença do composto. Neste sentido determinaram-se, por construção de curvas ROC, os limites de deteção sensorial do painel de provadores para aromas ligeiros e fortes, assim como o limite de deteção discrepando qualquer intensidade de aroma. Com o objetivo de efetuar a avaliação do desempenho individual e coletivo dos provadores determinara-se as sensibilidades, especificidades e eficiências de acerto na presença de TCA, aplicando-se, ainda, um teste estatístico de McNemar de forma a avaliar as discrepâncias entre as respostas dos provadores e a quantificação de TCA pelo método instrumental.

A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir, de uma forma geral, que apesar de ter ocorrido alguma tendência para o erro nas análises sensoriais, os provadores revelaram uma alta capacidade de deteção de TCA a partir de concentrações baixas, o que se reflete numa alta competência para detetar este composto numa ampla quantia de rolhas de cortiça, tal como acontece todos os dias nas análises efetuadas pelo serviço DS100.

Palavras-chave: Análise sensorial, limites de deteção sensorial, TCA, acuidade sensorial, intensidade de aromas, curvas ROC, teste de McNemar

Abstract

Contamination of cork stoppers, especially with 2,4,6-trichloroanisole (TCA), remains one of the main concerns of the cork industry. As a result, Cork Supply developed the DS100 sensory inspection service on cork stoppers, with a view to detecting this compound based on sensory analyzes carried out by a qualified panel of tasters.

The performance indicators of the DS100 service have not yet been determined, sensory analyzes were carried out in order to assess the capacity of detecting TCA in cork stoppers, as well as the capacity of the panel discriminate light and strong aromas. . Solid phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometry (SPME GC/MS) were used to quantify TCA in samples of cork stoppers marked with the presence of the compound. By constructing ROC curves, the sensory detection limits of the panel of tasters for light and strong aromas were determined, as well as the detection limit disregarding any aroma intensity. In order to assess the individual and collective performance of the tasters, the sensitivities, specificities and efficiencies of success in the presence of TCA were determined and it was also applied a McNemar statistical test in order to assess discrepancies between the responses of the tasters and the quantification of TCA by the instrumental method.

It was possible to conclude that although there was some tendency towards error in the sensory analyses, the tasters revealed a high capacity to detect TCA from low concentrations, which is reflected in a high competence to detect this compound in a large amount of cork stoppers, as it happens every day in the analysis carried out by the DS100 service.

Keywords: Sensory analysis, sensory detection limits, TCA, sensory acuity, flavor intensity, ROC curves, McNemar test

Índice Geral

Índice de Figuras.....	ix
Índice de tabelas.....	xi
Lista de abreviaturas	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e objetivos do projeto	1
1.2. Apresentação da empresa.....	1
2. Fundamentos Teóricos	5
2.1. Produção da cortiça.....	5
2.2. Produção de rolhas de cortiça	6
2.2.1. “Screw caps” versus rolhas de cortiça.....	8
2.3. Principais contaminantes da cortiça.....	9
2.3.1. Contaminação por formação de TCA.....	12
2.4. Monitorização de qualidade na indústria corticeira	14
2.4.1. Projeto <i>Quercus</i>	14
2.4.2. Análise sensorial	15
2.4.3. Análise Instrumental de TCA.....	17
2.5. Tratamento estatístico de dados	21
2.5.1. Testes paramétricos e não paramétricos.....	23
2.5.2. Curvas ROC	26
2.5.3. <i>Dashboards</i> de gestão	28
3. Procedimentos experimentais.....	31
3.1. Preparação de amostras.....	31
3.2. Análise sensorial do painel de provadores.....	32
3.3. Avaliação quantitativa de TCA.....	33
3.4. Tratamento de resultados	34
4. Resultados e discussão	37

4.1.	Análise sensorial do painel de provadores.....	37
4.2.	Avaliação do acerto dos provadores pelo método de <i>McNemar</i>	45
4.3.	Determinação dos limites de deteção sensorial	47
4.4.	<i>Dashboard</i> de gestão periódica do serviço DS100	53
5.	Conclusões e propostas de trabalho futuro	55
	Bibliografia	Erro! Marcador não definido.
	Anexos	63
A.	Formulário de análise sensorial	63
B.	Análise sensorial do painel de provadores	64

Índice de Figuras

Figura 1.1- Instalações do grupo Cork Supply em S. Paio de Oleiros, Santa Maria da Feira	2
Figura 2.1 - As 3 fases de descortiçamento do sobreiro (Pereira, 2020).....	5
Figura 2.2 – Garrafas de vinho vedadas com “screw caps”, adaptado (Adega, 2020).....	8
Figura 2.3 - Compostos químicos suscetíveis de provocar defeitos em vinhos, associados à cortiça. DA: Descritor de aroma; LPS: Limite de perceção sensorial (Neto, 2005).....	10
Figura 2.4 - Roda de aromas da cortiça, adaptado (Pereira, 2017).	11
Figura 2.5 – Mecanismos possíveis de formação de TCA, adaptado (Mendes & Filomena, 2014).....	13
Figura 2.6 – Diagrama de causa efeito do sucesso de uma análise sensorial.....	16
Figura 2.7 – Esquema de um dispositivo típico de SPME com micro-seringa incorporada, adaptado (Lord et al, 2000).	18
Figura 2.8 – Comparação entre a performance de um nariz eletrónico e um cérebro humano. Adaptado (Kalit et al., 2014).	20
Figura 2.9 - Versão portátil de um nariz eletrónico (“zNose”) agregado a um suporte de amostras para volumes de 40 mL com controlo de temperatura (Staples et al., 1994). .	21
Figura 2.10 – Esquema de uma curva ROC para 3 ocorrências (A, B e C) diferentes. Adaptado (Azevedo & Pereira, 2010).	28
Figura 3.1 - Esquema representativo da disposição dos frascos de amostras num lote de 50 frascos com conjuntos de 3 rolhas por frasco.....	32
Figura 4.1 - Representação gráfica da quantidade de resultados verdadeiros positivos (VP) para as classificações de aromas forte (TCA (F)) e ligeiro (TCA (L)) por parte dos provadores.	39
Figura 4.2 - Representação gráfica da quantidade de resultados VN e FN, isto é, verdadeiros e falsos negativos por parte dos provadores.	40
Figura 4.3 – Representação gráfica da quantidade de resultados falsos positivos (FP) para as classificações de aromas forte (TCA (F)) e ligeiro (TCA (L)) por parte dos provadores.	40
Figura 4.4 - Representação gráfica da dispersão dos valores relativos à especificidade do painel de provadores.....	43

Figura 4.5 - Representação gráfica da dispersão dos valores relativos à sensibilidade do painel de provadores para classificações de aroma forte.....	43
Figura 4.6 - Representação gráfica da dispersão dos valores relativos à sensibilidade do painel de provadores para classificações de aroma ligeiro.....	44
Figura 4.7 - Representação gráfica da dispersão dos valores relativos à eficiência do painel de provadores.....	44
Figura 4.8 – Gráfico de setores representativo da porção de provadores com eficiência abaixo e acima da média.....	45
Figura 4.9 – Curva ROC para determinação do limite de deteção sensorial de TCA dos provadores, obtida no software de estatística , SPSS.	48
Figura 4.10 - Curva ROC para determinação do limite de deteção sensorial de TCA dos provadores para a classificação de aroma ligeiro, obtida no software de estatística , SPSS.	50
Figura 4.11 - Curva ROC para determinação do limite de deteção sensorial de TCA dos provadores para a classificação de aroma forte, obtida no software de estatística , SPSS.	51
Figura 4.12 – Dashboard de gestão periódica do desempenho do serviço DS100.....	54
Figura A.1 - Formulário de análises sensoriais individuais.	63

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Agrupamento de aromas, adaptado (ISO/FDIS 22308, 2020)	11
Tabela 2.2 - Avaliação estatística da tomada de decisão sobre a veracidade da hipótese H_0 , adaptado (Firmino, 2015).....	23
Tabela 2.3 – Testes estatísticos não paramétricos e respetivas medias de correlação para cada nível de mensuração, adaptado (Cação, 2010).....	24
Tabela 2.4 - Tabela de contingência 2x2 para um teste estatístico de McNemar numa amostra de n indivíduos, adaptado (Firmino, 2015).....	25
Tabela 3.1 – Características do cromatógrafo utilizado para a quantificação de TCA nas rolhas de cortiça.....	33
Tabela 3.2 – Condições do cromatógrafo utilizado para a quantificação de TCA nas rolhas de cortiça.....	34
Tabela 4.1 - Número de resultados verdadeiros positivos (VP), verdadeiros negativos (VN), falsos positivos (FP) e falsos negativo (FN) dos provadores.....	38
Tabela 4.2 - Resultados obtidos relativamente à sensibilidade, especificidade e eficiência dos provadores de acordo com o total de amostras analisadas em cada análise individual.....	42
Tabela 4.3 – Tabela de contingência para aplicação do teste de McNemar.....	45
Tabela 4.4 – Resultados obtidos para o teste de McNemar.....	46
Tabela 4.5 – Resultados obtidos, via SPSS, para a sensibilidade e 1-especificidade, da curva ROC relativa à determinação do limite de deteção sensorial de TCA, independentemente da classificação de intensidade de aroma atribuída.....	49
Tabela 4.6 – Resultados obtidos, via SPSS, para a sensibilidade e 1-especificidade, da curva ROC relativa à determinação do limite de deteção sensorial de TCA, para a classificação de aroma ligeiro.....	52
Tabela 4.7 – Resultados obtidos, via SPSS, para a sensibilidade e 1-especificidade, da curva ROC relativa à determinação do limite de deteção sensorial de TCA, para a classificação de aroma forte.....	52
Tabela B.1 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 1.....	64
Tabela B.2 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 2.....	64
Tabela B.3 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 3.....	64
Tabela B.4 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 4.....	65
Tabela B.5 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 5.....	65

Tabela B.6- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 6.....	65
Tabela B.7- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 7.....	65
Tabela B.8 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 8.....	66
Tabela B.9- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 9.....	66
Tabela B.10- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 10....	66
Tabela B.11- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 11....	66
Tabela B.12- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 12....	67
Tabela B.13- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 13....	67
Tabela B.14- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 14....	67
Tabela B.15- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 15....	67
Tabela B.16- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 16....	68
Tabela B.17- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 17....	68
Tabela B.18- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 18....	68

Lista de abreviaturas

CELiège – Confederação Europeia da Cortiça

Mofo (F): Aroma a mofo de forte intensidade

Mofo (L): Aroma a mofo de intensidade ligeiro

Lista de siglas

BI – *Business Intelligence*

CIPR - Código de Boas Práticas

CMT1 – Clorofenol-O-metiltransferase

CPOMT – Clorofenol-O-metiltransferase

CQC - Conselho para a Qualidade da Cortiça

CTCOR - Centro Tecnológico da Cortiça

DA – Descritor de aroma

DCA – Dicloroanisol

DS100 – *Dry Soak, 100% Inspected*

ECD – Detetor de captura de eletrões

FN – Falso negativo

FP – Falso positivo

GC – Cromatografia gasosa

ISO - Organização Internacional para Padronização

MS – Espectrometria de massa

PCA – Pentacloroanisol

PCP – Pentaclorofenol

ROC - *Receiver Operator Characteristic*

SPME – Microextração em fase sólida

SPSS - *Statistical Package for the Social Sciences*

TCA - Tricloroanisol

TCA (F): Aroma a TCA de forte intensidade;

TCA (L): Aroma a TCA de intensidade ligeira;

TCP – Triclorofenol

TeCA – Tetracloroanisol

TeCP – Tetraclorofenol

VN – Verdadeiro negativo

VP – Verdadeiro positivo

Lista de símbolos

c – Concentração de TCA, em ppt

E - Especificidade

Ef – Eficiência

H₀ – Hipótese nula

H₁ – Hipótese alternativa

HS – Head Space

n – Dimensão de amostra

P – Probabilidade

S - Sensibilidade

X – Variável aleatória que representa a concentração de TCA, em ppt

α - Nível de significância

β – Probabilidade de erro tipo II

χ^2 – Estatística de teste Qui-Quadrado

1. Introdução

1.1. Enquadramento e objetivos do projeto

A cortiça é um material que desde há muito tempo que é estudado e compreendido. A indústria deste material vive há muito tempo um enfrentamento no aprimoramento dos processos que a envolvem, dos métodos e dos equipamentos. Um dos principais entraves nesta busca pelo aperfeiçoamento dos diversos setores, centra-se na presença de compostos como o 2,4,6-tricloroanisol (TCA) na cortiça. A contaminação de vinhos com TCA via rolhas de cortiça tem sido uma das maiores adversidades com que a indústria vinícola e corticeira se deparam dadas as potenciais perdas, quer de cariz económico, quer pela associação direta de uma imagem negativa no mercado. É sabido ainda que este composto não é o único participante nesta problemática, sendo que outros compostos como os haloanisóis, halofenóis, entre outros, são também responsáveis por dar origem a aromas de cartão molhado, bolor, mofo, terra, etc. Este conjunto de fatores contribui para o uso repetitivo e indiscriminado do termo “gosto a rolha”.

É tendo em mente o quadro geral descrito anteriormente que se centram os principais objetivos deste projeto, os quais consistiram em avaliar a acuidade sensorial do painel de provadores do serviço de inspeção DS100, criar indicadores de desempenho e de qualidade relativos ao painel de provadores do serviço, de modo a avaliar a capacidade de discriminar diferentes intensidade de aromas. Para responder aos objetivos propostos foram conduzidas análises sensoriais para deteção de TCA em rolhas de cortiça, análises quantitativas com deteção do composto por cromatografia gasosa, em rolhas contaminadas por TCA e análise estatística, aplicando tratamento estatístico adequado.

1.2. Apresentação da empresa

O estágio curricular desenvolvido para a concretização do presente projeto de dissertação foi realizado nas instalações da empresa Cork Supply na região de São Paio de Oleiros do concelho de Santa Maria da Feira (Figura 1.1).



Figura 1.1- Instalações do grupo Cork Supply em S. Paio de Oleiros, Santa Maria da Feira

A Cork Supply há largos anos que incide muitas das suas atenções na investigação, desenvolvimento e inovação dos seus produtos e metodologias, procurando soluções que possam aumentar a qualidade dos seus produtos e dos seus serviços. A Cork Supply foi fundada em 1981 por Jochen Michalski na região do norte da Califórnia. Desde a sua criação, a empresa tem vindo a expandir e a incrementar a sua atividade na indústria corticeira, através do fornecimento dos seus produtos e serviços nas principais zonas produtoras do mundo. É detentora de três unidades fabris em Portugal e integra o grupo Cork Supply que trabalha nas regiões dos Estados Unidos da América, Austrália, África do Sul e Argentina (Cork Supply, 2021a).

As operações da Cork Supply em Portugal são certificadas pelo Forest Stewardship Council e Soil Association Certification, um reconhecimento de certificação que comprova a capacidade e responsabilidade de produzir e comercializar rolhas a partir de florestas locais geridas de forma responsável e sustentável. Para ser detentora desta certificação a empresa demonstrou o seu compromisso com os direitos dos indivíduos locais, com a viabilidade económica a longo prazo e com a produção de cortiça de forma sustentável (Cork Supply, 2021b).

A empresa, tendo reconhecimento na área da sustentabilidade, também aposta em larga escala no investimento da qualidade dos seus vedantes, sendo detentora de um processo próprio, intitulado de “Innocork” (introduzido em 2007) que permite assegurar que todas as rolhas naturais estejam isentas de TCA e de outros aromas, sem custos adicionais para os seus clientes (Apcor, 2015). Adicionalmente, a empresa usa uma metodologia única nas análises sensoriais das rolhas de cortiça, intitulada de DS100, do inglês “dry soak”, uma vez que é feita a maceração a seco e a inspeção a 100 % dos lotes de rolhas de cortiça. Esta metodologia constitui uma técnica de análise não invasiva e não destrutiva, realizada por um painel de provadores especializados e treinados para o efeito. Uma vez que esta análise usa o sistema olfativo do ser humano, este serviço permite não só a identificação do aroma de TCA como também de outros aromas que possam também existir nas rolhas de cortiça.

De uma forma sucinta, o serviço DS100 consiste na preparação de frascos de vidro tapados onde são feitos os macerados a seco, por adição de pequenas quantidades de água a cada frasco, contendo 1 a 4 rolhas de cortiça, durante um determinado período de tempo para permitir a libertação dos compostos voláteis no material, sendo as rolhas posteriormente dispostas a uma determinada temperatura, durante realização das análises, com o objetivo de promover a sensibilidade dos provadores.

2. Fundamentos Teóricos

Nesta secção será feita uma abordagem sobre alguns fundamentos teóricos que englobam as principais temáticas referentes ao trabalho desenvolvido para o presente projeto de dissertação. Explicar-se-á o ciclo de vida da cortiça desde que esta é apenas uma matéria-prima até se tornar um produto final, passando por várias fases de processos industriais. Posteriormente enunciam-se os principais contaminantes da cortiça, responsáveis pela alteração das suas propriedades organoléticas e a forma como estes surgem, com especial foco no TCA. Em resultado desta problemática são posteriormente abordadas alternativas a rolhas de cortiça e metodologias de análise de controlo de qualidade na indústria corticeira. Para finalizar, abordaram-se as possibilidades de tratamento estatístico que podem ser aplicadas no campo da análise sensorial.

2.1. Produção da cortiça

O ciclo de vida da cortiça, enquanto matéria-prima, começa com a extração da casca de sobreiros. O sobreiro (do latim, “*Quercus Suber*”) é uma árvore capaz de atingir os 250-350 anos, no entanto, o tempo de vida que apresenta interesse económico encontra-se entre os 150 e os 200 anos, período em que é capaz de produzir cortiça e atingir, em média 15 descortiçamentos. A extração através dos descortiçamentos é realizada de maneiras diferentes e segundo condições decretadas por lei (González-García, Dias, & Arroja, 2013). Estes são realizados em fases, uma primeira para a cortiça virgem, uma segunda para a cortiça secundeira e para um terceiro e restantes descortiçamentos obtém-se a cortiça amadia (Leitão, 2009).

Na Figura 2.1 encontram-se representadas as 3 fases anteriormente mencionadas.

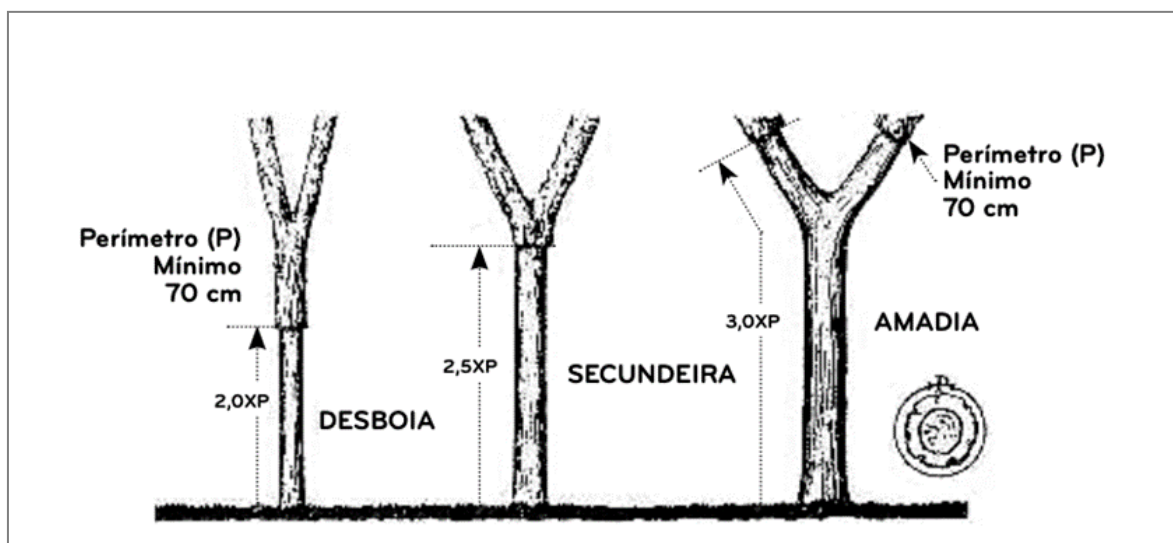


Figura 2.1 - As 3 fases de descortiçamento do sobreiro (Pereira, 2020).

No primeiro descortiçamento (ou desbóia), obtém-se a cortiça virgem, de estrutura muito irregular, rígida e, portanto, muito difícil de trabalhar, não possuindo ainda, nesta fase, as qualidades necessárias para a produção de rolhas, sendo utilizada para outros fins, como revestimentos, isolamento e outros. Nesta fase, o felogénio (meristema secundário responsável por dar origem à periderme do sobreiro) seca e morre quando entra em contacto com a atmosfera após a primeira extração da cortiça, no entanto, é capaz de regenerar uma nova camada de cortiça formando um novo felogénio, denominado nesta fase de traumático, permitindo realizar de forma sustentada a exploração do sobreiro (Junnikka, 1994). Após um período de nove anos, obtém-se um material com uma estrutura mais regular, menos duro, originado do felogénio traumático, a cortiça secundeira, obtida nesta fase a partir do segundo descortiçamento. É apenas no terceiro e posteriores descortiçamentos que a cortiça apresenta uma estrutura mais regularizada, com as propriedades necessárias para a produção de rolhas. A partir desta fase e para as restantes passa a ser obtida a cortiça amadia. Desde este período o sobreiro fornece, de nove em nove anos, cortiça com boa qualidade durante cerca de século e meio (Apcor, 2018a).

2.2. Produção de rolhas de cortiça

A rolha é o produto da cortiça mais produzido, exportado e utilizado para vedação de vinhos. Todos os anos, milhões de garrafas são vedadas com cortiça, tentando manter intactas todas as qualidades do vinho. As rolhas beneficiam do facto de as paredes celulares fechadas da cortiça permitirem que haja impermeabilidade a líquidos e gases e alta flexibilidade e compressibilidade, possibilitando a recuperação da sua forma inicial, o que garante uma perfeita adaptação ao gargalo das garrafas. Esta adaptação é dinâmica ao longo do tempo, uma vez que acompanha as dilatações e contrações que o vidro das garrafas sofre devido às variações da temperatura ambiente (Apcor, 2018b). No seu processo produtivo, a cortiça passa por várias etapas até se obter a rolha, destacando-se:

1. Cozedura
2. Estabilização
3. Seleção
4. Brocagem
5. Retificação
6. Seleção
7. Lavagem
8. Colmatagem
9. Marcação

A primeira fase, de cozedura, tem o objetivo de limpar a cortiça, extrair-lhe as substâncias hidrossolúveis, aumentar a sua espessura, reduzindo a sua densidade, e torná-la mais macia e elástica. É uma operação que, para além de melhorar a estrutura interna da cortiça, contribui também para que a sua microflora seja substancialmente reduzida. Várias empresas corticeiras usam processos complementares para obter uma melhor desinfecção, sendo que outras utilizam sistemas dinâmicos onde a água está constantemente a circular e ao mesmo tempo a ser descontaminada antes de entrar novamente no ciclo de cozedura. Após esta fase, decorre a estabilização da cortiça num período de duas a três semanas, aproximadamente, com o objetivo de aplanar as pranchas e permitir o seu repouso. Só através deste processo é que a cortiça obtém a consistência necessária para a sua posterior transformação em rolhas, assim como o teor de humidade necessário para o seu processamento (Apcor, 2018c; Melo et al., 1994).

Após a fase de estabilização procede-se à seleção das pranchas. Aqui bordos das pranchas são preparados e as arestas aparadas antes de se proceder a uma avaliação manual inicial. As pranchas são separadas por classes de qualidade com base na espessura, porosidade e aspeto. Posteriormente são cortadas em tiras com uma largura ligeiramente superior ao comprimento da rolha a fabricar e passa-se para o processo seguinte, a brocagem. Este processo consiste em perfurar as tiras de cortiça com uma broca obtendo-se assim, um formato cilíndrico em conformidade com os limites dimensionais desejados. Todos os desperdícios da fase de brocagem ainda podem ser aproveitados para produzir granulados, úteis para a produção de rolhas de aglomerados de cortiça (Mendes & Filomena, 2014; Melo et al., 1994)).

Depois da brocagem passa-se para a retificação que servirá para obter as dimensões finais, previamente especificadas, e para regularizar a superfície da rolha. Procede-se, então, à separação das rolhas acabadas por classes diferenciadas, sendo que a determinação de cada classe é feita por controlo automático da superfície das rolhas, embora também possa ser determinada, em alguns casos, por escolha visual e manual. Durante esta fase, além de serem definidas as qualidades de cada rolha, eliminam-se aquelas que apresentam defeitos e procede-se posteriormente à lavagem das rolhas sem defeito, normalmente com água oxigenada. Secadas as rolhas, o seus teores de humidade são depois estabilizados, obtendo-se assim uma otimização da performance e reduzindo, em simultâneo, a contaminação microbiológica. Eventualmente, as rolhas poderão ser colmatadas, obturando-se os poros na superfície com uma mistura de pó de cortiça resultante da fase de retificação. Para a fixação do pó nos poros é utilizada uma cola à base de resina natural ou uma cola à base de água e, assim, é melhorado o aspeto e a performance da rolha final. Eventualmente, e dependendo do seu destino, pode ainda

proceder-se à fase de marcação. Nesta fase, conforme as especificidades dos clientes, efetuam-se marcações por indução no topo das rolhas com o texto, ou logótipo dos clientes (Demertzi et al., 2016).

O processo descrito anteriormente aplica-se essencialmente à produção de rolhas denominadas de “naturais”. Consoante o tipo de garrafa a vedar, podem ainda ser encontrados outros tipos de rolha como, por exemplo, as rolhas técnicas, rolhas de aglomerado de cortiça, rolhas de champagne, etc.

2.2.1. “Screw caps” versus rolhas de cortiça

As rolhas de cortiça são uma opção maioritária na escolha para vedantes de garrafas de vinho, uma vez que representam um grupo de materiais com grandes vantagens por se tratarem de materiais naturais com propriedades mecânicas, físicas e químicas que potenciam uma rolha de cortiça como uma solução bastante desejada, contudo este tipo de produtos acarreta custos elevados de produção e de aquisição, assim como o facto de a cortiça ser um recurso natural limitado e facilmente afetado por atividade microbiológica. Surgem, neste panorama, como alternativa às rolhas de cortiça, as “screw caps” que, tal como o nome sugere, consistem em tampas metálicas com rosca. A Figura 2.2 é representativa de algumas garrafas de vinho vedadas com “screw caps”.



Figura 2.2 – Garrafas de vinho vedadas com “screw caps”, adaptado (Adega, 2020).

As “screw caps” são vedantes relativamente recentes e, como qualquer alternativa inovadora, não escapam a um processo de adaptação e de avaliação das suas potencialidades assim como das suas desvantagens de utilização. Estes vedantes foram ganhando cada vez mais fama, uma vez que, beneficiam de um menor custo de produção e de venda, de serem de fácil manuseio e de tornarem dispensável o uso maçador de saca-rolhas (Sensory Business, 2020).

Outra questão importante na comparação entre rolhas de cortiça e “screw caps” está associada ao envelhecimento dos vinhos. Como já é sabido, o tempo de garrafa pode fazer com que determinado vinho evolua, o que acontece devido ao contacto com pequenas

quantidades de oxigénio que possibilitam transformações a nível molecular no vinho que, com o tempo, alteram o seu aroma e gosto. A presença de poros na cortiça permite que esta possua características impermeáveis garantindo a passagem de valores mínimos de oxigénio, o que não acontece se o vedante escolhido for uma “screw cap”. Por ser um vedante mais barato, os produtores tendem a usar as “screw caps” nos seus vinhos correntes e deixam a rolha de cortiça para os mais conceituados. Em resultado disto, a discussão sobre qual destas duas opções se torna mais vantajosa depende de muitos fatores e preferências relativamente a empresas e consumidores e, portanto, a escolha do tipo de vedante a utilizar deve passar por um processo de avaliação destes fatores que influenciam os interesses na decisão da vedação dos vinhos (Fraia, 2021).

2.3. Principais contaminantes da cortiça

A cortiça sendo um produto natural pode sofrer alterações de natureza odorífica e até mesmo ao nível das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas como resultado da presença de diversos contaminantes. O aparecimento destes contaminantes nas rolhas de cortiça está relacionado com a atividade microbiológica que advém dos vários processos naturais do sobreiro e de produção (já referidos no secção 2.2), que o material sofre até se obter o produto final. Algumas substâncias provocam contaminações nas rolhas pois originam desvios sensoriais que mais tarde podem ser transferidos para o vinho, alterando as suas características organolépticas. Consoante o tipo e concentração de contaminante na cortiça, é possível encontrar uma grande variedade de aromas em rolhas de cortiça, uma vez que cada composto, volátil ou semi-volátil, apresenta um aroma característico a partir de uma dada concentração, caracterizada como o limite de perceção sensorial (Cravero et al., 2015).

No esquema da Figura 2.3 encontram-se representadas as estruturas químicas, bem como os respetivos limites sensoriais comuns de alguns contaminantes, em resultado da sua presença em vinhos por meio de contacto com rolhas de cortiça. O tipo de aromas característicos de mofo, terra ou bolor, para além de se encontrarem associados à presença de haloanisóis, podem também estar associados à atividade fúngica relacionada com compostos como o 1-octeno-3-ol, o metilisoborneol e a geosmina. O 2,4,6-tribromoanisol também pode surgir como causa para o aparecimento de aromas a mofo, estando a sua origem associada, principalmente, aos locais de armazenamento de garrafas de vinho. Estudos indicam que o 2-metilisoborneol é maioritariamente encontrado no mosto das uvas, não se encontrando, porém, nos vinhos correspondentes indicando que o composto não é estável durante a fermentação alcoólica. Isto leva a concluir que a presença deste composto pode surgir, também, da atividade fúngica da cortiça utilizada para vedantes

das garrafas de vinho. O guaiacol é um composto que apresenta um aroma fumado e fenólico que pode resultar da degradação do ácido vanílico formado a partir da descarboxilação e oxidação da lenhina (composto presente na estrutura celular da cortiça. Por outro lado, os metabolitos 1-octen-3-ol e 1-octen-3-ona resultam da degradação de lípidos e são responsáveis pelo aroma a cogumelo. As pirazinas são compostos igualmente referidos como causadores de aromas indesejáveis em vinhos e na cortiça, surgindo devido a problemas de vinificação, ou seja, surgindo no conjunto de operações que decorrem da transformação da uva em vinho (Guerche et al., 2006).

Os compostos referidos são facilmente detetados através de análises sensoriais de painéis especializados e treinados, devido ao seu baixo limiar de perceção sensorial. O treino do painel pode aumentar a sensibilidade ao odor, reduzindo os limites detetados, tornando mais rigorosa a aceitabilidade de um determinado vinho ou rolha de cortiça exportada pelas empresas produtoras.

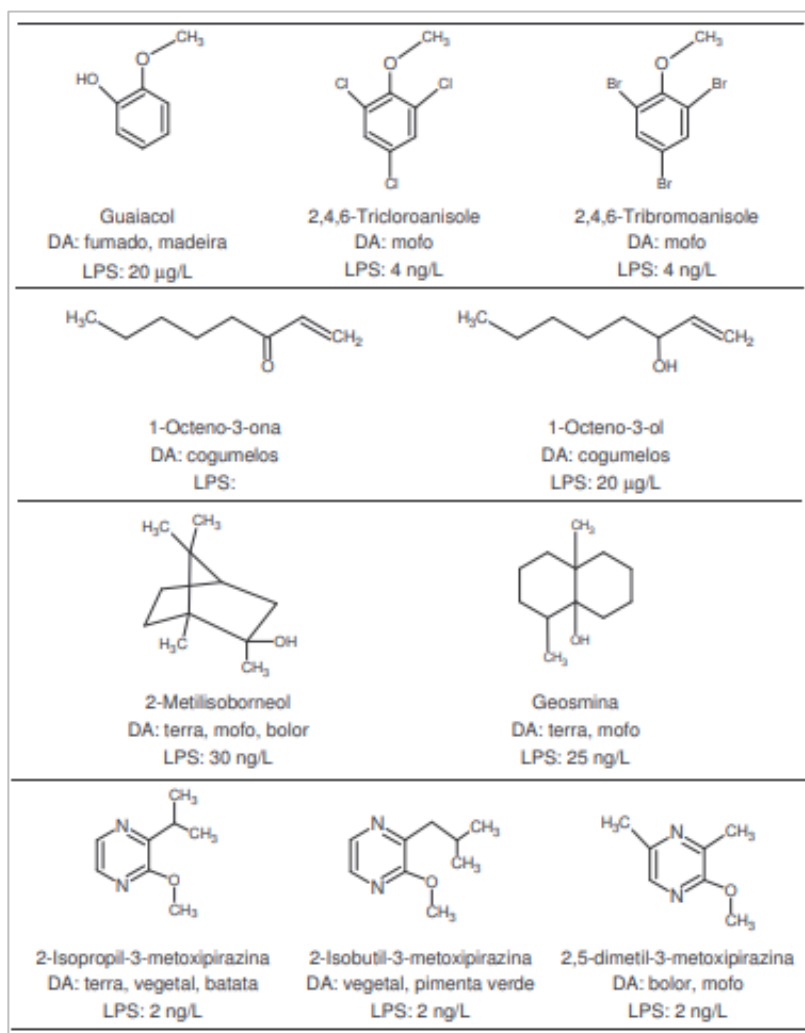


Figura 2.3 - Compostos químicos suscetíveis de provocar defeitos em vinhos, associados à cortiça. DA: Descritor de aroma; LPS: Limite de perceção sensorial (Neto, 2005).

Os aromas possíveis de serem detetados nas rolhas são descritos na roda de aromas apresentada na Figura 2.4, sendo agrupados de acordo com a origem: química, vegetal,

conífera, bolor ou musgo (Pereira, 2017) O controlo de qualidade a rolhas na deteção destes aromas torna-se muito importante na indústria corticeira, dando-se especial importância a alguns grupos descritivos demonstrados na Tabela 2.1, de acordo com a norma ISO/FDIS 22308 de avaliação sensorial de rolhas de cortiça.



Figura 2.4 - Roda de aromas da cortiça, adaptado (Pereira, 2017).

Tabela 2.1 - Agrupamento de aromas, adaptado (ISO/FDIS 22308, 2020)

Classe	Tipos de Aroma
Químico	Hidrocarbonetos, medicinal, farmacêutico, rançoso, solvente, tinta, fenol
Vegetal	Erva fresca, feno, eucalipto, terra molhada, terra
Bolor/Mofo	Bolor, mofo seco

Numa análise onde é pretendida pronúncia destes aromas, prevalece sempre o perfil sensorial indesejável (ou “*off-flavour*”), ou seja, aquele odor que se destaca entre os demais e aquele que se torna de carácter mais importante avaliar. Os haloanisóis são dos principais responsáveis por destruir os aromas dos vinhos. São compostos muito voláteis, facilmente detetados ao olfato e têm um limiar de perceção sensorial muito baixo. Estas características justificam o facto destes compostos serem contaminantes de diversos alimentos, mesmo em concentrações baixas, produzindo sensações fúngicas

desagradáveis e podendo, ainda, tornar o seu consumo desagradável. Desta classe de haloanisóis destacam-se cloroanisóis, como o TCA, o 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA, e o pentacloroanisol (PCA) (Lorenzo et al., 2006).

2.3.1. Contaminação por formação de TCA

De uma forma geral pensa-se que o contacto direto de rolhas de cortiça com os vinhos é a razão fundamental da sua contaminação com TCA, no entanto, esta é uma ideia errónea. A contaminação de TCA pode ainda advir do contacto do vinho com barricas, maquinaria ou ainda com o equipamento utilizado para fins de engarrafamento. Na cortiça a contaminação pode ocorrer pela presença de compostos como cloroanisóis presentes nas adegas, em paletes da expedição, fungos em suspensão aérea, entre outras situações. Posto isto é seguro afirmar que será ainda de bastante interesse avaliar o impacto dos mais variados processos de transporte, produção e armazenamento de rolhas de cortiça e vinhos como potenciais fontes de contaminação por TCA (Simpson & Sefton, 2007).

O contacto com ambientes clorados leva à formação de microfloras ou à presença de bolor na cortiça que posteriormente leva à formação de 2,4,6-triclorofenol (TCP). Este é o principal precursor de TCA cuja presença na cortiça pode ter várias origens como no processo de branqueamento com cloro, na utilização de biocidas de policlorofenol nas árvores de sobreiro ou ainda na desalogenação de pentaclorofenol (PCP) e 2,3,4,6 tetraclorofenol (TeCP) a partir de microrganismos (Borges, 2018; Prak et al., 2007).

Como a Figura 2.5 demonstra, os cloroanisóis são formados por meio de uma reação de metilação do grupo hidroxilo dos clorofenóis. Esta metilação é realizada por fungos na presença da enzima clorofenol-o-metiltransferase (CMT1) que é induzida por clorofenóis com três ou mais átomos de cloro na sua estrutura. A atividade enzimática da CMT1 é específica de fenóis halogenados, contendo sobretudo flúor, cloro ou bromo. Se estes últimos, por sua vez, combinarem com um ou mais átomos de um halogénio podem originar outros cloroanisóis ou bromoanisóis como é o caso do 2,4-dicloroanisol (2,4-DCA), do TeCA, do PCA e do 2,4,6-tribromoanisol (TBA) (Feltre et al., 2010).

Têm sido desenvolvidas várias hipóteses sobre mecanismos que levam à formação de TCA. Os processos de formação, esquematizados na Figura 2.5, podem ocorrer por catabolismo de compostos clorados complexos, desalogenação de anisóis clorados complexos, síntese por halogenação de anisol, síntese direta por biometilação de TCP ou halogenação e biometilação de um fenol (Mendanha, 2015). A formação de TCA a partir do catabolismo de compostos clorados complexos como o PCP e o TeCP, decorre das suas biometilações para os respetivos anisóis que, posteriormente sofrem desalogenação

para dar origem ao TCA. Na Figura 2.5 também se encontra representado o hexaclorociclohexano que, por exemplo, pode sofrer uma desidroalogenação dando origem ao 1,3,5-triclorobenzeno, que sofre uma hidroxilação, originando TCP metilado no fim a TCA. Na desalogenação de compostos clorados complexos, compostos como o TeCA e o PCA formam TCA a partir de um processo de desalogenação reductivo. Podemos ainda obter este composto a partir de cloração e por biometilação de um fenol ou, alternativamente, se o anisol for o precursor, então a biometilação ocorre antes da cloração. O fenol pode ainda ser sintetizado intercelularmente a partir da glucose dando origem a um ácido através da via das pentoses fosfato e originando o TCA, posteriormente por cloração (Tanner et al., 1981).

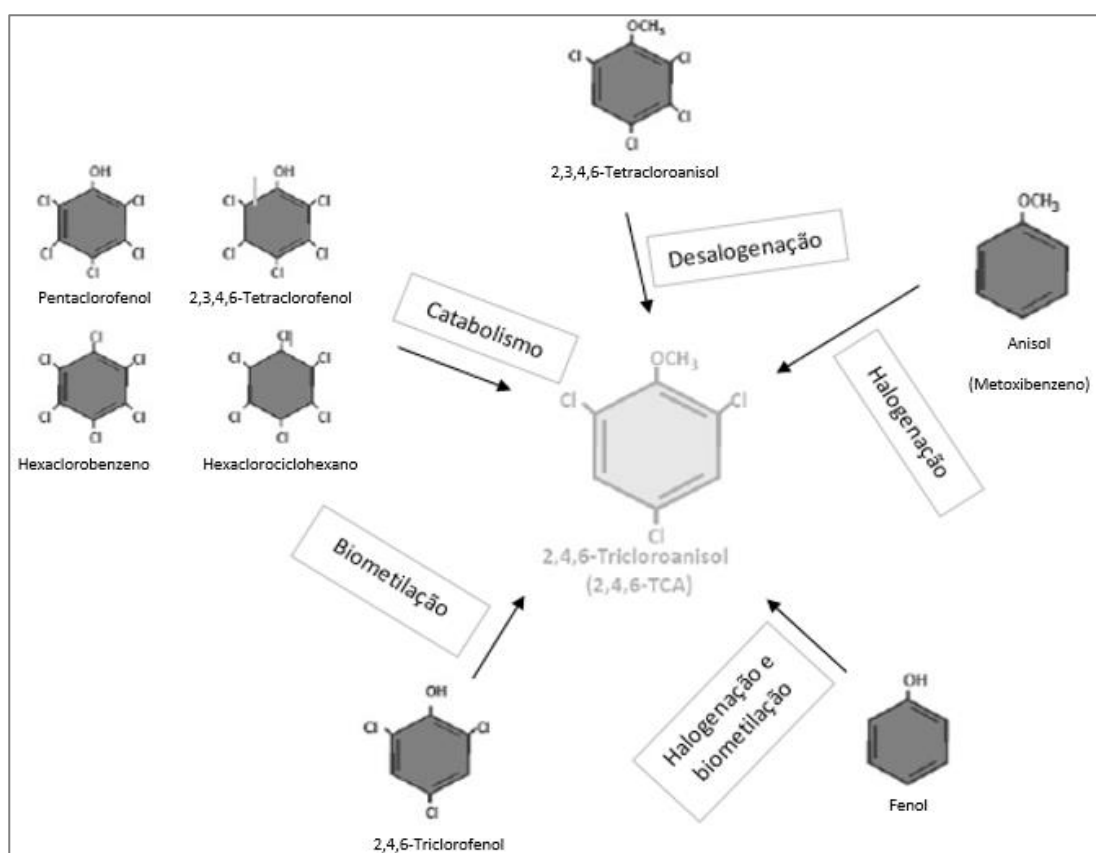


Figura 2.5 – Mecanismos possíveis de formação de TCA, adaptado (Mendes & Filomena, 2014).

A hipótese da ocorrência de síntese direta por biometilação do TCP é a mais aceite, de entre as mencionadas (Mendanha, 2015). A síntese do TCP foi sugerida em 1991, sendo o mecanismo apontado como sendo o principal responsável pela formação do TCA, do TeCA e do PCA constatando que os microrganismos, em particular os fungos, que contenham a enzima clorofenol-O-metiltransferase (CPOMT), sintetizam os cloroanisóis que contaminam o vinho (Zulkifly et al., 2010).

2.4. Monitorização de qualidade na indústria corticeira

Portugal sendo um dos países com maior atividade no ramo da indústria corticeira, desde há muitos anos que procura atingir os mais altos níveis de padrões qualitativos nas suas vertentes produtivas nomeadamente no que diz respeito à produção e comercialização de rolhas de cortiça. Daqui advém a necessidade de procurar minimizar quaisquer falhas que possam existir em tudo o que envolva produção, inovação e desenvolvimento. Neste sentido, cada vez mais, há investimentos em modernização, novas fábricas, tecnologias e investigação nas diversas fases e processos (Apcor, 2019).

Para a realização do controlo de qualidade na indústria de rolhas de cortiça, cada produto acabado deve ser sujeito a testes laboratoriais nas áreas da análise visual, teor de humidade, análise dimensional, controlo de oxidantes residuais, análise microbiológica, capilaridade, capacidade vedante, elasticidade, capacidade de extração e análise sensorial. Completando todos estes testes de controlo, cada empresa corticeira encontra-se em condições de complementar todas as normas internas da indústria visando o cumprimento de requisitos técnicos rigorosos (Apcor, 2019).

2.4.1. Projeto *Quercus*

Na década de 90 as associações europeias que representam a indústria corticeira reuniram-se na Confederação Europeia da Cortiça (CELiège) e requisitaram um estudo sobre as fases de produção de rolhas de cortiça desde o descortiçamento à armazenagem, com o objetivo de avaliar, de uma forma científica, a possibilidade da cortiça ser responsável pela alteração das propriedades organoléticas dos vinhos. Foi, deste modo, criado o projeto *Quercus*, organizado em três fases. Numa primeira é realizada uma análise bibliográfica de forma a complementar dados existentes sobre o desenvolvimento de técnicas e métodos analíticos, seguindo-se a segunda fase de identificação do “aroma a mofo” e apuramento dos métodos de análise laboratorial. Por fim é necessário um estudo industrial sobre o controlo dos processos produtivos, com recurso a métodos analíticos na sequência de experiências inter-laboratoriais (Apcor, 2019).

O estudo do projeto *Quercus* foi conduzido pelo Centro Tecnológico da Cortiça (CTCOR) do qual resultou a necessidade da elaboração do Código de Boas Práticas (CIPR) para a produção de rolhas e para a sua utilização como vedante de garrafas. Para além disso, o estudo concluiu a necessidade de preparar e complementar todos os métodos analíticos que preenchem os requisitos das diretivas dos laboratórios europeus, colaborando na normalização das práticas de trabalho. Daqui resulta a elaboração de um conjunto de normas e legislações nas quais se encontram incluídas as normas ISO 22308,

referente à necessidade de efetuar análises sensoriais regulares e a ISO 20752 destinada à determinação de TCA em rolhas de cortiça. (Apcor, 2019).

2.4.2. Análise sensorial

Apesar dos estudos acerca da contaminação sensorial em rolhas de cortiça se focarem no TCA é, também, determinante perceber que outros compostos prejudicam o aroma natural das rolhas e da cortiça, enquanto material, e qual a sua incidência. Para tal, é frequente recorrer à análise sensorial. Este tipo de análise é, geralmente, realizado por uma equipa de intervenientes especialmente voltados para essa função e que se encontram devidamente treinados para colocar o processo em curso da forma mais correta, precisa e exata possível. Esta metodologia torna-se importante para que o produto, que depois entrará em contacto com o consumidor, esteja o mais liberto possível de qualquer irregularidade indesejada. Mais do que tudo isto, a análise sensorial é um processo metodológico que pode ser estruturado em estágios que envolvem a organização, o planeamento, desenvolvimento e a análise de dados/resultados. O sucesso da análise depende de vários fatores. Esta análise é uma importante ferramenta para que a empresa possa beneficiar de um controlo mais rigoroso do seu produto que se irá refletir no fortalecimento lucrativo, qualitativo e relacional com os clientes (Cravero et al., 2015). Este tipo de análises pode ser efetuado por dois métodos de análise individual de rolhas: a “maceração” a seco e a maceração em líquido, usando solução etanólica, vinho ou água. A “maceração” a seco é um método que, para além de não destruir a rolha (análise não destrutiva), é bastante simples, mais rápido de preparar e menos dispendioso do que o segundo referido, no entanto verifica-se uma maior dificuldade na identificação dos defeitos sensoriais, pelo que exige muito treino e experiência por parte dos provadores (Chatonnet et al., 2004).

Um painel de provadores pode ser encarado como um “instrumento de medição” que do qua advêm fatores de variabilidade e propensão ao erro. Neste sentido decorre a importância de que sejam utilizadas as melhores técnicas possíveis de avaliação, realizadas da forma mais correta possível, o que requer, obviamente o seu conhecimento para prevenir a ocorrência da influência de fatores externos a essas técnicas que inviabilizam resultados. Torna-se, então, importante ter em consideração a conjugação dos fatores influenciadores de resultados com as características das amostras a analisar.

A Figura 2.6 esquematiza a relação entre os fatores de impacto na qualidade de análises sensoriais (Alvelos, 2004).

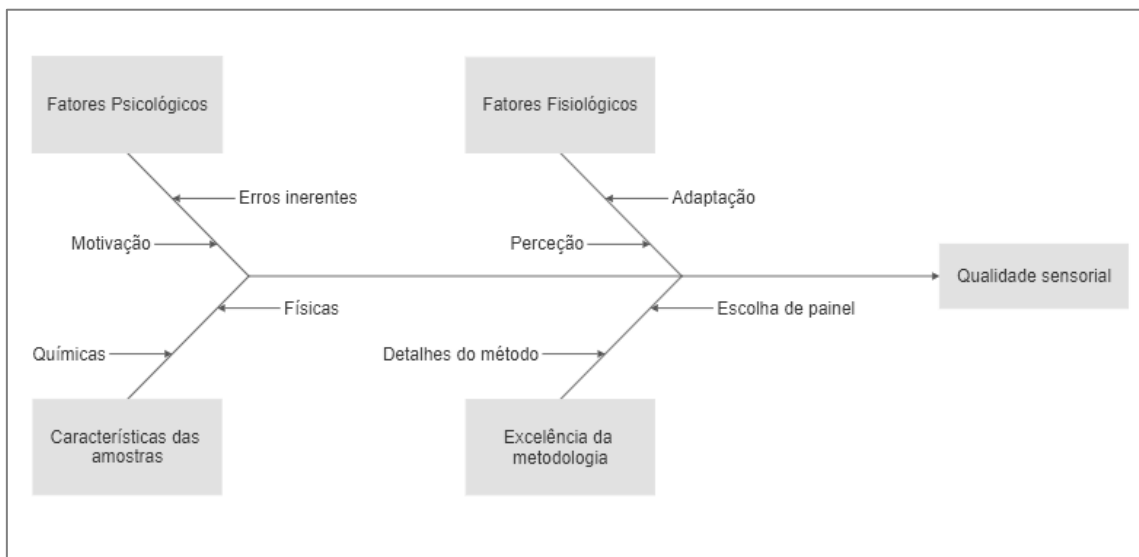


Figura 2.6 – Diagrama de causa efeito do sucesso de uma análise sensorial.

Tendo por base o diagrama da Figura 2.6, foquemos a nossa atenção primeiramente na questão fisiológica. Aqui inserem-se elementos como a adaptação, ou seja, a variação que pode ocorrer na sensibilidade do órgão olfativo em resposta do estímulo a que está sujeito na presença da amostra de forma prolongada, o que pode levar a uma correspondência com estímulos semelhantes que podem provocar um desvio na percepção sensorial. Em nota explicativa, as células recetoras dos indivíduos (em caso particular, dos provadores) têm uma resposta mais pronunciada numa situação de variâncias de estimulação sensorial. Uma estimulação constante e progressiva pode não ser eficaz na produção de uma resposta sustentada, contudo traz consigo a vantagem de produzir uma familiaridade do provador com determinado aroma. Sobre este fator, é importante, ainda, ter em mente questões de potenciação, sinergia e supressão. A potenciação ocorre quando se verifica um aumento da intensidade percebida de um estímulo devido à presença de outro estímulo. O sinergismo corresponde à ação combinada de dois ou mais estímulos, cuja associação incita um nível de sensação superior ao que seria esperado pela adição dos efeitos de cada estímulo tomado separadamente. A supressão ocorre quando a presença de um estímulo provoca uma diminuição da intensidade precedida de um ou mais estímulos diferentes. Em sequência do quadro fisiológico explicado, temos ainda os fatores psicológicos que incluem (Alvelos, 2004):

- Erros de expectativa: consiste no conhecimento prévio que o provador pode ter sobre a amostra correndo o risco de poder já ter uma expectativa de encontrar diferenças específicas com base nesse conhecimento.
- Erros de habituação: este erro decorre de o provador já ter uma tendência para atribuir uma mesma classificação por força de hábito em vez de se focarem nas pequenas diferenças que distinguem as amostras.

- Erros de associação: ocorre quando, ao serem apreciadas mais do que uma característica, a avaliação de umas tende a influenciar a avaliação das outras.
- Erros de sugestão mútua: ocorre quando a resposta de um provador é influenciada pela resposta de outro ou outros provadores.
- Erros de tendência central: ocorre em situações que os provadores evitam os extremos das escalas de classificação e atribuem classificações numa escala de intensidade média.
- Erros de contraste: ocorre quando várias amostras são avaliadas ao mesmo tempo, verificando-se que os produtos são classificados como sendo muito diferentes um do outro e que a magnitude da diferença é bastante superior à esperada
- Efeito padrão: ocorre quando, ao repetir-se algum modelo de apresentação das amostras, os provadores detetam esse padrão.
- Erro de tempo/posição: Aqui a atitude do provador sofre mudanças ao longo de uma série de provas, conduzindo, frequentemente, a que a primeira amostra seja julgada de forma diferente.
- Falta de motivação ou distrações: Efeitos como a falta de motivação do provador por questões alheias (ou não) ao ambiente de trabalho assim como distrações que podem desviar a atenção do provador a pôr em prática a sua competência.

Em conjugação com estes fatores psicológicos e fisiológicos entenda-se ainda de que forma as características das amostras a analisar podem ser articuladas com a metodologia envolvida na análise sensorial. A título exemplificativo, tenhamos em consideração uma situação de enviesamento de respostas. O enviesamento de uma resposta engloba, como será de esperar, a questão psicológica, referida anteriormente, que consiste na alteração de determinado critério usado pelo utilizador, diga-se de exemplo, a intensidade do aroma que pode ser detetado numa amostra em particular. Intensidade esta que facilmente pode ser aumentada ou diminuída consoante a concentração de composto responsável pela atribuição do aroma (Alvelos, 2004)

2.4.3. Análise Instrumental de TCA

Já é de entendimento geral que o recurso a métodos instrumentais de análise é uma ferramenta imprescindível para a deteção e quantificação de contaminantes em rolhas de cortiça. Têm sido realizados vários estudos sobre qual a melhor metodologia a aplicar, sendo que todas elas se baseiam na utilização da cromatografia gasosa (Batista, 2016).

O CQC (Conselho para a Qualidade da Cortiça) fundado nos Estados Unidos da América, desenvolveu um projeto de investigação recorrendo à análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massa e recurso a microextração em fase sólida SPME-

GC/MS e que permitiu usar equipamentos tecnologicamente complexos e extremamente sensíveis para quantificar TCA na cortiça, sendo também viável o uso de outros sistemas de deteção altamente sensíveis como a captura de eletrões (ECD) (Mendanha, 2015).

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação que se baseia no arrastamento da amostra vaporizada por uma fase móvel (gás de arraste) ao longo de uma coluna que contém uma fase estacionária. O elevado poder de separação da cromatografia gasosa, aliado à capacidade de identificação da espetrometria de massa ou captura de eletrões, permite identificar os diversos componentes de uma amostra (Alvarez-Martin, 2021). Como já referido a cromatografia gasosa pode ser aliada à SPME (microextração em fase sólida), uma técnica de extração e pré-concentração especialmente adequada para metodologias de análise química onde a cromatografia gasosa ou a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) são empregues para a posterior quantificação dos analitos em amostras. Na Figura 2.7 encontra-se uma representação esquemática de um dispositivo típico de SPME com micro-seringa. A haste de metal, que serve como pistão na micro-seringa constitui um microcubo de aço inoxidável com um diâmetro interno ligeiramente maior que o diâmetro externo do suporte de sílica fundida incorporado no dispositivo. A movimentação do êmbolo permite expor a fibra durante a extração e dessorção e protegê-la dentro da agulha durante a perfuração do septo. (Lord et al., 2000)

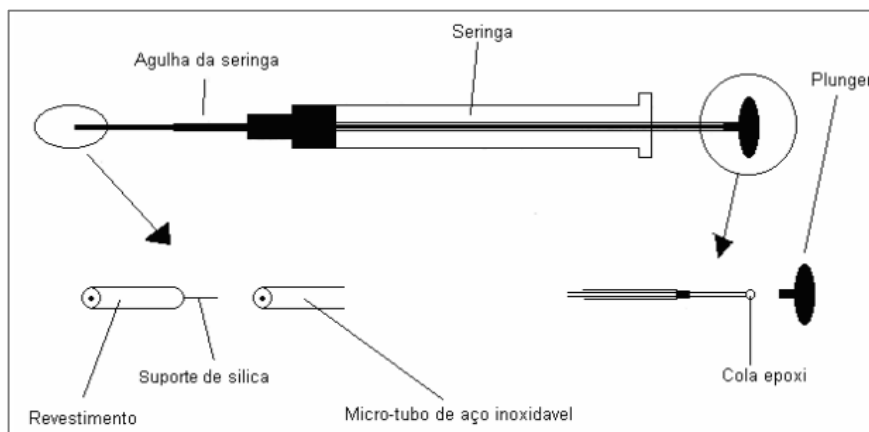


Figura 2.7 – Esquema de um dispositivo típico de SPME com micro-seringa incorporada, adaptado (Lord et al, 2000).

Podem ainda ser encontrados outros tipos de SPME usando fibra ótica, com e sem revestimento de fases poliméricas líquidas e sólidas, mas o rápido desenvolvimento desta técnica resultou na incorporação de fibras revestidas dentro de uma micro-seringa permitindo desenvolver dispositivos mais precisos e delicados, como o representado na Figura 2.7. De uma forma geral, um instrumento deste tipo envolve apenas duas etapas de manipulação. Numa primeira etapa, a fibra revestida é exposta diretamente à amostra ou ao seu *headspace* (HS), ocorrendo aqui a partição dos analitos alvo entre a matriz da amostra e o revestimento. Na segunda etapa, a fibra que contém os analitos concentrados

é transferida para o instrumento analítico onde ocorre a dessorção, separação e quantificação dos analitos extraídos (Bortoluzzi, 2007).

A cromatografia gasosa com espectrometria de massa é uma técnica analítica que agrupa os recursos da cromatografia gasosa com a espectrometria de massa para identificar diferentes constituintes numa determinada mistura. A espectrometria de massa é parte responsável pela medição da relação massa/carga de iões da amostra que podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. Ao invés, se o detetor for de captura de eletrões, neste caso, quando determinadas moléculas passam pelo detetor, são capturados alguns eletrões na amostra e isto reduz a corrente medida. A compensação desta redução é registada como um pico positivo identificando-se a deteção. A alteração da corrente elétrica é constante e causada por espécies eletronegativas e, portanto, a cromatografia gasosa com ECD é, apenas, utilizada em compostos que possuam átomos muito eletronegativos. (Webster, 2021; Martinho, 2015)

Da união de um painel de provadores com análises cromatográficas para o controlo de contaminantes, surgem os narizes eletrónicos como uma potencial alternativa aos técnicos de análise sensorial convencionais. Muitos estudos têm mostrado os benefícios e o impacto do uso deste aparelho no monitoramento de processos industriais, diagnóstico médico, controlo ambiental, avaliação da qualidade dos alimentos e muitas outras áreas que requeiram que seja utilizada a análise sensorial como ferramenta de controlo de qualidade (Ragazzo-Sanchez et al., 2009).

O nariz eletrónico consiste numa série de sensores químicos eletrónicos, cada um com especificidade combinada com um sistema de reconhecimento de padrão apropriado. O conceito deste aparelho depende da capacidade de uma matriz de sensores de determinada especificidade para analisar uma mistura sem separação dos vários constituintes. São desta forma utilizados métodos instrumentais para extrair as informações relevantes para uma série de sinais devolvidos pelo sistema (Gardner & Bartlett, 1994). Na Figura 2.8 encontra-se evidenciada a comparação entre a deteção de um odor através do sistema neurológico de um ser humano e um nariz eletrónico.

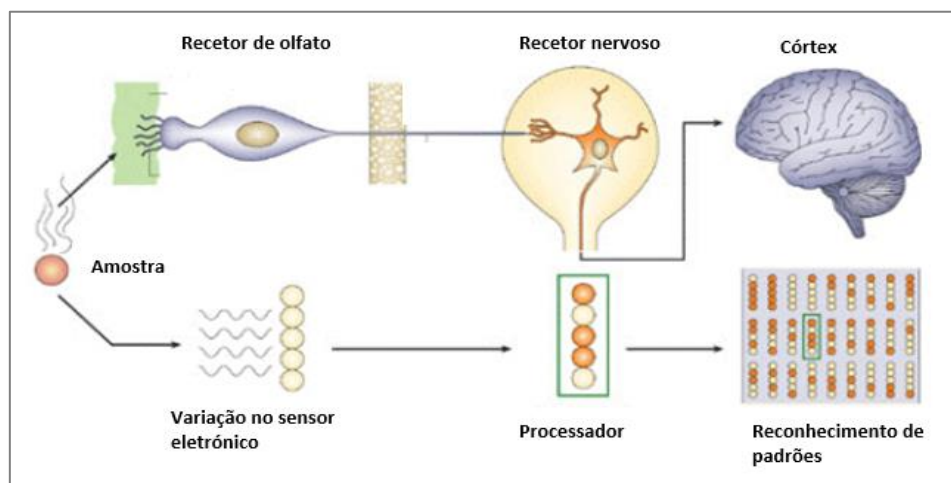


Figura 2.8 – Comparação entre a performance de um nariz eletrônico e um cérebro humano.

Adaptado (Kalit et al., 2014).

Cada neurónio olfatório tem a capacidade de responder a vários odores, por outro lado, cada odor pode ser detetado por vários neurónios olfativos. Os narizes eletrónicos funcionam sob o mesmo princípio. Produtos de aroma semelhante evocam respostas sensoriais semelhantes, o que significa que suas "impressões digitais" são semelhantes, enquanto que os de aroma diferente têm mutuamente diferentes "impressões digitais" (Kalit et al., 2014).

A comparação com painéis de provadores especializados tem sido realizada principalmente em alimentos. No entanto já há ocorrência de alguns estudos com narizes eletrónicos relacionados com a indústria vinícola e corticeira desde as últimas décadas. A partir de um painel sensorial consegue-se obter informações sobre as propriedades sensoriais de produtos de consumo que são muito mais ricas do que as informações fornecidas apenas por dispositivos instrumentais. Por outro lado, o painel requer que seja efetuado um treino significativo e necessário antes que se torne um instrumento sensorial confiável. Tal treino requer algum tempo para aperfeiçoar as qualidades olfativas do painel que ainda devem ser sujeitas a um período de validação. Já o dispositivo eletrônico tem a vantagem de poder ser portátil, realizar medições com baixo custo e obterem-se resultados de boa confiança. É particularmente útil para a análises "headspace" de amostras líquidas ou sólidas (Findlaya et al, 2006). De uma perspectiva prática este dispositivo reproduz o sistema olfativo do ser humano, combinando um conjunto de sensores de gases, específicos e independentes, com unidade de deteção de sinal e algoritmos de reconhecimento de padrões, permitindo a diferenciação de diferentes odores (Gostelow et al., 2001; Ampuero & Bosset, 2003).

Deste modo, tornou-se interessante do ponto de vista prático e financeiro apostar neste tipo de equipamentos em empresas de vinho e cortiça para monitorizar as quantidades de

TCA nos seus produtos. Na Figura 2.9 encontra-se representado um nariz eletrónico para deteção de TCA numa versão portátil.



Figura 2.9 - Versão portátil de um nariz eletrónico (“zNose”) agregado a um suporte de amostras para volumes de 40 mL com controlo de temperatura (Staples et al., 1994).

Um dispositivo como este permite a determinação de quantidades de TCA em ordens de grandeza de partes por trilião em tempos reduzidos (geralmente, numa questão de minutos). Devido à sua elevada rapidez de resposta e sensibilidade este dispositivo consegue oferecer um controlo de qualidade muito mais rápido com resultados mais exatos, quando comparados com um nariz humano. O funcionamento de um nariz eletrónico comum para a deteção de TCA é baseado num cromatógrafo de gás que em comparação com o nariz eletrónico é um instrumento de maiores dimensões que recorre a colunas capilares de grandes dimensões (vulgarmente entre 10 e 100 metros). O recurso a colunas capilares embora ofereça elevadas resoluções nas análises cromatográficas, torna a deteção de TCA um processo muito mais demorado (Staples et al., 1994).

2.5. Tratamento estatístico de dados

Qualquer tratamento estatístico de resultados sobre um determinado teste, depende do tipo de escalas utilizadas e do seu objetivo para o estudo em questão. Se o objetivo do tratamento estatístico passar por retirar informações conclusivas acerca de características individuais, é necessário efetuar uma análise univariada, ou seja, estudando uma variável de cada vez. Caso contrário, se o que se pretende for o estudo de várias características em conjunto, efetua-se uma análise multivariada para estabelecer relações e graus de semelhança entre os objetos de estudo.

No tratamento estatístico de resultados em análises sensoriais, as variáveis são, por norma, agrupadas por escalas nominais, ordinais, de intervalo ou absolutas. Na escala nominal, os dados são, apenas, identificados pela atribuição de nomes que designam

classes, por exemplo, “bom” ou “mau”, sem que as classes sejam sujeitas a ordenação. Pelo contrário, as escalas ordinais permitem estabelecer uma ordem entre as classificações; os dados quantitativos são expressos em escalas intervalares ou absolutas. Nas escalas de intervalo, os dados são ordenados e distinguidos utilizando números expressos numa escala arbitrária, pelo que é possível atribuir um significado às distinções entre os números na escala, mas não à razão entre eles. A utilização deste tipo de escalas nas análises sensoriais requer algum cuidado. De uma perspetiva psicométrica é requerido aos provadores que encontrem a diferença entre amostras e que esta diferença se reflita em graus iguais de diferença na escala sensorial. Por exemplo, a diferença entre “muito” e “pouco” terá que ser a mesma entre “pouco” e “nada”. As escalas absolutas têm uma origem fixa, que corresponde à ausência completa da característica em estudo e, neste caso, é possível atribuir um significado à razão entre os números da escala; estas são as menos utilizadas em análise sensorial (Alvelos, 2004).

Uma das técnicas estatísticas mais utilizadas no tratamento de resultados de análises sensoriais são os testes de hipóteses que possibilitam inferir sobre uma ou mais populações em que se estudam uma ou mais amostras. Um teste de hipóteses permite verificar a validade de respostas, estando condicionada pela dimensão da amostra e pela distribuição da variável em estudo, sendo que o principal objetivo é verificar se determinados dados amostrais são compatíveis com as populações. As hipóteses são definidas baseando-se na conjectura de uma determinada hipótese alternativa (H_1) que é infundada por uma hipótese nula (H_0) dada, à partida, como verdadeira (Firmino, 2015). A realização deste tipo de testes pode ser decomposta em quatro fases (Alvelos, 2004):

1. Definição das hipóteses
2. Identificação do teste a abordar e a distribuição que este segue
3. Definição de regras de decisão a tomar e especificação
4. Tratamento estatístico e tomada de decisão

A hipótese nula, corresponde ao estado atual, constituindo uma situação em que não há mudanças. Nesta situação os dados da estatística de teste, seguem uma determinada distribuição, já determinada à partida. Quando formulamos uma decisão sobre H_0 podem ocorrer dois erros distintos. A regra de decisão está dependente do nível de significância do teste, isto é, probabilidade α de cometer um erro tipo I, que consiste em rejeitar a hipótese nula quando esta é verdadeira. O valor de α , geralmente, varia entre 1% e 10%, sendo que em análises sensoriais é mais utilizado o valor intermédio de 5%. O segundo tipo de erro (erro tipo II), ocorre quando a hipótese nula é falsa e não é rejeitada. Nesta situação estamos perante uma probabilidade que é designada pela letra β . Quanto menor

a probabilidade β , melhor é o teste, ou seja, há menor probabilidade de ocorrer um erro do tipo II (Silva, 2018). A avaliação estatística destes dois tipos de erros, pode ser sintetizada de acordo com a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Avaliação estatística da tomada de decisão sobre a veracidade da hipótese H_0 , adaptado (Firmino, 2015).

	H_0 é verdadeira	H_0 é falsa
Não rejeitar H_0	Decisão correta	Erro do tipo II
Rejeitar H_0	Erro do tipo I	Decisão correta

2.5.1. Testes paramétricos e não paramétricos

Os testes estatísticos podem ser divididos em testes paramétricos e não paramétricos, conforme fundamentem ou não os seus dados de acordo com determinada distribuição, das variâncias, do efeito dos fatores de variação e do tipo de erros. Um teste paramétrico baseia-se em medidas intervalares de variáveis dependentes (parâmetros ou características quantitativas de uma população) e apresentam uma distribuição, habitualmente normal, de variância homogénea e intervalos contínuos ou iguais. Já um teste não paramétrico não apresenta uma distribuição definida, baseando-se, maioritariamente, em variáveis ordinais e nominais (Campos, 2000). A grande maioria dos testes estatísticos não paramétricos respondem às mesmas questões que geralmente são resolvidas com testes paramétricos. A vantagem de recorrer a um teste não paramétrico é o facto de não existir a verificação de pressupostos distribucionais. Por conseguinte, são utilizados os métodos não paramétricos em situações que violam os pressupostos dos métodos paramétricos (Campos, 2000).

Na Tabela 2.3 encontram-se enunciados os testes estatísticos não paramétricos que são possíveis de aplicar, para o tipo de escalas mais utilizadas em análise sensorial, dependendo do número de amostras e da dependência entre variáveis.

Tabela 2.3 – Testes estatísticos não paramétricos e respetivas medias de correlação para cada nível de mensuração, adaptado (Cação, 2010).

Nível de mensuração	Testes estatísticos não paramétricos					Medidas de correlação não paramétricas
	Caso de uma amostra	Caso de duas amostras		Caso de k amostras		
		Amostras relacionadas	Amostras independentes	Amostras relacionadas	Amostras independentes	
Nominal	Binomial e Qui-Quadrado	<i>McNemar</i>	<i>Fisher</i> e Qui-Quadrado	Q de <i>Choram</i>	Qui-Quadrado	Contingência
Ordinal	-	Sinais de <i>Wilcoxon</i>	Mediana U de <i>Mann-Whithney</i> , <i>Komolgorov</i> e <i>Smirnov</i> , Iterações de <i>Wald</i> <i>Wolfowitz</i> <i>Moses</i>	<i>Friedman</i>	Extensão da mediana <i>Kruskal-Wallis</i>	Pressupostos de <i>Spearmann</i> , Pressupostos de <i>Kendall</i> , Concordância de <i>Kendall</i>
Intervalar	<i>Kolmogorov</i> e <i>Smirnov</i> , Iterações	<i>Walsh</i> , Aleatoriedade	Aleatoriedade	-	-	-

As metodologias experimentais, em análise sensorial, podem ser do tipo discriminativo, descritivo ou afetivo. Os métodos discriminativos permitem descrever as amostras de forma qualitativa e/ou quantitativa, podendo ser aplicados testes de diferenças entre as amostras ou de sensibilidade para medição de limites de perceção sensorial. Já os métodos descritivos avaliam as amostras por escalas de atributos e proporção ou através da descrição de odores, propriedades de textura e/ou aparência medindo durações de intensidade entre estímulos. Os métodos afetivos baseiam-se apenas na opinião pessoal do analista. Sendo assim, é possível aplicar vários testes estatísticos que dependem do objetivo e do tipo de análise sensorial, pelo que dependem da forma como os ensaios sensoriais são realizados (Burkert, 2013).

Quando o interesse é avaliar a associação entre duas variáveis categóricas, realizar uma comparação de uma variável categórica entre dois (ou mais) grupos, ou ainda, verificar se a amostra apresenta as mesmas proporções de outro estudo é utilizado o teste de Qui-quadrado (χ^2). Este teste baseia-se na comparação das proporções, isto é, as

possíveis divergências entre as frequências observadas e esperadas para um certo evento, com determinado nível de confiança, isto é, com significância estatística. Podem ser utilizados para comparar a distribuição de diversos eventos em diferentes amostras, a fim de avaliar se as proporções observadas destes eventos mostram ou não diferenças significativas ou se as amostras diferem significativamente quanto às proporções desses eventos. Para analisar a associação entre duas variáveis qualitativas em escala de medida nominal de grupos independentes pode-se optar pelo teste de Qui-quadrado de *Pearson*, que exige variáveis dicotômicas, resultando numa tabela de contingência 2x2. Quando as variáveis são dependentes, o teste de qui-quadrado deixa de poder ser utilizado e, nesta situação, pode-se recorrer ao teste e *McNemar* que deriva do qui-quadrado. Este teste estatístico, permite realizar uma avaliação estatística de contagens ou proporções em populações de onde são extraídas amostras emparelhadas com variáveis dicotômicas nominais, avaliando-se alterações significativas entre variáveis de resposta positiva ou negativa. Para comprovar a significância de qualquer alteração observada, por este método, à semelhança do teste de Qui-Quadrado, são construídas tabelas de contingência 2x2, que apresentam os resultados de dois testes numa amostra de dimensão n , como demonstrado na Tabela 2.4 em que a, b, c e d correspondem ao número de resultados de quatro possíveis acontecimentos, A, B, C e D (McHugh, 2013).

Tabela 2.4 - Tabela de contingência 2x2 para um teste estatístico de McNemar numa amostra de n indivíduos, adaptado (Firmino, 2015).

	Teste 2 positivo	Teste 2 negativo	Total
Teste 1 positivo	a	b	a+b
Teste 1 negativo	c	d	c+d
Total	a+c	b+d	n

A hipótese H_0 , neste tipo de análise, indica que as probabilidades para cada resultado são iguais, ou seja, $p_A + p_B = p_C + p_D$, sendo p_A , p_B , p_C e p_D as probabilidades de ocorrência dos acontecimentos A, B, C e D, respetivamente. Deste modo as hipóteses nula e alternativa correspondem a (McNemar, 1947):

- $H_0: p_B = p_C$;
- $H_1: p_B \neq p_C$

Analisando a Tabela 2.4 constata-se que os casos em que ocorrem diferenças são nos acontecimentos B e C. Ou seja, na ausência de diferença entre os testes o indivíduo é

classificado nas células A e D. Sendo assim a perspectiva sobre a hipótese H_0 seria que $\frac{1}{2}$ (A+D) correspondessem a alterações num sentido e $\frac{1}{2}$ (B+C) (ocorrência esperada) noutra. Se as ocorrências esperadas forem menores que 5 recorre-se a um teste binomial ao invés da prova de *McNemar*. O teste binomial é adequado para casos em que se consideram provas repetidas de Bernoulli, isto é, sucessões de experiências aleatórias independentes, em cada uma das quais se observa a realização ou não de um determinado acontecimento A, com probabilidade $p(A) = p$, constante de experiência para experiência. A distribuição binomial é a distribuição amostral de uma proporção que podemos observar numa amostra aleatória extraída de uma população dicotomizada, isto é, tal distribuição dá os diversos valores que podem ocorrer sob a hipótese H_0 em que $H_0: P = p_0$. Caso este teste não seja aplicado recorre-se ao teste de *McNemar* determinando-se o valor de χ^2 , de acordo com a seguinte expressão (Firmino, 2015):

$$\chi^2 = \frac{(B-C)^2}{B+C} \sim \chi^2_1 \quad (\text{equação 2.1})$$

É de salientar que a expressão anterior usa uma distribuição contínua para aproximar uma distribuição discreta. Por conseguinte, aplica-se aqui a correção de continuidade de Yates, modificando a equação 2.1 da seguinte forma (Firmino, 2015):

$$\chi^2 = \frac{((B-C)-1)^2}{B+C} \sim \chi^2_1 \quad (\text{equação 2.2})$$

Sob a hipótese nula, com um número suficientemente grande de discordâncias (ocorrências B e C), χ^2 tem uma distribuição qui-quadrado com 1 grau de liberdade. Se o resultado de χ^2 é significativo, isto fornece evidências suficientes para rejeitar a hipótese nula em favor da hipótese alternativa, ou seja, podemos afirmar que $p_B \neq p_C$. Isto implica que as proporções marginais são significativamente diferentes umas das outras. Por outras palavras, o grau de significância de qualquer valor observado de χ^2 , tal como calculado pela equação 2.2 é determinado mediante a referência a valores agrupados numa tabela que fornece vários valores críticos de qui-quadrado para graus de liberdade de 1 a 30. Ou seja, se o valor observado de χ^2 é igual, ou maior do que, o valor exibido na tabela para determinado nível de significância com 1 grau de liberdade, a implicação é que existe efeito significativo entre os testes em estudo (Firmino, 2015).

2.5.2. Curvas ROC

As análises estatísticas por meio da construção de curvas ROC, do inglês *Receiver Operator Characteristic*, são aplicadas em várias áreas científicas, destacando-se os campos da saúde e da análise sensorial (Alvelos, 2004). Estas curvas são uma forma de

representar a relação, normalmente diversa, entre a sensibilidade e a especificidade de um teste diagnóstico quantitativo. Geralmente, a sensibilidade e a especificidade são características difíceis de conciliar, ou seja, é complicado aumentar a sensibilidade e a especificidade de um teste ao mesmo tempo. A sensibilidade neste tipo de estudo corresponde à proporção de indivíduos com resultado de teste positivo e verdadeiro, sendo que, o complementar da sensibilidade é a proporção de resultados falsos e negativos. Já a especificidade representa a probabilidade de resultados negativos e verdadeiros ocorrerem, ou seja, o seu complementar corresponderá à proporção de resultados falsos positivos (Cristiano, 2017)

Quando se possui uma variável contínua, resultado da aplicação de um teste diagnóstico quantitativo, e se pretende transformar essa variável numa variável dicotómica, do tipo afirmativo / negativo, define-se um determinado valor na escala contínua que discrimine essas duas classes. A esse valor dá-se o nome de "*cutoff point*" ou limiar de decisão. Para construir uma curva ROC traça-se um diagrama que represente a sensibilidade em função da proporção de falsos positivos, definido como (1-especificidade), para um conjunto de valores de "*cutoff point*" como demonstrado na Figura 2.10 O valor escolhido como "*cutoff point*" influencia as características do teste. Quanto maior for este valor maior é a especificidade do teste, mas menor é a sensibilidade (ponto C da curva 2) e quanto menor o "*cutoff point*" maior é a sensibilidade, mas menor é a especificidade (ponto A da curva 2). Assim, a intenção com que se utiliza o teste diagnóstico influencia a escolha do "*cutoff point*", logo influenciará também as características do teste. No exemplo da curva 2, se for pretendido um teste muito sensível e pouco específico, escolhe-se um "*cutoff point*" menor (ponto A), obtendo-se uma menor proporção de falsos negativos e uma maior proporção de falsos positivos. De outro modo, se for pretendido um teste muito específico e menos sensível, escolhe-se um "*cutoff point*" maior (ponto C), obtendo-se uma menor proporção de falsos positivos e uma maior proporção de falsos negativos. Uma curva ROC permite evidenciar os valores para os quais existe maior otimização da sensibilidade em função da especificidade. O ponto da curva, onde isto acontece é aquele que se encontra mais próximo do canto superior esquerdo do diagrama (ponto B).

As curvas ROC permitem, ainda, quantificar a exatidão de um teste diagnóstico através da área abaixo da curva obtida, isto é, a exatidão será tanto maior quanto mais a curva se aproxima do canto superior esquerdo do diagrama. Por outro lado, quando mais os resultados se aproximarem do resultado que origina a curva 3, pior será o diagnóstico,

pois isto será um fator indicativo de que o teste é aleatório e, portanto, muito pouco sensível (Azevedo & Pereira, 2010).

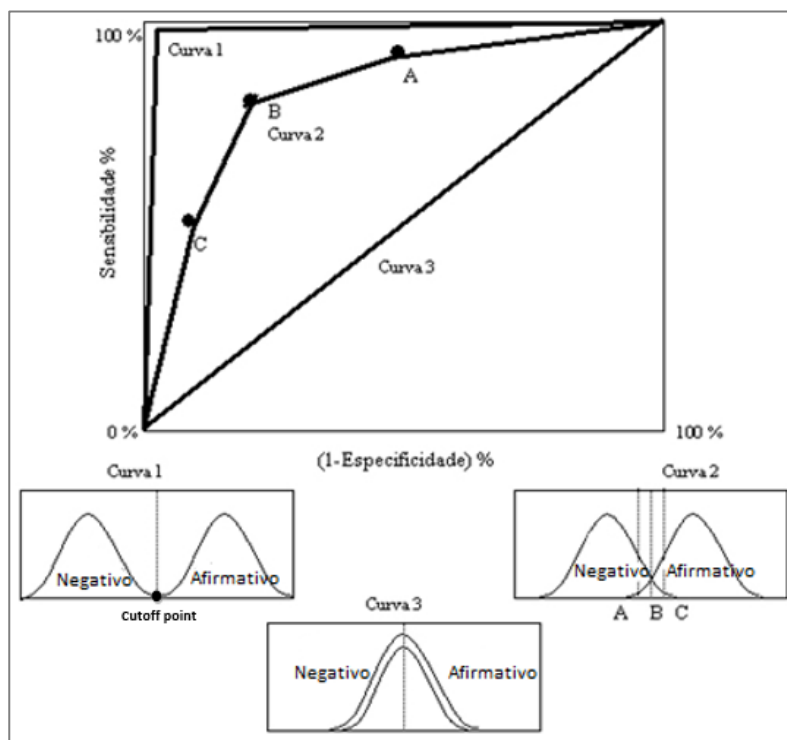


Figura 2.10 – Esquema de uma curva ROC para 3 ocorrências (A, B e C) diferentes. Adaptado (Azevedo & Pereira, 2010).

As curvas ROC podem ser empregues na análise sensorial para a determinação de limiares de deteção dos parâmetros em estudo, por parte dos provedores que realizam a análise. A análise de um provador perfeito corresponderia a uma linha horizontal no topo do gráfico, porém esta dificilmente é alcançada. Na prática, curvas consideradas boas estarão entre a linha diagonal e a linha perfeita. No entanto, um sistema cuja curva ROC esteja localizada abaixo da diagonal ainda pode ser convertido num bom sistema, bastando inverter as suas saídas e então sua curva também será invertida. Contudo, nem sempre se pode aplicar esta conversão, se isso significar que o objetivo do estudo está a ser alterado. Com a curva ROC, pode ser selecionado o melhor limiar de corte para avaliar o melhor desempenho, através da decisão da melhor combinação de resultados entre os valores de sensibilidade e especificidade (Hung, 2018).

2.5.3. Dashboards de gestão

Nas empresas, o processo de tomada de decisão, consciente, informada e eficaz é condicionado pela existência de informação fidedigna, atualizada e disponibilizada de forma regular e atempada (Piedade, 2014). Para a melhoria contínua da quantidade e da qualidade da informação de suporte a tomadas de decisão, recorre-se a tecnologias de

informação da área de *Business Intelligence* (BI). Para isso, as decisões podem ser divididas em duas categorias (Moreira, 2014):

- Programáveis: decisões consideradas rotineiras ou passíveis de repetição, e para as quais já foram definidos procedimentos normalizados (por exemplo, reserva/compra de stock com base nas vendas, análises instrumentais, análises químicas, análises sensoriais, etc.).
- Não-programáveis: decisões que não possuem uma resposta direta sem possibilidade de se definirem padrões ou procedimentos de resposta (como sucede em decisões estratégicas, gestão de produtos, etc.).

Os sistemas BI utilizam os dados disponíveis na organização que são recolhidos, armazenados e posteriormente analisados, usando ferramentas de análise que permitem extrair informação útil e relevante. Esta informação deve posteriormente ser disponibilizada, num formato adequado, a um conjunto de utilizadores que se encontram normalmente ao nível da gestão da organização, dos seus projetos e/ou serviços. Deste modo, esta informação apoia o aprofundamento da empresa sobre o negócio, os seus produtos, os seus trabalhadores, os seus setores e de toda a restante informação que seja tida como relevante para cada entidade (Moreira, 2014; Piedade, 2014).

Para transmitir a informação de gestão é normal recorrer-se ao uso de indicadores, destacando-se os que se encontram ligados à eficácia, que representam aquilo que deve ser feito e os indicadores de eficiência, que representam a capacidade de fazer corretamente. Após a identificação de um indicador é necessário caracterizá-lo sob um conjunto de parâmetros como o nome, a sua descrição, as unidades de medida, a fórmula, a periodicidade, o nível de detalhe e a fonte de informação (Moreira, 2014). É neste panorama que hoje em dia, qualquer empresa, pode construir *dashboards* contendo informações muito relevantes para a gestão e de grande utilidade para responder às exigências do mercado, à semelhança de um *website* de notícias que apresenta um panorama resumido das notícias mais importantes de cada dia. Desta forma, através de uma interface moderna, atualizada e minimalista é possível obter as informações pretendidas de forma rápida, útil e acessível para qualquer tipo de utilizador.

De um ponto de vista prático, um *dashboard* é um painel visual que faz uso de gráficos que evidenciam tendências, que possibilitem comparações de dados e que sejam capazes de identificar exceções, disponibilizando apenas a informação relevante para o seu objetivo concreto. Quanto mais completo for o *dashboard* mais vantagens o projeto que dele faz uso terá, assim como os seus utilizadores. Um *dashboard* é considerado ideal

se contemplar aos quatro quadrantes seguintes (Moreira, 2014; Wexler, Safe & Cotgreave, 2017):

1. Ilustração gráfica ou apresentação de uma métrica, segmentada e com a sua evolução;
2. Interpretação e contextualização dos dados, identificação de tendências e potenciais riscos ligados à corrente situação;
3. Ações e próximos passos, que implica a identificação da raiz dos problemas se existirem, bem como a forma de os resolver;
4. Permitir ao criador do dashboard estimar o impacto dos dados, da sua análise e da resolução das eventuais repercussões na empresa e no cliente;

3. Procedimentos experimentais

Ao longo do período decorrido na realização do presente projeto de dissertação foram efetuados vários ensaios laboratoriais, de um modo sequencial, para que fosse possível dar resposta à avaliação da acuidade sensorial do painel de provadores do serviço de inspeção DS100 da Cork Supply. Ao longo deste capítulo serão detalhados todos os passos relativos aos procedimentos experimentais que foram adotados desde a amostragem das rolhas de cortiça, com posterior passagem pelo serviço de inspeção sensorial e respetiva quantificação de TCA nas rolhas em estudo, via métodos instrumentais de análise e consecutivo tratamento estatístico dos resultados obtidos.

3.1. Preparação de amostras

Todas as rolhas de cortiça que passam pelo serviço DS100 podem ser obtidas na produção interna da empresa ou por encomendas de entidades terceiras. Todas estas rolhas são posteriormente agrupadas em lotes por colaboradores da empresa, seguindo os procedimentos do serviço e da seguinte forma:

1. Em frascos de vidro adicionou-se 0,5 mL de água;
2. Consoante o lote de origem e da informação descrita em formulários internos de amostragem, colocaram-se conjuntos de 1 a 4 rolhas por frasco;
3. Os frascos foram tapadas devidamente, ficando as rolhas a macerar durante um período de 24 h;
4. Finalizado o período de maceração, foram agrupados 50 a 200 frascos, dependendo das especificações da empresa, em mesas cobertas com mantas térmicas, aquecidas a uma temperatura de 28°C;
5. Numeraram-se as amostras de cada lote, da esquerda para a direita e de cima para baixo, colocando etiquetas com as numerações nos frascos 10, 20, 30, 40 e 50, correspondentes, respetivamente à décima, vigésima, trigésima, quadragésima, e quinquagésima posição em cada lote, de acordo com a disposição exemplificada na Figura 3.1 ;



Figura 3.1 - Esquema representativo da disposição dos frascos de amostras num lote de 50 frascos com conjuntos de 3 rolhas por frasco.

3.2. Análise sensorial do painel de provadores

A análise sensorial foi realizada 2 vezes por semana, no período da manhã. Em cada dia foram registados os resultados obtidos por dois provadores que realizaram as análises às mesmas amostras, com 30 min de diferença entre provadores, aproximadamente.

Por cada lote de rolhas analisado, cada provador preencheu um formulário da empresa (Anexo A), classificando cada frasco do respetivo lote com uma das seguintes opções:

- **TCA (F):** Aroma a TCA de forte intensidade;
- **TCA (L):** Aroma a TCA de intensidade ligeira;
- **Mofo (F):** Aroma a mofo de forte intensidade;
- **Mofo (L):** Aroma a mofo de intensidade ligeiro;
- **Outro:** Aroma não identificado como TCA ou mofo, quer este fosse de intensidade forte ou ligeiro;
- **Sem aroma:** Nenhum aroma detetado (nesta situação o provador apenas não assinalava qualquer uma das classificações anteriormente referidas);

Todas as rolhas com classificações que não correspondessem a TCA (F) ou TCA (L) foram consideradas como não contendo TCA. Após a realização de cada análise sensorial recolheram-se as amostras classificadas com TCA, pelo menos por um dos provadores e para as duas intensidade de aroma (forte ou ligeiro), para serem analisadas, posteriormente, por GC/MS. Os restantes frascos, uma vez que não foram identificadas contaminações por TCA, não foram utilizados para o tratamento de dados.

3.3. Avaliação quantitativa de TCA

A preparação das amostras, para quantificação cromatográfica, seguiu os procedimentos internos da empresa, concretizando-se da seguinte forma:

- Preparação de uma solução hidroalcoólica a 12%, tendo-se medido para uma cuba de inox de 200 L de capacidade, 12 L de etanol por cada 100 L de água destilada adicionada;
- Colocou-se cada rolha em frascos de vidro adicionando-se a solução hidroalcoólica até que as rolhas ficassem totalmente imersas na solução;
- Depois se se tapar devidamente cada frasco, as soluções contendo as rolhas ficaram a macerar durante um período de 24 h, à temperatura ambiente;

A quantificação de TCA nas rolhas de cortiça foi realizada por cromatografia gasosa com espectrometria de massa e microextração em fase sólida (SPME-GC/MS). Para o efeito utilizou-se o cromatógrafo da marca *Thermo Fisher Scientific*, com as características descritas na Tabela 3.1. A quantificação foi realizada através de uma curva calibração previamente estabelecida, baseada no método de padrão interno e usando as condições cromatográficas descritas na Tabela 3.2. Os cálculos foram executados pelo software de controlo, aquisição e análise de dados associado ao cromatógrafo. Os resultados da concentração de TCA, em análise, foram reportados em unidades de parte por trilião (ppt), arredondados à unidade, sendo o limite de deteção do método correspondente a 1 ppt.

Tabela 3.1 – Características do cromatógrafo utilizado para a quantificação de TCA nas rolhas de cortiça.

Fibra SPME	PDMS (Polidimetilsiloxano), 100 mm – SUPLECO
Injetor automático	<i>CTC Analytics Combi PAL Heated Auto Sampler</i>
Coluna	DB - 5ms (5% fenil 95% dimetil arileno siloxano) 30m x 0,25mm ID, 0,25mm
Gás de arraste	Hélio
Liner	SPME <i>Liner</i> 0.75 ID – SUPLECO

Tabela 3.2 – Condições do cromatógrafo utilizado para a quantificação de TCA nas rolhas de cortiça.

Tempo de absorção	17 min
Temperatura do injetor	240 °C
Injetor	Splitless
Tempo de dessorção	2,5 min
Rampa de temperatura	60°C (1 min), aumento até 222°C a 15°C/min, aumento até 270°C a 25°C (2 min)
Fluxo de gás de arraste	1 mL/min (constante)
Temperatura do detetor	280 °C

3.4. Tratamento de resultados

O tratamento e organização de todos os dados, resultados de análises sensoriais pelo painel de provedores e análises quantitativas cromatográficas, foi realizado nos seguintes softwares informáticos:

- *Microsoft Office Excel*

Este programa foi utilizado para reunir toda a informação experimental, construção de gráficos e tabelas, referentes à avaliação individual e global dos provedores, a partir dos quais se desenvolveram gráficos dinâmicos interativos para a criação de um *dashboard* de validação periódica do painel de provedores do serviço DS100.

Com o conjunto de resultados, relativos às análises efetuadas pelo painel de provedores e a quantificação de TCA nas rolhas analisadas foram construídas tabelas com os resultados de:

- Verdadeiros positivos (VP): amostras contaminadas e corretamente identificadas;
- Verdadeiros negativos (VN): amostras não contaminadas e corretamente identificadas;
- Falsos positivos (FP): amostras não contaminadas e incorretamente identificadas;
- Falsos negativos (FN): amostras contaminadas e incorretamente identificadas;

A partir destes resultados efetuou-se o cálculo da sensibilidade (S), especificidade (E) e eficiência (Ef) de cada provedor, através das equações 3.1, 3.2 e 3.3 respetivamente:

$$S = \frac{VP}{(VP+FN)} \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

$$E = \frac{VN}{(VN+FP)} \times 100 \text{ (Equação 3.2)}$$

$$Ef = \frac{VP+VN}{(VP+FN+VN+FP)} \times 100 \text{ (Equação 3.3)}$$

A construção do dashboard envolveu a adaptação destes resultados no formato de gráficos e tabelas interativas num painel visual controlado por botões criados a partir da ferramenta de segmentação de dados, que permitiu interligar dinamicamente todos os resultados obtidos.

- **SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*)**

O software SPSS foi utilizado para a análise estatística do painel de provedores permitindo a consolidação de variáveis codificadas de acordo com as respostas dadas pelo conjunto de provedores e construção de gráficos e tabelas para a análise estatística referente à acuidade sensorial dos mesmos. Para o feito recorreu-se ao pacote de testes não paramétricos para amostras relacionadas, com o objetivo de aplicar o teste de *McNemar*, e a opção de formulação de curvas ROC para a determinação dos limiares de deteção de TCA do painel de provedores.

Para a formulação das curvas ROC consideraram-se duas direções de teste, assumindo um caso positivo como uma resposta afirmativa do provedor quanto à presença de TCA e um resultado de teste maior ou menor para valores maiores ou menores de concentração de TCA, respetivamente. Assim sendo, as duas direções de teste possíveis de ocorrer são as seguintes:

- Direção de teste (1): Um resultado de teste maior indica um teste mais positivo, contabilizando um caso;
- Direção de teste (2): Um resultado de teste menor indica um teste mais positivo, contabilizando um caso;

Consoante a direção de teste aplicada, as curvas ROC foram elaboradas relacionando a sensibilidade (S) com a especificidade (E) dos resultados, de acordo com os seguintes critérios:

Para a direção de teste (1):

$$S = P(A|X \geq c) \text{ (Equação 3.4)}$$

$$1 - E = P(A|X < c) \text{ (Equação 3.5)}$$

Para a direção de teste (2):

$$S = P(A|X \leq c) \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$1 - E = P(A|X > c) \quad (\text{Equação 3.7})$$

Em que,

- X – Variável aleatória que representa a concentração de TCA, expressa em unidades ppt;
- c – Valor observado da variável aleatória X, expressa em unidades ppt;
- A – Decisão afirmativa do provador quanto à presença de TCA;
- P – Probabilidade;

Os resultados das curvas ROC foram expressos representando no eixo das ordenadas os pontos correspondentes a S e no eixo das abcissas, os pontos correspondentes a 1-E. As áreas abaixo das curvas e respetivos valores de sensibilidade e especificidade, para cada valor de concentração, foram obtidos automaticamente pelo programa.

4. Resultados e discussão

A garantia de isenção de TCA a 100% no serviço DS100 apenas é possível por inspeção total dos lotes analisados, isto é, pela utilização de métodos não destrutivos que permitam confirmar a total neutralidade sensorial de cada rolha dos lotes por inteiro. Daqui resultou a necessidade da Cork Supply propor a criação de indicadores de desempenho do serviço DS100. Neste sentido, ao longo de todo o tempo decorrido no estágio foram realizadas análises sensoriais pelo painel de provadores do serviço, avaliando o seu desempenho na deteção de TCA em rolhas de cortiça, quantificando o composto por cromatografia gasosa (Teste de padrão de ouro) nas amostras identificadas como contaminadas. Ao longo deste capítulo são apresentados todos os resultados obtidos neste projeto, iniciando-se com a avaliação da acuidade sensorial individual e global dos provadores, completando-se esta avaliação com um tratamento estatístico, a fim de, tentar perceber se ocorreram diferenças estatisticamente significativas entre as análises sensoriais decorridas e a quantificação de TCA por cromatografia gasosa. A conclusão deste tratamento estatístico passou pela determinação dos limiares de deteção de TCA nas rolhas de cortiça, de forma a perceber a partir de que valores de concentração o painel é capaz de distinguir, quantitativamente e qualitativamente, a presença e a ausência deste composto.

4.1. Análise sensorial do painel de provadores

No decorrer das análises sensoriais, cada provador analisou uma quantidade significativa de amostras envolvendo uma gama de concentrações de TCA de [0-10] ppt. Uma vez que, as provas sensoriais estudadas, neste projeto, decorreram de análises reais da empresa, recolheram-se, também, amostras contaminadas com TCA, em concentrações superiores a 10 ppt. avaliando-se, assim, um maior número de amostras e aumentando, também, a precisão dos resultados.

Tendo por base, os três tipos de classificações que os provadores poderiam atribuir a cada amostra (aroma forte, aroma ligeiro e sem aroma), registou-se, para cada provador, a quantidade de resultados verdadeiros positivos, verdadeiros negativos, falsos positivos e falsos negativos, correspondentes, respetivamente, à quantidade de amostras contaminadas com TCA em concentrações acima de 1 ppt (limite de deteção cromatográfica) e corretamente identificadas pelo provador, à quantidade de amostras não contaminadas com TCA (concentrações abaixo de 1 ppt) e corretamente rejeitadas pelo provador, à quantidade de amostras incorretamente identificadas como contendo TCA e à quantidade de amostras incorretamente identificadas como não contendo TCA.

Na Tabela 4.1 encontram-se registados os valores obtidos experimentalmente referentes às determinações referidas anteriormente, tendo em consideração o total de amostras analisadas, a concentração de TCA nas mesmas e a classificação de intensidade de aroma atribuída por cada provador (Tabelas B.1 a B.18 do Anexo B).

Tabela 4.1 - Número de resultados verdadeiros positivos (VP), verdadeiros negativos (VN), falsos positivos (FP) e falsos negativo (FN) dos provadores.

Provador	Classificação de aroma						Total de amostras analisadas
	Forte		Perceptível		Sem aroma		
	VP	FP	VP	FP	VN	FN	
P1	57	0	55	8	14	27	161
P2	61	1	49	7	3	59	180
P3	34	1	46	2	6	28	117
P4	20	0	40	7	2	47	116
P5	26	0	40	6	1	45	118
P6	43	2	38	2	3	38	126
P7	36	2	25	5	2	48	118
P8	24	1	33	2	4	45	109
P9	37	1	33	6	2	48	127
P10	27	0	32	7	2	47	115
P11	33	0	45	4	2	32	116
P12	41	0	32	9	3	57	142
P13	38	0	35	7	6	56	142
P14	28	1	42	6	3	41	121
P15	24	0	56	7	2	31	120
P16	43	0	29	12	2	37	123
P17	28	0	45	10	7	45	135
P18	35	0	60	11	15	42	163
Total							2349

Para uma interpretação mais facilitada dos resultados registados na Tabela 4.1 elaboraram-se os gráficos de barras representados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 onde se representam, respetivamente, a quantidade de resultados verdadeiros positivos, verdadeiros e falsos negativos e falsos positivos de cada provador. A partir destes gráficos, é possível observar alguma discrepância, entre os provadores, na capacidade de discriminar corretamente a presença de TCA quando este está presente ou não na amostra.

No que diz respeito a amostras contaminadas, é visível na Figura 4.1 (VP) que houve uma grande quantidade de amostras em que o TCA foi corretamente detetado, tanto atribuindo uma classificação de aroma forte como ligeiro. Contrariamente, a Figura 4.2 (VN e FN) demonstra uma elevada quantidade de amostras contaminadas nas quais o TCA não foi detetado sensorialmente. Isto sugere que apesar de o painel ter capacidade de identificar um elevado número de amostras contaminadas, também classifica incorretamente uma porção considerável de amostras como não contendo TCA, apesar deste estar presente. O mesmo nível de discrepância ocorre se se analisar o conjunto de amostras não contaminadas. As Figuras 4.2 e 4.3 sugerem que, no panorama global, houve um maior número de resultados FP comparativamente com os resultados VN, ou seja, nota-se que a quantidade de amostras não contaminadas em que os provadores afirmaram que o TCA estaria presente foi maior do que a quantidade de amostras não contaminadas, corretamente classificadas pelos mesmos.

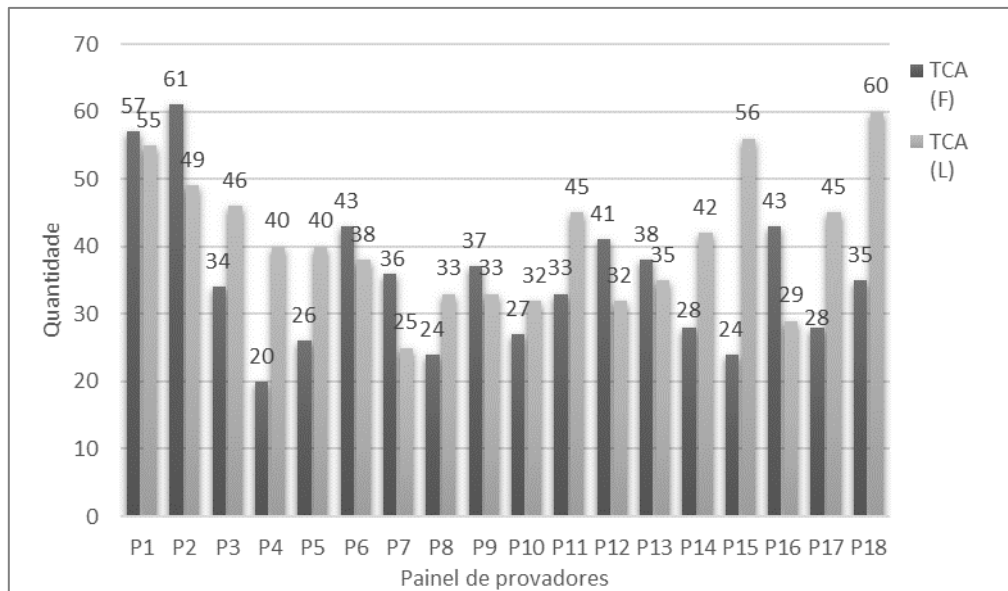


Figura 4.1 - Representação gráfica da quantidade de resultados verdadeiros positivos (VP) para as classificações de aromas forte (TCA (F)) e ligeiro (TCA (L)) por parte dos provadores.

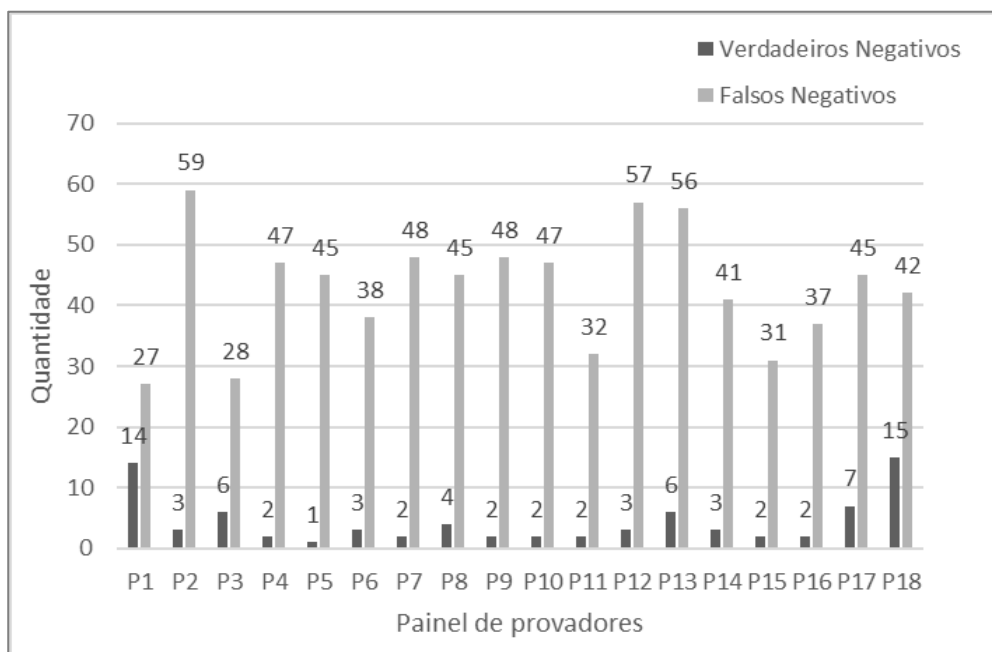


Figura 4.2 - Representação gráfica da quantidade de resultados VN e FN, isto é, verdadeiros e falsos negativos por parte dos provedores.

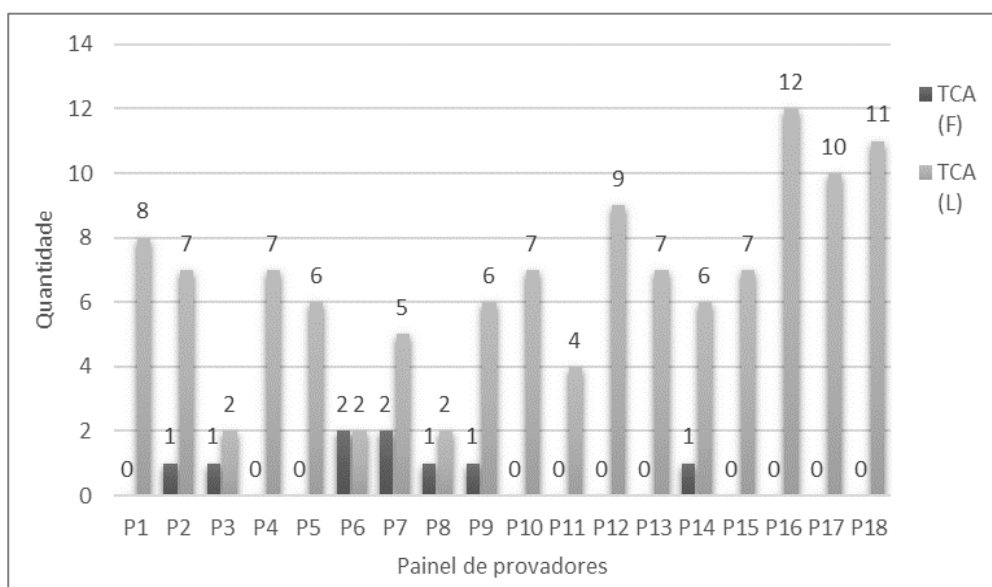


Figura 4.3 – Representação gráfica da quantidade de resultados falsos positivos (FP) para as classificações de aromas forte (TCA (F)) e ligeiro (TCA (L)) por parte dos provedores.

Apesar dos resultados apresentados anteriormente conseguirem dar uma ideia sobre a acuidade individual dos provedores torna-se complicado tirar conclusões a cerca do desempenho global do painel. Como tal, determinou-se para cada provedor, a probabilidade de identificar corretamente amostras contaminadas, designada por sensibilidade, a probabilidade de identificar corretamente amostras não contaminadas que descreve a especificidade e a eficiência, traduzida pela precisão das análises sensoriais. O cálculo da sensibilidade, da especificidade e da eficiência são medidas importantes para que se possa avaliar, caso a caso, o desempenho do teste diagnóstico, correspondente ao

serviço DS100 em relação ao teste de padrão de ouro, correspondente à quantificação de TCA.

Na Tabela 4.2 encontram-se os resultados obtidos, correspondentes às determinações referidas. Analisando os resultados experimentais, representados na referida tabela, apesar de os provadores terem analisado quantidades diferentes de amostras, foi possível observar que ocorreram algumas discrepâncias na probabilidade de estes realizarem uma correta discriminação entre as amostras contaminadas e não contaminadas com TCA. Isto traduziu-se em algumas eficiências individuais não muito elevadas, tendo-se obtido valores num intervalo de [53,0; 78,3] %. No que concerne à sensibilidade e especificidade dos resultados, em que se obtiveram valores em intervalos de [55,7; 80,6] % e [14,3; 66,7] %, respetivamente, é de notar que existiu uma maior capacidade de discriminar corretamente amostras contaminadas do que não contaminadas. Numa situação ideal, seria de esperar que estas três grandezas correspondessem a 100 %, simultaneamente, no entanto é preciso ter em conta a componente do erro humano, existindo múltiplos fatores, tanto de natureza fisiológica como psicológica, que podem levar ao enviesamento das análises sensoriais.

Para se alcançar uma outra perspetiva dos resultados expressos na Tabela 4.2, representaram-se os mesmos em gráficos de radar como demonstrado nas Figuras 4.4 a 4.7. Estes gráficos consistem numa sequência de raios, com ângulos iguais, em que cada raio apresenta um comprimento proporcional à magnitude da variável representada, ou seja, cada ponto representa, nesta situação, a percentagem correspondente à percentagem dos três indicadores para cada provador. No que diz respeito à especificidade (Figura 4.4), será de esperar que o melhor desempenho possível, por parte dos provadores, se reflita no maior afastamento possível dos pontos em relação ao centro, isto é, quanto mais larga for a aparência do gráfico melhor será o desempenho global do painel. O mesmo acontece com a avaliação da sensibilidade e da eficácia. Para uma melhor apreciação dos resultados da sensibilidade, separaram-se os resultados correspondentes às classificações de aromas forte e ligeiro (Figuras 4.5 e 4.6, respetivamente), de forma a poder avaliar separadamente o desempenho em relação a estas classificações, uma vez que, este indicador, corresponde à porção de amostras corretamente identificadas como estando contaminadas, independentemente da intensidade do aroma. Foi possível observar que, no que diz respeito à sensibilidade para classificações de aroma forte, o gráfico encontra-se mais “encolhido” do que para classificações de aroma ligeiro. Daqui é possível interpretar que possivelmente os provadores terão mais sensibilidade em detetar aromas ligeiros do que

fortes ou então que terão mais tendência a classificar um aroma como ligeiro apesar das variações de intensidade.

No que concerne à eficiência dos provadores o mesmo raciocínio seguido para os gráficos elaborados para a sensibilidade e especificidade, também se aplica aqui, ou seja, observando a Figura 4.7 é visível que os pontos se encontram afastados do centro e todos com raios de magnitudes relativamente próximas, revelando que a eficiência dos provadores se encontra, aproximadamente dentro dos mesmos valores. À semelhança dos valores apresentados na Tabela 4.2 é possível observar pela Figura 4.7 que apesar de a maioria das eficiências se encontrarem relativamente próximas, alguns provadores apresentaram valores elevados relativamente a este indicador. Deste modo, gerou-se o gráfico de setores apresentado na Figura 4.8, constatando-se que a maioria dos provadores (61 %) apresentou uma eficiência inferior à média.

Tabela 4.2 - Resultados obtidos relativamente à sensibilidade, especificidade e eficiência dos provadores de acordo com o total de amostras analisadas em cada análise individual.

Provador	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Eficiência (%)
P1	80,6 %	63,6 %	78,3 %
P2	65,1 %	27,3 %	62,8 %
P3	74,1 %	66,7 %	73,5 %
P4	56,1 %	22,2 %	53,4 %
P5	59,5 %	14,3 %	56,8 %
P6	68,1 %	42,9 %	66,7 %
P7	56,0 %	22,2 %	53,4 %
P8	55,9 %	57,1 %	56,0 %
P9	59,3 %	22,2 %	56,7 %
P10	55,7 %	22,2 %	53,0 %
P11	70,9 %	33,3 %	69,0 %
P12	56,2 %	25,0 %	53,5 %
P13	56,6 %	46,2 %	55,6 %
P14	63,1 %	30,0 %	60,3 %
P15	72,1 %	22,2 %	68,3 %
P16	66,1 %	14,3 %	60,2 %
P17	61,9 %	41,2 %	59,3 %
P18	69,3 %	57,7 %	67,5 %

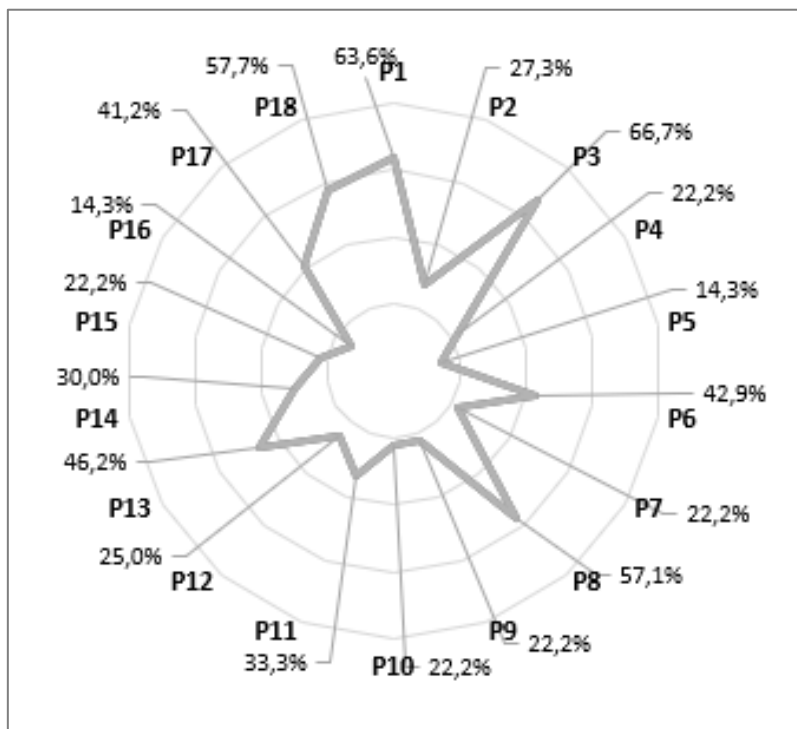


Figura 4.4 - Representação gráfica da dispersão dos valores relativos à especificidade do painel de provedores.

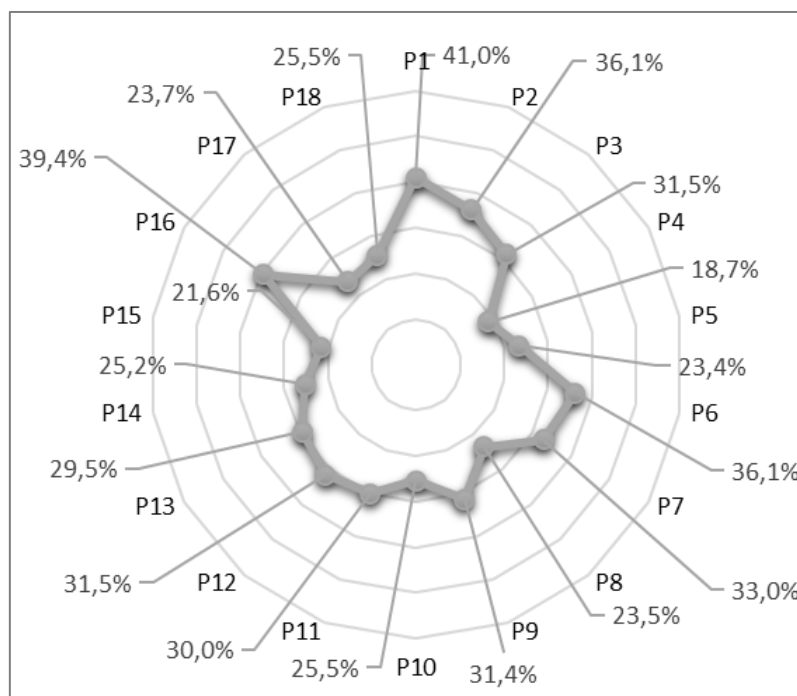


Figura 4.5 - Representação gráfica da dispersão dos valores relativos à sensibilidade do painel de provedores para classificações de aroma forte.

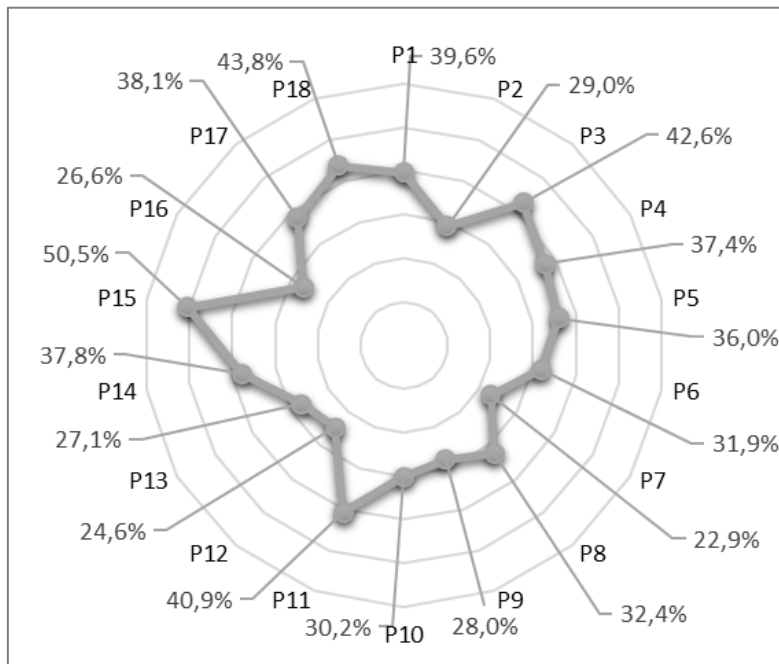


Figura 4.6 - Representação gráfica da dispersão dos valores relativos à sensibilidade do painel de provedores para classificações de aroma ligeiro.

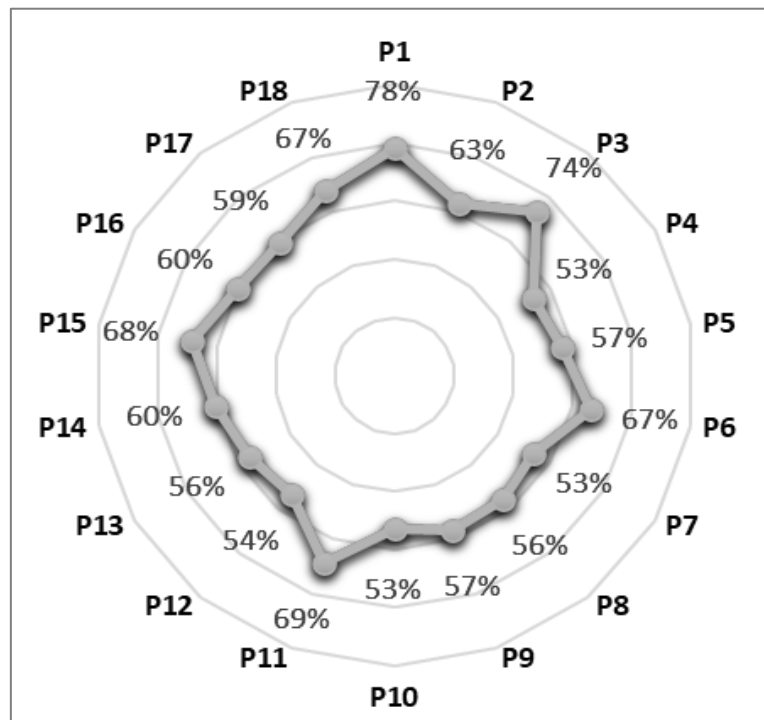


Figura 4.7 - Representação gráfica da dispersão dos valores relativos à eficiência do painel de provedores.

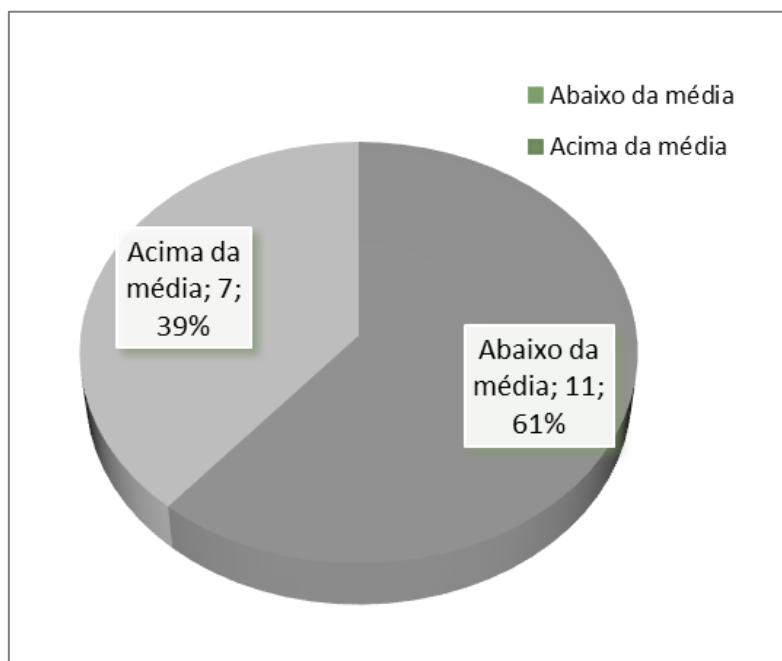


Figura 4.8 – Gráfico de setores representativo da porção de provedores com eficiência abaixo e acima da média.

4.2. Avaliação do acerto dos provedores pelo método de *McNemar*

Apesar da relevância dos indicadores abordados, os valores resultantes não permitem tomar interpretações e decisões estatisticamente significativas quanto à discrepância entre o serviço DS100 e a quantificação de TCA. Por outras palavras, torna-se necessária a realização de outra avaliação estatística que permita tomar uma decisão concreta quanto ao nível de discrepância que ocorre entre aquilo que o painel de provedores afirma quanto à presença de TCA nas amostras e aquilo que efetivamente é detetado pelo método instrumental. Para realizar esta avaliação estatística considerou-se o conjunto das respostas de todos os provedores do serviço DS100 como um todo e aplicou-se, para o efeito, um teste estatístico de *McNemar*. Para tal, contruiu-se uma tabela de contingência a partir dos resultados obtidos anteriormente (Tabela 4.3) onde se representaram os dois conjuntos de resultados.

Tabela 4.3 – Tabela de contingência para aplicação do teste de *McNemar*.

		Padrão de ouro		Total
		TCA Ausente	TCA Presente	
Classificação do painel de provedores	TCA Ausente	VN - 79	FN - 773	852
	TCA Presente	FP - 127	VP - 1370	1497
Total		206	2143	2349

Como é possível observar na tabela anterior, as amostras das células VN e VP correspondem a 1370 amostras classificadas igualmente como contaminadas e 79 amostras classificadas igualmente como não contaminadas, respetivamente, ao passo que o grupo de amostras FN e FP tiveram um comportamento dissonante, ou seja, revelaram a presença de contaminante numa análise e resultado contrário noutra. A realização do teste de *McNemar* centrou-se na informação das células FN e FP, testando se as alterações de estado, ou seja, se as classificações diferentes nas duas análises são ou não aleatórias, testando a situação em que não se pode afirmar que os resultados correspondentes às análises cromatográficas e às respostas dadas pelos provadores, diferem significativamente entre si. Neste sentido, foram avaliadas as seguintes hipóteses:

- **Hipótese nula (H_0)** – as probabilidades de um provador acertar corretamente na presença e na ausência de TCA nas rolhas de cortiça são iguais.
- **Hipótese alternativa (H_1)** – há diferenças entre a probabilidade de um provador acertar corretamente na presença e na ausência de TCA nas rolhas de cortiça.

Uma vez definidas todas as variáveis e possíveis probabilidades de ocorrência, recorreu-se ao software SPSS para a determinação da estatística de teste, χ^2 , por aplicação do teste de *McNemar* com 95 % de confiança (5 % de significância), tendo-se obtido os resultados apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos para o teste de McNemar.

Estatística de teste, χ^2	462
Graus de liberdade	1,00
Valor p	0,000*

*Valor p bilateral

Uma vez que o sinal assintótico da estatística de teste obtida foi menor que o nível de significância de 0,05, a hipótese H_0 foi rejeitada, aceitando-se H_1 , ou seja, é possível afirmar, com 95 % de confiança, que existe uma diferença significativa entre as análises instrumentais e as do painel de provadores. Isto significa que houve uma tendência significativa para o erro, por parte dos provadores. O serviço DS100 destina-se à análise sensorial de uma grande quantidade diária de rolhas de cortiça e, conseqüentemente, os provadores estão sujeitos a uma grande variedade e quantidade de aromas. Isto pode provocar uma saturação das células recetoras por adaptação do nariz aos odores, apesar dos horários de intervalo entre as análises sensoriais, ou seja, existe uma grande possibilidade de ocorrerem modificações na sensibilidade devido a exposições prolongadas ao mesmo estímulo ou a estímulos similares, como por exemplo, o odor a mofo. Um outro tipo de erro passível de ocorrer é a probabilidade de os provadores

analisarem lotes com uma grande variedade de concentrações e, em resultado disso, podendo estar expostos a intensidades próximas de aroma ao longo dos lotes, podem ter tendência a atribuir a mesma classificação nas amostras ou perder a sensibilidade após a análise continuada de amostras de elevadas intensidades. Podem ainda ocorrer erros de associação, querendo isto dizer que, ao serem avaliadas, em simultâneo, mais que uma característica (intensidade e diferenciação entre aromas) os resultados obtidos são diferentes daquilo que poderiam ter sido se fossem realizados separadamente. Estes podem ser considerados os fatores mais preponderantes no enviesamento das análises conduzidas de acordo com a organização do serviço DS100, no entanto, apesar deste enviesamento, a realização do serviço é capaz de eliminar uma grande quantidade de amostras contaminadas, o que se reflete na minimização dos impactos económicos na comercialização de rolhas de cortiça contaminadas com TCA por parte da empresa.

4.3. Determinação dos limites de deteção sensorial

Outro objetivo a dar resposta na realização deste projeto foi a determinação dos limites de deteção sensorial de TCA, por parte do painel. Como tal, a partir do software de estatística SPSS, construiu-se a curva ROC, para um intervalo de concentrações de TCA de [1; 10] ppt, que está representada na Figura 4.9. Esta relaciona cada valor de concentração com a capacidade de acerto dos provadores (sensibilidade) na presença de TCA, independentemente da classificação de aroma atribuída às amostras. Para a criação desta curva, foi necessário definir uma direção de teste estatístico, ou seja, definiu-se um critério restrito, a partir do qual a interpretação dos resultados passou por designar que um maior valor de concentração de TCA nas amostras corresponderia a uma maior sensibilidade na deteção do composto. Por outras palavras, definiu-se que uma maior probabilidade de acerto, com o menor erro possível, seria alcançada quanto maior fosse a concentração de TCA nas rolhas de cortiça. Analisando a Figura 4.9 observa-se que a curva obtida se encontra algo próxima da linha diagonal. Numa situação ideal a curva deveria encontrar-se o mais próxima possível do ponto (0,1), ou seja, numa situação em que a sensibilidade e a especificidade dos resultados fossem o mais altas possível, correspondendo ao valor mais elevado possível para a área abaixo da curva, equivalente a uma unidade. Encontrando-se acima da diagonal, a curva obtida, é indicativa de que apesar de poder existir alguma dispersão nos resultados, os provadores possuem alguma sensibilidade para detetar TCA nas rolhas de cortiça. Isto é comprovado pela área abaixo da curva de 0,562. Sendo este valor muito próximo de 0,5 é possível verificar que apesar de os provadores, ao analisarem uma grande quantidade de amostras, terem conseguido detetar uma grande quantidade de rolhas contaminadas, esta capacidade de acerto também

foi acompanhada de uma magnitude de erro considerável para todos os valores de concentração.

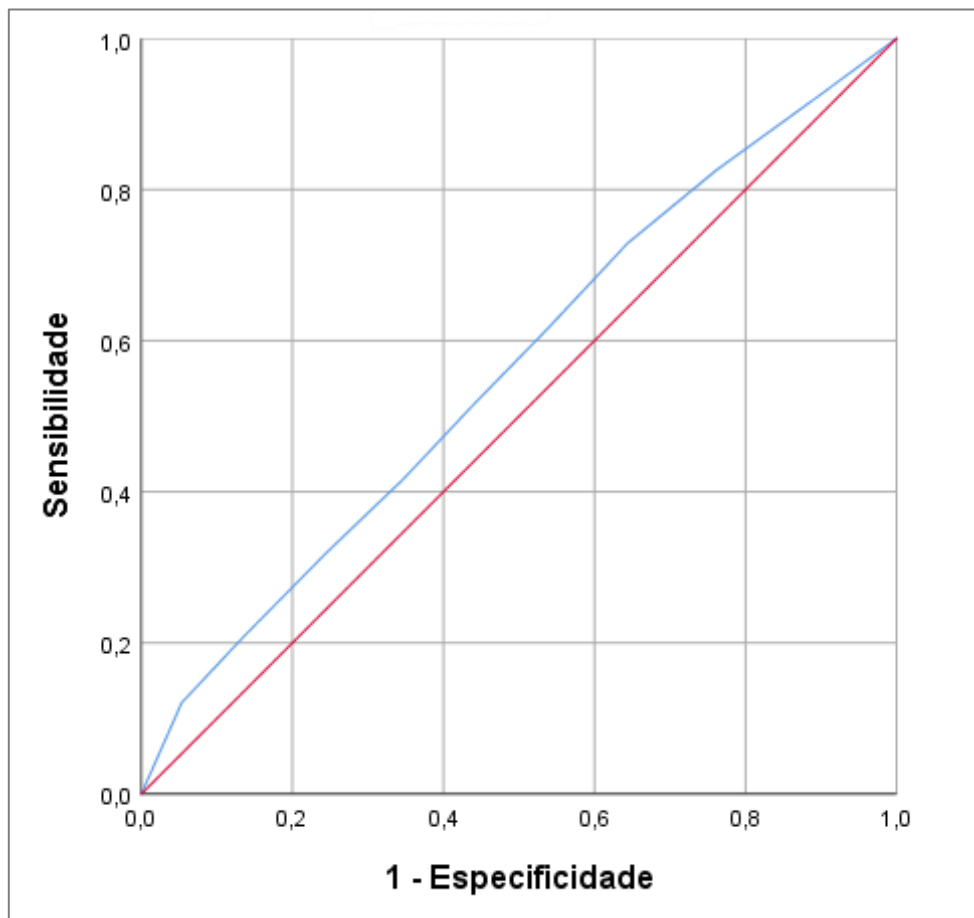


Figura 4.9 – Curva ROC para determinação do limite de detecção sensorial de TCA dos provadores, obtida no software de estatística , SPSS.

Da concretização desta curva resultaram os valores que constam na Tabela 4.5 onde se encontram registados, para cada valor de concentração de TCA, a sensibilidade e 1-especificidade dos resultados dos provadores. A determinação do limite de detecção sensorial, nestas condições, passou pela decisão de que este valor corresponderia à maior diferença observada entre a sensibilidade e (1-especificidade), ou seja, o valor correspondente à maior sensibilidade possível com uma probabilidade menor de amostras identificadas como contaminadas em concentrações superiores à observada. Posto isto, o valor correspondente ao limite de detecção sensorial obtido a partir da curva ROC da Figura 4.9 foi de 3,5 ppt.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos, via SPSS, para a sensibilidade e 1-especificidade, da curva ROC relativa à determinação do limite de deteção sensorial de TCA, independentemente da classificação de intensidade de aroma atribuída.

Concentração de TCA* (ppt)	Sensibilidade	1-Especificidade
0,000	1,000	1,000
1,50	0,918	0,889
2,50	0,825	0,761
3,50	0,729	0,644
4,50	0,617	0,539
5,50	0,514	0,439
6,50	0,416	0,346
7,50	0,318	0,244
8,50	0,210	0,137
9,50	0,121	0,054
11,0	0,000	0,000

*Por defeito o software SPSS considera que o menor valor de corte é o valor mínimo de teste observado menos 1 e o maior valor de corte é o máximo valor de teste observado mais 1. Todos os outros valores de corte correspondem às médias de dois valores de teste observados consecutivos.

Como já foi referido, sendo requerido que os provadores classificassem a intensidade dos aromas nas amostras analisadas, determinou-se, também, os limites de deteção sensorial, para amostras classificadas como possuindo aromas ligeiros e fortes. Desta forma foi possível distinguir a partir de que valores de concentração, os provadores indicariam que o aroma a TCA nas rolhas de cortiça teria maior ou menor intensidade. Assim, à semelhança do limite determinado anteriormente, encontram-se nas Figuras 4.10 e 4.11 as curvas ROC obtidas para a determinação dos limites de deteção referentes às classificações de aroma ligeiro e forte, respetivamente. No que diz respeito à direção de teste aplicada à elaboração da curva relativa à classificação de aromas ligeiros, foi considerado que um menor valor de concentração de TCA resultaria num teste mais positivo, ou seja, resultaria numa maior sensibilidade em discriminar um menor valor de concentração como correspondente a um aroma menos intenso. Para classificações de aromas fortes aplicou-se o raciocínio contrário, considerando-se que um maior valor de concentração de TCA revelaria uma maior sensibilidade dos provadores em identificarem aromas mais intensos. As áreas abaixo da curva obtidas para as classificações de aroma ligeiro e forte, corresponderam, respetivamente a 0,641 e 0,727. Estes valores demonstram que ao contrário do que se verificou para a curva da Figura 4.9 apesar de num panorama global poder ocorrer uma maior magnitude de erro, a discriminação das intensidades de aroma foi realizada com uma sensibilidade maior. Como seria de esperar a área obtida para a classificação de aromas fortes é maior do que a área obtida para

aromas ligeiros. Isto comprova que existiu uma menor propensão para o erro na deteção de TCA, quando a intensidade de aroma verificada nas rolhas é mais elevada.

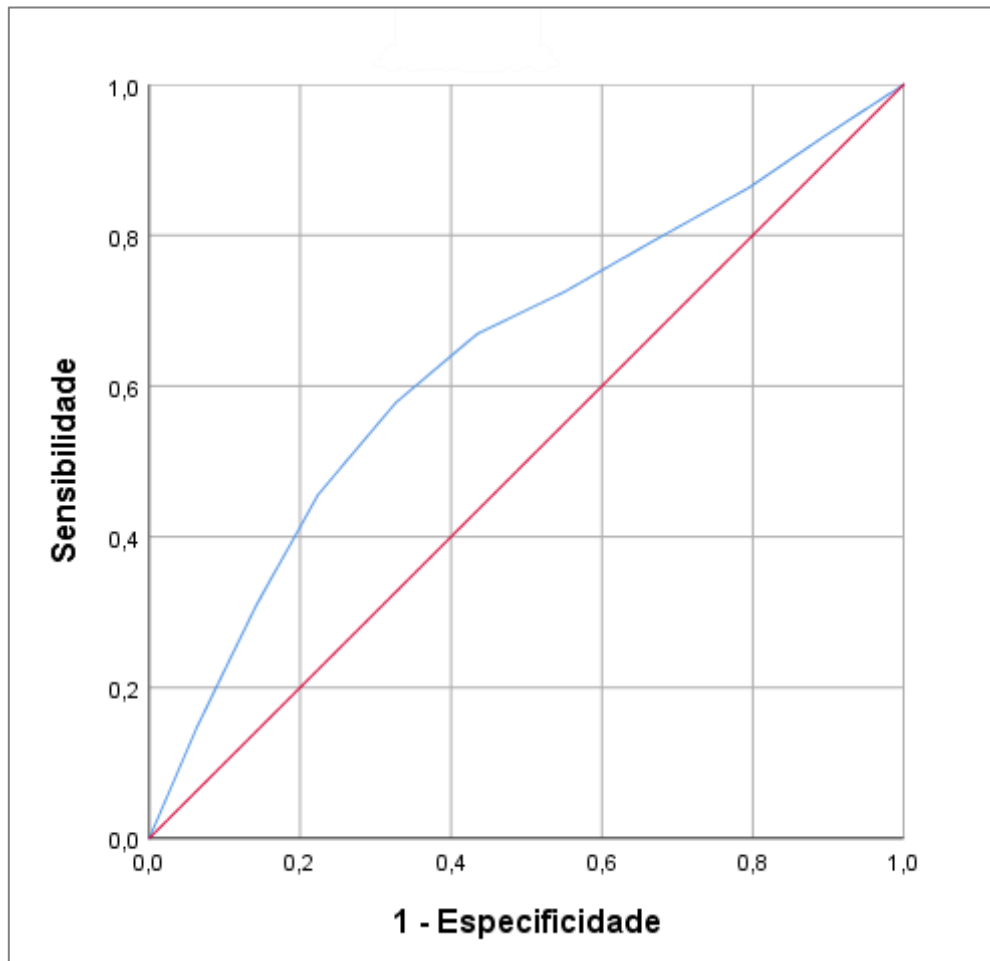


Figura 4.10 - Curva ROC para determinação do limite de deteção sensorial de TCA dos provadores para a classificação de aroma ligeiro, obtida no software de estatística, SPSS.

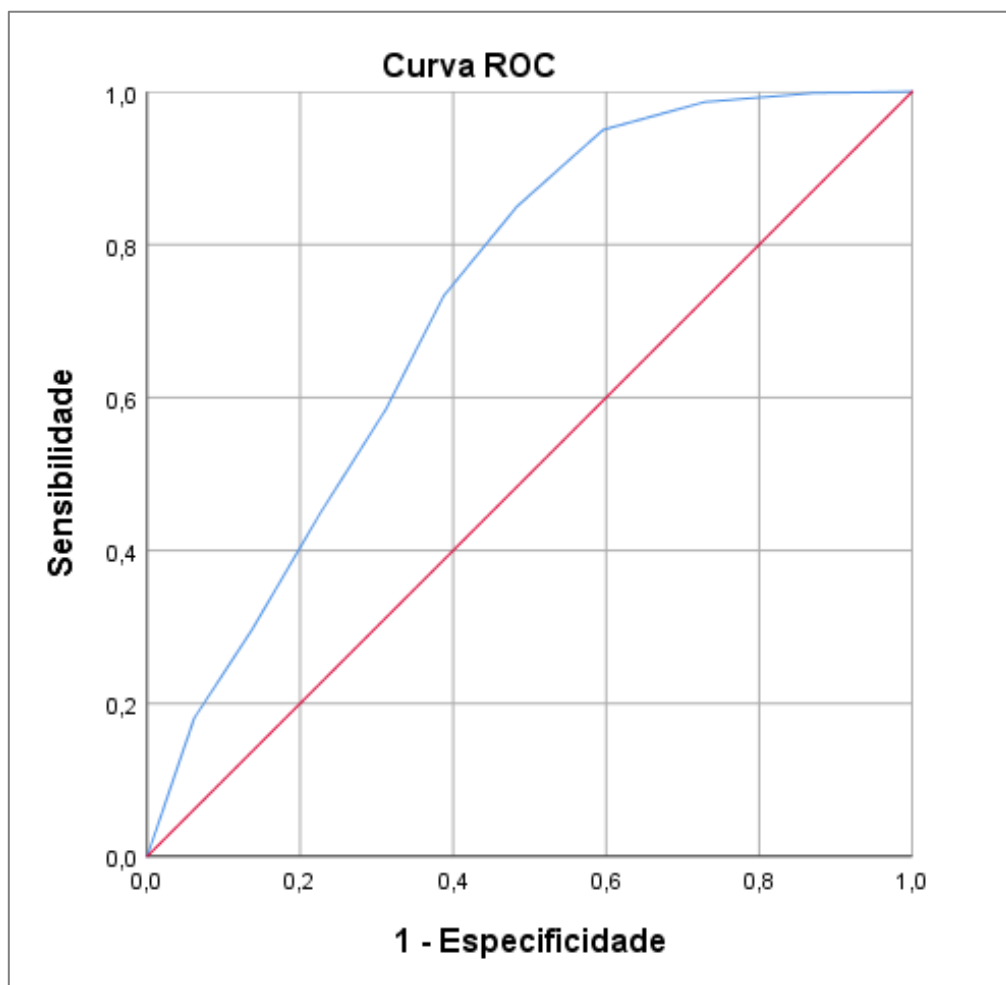


Figura 4.11 - Curva ROC para determinação do limite de deteção sensorial de TCA dos provadores para a classificação de aroma forte, obtida no software de estatística, SPSS.

Nas Tabelas 4.6 e 4.7 encontram-se, para cada valor de concentração de TCA, os valores correspondentes à sensibilidade e a (1-especificidade), relativos às curvas das Figuras 4.10 e 4.11, respetivamente. O mesmo raciocínio seguido para a determinação do limite de deteção referido anteriormente, foi aplicado também na determinação dos limites de deteção para as classificações de aroma ligeiro e forte. Assim sendo, analisando os valores obtidos para cada caso, o limite de deteção sensorial obtido para uma classificação de aroma ligeiro foi de 4,5 ppt e para uma classificação de aroma forte foi, igualmente, de 4,5 ppt. Seria de esperar que o limite de deteção relativo à classificação de um aroma ligeiro fosse próximo ou igual ao limite de deteção determinado ao considerar apenas a deteção de TCA independentemente da intensidade de aroma. Esta ocorrência pode ser explicada pelo facto de se terem classificado como aromas ligeiros uma quantidade considerável de amostras com concentrações mais altas (ver anexo B). Como já foi discutido, a capacidade de discriminar intensidades de aromas pode ser influenciada por uma série de fatores tanto de natureza psicológica como fisiológica. Os provadores ao serviço DS100 analisam quantidades de rolhas, na ordem dos milhares,

todos os dias. Como tal, apesar de ter ocorrido alguma discrepância entre aquilo que seria de esperar dos provadores quanto à habilidade para discriminar intensidades de aromas menos intensos, foi possível comprovar que o treino e experiência dos provadores, habilitou-os a serem capazes de detetar TCA em concentrações muito baixas e identificar uma grande quantidade de amostras contaminadas com TCA, o que traz grandes vantagens económicas para a empresa e valorizando, também, este serviço como uma componente de destaque entre as empresas rolheiras.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos, via SPSS, para a sensibilidade e 1-especificidade, da curva ROC relativa à determinação do limite de deteção sensorial de TCA, para a classificação de aroma ligeiro.

Concentração de TCA * (ppt)	Sensibilidade	1-Especificidade
0,000	0,000	0,000
1,50	0,149	0,064
2,50	0,309	0,142
3,50	0,457	0,224
4,50	0,578	0,327
5,50	0,669	0,435
6,50	0,725	0,551
7,50	0,792	0,667
8,50	0,863	0,794
9,50	0,929	0,892
11,00	1,000	1,000

Tabela 4.7 – Resultados obtidos, via SPSS, para a sensibilidade e 1-especificidade, da curva ROC relativa à determinação do limite de deteção sensorial de TCA, para a classificação de aroma forte.

Concentração de TCA * (ppt)	Sensibilidade	1-Especificidade
0,00	1,000	1,000
1,50	0,998	0,871
2,50	0,986	0,728
3,50	0,950	0,596
4,50	0,850	0,484
5,50	0,733	0,388
6,50	0,584	0,312
7,50	0,450	0,227
8,50	0,297	0,137
9,50	0,181	0,062
11,00	0,000	0,000

4.4. Dashboard de gestão periódica do serviço DS100

Devido à possibilidade de ocorrerem alterações, ao longo do tempo, nas capacidades organoléticas dos provadores, torna-se importante a realização de uma aferição periódica da aptidão dos provadores em detetar TCA nas rolhas de cortiça e de as classificarem nas diferentes intensidades de aroma. Após uma análise dos comportamentos individuais dos provadores, foi definido o modo como os resultados das suas avaliações se conjugavam, de forma, a obter-se uma avaliação final do painel. Tendo em mente este panorama, a partir dos resultados foi construído um painel de resultados dinâmicos (*dashboard*) usando o *Microsoft Office Excel*, representado na Figura 4.12, onde se agrupou e sintetizou todos os gráficos obtidos e representados nas Figuras 4.1 a 4.8 assim como os limites de deteção calculados e discutidos no capítulo 4.3.

Numa perspetiva de se conduzirem posteriores controlos de qualidade do desempenho dos provadores, o ficheiro que foi desenvolvido permite que sejam determinados todos os indicadores que nele constam, de uma forma simples e automática, mediante a substituição dos valores de teste sensorial e de teste de padrão de ouro, com os obtidos em avaliações futuras. A utilização da ferramenta de segmentação de dados possibilitou a criação de filtros das duas principais componentes estudadas neste projeto, sendo elas os provadores e as classificações de aroma atribuídas às rolhas de cortiça (botões de seleção localizados na zona mais à esquerda do *dashboard*). Estes filtros evitam a necessidade de abrir listas suspensas, em folhas de cálculo do *Excel*, para encontrar os resultados desejados e, ao invés disso, o utilizador do *dashboard* pode avaliar os resultados experimentais alterando uma ou mais condições (provador e classificação de aroma ligeiro ou forte) de forma simultânea ou individual. Por outras palavras, este painel visual possibilita a visualização dos resultados experimentais de um, vários ou todos os provadores, assim como para as classificações de aroma com uma simples seleção dos botões apresentados no lado esquerdo do *dashboard*. Através da adição de um novo filtro ou novos filtros no dashboard será possível diferenciar os momentos em que são realizadas novas análises sensoriais (por exemplo, ano ou mês). O *dashboard* possibilita uma atualização regular e periódica dos dados relativos à acuidade sensorial do painel, o que pode permitir identificar possíveis declínios ou melhorias na qualidade do serviço de inspeção. Desta forma, através de uma interface vulgar, moderna, atualizada e minimalista é possível obter as informações pretendidas de forma rápida, útil e acessível para qualquer tipo de utilizador.

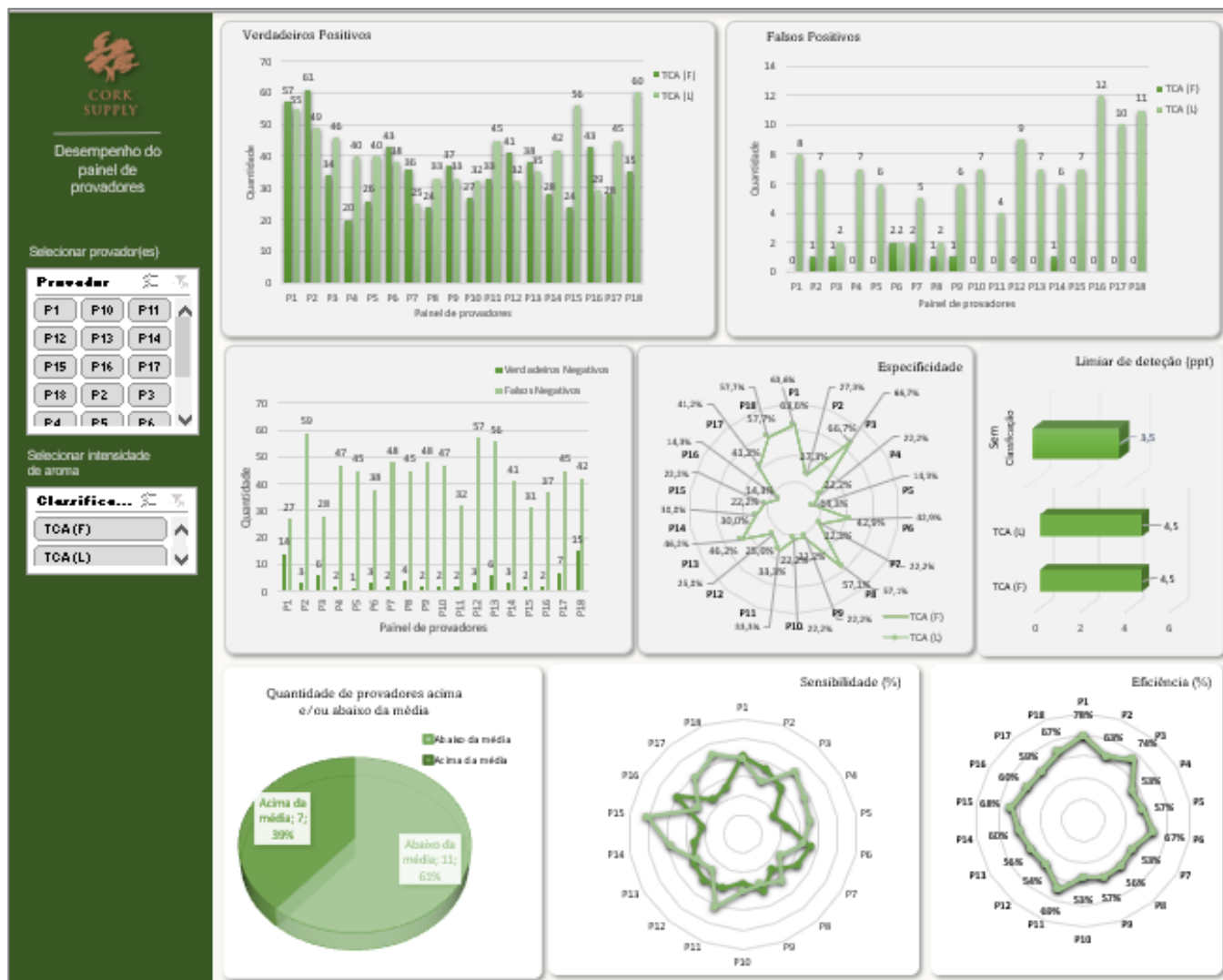


Figura 4.12 – Dashboard de gestão periódica do desempenho do serviço DS100.

5. Conclusões e propostas de trabalho futuro

No decorrer do estágio realizado na empresa Cork Supply, conduziram-se análises sensoriais com vista à avaliação da acuidade sensorial do painel de provadores do serviço DS100 na deteção de TCA em rolhas de cortiça, onde é feita a análise sensorial a 100% das rolhas de cada lote. Como tal, recorreu-se à extração do TCA por microextração em fase sólida (SPME), à quantificação de TCA por cromatografia gasosa (GC/MS), devido tratamento de dados, incluindo a análise estatística para a determinação dos limites de deteção, para as classificações de intensidade de aroma atribuídas às amostras (ligeiro e forte) e ao teste estatístico de *McNemar* de forma a aferir sobre a significância das diferenças observadas entre as respostas dos provadores e a quantificação de TCA.

No que concerne à sensibilidade, especificidade e eficiência dos provadores obtiveram-se resultados, individuais, em intervalos de valores correspondentes a [55,7; 80,6] %, [14,3; 66,7] % e [53,0; 78,3] %, respetivamente. Daqui foi possível concluir que os provadores tiveram uma maior eficiência em detetar TCA em amostras contaminadas do que em amostras não contaminadas. A aplicação do teste de *McNemar* revelou uma estatística de teste com um valor correspondente a 462, resultando num sinal assintótico de 0,000, o que permitiu deduzir que existiram diferenças significativas entre as análises dos provadores e a quantificação de TCA. O limite de deteção do painel de provadores obtido, discrepando qualquer classificação de intensidade de aroma, foi de 3,50 ppt, embora as classificações de aroma ligeiro e forte tenham apresentado igual limite de deteção (4,50 ppt). Estes resultados permitiram concluir que os provadores foram capazes de detetar TCA em rolhas de cortiça em concentrações baixas, no entanto, não conseguiram discriminar com tanta eficiência intensidades de aromas ligeiros, em valores mais baixos de concentração, relativamente a aromas fortes. Em suma foi possível concluir que apesar de ter ocorrido alguma tendência para o erro nas análises sensoriais, os provadores revelaram uma alta capacidade de deteção de TCA a partir de concentrações baixas, o que se reflete numa alta competência para detetar este composto numa ampla quantia de rolhas de cortiça, tal como acontece todos os dias nas análises efetuadas pelo serviço DS100.

Apesar da aptidão do painel de provadores, é de ter em consideração que as suas capacidades olfatórias podem ser alteradas com o tempo. Deste modo, sugere-se como trabalho futuro que a empresa faça uso do *dashboard* criado neste projeto, ou, até mesmo, otimizá-lo, para que seja possível realizar um controlo contínuo e periódico da acuidade sensorial dos provadores. Por outro lado, uma vez que, a propensão para o erro pode ser causada por elevados períodos de exposição a odores muito semelhantes, ou então a

grandes quantidades de amostras contaminadas com aromas intensos, sugere-se como trabalho futuro, o aumento do número de períodos de descanso dos provadores, sem que estes comprometam o horário de trabalho dos mesmos, de modo a reduzir o efeito de memória dos órgãos olfativos de análise para análise. Por fim, é sugerido que, entre análises, os provadores sejam sujeitos, propositadamente, a aromas diferenciadores como forma de diminuir a tendência de erro por associação.

Referências Bibliográficas

Adega. “Vinhos sem rolha, com tampa de rosca, podem envelhecer?” 2020. https://revistaadega.uol.com.br/artigo/vinhos-sem-rolha-com-tampa-de-rosca-podem-envelhecer_12185.html (acedido em 15 de fevereiro de 2021)

Alvarez-Martin, A, & Kavich, G (2021). 2SPME-GC–MS for the off-gassing analysis of a complex museum object, *Microchemical Journal* 167 (4), 1-9.

Alvelos, H (2004). Análise, Desenvolvimento e teste de métodos e Técnicas para Controlo Estatístico em Análise Sensorial, Tese de Doutoramento em Ciências da Engenharia, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 253pp.

Ampuero, S, Bosset, J (2003). The electronic nose applied to dairy products: a review, *Sensors and Actuators* 94 (1), 1-12.

Apcor. “Cork Supply Portugal” 2015. <https://www.apcor.pt/entrevista-cork-supply-portugal/> (acedido em 12 de maio de 2021)

Apcor. “Descortiçamento” 2018a. <https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/descortiçamento/> (acedido em 15 de março de 2021)

Apcor (2019). "Information Bureau, Qualidade" https://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2019/02/QUALIDADE_PT.pdf (versão PDF do documento descarregado em 13 de maio de 2021)

Apcor. “Produtos” 2018b. <https://www.apcor.pt/produtos> (acedido em 5 de março de 2021)

Apcor. “Processo Industrial” 2018c. <https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/percurso-industrial/rolhas-naturais/> (acedido em 1 de março de 2021)

Azevedo, L & Pereira, A (2010). Avaliação Crítica e Implementação Prática de Estudos Sobre a Validade de Testes Diagnósticos - Parte I, *Nascer e Crescer* XIX 19 (4), 77-265.

Batista, T (2016). Análise da incidência de TCA e seus precursores em cortiça e sua relação com as características edafoclimáticas de origem, Tese de Mestrado em Bioquímica, Departamento de Química da Universidade de Aveiro. 107pp.

Borges, I (2018). Controlo de qualidade na Indústria das Rolhas de Cortiça. Caso de Estudo: PrecisionElite, Tese de Mestrado em Bioquímica, Departamento de Química da Universidade de Aveiro. 77pp.

Bortoluzzi, J (2007). Aplicação da técnica de SPME-GC-MS na determinação dos produtos voláteis gerados na degradação térmica de polímeros, Tese de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 155pp.

Burkert, J. “Métodos Sensoriais” 2013. <http://www.sabercom.furg.br/> (acedido em 25 de junho de 2021)

Cação, R. “Testes estatísticos, testes paramétricos e não paramétricos” 2010. <https://pt.slideshare.net/rosariocacao/testes-parametricos-e-nao-parametricos-3396639> (acedido em 24 de junho de 2021)

Campos, G, 2002, Estatística Prática para Docentes e Pós-Graduandos. São Paulo (Brasil): Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. 59pp-

Chatonnet, P, Bouton, S, & Labadie, D (2004). Identification and Responsibility of 2,4,6-Tribromoanisole in Musty, Corked Odors in Wine. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (5), 1255-1262.

Cork Supply. “História” 2021a. <https://corksapply.com/pt/sobre-nos/historia> (acedido em 15 de fevereiro de 2021)

Cork Supply. “Sustentabilidade” 2021b. <https://corksapply.com/pt/sobre-nos/sustentabilidade> (acedido em 15 de fevereiro de 2021)

Findlaya, C, Castura, J, Schlich, P & Lesschaeve, I (2006). Food preferences and factors influencing food selectivity for children with autism spectrum disorders, National Library of Medicine 27 (4), 63-353

Cravero, C, Bonello, F, Pazo, M, Tsolakis, A & Borsa, D (2015). The sensory evaluation of 2,4,6-trichloroanisole in wines, Journal of the Institute of Brewing 121 (3), 411–17.

Cristiano, M (2017). Sensibilidade e Especificidade na Curva ROC Um Caso de Estudo, Tese de mestrado em Gestão de Sistemas de Informação Médica, Faculdade de Medicina da Universidade do Porto. 126pp.

Demertzi, M, Silva, R, Neto, B, Dias, A & Arroja, L (2016). Cork stoppers supply chain: Potential scenarios for environmental impact reduction, Journal of Cleaner Production 112 (3), 24-1985.

Feltrer, R, Álvarez-Rodríguez, L, Barreiro, C, Godio, P, Coque, R (2010) Characterization of a novel 2,4,6-trichlorophenol-inducible gene encoding chlorophenol

O-methyltransferase from *Trichoderma longibrachiatum* responsible for the formation of chloroanisoles and detoxification of chlorophenols, *Fungal Genet Biol* 47(5),458–67.

Firmino, M (2015). Testes de hipóteses: uma abordagem não paramétrica, Tese de Mestrado em matemática para professores, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. 99pp.

Fraia, A. “Sim, é possível envelhecer vinhos com tampa de rosca” 2021. https://revistaadega.uol.com.br/artigo/sim-e-possivel-envelhecer-vinhos-com-tampa-de-rosca_13001.html (acedido em 20 de abril de 2021)

Gardner, J.W. and Bartlett, P.N. (1994) A Brief History of Electronic Noses. *Sensors & Actuators B Chemical* 18 (19), 210-211.

González-García, S, Dias, A & Arroja, L (2013). Life-cycle assessment of typical portuguese cork oak woodlands, *Science of the Total Environment*. 453, 355–364.

Gostelow, P, Parsons, A, Stuetz, M. (2001). Odour measurements for sewage treatment works, *Water Research* 35 (3), 579-597.

Guerche, S, Dauphin, B, Pons, M, Blancard, D & Darriet, P (2006). Characterization of some mushroom and earthy off-odors microbially induced by the development of rot on grapes, *Agric. Food Chem*, 54 (24), 9193–9200.

Hung, Y, Hwang, Y, Wang, C & Terng, H (2013). Finding the optimal threshold of a parametric roc curve under a continuous diagnostic measurement, *Statistical Journal*, 16 (1), 23–43

Junikka, L. (1994). Macroscopic bark terminology, *IAWA Journal* 15 (1), 3–45

ISO/FDIS (2020). Sensory evaluation — Methodology for sensory evaluation by soaking, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.

Kalit, M, Ksenija, M, Samir, K, Nada, V, & Jasmina, H. 2014. Application of electronic nose and electronic tongue, *The dairy Industry*. 64 (4), 44-228.

Leitão, Nuno. “A Cortiça – Tecido vegetal renovável” 2009. <http://naturlink.pt/article.aspx?menuid=3&cid=11344&bl=1&viewall=true> (acedido em 19 de março de 2021)

Lord, Heather, e Janusz Pawliszyn. (2000). Evolution of solid-phase microextraction technology, *Journal of Chromatography*. 885 (1–2), 153–93.

Lorenzo, C, Zalacain, A, Alonso, G e Salinas, R (2006). Non-destructive method to determine halophenols and haloanisoles in cork stoppers by headspace sorptive extraction, *Journal of Chromatography A*. 1114 (2), 250–54.

Martinho, R. (2015). Determinação de pesticidas por cromatografia gasosa com deteção por captura eletrónica (GC-ECD) e por cromatografia líquida associada a espectrometria de massa (LC-MS/MS), Tese de Mestrado em Química Tecnológica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. 211pp.

McHugh, M , (2013). The Chi-square test of Independence, *Biochemia Medica* 23 (2), 143–149.

McNemar, Quinn (1947). Note on the sampling error of the difference between correlated proportions or percentages. *12 (2)*, 153–157.

Melo, B, Pereira, H & Pinto, R (1994). Yield and quality in the production of cork stoppers, *European Journal of Wood and Wood Products* 52 (4), 211-214.

Mendanha, L (2015). Estudo da qualidade sensorial de rolhas de cortiça natural, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 70pp.

Mendes, A & Filomena E. (2014). Controlo de TCA e outros off-flavours na cortiça, Tese de Mestrado em Tecnologia Química, Escola Superior de Tecnologia do Instituto Politécnico de Tomar. 47pp.

Moreira, C. (2014). Conceção e Desenvolvimento de um Dashboard para uma Loja de Retalho Online, Tese de Mestrado em Engenharia de Serviços e Gestão, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 45pp.

Neto, P (2005). Compostos voláteis associados a defeitos de cortiça de *Quercus suber* L.: Estudo dos efeitos de matriz por micro-extracção em fase sólida na região de espaço de cabeça, Tese de Mestrado em Química, Departamento de Química da Universidade de Aveiro. 120pp.

Pereira, F. (2020) “Tempo de descortçar” <https://vozdocampo.pt/2020/08/02/tempo-de-descorticar/> (acedido em 30 de março de 2021)

Pereira, I. (2017) “Avaliação de parâmetros sensoriais de rolhas de cortiça” Tese de mestrado em Bioquímica alimentar, Departamento de Química da Universidade de Aveiro. 82pp.

Piedade, Maria. (2011). Business Intelligence no suporte ao conceito e à prática de Student Relationship Management em instituições de Ensino Superior, Tese de Doutoramento em Tecnologias e Sistemas de Informação, Faculdade de engenharia da Universidade do Minho. 267pp.

Prak, S, Ziya, G, Joseph, G, Pierre, G & Schorr-Galindo, S (2007). Fungal strains isolated from cork stoppers and the formation of 2,4,6-trichloroanisole involved in the cork taint of wine, *Food Microbiology* 24 (3), 80-271.

Ragazzo-Sanchez, A, Chalier, P, Chevalier-Lucia, D, Calderon-Santoyo, M & Ghommidh, C (2009). Off-flavours detection in alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 140 (1), 29–34.

Sensory Business. “Conteúdos Sobre Vinhos” 2020. <https://www.sensorybusiness.com/post/screw-cap> (acedido em 19 de março de 2021)

Silva, S (2018). O controlo de gestão e o desempenho organizacional: Estudo de caso: a relação da sua dependência no setor empresarial, Tese de mestrado em Auditoria, Instituto Superior de Contabilidade e administração do Politécnico do Porto. 65pp.

Simpson, F & Sefton, A (2007). Origin and Fate of 2,4,6-Trichloroanisole in Cork Bark and Wine Corks, *Australian Journal of Grape & Wine Research* 13 (2), 106-116.

Staples, E. 1994. Detecting 2,4,6 TCA in Corks and Wine Using the zNose™. 805-480-1994 (versão PDF do documento descarregado em 30 de março de 2021)

Tanner, H., Zanier, C., e Würdig, C (1981). Analytical differentiation of mufon and cork taste in wine. *Swiss magazine for fruit and wine growing*, 117 (1), 752-757.

Webster .2021. “What is Gas Chromatography-Mass Epectrometry (GC-MS)” (versão PDF do documento descarregado em 14 de maio de 2021)


Wexler, S, Shaffer, J & Cotgreave, A ,2017, *The big book of dashboards, visualizing your data using real-world business scenarios* Nova Jérсия (Califórnia): Wiley, 146pp.

Zulkify, H, Roslan, A, Hamid, S, Hamdan, e Huyop, F (2010). Biodegradation of low concentration of monochloroacetic acid-degrading *Bacillus* sp. TW1 isolated from terengganu water treatment and distribution plant, *Journal of Applied Sciences* 10 (22), 44-2940.

Anexos

A. Formulário de análise sensorial

Na Figura A.1 encontra-se representado o formulário de análises sensoriais individuais a preencher por cada provador do serviço DS100.



TESTE SENSORIAL

Data: ___ / ___ / ___ PROVADOR: _____

Frasco	TCA		Mofo		Off's	Frasco	TCA		Mofo		Off's	Frasco	TCA		Mofo		Off's	Frasco	TCA		Mofo		Off's
	F	L	F	L			F	L	F	L			F	L	F	L			F	L	F	L	
1						51						101						151					
2						52						102						152					
3						53						103						153					
4						54						104						154					
5						55						105						155					
6						56						106						156					
7						57						107						157					
8						58						108						158					
9						59						109						159					
10						60						110						160					
11						61						111						161					
12						62						112						162					
13						63						113						163					
14						64						114						164					
15						65						115						165					
16						66						116						166					
17						67						117						167					
18						68						118						168					
19						69						119						169					
20						70						120						170					
21						71						121						171					
22						72						122						172					
23						73						123						173					
24						74						124						174					
25						75						125						175					
26						76						126						176					
27						77						127						177					
28						78						128						178					
29						79						129						179					
30						80						130						180					
31						81						131						181					
32						82						132						182					
33						83						133						183					
34						84						134						184					
35						85						135						185					
36						86						136						186					
37						87						137						187					
38						88						138						188					
39						89						139						189					
40						90						140						190					
41						91						141						191					
42						92						142						192					
43						93						143						193					
44						94						144						194					
45						95						145						195					
46						96						146						196					
47						97						147						197					
48						98						148						198					
49						99						149						199					
50						100						150						200					

F - Forte L - Ligeiro

APRECIAÇÃO GERAL: LIMPO POUCO LIMPO

OBSERVAÇÕES

Figura A.1 - Formulário de análises sensoriais individuais.

B. Análise sensorial do painel de provadores

Em conformidade com as respostas obtidas pelo painel do serviço DS100, encontram-se representadas nas Tabelas B.1 a B.18 as classificações de aroma atribuídas, por cada provador, para as respetivas amostras analisadas, assim como a concentração de TCA correspondente.

Tabela B.1 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 1.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	14	5	7	2	4	3	0	0	3	0	0	2	161
	Ligeiro	8	5	13	7	6	7	3	0	1	2	2	4	
	Forte	0	0	1	6	7	4	7	0	7	7	8	3	

Tabela B.2 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 2.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	3	3	10	3	4	7	4	0	10	9	3	0	180
	Ligeiro	7	7	8	4	8	3	3	0	4	3	0	5	
	Forte	1	0	1	3	4	3	8	0	9	10	9	3	

Tabela B.3 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 3.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	6	4	4	6	2	2	4	0	3	0	1	0	117
	Ligeiro	2	8	6	4	3	3	2	0	5	5	3	2	
	Forte	1	0	0	1	5	6	4	0	3	3	7	2	

Tabela B.4 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 4.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	2	3	7	6	3	4	4	0	4	7	3	0	116
	Ligeiro	7	7	3	5	7	4	4	0	2	1	3	1	
	Forte	0	0	0	0	0	3	3	0	5	0	5	2	

Tabela B.5 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 5.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	1	4	8	3	6	4	5	0	6	3	1	1	118
	Ligeiro	6	7	6	7	4	3	1	0	3	3	4	1	
	Forte	0	0	0	0	1	3	4	0	3	3	5	2	

Tabela B.6- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 6.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	3	5	3	3	5	5	1	0	6	3	4	1	126
	Ligeiro	2	5	8	9	6	5	1	0	0	0	0	2	
	Forte	2	0	0	0	4	2	9	0	6	5	6	4	

Tabela B.7- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 7.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	2	6	3	6	4	2	6	0	7	3	4	1	118
	Ligeiro	5	4	5	4	2	1	1	0	1	0	2	4	
	Forte	2	0	1	1	4	4	3	0	4	5	5	6	

Tabela B.8 - Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 8.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	4	7	2	4	4	3	5	0	6	4	3	1	109
	Ligeiro	2	2	4	3	5	6	3	0	2	3	3	2	
	Forte	1	1	0	0	1	1	2	0	4	1	5	5	

Tabela B.9- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 9.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	2	6	5	6	5	4	6	0	3	2	3	0	127
	Ligeiro	6	4	5	7	4	0	0	0	3	4	3	2	
	Forte	1	0	0	0	7	8	5	0	5	3	4	3	

Tabela B.10- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 10.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	2	6	4	7	5	6	5	0	3	5	0	0	115
	Ligeiro	7	4	4	4	3	0	2	0	2	2	7	1	
	Forte	0	0	0	0	3	4	5	0	6	2	4	2	

Tabela B.11- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 11.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	2	3	5	3	3	6	3	0	1	3	2	0	116
	Ligeiro	4	7	3	10	3	3	2	0	3	1	7	2	
	Forte	0	0	1	0	5	2	7	0	7	5	2	2	

Tabela B.12- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 12.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	3	4	10	8	7	6	4	0	9	3	2	0	142
	Ligeiro	9	6	5	4	5	1	2	0	2	1	2	1	
	Forte	0	0	0	2	1	5	5	0	1	5	9	10	

Tabela B.13- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 13.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	6	5	5	8	8	5	8	0	5	4	3	0	142
	Ligeiro	7	6	8	5	2	2	1	0	3	1	1	2	
	Forte	0	0	0	1	3	5	2	0	4	4	9	9	

Tabela B.14- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 14.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	3	5	3	3	4	4	5	0	3	7	1	0	121
	Ligeiro	6	6	5	5	4	4	1	0	6	4	4	0	
	Forte	1	0	0	2	3	4	4	0	4	1	5	3	

Tabela B.15- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 15.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	2	5	3	3	3	4	2	0	3	2	3	0	120
	Ligeiro	7	5	5	6	8	7	5	0	5	6	2	3	
	Forte	0	0	1	1	0	1	3	0	5	4	5	0	

Tabela B.16- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 16.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	2	5	5	5	5	3	2	0	3	2	2	0	123
	Ligeiro	12	4	5	5	2	3	1	0	1	2	1	0	
	Forte	0	0	0	2	5	5	7	0	7	5	7	4	

Tabela B.17- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 17.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	7	5	7	7	4	4	4	0	4	5	2	0	135
	Ligeiro	10	6	7	6	4	6	3	0	3	3	2	0	
	Forte	0	0	1	1	4	3	4	0	4	1	6	1	

Tabela B.18- Informação relativa às análises sensoriais efetuadas pelo provador 18.

	Concentração de TCA (ppt)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	Total
Total de rolhas analisadas por classificação de aroma	Sem aroma	15	4	7	7	4	5	3	0	3	2	4	0	163
	Ligeiro	11	10	11	7	8	5	4	0	3	5	3	0	
	Forte	0	0	1	1	1	5	4	0	5	3	4	7	