



Impacto de defeitos de rolhas no desempenho da vedação de garrafas de vinho de mesa e do Porto

SARA FARÓIA GONÇALVES

novembro de 2022

**Impacto de defeitos de rolhas no desempenho da vedação de
garrafas de vinho de mesa e do Porto**

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química, área de especialização Qualidade

Sara Faróia Gonçalves
nº 1200127

Local: Symington Family Estates, Vinhos S.A

Orientadores:

Eng.^a Cláudia Santos
Dra. Maria Teresa Pereira de Oliva Teles Moreira

25 de Outubro, 2022

Agradecimentos

Queria começar por agradecer às pessoas mais importantes da minha vida, aos meus pais, pelo apoio incondicional, ajuda, esforço e amor que me dão em todos os momentos da minha vida. É por causa deles que consigo estar onde estou hoje, obrigada por tudo! Ao meu namorado pelo apoio que me dá todos os dias e por acreditar sempre em mim!

Obrigada a toda a minha família e amigos que me apoiaram nesta etapa da minha vida.

Obrigada às minhas orientadoras, Engenheira Cláudia Santos e Maria Teresa Pereira de Oliva Teles Moreira pela disponibilidade e pelo apoio prestado ao longo de todo o estágio. Queria agradecer a toda a equipa do Departamento de Qualidade e Materiais da Symington, à Susana, ao Rui, ao Senhor Aníbal, ao Zé Manel, ao João, à Rita e ao Manel. Obrigada por me fazerem crescer, por me ensinarem e por ajudarem sempre que precisei. Obrigada, também às minhas colegas de estágio, Eduarda e Cecília pelos momentos que passamos durante este período. Queria ainda agradecer a toda a gente da Symington que me acolheu e ajudou no decorrer do estágio.

Resumo

A dissertação foi realizada na Symington Family Estates, Vinhos S.A e enquadra-se no mestrado de engenharia química no ramo da qualidade do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

O tema deste projeto teve como objetivo estudar qual o impacto de defeitos de rolhas no desempenho da vedação nas garrafas de vinho de consumo tinto e do Porto. Para isso foram analisadas 50 rolhas, que foram divididas em 2 fases. A primeira foi realizada no ano de 2019 e foram analisadas 10 rolhas com defeitos visuais (anos secos), e a segunda foi realizado no ano de 2022 e foram analisadas 40 rolhas, em que 10 tinham um problema no tratamento de superfície e as restantes tinham defeitos visuais. O objetivo foi avaliar o impacto da utilização de rolhas com problemas no tratamento de superfície e defeitos visuais na estanquicidade de uma garrafa de vinho e verificar se ocorre progressão capilar.

Foram analisados parâmetros importantes para este estudo tais como, humidade, pressão interna e forças de extração. Realizou-se uma análise ao vinho para verificar se os valores iniciais de alguns parâmetros tinham diferença estatística significativa, quando comparados com os valores após o engarrafamento com rolhas com defeitos. Por último realizou-se um simulador de anomalias, onde se tem em consideração alguns parâmetros que possam levar a acontecer progressão capilar (rolha, garrafa, volume, temperaturas e câmara de expansão). Das 50 rolhas analisadas, em 20 delas ocorreu progressão capilar do vinho, destas só 2 é que tiveram progressão superior a 50 % (valor máximo aceitável), sendo que 1 delas comprometeu a vedação da garrafa visto que ocorreu fuga de vinho.

Palavras-Chave

Rolhas, Vinho do Porto e de Consumo, Progressão Capilar do vinho, Defeitos visuais, Tratamento de superfície

Abstract

The dissertation was completed at Symington Family Estates, Vinhos S.A as part of the master's degree in chemical engineering, quality, at the Instituto Superior de Engenharia do Porto.

This project's goal was to investigate the effect of cork defects on the sealing performance of consumer and port wine bottles. 50 corks were analyzed for this, which were divided into two phases. The first was performed in 2019 and analyzed 10 stoppers with visual defects (dry years), and the second was performed in 2022 and analyzed 40 stoppers, 10 of which had a problem with the surface treatment and the rest had visual defects. The goal was to determine whether capillary progression occurs when using stoppers with surface treatment issues and visual defects on the watertightness of a bottle of wine.

Humidity, internal pressure, and extraction forces were all examined as important parameters for this study. An analysis was performed on the wine to determine whether the initial values of some parameters differed statistically from the values after bottling with defective corks. Finally, an anomaly simulator was run, with some parameters that could lead to capillary progression taken into account (cork, bottle, volume, temperatures and headspace). Of the 50 corks examined, 20 had capillary progression of the wine, with only two having a progression of more than 50% (maximum acceptable value), and one compromising the bottle's sealing due to a leak of wine.

Keywords

Stoppers, Port and Consumer Wine, Wine Capillary Progression, Visual Defects, Surface Treatment

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e Objetivos	1
1.2 A empresa	1
2. Estado de Arte	3
2.1 Cortiça.....	3
2.1.1 Estrutura da cortiça	4
2.1.2 Composição Química e Propriedades	6
2.2 Produção de rolhas naturais	8
2.2.1 Remoção do TCA	9
2.2.2 Tratamentos de Superfície	10
2.3 Defeitos visuais das rolhas.....	10
2.4 Ligação entre o Vinho e o Vedante.....	12
2.5 Rolhamento	14
3. Procedimento experimental	17
3.1 Engarrafamento das garrafas em 2022.....	17
3.2 Engarrafamento das garrafas de 2019	19
3.3 Procedimentos.....	19
3.3.1 Humidade	20
3.3.2 Pressão Interna	20
3.3.3 Força de extração	21
3.3.4 Massa	22
3.3.5 Progressão Capilar	23
3.3.6 Absorção	23
4. Resultados e Discussão	25
4.1 Rolhas com defeitos visuais.....	25

4.1.1 Rolhas engarrafadas em 2022	25
4.1.2 Rolhas engarrafadas em 2019	34
4.2 Progressão capilar e Absorção nas rolhas	35
4.2.1 Rolhas engarrafadas em 2019	35
4.2.1.1 Defeito dos anos secos	35
4.2.1.2 Defeito dos anos secos	37
4.2.2 Rolhas engarrafadas em 2022	39
4.2.2.1 Defeito do bicho	39
4.2.2.2 Defeito da fenda	41
4.2.2.3 Defeito de caleira	43
4.2.2.4 Defeito da barriga.....	44
4.2.2.5 Defeito da costa.....	46
4.2.2.6 Defeito do mal ponçada.....	47
4.2.2.7 Defeito do verde e marca de broca.....	48
4.2.2.8 Tratamento de superfície	49
4.2.3 Análise de resultados do engarrafamento de 2019 vs 2022.....	51
4.3 Humidade, Pressão Interna e Força de Extração	51
4.3.1 Rolhas engarrafadas em 2022	52
4.4 Análise ao Vinho.....	55
4.4.1 Engarrafamento de 2022	55
4.5 Simulador de Anomalias.....	58
5. Conclusão e Propostas de melhorias para projetos futuros.....	63
5.1 Conclusão.....	63
5.2 Propostas de melhorias para projetos futuros	64
Bibliografia	67
Anexos	69
Anexo A – Progressão Capilar.....	69

Anexo B – Absorção	70
Anexo C – Análise ao vinho	71

Índice de Figuras

Figura 2.1. Crescimento esquemático do sobreiro. A – Cortiça, tecido suberoso; B – Mudança do tecido suberoso para o tecido felogénio; C – Tecido felogénio; D – Entrecasco; E – Mudança do entrecasco para madeira; F – Madeira; G – Costa, parte exterior da cortiça; H – Canais lenticulares; I – Área para a produção de rolhas de cortiça; J – Crescimento anual dos anéis. Adaptado de (Silva et al., 2005).....	4
Figura 2.2. Representação da formação da cortiça. Adaptado de (Vieira, 2011).....	5
Figura 2.3. Direções da cortiça (Cordeiro, 1998).....	6
Figura 2.4. Estrutura da cortiça observada através da microscopia eletrónica de varrimento. a) Secção tangencial; b) Secção radial; c) Secção transversal (Pereira, 2007a).....	6
Figura 2.5. Representação esquemática da transferência de oxigénio. (1) – Transferência de oxigénio através dos poros do vedante; (2) – Transferência de oxigénio através da difusão na interface e a garrafa e (3) - Transferência de oxigénio através do oxigénio que sai do vedante, que ocorre devido a compressão durante o engarrafamento do vinho. Adaptado de (Silva et al., 2011).....	13
Figura 3.1. Garrafa utilizada no engarrafamento das 10 garrafas	18
Figura 3.2. Garrafa utilizada no engarrafamento das 30 garrafas	18
Figura 3.3. Higrómetro eletrónico.....	20
Figura 3.4. Vacuómetro digital	21
Figura 3.5. Equipamento de medição da força de extração da rolha	22
Figura 3.6. Balança analítica.....	22
Figura 3.7. Exemplo de medição da progressão capilar na rolha.....	23
Figura 4.1. Rolhas utilizadas no engarrafamento.....	34
Figura 4.2. Rolhas utilizadas no engarrafamento das 3 garrafas.....	34
Figura 4.3. Pior face das rolhas utilizadas no engarrafamento de 2019, após a extração.	36
Figura 4.4. Progressão capilar no interior da rolha número 4.....	36
Figura 4.5. Pior face das rolhas utilizadas no engarrafamento de 2019, após a extração.....	37
Figura 4.6. Progressão capilar das rolhas possuindo o defeito do bicho.....	39
Figura 4.7. Exemplo de uma rolha com progressão capilar devido ao defeito do bicho	41
Figura 4.8. Exemplo de uma rolha com progressão capilar devido ao defeito do bicho	41
Figura 4.9. Rolhas com o defeito da fenda após a extração e respetiva progressão capilar ...	42
Figura 4.10. Rolhas com defeitos da caleira e respetiva progressão capilar após extração	43

Figura 4.11. Rolhas com defeito da barriga e respetiva progressão capilar, após extração....	45
Figura 4.12. Rolhas com o defeito da costa após extração e respetiva progressão capilar	46
Figura 4.13. Rolhas com o defeito do mal ponçada após a extração e respetiva progressão capilar	47
Figura 4.14. Rolha com o defeito da marca de broca após extração e respetiva progressão capilar	48
Figura 4.15. Rolha com o defeito do verde após extração e respetiva progressão capilar.....	48
Figura 4.16. Rolha com problemas no tratamento de superfície após extração e respetiva progressão capilar.....	49
Figura 4.17. Gráfico da humidade antes do engarrafamento e após a extração das rolhas com problemas no tratamento de superfície.....	52
Figura 4.18. Gráfico da humidade antes do engarrafamento e após a extração das rolhas com bichos e fendas	53
Figura 4.19. Gráfico da humidade antes do engarrafamento e após a extração das rolhas com caleiras, barriga, costa, mal ponçadas, costa, verde e marcas de broca	53
Figura 4.20. Gráfico da pressão interna das amostras de rolhas com defeitos visuais	54
Figura 4.21. Gráfico da força de extração das amostras de rolhas com defeitos visuais	55
Figura 4.22. Excel do simulador de anomalias realizado.....	60

Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Condições de armazenamento das 40 garrafas engarrafadas em 2022.....	18
Tabela 3.2. Condições de armazenamento das 10 garrafas engarrafadas em 2019.....	19
Tabela 4.1. Número de garrafas engarrafadas com Vinho do Porto, os respetivos defeitos encontrados nas rolhas e os códigos dos defeitos	25
Tabela 4.2. Fotografias das rolhas possuindo o defeito do bicho e respetiva identificação. As rolhas foram introduzidas no mesmo sentido observado pela fotografia.....	26
Tabela 4.3. Fotografias das rolhas com fendas, identificação das mesmas e o comprimento das fendas. A fenda da rolha 2F1, 2F5, 2F6 e 2F7 não estiveram em contacto com o vinho	28
Tabela 4.4. Fotografias das rolhas possuindo caleiras e a sua identificação. As rolhas 3C1 e 3C4 não estiveram em contacto com o vinho	30
Tabela 4.5. Fotografia das rolhas com o defeito denominado de barriga e a respetiva identificação. Rolhas introduzidas no mesmo sentido observado pela fotografia, à exceção da rolha 4BA3	31
Tabela 4.6. Fotografias das rolhas mal ponçadas e a sua identificação. Rolhas introduzidas no sentido que se observa pelas fotografias	32
Tabela 4.7. Fotografias das rolhas com costa e a respetiva identificação. Rolhas introduzidas no sentido observado pelas fotografias	32
Tabela 4.8. Fotografias das rolhas com o defeito do verde (7V) e marcas de broca (8M). Rolhas introduzidas com o mesmo sentido que se observa nas fotografias.....	33
Tabela 4.9. Medições de temperatura e humidade do laboratório de 2019 a 2022	35
Tabela 4.10. Progressão capilar das rolhas após extração.....	37
Tabela 4.11. Progressão capilar em mm e % das 3 rolhas após a extração.....	38
Tabela 4.12. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas com bicho após extração	40
Tabela 4.13. Progressão capilar e absorção das rolhas após extração.....	42
Tabela 4.14. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração.....	44
Tabela 4.15. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração.....	45
Tabela 4.16. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração.....	46
Tabela 4.17. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração.....	47
Tabela 4.18. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração.....	49
Tabela 4.19. Progressão em mm e % e absorção das rolhas após extração	50

Tabela 4.20. Informações sobre o vinho no momento antes e após o engarrafamento.....	56
Tabela 4.21. Valor-p da média dos valores dos parâmetros analisados	57
Tabela A.1. Valores do comprimento das 30 rolhas com os diversos defeitos.....	69
Tabela A.2. Valores do comprimento das 10 rolhas com problemas no tratamento de superfície	70
Tabela B.1. Valores da massa inicial e após a extração das 30 rolhas com os diversos defeitos	70
Tabela B.2. Valores da massa inicial e após a extração das rolhas que continham um problema no tratamento de superfície	71
Tabela C.1. Resultados do álcool após o tempo de estágio, valor de t e valor-p de cada amostra	72

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Objetivos

O presente estágio curricular foi realizado no âmbito da dissertação do Mestrado de Engenharia Química, no ramo da Qualidade, e foi desenvolvido na empresa Symington Family Estates – Vinhos S.A, no departamento de Qualidade de Materiais e Produto Acabado na Quinta de Santo António, em Vila Nova de Gaia.

Este trabalho tem como tema estudar o impacto das rolhas na estanquicidade da garrafa e na progressão capilar, quando vedado com rolhas possuindo defeitos visuais e com problemas no tratamento de superfície, em vinho de mesa e do Porto. Para isso foram definidos os seguintes objetivos:

- Caracterizar quais os defeitos com maior impacto para produzir progressão capilar;
- Verificar qual o efeito do defeito na qualidade visual da rolha e no vinho;
- Utilizar a visão artificial para realizar um crivo aos defeitos da rolha;
- Avaliar a ligação do nível de compressão das maxilas à qualidade de desempenho das rolhas;
- Redefinir as especificações e o nível de defeitos aceitável nas especificações;
- Criar um simulador para análises de anomalias de rolhas.

1.2 A empresa

A Symington Family Estates – Vinhos S.A é o maior proprietário de vinhas do Vale do Douro e um dos maiores produtores de vinho português. Esta empresa, criada por uma família de origem britânica que reside e trabalha em Portugal desde o século XIX, é neste momento gerida pela 4^a e 5^a geração. A Symington Family Estates – Vinhos S.A é líder na inovação em viticultura e enologia com uma equipa de investigação e desenvolvimento que explora novos desenvolvimentos na vinha e na adega. É uma empresa certificada pela *B corporations*, que obedece a requisitos para elevados padrões comprovados de desempenho social e ambiental, transparência e responsabilidade legal no equilíbrio entre lucro e propósito. Detém ainda diversas certificações relacionadas com a qualidade, segurança, meio ambiente e

regulamentação, bem como protocolos de intervenção mínima e produção de uvas biológicas. Estas certificações são:

- ISO 9001:2015;
- ISO 14001:2015;
- BRC - Global Standard for Food Safety-Issue 8;
- OHSAS 18001:2017.

Foi ainda avaliada pela Royal Warrant Holders Association pela política ambiental e de sustentabilidade para a atribuição do Royal Warrant pela família real britânica à Graham's Port (Symington Family Estates, 2021).

Esta empresa tem vindo a receber prémios de prestígio nos últimos anos nomeadamente, o Vinho Porto Vintage 2011 da Dow's, que ficou em primeiro lugar no Top 100 Wines of the World em 2014. No mesmo ano, o vinho Chryseia Douro 2011, produzido em parceria com a família Prats, ficou em 3º lugar na classificação dos 100 melhores vinhos do mundo. Outro reconhecimento recente aconteceu quando a Drinks International nomeou a Graham's como "A Marca de Vinho do Porto Mais Admirada do Mundo" em 2016 e 2017 (Symington Family Estates, 2021).

Conhecida como um dos maiores produtores mundiais de Vinho do Porto Premium, a empresa detém quatro principais casas de Vinho do Porto, nomeadamente, Graham's, Dow's, Warre's e Cockburn's e no caso dos vinhos do Douro possuem marcas como, Quinta do Vesuvio, Quinta do Ataíde, Altano e Post Scriptum. Recentemente investiram num novo empreendimento na sub-região de Portalegre do Alto Alentejo, a Quinta da Fonte Souto (Symington Family Estates, 2021).

2. Estado de Arte

2.1 Cortiça

A cortiça é um material natural obtido através da casca exterior do sobreiro (*Quercus suber* L.), que é uma árvore típica da região mediterrânea ocidental. Esta árvore pode sobreviver em média 200 anos e tem um crescimento lento de 15 a 20 metros de altura, podendo atingir os 25 metros quando exposta a condições favoráveis (Kim *et al.*, 2017).

O descortiçamento, processo de obtenção da cortiça, é efetuado 15 a 18 vezes por árvore, em períodos alternados de 9 anos. Este processo pode ser realizado sem colocar a árvore em perigo, devido ao facto de o sobreiro ter uma exímia capacidade de regeneração, graças à sua casca volumosa de tecido suberoso (Silva *et al.*, 2005), contudo, este processo apenas pode ser iniciado quando o sobreiro tiver 25 anos.

O ciclo de vida de um sobreiro começa pela extração da sua casca, sendo esta realizada em três fases. A **primeira fase** denomina-se de desbóia, onde é originada uma cortiça virgem, que apresenta uma estrutura irregular. Nove anos depois ocorre a **segunda fase** onde se obtém a cortiça secundária que é um material com estrutura regular. Tanto a cortiça proveniente da primeira fase como da segunda fase não é adequada para a produção de rolhas. Na **terceira e última fase** da extração da cortiça é originada cortiça denominada de cortiça de reprodução ou amadia, sendo que este material apresenta uma estrutura regular com costas e barrigas lisas e está apto para a produção de rolhas de cortiça (Gil, 2012; APCOR - Associação Portuguesa da Cortiça, 2021). De forma a proteger o sobreiro, a legislação nacional e regional em Portugal protege os montados, aplica multas por danos ou má gestão das árvores, proíbe o abate não autorizado de sobreiros e estabelece regras no que diz respeito ao descortiçamento e manutenção das árvores (APCOR - Associação Portuguesa da Cortiça, 2021).

O processo de obtenção de cortiça, descortiçamento, é realizado em 6 fases, a primeira é a fase de abrir, posteriormente ocorre a fase de separar, traçar, extrair, descalçar e por último ocorre a fase da marcação (APCOR - Associação Portuguesa da Cortiça, 2021).

Estudos estatísticos realizados pela Associação Portuguesa de Cortiça (APCOR) referentes ao ano de 2019, mostram que 34 % da área mundial do montado de sobreiro está localizado em Portugal, mais concretamente no Alentejo, com 72 % de sobreiros localizados nesta região. Relativamente à produção mundial de cortiça, 46 % desta é portuguesa. Quando se analisa o

comércio externo observa-se que 62 % são exportações portuguesas no setor da cortiça, 95 % dessas exportações têm como destino mais de 130 países, nos quais 70 % são do continente europeu. Também se pode verificar que 73 % das exportações de cortiça têm como principal produto as rolhas de cortiça (Anuário de Cortiça, 2021).

2.1.1 Estrutura da cortiça

A cortiça é um material natural, com uma estrutura regular de células fechadas. A estrutura e o crescimento do sobreiro estão representados esquematicamente na figura 2.1. A cortiça, ou felema, é uma camada protetora de células que são formadas a partir do tecido felogénio, sendo que este apresenta uma capacidade meristemática, ou seja, tem uma elevada capacidade de divisão de células. Devido a esta capacidade o tecido felogénio continua a aumentar de espessura e o perímetro da árvore também aumenta. Como este tecido tem uma atividade sazonal, o crescimento do sobreiro termina no inverno e recomeça no início da primavera (Silva *et al.*, 2005). Na figura pode ser observado o crescimento do sobreiro, desde a madeira, representada pela letra F até à parte exterior da cortiça, denominada por costa (letra G).

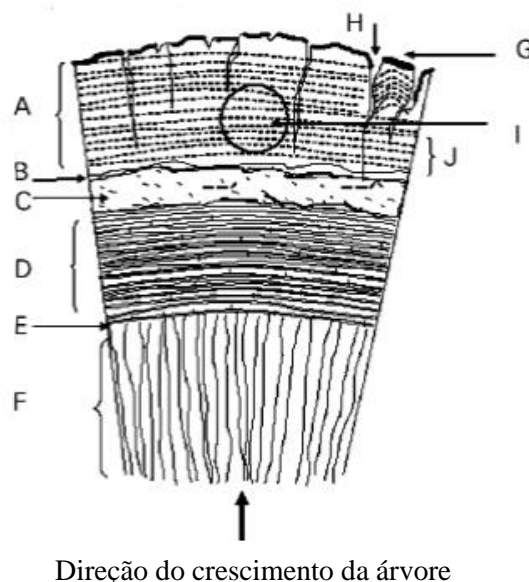


Figura 2.1. Crescimento esquemático do sobreiro. A – Cortiça, tecido suberoso; B – Mudança do tecido suberoso para o tecido felogénio; C – Tecido felogénio; D – Entrecasco; E – Mudança do entrecasco para madeira; F – Madeira; G – Costa, parte exterior da cortiça; H – Canais lenticulares; I – Área para a produção de rolhas de cortiça; J – Crescimento anual dos anéis. Adaptado de (Silva *et al.*, 2005)

Quando é realizada a extração da cortiça dos sobreiros, esta fica exposta à parte exterior do entrecasco e posteriormente a cortiça é empurrada pelas várias camadas de novas células que se vão formando no interior, o que irá dar origem à raspa ou costa (parte externa da cortiça).

A última camada de crescimento anual da cortiça é designada de barriga (Gil, 2012). Na figura 2.2 está representado o crescimento da cortiça ao longo do tempo.

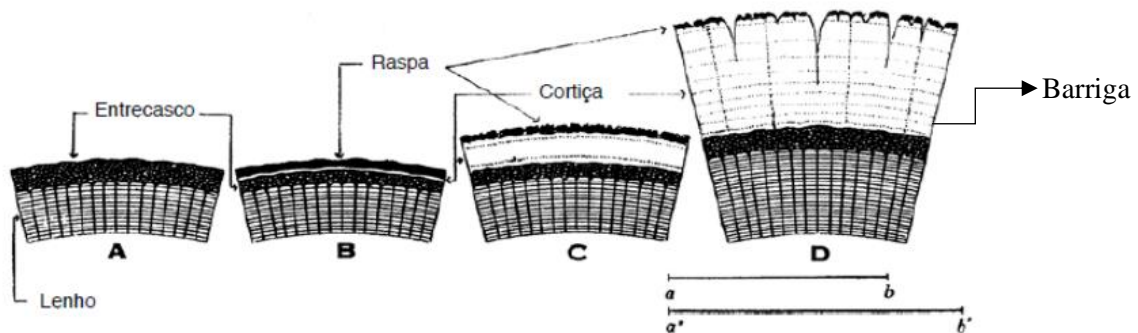


Figura 2.2. Representação da formação da cortiça. Adaptado de (Vieira, 2011)

A primeira vez que a cortiça foi observada foi através de um microscópio desenvolvido pelo físico inglês Robert Hooke. Com essa observação conseguiu-se concluir que a cortiça tem uma estrutura anisotrópica, ou seja, as propriedades físicas dependem da direção em que são medidas. As principais direções que a cortiça tem são (Gil, 2012):

- Radial, direção paralela aos raios da árvore;
- Axial, direção vertical na árvore;
- Tangencial, direção perpendicular às outras duas direções (radial e axial).

As direções perpendiculares às três direções descritas anteriormente são denominadas de tangencial, transversal e radial.

Na figura 2.3 está representado a estrutura celular da cortiça consoante as principais direções que este material possui.

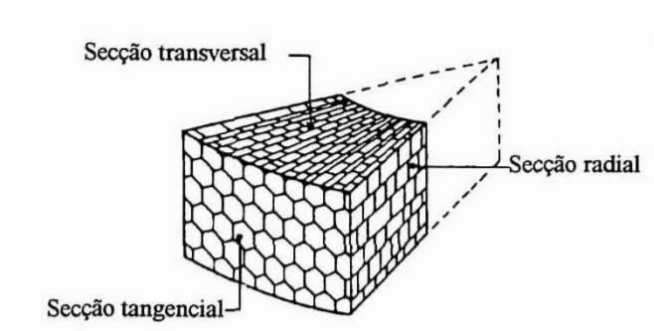


Figura 2.3. Direções da cortiça (Cordeiro, 1998)

A estrutura celular da cortiça consiste em células compactas, sem espaços livres e de forma regular. Estas células são prismas hexagonais e encontram-se organizadas com a aparência de um favo de mel. Na figura 2.4 estão representadas imagens da estrutura da cortiça consoante o corte realizado ao material.

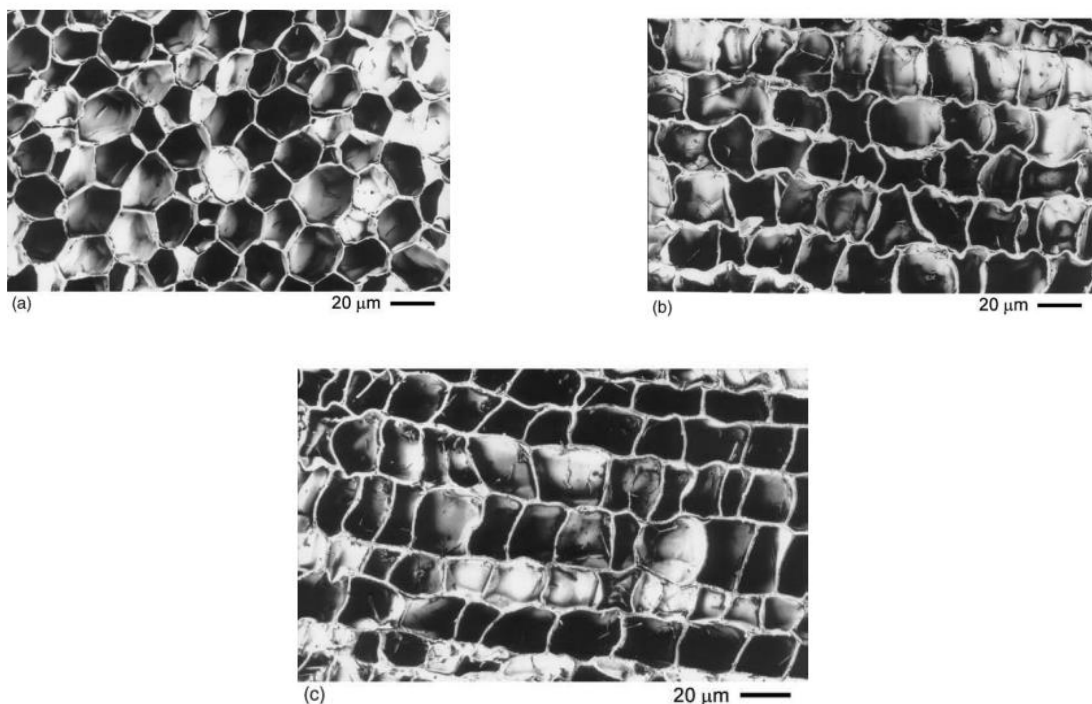


Figura 2.4. Estrutura da cortiça observada através da microscopia eletrônica de varrimento. a) Secção tangencial; b) Secção radial; c) Secção transversal (Pereira, 2007a)

2.1.2 Composição Química e Propriedades

As propriedades da cortiça são definidas consoante os componentes químicos presentes no material, que são, a suberina, lenhina, polissacarídeos, ceroides, taninos e cinzas. A suberina está presente numa percentagem de cerca de 45%, a lenhina 27 %, os polissacarídeos têm uma

percentagem de cerca de 12%, os ceroides e os taninos de 6% e as cinzas de 4%. Estes componentes definem as seguintes características à cortiça (Campos, 2016):

- Elasticidade e compressibilidade, devido à suberina;
- Suporte dos componentes da estrutura das paredes celulares e rigidez, devido à lenhina;
- Impermeabilidade, devido aos ceroides que são componentes hidrofóbicos;
- Os polissacarídeos estão relacionados com a estrutura do material e definem a textura da cortiça;
- Os taninos conferem cor à cortiça, protegem esta de organismos biológicos e conseguem conservá-la.

Dos componentes referidos sabe-se que a cortiça é constituída maioritariamente por suberina, que é uma cera natural que envolve as paredes de cada célula (A arte da cortiça, 2014).

No que concerne às propriedades da cortiça, a **densidade** é uma das mais relevantes para este material, e está relacionada com as dimensões da célula e dos canais lenticulares presentes na estrutura, sendo que é influenciada pelo tipo de cortiça e pelo tipo de tratamento a que a cortiça é submetida. A cortiça natural tem uma densidade que varia entre os 120 e os 240 kg/m³, sendo considerado um material leve, uma vez que 50 % do seu volume é ar (Silva *et al.*, 2005).

A **porosidade** é uma propriedade caracterizada pela fração de área ocupada pelos canais lenticulares, que atravessam radialmente a prancha de cortiça e está relacionada com a qualidade da cortiça. Esta propriedade é caracterizada segundo um coeficiente de porosidade, que consiste na área dos poros em percentagem da área total analisada. Para a cortiça ser considerada de boa qualidade, as pranchas de cortiça (quando a cortiça é retirada de forma retangular do sobreiro) têm de apresentar um coeficiente de porosidade inferior a 6 % (Pereira, 2007b).

De um modo geral pode afirmar-se que a cortiça é um material leve, impermeável, pode ser comprimida sem perder flexibilidade, é um material com boas características isolantes (térmico e acústico), tem uma combustão lenta e também é hipoalergénica (Santos, 2017).

2.2 Produção de rolhas naturais

As rolhas naturais têm um modo de produção que consiste, primeiramente no **descortiçamento**, de seguida é necessário realizar uma etapa de **cozedura**, onde as pranchas de cortiça são emersas em água a ferver de forma a limpar a cortiça, aumentar a espessura e elasticidade e tornar as pranchas mais macias. De seguida, recorre-se à etapa de **estabilização** para que a cortiça tenha a consistência e o teor de humidade adequados, para serem posteriormente cortadas. O corte é realizado às pranchas de cortiça em secções transversais e denomina-se de **rabaneação**. Depois destas etapas, a cortiça já está apta para a produção de rolhas, sendo que a primeira etapa é a **brocagem** das secções transversais de cortiça que se baseia no corte da cortiça com uma broca de forma a produzir rolhas cilíndricas (Código Internacional das Práticas Rolheiras, 2020).

Posteriormente é necessário realizar uma **retificação dimensional** para que as dimensões finais da rolha estejam conforme o especificado pelos clientes, esta etapa está dividida em dois pontos:

1. Ponçar, onde é retificado o diâmetro da rolha de cortiça;
2. Topear, onde é retificado o comprimento da rolha de cortiça.

De seguida, é realizada a etapa de **lavagem e secagem**, que consiste em lavar as rolhas de cortiça, com o objetivo de branquear, limpar, desinfetar e retirar as poeiras das rolhas e a secagem certifica que as rolhas tenham um teor de humidade adequado, um bom comportamento mecânico e uma estabilidade microbiológica. Posteriormente, as rolhas são **separadas consoante a classe** de forma automática ou de forma manual, sendo que estas classes são denominadas de flor, extra, superior, 1º, 2º, 3º, 4º, 5º e 6º. Esta etapa serve ainda para eliminar possíveis defeitos visuais. As últimas etapas deste processo de produção de rolhas são, o **revestimento colorido**, que se baseia em revestir a rolha com uma camada pigmentada e tem objetivo de uniformizar a cor da superfície da rolha e melhorar a vedação após o arrolhamento. A **marcação** é a etapa onde é impresso um texto/logótipo, tal como a contramarca e o código do fornecedor (quando aplicável), de seguida realiza-se o **tratamento de superfície**, em que as rolhas são revestidas por produtos à base de silicone (lubrificar a superfície da rolha) e parafina (garantir uma boa estanquicidade da garrafa). Na última etapa é realizado o **embalamento/expedição**, em que nesta etapa as rolhas são contadas e embaladas em sacos de polietileno, selados sob vácuo e posteriormente é injetado dióxido de enxofre

(SO₂), que impede o desenvolvimento microbiológico, e são transportadas até ao cliente final (Pedra, 2013).

Um ponto importante na produção de rolhas é o ciclo de vida de uma rolha, visto que estas conseguem ser facilmente recicladas e posteriormente reutilizadas em diversos produtos. O processo de reciclagem consiste na trituração das rolhas de forma a ser transformados em granulado, que pode ser utilizado em diversos tipos de indústria como, automóvel, construção e aeroespacial (A arte da cortiça, 2014).

2.2.1 Remoção do TCA

Uma análise importante no controlo de qualidade de rolhas de cortiça natural é a verificação da presença de um composto denominado de 2,4,6 – tricloroanisol (TCA). Esta substância forma-se quando há interação de microrganismos que contêm compostos à base de cloro, que podem estar presentes na cortiça. O 2,4,6 – tricloroanisol pode contaminar os vinhos devido a ser um composto quimicamente estável em solução hidroalcoólica (Duarte, 2016). Este componente confere ao vinho um sabor vulgarmente referido como sabor a rolha, ou sabor a mofo e é um composto químico comumente presente na natureza.

Para tentar eliminar este composto nas rolhas de cortiça são implementadas medidas, que variam consoante as empresas do sector da cortiça. De notar que a remoção do 2,4,6 – tricloroanisol na rolha é realizada antes da etapa da marcação mencionada anteriormente. Algumas das medidas implementadas contemplam, utilização de novos sistemas de cozedura das pranchas, de destilação sob vapor controlado, que é um processo bastante eficiente para a extração do 2,4,6 – tricloroanisol devido à sua volatilidade, a extração com dióxido de carbono (CO₂) no estado supercrítico, que extrai o 2,4,6 – tricloroanisol e outros componentes voláteis presentes na cortiça granulada e por último a volatilização por arrastamento em fase gasosa de polaridade ajustada, sob temperatura e humidade controladas. Este processo é considerado um tratamento eficaz das rolhas de cortiça natural visto que preserva as propriedades físicas e mecânicas do material a temperaturas próximas dos 60 °C (Realcork - Combate ao TCA, 2021; Sousa, 2021).

2.2.2 Tratamentos de Superfície

No que diz respeito ao tratamento de superfície, como já foi mencionado, as rolhas são submetidas a processos de tratamento de superfície, com diversos objetivos, como por exemplo, auxiliar a superfície da rolha a deslizar no gargalo quando se introduz e quando se extrai da garrafa e melhorar a vedação da rolha. Estes tratamentos utilizam geralmente a parafina e o silicone. Enquanto, as parafinas são utilizadas para a impermeabilização da rolha de cortiça, o silicone tem o objetivo de lubrificar a rolha, auxiliando a utilização desta na altura do engarrafamento e abertura da garrafa de vinho (APCOR - Associação Portuguesa da Cortiça, 2021).

Os tipos de tratamentos dependem de diversos fatores, sendo um deles o tipo de rolha utilizada no engarrafamento de um vinho. No caso das rolhas naturais, o tratamento necessário a realizar consiste em aplicar parafina, que melhora a absorção e capilaridade da rolha e serve como base para a posterior adição do silicone. O silicone é introduzido de forma a tornar as forças de extrações e introdução mais homogêneas devido ao atrito existente entre a rolha e o vidro (Santos, 2017). Para não ocorrer problemas de progressão capilar na rolha de cortiça é fundamental que esta tenha um tratamento de superfície bem aplicado e bem homogeneizado.

2.3 Defeitos visuais das rolhas

As rolhas de cortiça natural podem apresentar defeitos visuais, sendo que os mais comuns são o prego, o ano seco, o verde, o barro, o enguiado, o bofe, a formiga, a larva de cobrilha-da-cortiça, a mancha-amarela, marmoreado, a costa, a barriga, a caleira, as marcas de broca e as rolhas mal ponçadas. Estes defeitos aparecem na cortiça devido a diversos fatores, geralmente devido ao processo da produção da cortiça na árvore e por causas relacionadas com agentes externos, bióticos ou abióticos.

O prego é um defeito que muitas vezes faz com que as pranchas da cortiça não consigam ser utilizadas, visto que apresentam um relevo na barriga e na costa muito irregular e próprio. Este defeito acontece quando as inclusões de tecidos subjacentes à felogene surgem no parênquima suberoso, defeito característico da cortiça denominada de “preguntas” ou “madeirentas” (Oliveira, 2016).

O defeito do ano seco é bastante comum e acontece quando há uma descontinuidade na ligação entre os anéis de crescimento anuais, geralmente quando a árvore sofre um stress hídrico. Este defeito faz com que as pranchas de cortiça não possam ser utilizadas na produção de rolhas para vinhos (Oliveira, 2010).

O verde é um defeito que origina teores de humidade excessivamente altos e apresenta manchas de verdura seca deformada. Este tipo de defeito ocorre essencialmente junto à barriga das pranchas, em camadas anuais recentes. O verde pode fazer com que a capacidade vedante da cortiça seja comprometida. Até ao momento ainda são desconhecidas as causas deste defeito ocorrer (Vieira, 2009).

No que diz respeito ao defeito denominado de barro, este ocorre em cortiças com uma porosidade especial onde os poros exibem um perfil longitudinalmente cónico. Este defeito advém de um problema no funcionamento da felogene, visto que em vez de produzir células suberosas produz um tecido frouxo, pulverulentos. Quando isto acontece a cortiça é designada “terrentas” ou “barrentas”.

O defeito enguiado, aparece nas cortiças secundeiras, cortiças amadias e também é muito comum em cortiças virgens, e provoca uma desvalorização da cortiça. Este defeito ocorre devido ao rápido aumento do diâmetro do tronco e ramos; o alargamento radial do xilema, floema e do felema, origina tensões tangenciais e faz com que ocorra o aparecimento de fendas nas camadas periféricas da camada suberosa (Vieira, 2009).

Um defeito que pode ser observado quando ocorre uma descontinuidade e é visualizado uma bolsa vazia na prancha de cortiça que deriva de uma fratura radial do tecido suberoso é denominado de bofe. Este defeito acontece quando a cortiça tem um rápido crescimento e faz com que as pranchas de cortiça sejam desvalorizadas e inadequadas para a produção de rolhas (Oliveira, 2010).

Quando o sobreiro é afetado por pragas é comum aparecerem defeitos como o da formiga e o da larva da cobrilha-da-cortiça. O defeito da formiga consiste na abertura de galerias nítidas e limpas e podem afetar o diâmetro ou comprimento da rolha. A larva da cobrilha-da-cortiça escava galerias obstruídas e podem afetar o diâmetro ou o comprimento da rolha (Vieira, 2009; Realcork - Combate ao TCA, 2021), (NP ISO 633, 2011).

No caso de aparecerem fungos, é normal aparecerem manchas denominadas de mancha-amarela e marmoreado, sendo que estas manchas afetam a qualidade da cortiça e faz com que

a cortiça não possa ser utilizada. A mancha-amarela origina manchas na cortiça de cor acinzentada e descoloração do tecido o que provoca um odor a bolor. No caso do marmoreado, este defeito faz com que a cortiça tenha manchas de cor azulada (Oliveira, 2010).

Existem ainda defeitos que acontecem devido a uma etapa da produção de rolhas naturais, a brocagem e o ponçar da retificação dimensional. Esses defeitos são barriga, costa, mal ponçadas, marcas de broca e caleiras. Como mencionado, a costa é o lado externo do tecido suberoso (parte exterior da cortiça) e ocorre quando a etapa da brocagem é realizada muito próximo da parte externa da prancha de cortiça (ISO 16419, 2013). No caso da barriga esta é a camada anual de crescimento mais recente da cortiça e este defeito é derivado da etapa da brocagem, quando esta é realizada bastante próxima da parte interna da prancha de cortiça (LEFEBVRE *et al.*, 2006). No que diz respeito ao defeito das marcas de broca, este é um defeito que acontece devido à broca estar danificada e o resultado é o aparecimento de fios amassados na rolha. Relativamente à caleira, este é um defeito que acontece na etapa da brocagem que provoca um sulco na superfície da rolha em que este é originado devido a etapa da brocagem de uma rolha ser sobreposta à brocagem da rolha anterior (NP ISO 633, 2011). Quando as são rolhas mal ponçadas, significa que a superfície lateral da rolha foi submetida a uma retificação dimensional e ficou com uma superfície áspera devido a esta etapa.

2.4 Ligação entre o Vinho e o Vedante

Os vedantes são de extrema importância no que diz respeito à qualidade do vinho após o engarrafamento. Outros fatores que influenciam a qualidade do vinho após o engarrafamento são a oxigenação (que ocorre durante a produção do vinho), as condições de linha de engarrafamento, o volume e composição do gás do espaço vazio, a composição do vinho e as condições de armazenamento, como por exemplo temperatura, luz, humidade e posição da garrafa. Uma situação que também pode acontecer e afetar a qualidade do vinho é a transferência de oxigénio que pode ocorrer de três formas diferentes (Silva *et al.*, 2011):

1. Através da difusão dos poros do vedante;
2. Através da difusão na interface entre o vedante e a garrafa;
3. Através do oxigénio que sai do vedante, que ocorre devido a compressão durante o engarrafamento do vinho.

Na figura 2.5 está a representação das três formas que pode ocorrer a transferência de oxigénio.

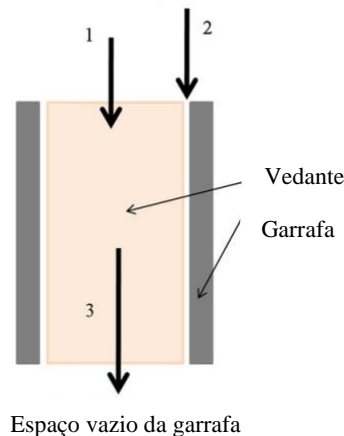


Figura 2.5. Representação esquemática da transferência de oxigénio. (1) – Transferência de oxigénio através dos poros do vedante; (2) – Transferência de oxigénio através da difusão na interface e a garrafa e (3) - Transferência de oxigénio através do oxigénio que sai do vedante, que ocorre devido a compressão durante o engarrafamento do vinho. Adaptado de (Silva *et al.*, 2011)

É de salientar que os vedantes têm como principal função assegurar a melhor vedação possível, com o objetivo de evitar que o vinho vaze ou que ocorra uma deterioração organoléptica durante a etapa de armazenamento do vinho. Quando o vedante utilizado é uma rolha de cortiça natural, sabe-se que esta não é um material inerte o que faz com que, devido à permeabilidade deste material, ocorra a transferência de pequenas quantidades de oxigénio através de poros, da cortiça para o vinho e causando o envelhecimento gradual do vinho. O contacto do oxigénio com o vinho apresenta diversas consequências para a qualidade do vinho, sendo que este contacto pode causar oxidação ou redução, consoante o tempo de exposição do vinho ao oxigénio, e assim alterar as características sensoriais (Rocha, 2018).

No que diz respeito à entrada de oxigénio pela interface entre a rolha e a garrafa foi mencionado que esta é a fonte mais comum (Rocha, 2018).

Relativamente ao terceiro ponto, a transferência de oxigénio acontece a partir da saída de oxigénio da rolha para a garrafa, quando esta é comprimida para entrar no gargalo da garrafa, durante o engarrafamento. Quando ocorre esta compressão, a pressão interna da rolha aumenta (0,6 – 0,9 MPa) e, o ar presente nas células do vedante vai ser forçado a sair, e assim diminuir a pressão interna o que permite a passagem do oxigénio pela rolha e na interface entre a rolha e a garrafa (Carmo, 2017).

2.5 Rolhamento

O rolhamento é uma das etapas do engarrafamento de um vinho, sendo que para a realização deste é necessário ter em considerações alguns fatores essenciais, como o tipo de rolha a utilizar. Para escolher corretamente a rolha a utilizar no engarrafamento do vinho é essencial saber o tipo de vinho, o tipo de garrafa que se vai utilizar, a dimensão do gargalo e o transporte do vinho. A etapa do rolhamento é constituída por dois pontos, a compressão da rolha, que é realizada através de maxilas e a introdução da rolha no gargalo da garrafa, utilizando um punção que realiza um movimento descendente/ascendente. Se esta introdução não for realizada de forma correta podem ocorrer defeitos nas rolhas como por exemplo, lábios e pregas. Para que a rolha não perca a elasticidade e parte da memória, esta não deve ser comprimida mais de 33 % do diâmetro da rolha, assim é garantida que a vedação da garrafa seja realizada de forma correta (APCOR, 2015).

Outro fator importante na altura do engarrafamento é a câmara de expansão de uma garrafa de vinho, uma vez que com o aumento da temperatura o vinho expande e é necessário garantir que o vinho não consiga progredir pela rolha. Portanto, na altura do engarrafamento é necessário garantir que os níveis de enchimento da garrafa estão corretos e ter pelo menos 15mm de espaço entre o vinho e a rolha.

A pressão interna dentro da garrafa de vinho é outro ponto a considerar, porque se esta não for a apropriada, a rolha pode subir e levar à fuga do vinho pela garrafa. Para diminuir a pressão interna é necessário realizar o engarrafamento sob vácuo ou por injeção de gás inerte, este tipo de engarrafamento pode ajudar a proteger o vinho de oxidações precoces e prevenir a multiplicação microbiana. Para garantir que a pressão interna na garrafa seja a adequada é necessário controlar a mesma e quando medida, esta tem de apresentar valores negativos.

Se o processo de rolhamento e engarrafamento não for o adequado pode levar ao acontecimento de repasse ou fuga contínua de vinho. Algumas razões que podem levar a acontecer este tipo de problemas são (APCOR, 2015).

1. A pressão interna da garrafa, que deve cumprir sempre com as especificações;
2. Defeitos nas maxilas da compressão da rolha, que podem originar pregas ou lábios nas rolhas;
3. Diâmetro da rolha, que pode não ser adequado e pode comprometer a estanquicidade da garrafa de vinho;
4. Defeitos na cortiça, como por exemplo: bicho, verde, anos secos, marcas de broca, caleiras, fendas, entre outros;

5. Temperaturas de armazenamento das garrafas elevadas, o que faz com que o vinho expanda.

3. Procedimento experimental

O trabalho experimental deste projeto contempla dois estudos, com o propósito avaliar o impacto da utilização de rolhas com problemas no tratamento de superfície e defeitos visuais na estanquicidade de uma garrafa de vinho e verificar se ocorre progressão capilar. Para esse efeito, foi realizado o engarrafamento de 40 garrafas em 2022 e analisado os resultados passados 2 meses. No segundo estudo realizou-se a análise de resultados de 10 garrafas engarrafadas pela empresa Symington em 2019, em que as rolhas continham defeitos visuais (anos secos).

3.1 Engarrafamento das garrafas em 2022

Para a realização do engarrafamento para o projeto de 2022, começou-se por selecionar e identificar rolhas naturais com defeito. Utilizaram-se 40 rolhas, sendo que 30 possuíam defeitos visuais e as restantes apresentavam um problema no tratamento de superfície aplicado à rolha. Este problema pode ocorrer quando a parafina e o silicone possuem uma quantidade inadequada ou se a distribuição destes produtos na rolha não for homogénea.

As 10 rolhas utilizadas, apresentavam um problema na distribuição e homogeneidade composicional destes componentes. Em relação ao nível da quantificação do tratamento de superfície a média das três réplicas realizadas pelo CTCOR (Centro Tecnológico da Cortiça), apresenta um valor de 28 mg/rolha, estando dentro do intervalo de valores aceitável definido internamente pela empresa que é de 25 - 40 mg/rolha de tratamento de superfície.

Depois da caracterização das rolhas a utilizar, foram engarrafadas 30 garrafas com Vinho do Porto Ruby, rolhas possuindo defeitos visuais; o tipo de garrafa utilizada está apresentado na figura 3.1. As restantes 10 rolhas foram utilizadas para o engarrafamento de vinho de consumo tinto em garrafas como a apresentada na figura 3.2; estas rolhas, apenas apresentavam problemas no tratamento de superfície. Este engarrafamento foi realizado a vácuo, de forma a que haja uma depressão e assim, a pressão interna esteja negativa no espaço vazio da garrafa, o que é importante para evitar que aconteça um excesso de pressão e consequentemente progressão capilar do vinho pela rolha. Posteriormente, as garrafas ficaram em repouso na posição vertical a temperatura ambiente e passados 4 dias, foram deitadas e permaneceram nesta posição durante cerca de 2 meses, para que a rolha estivesse o máximo de tempo em contacto com o vinho, ao abrigo da luz. O estágio destas garrafas foi realizado nos meses de março a

maio, com a temperatura e humidade não controladas, sendo que é conhecido que a temperatura no local de armazenamento das garrafas é sujeito a grandes amplitudes térmicas ao longo do tempo, o que irá ter impacto nos resultados. Na tabela 3.1 estão apresentadas algumas condições de armazenamento das garrafas.



Figura 3.2. Garrafa utilizada no engarrafamento das 30 garrafas



Figura 3.1. Garrafa utilizada no engarrafamento das 10 garrafas

Tabela 3.1. Condições de armazenamento das 40 garrafas engarrafadas em 2022

Temperatura/ Humidade	Sem sensor de monitorização Elevadas amplitudes térmicas
Linha de engarrafamento	26
Local de armazenamento	Sala de referências da empresa
Engarrafamento	Vácuo
Posição da garrafa	Deitada
Tempo de estágio	2 meses

3.2 Engarraçamento das garrafas de 2019

No estudo com tempo de armazenamento de cerca de 3 anos, as garrafas tinham sido engarrafadas pela Symington em 2019. Foram analisadas 10 garrafas, 3 com vinho tinto e rolhas que apresentavam defeitos de anos secos e 7 garrafas com Vinho do Porto Ruby e rolhas que apresentavam defeitos de anos secos. O engarraçamento também foi realizado a vácuo, com o mesmo propósito mencionado anteriormente. Após o engarraçamento, as garrafas estiveram em repouso, na posição vertical, e passado 48 horas, foram deitadas, para melhor contacto das rolhas com o vinho. A temperatura e humidade foram controladas através de uma sonda que se encontra no laboratório e as garrafas estiveram ao abrigo da luz. Estes valores de temperatura e humidade são referenciados no capítulo 4.2.1.

Na tabela 3.2 estão resumidas algumas condições de armazenamento das garrafas.

Tabela 3.2. Condições de armazenamento das 10 garrafas engarrafadas em 2019

Temperatura/ Humidade	Controladas
Linha de engarraçamento	24
Local de armazenamento	Laboratório de materiais da Quinta de Santo António
Engarraçamento	Vácuo
Posição da garrafa	Deitada
Tempo de estágio	3 anos

3.3 Procedimentos

Neste subcapítulo, estão apresentados os procedimentos realizados após as garrafas passarem pelo tempo de estágio, de forma a avaliar os resultados dos ensaios, seguindo os métodos de ensaio definidos internamente.

3.3.1 Humidade

A humidade das rolhas de cortiça é determinada através de um aparelho denominado de higrómetro eletrónico Aqua-Boy ou condutivímetro de agulhas, que mede a condutividade da cortiça. Introduziram-se os elétrodos do higrómetro na rolha em análise a meio do seu comprimento e aproximadamente a metade da sua profundidade. O resultado foi registado e expresso em percentagem, arredondado às décimas. Na figura 3.3 pode-se observar o aparelho utilizado para esta determinação.



Figura 3.3. Higrómetro eletrónico

3.3.2 Pressão Interna

A pressão interna de uma garrafa de vinho foi determinada através de um aparelho denominado de vacuómetro da marca Delta Ohm HD 2164.0. Ao iniciar esta medição foi necessário certificar se a agulha de leitura está limpa, ou seja, desentupida. Posteriormente introduziu-se a agulha do vacuómetro em movimentos circulares, posicionando-a na zona do *head space* da garrafa assegurando que esta não é mergulhada no vinho. Por último retirou-se a agulha cuidadosamente, limpou-se e registou-se o resultado. Os resultados são expressos em bar e arredondados às décimas. Na figura 3.4 está o vacuómetro utilizado para a realização deste ensaio.



Figura 3.4. Vacuómetro digital

3.3.3 Força de extração

O ensaio da força de extração teve como objetivo determinar a força máxima necessária para extrair uma rolha cilíndrica da garrafa. Este ensaio começou com a introdução do saca-rolhas no centro da rolha, de modo a que a haste perfure o comprimento total da rolha, de seguida colocou-se a garrafa na prensa dinamométrica e fixou-se o saca-rolhas ao sensor da máquina. Posteriormente foi necessário subir a garrafa até encaixar o saca-rolhas no gancho da célula, por último ligou-se o comparador da régua de deslocamento e obteve-se o resultado. O resultado é expresso em decaNewton (daN) e arredondado à unidade. Na figura 3.5 pode-se observar a máquina JAV Mod. TC 2000 utilizada no ensaio da força de extração.



Figura 3.5. Equipamento de medição da força de extração da rolha

3.3.4 Massa

Para a determinação da massa da rolha de cortiça foi utilizada uma balança analítica Mettler AE 160. Para isso colocou-se a rolha na balança e registou-se o resultado, obtido em miligramas. Na figura 3.6 está representada a balança analítica utilizada para esta determinação.

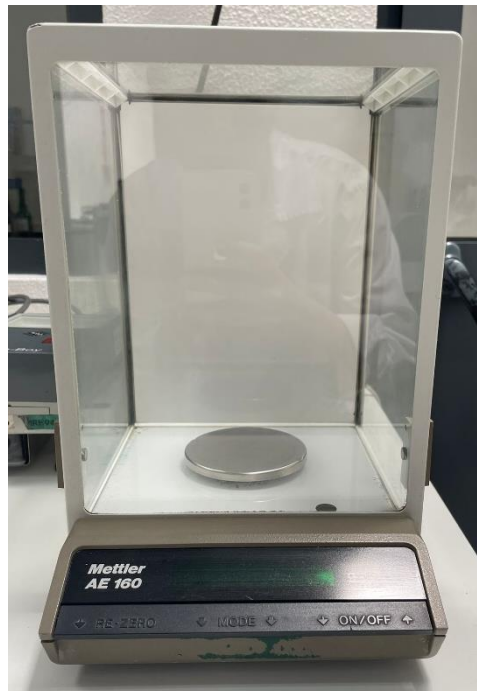


Figura 3.6. Balança analítica

3.3.5 Progressão Capilar

O comprimento do pico de maior altura presente na rolha, devido à progressão capilar de foi determinado com uma régua, em que se mede o comprimento em milímetros do vinho que progrediu na superfície da rolha de cortiça. Na figura 3.7 pode-se observar um exemplo de medição da progressão capilar.



Figura 3.7. Exemplo de medição da progressão capilar na rolha

3.3.6 Absorção

Para se determinar a absorção foi necessário saber a massa inicial da rolha e a massa final, ou seja, a massa da rolha após a extração. O cálculo deste parâmetro é realizado através da seguinte equação:

$$\text{Absorção (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

- m_i corresponde à massa da rolha no início do ensaio;
- m_f corresponde à massa da rolha no final do ensaio, ou seja, quando a rolha é extraída da garrafa que esteve em estágio.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são descritas as rolhas utilizadas no engarrafamento das garrafas de 2022 e 2019 com os respetivos defeitos encontrados antes do engarrafamento. De seguida, podem-se observar as rolhas após a sua extração,³ onde é analisado se estas apresentam progressão capilar e se ocorreu absorção de vinho durante o armazenamento. São ainda apresentados resultados, relativamente à humidade, pressão interna e força de extração. Por último verificou-se se existem diferenças significativamente estatísticas relativamente à qualidade do vinho antes e depois do engarrafamento.

4.1 Rolhas com defeitos visuais

4.1.1 Rolhas engarrafadas em 2022

Como mencionado anteriormente, foram engarrafadas 40 garrafas. Para avaliar o impacto que o tratamento de superfície tem na vedação da garrafa e progressão capilar de um vinho, foram engarrafadas 10 garrafas com vinho tinto de consumo e no caso dos defeitos visuais foram engarrafadas 30 garrafas com Vinho do Porto. Na tabela 4.1 estão apresentados o número de garrafas engarrafadas por cada defeito visual de rolha nas 30 garrafas de vinho Porto e o código das rolhas utilizado.




Tabela 4.1. Número de garrafas engarrafadas com Vinho do Porto, os respetivos defeitos encontrados nas rolhas e os códigos dos defeitos

Defeitos	Nº de garrafas engarrafadas	Código do defeito
Bicho	9	1B
Fendas	7	2F
Caleiras	5	3C
Barriga	3	4BA
Mal ponçadas	2	5P
Costa	2	6C
Verde	1	7V
Marcas de broca	1	8M
Total	30	-

As fotografias que se podem observar nas tabelas 4.2, 4.3, 4.4 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 mostram as rolhas com defeitos visuais utilizadas no engarrafamento das 30 garrafas com Vinho do Porto.

As rolhas com defeito do bicho foram identificadas por 1B; as imagens apresentadas na tabela 4.2 correspondem às rolhas que possuem o defeito do bicho, sendo que este está identificado com um círculo a amarelo.

Tabela 4.2. Fotografias das rolhas possuindo o defeito do bicho e respetiva identificação. As rolhas foram introduzidas no mesmo sentido observado pela fotografia

Identificação da rolha	Fotografia da rolha
1B1	
1B2	
1B3	

1B4



1B5



1B6



1B7



1B8



1B9



As rolhas com defeito de fendas, foram identificadas com a sigla 2F. Na tabela 4.3, são identificadas estas rolhas, com a respetiva fotografia e o comprimento de cada fenda.


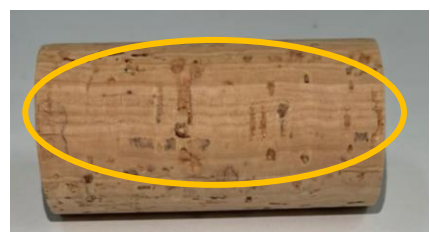


Tabela 4.3. Fotografias das rolhas com fendas, identificação das mesmas e o comprimento das fendas. A fenda da rolha 2F1, 2F5, 2F6 e 2F7 não estiveram em contacto com o vinho

Identificação da rolha	Fotografia da rolha	Comprimento das fendas (cm)
2F1	A photograph of a cork stopper lying horizontally. A yellow oval highlights a dark, irregular crack that runs across the side of the cork.	23
2F2	A photograph of a cork stopper lying horizontally. A yellow oval highlights a dark, irregular crack that runs along the length of the cork, from one end to the other.	49 (topo a topo da rolha)
2F3	A photograph of a cork stopper lying horizontally. A yellow oval highlights a dark, irregular crack that runs across the side of the cork.	13

2F4		16 (na base da rolha) 21 (no topo da rolha)
2F5		39
2F6		25
2F7		30 (no corpo da rolha)




As rolhas que apresentam o defeito da caleira foram identificadas com a sigla 3C e na tabela 4.4 estão representadas as fotografias das rolhas com este tipo de defeitos.

Tabela 4.4. Fotografias das rolhas possuindo caleiras e a sua identificação. As rolhas 3C1 e 3C4 não estiveram em contacto com o vinho

Identificação da rolha	Fotografias das rolhas
3C1	
3C3	
3C4	
3C5	



No que concerne ao defeito denominado de barriga, as rolhas foram identificadas com a sigla 4BA. Na tabela 4.5 pode-se observar as fotografias com o respetivo defeito e a sua identificação.

Tabela 4.5. Fotografia das rolhas com o defeito denominado de barriga e a respetiva identificação. Rolhas introduzidas no mesmo sentido observado pela fotografia, à exceção da rolha 4BA3

Identificação da rolha	Fotografia da rolha
4BA1	
4BA2	
4BA3	


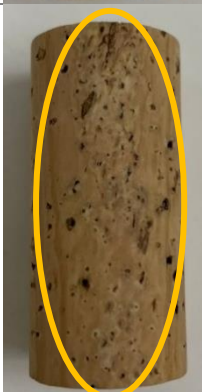
Relativamente às rolhas mal ponçadas, estas foram identificadas com a sigla 5P e as fotografias destas rolhas estão representadas na tabela 4.6.

Tabela 4.6. Fotografias das rolhas mal ponçadas e a sua identificação. Rolhas introduzidas no sentido que se observa pelas fotografias

Identificação da rolha	Fotografia da rolha
5P1	
5P2	



No caso do defeito da costa, as rolhas foram identificadas com a sigla 6C, as fotografias das rolhas podem ser observadas na tabela 4.7.

Tabela 4.7. Fotografias das rolhas com costa e a respetiva identificação. Rolhas introduzidas no sentido observado pelas fotografias

Identificação da rolha	Fotografia da rolha
6C1	
6C2	

Na tabela 4.8 estão representadas as fotografias das rolhas com o defeito do verde e com marcas de broca. No caso do verde, a rolha foi identificada com a sigla 7V e na rolha com marcas de broca, esta foi identificada com a sigla 8M.

Tabela 4.8. Fotografias das rolhas com o defeito do verde (7V) e marcas de broca (8M). Rolhas introduzidas com o mesmo sentido que se observa nas fotografias

Identificação da rolha	Fotografia da rolha
7V	
8M	

4.1.2 Rolhas engarrafadas em 2019

Relativamente às 10 garrafas que foram engarrafadas pela Symington em 2019, 7 destas garrafas foram arrolhadas com rolhas que apresentavam defeitos de anos secos fechados, ou seja, que não se separam em duas faces. Na figura 4.1 estão representadas as fotografias das rolhas utilizadas neste engarrafamento.

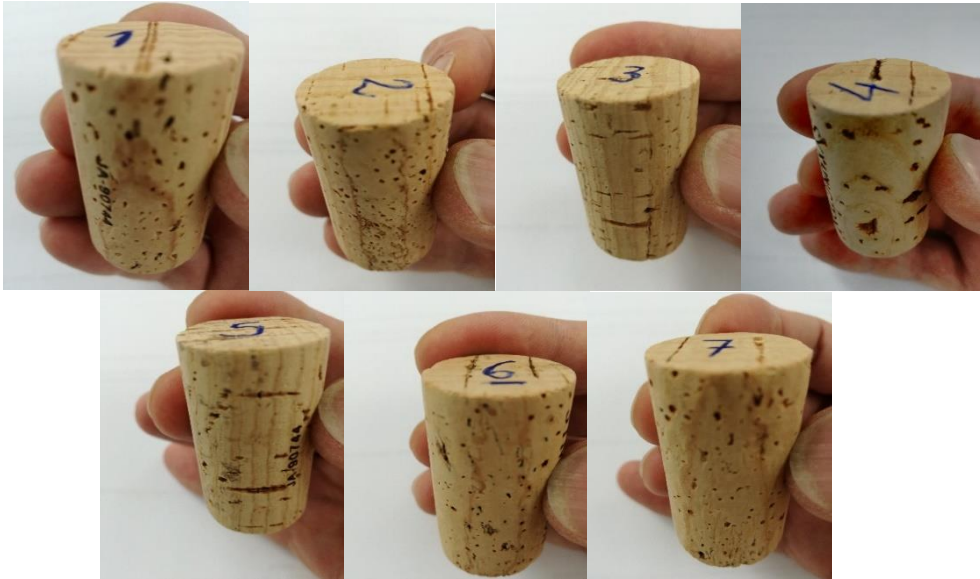


Figura 4.1. Rolhas utilizadas no engarrafamento

No caso das restantes garrafas, estas foram engarrafadas com rolhas que apresentavam anos secos como defeito. Na figura 4.2 pode-se observar as fotografias das rolhas utilizadas neste engarrafamento.



Figura 4.2. Rolhas utilizadas no engarrafamento das 3 garrafas

4.2 Progressão capilar e Absorção nas rolhas

4.2.1 Rolhas engarrafadas em 2019

As garrafas que estagiaram 3 anos, em posição horizontal, estiveram expostas à temperatura e a humidade monitorizada no Laboratório de Materiais da Quinta de Santo António. Na tabela 4.9, estão apresentados os valores máximos, mínimos e a média da temperatura e humidade do ano de 2019, 2020, 2021 e maio de 2022. De salientar que o intervalo de temperaturas do laboratório não é definido.

Tabela 4.9. Medições de temperatura e humidade do laboratório de 2019 a 2022

Condições do Laboratório		Ano				
		2019	2020	2021	1º Trimestre 2022	2º trimestre 2022
Temperatura (°C)	Máximo	27,0	29,0	27,0	23,0	26,0
	Mínimo	17,0	16,0	15,0	16,0	19,0
	Média	22,9	22,6	22,2	19,4	22,6
Humidade (%)	Máximo	75,0	76,0	77,0	73,0	69,0
	Mínimo	38,0	32,0	32,0	41,0	38,0
	Média	56,2	56,7	56,9	57,5	55,1

O facto destas garrafas estarem a temperatura e humidade controlada e as garrafas engarrafadas em 2022 não estarem, vai ter influência nos resultados da progressão capilar das rolhas utilizadas nestes dois engarrafamentos.

4.2.1.1 Defeito dos anos secos

Na figura 4.3 estão representadas as 7 rolhas, utilizadas no engarrafamento de 2019, após ser realizada a extração das mesmas das garrafas.

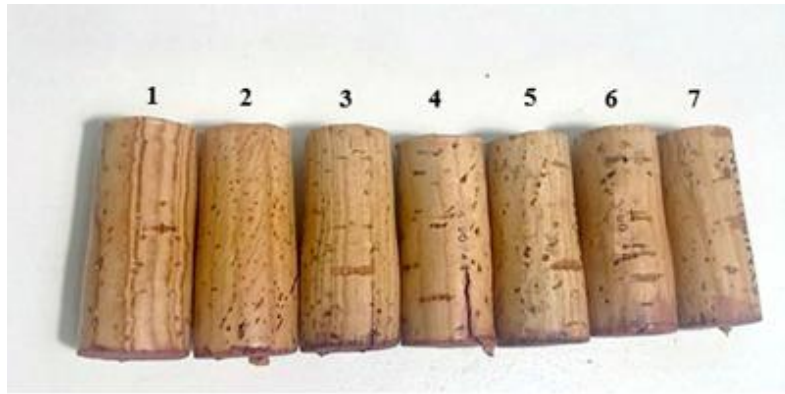


Figura 4.3. Pior face das rolhas utilizadas no engarrafamento de 2019, após a extração.

Com a figura pode-se observar que as rolhas número 4, 6 e 7 apresentam progressão capilar, sendo que a rolha número 4 apresenta progressão capilar no interior da rolha, devido ao defeito do ano seco, como se pode observar na figura 4.4.



Figura 4.4. Progressão capilar no interior da rolha número 4

Na tabela 4.10, está apresentada a progressão capilar em milímetros e em percentagem, face a rolhas com um comprimento de 45 mm, sendo que o comprimento não foi medido antes da introdução da rolha na garrafa.

Tabela 4.10. Progressão capilar das rolhas após extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)
1	0,0	0
2	0,0	0
3	0,0	0
4	15,0	33
5	3,0	7
6	10,0	22
7	5,0	11
Média	4,7	10
Máximo	15,0	33
Mínimo	0,0	0
Desvio Padrão	5,8	13

O máximo de progressão capilar aceitável, de acordo com as especificações da empresa é 50%. Pelo que se pode observar pela tabela, nenhuma das 7 rolhas analisadas apresenta um valor superior. O valor máximo de progressão foi de 33 % e o mínimo foi de 0 %. Como se pode verificar pela figura 4.3 um fator para ter ocorrido progressão capilar no interior da rolha número 4 foi o ano seco. Depois deste ser comprimido para entrar no gargalo da garrafa deu origem a um enrugado vertical, o que fez com que o vinho tenha progredido por aí.

4.2.1.2 Defeito dos anos secos

Na figura 4.5 estão representadas as 3 rolhas, após ser realizada a extração das mesmas das garrafas, com defeito de anos secos.



Figura 4.5. Pior face das rolhas utilizadas no engarrafamento de 2019, após a extração

Conforme se pode observar pela figura 4.5, há progressão capilar nas 3 rolhas observadas, sendo que na rolha número 3, ocorreu progressão capilar ao longo de todo o comprimento da rolha.

Na tabela 4.11, está representada a progressão capilar em milímetros e em percentagem, sendo que o comprimento não foi medido antes da introdução da rolha na garrafa.

Tabela 4.11. Progressão capilar em mm e % das 3 rolhas após a extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)
1	9,0	20
2	20,0	44
3	45,0	100
Média	24,7	55
Máximo	45,0	100
Mínimo	9,0	20
Desvio Padrão	18,4	41

Pode-se concluir pela tabela, que ocorreu progressão capilar em todas as rolhas. A rolha número 3, apresentou 100 % de progressão capilar, sendo que nas outras duas o valor obtido foi inferior ao valor máximo de 50 %. Este acontecimento deve-se ao facto de a rolha número 3 apresentar um ano seco o que faz com que o vinho consiga progredir pela rolha até ao seu topo.

Apesar das outras rolhas apresentarem anos secos, o facto de ter ocorrido 100 % de progressão capilar nesta rolha foi devido a este ano seco estar mais lenhoso o que faz com que seja mais fácil o vinho progredir pela rolha.

Uma possível razão para ter ocorrido mais progressão nesta rolha pode ter sido a massa volúmica da rolha. A massa volúmica é um parâmetro que fornece informações acerca da compressibilidade e elasticidade da rolha, sendo que quanto maior o valor da massa volúmica maior será a resistência à compressão e menor será a elasticidade da mesma. Posto isto, numa rolha com uma massa volúmica elevada é mais provável que aconteça progressão capilar (Príncipe, 2019).

Nestas garrafas de 2019 não foi realizado o cálculo da absorção uma vez que não foram determinadas as massas iniciais das rolhas antes da realização deste engarrafamento.

4.2.2 Rolhas engarrafadas em 2022

4.2.2.1 Defeito do bicho

Na figura 4.7 pode-se observar as 9 rolhas com o defeito do bicho após a extração e a respetiva progressão capilar resultante do tempo de estágio, que foi de 2 meses. Na tabela 4.12, são apresentadas a progressão capilar, expressa em milímetros e percentagem, e a absorção das amostras analisadas. Relativamente ao valor máximo de progressão aceitável nas rolhas, a empresa tem como especificação interna o valor de 50%; o valor aceitável de absorção estipulado pela empresa é de 6%.

Com a observação da figura, pode-se verificar que só a rolha número 7 é que não apresenta progressão capilar.

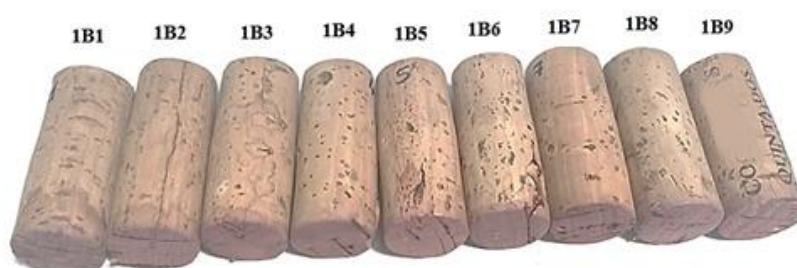


Figura 4.6. Progressão capilar das rolhas possuindo o defeito do bicho

Na extração das rolhas foram observados defeitos provenientes do rolhamento, sendo que o defeito encontrado foi o lábio. Este defeito apareceu na rolha 1B3, 1B4, 1B7 e 1B9.

No que diz respeito à absorção das rolhas, pode-se relacionar este parâmetro com a progressão capilar, uma vez que se esta acontecer, a rolha absorve uma certa quantidade de vinho. De salientar que o valor aceitável de absorção estipulado pela empresa é de 6%. Para a obtenção dos valores de absorção, utilizaram-se as massas iniciais e finais e a equação 1 apresentada no capítulo 3. No anexo A estão apresentados os valores da massa inicial e após a extração de todas as rolhas. De seguida está apresentado o exemplo de cálculo de absorção referente à rolha 1B1.

$$\text{Absorção (1B1)} = \frac{3332 - 3403}{3403} \times 100 = 2,1 \%$$

Tabela 4.12. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas com bicho após extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)	Absorção (%)
1B1	14,0	29	2,1
1B2	6,0	12	1,1
1B3	5,0	10	1,2
1B4	7,0	14	2,2
1B5	9,0	19	3,1
1B6	9,0	18	0,9
1B7	0,0	0	1,3
1B8	12,0	25	2,5
1B9	6,0	13	0,9
Média	7,5	16	1,7
Máximo	14,0	29	3,1
Mínimo	0,0	0	0,9
Desvio Padrão	4,1	8	0,8

Com a análise da tabela pode-se observar que as rolhas com o defeito do bicho não apresentam resultados de progressão capilar acima de 50 %, sendo que o máximo de progressão foi de 29 % e o mínimo foi de 0%. No caso da absorção pode-se verificar que nenhuma das rolhas com o defeito do bicho absorveu mais que 6%, em que o valor máximo foi de 3,1 % e o mínimo foi de 0,9 %. De salientar que o defeito do lábio não interferiu na progressão capilar e absorção, uma vez que era um defeito muito ligeiro. Pelas tabelas apresentadas pode-se constatar, que a rolha 1B3 absorveu mais que a rolha 1B2, sendo que esta tem mais progressão capilar que a rolha 1B3. Isto pode ser explicado devido ao tratamento de superfície das rolhas, uma vez que se a rolha tiver um bom tratamento de superfície não absorve tanto vinho, mas pode ocorrer progressão capilar devido a outros fatores como, pressão interna, defeitos na rolha, entre outros.

Seria de esperar que o defeito bicho fosse um dos defeitos em que ocorre mais progressão capilar e que tivesse mais impacto na vedação da garrafa. Isto deve-se ao facto de os bichos abrirem galerias nas rolhas de diversos comprimentos e assim facilitar a progressão do vinho pelo interior da rolha. No caso das rolhas 1B1, 1B3, 1B5 e 1B8, como se pode observar pela tabela 4.2, seria de esperar que ocorresse progressão capilar através do defeito, sendo que depois de cortar a rolha e analisar, verificou-se que não ocorreu. Outra situação que poderia ter acontecido seria comprometer a vedação da garrafa, como se pode verificar pelas figuras que

apresentam alguns exemplos de rolhas abertas ao meio, com progressão capilar provenientes do defeito do bicho. Na figura 4.7, verifica-se que o bicho (formiga) abriu uma galeria nítida de topo a topo da rolha e por isso ocorreu fuga de vinho, o que compromete a vedação da garrafa.



Figura 4.7. Exemplo de uma rolha com progressão capilar devido ao defeito do bicho

Na figura 4.8, o bicho (larva da cobrilha-da-cortiça) abriu uma galeria obstruída até cerca de 50 % de comprimento da rolha.

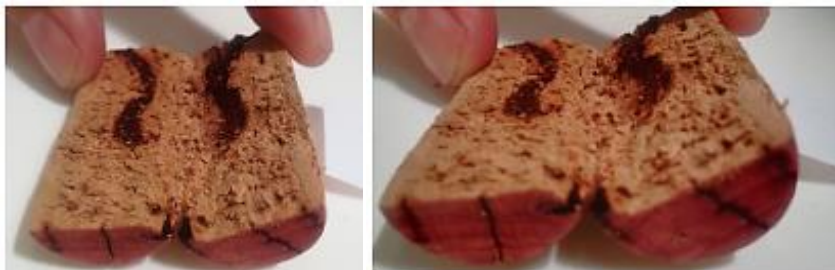


Figura 4.8. Exemplo de uma rolha com progressão capilar devido ao defeito do bicho

4.2.2.2 Defeito da fenda

Na figura 4.9 pode-se observar as 7 rolhas com o defeito da fenda após a extração e a respetiva progressão capilar resultante do tempo de estágio. Com a observação da figura, pode-se verificar que a rolha número 1, 2, 3 e 5 apresentam progressão capilar.



Figura 4.9. Rolhas com o defeito da fenda após a extração e respetiva progressão capilar

Na tabela 4.13 são apresentadas a progressão capilar, expressa em milímetros e em percentagem e a absorção das amostras analisadas.

Tabela 4.13. Progressão capilar e absorção das rolhas após extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)	Absorção (%)
2F1	3,0	6	1,5
2F2	5,0	10	15,3
2F3	4,0	8	1,3
2F4	0,0	0	1,0
2F5	10,0	21	1,6
2F6	0,0	0	1,0
2F7	0,0	0	1,1
Média	3,1	6	3,4
Máximo	10,0	21	15,3
Mínimo	0,0	0	1,0
Desvio Padrão	3,7	8	5,3

Na extração das rolhas foram observados defeitos provenientes do rolhamento, sendo que o defeito encontrado foi o lábio. Este defeito apareceu na rolha 2F1 e 2F7. Pela análise das rolhas, este defeito não prejudicou a progressão capilar nem a absorção, tal como nas rolhas com defeito do bicho.

Como já foi mencionado, o valor máximo aceitável é de 50%, o que significa que as rolhas com o defeito da fenda estão todas dentro do valor aceitável definido pela empresa. Com a tabela pode-se verificar que o valor máximo de progressão foi de 21% e o mínimo de 0%. Já no caso da absorção pode-se verificar que o valor máximo é de 15,3% e o mínimo de 1,0%. A

única rolha que apresenta um valor de absorção superior ao aceitável é a rolha 2F2. Isto pode ter acontecido devido a diversos fatores, tais como:

- Distribuição do tratamento de superfície na rolha;
- O gargalo da garrafa utilizada ser mais largo;
- A qualidade da cortiça utilizada nesta rolha ser inferior.

Tal como o defeito do bicho, nas rolhas com o defeito da fenda seria de esperar que ocorresse progressão capilar com mais facilidade. Tal como representado na tabela 4.3, as rolhas 2F1, 2F2, 2F3, 2F4 e 2F5, são rolhas que em que a progressão capilar poderia ter acontecido visto que as fendas das rolhas estiveram em contacto com o vinho. Na rolha 2F2, que tinha a fenda de topo a topo, a vedação da garrafa poderia ter sido comprometida. Uma das razões que pode levar a não acontecer progressão capilar é o facto de a rolha ser comprimida até 33% do seu diâmetro, o que pode fazer com que as fendas mais ligeiras ou estreitas se unam. Outra razão foi o pouco tempo de contacto da rolha com o vinho.

4.2.2.3 Defeito de caleira

Na figura 4.10 pode-se observar as 5 rolhas com o defeito da caleira após a extração e a respetiva progressão capilar resultante do tempo de estágio, que foi de 2 meses. Na extração das rolhas foram observados defeitos provenientes do rolhamento, sendo que o defeito encontrado foi o lábio. Este defeito apareceu na rolha 3C2, 3C4 e 3C5.

Com a observação da figura, pode-se verificar que nenhuma das rolhas apresenta progressão capilar.

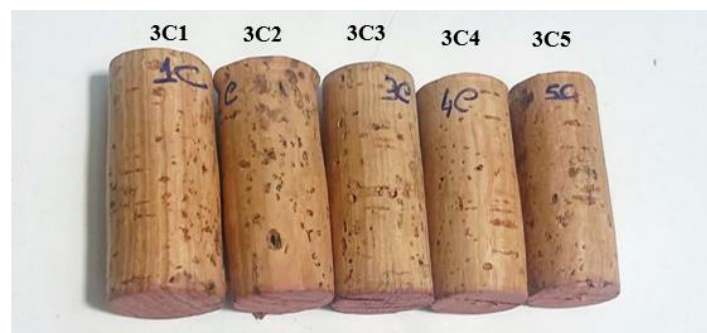


Figura 4.10. Rolhas com defeitos da caleira e respetiva progressão capilar após extração

Na tabela 4.14 são apresentadas a progressão capilar, expressa em milímetros e em percentagem, e a absorção das amostras analisadas.

Tabela 4.14. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)	Absorção (%)
3C1	0,0	0	1,3
3C2	0,0	0	1,8
3C3	0,0	0	0,7
3C4	0,0	0	0,9
3C5	0,0	0	1,1
Média	0,0	0	1,1
Máximo	0,0	0	1,8
Mínimo	0,0	0	0,7
Desvio Padrão	0,0	0	0,4

Neste tipo de defeito pode-se verificar que as todas rolhas apresentaram uma progressão capilar de 0% e referente à absorção verificou-se que o valor máximo foi de 1,8 % e o valor mínimo de 0,7%. Estes valores baixos de absorção fazem sentido visto que nenhuma rolha apresenta progressão capilar, sendo que as rolhas absorvem sempre uma certa quantidade de vinho durante o contacto com o vinho no período de estágio.

Nas rolhas com o defeito da caleira, era expectável que acontecesse progressão capilar, principalmente nas rolhas 3C3 e 3C5, visto que a caleira das rolhas ia do topo a topo da rolha. O comprimento, largura e profundidade das caleiras são informações importantes para poder ou não ocorrer progressão capilar. Nestas rolhas para além da progressão capilar, também poderia ter sido comprometida a vedação da garrafa, devido às caleiras de topo a topo. Uma das razões para não ter acontecido ambas as situações, pode ter sido por causa da rolha ser comprimida até 33% do seu diâmetro, o que aconteceu nas caleiras mais ligeiras.

4.2.2.4 Defeito da barriga

Na figura 4.11 pode-se observar as 3 rolhas com o defeito da barriga após a extração e a respetiva progressão capilar resultante do tempo de estágio, que foi de 2 meses. Com a observação da figura, pode-se verificar que nenhuma das rolhas apresenta progressão capilar.



Figura 4.11. Rolhas com defeito da barriga e respetiva progressão capilar, após extração

Na tabela 4.15 são apresentados os valores da progressão capilar e a absorção para as amostras analisadas.

Tabela 4.15. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)	Absorção (%)
4BA1	0,0	0	0,7
4BA2	0,0	0	1,1
4BA3	0,0	0	1,5
Média	0,0	0	1,1
Máximo	0,0	0	1,5
Mínimo	0,0	0	0,7
Desvio Padrão	0,0	0	0,4

Pela tabela verifica-se que todas as rolhas apresentam 0% de progressão capilar e no que diz respeito à absorção o valor máximo foi de 1,5% e o mínimo de 0,7%. Tal como referido, apesar das rolhas não apresentarem progressão capilar, é normal a rolha absorver uma certa quantidade de vinho, visto que esteve em contacto com a rolha um determinado período.

No caso das rolhas com este defeito, não seria de esperar que acontecesse progressão capilar, uma vez que em duas das rolhas o defeito não esteve diretamente em contacto com o vinho. Na rolha que esteve em contacto diretamente com o vinho, uma das razões para não ter ocorrido progressão capilar poderá ter sido o pouco tempo de estágio das garrafas.

4.2.2.5 Defeito da costa

Na figura 4.12, pode-se observar as 2 rolhas com o defeito da costa após a extração e a respetiva progressão capilar resultante do tempo de estágio. Com a observação da figura, pode-se verificar que nenhuma das rolhas apresenta progressão capilar.

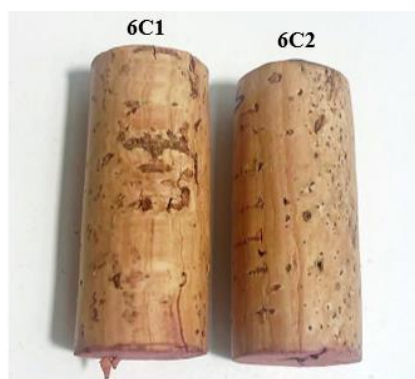


Figura 4.12. Rolhas com o defeito da costa após extração e respetiva progressão capilar

Na tabela 4.16, são apresentadas a progressão capilar em milímetros e em percentagem da respetiva rolha e a absorção das amostras analisadas.

Tabela 4.16. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)	Absorção (%)
6C1	0,0	0	1,5
6C2	0,0	0	1,8
Média	0,0	0	1,7
Máximo	0,0	0	1,8
Mínimo	0,0	0	1,5
Desvio Padrão	0,0	0	0,2

Pela tabela pode-se verificar que todas as rolhas apresentam 0% de progressão capilar e relativamente à absorção o valor máximo foi de 1,8% e o mínimo de 1,5%.

Na rolha 6C1 o defeito da costa não teve diretamente em contacto com o vinho, o que poderá ser uma razão para não ter ocorrido progressão capilar. Na outra rolha, uma das razões poderá ter sido o pouco tempo de estágio.

4.2.2.6 Defeito do mal ponçada

Na figura 4.13, pode-se observar as 2 rolhas com o defeito do mal ponçada após a extração e a respetiva progressão capilar resultante do tempo de estágio, que foi de 2 meses. Com a observação da figura, pode-se verificar que as duas rolhas apresentam progressão capilar.



Figura 4.13. Rolhas com o defeito do mal ponçada após a extração e respetiva progressão capilar

Na tabela 4.17, são apresentadas, a progressão capilar em milímetros e em percentagem da respetiva rolha e a absorção das amostras analisadas.

Tabela 4.17. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)	Absorção (%)
5P1	11,0	24	1,4
5P2	9,0	20	1,0
Média	10,0	22	1,2
Máximo	11,0	24	1,4
Mínimo	9,0	20	1,0
Desvio Padrão	1,4	3	0,3

Com a análise da tabela pode-se verificar que o valor máximo de progressão capilar foi de 24% e o valor mínimo de 20%, sendo que se encontram dentro do valor máximo aceitável. No caso da absorção, os valores também se encontram dentro do especificado e o valor máximo observado foi de 1,4% e o valor mínimo de 1,0%.

Nestas rolhas pode ser observado progressão capilar, mas o tipo de progressão que ocorreu foi devido à temperatura a que as garrafas foram expostas e não devido ao defeito que as rolhas continham.

4.2.2.7 Defeito do verde e marca de broca

Na figura 4.15, pode-se observar a rolha com o defeito do verde e na figura 4.14, a rolha com o defeito da marca de broca após a extração e a respetiva progressão capilar resultante do tempo de estágio, que foi de 2 meses. Como se pode verificar na figura, nenhuma das rolhas apresenta progressão capilar.



Figura 4.15. Rolha com o defeito do verde após extração e respetiva progressão capilar



Figura 4.14. Rolha com o defeito da marca de broca após extração e respetiva progressão capilar

Na tabela 4.18, são apresentadas, a progressão capilar em milímetros e em percentagem da respetiva rolha e a absorção das amostras analisadas.

Tabela 4.18. Progressão capilar em mm e % e absorção das rolhas após extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)	Absorção (%)
7V	0,0	0	1,5
8M	0,0	0	0,9

Na tabela, verificamos que a progressão capilar das duas rolhas foi de 0% e relativamente à absorção, a rolha com o defeito do verde apresenta um valor de 1,5 % e a rolha com as marcas de broca um valor de 0,9%.

Na rolha com o defeito do verde não ocorreu progressão capilar, nem seria de esperar visto que o defeito não esteve diretamente em contacto com o vinho. Neste tipo de defeito o que poderia ter acontecido era o volume da rolha com o verde ir diminuindo no interior do gargalo, enrugando-se nas laterais. O que poderia fazer com houvesse fuga de vinho. No caso da rolha com as marcas de broca, como eram marcas ligeiras, também não ocorreu progressão capilar, visto que este não é um defeito com impacto.

4.2.2.8 Tratamento de superfície

Na figura 4.16 pode-se observar as 10 rolhas que apresentavam um problema no tratamento de superfície aplicado na rolha após a extração e a respetiva progressão capilar resultante do tempo de estágio, que foi de 2 meses. Com a observação da figura, pode-se verificar que a rolha número 4, 5 e 8 apresentavam progressão capilar.



Figura 4.16. Rolha com problemas no tratamento de superfície após extração e respetiva progressão capilar

Na tabela 4.19, são apresentadas, a progressão capilar em milímetros e em percentagem da respetiva rolha e a absorção das amostras analisadas.

Tabela 4.19. Progressão em mm e % e absorção das rolhas após extração

Amostras	Progressão Capilar (mm)	Progressão Capilar (%)	Absorção (%)
1	0,0	0	1,2
2	0,0	0	1,6
3	0,0	0	1,2
4	5,0	11	0,5
5	10,0	22	0,3
6	0,0	0	2,2
7	0,0	0	2,7
8	30,0	67	7,6
9	0,0	0	3,9
10	0,0	0	0,5
Média	4,5	10	2,2
Máximo	30,0	67	7,6
Mínimo	0,0	0	0,3
Desvio Padrão	9,6	21	2,2

Pode-se verificar pela tabela que o valor máximo de progressão foi de 67% e o valor mínimo foi de 0%. Na absorção o valor máximo foi de 7,6 % e o valor mínimo de 0,3%. A rolha 8 apresentava valores de progressão capilar e absorção superiores ao aceitável, sendo que são dois parâmetros diretamente relacionados com o tratamento de superfície aplicado nas rolhas.

A progressão capilar e a absorção nestas rolhas são explicadas devido ao problema de distribuição e homogeneidade composicional do componente parafina, uma vez que este melhora a absorção e capilaridade da rolha. Posto isto, como a parafina não foi aplicada de forma correta na superfície da rolha, como referido no subcapítulo 3.1, ocorreu progressão capilar.

4.2.3 Análise de resultados do engarrafamento de 2019 vs 2022

Após a análise realizada aos resultados do engarrafamento de 2019 e 2022, foi possível efetuar uma comparação dos dois projetos. Ao analisar as figuras do projeto de 2019 e comparar com o projeto de 2022, verificou-se uma diferença na forma como o vinho progrediu pela rolha. No ano de 2022 a progressão que se observou é uma progressão que acontece quando as garrafas são expostas a grandes amplitudes de temperaturas durante o tempo de estágio. Como se verifica no subcapítulo 4.2.2, nas rolhas com defeitos visuais, a progressão que ocorreu nas foi devido às temperaturas e não devido ao tipo de defeito associado a cada rolha. No entanto, nas rolhas com problemas no tratamento de superfície, ocorreu progressão devido ao problema na distribuição e homogeneidade composicional da parafina, como mencionado no subcapítulo 4.2.2.8.

Neste engarrafamento, houve rolhas que formaram um ligeiro lábio, que é um defeito proveniente do rolhamento. Este tipo de defeito podia ter tido impacto na progressão capilar, mas nestes estudos não foi verificado.

No caso do projeto de 2019, a progressão que ocorreu nas rolhas foi proveniente dos defeitos presentes nas rolhas, como foi o caso das rolhas com anos secos. Numa das rolhas engarrafadas nesse projeto a vedação da garrafa foi comprometida, uma vez que houve fuga de vinho devido à progressão pelo ano seco da rolha. Neste caso a temperatura de armazenamento das garrafas em estudo foi controlada, o que não teve impacto na progressão capilar destas rolhas.

4.3 Humidade, Pressão Interna e Força de Extração

Este tipo de análises só foi possível realizar no ano 2022, uma vez que há mais dados referentes a estas amostras. No caso da humidade, no ano de 2019 não foi determinado este parâmetro antes da introdução das rolhas nas garrafas. Relativamente aos dados da força de extração e pressão interna, os dados referentes a 2019 são reduzidos para se conseguir retirar conclusões acerca destes.

4.3.1 Rolhas engarrafadas em 2022

Na figura 4.17, está representado um gráfico de humidade antes do engarrafamento e após a extração das rolhas utilizadas no engarrafamento do ano 2022 das amostras com problemas no tratamento de superfície.

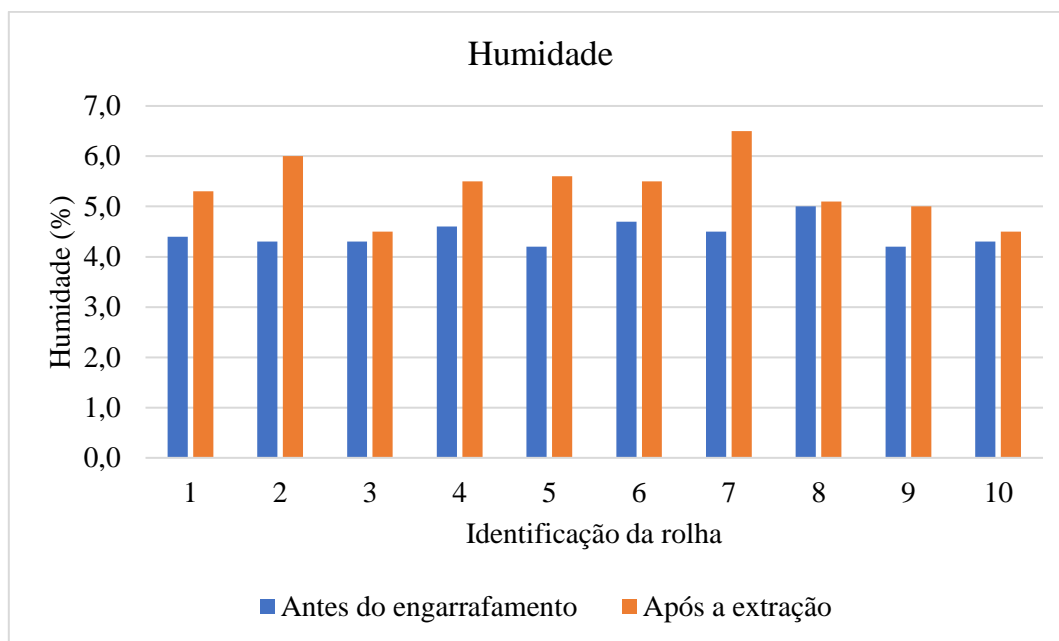


Figura 4.17. Gráfico da humidade antes do engarrafamento e após a extração das rolhas com problemas no tratamento de superfície

Com a análise do gráfico pode-se constatar que a humidade das rolhas após a extração aumentou 0,90 %, o que seria de esperar uma vez que estas estiveram em contacto com o vinho um período de 2 meses e absorveram uma certa quantidade de vinho, como se pode verificar pelas tabelas apresentadas do subcapítulo 4.2.2.

No caso das rolhas utilizadas com defeitos visuais, a humidade das rolhas antes e após a extração estão representadas nos gráficos das figuras 4.18 e 4.19.

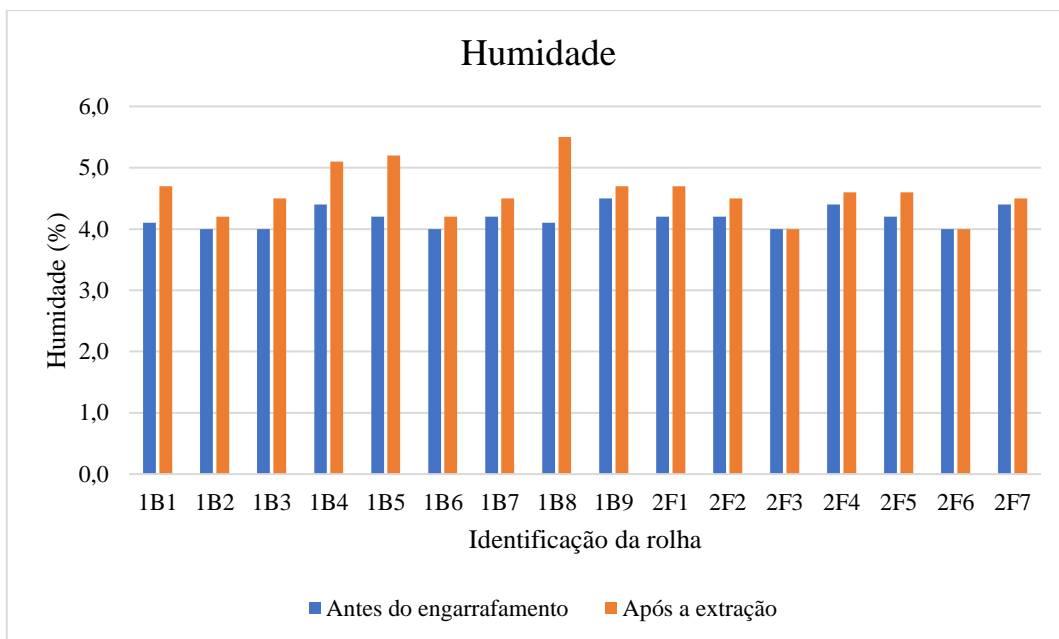


Figura 4.18. Gráfico da humidade antes do engarrafamento e após a extração das rolhas com bichos e fendas

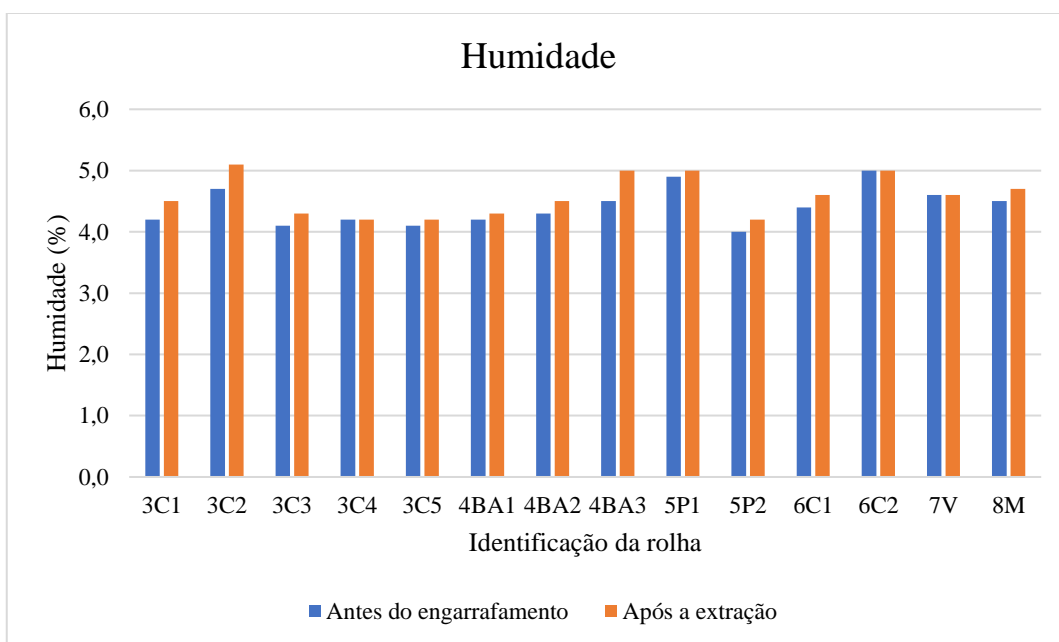


Figura 4.19. Gráfico da humidade antes do engarrafamento e após a extração das rolhas com caleiras, barriga, costa, mal ponçadas, costa, verde e marcas de broca

Tal como mencionado anteriormente, é expectável que a humidade das rolhas após a extração seja superior à humidade antes do engarrafamento, visto que as rolhas estiveram em contacto com o vinho durante 2 meses. A humidade das rolhas neste caso aumentou 0,30 %, valor inferior ao das rolhas com problemas no tratamento de superfície.

Após os 2 meses de estágio, foram analisados dois parâmetros importantes para a análise das rolhas:

- Pressão interna;
- Forças de extração.

No caso da pressão interna, os resultados estão apresentados na figura 4.20. O intervalo de valores especificado é de $-0,4$ a $0,2$ bar, sendo que preferencialmente a pressão interna deve estar sempre negativa, o que se verifica nestas amostras. Este parâmetro é bastante importante, visto que se não cumprir as especificações favorece a ocorrência da progressão capilar na rolha. Neste estudo, como se pode verificar, todos os valores determinados estão dentro do intervalo estipulado. Posto isto, pode-se afirmar que a progressão capilar que ocorreu nas rolhas de 2022 não foi devido ao parâmetro da pressão interna.

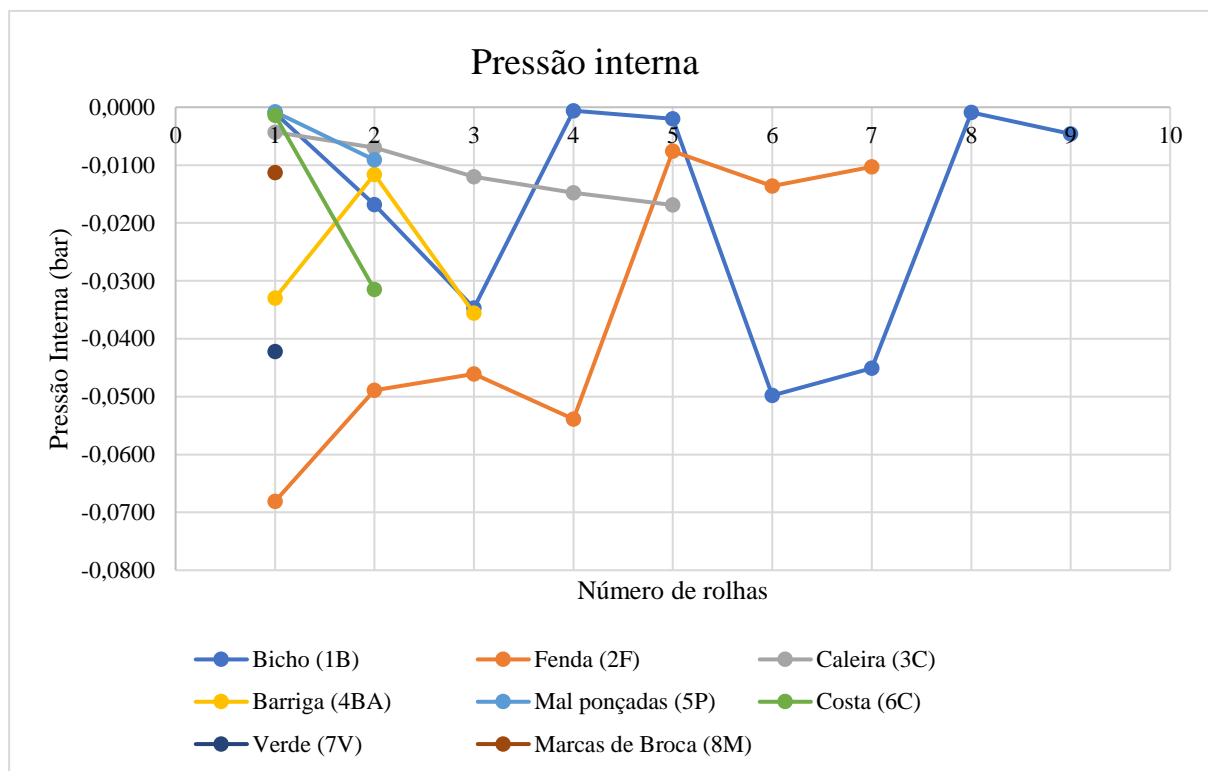


Figura 4.20. Gráfico da pressão interna das amostras de rolhas com defeitos visuais

Relativamente às forças de extração determinadas, os valores especificados são de 20 a 40 daN. Como se pode observar pela figura há 6 valores de força de extração fora dos limites de especificação, que podem ser explicados devido ao tratamento de superfície aplicado na rolha de cortiça utilizada. O componente utilizado no tratamento de superfície que interfere diretamente com as forças de extração é o silicone, o que pode significar que este não foi bem

aplicado pela superfície da rolha. Este parâmetro ajuda a perceber que o tratamento de superfície (silicone + parafina) poderá não ter sido bem aplicado o que pode ter originado progressão capilar em algumas das rolhas com defeitos visuais.

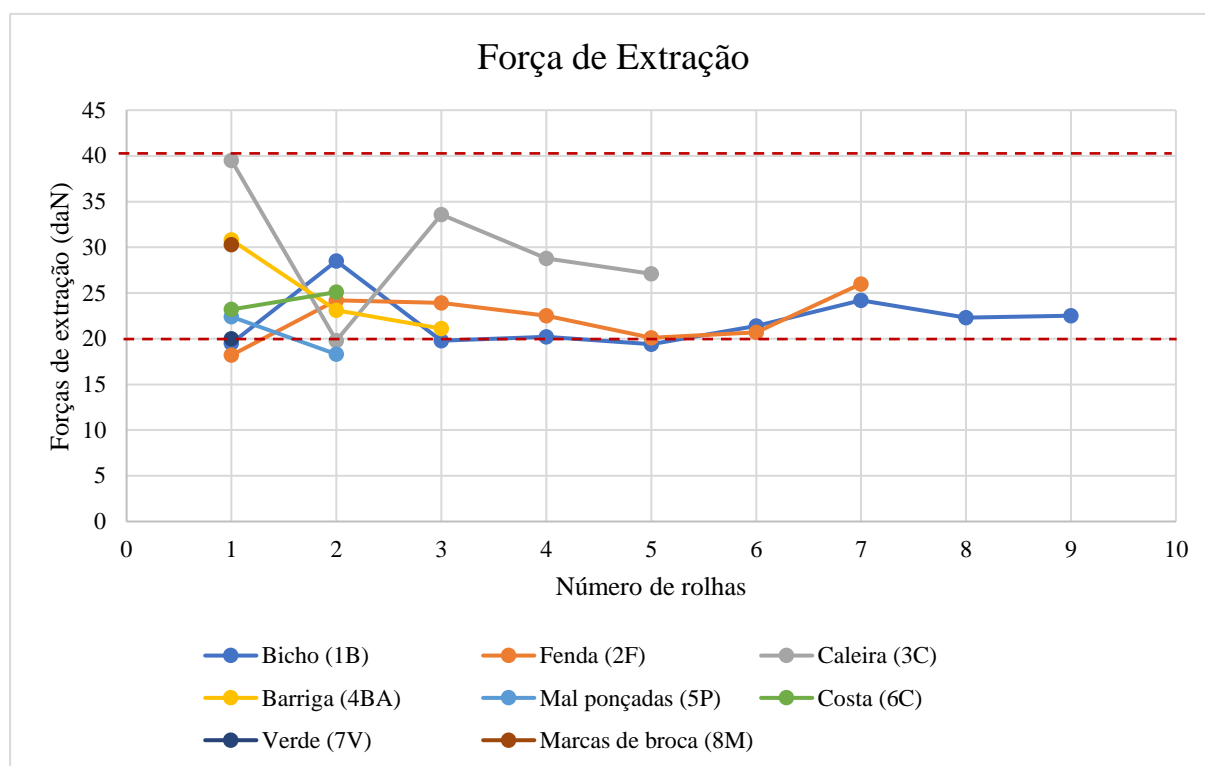


Figura 4.21. Gráfico da força de extração das amostras de rolhas com defeitos visuais

4.4 Análise ao Vinho

4.4.1 Engarrafamento de 2022

Foram realizadas análises ao vinho antes e depois deste estagiar dois meses nas garrafas, de forma a analisar se o vinho engarrafado com rolhas com defeito mantém as características. Foi efetuada uma análise estatística para avaliar se os resultados são significativamente diferentes.

Na tabela 4.20, estão representadas as características do Vinho do Porto Ruby antes e após o engarrafamento. Este tipo de vinho esteve em contacto com rolhas que apresentavam defeitos visuais.

Tabela 4.20. Informações sobre o vinho no momento antes e após o engarrafamento

Parâmetros	Antes	Após	
	Média	Média	Desvio padrão
Álcool (% V)	19,88	19,83	0,012
Massa Volúmica (g/L)	1023,10	1023,28	0,042
Densidade (°Be)	3,53	3,55	0,006
pH	3,53	3,50	0,008
Acidez Volátil (g/L em ácido acético)	0,30	0,28	0,008
Acidez Total (g/L em ácido tartárico)	4,47	4,55	0,009
Açúcares Redutores (g/L)	101,70	103,71	0,108
Cor 420 nm	0,540	0,570	0,004
Cor 520 nm	0,795	0,820	0,004

Com as informações da tabela realizou-se uma análise estatística para averiguar se os resultados após o engarrafamento são significativamente diferentes estatisticamente dos resultados antes do engarrafamento.

Foi realizado o cálculo do valor de t e valor-p para cada amostra e posteriormente determinou-se o t e o valor-p da média dos valores das amostras para determinar se o resultado era H0 (não é significativamente diferente do valor inicial) ou H1 (é significativamente diferente do valor inicial). Para ser H1 o valor do valor-p tem de ser $< 0,05$. Na tabela 4.21 estão representados os valores-p para todos os parâmetros analisados. Os cálculos necessários para determinar este valor estão representados no anexo C.

Tabela 4.21. Valor-p da média dos valores dos parâmetros analisados

Parâmetros	Valor-p
Álcool (% V)	$1,49 \times 10^{-8}$
Massa Volúmica (g/L)	$1,57 \times 10^{-8}$
Densidade (° Be)	$5,09 \times 10^{-8}$
pH	$4,55 \times 10^{-8}$
Acidez Volátil (g/L em ácido acético)	$1,05 \times 10^{-5}$
Acidez Total (g/L em ácido tartárico)	$9,83 \times 10^{-12}$
Açúcares Redutores (g/L)	$1,62 \times 10^{-15}$
Cor 420 nm	$1,59 \times 10^{-10}$
Cor 520 nm	$4,72 \times 10^{-10}$

Como se pode observar pela tabela, todos os valores-p são menores que 0,05, o que significa que há diferenças estatísticas significativas em todos os parâmetros analisados após o engarrafamento quando comparados com os valores dos parâmetros antes do engarrafamento. Apesar desta diferença estatística, na análise destes parâmetros verifica-se que em alguns resultados, as diferenças são mínimas. Estas diferenças não interferem nas características do vinho.

As diferenças encontradas são normais, visto que com o passar do tempo as características do vinho alteram-se. Os defeitos das rolhas não tiveram influência, sendo que se houvesse fuga de vinho, as diferenças existentes poderiam ser superiores.

4.5 Simulador de Anomalias

Foi efetuado um simulador de anomalias de rolhas com defeitos, para ser utilizado pela empresa Symington. Este simulador é utilizado para facilitar a resolução do problema, em que é preciso ter em conta vários fatores, tais como:

- Temperaturas a que a garrafa foi exposta;
- Gargalo da garrafa;
- Volume na garrafa (câmara de expansão);
- Massa volúmica e tratamento de superfície da rolha;
- Potenciais defeitos na cortiça;
- Local de armazenamento da garrafa;
- Pressão interna da garrafa;
- Processo de rolhamento;
- Processo da Enchedora (gargalo encharcado, vácuo, estabilidade de entrega do vinho).

Na seguinte figura está representado o Excel utilizado neste simulador de anomalias com os fatores que interferem no problema de progressão capilar.

Análise de Problemas - Progressão Capilar

Problema:

Data de deteção:

Vinho:

OP:

Data de Enchimento:

Linha:

Quantidade de garrafas cheias:

Linha de enchimento

Data:		
Temperatura Local (°C)	Média	
	Máximo	
	Mínimo	

Garrafeira

Data:		
Temperatura Local (°C)	Média	
	Máximo	
	Mínimo	

Armazenamento PA - SA

Data:		
Em pé 48h?	<input type="button" value="Sim"/> <input type="button" value="Não"/>	
Temperatura Local (°C)	Média	
	Máximo	
	Mínimo	

Transporte

Data:		
Temperatura Local (°C)	Média	
	Máximo	
	Mínimo	

DLS

Data:		
Temperatura Local (°C)	Média	
	Máximo	
	Mínimo	

Garrafa

Raстрabilidade da garrafa:

Modelo:		Sim/Não
Nível de enchimento:		
Câmara de expansão:		
Lote:		
Fornecedor:		
Volume:		Sim/Não
Lote interno:		

Especificações:

1. Conicidade da garrafa:	1,0 - 1,5 mm
2. Ovalidade:	< 0,5 mm
3. Diâmetro do gargalo até ao comprimento da rolha:	∅ ± 1,5 mm

Nº Relatório Perfil Interno :

	OK/NOK
Conicidade (mm)	
Ovalidade (mm)	

Rolha

Raстрabilidade da rolha

Calibre:		Sim/Não
Classe:		
Fornecedor:		
Número de lote:		
Lote interno:		

Especificações:

1. Diâmetro da rolha:	± 0,5 mm
2. Tratamento de superfície:	25 - 40 mg/rolha
3. Forças de extração:	20 - 40 daN
4. Massa volúmica:	140 - 220 kg/m ³
5. Comprimento	

	Diâmetro da rolha (mm)	Tratamento de superfície Forn. (mg/rolha)	Tratamento de superfície Sym. (mg/rolha)	Forças de extração (daN)	Massa volúmica (kg/m ³)
Média					
Máximo					
Mínimo					

Volume

Especificações:

- Volume: ≥ volume nominal da garrafa
Volume individual ± 2 mL
- Pressão interna: - 0,4 - 0,2 bar
- Forças de extração: 20 - 40 daN
- Nível de enchimento: ± 10 mm do nível de enchimento da garrafa

Valores da OP afetada

	Volume (mL)	Nível de enchimento (mm)	Pressão interna (bar)	Forças de extração (daN)
Média				
Máximo				
Mínimo				

% das garrafas afetadas:

Nº da garrafa	% de Progressão Capilar	Pressão interna (bar)	Nível de enchimento (mm)	Forças de extração (daN)	Estado visual da rolha	Perfil interno da garrafa	Temperatura do vinho
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							

Progressão Capilar	
Possíveis Causas:	Sim/Não
1. Sobre-enchimento da garrafa	
2. Preconização errada dos vedantes	Sim
3. Aumento da temperatura	Não
4. Massa volúmica elevada	
5. Defeitos da cortiça	
6. Quantificação e homogeneidade do tratamento de superfície da rolha	
7. Pressão interna da garrafa	
8. Defeitos do rolhamento	
9. Gargalo não conforme	

Figura 4.22. Excel do simulador de anomalias realizado

Foram propostos a análise destes parâmetros, visto que as possíveis causas para ocorrer progressão capilar podem ser:

1. Sobre-enchimento da garrafa;
2. Preconização errada dos vedantes;
3. Massa volúmica inadequada da rolha;
4. Defeitos na cortiça (por exemplo: bicho, fenda, caleira, costa, barriga, entre outros);
5. Quantificação e homogeneidade do tratamento de superfície da rolha;
6. Aumento da temperatura a que as garrafas são expostas;
7. Pressão interna positiva ou fora dos intervalos estipulados;
8. Defeitos no rolhamento (por exemplo: pregas, lábios, entre outros);
9. Gargalo da garrafa não conforme.

Face ao tipo de problema pode ser necessário realizar algumas ações corretivas para evitar que aconteçam problemas de progressão capilar. Por exemplo, quando há um sobre-enchimento da garrafa é necessário diminuir a câmara de expansão da garrafa e por consequência reduzir o nível de enchimento. No caso da preconização errada dos vedantes é necessário alterar as especificações do diâmetro da rolha, como por exemplo reduzir a especificação para $\pm 0,2$ mm. Este é um fator que influencia a capacidade de vedação da garrafa. Outro ponto a ter em consideração quando aparece este tipo de problema é a diferença das taras das garrafas e a distribuição do vidro no interior da garrafa. Estas podem levar a que aconteçam diferenças das alturas do nível de enchimento, que podem afetar a câmara de expansão para valores arriscados.

Quando se realiza o controlo de enchimento, a preocupação é cumprir o volume como critério legal ($\text{Volume} \geq \text{Volume nominal da garrafa}$) e não o nível de enchimento. Essa decisão pode comprometer o nível de enchimento e por consequência, fazer com que apareça progressão capilar no caso de amplitudes térmicas.

5. Conclusão e Propostas de melhorias para projetos futuros

5.1 Conclusão

Durante o período de estágio na Symington Family Estates, Vinhos S.A, o objetivo deste projeto foi verificar qual o impacto de defeitos nas rolhas, no desempenho da vedação de garrafas com vinho de mesa e do Porto. Este projeto foi dividido em dois, o primeiro foi o engarrafamento que foi realizado em 2019 com rolhas que continham anos secos e verde como defeitos, e o segundo foi o engarrafamento de 2022, onde foram utilizadas rolhas com diversos defeitos visuais.

No primeiro projeto foram analisadas 10 garrafas e, em 7 rolhas, verificou-se que ocorreu progressão capilar, sendo que só numa é que houve mais de 50 % de progressão (especificação interna). Nesta rolha, a vedação da garrafa foi comprometida visto que a progressão foi de 100% e o vinho verteu.

No segundo projeto, em 14 rolhas, das 30 analisadas com defeitos visuais, observou-se que ocorreu progressão capilar, sendo que nenhuma das rolhas apresentou um valor superior ao da especificação interna. No caso das rolhas com o tratamento de superfície, ocorreu progressão capilar em 3 rolhas, das 10 analisadas, sendo que numa das rolhas aconteceu 67% de progressão capilar, valor superior a 50%.

As principais diferenças entre os dois projetos foi o tempo de estágio das garrafas, a temperatura e humidade a que estas foram expostas e os tipos de defeitos. O tempo de estágio do primeiro projeto foi de 3 anos e no segundo foi de 2 meses. No caso da temperatura as garrafas do ano de 2019 estiveram num laboratório com temperatura e humidade controladas e as de 2022, estiveram numa sala da empresa em que as temperaturas não foram controladas, sabendo que amplitudes foram elevadas. Devido a estas diferenças, as características da progressão capilar que ocorreu foi distinta. No caso de 2019, o tipo de progressão que ocorreu foi devido aos defeitos dos anos secos, e por isso a progressão ocorreu pelos anos de crescimento da rolha. No ano de 2022, a progressão que ocorreu foi devido ao aumento da temperatura a que as garrafas foram expostas e devido ao problema de tratamento de superfície aplicado nas rolhas.

Também se concluiu que a humidade das rolhas aumentou durante o estágio de 2 meses, como seria de prever pela absorção do vinho.

Foram analisados dois parâmetros importantes para avaliar a progressão capilar, a pressão interna e as forças de extração. Com a análise dos resultados concluiu-se que a pressão interna não foi um fator que justificasse a progressão capilar e na análise das forças de extração, os resultados mostraram que poderia ter ocorrido um problema no tratamento de superfície destas rolhas, e por consequência ter originado progressão capilar nas mesmas.

Por fim, realizou-se um simulador de anomalias para ser utilizado na empresa quando acontecerem problemas deste tipo, em que são estudados os vários fatores que poderão ter impacto, as possíveis causas e as ações corretivas.

Em suma, verificou-se que os defeitos visuais utilizados apresentaram diversas consequências na rolha. Sendo que algumas dessas consequências foi a progressão capilar que ocorreu em algumas das rolhas. Verificou-se que a progressão capilar não aconteceu só aos defeitos das rolhas, mas também à temperatura a que as garrafas foram expostas. Para evitar que este problema aconteça, o departamento da qualidade é fundamental para garantir que todos os requisitos do cliente são cumpridos e assegurar que não há falhas nos produtos.

5.2 Propostas de melhorias para projetos futuros

As melhorias para projetos futuros seriam as seguintes:

1. Realizar um ensaio em branco, ou seja, realizar os engarrafamentos nas mesmas condições, mas com rolhas que não contenham qualquer tipo de defeito para posteriormente comparar com os resultados obtidos;
2. Aumentar o período de estágio das garrafas para um período mais longo, visto que num período curto (2 meses) não foi possível tirar conclusões em relação ao impacto dos defeitos visuais na estanquicidade da garrafa;
3. Ter atenção à temperatura e à humidade do espaço em que as garrafas são armazenadas. Estes parâmetros têm influência na dilatação do vinho e por consequência na progressão capilar das rolhas. Uma parte do projeto deveria ser mantido em condições de temperatura e humidade controladas e a outra parte deveria ser exposta a condições atmosféricas severamente negativas. Com isso, conseguia-se retirar mais informações sobre a influência destes parâmetros no problema da progressão capilar;

4. Realizar uma caracterização mais aprofundada dos parâmetros físicos da rolha (humidade, comprimento, ovalização, diâmetro a 0 e 90 °, massa e massa volúmica), no projeto de 2019;
5. Cada defeito deveria ter no mínimo 5 amostras de forma a obter uma amostragem o mais significativa possível;
6. A utilização da visão artificial para realizar um crivo aos defeitos da rolha, consiste na validação de um equipamento que terá como pressuposto as rolhas serem observadas antes da entrada na rolhadora da linha de engarrafamento. Neste equipamento as rolhas que fossem identificadas com um determinado número de defeitos, seriam rejeitadas;
7. A avaliação da ligação do nível de compressão das maxilas à qualidade do desempenho das rolhas é um equipamento que está a ser desenvolvido e terá como objetivo validar o mesmo no processo de engarrafamento.

Bibliografia

A arte da cortiça (2014). Available at: https://www.amorim.com/xms/files/v1/Documentacao/Brochura_Arte_Cortiça_PT_Small.pdf

Anuário de Cortiça (2021). Santa Maria de Lamas.

APCOR (2015) *Manual técnico das rolhas, Associação Portuguesa da Cortiça*.

APCOR - Associação Portuguesa da Cortiça (2021). Available at: <https://www.apcor.pt/> (Accessed: 30 December 2021).

Campos, D. (2016) *Tratamento de superfície biológico de rolhas de cortiça*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Carmo, R. (2017) *Desenvolvimento de rolhas de cortiça com transmissão de oxigénio controlada*. Universidade de Aveiro.

Código Internacional das Práticas Rolheiras (2020). Available at: <https://celiege.eu>.

Cordeiro, N. (1998) *Fracionamento da Cortiça e Caracterização dos seus Componentes. Estudo de Possibilidades de Valorização da Suberina*. Universidade de Aveiro.

Duarte, J. L. dos R. (2016) *Análise crítica do método cromatográfico para quantificação de TCA e soluções para a sua melhoria*. Universidade de Engenharia da Universidade do Porto.

Gil, L. (2012) ‘Cortiça’, in *Ciência e Engenharia de Materiais de Construção*, pp. 665–715.

ISO 16419 (2013).

Kim, H. N. *et al.* (2017) ‘Why does Quercus suber species decline in Mediterranean areas?’, *Journal of Asia-Pacific Biodiversity*. National Science Museum of Korea, 10(3), pp. 337–341. doi: 10.1016/j.japb.2017.05.004.

LEFEBVRE, A. *et al.* (2006) ‘Charte des bouchonniers liègeois’, *Fédération Française des syndicats du liège*, pp. 1–66.

NP ISO 633 (2011).

Oliveira, E. (2016) *Eficiência de equipamentos numa área de trituração de cortiça*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.

- Oliveira, V. (2010) *Caraterização da porosidade da superfície de rolhas de cortiça natural*. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.
- Pedra, C. (2013) *Otimização de Revestimentos em Rolhas*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Pereira, H. (2007a) ‘The structure of cork’, in *Cork: Biology, Production and Uses*, pp. 33–53. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52967-1.X5000-6>.
- Pereira, H. (2007b) ‘Wine and cork’, in *Cork: Biology, Production and Uses*, pp. 305–327. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52967-1.X5000-6>.
- Príncipe, J. (2019) *Controlo de Qualidade na Indústria Rolheira*. Universidade de Aveiro.
- Realcork - Combate ao TCA* (2021). Available at: <https://www.apcor.pt/combate-ao-tca-tricloroanisole/> (Accessed: 15 January 2022).
- Rocha, C. (2018) *Estudo do perfil interno do gargalo de garrafas e o seu impacto na oxidação do vinho*. Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa.
- Santos, I. (2017) *Tratamento de Superfície em Rolhas de Cortiça*. Universidade de Aveiro.
- Silva, M. A. *et al.* (2011) ‘Impact of closures on wine post-bottling development: a review’, *Eur Food Res Technol* 233, pp. 905–914. doi: <https://doi.org/10.1007/s00217-011-1603-9>.
- Silva, S. *et al.* (2005) ‘Cork: Properties, capabilities and applications’, *International Materials Reviews*, 50(6), pp. 345–365. doi: 10.1179/174328005X41168.
- Sousa, M. (2021) *Deterioration of cork stoppers in vintage port wine bottles*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Symington Family Estates* (2021). Available at: <https://www.symington.com/> (Accessed: 11 January 2021).
- Vieira, H. (2009) *Análise de Características da Cortiça Amadia Relevantes para a sua Qualidade Industrial*. Instituto Superior de Agronomia .
- Vieira, S. (2011) *Tratamentos de superfície em rolhas de cortiça*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Anexos

Anexo A – Progressão Capilar

Nas tabelas A.1 e A.2 estão apresentados os valores do comprimento das rolhas de 2022 que continham defeitos visuais e das rolhas que continham problemas no tratamento aplicado, respetivamente.

Tabela A.1. Valores do comprimento das 30 rolhas com os diversos defeitos

Amostras	Comprimento (mm)
1B1	48,40
1B2	48,89
1B3	48,99
1B4	48,44
1B5	48,33
1B6	49,01
1B7	48,53
1B8	48,69
1B9	45,18
2F1	48,66
2F2	48,64
2F3	48,83
2F4	48,87
2F5	48,37
2F6	48,35
2F7	49,26
3C1	48,67
3C2	48,49
3C3	48,76
3C4	48,50
3C5	48,72
4BA1	48,83
4BA2	48,70
4BA3	48,78
5P1	45,07
5P2	44,94
6C1	48,50
6C2	48,82
7V	48,37
8M	45,19
Média	48,2
Máximo	49,3
Mínimo	44,9
Desvio Padrão	1,3

Tabela A.2. Valores do comprimento das 10 rolhas com problemas no tratamento de superfície

Amostras	Comprimento (mm)
1	44,82
2	45,21
3	45,15
4	45,18
5	45,05
6	44,91
7	45,12
8	45,11
9	45,20
10	44,92
Média	45,1
Máximo	45,2
Mínimo	44,8
Desvio Padrão	0,1

Anexo B – Absorção

Nas tabelas B.1 e B.2 estão apresentados os valores da massa inicial e após a extração das rolhas de 2022 com os vários defeitos visuais e das rolhas que continham um problema no tratamento de superfície, respetivamente.

Tabela B.1. Valores da massa inicial e após a extração das 30 rolhas com os diversos defeitos

Amostras	Massa inicial (mg)	Massa após extração (mg)
1B1	3332	3403
1B2	4332	4378
1B3	3301	3342
1B4	3202	3272
1B5	3473	3582
1B6	3522	3556
1B7	4315	4372
1B8	4099	4201
1B9	3869	3906
2F1	3271	3319
2F2	3271	3772
2F3	4111	4164
2F4	3288	3322
2F5	3545	3603
2F6	3579	3615
2F7	3570	3610

3C1	4539	4598
3C2	3401	3462
3C3	4283	4311
3C4	3752	3784
3C5	4451	4498
4BA1	4076	4105
4BA2	3783	3825
4BA3	4059	4120
5P1	3077	3119
5P2	3101	3132
6C1	3913	3972
6C2	4377	4457
7V	3109	3154
8M	3182	3212
Média	3706	3772
Máximo	4539	4598
Mínimo	3077	3119
Desvio Padrão	462	458

Tabela B.2. Valores da massa inicial e após a extração das rolhas que continham um problema no tratamento de superfície

Amostras	Massa inicial (mg)	Massa após extração (mg)
1	3316	3354
2	3068	3116
3	2793	2827
4	3159	3176
5	3505	3516
6	3589	3668
7	3698	3799
8	3083	3318
9	3454	3587
10	3535	3554
Média	3320	3392
Máximo	3698	3799
Mínimo	2793	2827
Desvio Padrão	286	293

Anexo C – Análise ao vinho

Para a realização da análise do vinho foram necessários diversos cálculos, como o valor -p e o t. Para isso é necessário o valor inicial do parâmetro álcool em análise, $\mu = 19,88\%$ e o desvio padrão, $s = 0,011645002$. Na tabela C.1 está representado o resultado após o tempo de estágio, o valor de t e o valor-p.

Tabela C.1. Resultados do álcool após o tempo de estágio, valor de t e valor-p de cada amostra

Amostra	Resultado (%)	t	valor-p
1	19,82	-17,8485	1,8053E-09
2	19,84	-11,8990	1,2687E-07
3	19,83	-14,8737	1,2456E-08
4	19,83	-14,8737	1,2456E-08
5	19,86	-5,94950	9,5991E-05
6	19,82	-17,8485	1,8053E-09
7	19,83	-14,8737	1,2456E-08
8	19,82	-17,8485	1,8053E-09
9	19,82	-17,8485	1,8053E-09
10	19,83	-14,8737	1,2456E-08
11	19,84	-11,8990	1,2687E-07
12	19,83	-14,8737	1,2456E-08

A determinação do t foi pela seguinte equação:

$$t = \frac{\text{Resultado (1)} - \mu}{s} \times \sqrt{n} \quad \text{Equação (C1)}$$

Em que:

- Resultado (1), resultado do álcool da amostra 1;
- μ , valor inicial de álcool;
- s, desvio padrão;
- n, número de amostras.

Exemplo de cálculo para a amostra 1:

$$t = \frac{18,82 - 19,88}{0,0116} \times \sqrt{12} = -17,8485$$

A determinação do valor-p foi realizada pela equação seguinte:

$$\text{valor - p} = \text{DIST. T. 2C} (|t|); \text{ graus de liberdade} \quad \text{Equação (C2)}$$

De seguida foi realizada a média dos 12 resultados, o valor de t e o valor-p para se determinar se o valor final é significativamente diferente do valor inicial do álcool. Na tabela C2 estão representados esses valores.

Tabela C.2. Média, valor de t, valor-p e conclusão retirada da análise realizada

Média	t	valor-p	Conclusão
19,83	-14,63	$1,48 \times 10^{-8}$	H1

Em que:

- H0: o valor não é significativamente diferente de 19,88
- H1: o valor é significativamente diferente de 19,88

De notar que que para os outros parâmetros (massa volúmica, densidade, pH, acidez volátil, açucares redutores, acidez total, cor a 420 nm e cor a 520 nm) foram realizados os mesmos cálculos.