



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

José Manuel Gomes Sirgado

Controlo de Qualidade numa Unidade Corticeira

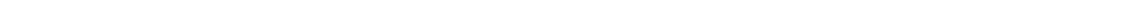
Relatório de Estágio

Orientado por:

Doutora Cecília Baptista – Instituto Politécnico de Tomar

Relatório de Estágio
apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar
para cumprimento dos requisitos necessários
à obtenção do grau de Mestre
em Tecnologia Química

Dedico este trabalho ao meu Pai, Manuel Rafael Sirgado por me ter possibilitado tudo o que alcancei até hoje.



Resumo

A elaboração deste relatório teve como finalidade descrever o conhecimento adquirido ao longo do período de estágio realizado na Unidade Industrial Amorim & Irmãos de Ponte de Sôr.

Esta empresa dedica-se à transformação de cortiça originando como produtos, cortiça em prancha com maior ou menor espessura destinadas à produção de rolhas naturais e a produção de discos de cortiça. Estes discos são dirigidos para a produção de rolhas técnicas constituídas por um corpo de aglomerado de cortiça com dois discos de cortiça natural colados no topo e na base.

As funções desempenhadas durante o estágio consistiram no controlo de qualidade do processo de preparação de matéria-prima e do processo de produção de discos naturais, acompanhando os vários passos do processo fabril desde a recepção de matéria-prima até aos produtos finais. Este controlo obtém-se através da realização de ensaios físico-químicos de modo a verificar a conformidade dos materiais com as especificações a que estes estão obrigados garantindo sempre o adequado funcionamento das linhas de produção a qualidade do produto final.

Durante o período do estágio realizaram-se e analisaram-se amostras e resultados para determinação do teor de TCA (≈ 70 /dia), para determinação da percentagem de humidade da prancha (≈ 15 /dia) e para controlo dimensional e humidade dos discos (5 a 10/dia). Pela observação das práticas diárias e com o intuito de melhorar ou otimizar os procedimentos de controlo e análise de dados apresentaram-se algumas propostas de melhoria como o registo linear de dados e a criação de um arquivo digital de documentos.

Palavras chave: Controlo de qualidade, Cortiça, Cromatografia gasosa, TCA

Abstract

The aim of the present report is the description of the knowledge acquired throughout the period of the internship in the Amorim&Irmãos Industrial unit of Ponte de Sôr.

This company is dedicated to cork transformation originating products as thick and thin cork bark intended for the production of natural cork stoppers and the production of cork discs. These discs are directed for the production of technical corks with a body consisting of agglomerated cork with two natural cork disks pasted at the top and the bottom.

The functions performed during the internship consisted in the quality control of raw materials preparation process as well as the natural discs production process. The various steps of the manufacturing process were followed from the receipt of raw materials to final products manufacturing. This control is obtained by conducting physical and chemical tests to verify the conformity of the produced materials with their needed specifications to ensure the proper functioning of every production line and the final products quality.

During the internship period samples were taken and results analyzed for the determination of TCA ($\approx 70/\text{day}$), determining of the percentage of moisture on raw cork ($\approx 15/\text{day}$) and for dimensional and moisture content control of disks (5 to 10/day). By observation of daily practices and to improve or optimize the control procedures and data analysis some proposals of improvement were presented such as the lineal registration data and the creation of a document digital archive.

Keywords: Cork, Gas Chromatography, Quality control, TCA.

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio de várias pessoas, por essa razão há agradecimentos que desejo fazer.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos engenheiros Hugo Hilário e Pedro Lopes por terem possibilitado a oportunidade da realização deste estágio.

Em segundo lugar quero agradecer às minhas coordenadoras de estágio Dr^a Cecília Baptista e á Eng^a Yolanda Rebelo que foram incansáveis no apoio académico e práticos respectivamente.

Por fim gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram para o sucesso deste estágio em particular á minha companheira Margarida Canada sem cujo apoio seria impossível a bom termo desta etapa.

Índice:

Enquadramento	1
Caracterização da entidade acolhedora	1
Estrutura do relatório	2
Introdução: Breve História da Cortiça	3
Capítulo 1: Do Sobreiro à Cortiça	6
1.1 - O Sobreiro	7
1.1.1 - Características	7
1.1.2 - Desenvolvimento	9
1.1.3 - Condições ambientais	10
1.1.4 - Origem e distribuição geográfica	10
1.1.5 - Ecologia do montado de sobreiro e a sua beleza natural	12
1.1.6 - Regeneração	13
1.1.7 - Pragas e Doenças	14
1.1.8 - Descortiçamento	17
1.2 - A Cortiça	18
1.2.1 - Estrutura e composição química	19
1.2.2 - Propriedades, características físico químicas e vantagens relativamente a outros materiais	20
1.2.3 - Os produtos de cortiça e os seus campos de aplicação	22
1.2.4 - Produtos disponibilizadas, transformados pelo Grupo Amorim	24
Capítulo 2: Enquadramento económico	27
Capítulo 3: Descrição dos processos de produção	33
3.1 - Diagrama do processo produtivo	33
3.2 - Descrição da recepção, estabilização e preparação da matéria-prima	34
3.2.1 - Diagrama da preparação de matéria-prima	34
3.2.2 - Recepção, armazenamento e estabilização da matéria-prima	35
3.2.3 - Elaboração de paletes e respectiva cozedura	37
3.2.4 - Traçamento, calibração e escolha	39
3.3 - Descrição do sector de produção de discos	41
3.3.1 - Diagrama da produção de discos	41
3.3.2 - Produção de raça	43
3.3.3 - Lavação, secagem e rectificação dimensional	44
3.3.4 - Escolha electrónica, embalagem e expedição	45

Capítulo 4: Controlo de qualidade	51
4.1 - Introdução e descrição do controlo de qualidade numa unidade corticeira	51
4.1.1 - O controlo de qualidade	51
4.1.2 - Problemática e origem do gosto a rolha	52
4.1.3 - Fundamentos teóricos e instrumentação na Cromatografia Gasosa	56
4.1.4 - Laboratório de controlo da qualidade	64
4.2 - Tabela descritiva e diagrama dos pontos de controlo	66
4.3 - Descrição dos procedimentos e metodologias para o controlo de qualidade	68
4.3.1 - Análise física dos discos de cortiça	68
4.3.2 - Quantificação do teor de humidade da cortiça	69
4.3.3 - Quantificação do TCA	70
4.4 - Análise e decisão acerca dos resultados do controlo de qualidade	75
Capítulo 5: Investigação e Desenvolvimento	77
Capítulo 6: Propostas de Melhorias	80
Conclusão	81
Bibliografia	83
Anexo I - Glossário	86

Índice de Figuras

Figura 1 - O Sobreiro.	6
Figura 2 - Classificação do Sobreiro.	7
Figura 3 - Constituição do Sobreiro.	8
Figura 4 - Montado de sobreiro no mundo.	11
Figura 5 - Gráfico de distribuição da área mundial do sobreiro.	11
Figura 6 - Pragas e Doenças do sobreiro.	15
Figura 7 - Descortiçamento do sobreiro com auxílio do machado.	18
Figura 8 - Estrutura alveolar das células de cortiça.	19
Figura 9 – Rolhas: a. Rolha de cortiça natural; b. Disco de cortiça natural.	24
Figura 10 - Aglomerados puros aplicados em revestimentos e pavimentos.	25
Figura 11 - Rolhas técnicas (Twin Top [®]).	25
Figura 12 - Rolhas com cápsulas (T-Cork [®]).	25
Figura 13 - Rolhas de Champanhe (Spark [®]).	26
Figura 14 - Rolhas colmatadas.	26
Figura 15 - Rolhas aglomeradas.	26
Figura 16 - Gráfico de Produção de Cortiça em Portugal por região.	28
Figura 17 - Gráfico de evolução das exportações Portuguesas de cortiça 2001-2009.	29
Figura 18 - Gráfico dos principais países de origem das importações portuguesas de cortiça.	30
Figura 19 - Gráfico de Produção da indústria corticeira por principais produtos.	31
Figura 20 - Gráfico da importância dos principais sectores de destino da produção de cortiça.	31

Figura 21 - Diagrama do processo, elaborado tendo por base o processo em questão.	33
Figura 22 - Diagrama da preparação da matéria-prima, elaborado tendo por base o processo em questão.	34
Figura 23 - Camião carregado com cortiça.	35
Figura 24 - Pilha de cortiça crua.	36
Figura 25 - Paletes de cortiça crua	37
Figura 26 - Sistema de cozedura.	38
Figura 27 - Sector de traçamento.	40
Figura 28 - Palete de cortiça para rolhas naturais.	41
Figura 29 - Diagrama da produção de discos, elaborado tendo por base o processo em questão.	42
Figura 30 - Rabaneadeira, Laminadeira, Broca e Crivo.	43
Figura 31 - Rectificação.	44
Figura 32 - Defeitos nos discos.	47
Figura 33 - Classes de discos (Classe AA, A, B e C).	48
Figura 34 - Máquinas de primeira escolha.	48
Figura 35 - Máquinas de segunda escolha.	49
Figura 36 - Pavilhão de Stock.	50
Figura 37 - Estrutura química de alguns compostos responsáveis pelos odores do vinho.	54
Figura 38 - Instrumentação/componentes do cromatógrafo gasoso	57
Figura 39 - Método SPME (micro extracção em fase sólida); a) modo directo, b) modo “ <i>headspace</i> ”.	59
Figura 40 - Esquema geral de um injector.	60
Figura 41 - Mecanismo de separação da amostra.	62

Figura 42 - Detector de captura de electrões – ECD.	63
Figura 43 - Cromatógrafo gasoso (GC-ECD).	64
Figura 44 - Equipamento genérico que integra o laboratório.	65
Figura 45 - Diagrama descritivo dos pontos de controlo.	67
Figura 46 - Amostras de discos para análise visual de classes.	69
Figura 47 - Amostra em recipiente de alumínio para determinação do teor de humidade.	70
Figura 48 - Macerações de tiras e discos de cortiça em solução etanólica a 12%.	71
Figura 49 - Vials para cromatografia.	72

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Características físico químicas da cortiça.	21
Tabela 2 - Área mundial de montado de sobro.	27
Tabela 3 - Produção anual de cortiça.	29
Tabela 4 - Defeitos que podem ocorrer com mais frequência nos discos de cortiça.	46
Tabela 5 - Compostos responsáveis por odores do vinho, fontes e limites de percepção.	54
Tabela 6 - Tabela descritiva dos pontos de controlo.	66
Tabela 7 - Critérios de aceitação/rejeição das variáveis dimensões e humidade dos discos.	75
Tabela 8 - Critérios de aceitação/rejeição para o teor de TCA.	76

Lista de abreviaturas e siglas

C.E.Liège - Confédération Européenne du Liège

CBO - Carência Bioquímica de Oxigénio

CIPR - Código Internacional das Práticas Rolheiras

CQO - Carência Química de Oxigénio

ECD - Detetor de Captura de Electrões (Electron Capture Detector)

ep - Elaboração própria

FID - Detetor de Ionização de Chama (Flame Ionization Detector)

FPD - Detetor Fotométrico de Chama (Flame Photometric Detector)

FSC - Código de Gestão Florestal (Forest Stewardship Council)

GC - Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography)

GPL - Gás Propano Liquefeito

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência (High Performance Liquid Chromatography)

PC - Ponto de Controlo

SPME - Micro Extração em Fase Sólida (Solid Phase Microextraction)

SST - Sólidos Suspensos Totais

TCA - 2,4,6-tricloroanisol

TCA3 - 2,3,6-tricloroanisol

TCD - Detetor de Condutividade Térmica (Thermal Conductivity Detector)

VCT - Captura de Componentes Voláteis (Volatile Compound Trap)

Enquadramento

O presente relatório de estágio foi elaborado no âmbito da unidade curricular de trabalho final de mestrado, do último ano do Mestrado em Tecnologia Química. Este estágio proporcionou um contacto directo com a actividade profissional, permitindo a aplicação dos conhecimentos e competências, e a aquisição de conhecimentos práticos inerentes à indústria. O estágio teve duração de 6 meses, decorridos entre Fevereiro e Setembro de 2009, com horário laboral das 8h às 17h.

Caracterização da entidade acolhedora

A entidade acolhedora, Amorim&Irmãos S.A. - Unidade Industrial de Ponte de Sôr, desenvolve a sua actividade no seio da indústria corticeira. Está localizada na zona industrial de Ponte de Sôr, uma pequena cidade Alentejana do distrito de Portalegre. É uma unidade recente que iniciou o funcionamento em 2000, destinando-se essencialmente à produção de discos de cortiça natural, para a posterior produção de rolhas Twin Top, rolhas constituídas por um corpo de aglomerado de cortiça (no centro) sobre o qual se colocam discos de cortiça natural, um no topo e outro na base. Tendo cerca de 160 colaboradores, funciona em dois regimes com um turno geral (8h – 17h) e um segundo com dois turnos (7h -15h / 15h-23h).

Esta unidade está no seio do maior grupo corticeiro mundial, e é indispensável no fornecimento de matéria-prima a esse mesmo grupo. Esta empresa é certificada desde Dezembro de 2002 pelo Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR) e desde Janeiro de 2008 pelo Forest Stewardship Council (FSC), código de gestão florestal, o que faz com que todo o processo de controlo de qualidade esteja de acordo com estes códigos.

Estrutura do relatório

O presente relatório divide-se em seis capítulos. O primeiro capítulo, permite-nos ter um conhecimento mais abrangente sobre a matéria-prima da indústria corticeira.

O segundo capítulo refere-se a um enquadramento económico da indústria corticeira a nível do país e do mundo.

O terceiro capítulo descreve os processos utilizados na empresa, permitindo ter um conhecimento de quais os recursos e meios utilizados, para obter os produtos finais.

No quarto capítulo estão descritas as análises realizadas no laboratório, durante o período de estágio, que têm como finalidade fornecer dados que permitam aos operadores do laboratório da qualidade acompanhar avaliar e actuar.

O quinto capítulo refere-se ao compromisso da corticeira Amorim com a Investigação e Desenvolvimento, visando aprofundar o conhecimento fundamental da cortiça de modo a potenciar novas aplicações, novos produtos e novos mercados.

O sexto capítulo, refere-se às propostas de melhoria, tais como a automação da transmissão entre equipamento de medição e pesagem e o sistema informático, eliminação ou revisão e simplificação de impressos em papel e a criação de bases de dados de registo linear para os vários parâmetros.

Por fim será apresentada numa breve conclusão que salientará o que foi aprendido e desenvolvido com a realização deste estágio.

Introdução

Breve História da Cortiça

Desde os primórdios que a cortiça é utilizada, sobretudo pelos povos do mediterrâneo, nas mais diversas áreas, na pesca, como vedante, em artefactos, em sapatos de mulher, entre outras aplicações. São muitas as referências a este produto ao longo da História; as suas variadas aplicações datam desde o ano 3000 a.C., onde a cortiça era utilizada na China, no Egipto, na Babilónia e na Pérsia, para fabrico de aparelhos destinados à pesca. A cortiça surge nos cemitérios cartagineses na Sardenha em lâminas gravadas, supostamente usadas em caixas para materiais preciosos; também em alguns sarcófagos egípcios foram encontradas ânforas com tampões de cortiça para armazenar alimentos [1][2].

Apesar das múltiplas utilizações, há séculos que o mais fiel embaixador da cortiça no mundo é a rolha natural, um vedante de qualidade inquestionável, que ainda hoje é requerido e preferido pelos grandes produtores de vinho. Assim o prova uma ânfora datada do século I a.C. encontrada em Éfeso: não só estava vedada com uma rolha de cortiça como ainda continha vinho. Mais tarde, já no século I, o naturalista Plínio, na sua célebre História Natural, faz uma nova e extensa referência ao sobreiro. Neste documento, há uma referência que na Grécia o sobreiro era adorado como símbolo da liberdade e da honra, em que só os sacerdotes o podiam cortar.

Portugal foi pioneiro no que se refere em matéria de legislação ambiental, em que as primeiras leis agrárias que protegem os montados de sobreiro surgiram no início do século XIII, em 1209. Em 1292, D. Dinis, rei de Portugal, proíbe o corte de sobreiros em Alcáçovas. Mais tarde, durante as descobertas, os construtores das naus e caravelas portuguesas, que partiram em busca de novos mundos, utilizavam a madeira de sobreiro no fabrico das partes mais expostas às intempéries.

Em Portugal temos algumas referências relacionadas com a cortiça. Por exemplo, em 1510, vários objectos feitos em cortiça surgem representados na janela da sala do

Capítulo, no Convento de Cristo, em Tomar. Em 1560, no convento dos Capuchos, em Sintra, e no das Carmelitas, e no Buçaco, utilizou-se a cortiça como revestimento das celas^{[2][3]}.

No século XVIII, em Inglaterra, o físico Robert Hooke conseguia obter a primeira imagem microscópica da cortiça, usando um microscópio que ele próprio desenvolvera. Neste mesmo século, em França, o monge beneditino francês Dom Pierre Pérignon, tesoureiro da Abadia de Hautvillers, iniciava o uso da cortiça como vedante nas suas garrafas com o famoso champanhe Dom Pérignon^[2] Foi uma escolha que se prolongou no tempo, sendo adoptada em 1729 pela Ruinartem e em 1743 pela Moet et Chandon, e que ainda hoje se mantém. Só a partir deste século é que se dá o princípio da exploração sistemática das grandes e abundantes florestas de sobre que caracterizam a Península Ibérica, que ainda hoje subsistem.

Em 1770, a indústria rolheira começa a florescer no norte de Portugal, associada ao início do comércio do vinho do Porto. As rolhas eram feitas à mão e um homem conseguia em média fazer três rolhas por minuto.

Durante o século XIX, países como França, Itália, Tunísia bem como, Rússia e Estados Unidos, resolvem aderir à exploração sistemática dos montados de sobre. Sendo este século marcado pelo enorme desenvolvimento da indústria rolheira, por exemplo, foi nos Estados Unidos que foi patenteada a primeira máquina de fabricação de rolhas, surgindo também os novos equipamentos auxiliares, por exemplo, máquina de contar e calibrar. Também nos Estados Unidos, em 1890, foi inventado o parquet de cortiça (aglomerado simples ou branco) e, em 1909, Charles McManus descobriu os aglomerados compostos. Alguns anos mais tarde, em Reims, França, inicia-se o fabrico de rolhas de duas peças de cortiça natural coladas. Em 1933, desenvolveu-se a técnica da formação dos bastões de cortiça aglomerada, que permite a obtenção de rolhas técnicas.

Nos anos 50, a cortiça começa a ser usada em pequenas peças de mobiliário e até no fabrico de tampas de sanita. É ainda nesta década que uma empresa americana produz os primeiros ladrilhos de cortiça aglomerada, para revestimento coberto com película vinílica^{[2][3]}.

Nas últimas décadas, surgem diversas iniciativas para a indústria corticeira que visam a investigação e a definição de normas internacionais, onde se destaca a Confédération Européenne du Liège (C.E.Liège), fundada em 1987. Formada por federações de cortiça pertencentes a vários países, esta organização apresenta em 1996, o CIPR (Código Internacional das Práticas Rolheiras) um documento essencial para o controlo de qualidade na produção de rolhas. Este documento, ainda hoje, continua a ser permanentemente actualizado, pois descreve e regula os respectivos processos de fabrico, permitindo assim um nível de exigência cada vez maior^[2].

No século XXI, a cortiça continua a ser vista como um produto de excelência, permanecendo imaculada a reputação das rolhas naturais como vedantes. A acumular a isto, a crescente importância atribuída às questões da sustentabilidade, e na mesma linha às questões ambientais, vem possibilitar que a cortiça represente um importante papel nesta área, dado o seu elevado potencial neste campo.

Capítulo 1 – Do Sobreiro à cortiça

A cortiça é a casca do sobreiro (*Quercus suber* L.), uma árvore nobre com características muito especiais e que cresce nas regiões mediterrânicas como Espanha, Itália, França, Marrocos, Argélia e Portugal. No nosso país existem mais de 720 mil hectares de montado de sobreiro, bem como uma unidade corticeira de grande importância económica. O sobreiro desde sempre teve grande importância para o Homem, pelo seu ruto (bolota), a sombra, a madeira e a cortiça, sendo nos dias de hoje, a cortiça o seu bem directo de maior valor. Esta árvore, figura 1, tem grande longevidade e uma enorme capacidade de regeneração. Consegue viver em média 150 a 200 anos, apesar dos muitos descortiçamentos que lhe fazem ao longo da sua existência.

A cortiça que dela é extraída cuidadosamente, possui qualidades únicas, inigualáveis e que até aos dias de hoje não há nenhum material que a imite ou ultrapasse. É um material cem por cento natural, reciclável e biodegradável, três características de importante relevância, numa sociedade como a actual, em que se valoriza os materiais não poluentes e amigos do ambiente.



Figura 1- O Sobreiro adaptado de [4][5] .

1.1– O Sobreiro

1.1.1– Características

O sobreiro é uma angiospérmica dicotiledónea, também denominada como folhosa. Pertencente à ordem das *Fagales*, família das *Fagaceae*, género *Quercus*, sendo a espécie *Quercus Suber* [6]. Na figura 2, está representada a classificação do sobreiro *Quercus suber* L.

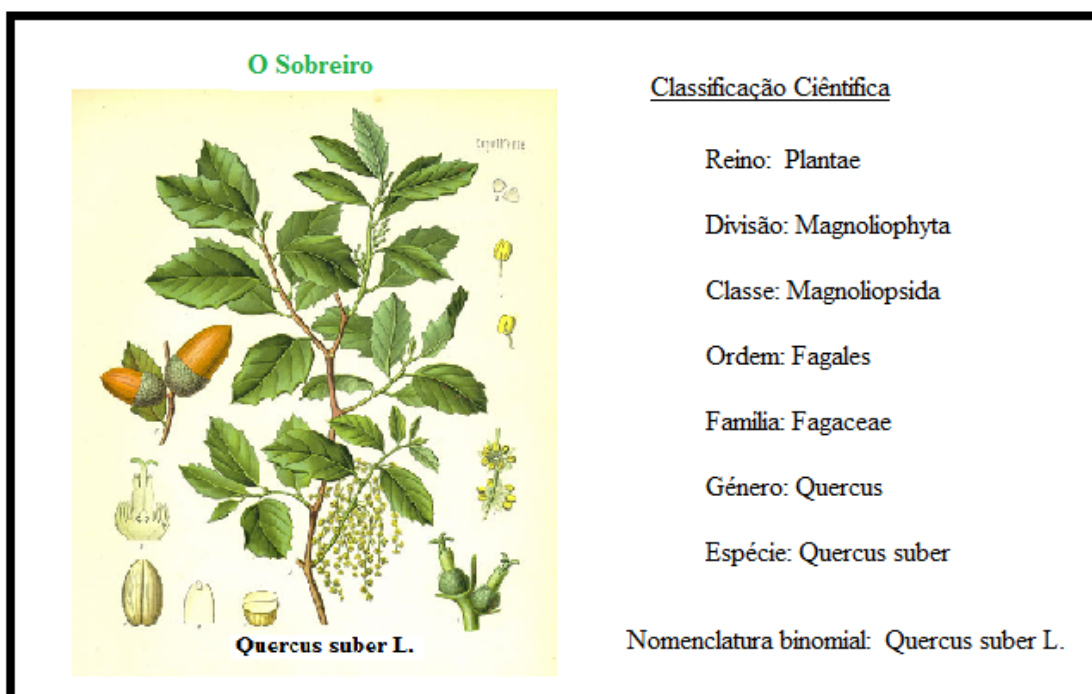


Figura 2 – Classificação do Sobreiro [6].

Esta espécie está protegida pelo Decreto-Lei nº 169/2001, de 25 Maio, com as alterações conferidas pelo Decreto-Lei nº 155/2004, de 30 de Junho, que tem como principal objectivo garantir a defesa e valorização integrada da diversidade do território nacional e o aproveitamento racional dos recursos naturais [7].

O sobreiro é uma espécie que apresenta muitos polimorfismos, que se distinguem por certas particularidades das cúpulas, das folhas e dos frutos. Possui uma raiz aprumada perfuradora no início da germinação, que assegura a fixação da árvore e que se completa com o desenvolvimento de raízes laterais robustas, que por sua vez, se ramificam e dão origem às radículas. As radículas desempenham um papel activo muito importante no crescimento da árvore, o que explica a regeneração natural do sobreiro em ambientes hostis. As folhas persistem em geral dois anos, são pequenas, recortadas e com cutícula a revestir a epiderme [8]. Na figura 3, pode observar-se a constituição do Sobreiro.

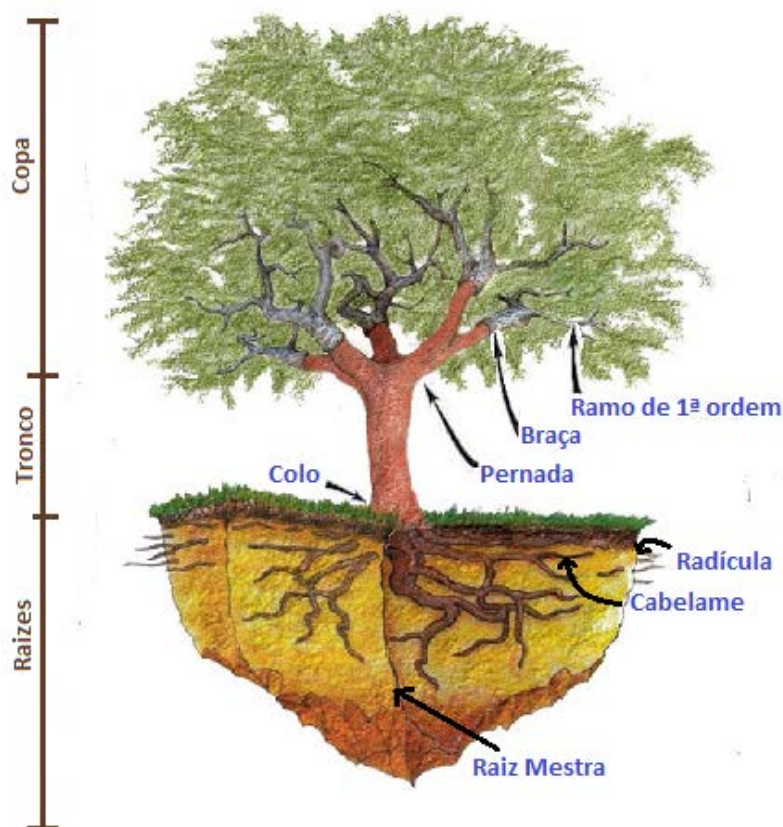


Figura 3

– Constituição do Sobreiro, adaptado de [4].

Floresce, no nosso país, entre os meses de Abril e Junho, podendo prolongar-se por Agosto e Setembro. A maior diferença em relação aos outros carvalhos é a presença de um

tecido suberoso – a cortiça – a envolver o tronco e os ramos. A cortiça é constituída essencialmente por suberina, mas possui também celulose, taninos, lenhina, ceras e outros polissacáridos, que lhe conferem propriedades químicas, físicas e mecânicas únicas [7][8].

1.1.2 – Desenvolvimento

Esta árvore começa o seu desenvolvimento alimentando-se das reservas nutritivas da semente (bolota), que fornecem energia suficiente para iniciar a formação da raiz e das primeiras folhas. Depois de fixadas ao solo, as raízes do sobreiro, em especial as radículas, absorvem os nutrientes minerais e a água, necessários ao crescimento. O sobreiro cresce simultaneamente em dois sentidos: vertical e horizontal, resultando uma árvore adulta muito robusta, que pode atingir entre 10 e 20m de altura. Apesar das folhas persistentes, o sobreiro não cresce durante todo o ano de modo uniforme. No Inverno, devido ao frio, a árvore entra num período de latência, durante o qual não produz lenho e cortiça, reduzindo ao mínimo toda a actividade vegetativa. Na Primavera, retoma a actividade em pleno, que se prolonga até ao Verão. No fim do Verão, princípio de Outono, quando a humidade do solo atinge os seus valores mais baixos, ocorre de novo uma redução na actividade. No Outono propriamente dito, a actividade do sobreiro mantém-se mais baixa, devido à diminuição da temperatura, até chegar novamente o Inverno.

À medida que a árvore adulta se desenvolve, diminui a formação de lenho e de cortiça, continuando o crescimento de ramos e folhas, o que conduz ao aumento desproporcionado entre a copa e a raiz. O sistema radicular, com o passar dos anos, começa a não ter capacidade para alimentar uma árvore tão robusta, pois os solos ocupados pelo sobreiro são em geral muito pobres. Assim, quando as raízes deixam de ter capacidade para absorver a quantidade de nutrientes mínima, necessária para assegurar o metabolismo vital, começam a manifestar-se alguns sintomas de senescência, como o afrouxamento do crescimento do lenho, os ramos sucessivamente mais curtos, amarelados e secos, o aparecimento de pragas e de doenças. O processo de envelhecimento poderá ser mais ou menos longo, dependendo das condições ambientais [6][7][8].

1.1.3 – Condições Ambientais

Relativamente às condições ambientais em que se desenvolve, o sobreiro é uma árvore pouco exigente, pois é uma espécie que cresce bem nos mais diversos tipos de solo, excepto nos compactos ou com calcário activo. Quanto ao clima, o sobreiro tolera condições de baixa pluviosidade e temperaturas elevadas, como ocorrem na zona da bacia mediterrânica, embora seja bastante vasta, e permita uma grande variação destas duas características. Apesar da zona óptima de crescimento se localizar abaixo dos 200 metros, esta árvore consegue estar presente até à cota de 700 metros [9].

1.1.4 – Origem e Distribuição Geográfica

Quercus suber L. é uma árvore mediterrânica com origem na Era Terceária (entre o período Oligoceno e Mioceno) e, segundo alguns autores, existe desde a formação da Bacia do Mediterrâneo, há mais de 60 milhões de anos [7].

Actualmente, considera-se que o sobreiro teve origem na zona mediterrânica, ainda que existam dúvidas quanto à localização do seu centro difusor principal. Aqui existem diferentes considerações, isto é, enquanto alguns autores consideram que esse centro se localizou no Norte de África, outros pensam que terá sido na região atlântica da Península Ibérica. Mas o mais provável, é que a difusão da espécie se tenha feito a partir da área hoje coberta pelo mar Tirreno (parte do mar Mediterrâneo que se localiza entre a costa ocidental da Itália e as ilhas da Córsega, Sardenha e Sicília) [7].

O sobreiro, presentemente, distribui-se essencialmente pela Península Ibérica e por alguns locais mais húmidos do norte de África. Portugal é um país que se pode orgulhar de possuir a maior extensão de montados de sobreiro do mundo, cerca de 730 mil hectares, correspondente a 33% da área mundial de cultivo desta espécie e a cerca de 23% da floresta nacional. Nas figuras 4 e 5 pode observar-se a distribuição do montado de sobreiro no mundo.



Figura 4 – Montado de sobreiro no mundo [4].

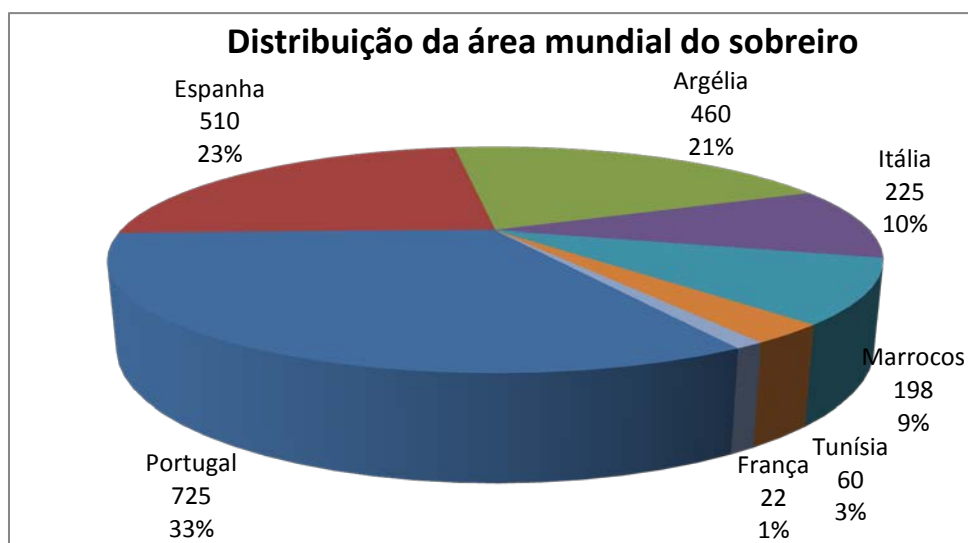


Figura 5- Gráfico de distribuição da área mundial do sobreiro, adaptado de [4].

Em Portugal, a maior área de sobreiros situa-se a sul do Rio Tejo, como se pode observar na figura 4, sobretudo nas regiões de Ponte de Sôr, Abrantes, Chamusca, Coruche, Benavente, Mora e Avis. No total, a área destes terrenos florestados por sobreiro abrange cerca de 600 mil hectares. Actualmente, é a segunda espécie com maior área florestada no país, a seguir ao pinheiro bravo, mas próxima do eucalipto [4].

A norte do rio Tejo, vamos encontrar sobreiros localizados sobretudo na região da Beira Interior, principalmente nos concelhos de Castelo Branco, Idanha-a-Nova e Penamacor, mas também nas encostas do Côa e do Douro. Trás-os-Montes tem também alguma área florestal de sobreiro.

1.1.5 – Ecologia do montado de sobro e a sua beleza natural

Para além da produção florestal e das actividades associadas à extracção de cortiça, outras actividades como a caça, a apicultura, a apanha de cogumelos e ervas aromáticas e medicinais têm uma grande importância nas regiões onde se situa o montado.

Os montados de sobro, têm sido uma mais valia para a fauna e flora selvagens. Cite-se que 42 espécies de aves dependem destes, incluindo algumas espécies raras e em vias de extinção. Refira-se também que em apenas 1 m² de montado foram identificadas 60 espécies de plantas. Outras referências apontam o montado de sobro como o habitat de 140 espécies de plantas e 55 espécies de animais, facto eventualmente inigualável a nível europeu [5][6]. Nestes montados de rara beleza, Homens e animais convivem serenamente, como sempre conviveram desde que, em tempos longínquos, o Homem se apercebeu do muito que o sobreiro tinha para oferecer para além da sua cortiça. Ainda hoje, o Homem caça nos seus bosques apanha o mel dos seus cortiços, consome os cogumelos que crescem em abundância na base dos troncos, usa a sua lenha para combustível e os seus frutos, as bolotas, como alimento para os seus rebanhos. É também a área de montado de sobro que impede a desertificação do sul de Portugal, uma região seca, árida e de terrenos arenosos, pois ajuda a reduzir a erosão dos solos e assegura a subsistência das suas populações [4].

Existe um velho e sábio ditado popular, que os pais continuam a insistir em transmitir aos filhos, sendo ele: “quem se preocupa com os seus netos, planta um sobreiro”. As populações da terra sabem que o seu futuro e o dos seus descendentes passa não só pela exploração da cortiça e o fabrico de rolhas, como pela manutenção da elevada biodiversidade ambiental do montado e até do equilíbrio do próprio clima. O sobreiro para além da capacidade de produção de oxigénio, comum a todas as árvores, possui uma estrutura celular única e muito particular, que permite reter o dióxido de carbono, o principal responsável pelo aquecimento global do planeta [4].

1.1.6 – Regeneração

A propagação do sobreiro e a criação de novos povoamentos pode fazer-se de diversas maneiras, dependendo da sua maior ou menor adequação e cada situação concreta [9]. A regeneração do sobreiro pode ser natural, forma de auto-propagação das árvores, ou artificial, forma de propagação das árvores que requer a intervenção humana. Estes dois tipos de regeneração possuem algumas vantagens quer a nível da qualidade dos sobreiros quer a nível de investimento, como podemos constatar [7]:

- Vantagens da regeneração natural

- 1- As plantas estão adaptadas ao local e sobrevivem as melhores;
- 2- Minimiza a mobilização do solo;
- 3- As plantas têm um desenvolvimento equilibrado;
- 4- As plantas jovens desenvolvem sistemas radiculares profundos;
- 5- Aumenta a capacidade das plantas para criarem associações naturais benéficas com microrganismos auxiliares;
- 6- Reduz o investimento.

- Vantagens da regeneração artificial

- 1- Permite utilizar apenas as plantas com melhores características produtivas;
- 2- Em caso de sucesso, a constituição do novo povoamento é mais rápida;
- 3- Permite a instalação do sobreiro onde ele antes não existia e em condições de terreno menos favoráveis;
- 4- Facilita a obtenção de uma distribuição espacial das árvores mais regular.

A forma mais usual e mais barata de propagação do sobreiro, é a regeneração natural que, na ausência dos seus múltiplos destruidores, resulta a partir das landes libertas dos sobreiros adultos. Esta situação ocorre sempre que se assegura a necessária protecção

dos pequenos sobreiros que se disseminam por grandes extensões, o que demonstra bem a extraordinária aptidão desta árvore para reconstruir a floresta natural. Contudo, em algumas regiões suberículas a regeneração natural é difícil de aplicar. Dado a este facto, recorre-se ao repovoamento artificial, através de sementeira directa no local ou sementeira em recipientes próprios para posterior plantação no local. A sementeira directa e o transplante a partir de viveiros, têm vindo a ser, recentemente, bastante utilizados, em muitas dezenas de milhar de hectares, sobretudo na Península Ibérica, na sequência do apoio financeiro da União Europeia à florestação dos terrenos agrícolas [9].

1.1.7 – Pragas e Doenças

São várias as razões apontadas para a degradação do montado de sobreiro no nosso país. Tendo em conta que o montado está protegido por lei, as principais razões pelas quais se dá a degradação dos montados são as pragas e doenças que o sobreiro pode padecer.

No entanto, esta situação não é exclusivamente portuguesa, pois um declínio generalizado - embora com diferentes intensidades - tem sido assinalado na Tunísia, Marrocos, França e em algumas zonas de Espanha. Na figura 6, estão representadas algumas pragas bem como doenças que afectam o sobreiro.

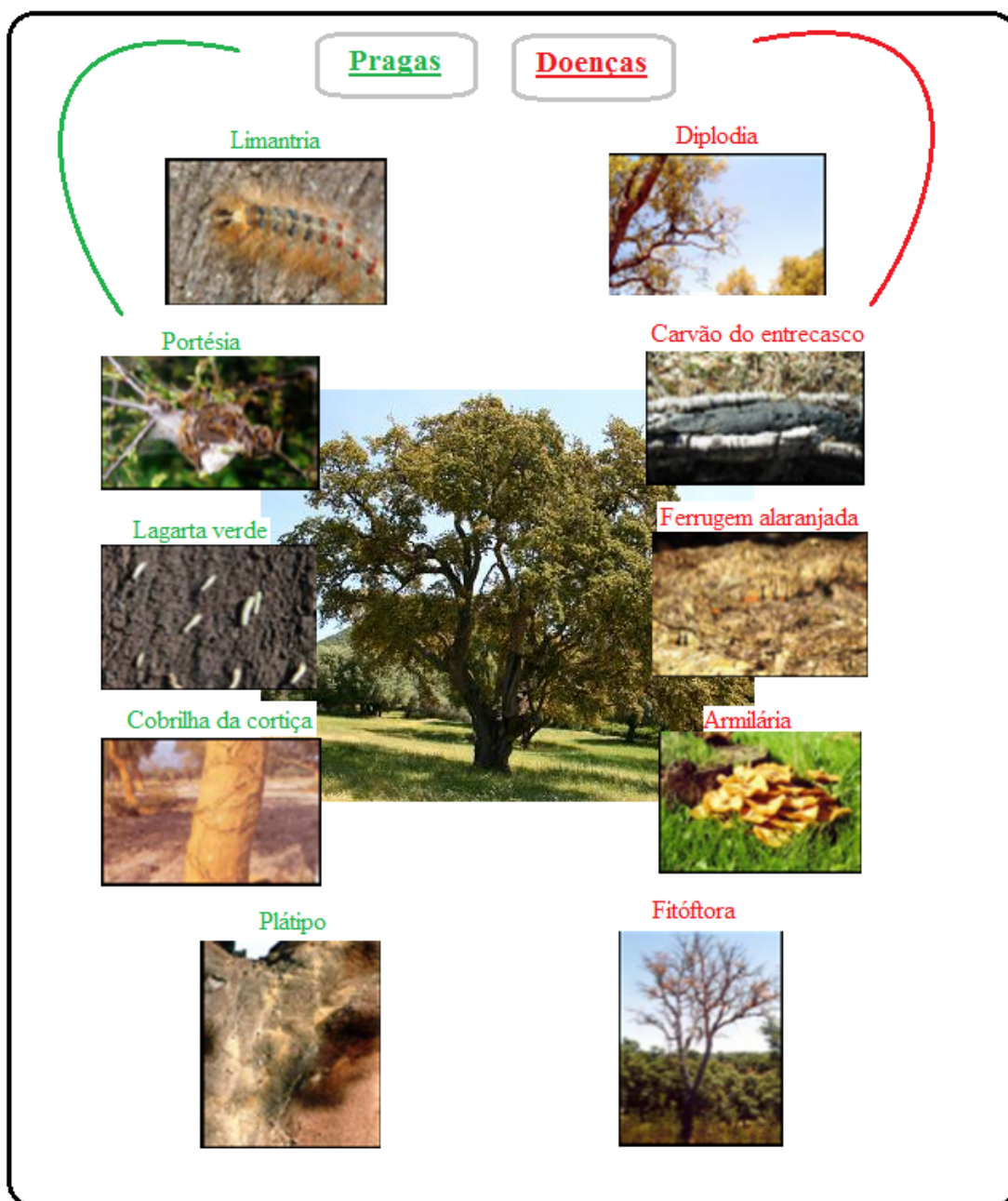


Figura 6 – Pragas e doenças do sobreiro, adaptado de [7].

As principais pragas que atacam o montado de sobreiro são os insectos desfolhadores, a cobrilha da cortiça e o plátipo. Os insectos desfolhadores têm a particularidade de se alimentar das folhas do sobreiro, na fase larvar ou adulta do seu ciclo de vida. A lagarta do sobreiro (*Limantria e Portésia*), incluía espécies que, até aos anos sessenta, se consideravam como mais prejudiciais aos montados. Em anos mais recentes estes

lepidópteros deixaram de ser as pragas mais importantes, sendo substituídos, primeiro pela lagarta verde e depois por pequenos coleópteros.

A cobrilha da cortiça (*Coroebus undatus*) é um coleóptero da família Buprestidae, que aparece principalmente em áreas onde o sobreiro encontra limitações de ordem edafoclimática. Também as intervenções humanas desregradas, como podas e descortiçamentos exagerados, ajudam à propagação da praga. Os insectos adultos vivem nos matos, silvas e giestas, mas quando o mato rareia no montado, é nas copas do sobreiro que estes insectos se concentram. Depois da postura das fêmeas na cortiça e nas raízes a descoberto, as larvas constroem galerias na superfície externa do entrecasco (conjunto de tecidos situados entre a cortiça e a madeira) provocando exsudações de resina e debilitando a árvore. Este tipo de praga é bem visível aquando do descortiçamento, que se torna difícil, provocando feridas na árvore de difícil cicatrização. A cortiça atacada pela cobrilha perde o seu valor económico e é considerada como refugio.

O plátipo (*Platypus cylindrus*) é um coleóptero decompositor de madeira morta ou de árvores em adiantada fase de degradação, mas devido às condições favoráveis ao seu desenvolvimento, nomeadamente árvores em stress, o plátipo ataca árvores de todas as idades. Levando-as à morte poucos meses depois da penetração dos insectos no lenho, este insecto perfura a cortiça, não para se alimentar, mas para aí cultivar os fungos dos quais as larvas se vão alimentar [5][7].

Relativamente às doenças que atacam os montados de sobreiro, temos como principais o carvão do entrecasco, a ferrugem alaranjada (*Endothiella gyrosa*), o fitóftora (*Phytophthora cinnamomi*), a armilária (*Armillaria spp.*), entre outros. O carvão do entrecasco, coincide com a presença de um fungo, denominado por *Hypoxylon mediterraneum*, todavia não está confirmado como sendo causador deste problema, pois a sua ocorrência poderá ser um reflexo do próprio problema. Os sobreiros onde esta doença se manifesta apresentam descolorações e perda de folhas. Começam a aparecer zonas escuras, principalmente nas feridas (naturais ou provocadas pelos descortiçamentos), observando-se a exsudação de um líquido de cor castanha. O aumento progressivo do número de manchas corresponde à expansão de zonas de entrecasco morto, que acaba por aderir fortemente à cortiça, impedindo a sua extracção e levando depois à morte da árvore.

A ferrugem alaranjada, consiste na presença do fungo *Endothiella*, que se desenvolve na cortiça e no entrecasco, formando uma camada alaranjada, danificando assim a cortiça e fragilizando o sobreiro.

O fungo fitóftora (*Phytophthora cinnamomi*) e a armilária (*Armillaria spp.*), aparecem junto ao solo, sendo favorecidos pelos excessos de água ou secura extrema, solos argilosos e compactados e com deficiente drenagem. O seu ataque dá-se ao nível das raízes finas do sobreiro, infectando os tecidos sãos, não permitindo a absorção de nutrientes, acabando o sobreiro por ficar muito debilitado e podendo mesmo chegar à morte [5][7][8].

1.1.8 – Descortiçamento

O descortiçamento é a operação que consiste em retirar a casca do sobreiro (cortiça). A cortiça formada pelo felogénio do sobreiro pode ser separada dos restantes tecidos da periderme durante o período de actividade do felogénio, aproveitando a fragilidade das células de cortiça em formação.

A operação de descortiçamento deixa a descoberto o felogénio, que em contacto com a atmosfera, seca e morre. No entanto, o entrecasco vai diferenciar-se alguns dias após o descortiçamento originando um novo felogénio, por processo de activação idêntico ao que ocorreu na primeira vez e este volta a produzir felema (cortiça). Esta operação é realizada no final da primavera ou no verão, quando a árvore se encontra fisiologicamente activa na produção de cortiça, o que torna fácil a separação da camada de cortiça do tronco, por rasgamento ao nível das células de cortiça recentes. O descortiçamento dos sobreiros só é possível, desde que as árvores atinjam determinadas dimensões, definidas por lei em cada país produtor.

A primeira extracção de cortiça ocorre, normalmente quando a árvore tem entre 25 e 30 anos de idade. Essa cortiça, por vezes com uma espessura considerável, recebe o nome de virgem e distingue-se substancialmente da cortiça de reprodução extraída nos anos seguinte (normalmente cada 9 ou 10 anos, chegando os períodos a ser superiores em algumas regiões) e que é designada por secundeira na segunda tiragem e por amadia nas tiragens ou extracções subsequentes.

O corte é feito manualmente com machado por golpes sucessivos ao longo de linhas verticais e horizontais em volta da árvore, o que permite retirar a cortiça em grandes pranchas de forma aproximadamente rectangular.

Um sobreiro tem como limite de tempo de vida útil para o descortiçamento até 150 a 200 anos, que corresponde, a 13/18 descortiçamentos. Embora a árvore possa continuar a vegetar não tem, contudo interesse económico. Na figura 7, pode observar-se como se procede ao descortiçamento do sobreiro com o auxílio do machado.



Figura 7 – Descortiçamento do sobreiro com auxílio do machado, adaptado de [3][4][5].

1.2 – A Cortiça

A cortiça é o parênquima suberoso originado pelo meristema suberofelodérmico do sobreiro (*Quercus suber L.*), constituindo o revestimento do seu tronco e ramos, ou seja, basicamente é a parte exterior da casca do sobreiro [4].

1.2.1- Estrutura e composição química

A cortiça é definida pelas suas células que estão agrupadas numa estrutura alveolar característica, assemelhando-se a um “favo de mel”, como pode observar-se na figura 8. Num centímetro cúbico da cortiça contam-se cerca de 40 milhões de células dispostas em fiadas perpendiculares ao tronco de sobreiro. Cada célula tem a forma de um minúsculo prisma, pentagonal ou hexagonal, cuja altura não ultrapassa os 40 a 50 μm , as células mais pequenas medem 20 ou mesmo 10 μm . Todas estas células são preenchidas por uma mistura de gases semelhante ao ar [4][9].

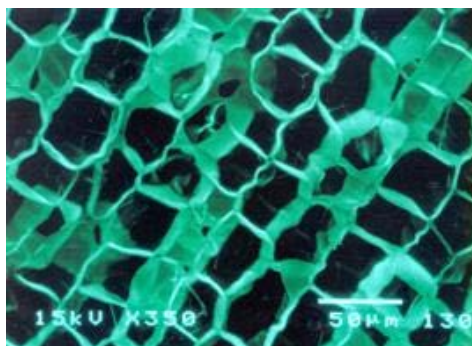


Figura 8- Estrutura alveolar das células de cortiça [4].

A extraordinária leveza de uma prancha de cortiça, explica-se pelo facto desta ser constituída por 60% de elementos gasosos. É este agregado de pequenas almofadas que concedem à cortiça uma compressibilidade fora do vulgar. O gás nela contido não pode sair, sendo o fundamento da elasticidade do tecido e também da sua má condutibilidade térmica. Também a suberina e os ceróides presentes nas paredes da célula da cortiça, conferem-lhe uma elasticidade e impermeabilidade magníficas [4].

A cortiça é quimicamente composta por:

- **Suberina** (45%) - principal componente das paredes das células, responsável pela elasticidade da cortiça;
- **Lenhina** (27%) – composto isolante;

- **Polissacáridos** (12%) – componentes das paredes das células que ajudam a definir a textura da cortiça;
- **Taninos** (6%) – compostos polifenólicos responsáveis pela cor;
- **Ceróides** (5%) – compostos hidrofóbicos que asseguram a impermeabilidade da cortiça.
- **Cinza** e outros (5%) [10].

1.2.2- Propriedades, características físico-químicas e vantagens relativamente a outros materiais.

A cortiça é uma matéria-prima renovável sendo um produto 100% natural e biodegradável. A estrutura e a composição química da cortiça, referidas anteriormente, conferem um conjunto de qualidades únicas e inigualáveis, tais como:

- Impermeabilidade a líquidos e a gases;
- Leveza/flutuabilidade;
- Elasticidade/compressibilidade (poder de adquirir a forma primitiva, depois de ter sofrido uma pressão);
- Isolamento térmico, acústico e vibrátil excelentes;
- Combustão lenta, retardamento da progressão de incêndios;
- Elevada resistência ao atrito.

Listam-se na tabela 1, as características físico-químicas responsáveis pelas inúmeras qualidades que fazem da cortiça um produto de excelência.

Tabela 1 – Características físico químicas da cortiça, adaptado de [10].

Características	Valor médio
Massa volúmica	180 kg.m ⁻³
Módulo de Young (compressão)	13 MN.m ⁻²
Módulo de Young (tracção)	18 MN.m ⁻²
Coefficiente de Poisson	0,18
Coefficiente de precipitação de energia	0,2
Coefficiente de fricção	0,3
Calor específico (a pressão constante)	35 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficiente de difusão de água (20 ° C)	4x10 ⁻¹⁰ .m ² .s ⁻³
Difusividade térmica	10 ⁻⁶ .m ² .s ⁻¹
Condutividade térmica	0,045 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Tensão de ruptura (tracção)	19 MN.m ⁻²

As preocupações do sector corticeiro têm vindo a crescer nos últimos anos, com o aparecimento de outros materiais com possibilidade de substituir a cortiça, como por exemplo, o plástico, a madeira e novos produtos sintéticos.

Como já foi referido anteriormente, a cortiça é um produto de excelência, pois as suas vantagens em relação a outros materiais são inigualáveis, sendo elas as seguintes:

- Produto natural, renovável;
- Material não poluente e protector da floresta: não destrói, pelo contrário, promove a sua limpeza e conservação;
- Produto quimicamente inerte, inócuo para a saúde, quando em combustão não liberta quaisquer gases tóxicos;
- Material resistente ao desgaste do tempo, mantendo-se inalterável;

- Material com a condutividade térmica mais baixa de entre os produtos resistentes ao fogo;
- A árvore permite o florestamento de áreas afectadas por risco de desertificação.

1.2.3 – Os produtos de cortiça e os seus campos de aplicação

A indústria corticeira desenvolve-se com base na sustentabilidade, ou seja, retirar da matéria-prima o máximo das suas potencialidades. Os principais e mais valorizados produtos de cortiça, são as rolhas naturais e os discos, objectivo da transformação da matéria-prima.

Como em todos os processos, existem alguns desperdícios e subprodutos, que em conjunto com a matéria-prima que não se adequa à obtenção dos produtos mais nobres, vai ter como destino a trituração com o objectivo de produzir aglomerados compostos e aglomerados puros.

Os aglomerados compostos são constituídos por cortiça triturada e um composto adesivo. São utilizados para o fabrico de rolhas aglomeradas, painéis e folhas de revestimento. Existem ainda aglomerados compostos por partículas de cortiça, borracha e um ligante, genericamente designados por Rubbercork. São usados para juntas, vedações e revestimentos.

Os aglomerados puros, também designados por aglomerados negros ou de cortiça expandida. São obtidos pela auto-aglomeração térmica dos grânulos de cortiça e utilizam-se como materiais de isolamento.

Para as várias características da cortiça existem várias possíveis aplicações, bem como produtos que se possam aplicar a cada finalidade.

- Vedação
 - Rolhas para bebidas;
 - Rolhas para líquidos diversos;
 - Discos para tampas de bebidas e medicamentos.

- Artefactos
 - Bases para utensílios de cozinha;
 - Papel de cortiça para malas, sacos, carteiras, vestuário;
 - Utensílios domésticos como os *memoboards* (quadros);
 - Flutuadores, punhos para canas de pesca;
 - Brinquedos;
 - Palmilhas, rastros de calçado;
 - Artigos de adorno e ornamentação.

- Construção civil
 - Isolantes térmicos, acústicos e vibráticos (paredes, tectos e pavimentos);
 - Tectos falsos;
 - Revestimentos de paredes, pisos e tectos;
 - Rodapés;
 - Granulados para enchimento de espaços e mistura com argamassas;
 - Juntas isolantes e de dilatação ou compressão.

- Fins Industriais
 - Anti-vibráticos para maquinaria;
 - Isolamentos para frio industrial;
 - Junta para motores de explosão;
 - Pisos industriais e de transportes públicos;
 - Queima para a produção de energia (pó).

- Desporto
 - Bases para volantes de Badmington;
 - Bolas de Hóquei, Golfe, Críquete e Basebol;
 - Revestimentos de raquetes de ténis de mesa;
 - Apitos;
 - Alvos para setas.

- Outros
 - Mobiliários;
 - Roupas;
 - Acessórios.

1.2.4 – Produtos disponibilizados, transformados pelo Grupo Amorim

O grupo Amorim transforma a cortiça e disponibiliza para o mercado nacional e internacional variados produtos finais:

- **Rolhas e discos de cortiça natural**

São produtos 100% naturais e resultado de elevados investimentos tecnológicos para garantir a melhor qualidade. Na figura 9, podem observar-se as rolhas e discos de cortiça natural.

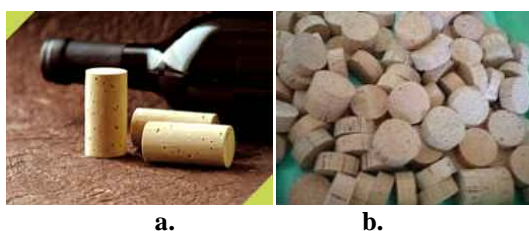


Figura 9 – a. Rolha de cortiça natural; b. Disco de cortiça natural [3].

- **Aglomerados puros**

Este aglomerado, é caracterizado como sendo um excelente material de isolamento térmico, acústico, resistente à compressão e antivibrático, tem uma enorme utilização na construção civil, como por exemplo no isolamento térmico de telhados e sótãos, bem como de pisos térreos. Podem também ser utilizados nas paredes interiores e exteriores para isolamento térmico e acústico. Este tipo de aglomerado é também utilizado como revestimento de pavimento com sub-pavimento em forma de folha. Na figura 10, pode observar-se estes aglomerados aplicados em revestimentos e pavimentos.



Figura 10 – Aglomerados puros aplicados em revestimentos e pavimentos [3].

• Aglomerados compostos

Rolhas técnicas (Twin Top): concebidas por aglomeração de cortiça granulada associada aos discos de cortiça natural em cada topo, figura 11.



Figura 11 – Rolhas técnicas (Twin Top) [3].

Rolhas de cortiça com cápsula (T-Cork): possibilitam uma extracção rápida e uma contínua reutilização, figura 12.



Figura 12 – Rolhas com cápsulas (T-Cork) [3].

Rolhas de champanhe (Spark): concebidas especialmente para vedantes de champanhe e vinhos espumosos. São constituídas por duas partes diferentes, discos de cortiça natural e um corpo revestido com cortiça aglomerada, obtida através da aglomeração dos grânulos pré-seleccionados e aglutinados entre si, figura 13.



Figura 13– Rolhas de Champanhe (Spark) [3].

Rolhas colmatadas: é uma rolha natural de maior porosidade. É submetida a uma operação estética, que melhora o seu aspecto visual, o seu comportamento e a sua performance no engarrafamento, figura 14.



Figura 14– Rolhas colmatadas [3].

Rolhas aglomeradas: estas usam um vedante feito de grânulos através da moldagem individual ou extrusão num corpo cilíndrico e produzidas de granulado de cortiça com um calibre que permite às células de cortiça manter a sua memória elástica, figura 15.



Figura 15– Rolhas aglomeradas [3].

Na Unidade de Ponte de Sôr, onde se realizou o estágio curricular, os produtos fabricados são a prancha preparada que posteriormente vai ser transformada em rolhas noutra Unidade do Grupo e os discos naturais com um diâmetro de 26,5mm que também serão transformados noutra Unidade em rolhas técnicas.

Capítulo 2 – Enquadramento económico

A importância económica dos montados de sobreiro, não se limita à sua produção principal, a cortiça, uma vez que os sobreiros são produtores directos de outros produtos valorizáveis, e que os montados, enquanto sistemas multifuncionais, dão origem a uma importante quantidade de outros bens [4].

Os sobreiros produzem frutos e folhas com interesse para a alimentação animal, bem como os despojos das podas (lenho e falca), dos desbastes e dos abates dos sobreiros mortos e decrépitos, cujo interesse económico chega a ser importante sobretudo quando o lenho é utilizado para carvão ou para lenha de queima [5].

A exploração da cortiça permite a criação/manutenção de um volume importante de emprego, até porque os montados habitualmente estão situados em regiões com escassez de trabalho. As actividades como a tiradia, a poda, o tratamento da cultura e intervenção nos solos dá emprego sazonal, desempenhando assim, um papel socioeconómico crucial. Assim, o montado de sobreiro, representa um importante contributo para a economia e ecologia de vários países do Mediterrâneo. A área mundial de montado de sobreiro corresponde a cerca de 2.200.000 hectares, tabela 2.

Tabela 2 – Área mundial de montado de sobreiro [11]

Países	Área (hectares)	Percentagem
Portugal	725 000	33%
Espanha	510 000	23%
Argélia	460 000	21%
Marrocos	198 000	9%
França	22 000	1%
Tunísia	60 000	3%
Itália	225 000	10%
Total	2 200 000	100%

Através da quantificação da distribuição mundial do montado de sobro, verifica-se que Portugal concentra cerca de 33% da área mundial, o que corresponde a uma área de 725 000 hectares, cerca de 23% da floresta nacional [4]. Em Portugal, o maior volume de produção de cortiça encontra-se no Alentejo (72%), e em segundo lugar, com 21%, temos a região de Lisboa e Vale do Tejo. Na figura 16, pode observar-se o gráfico da produção de cortiça em Portugal por região.

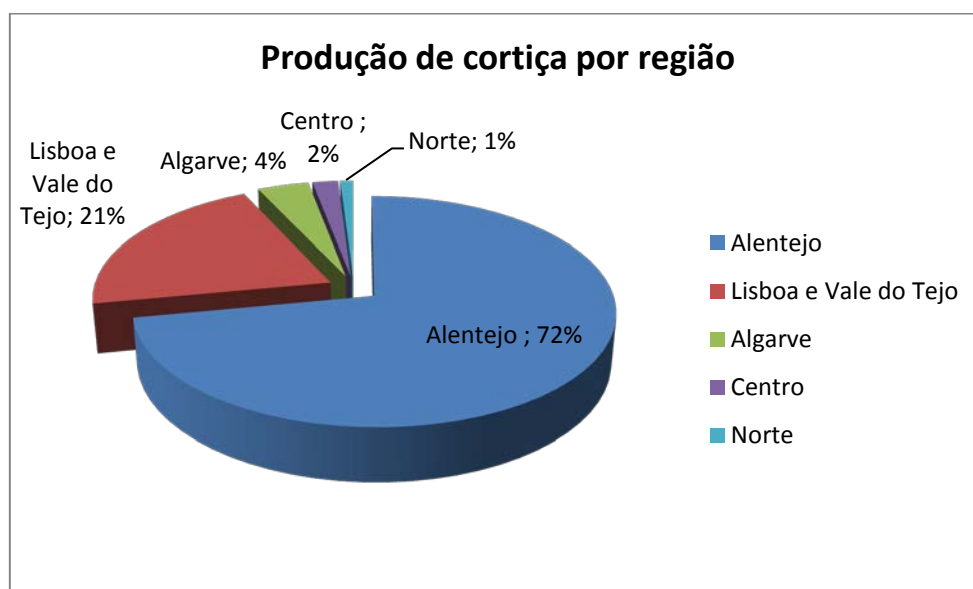


Figura 16 – Gráfico de Produção de Cortiça em Portugal por região [11].

Portugal é o maior produtor e exportador mundial de cortiça, como se pode ver na tabela 3, produzindo cerca de 52% (mais de 150 mil toneladas anuais) e, exportando actualmente perto de 900 milhões de euros por ano em produtos. Cerca de 90% da cortiça produzida em Portugal, destina-se ao mercado externo e apenas 10% ao mercado interno, sendo que 40% das empresas portuguesas são exportadoras.

Em termos globais, 60% das transacções de cortiça a nível mundial têm origem em Portugal, valor que sobe para cerca de 80% quando nos referimos a transacções de produtos já transformados. Na figura 17, pode observar-se a evolução das exportações portuguesas de cortiça entre o período de 2001 a 2009.

Tabela 3 – Produção anual de cortiça. [11] Fonte APCOR 2009

País	Produção anual (ton)	Percentagem
Portugal	157 000	52,5%
Espanha	88 400	29,5%
Itália	17 000	5,5%
Argélia	15 000	5,2%
Marrocos	11 000	3,7%
Tunísia	7 500	2,5%
França	3 400	1,1%
Total	299 300	100%

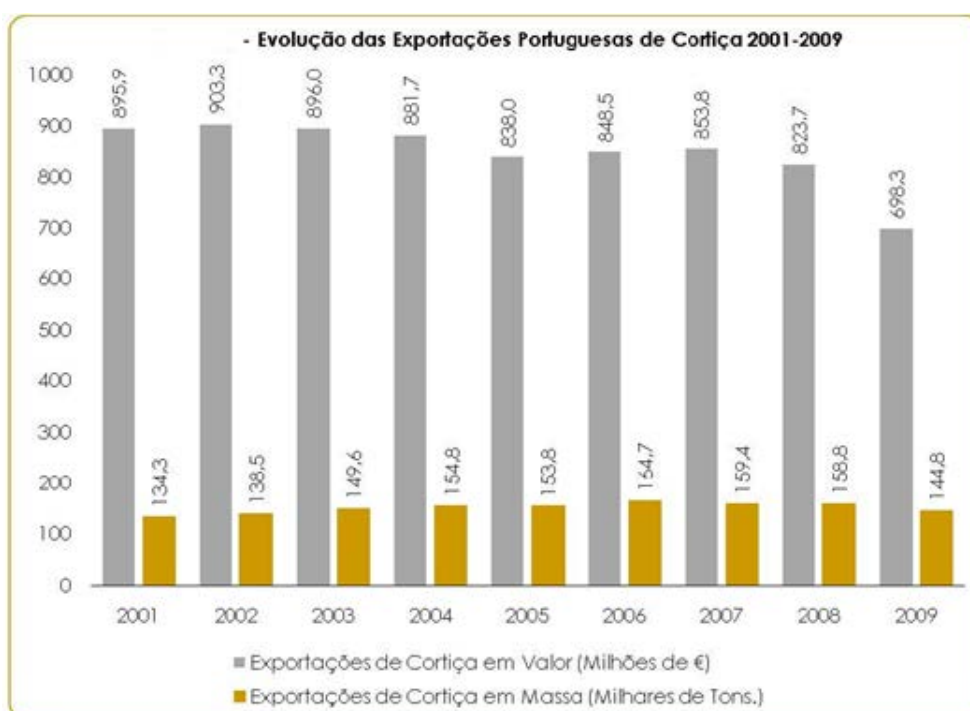


Figura 17 – Gráfico de evolução das exportações Portuguesas de cortiça 2001-2009 [11].

Portugal para além de ser o maior exportador de cortiça é também o maior importador mundial de cortiça, que utiliza para transformação e posterior exportação sob a forma de produtos de consumo final sendo a Espanha a principal origem de importação, como se pode observar na figura 18.

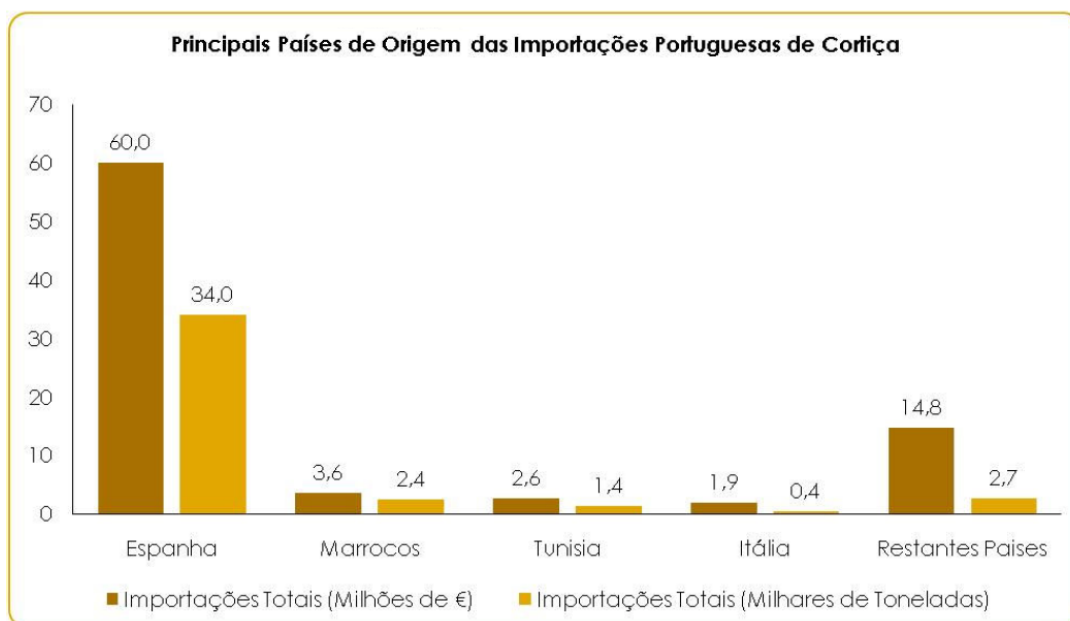


Figura 18 – Gráfico dos principais países de origem das importações portuguesas de cortiça [11].

No sector da cortiça existem quatro ramos de actividade principal, preparador, transformador, granulador e aglomerador. O ramo preparador integra as operações de selecção e preparação da cortiça que constituirá, sob forma de prancha, a matéria-prima da indústria transformadora. O ramo transformador visa a produção de artefactos por simples corte de prancha. O ramo granulador inclui as operações de trituração de cortiça de qualidade inferior resultante do fabrico natural, e produz diferentes matérias-primas para a indústria de aglomerado. O ramo aglomerador corresponde à preparação de diferentes tipos de aglomerados, conforme envolvam ou não produtos estranhos à cortiça [4]. Verifica-se, assim, uma elevada interdependência entre os diferentes ramos da indústria corticeira, uma vez que correspondem a fases sequenciais de transformação de um mesmo produto. No entanto, a base da indústria corticeira, de modo global, continua ainda largamente dependente do sector de preparação de rolhas, visto ser o único com capacidade para cobrir os encargos com a

aquisição da cortiça em bruto e com a qual quase todos os outros sectores se relacionam de forma subsidiária. Nas figuras 19 e 20, estão representados os principais sectores da indústria corticeira bem como a importância dos principais sectores de destino da produção de cortiça, sobressaindo como principal produto (57%) e como destino principal o sector vitivinícola.

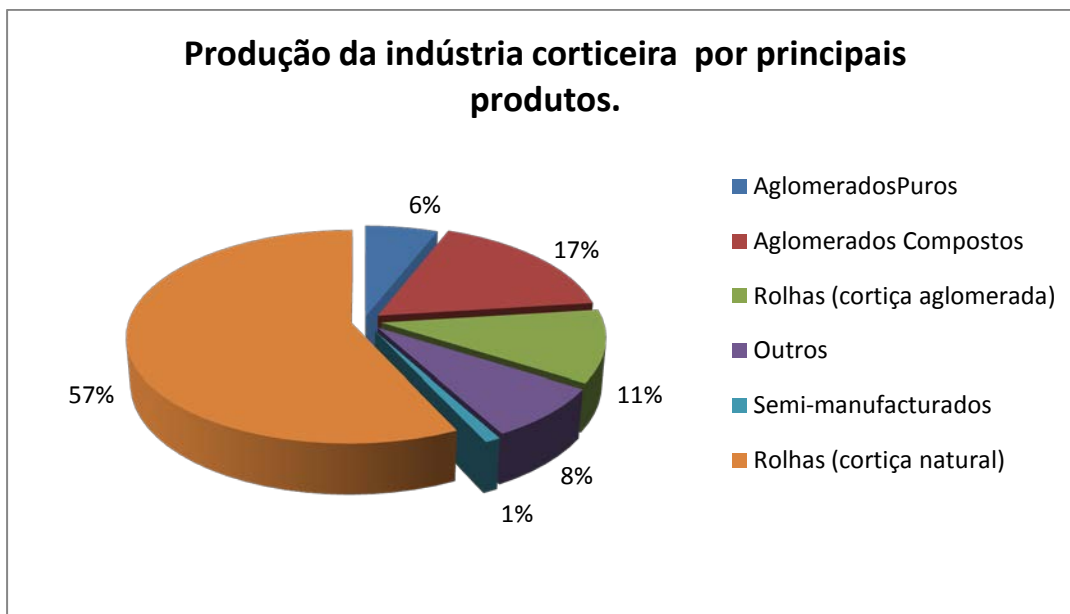


Figura 19 – Gráfico de Produção da indústria corticeira por principais produtos [4] [11].

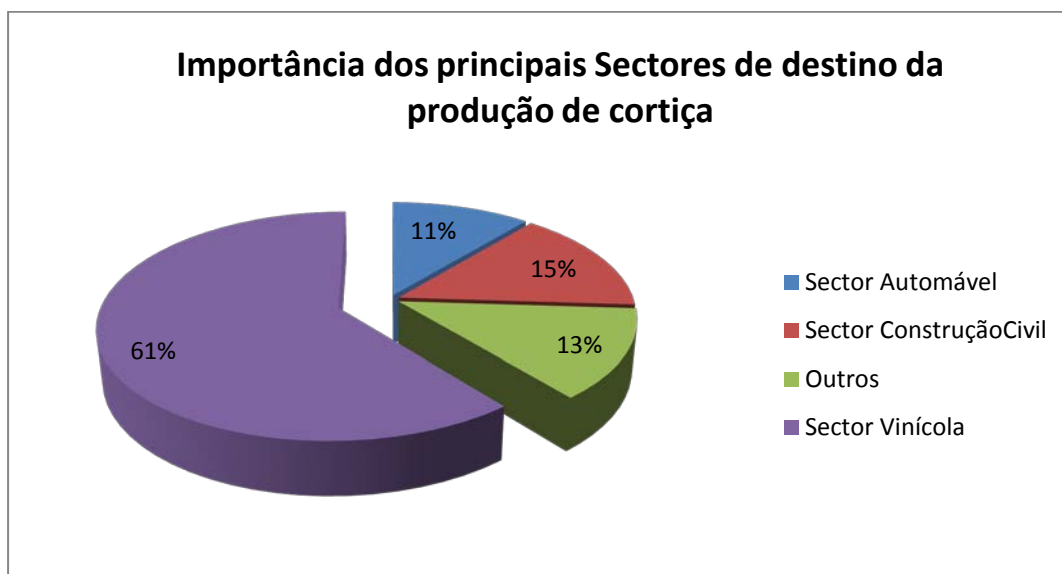


Figura 20 – Gráfico da importância dos principais sectores de destino da produção de cortiça [4] [11].

Apesar de existir ainda um elevado número de unidades produtivas de pequena dimensão, a indústria da cortiça é hoje, em termos gerais, um sector muito dinâmico e moderno, integrando um elevado número de unidades certificadas que utilizam tecnologias de ponta para produzir produtos de elevada qualidade, apoiadas em crescentes esforços de investigação e controlo, que contribuem para o aumento da diversidade de oferta a nível mundial.

Capítulo 3 - Descrição dos processos de produção

3.1 – Diagrama do processo produtivo

A matéria-prima segue um percurso ao longo do qual vai ser sujeita a transformação até se obterem os vários produtos e subprodutos. Esse percurso está representado na figura 21, sendo realizado na Unidade de Ponte de Sôr o processo que está descrito no interior do tracejado verde.

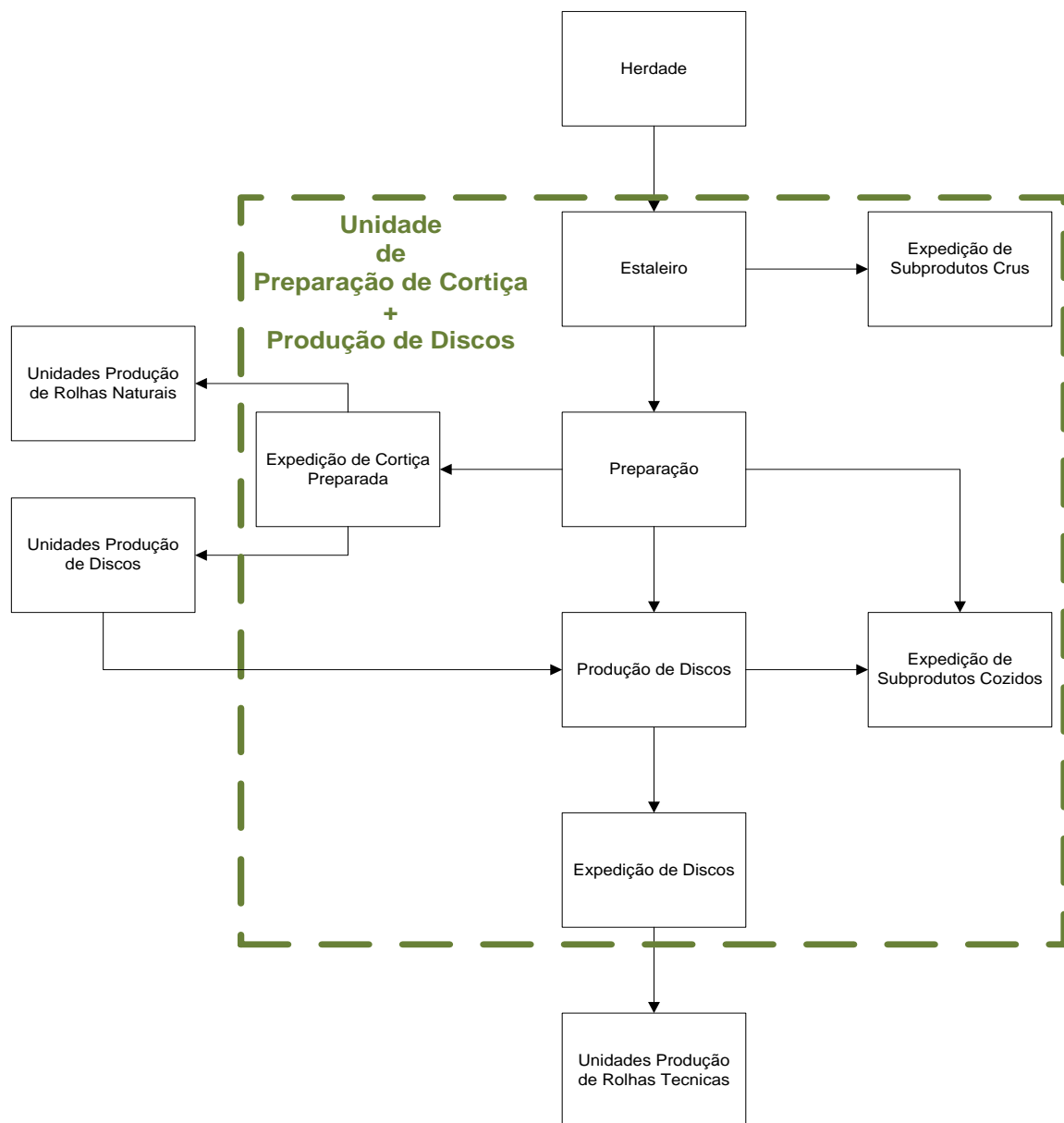


Figura 21 – Diagrama do processo, elaborado tendo por base o processo em questão. (ep)

3.2 - Descrição da recepção, estabilização e preparação da matéria-prima

3.2.1 – Diagrama da preparação de matéria-prima

A actividade de transformação de matéria-prima é constituída por um conjunto de operações, tal como se esquematiza na figura 22, no interior do tracejado azul.

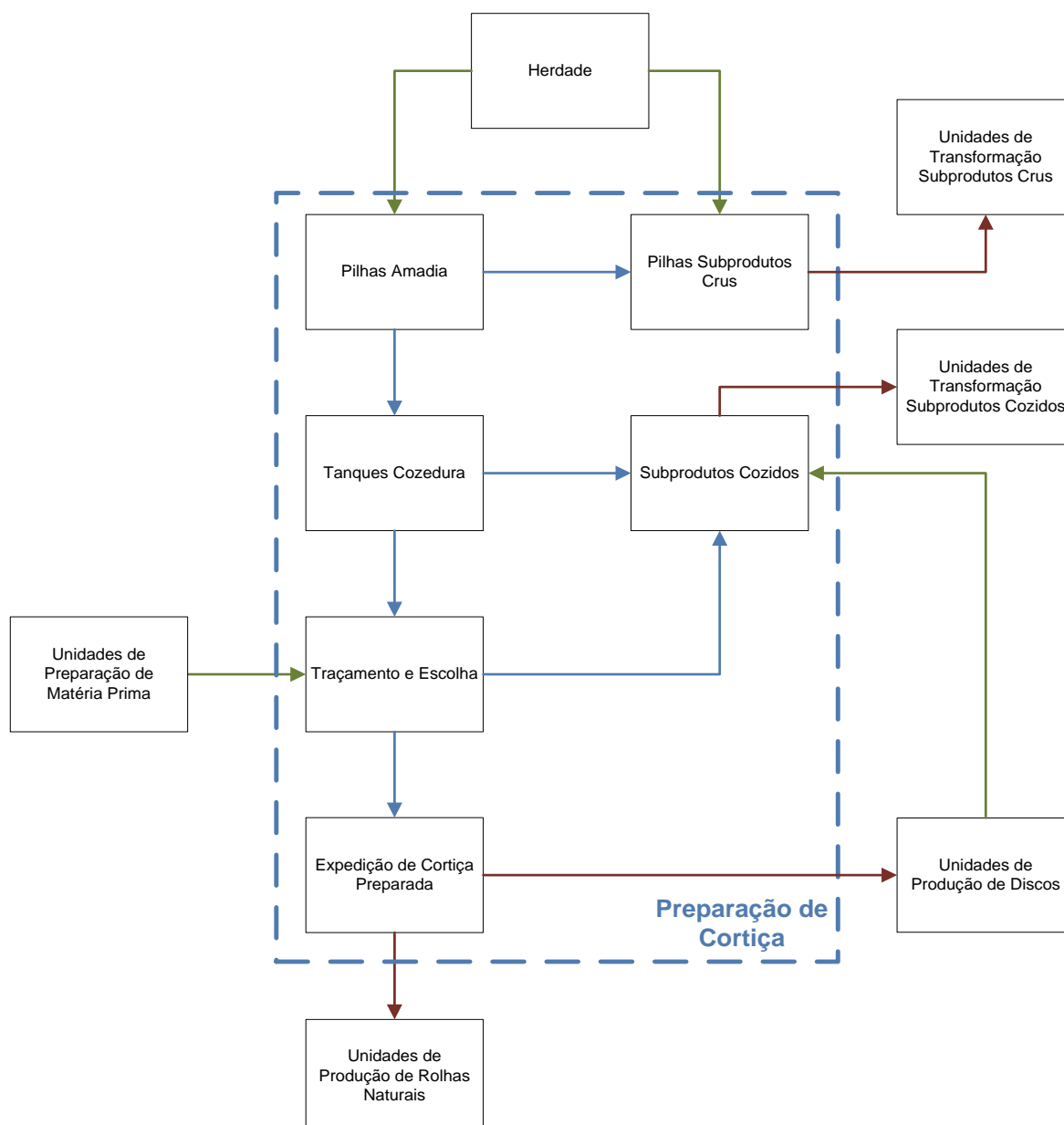


Figura 22 – Diagrama da preparação da matéria-prima, elaborado tendo por base o processo em questão.

(ep)

3.2.2 - Recepção, armazenamento e estabilização da matéria-prima

Ainda antes do início do processo produtivo começa o controlo de qualidade, aquando da visita às herdades no processo de prospecção e compra onde se recolhem as primeiras amostras para determinação do TCA (2,4,6-tricloroanisol). O início do processo está localizado logo após a extracção da cortiça (tiradia); tentam reunir-se condições, para logo na herdade se proceder à remoção dos calços e a uma selecção prévia, separando os vários tipos de cortiça: amadia, virgem, refugo e bocados. Fazem-se pilhas ou cargas separadas ou a granel que serão transportadas em camiões para a fábrica, figura 23.



Figura 23 – Camião carregado com cortiça. (ep)

Na recepção das cargas na fábrica estas são pesadas, na báscula, de modo a apurar o peso da matéria-prima para que conste no registo da entrada juntamente com os dados relativos ao tipo e origem da mesma, encaminhando-se em seguida para o estaleiro, cuja dimensão é de aproximadamente 10 ha correspondentes a uma capacidade de cerca de 800.000 arrobas, sendo asfaltado, figura 24, visto existirem vários estudos que apontam o para desenvolvimento de TCA em pilhas de cortiça em contacto com o directo com solo ou madeira. Nesses estudos foi também feita uma comparação com o comportamento das pilhas de cortiça em contacto com o asfalto,

tendo-se verificado a segurança desta superfície porque se observou a ausência de fenol livre e a não migração de compostos benzóicos para a cortiça.



Figura 24 – Pilha de cortiça crua. (ep)

A matéria-prima ao chegar ao estaleiro é descarregada por tipo, os subprodutos já separados são depositados em pilhas distintas por tipo e devidamente identificadas, lote específico por tipo (refugo, mancha amarela e calços, virgem e bocados). Em separado fazem-se pilhas com a cortiça amadia. A uma pilha ou várias é atribuído um nº de lote, o qual pode provir de uma ou várias herdades e que passa a identificar esta cortiça. Trata-se de um número de três dígitos, sendo o primeiro indicação do ano de tiradia (ex: Tiradia de 2006 dá origem a lotes nº 6xx), a correcta identificação é importante não só para permitir rastreabilidade mas também porque as pilhas de amadia ficam a estabilizar por um período não inferior a seis meses, de maneira a ficarem em condições ideais para serem trabalhadas. O empilhamento é feito de maneira a garantir o arejamento das pilhas bem como espaço entre elas.

3.2.3 - Elaboração de paletes e respectiva cozedura

É no estaleiro, que após os seis meses de estabilização, se preparam as paletes que darão entrada nos tanques de cozedura onde cada palete é constituída por cortiça de um só lote que é recolhida da(s) pilha(s) que o compõe(m). Neste procedimento é feita uma selecção removendo-se todos os defeitos indesejáveis que se identifiquem, tais como prancha de refugo, ou com mancha amarela, verdura, queimada e virgem, em alguns casos é separado cheio de delgado e são elaboradas paletes separadas. Nesta fase procede-se também à remoção de todos os calços que ainda ocorram. Estes subprodutos são devidamente identificados e encaminhados para as respectivas pilhas. As paletes obtidas, com a altura adequada para a cozedura, são identificadas com o lote respectivo e são acondicionadas a aguardar a cozedura, figura 25.



Figura 25 - Paletes de cortiça crua. (ep)

As paletes de cortiça, que foram obtidas no estaleiro, vão sendo transportadas para uma zona adjacente aos tanques de cozedura, que são um total de seis agrupados dois a dois, constituindo o sistema de cozedura, figura 26. Este sistema é alimentado por água de um furo de captação própria, para evitar a presença do cloro presente em água

tratada uma vez que este poderia contribuir significativamente para a ocorrência de TCA. A cada dia é substituída a água de um grupo de tanques; esta necessidade constatou-se em vários estudos que se basearam na análise de parâmetros das águas de cozedura, como CQO (carência química de oxigénio), CBO (carência bioquímica de oxigénio), SST (sólidos suspensos totais) e TCA (2,4,6-tricloroanisol). A energia para o aquecimento da água dos tanques é fornecida na forma de vapor, que é garantido por duas caldeiras, uma de biomassa (essencialmente pó de cortiça) e outra a GPL (gás propano líquido), sendo que é a caldeira de biomassa que fornece a quase totalidade deste vapor.



Figura 26 – Sistema de cozedura. (ep)

A cortiça crua é sujeita a uma primeira cozedura, antes de ser trabalhada. Com este passo pretende-se melhorar as características físicas da cortiça e efectuar a remoção de contaminantes, tais como partículas que se encontram aprisionadas no interior da cortiça ou alguns microrganismos que possam também estar presentes. No que diz respeito a características físicas pretende-se, fundamentalmente, eliminar algumas tensões, o que vai tornar mais planas as pranchas de cortiça e ao mesmo tempo tornar mais fácil o corte posterior da cortiça. Os contaminantes que a cozedura vai extrair da cortiça para a água, vão ser removidos fazendo passar a cortiça em dois sistemas: a

extracção de componentes voláteis com vapor em contra-corrente (VCT - Volatile Compound Trap - Captura de Componentes Voláteis) e a filtração para a remoção de partículas sólidas.

O sistema de cozedura está concebido com base no conhecimento das excelentes capacidades extractivas da água, potenciadas pelo aumento de temperatura e pelos referidos sistemas de purificação. Para que se obtenha cortiça cozida, com as melhores características físico-mecânicas para o processo, tem que se garantir que a 1ª cozedura é feita durante 60 minutos com temperatura igual ou superior a 95°C. A cortiça cozida que não reúne características ideais para ser trabalhada, como é exemplo a cortiça já sujeita a um 1ª cozedura, mas que esteve armazenada durante um período prolongado, ou a cortiça comprada já preparada, é sujeita a segunda cozedura (escalda) ou vaporização, durante 30 minutos com temperatura igual ou superior a 95°C ou durante 30 minutos sujeita a vapor.

A cozedura efectua-se em tanques com pouca profundidade e, ao contrário de processos mais antigos, com constante circulação da água. Isto vem permitir uma mais homogénea cozedura da cortiça, bem como uma extracção mais eficiente, graças aos sistemas de purificação já referidos.

3.2.4 - Traçamento, calibração e escolha

No traçamento, figura 27, tal como o nome indica, traça-se a cortiça amadia com o objectivo de segregar ou remover alguns defeitos presentes na cortiça, tais como refugo, verde, bicho, mancha amarela, ano seco, etc. Nesta fase faz-se uma separação de delgado (calibre inferior a 10 linhas), calibre de 10 a 12 linhas e cheio (calibre superior a 12 linhas). Toda a cortiça tem uma designação no que diz respeito à qualidade, com uma escala que vai de 1ª a 6ª, diminuindo a qualidade da melhor (1ª) até à 6ª. O procedimento em que se efectua esta discriminação é denominado escolha. No âmbito da optimização de processos, tem vindo a ser testado um método que se pode designar como escolha directa, onde se juntam os procedimentos de traçamento e de escolha.



Figura 27 - Sector de traçamento. (ep)

Qualquer que seja o conjunto de procedimentos, no final sector de preparação de matéria-prima obtém-se delgado e cheio. O delgado é cortiça com 6 a 10 linhas de calibre e qualidade de 1^a a 5^a, sendo destinada à produção de discos, dirigida para o sector de discos interno ou vendida a outras unidades. A cortiça cheia, constituída por prancha com calibre entre 10 e 24 linhas e qualidades a variar entre 1^a e 6^a, destinam-se a produção de rolha natural. A prancha para produção de rolhas é ainda separada em vários calibres e níveis de qualidade, sendo eles:

- 10 a 12 linhas com qualidades de 1^a ou 2^a a 3^a ou 4^a a 6^a;
- 12 a 14 linhas com qualidade de 1^a a 5^a;
- 13 a 15 linhas com qualidades de 1^a a 4^a ou 3^a a 5^a ou 5^a a 6^a;
- 15 a 20 linhas com qualidades de 1^a a 4^a ou 3^a a 5^a ou 5^a a 6^a;
- 18 a 24 linhas com qualidade de 1^a a 6^a;
- 13 a 24 linhas com qualidade de 1^a a 2^a.

Nesta fase é realizada amostragem para o controlo de processo, destinadas á detecção e quantificação de TCA para cada lote, e determinação percentagem de humidade da cortiça para cada conjunto de paletes a expedir com o mesmo calibre e qualidade, paletes como a da figura 28.



Figura 28 – Pallette de cortiça para rolhas naturais. (ep)

3.3 - Descrição do sector de Produção de Discos

3.3.1 – Diagrama da Produção de Discos

O processo de produção de discos de cortiça é constituído por um conjunto de operações, que vai da cortiça em prancha até aos discos finais. O esquema dos diferentes passos para a obtenção de discos está descrito na figura 29, no interior de tracejado vermelho.

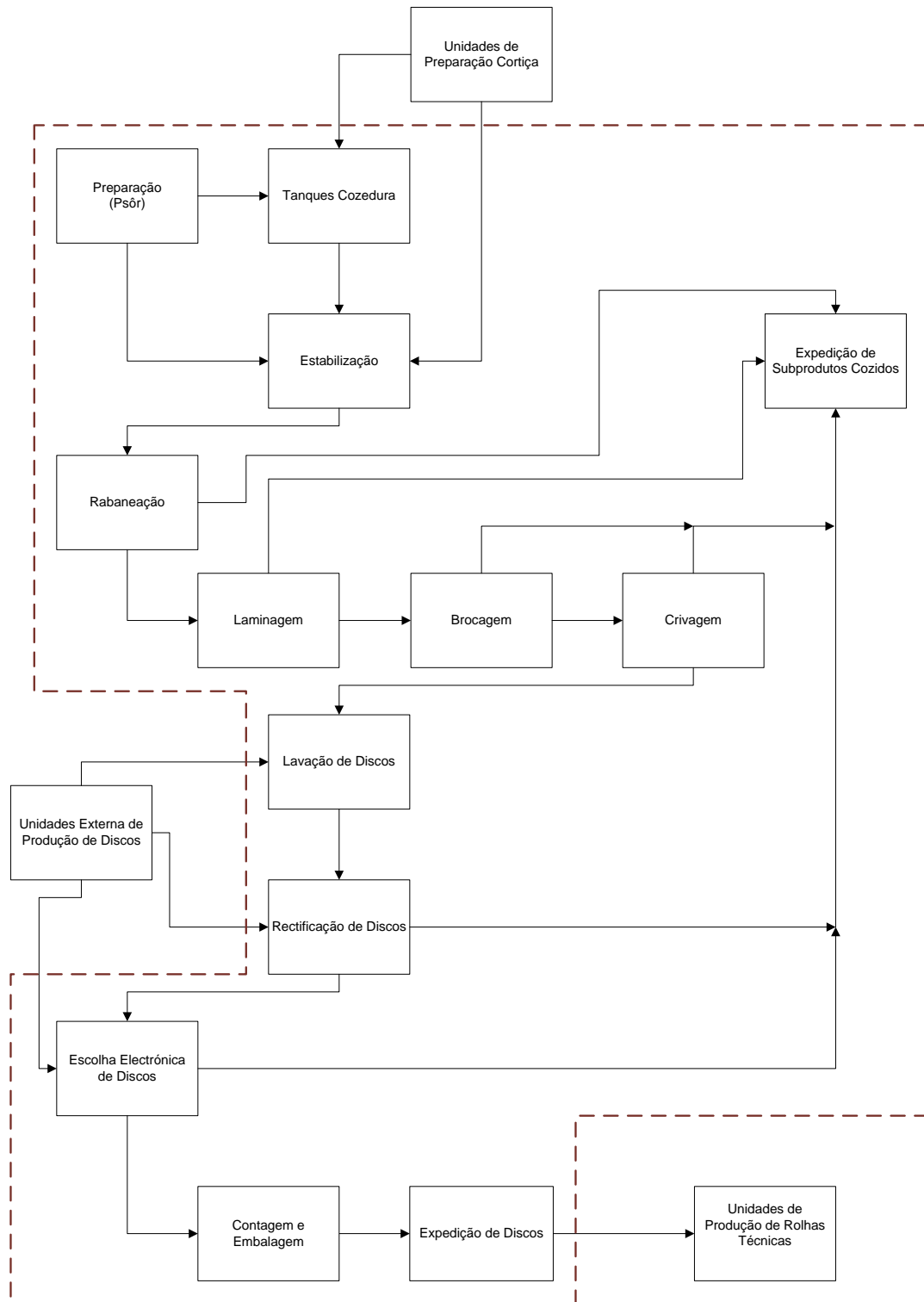


Figura 29 – Diagrama da produção de discos, elaborado tendo por base o processo em questão. (ep)

3.3.2 - Produção de raça

Os discos de cortiça antes de acabamento são designados discos de raça, e será a estes que nos referimos quando, daqui em diante neste sub-capítulo, nos referirmos a raça. A obtenção destes discos inicia-se com o encaminhamento das paletes de cortiça seleccionadas para o início da secção de produção. A matéria-prima adequada a esta produção é composta por: delgados (6/10 1ª/5ª), pranchas (10/12 4ª/6ª), e um conjunto de outros calibres de cortiça comprada (plantilha, intermédio, 12/16 6ªs, 12/17 D, etc).



Figura 30 – Rabaneadeira, Laminadeira, Broca e Crivo. (ep)

O processo propriamente dito, figura 30, começa com a rabaneação, que consiste na transformação das pranchas de cortiça em tiras onde são também geradas algumas aparas. As aparas de tiras posteriormente enviadas para armazenamento no respectivo silo, em conjunto com as aparas de barriga, costa e especial que serão geradas nos passos seguintes. As tiras que chegam da rabaneadeira dão entrada nas laminadeiras, passando primeiro na laminadeira dupla, onde se remove a barriga e se obtém a primeira

tira. Em seguida são passadas na laminadeira simples, onde se obtém tantas tiras quanto a espessura permitir e se descarta a costa. As tiras obtidas no passo anterior são agora consumidas nas brocas onde se obtém a raça com o diâmetro pretendido (26,5 mm) e apara especial (rendas). Os discos passam depois em crivos, onde se descartam os pedaços e os discos com diâmetro reduzido; de seguida são encaminhados para o silo de armazenamento ou para carros, para mais tarde seguirem para o sistema de lavação e secagem (Inos).

3.3.3 - Lavagem, secagem e rectificação dimensional

O sistema de lavagem consiste na lavagem dos discos num sistema pressurizado, com água a 50 °C, combinada com passos consecutivos de pressão e descompressão, seguidos de secagem com ar entre 90 °C e 95 °C. O tempo de secagem é geralmente de 90 minutos, mas em função da estação do ano, pode proceder-se a ajustes destes tempos de residência no secador.



Figura 31 – Rectificação. (ep)

Os discos de raça vão ser, em seguida, rectificados na sua altura. As rectificadoras são máquinas equipadas com lixas que permitem remover o material em excesso e obter discos com a espessura pretendida, figura 31. Segue-se um passo de peneiro de limpeza, para remover algum pó e discos fora de especificação. Esses discos

vão ser armazenados num silo e encaminhados para a secção de escolha electrónica de discos.

3.3.4 – Escolha electrónica, embalagem e expedição de discos

A selecção dos discos e respectiva segregação por classes padrão, separando os defeitos, no percurso do processo de escolha, é um procedimento de máxima importância, pois permite fazer uma avaliação qualitativa e quantitativa de uma determinada matéria-prima que deu origem a um determinado produto final, possibilitando determinar factores eventualmente contribuintes para um bom desempenho económico.

A qualidade dos discos é função da homogeneidade das suas características de elasticidade/estanquicidade, e também de valores mínimos de porosidade e incrustações estranhas.

As várias classes de discos distinguem-se essencialmente pelas diferenças na porosidade e imperfeições das superfícies. Para que se torne possível a distinção das classes, apesar da dificuldade de estabelecer limites entre elas, são definidos padrões, que servem de referência para integrar os discos na classe adequada.

Discos com defeito são todos aqueles que possam vir a comprometer a produção ou o desempenho do produto onde serão integrados (rolha técnica), devem ser segregados como aparta de discos. Estes podem ser defeitos estruturais próprios da cortiça ou ter origem no processo produtivo. Listam-se na tabela 4, os principais defeitos e respectivas descrições, podendo observar-se os diferentes aspectos dos defeitos na figura 32.

Tabela 4 - Defeitos que podem ocorrer com mais frequência nos discos de cortiça. (ep)

Apara	
Lenha	Defeitos
<ul style="list-style-type: none"> • Trilhado – pequenas deformações laterais; • Facetado – cortes laterais; • Meia-lua – apresenta um corte lateral em forma de meia lua; • Barro – presença de “barro” nos poros da cortiça; • Barriga – presença de barriga numa das faces do disco; • Costa – presença de costa numa das faces do disco; • Cunha – espessura irregular num dos lados do disco; • Prego – presença de massas celulares esclerenquimatosas associadas a canais lenticulares. 	<ul style="list-style-type: none"> • Fendas – presença de cortes no disco; • Cónicos – diferença do diâmetro entre a face interior e exterior do disco; • Bicho – presença de “buracos” feitos pelo “bicho” (pequenos animais, cobrilha da cortiça); • Ano seco – presença de irregularidades nas linhas de crescimento da cortiça; • Verde – presença de água no interior das células da cortiça, que quando sai provoca o colapso das mesmas; • Deformados – discos irregulares; • Mancha amarela – mancha de cor amarelo fluorescente apresentada pela cortiça que pode indicar a presença de TCA; • Finos – discos com espessura inferior à especificação; • Defeitos laterais – imperfeição do limite circular do disco.

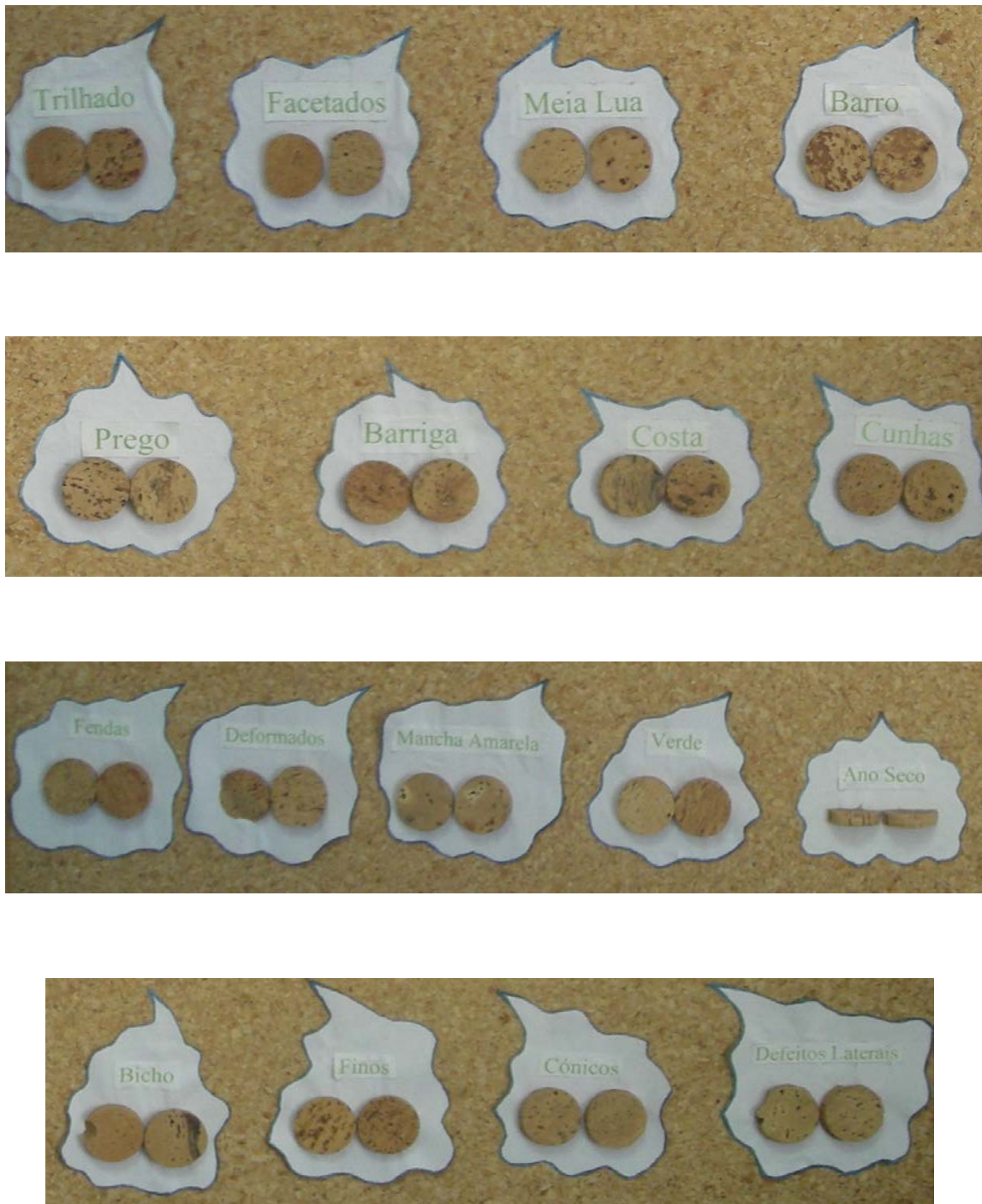


Figura 32 - Defeitos nos discos. (ep)

Depois de obtida a raça esta será sujeita à escolha electrónica por comparação de cada disco com uma imagem do padrão estabelecido para cada classe. Para perceber o processo de escolha, há que ter em conta que os discos produzidos são divididos em quatro classes (AA, A, B, C), como se mostra na figura 33.

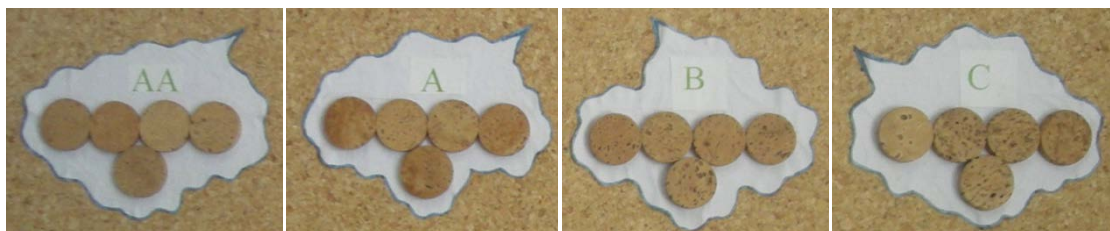


Figura 33 - Classes de discos (Classe AA, A, B e C). (ep)

A classe AA caracteriza-se pela quase ausência de poros e uma superfície quase perfeitamente lisa, enquanto a classe C é a pior, que se apresenta com mais poros e alguma irregularidade de superfície.

À saída do silo de discos, os discos seguem para a escolha electrónica, figura 34. Na primeira escolha, dividem-se os discos nas três classes principais (A, B e C) e retira-se também nesta operação alguma aparas. Após esta etapa, os discos seguem para uma segunda escolha electrónica.



Figura 34 – Máquinas de primeira escolha. (ep)

A segunda escolha de discos, apesar de ser também electrónica, é uma escolha mais refinada do que a primeira operação de escolha, pois já foram removidos alguns defeitos e agora resta afinar as classes, figura 35. Nesta etapa, os discos vão ser reanalisados e redistribuídos por quatro classes: AA, A, B, e C, sendo estas as classes que constam no final do processo, separando-se também nesta etapa, mais uma parte da apara (classe D). Nesta etapa do processo ocorre também a marcação a “fogo” da pior face de cada disco. Será esta face que posteriormente vai ser colada no corpo de aglomerado de cortiça quando os discos forem inseridos na “linha de produção” das rolhas Twin–Top.



Figura 35 – Máquinas de segunda escolha. (ep)

A última fase a que os discos são sujeitos é uma contagem, efectuada no “conta-peças” (máquina que conta 30 000 discos para expedir em cada saco). É no “conta-peças” que as trabalhadoras retiram amostras das quatro classes principais de discos (AA, A, B e C). Umhas amostras são para análise visual, a realizar no sector, e outras são para testes de TCA a realizar pelo departamento de qualidade. São ainda retiradas amostras de discos das quatro classes para controlo físico (diâmetro e espessura). No

final, todos os discos são embalados em sacos de 30 000 discos, são catalogados e seguem para o pavilhão de stock, de onde serão expedidos figura 36.



Figura 36 – Pavilhão de Stock. (ep)

Para permitir uma mais fácil organização e minimizar enganos, os discos de cada classe são embalados em sacos de diferentes cores, sendo o código de cor rosa, amarelo verde e azul para as classes AA, A, B e C, respectivamente.

Capítulo 4 – Controlo de Qualidade

4.1 – Introdução e descrição do controlo de qualidade numa unidade corticeira

4.1.1 – O controlo de qualidade

Um controlo de qualidade, preciso e eficiente, é uma ferramenta imprescindível da gestão de qualidade, que permite medir e avaliar os parâmetros que garantem a conformidade dos diferentes produtos segundo objectivos definidos pela empresa. No caso desta unidade industrial, avalia-se essencialmente a humidade, as dimensões e a presença de TCA e/ou o teor deste composto. Tratando-se de uma unidade de processamento/preparação de matéria-prima, o local do presente estágio, encontra-se numa posição onde é possível definir o rumo e o sucesso da cadeia de valor que lhe sucede, pois tudo o que se puder corrigir e melhorar nesta fase vai permitir obter melhor produto mais adiante, dotando o sistema com melhores padrões de qualidade e sustentabilidade.

Dos parâmetros que se controlam, a humidade é muito importante pela sensibilidade da cortiça à variação de humidade do meio em que se encontra, perdendo ou ganhando água facilmente, em função das condições a que é exposta. Assim sendo, tanto a nível do desempenho processual, como a nível da equidade na transferência de cortiça de e para a unidade industrial (operação que é função do peso), é imprescindível obter resultados que permitam trabalhar dentro dos limites adequados a cada processo, bem como garantir que se distingue a massa da água contida na cortiça da massa da própria cortiça.

A análise dimensional tem por objectivo determinar a adequabilidade da matéria-prima para cada passo onde se empregará, seja este interno ou resultado da necessidade do cliente.

A detecção da presença e quantificação do teor de TCA é o controlo que maiores desafios apresenta, pois a presença deste composto é um sério problema no produto final. Na

actualidade este é um factor controlado, mas exige, todavia, um bom acompanhamento exactamente para garantir esse controlo. A exigência deste parâmetro conduz à necessidade de recorrer a tecnologia avançada e dispendiosa como o cromatógrafo gasoso, pois só assim se conseguem obter detecções e quantificações de teores tão baixos, visto que as quantidades de TCA que podem ser problemáticas nos produtos no fim da nossa cadeia de valor são da ordem dos ppt (partes por trilião).

4.1.2 – Problemática e origem do gosto a rolha

O principal objectivo da indústria corticeira é produzir vedantes capazes de contribuir da melhor forma para a conservação das características dos vinhos. Um dos principais obstáculos a este objectivo, é a possibilidade das rolhas contribuírem negativamente ou mesmo degradarem as características organolépticas dos vinhos, com o que se denomina por “gosto a rolha”.

Este defeito é originado pela migração de odores (*off flavours*), que podem estragar ou deturpar as características dos vinhos. O verdadeiro “gosto a rolha” é muito raro e ao que tudo indica, está associado à mancha amarela da cortiça, cuja origem é o fungo *Armillaria mellea*. A presença deste odor detecta-se no vinho como um cheiro pútrido, que torna o vinho imbebível. O fungo causador deste problema é altamente contagioso, dado o facto de, perante condições favoráveis ao seu desenvolvimento, se propagar de uma prancha contaminada para outras, por mero contacto. Ocorre também o gosto a mofo, com origem na actividade microbiana. Existe ainda migração de alguns compostos naturais da cortiça para o vinho, o que, em alguns casos, vai favorecer o desenvolvimento do seu “*bouquet*”. Para finalizar, existe o que normalmente se refere como “falso gosto a rolha”, que não tendo origem na cortiça ou na actividade fúngica e microbiana em redor da mesma, se deve a compostos que possam ter estado indevidamente em contacto com as rolhas tendo sido absorvidos/adsorvidos pelas mesmas [4][12].

Com base em vários estudos realizados com o objectivo de determinar a origem dos aromas presentes no vinho provenientes dos vedantes de cortiça, identificou-se o TCA como sendo um dos mais prejudiciais originado por metilação do 2,4,6-Triclorofenol na presença de

enzimas microbianas. Neste âmbito desenvolveu-se um projecto comunitário denominado “QUERCUS”, com a participação de oito laboratórios europeus, de cuja investigação se identificaram vários compostos que incluem anisóis halogenados, metilisoborneol, geosmina, guaicol, octenona e octenol, cujo conjunto está na origem do problema do “gosto a rolha”. Com a identificação destes compostos, constatou-se que todos eles têm como origem o metabolismo de crescimento de bolores. Daqui conclui-se que os factores que desencadeiam o aparecimento destes gostos são a existência de fungos e a presença de precursores como sejam os compostos fenólicos clorados. De acordo com este estudo, mesmo com baixo limite de detecção (inferior a 5 ng/L no vinho), o TCA estava presente em cerca de 80% das garrafas com odores desagradáveis [4].

De facto os microrganismos associados à rolha podem ter efeitos nocivos nas qualidades organolépticas dos vinhos, devido à difusão para o vinho de substâncias do metabolismo dos microrganismos existentes nas rolhas. O processo de contaminação processa-se através de um mecanismo onde as moléculas de contaminantes ficam presas às paredes celulares da cortiça por um processo de adsorção física ou por dissolução nas substâncias cerosas, às quais a estrutura celular é permeável. A microflora da cortiça é constituída por bolores/fungos, que se desenvolvem preferencialmente nas lentículas produzindo enzimas que atacam os vários constituintes químicos da cortiça. Para além destes bolores, a microflora da cortiça ainda é constituída por leveduras e bactérias. A microflora pode ser proveniente do crescimento, colheita e empilhamento da cortiça, por contaminação durante o transporte e armazenamento ou pode desenvolver-se já após a aplicação das rolhas, quando sujeitas ao ambiente das caves vinícolas. Os diferentes compostos responsáveis pelos defeitos de gosto e odor de vinhos têm diferentes proveniências e distinguem-se, de entre outras formas, pelo odor [12]. Na tabela 5 são indicados alguns compostos responsáveis pelos odores desagradáveis do vinho, respectivas fontes e limites de percepção.

Tabela 5 – Compostos responsáveis por odores do vinho, fontes e limites de percepção, adaptado de [12].

Compostos	Odor	Fonte	Limites de percepção
------------------	-------------	--------------	-----------------------------

2,4,6- Tricloroanisol	Bafio; Cartão húmido	Formação de clorofenóis	1,4 ng/L
Geosmina	Terra com bolor	<i>Streptomyces tendae</i> Cianobactérias	20 µg/L
2-Metilisoborneol	Cânfora, Terra; Mofo	Cianobactérias	30 ng/L
Guaiacol	Fenol; Fumo, Remédio	<i>Streptomyces</i>	20 µg/L

Na figura 37, pode observar-se a estrutura química de alguns compostos responsáveis pelos odores do vinho.

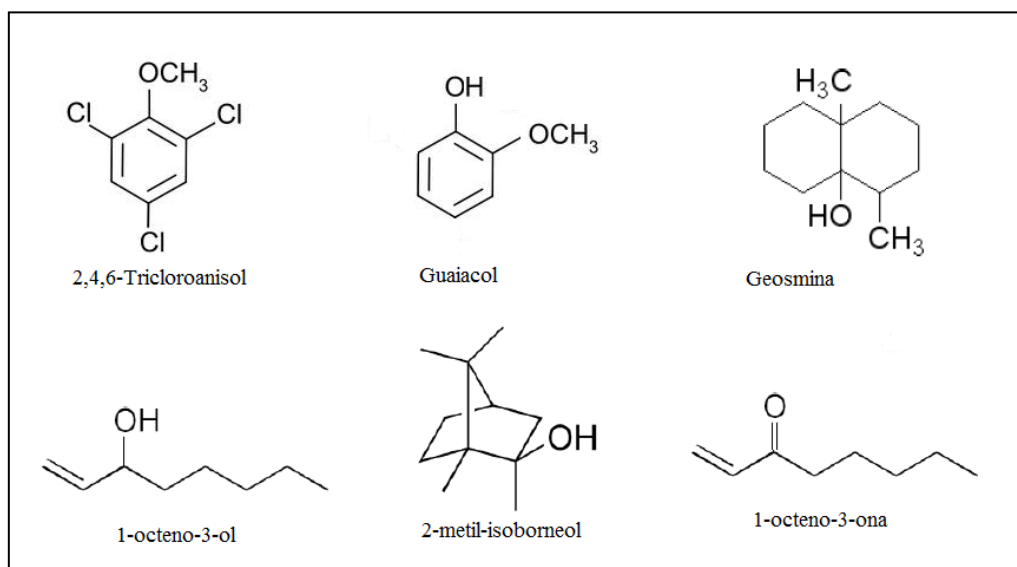


Figura 37 - Estrutura química de alguns compostos responsáveis pelos odores do vinho, adaptado de [17].

Alguns dos comportamentos de risco que favorecem o aparecimento dos odores são [3][4]:

- Tratamentos anti-fúngicos não aconselháveis no sobreiro;
- Descortiçamento inoportuno, em condições desfavoráveis;

- Incorrecta segregação de pranchas com mancha amarela derivada da *Armillaria mallea*;
- Deficiente extracção de compostos voláteis e impurezas durante o processo de cozedura das pranchas;
- Extensa proliferação de fungos durante a estabilização;
- Abuso no teor de produtos clorados durante a lavagem das rolhas;
- Transporte e conservação das rolhas acabadas em locais húmidos, pouco arejados e com ambiente povoado de microrganismos e outras substâncias contaminantes.

Analisando os factores possíveis da contaminação da cortiça verifica-se que as condições segundo as quais se manuseiam a cortiça e as rolhas já prontas é de grande importância na minimização da contaminação posterior do vinho, uma vez que a rolha é susceptível à entrada de compostos voláteis e à sua retenção.

No sentido de minimizar a contaminação do vinho com compostos presentes nas rolhas, deverão ser tomados alguns cuidados durante as várias operações de processamento da cortiça até à obtenção das rolhas. Uma grande parte das boas práticas que se devem empregar estão referenciadas e são obrigatórias no âmbito do CIPR. Alguns cuidados a ter são^{[3][4]}:

- Assegurar uma boa gestão florestal;
- Evitar a aplicação de pesticidas e fungicidas derivados dos clorofenóis;
- Evitar a actividade microbiana em todos os processos de manufactura da cortiça;
- Assegurar a inexistência de cloro em todas as fases de processamento da cortiça;
- Controlar a humidade das rolhas até um máximo de 8%;
- Assegurar que as áreas de transporte estão secas e limpas.

4.1.3 – Fundamentos teóricos e instrumentação na Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica com múltiplas aplicações na separação de compostos presentes em misturas, permitindo a sua identificação e quantificação. Esta técnica apresenta algumas vantagens relativamente a outros tipos de cromatografia, nomeadamente,

uma elevada eficiência, grande selectividade e velocidade de varrimento, manutenção simples, utilização de pequenas quantidades de amostra e fácil execução de análises quantitativas [4][15].

O princípio de funcionamento deste método analítico, baseia-se na existência de uma concentração de equilíbrio entre os componentes de interesse presentes em duas fases: a fase estacionária e a fase móvel. A fase estacionária (sólida ou líquida, aderente a um meio-suporte sólido poroso) com grande superfície está em contacto com uma fase móvel (fluido). A separação resulta das diferenças de afinidade dos solutos com as duas fases, o que resulta numa diferença de velocidades de migração dos solutos a serem arrastados pelo solvente móvel, dada as diferentes interacções com a fase estacionária.

A cromatografia gás – líquido permite obter informação qualitativa e quantitativa a cerca dos componentes individuais da amostra. De modo geral, os componentes são separados pelas diferenças de volatilidade e pelas diferenças estruturais, tendo os compostos a separar e identificar de ser termoestáveis e suficientemente voláteis [14][15].

O cromatógrafo gasoso é constituído por vários componentes: os gases de combustão e arraste e os respectivos equipamentos de controlo: o injector, o forno, a coluna, o detector e o sistema de processamento. Na figura 38 estão representados estes componentes.

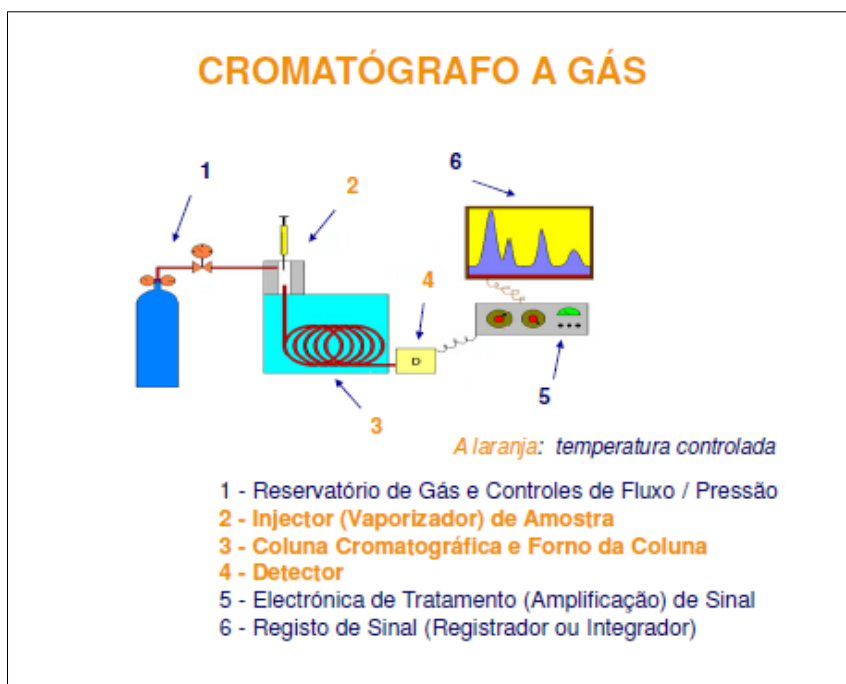


Figura 38- Instrumentação/componentes do cromatógrafo gasoso [18].

A amostra é inserida no injetor e arrastada pela fase móvel (gás de arraste) através da coluna capilar que contém a fase estacionária (revestimento interno da coluna), onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas na fase móvel e passam por um detector que gera um sinal eléctrico proporcional à quantidade de material separado.

• SPME (Micro extracção em fase sólida - solid phase microextraction)

Esta metodologia é uma técnica de extracção e pré-concentração da amostra, específica para análise química por cromatografia gasosa (GC) ou cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), para conseqüente separação, identificação e quantificação dos analitos presentes na amostra. A referida técnica foi proposta no início dos anos 90 por um cientista canadiano de origem polaca (Janusz Pawliszyn), professor da Universidade de Waterloo, Canadá [19].

O aparelho para SPME, baseia-se num pedaço de fibra de sílica fundida (semelhante à fibra óptica) com 10 ou 20 mm de comprimento e até cerca de 160 µm de diâmetro, revestido

com filme até 100 μm de espessura, composto por adsorventes poliméricos como PDMS (polimetilsiloxano) e poliacrilato, ou por dispersões de sólidos adsorventes como o carboxen (carvão activado grafitizado) ou o DVB (resina poliestireno – divinilbenzeno) suportados em aglutinantes poliméricos. Esta fibra é revestida com solvente e é fixada na ponta de um microtubo de aço inox adaptado a uma agulha hipodérmica. Este conjunto designa-se por fibra para SPME. Na figura 39 pode observar-se esquematicamente este processo. A utilização desta fibra é possível pela montagem da mesma num aplicador do género micro-seringa convencional: o êmbolo impede o movimento do microtubo de aço inox que suporta a fibra revestida com o solvente expondo a mesma, figura 39 [20].

O passo de extracção pode ser efectuado em modo directo ou em “*headspace*”. Em extracções directas a fibra é imersa em amostras líquidas (aquosas) ou gasosas. O modo de “*headspace*” é mais adequado à extracção de analitos de volatilidade moderada a alta e para amostras sólidas, suspensões ou materiais de origem biológica; a fibra é exposta ao “*headspace*” da amostra (fase vapor em contacto com a amostra contida em recipiente hermeticamente fechado), Figura 39-a) e b).

Em qualquer das situações, as espécies químicas contidas na mostra vão sendo retidas no filme de revestimento da fibra, até ser atingido o equilíbrio, ou seja, idealmente quando a massa das espécies retidas pela fibra é proporcional à sua concentração na amostra. De imediato após a extracção, a fibra é recolhida no interior da agulha e exposta ao interior do injector aquecido de um cromatógrafo gasoso, ou em alternativa, ao solvente numa interface adequada de um cromatógrafo líquido. Os analitos recolhidos são desorvidos no sistema de cromatografia para separação e detecção [20][21].

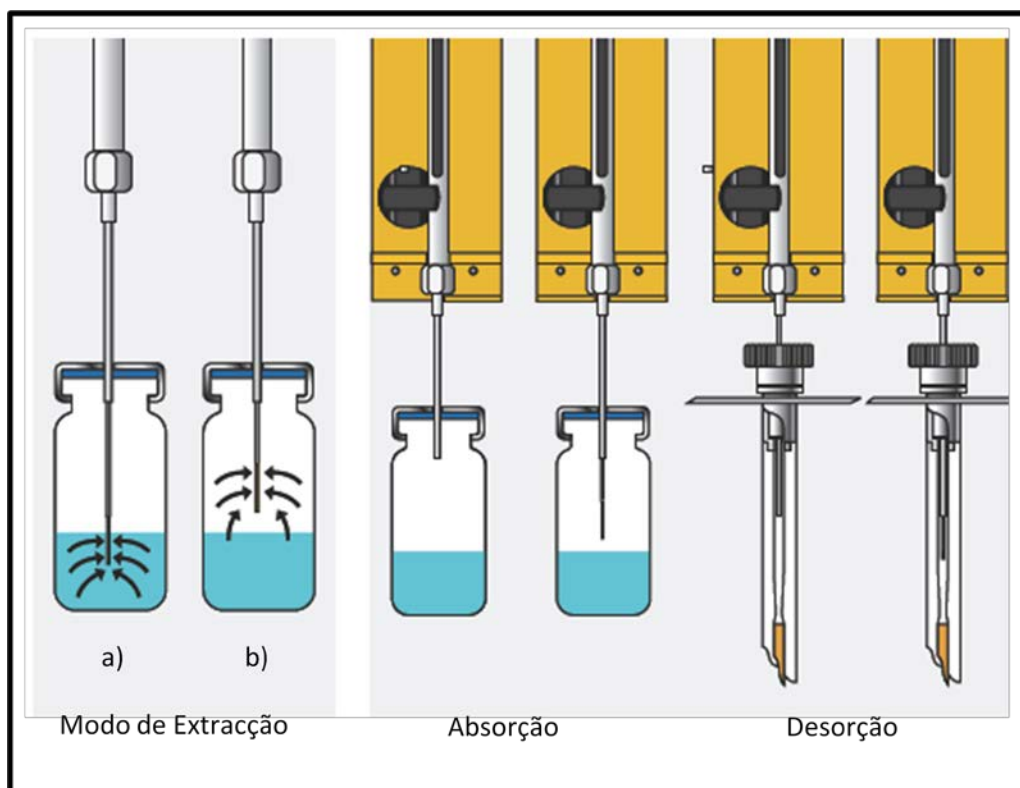


Figura 39 – Método SPME (micro extração em fase sólida);
a) modo directo, b) modo "headspace", adaptado de [22]

Esta técnica vem evitar o uso de solventes orgânicos extractores, reduzindo os passos para chegar à injeção da amostra. É também de fácil automação, com custo operacional reduzido. Contudo, o conjunto que compõe a fibra é bastante dispendioso e existe uma notória dependência entre a massa extraída e as condições operacionais como temperatura e tempo de extração. Este factor de dependência pode ser minorado com o recurso a estufa de aquecimento da amostra.

• Fase Móvel

A fase móvel ou gás de arraste deve possuir determinadas características: deve ser inerte, isto é, não interagir com a amostra, nem com a fase estacionária, devendo apenas, transportar a amostra através da coluna; deve possuir um grau elevado de pureza, com isenção de impurezas que possam contaminar a amostra, ou gerar ruído no sinal; deve ainda ser compatível com o tipo de detector utilizado [16].

• Injector

A eficiência do processo cromatográfico depende da quantidade de amostra e da velocidade de injeção. O papel do injector é vaporizar a amostra em análise e misturá-la uniformemente com a fase móvel. Na figura 40 pode observar-se o esquema geral de um injector.

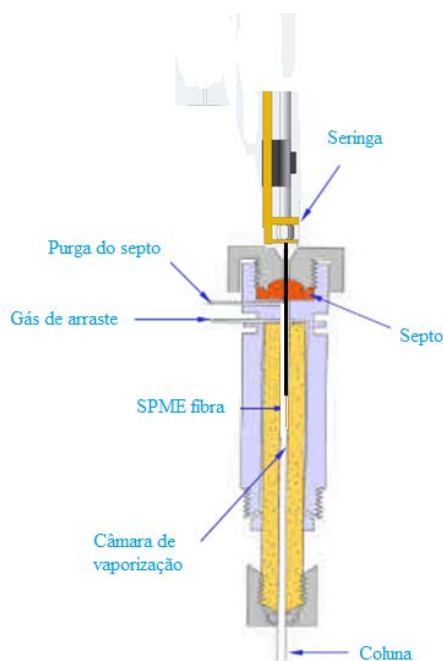


Figura 40 – Esquema geral de um injetor, adaptado de [17].

No injetor, a amostra a analisar é vaporizada e misturada com o gás de arraste, antes de entrar no topo da coluna. A injeção instantânea da amostra promove a eficiência da coluna e a vaporização simultânea de todos os seus compostos, evitando a sua decomposição.

Relativamente à temperatura do injetor, esta deve ser 50° C acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil [16].

• Coluna – Fase estacionária

Como já foi referido anteriormente, a coluna contém a fase estacionária, onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária deve possuir determinadas características, tais como:

- Características próximas das dos solutos a serem separados;
- Selectividade, devendo ser um bom solvente diferencial dos componentes da amostra;
- Volatilidade baixa, isto é, ponto de ebulição 200 °C superior à temperatura máxima a utilizar;
- Inércia química relativamente à amostra;
- Estabilidade térmica;
- Baixa viscosidade;
- Pureza.

Existem dois tipos de colunas na cromatografia gasosa, as capilares e as de empacotamento, em que as primeiras apresentam um diâmetro muito inferior (0,10 a 0,50 mm) comparadas com as de empacotamento (3 a 6 mm). Outro aspecto diferenciador é o seu comprimento, as colunas capilares, podem medir entre 5 a 100 m enquanto que as de empacotamento podem medir de 0,5 a 5 m.

O cromatógrafo utilizado no laboratório da Unidade Ponte de Sôr, possui uma coluna capilar, pois ao contrário das colunas de empacotamento, estas permitem uma maior eficiência para separação de misturas complexas, bem como análise mais rápida. Na figura 41, pode observar-se o mecanismo de separação da amostra na coluna.

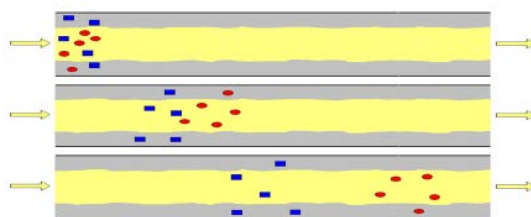


Figura 41 – Mecanismo de separação da amostra [23].

A amostra atinge a fase estacionária, sendo parte absorvida e estabelecendo-se um equilíbrio entre esta parte e uma outra que permanece na fase gasosa, que por sua vez continua no gás de arraste até estabelecer o equilíbrio. O gás de arraste atinge a fase estacionária, o que leva a amostra a entrar novamente neste para restabelecer o equilíbrio.

• Detector

O sucesso da cromatografia gasosa depende muito da eficiência do processo de detecção. O detector é um dispositivo que indica e quantifica os componentes separados pela coluna, examina continuamente o material (amostra), gerando um sinal na passagem de substâncias que não o gás de arraste.

Os detectores devem possuir determinadas características, tais como: resposta rápida e linear; alta sensibilidade; boa estabilidade durante grandes intervalos de tempo; boa resposta a uma grande variedade de compostos.

Existem diversos tipos de detectores, sendo os mais comuns na cromatografia gasosa os seguintes:

TCD – Detector de condutividade térmica.

ECD – Detector de captura de electrões.

FID – Detector de ionização de chama.

FPD – Detector fotométrico de chama.

O cromatógrafo gasoso existente no laboratório onde se realizou o estágio, possui um detector de captura de electrões, seguindo-se, por esse motivo, apenas a descrição deste tipo de detector.

ECD - (Detector de Captura de electrões)

O ECD é utilizado para detecção e análise de compostos com elevada afinidade electrónica, nomeadamente, os compostos halogenados. Este tipo de detector aplica-se a pesticidas, insecticidas, halocarbonetos e compostos halogenados. Na figura 42 pode observar-se em esquema este tipo de detector.

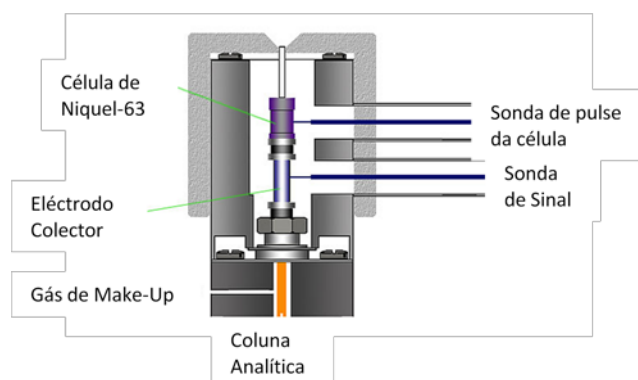


Figura 42 – Detector de captura de electrões – ECD, adaptado de [24].

O princípio de funcionamento do detector ECD é a supressão de um fluxo de electrões lentos causada pela sua absorção por espécies electrofílicas. Um fluxo contínuo de electrões lentos é estabelecido entre o ânodo (fonte radioativa β -emissora) e o cátodo. Na passagem de uma substância electrofílica alguns electrões são absorvidos, resultando daí uma supressão de corrente eléctrica.

Consoante o mecanismo de detecção e as características da resposta, os detectores ECD classificam-se em detectores coulométricos de corrente constante e de frequência constante. Em cromatografia gás – líquido, o ECD mais usual é o detector de corrente constante, devido à sua superior linearidade e baixo limite de detecção. O ECD é um detector dependente da concentração e necessita de uma calibração precisa com amostras padrão para poder ser utilizado em análise quantitativa. A sua estabilidade depende da estabilidade do

fluxo e da pureza do gás de arrastamento, das oscilações de temperatura e da fonte de radiação.

4.1.4 – Laboratório de controlo da qualidade

Para determinação de todos os parâmetros importantes no garante de qualidade de cortiça, o laboratório encontra-se equipado com um GC-ECD (cromatógrafo gasoso com detecção por captura de electrões), figura 43, utilizado para a determinação do teor de TCA (2,4,6-tricloroanisol) que pode estar presente na cortiça (prancha de cortiça ou discos). No laboratório existe também um paquímetro digital, um higrómetro, que estão calibrados e se destinam à análise das propriedades físicas (diâmetro e espessura) e química (humidade), respectivamente. Possui também duas estufas de secagem e uma balança, para a determinação do teor de humidade. Possui ainda uma autoclave, para esterilização de todo o material do laboratório. Na figura 44 apresenta-se um conjunto de imagens com os vários equipamentos mais vulgares.



Figura 43- Cromatógrafo gasoso (GC-ECD). (ep)

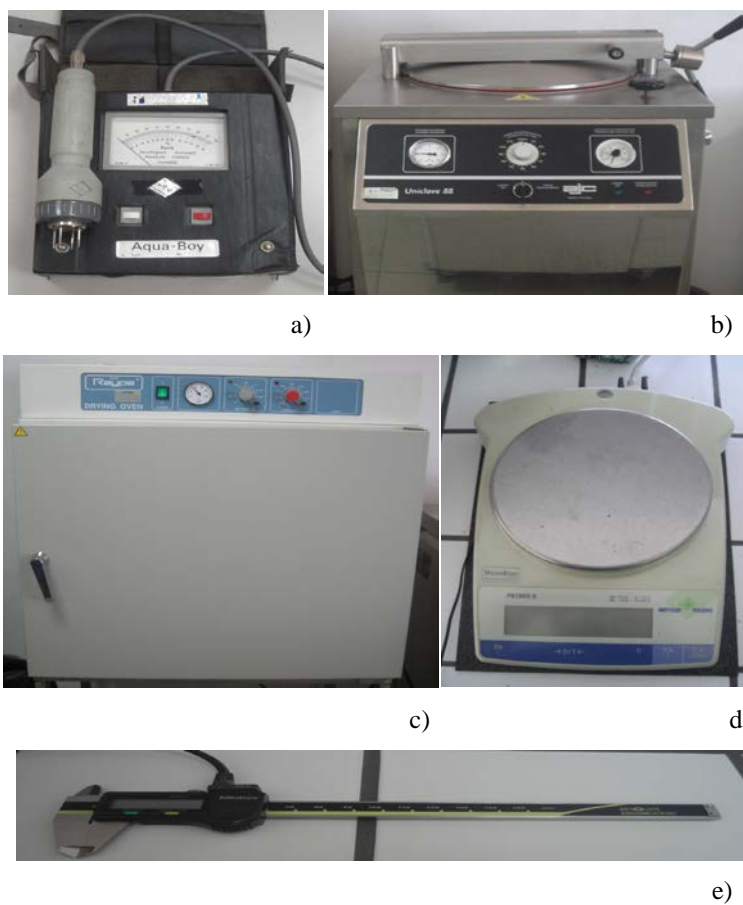


Figura 44- Equipamento genérico que integra o laboratório a)- higrómetro, b)- autoclave, c)- estufa, d)- balança analítica, e)- paquímetro. (ep)

4.2 - Diagrama e tabela descritiva dos pontos de controlo

A recolha de amostras para o controlo de qualidade está distribuída segundo pontos de amostragem ao longo do processo como se pode observar no diagrama da figura 45; as variáveis a controlar nestes pontos estão descritas na tabela 6.

Tabela 6 - Tabela descritiva dos pontos de controlo. (ep)

Ponto de Controlo	Variável a Controlar	Frequência
PC1	TCA	Sempre que chega um lote de cortiça crua
PC2	TCA	Diariamente, ao cheio de cada lote trabalhado
	Humidade	Sempre que se expede prancha preparada
PC3	TCA	Diariamente, ao delgado de cada lote trabalhado
	Humidade	Pelo menos 3 vezes por semana ao delgado para produção de discos
PC4	TCA	Sempre que chega uma carga de cheio preparado
	Humidade	
PC5	Humidade	Sempre que se expedem subprodutos
PC6	TCA	Sempre que chega uma carga de discos de raça
	Dimensões	
PC7	TCA	Duas vezes por dia
PC8	Humidade	Sempre que se expedem subprodutos
PC9	TCA	Sempre que chega uma carga de cheio preparado
	Humidade	
PC10	TCA	Sempre que chega uma carga de discos de classe
	Humidade	
	Dimensões	
PC11	TCA	Diariamente a cada classe de discos a expedir
	Humidade	
	Dimensões	

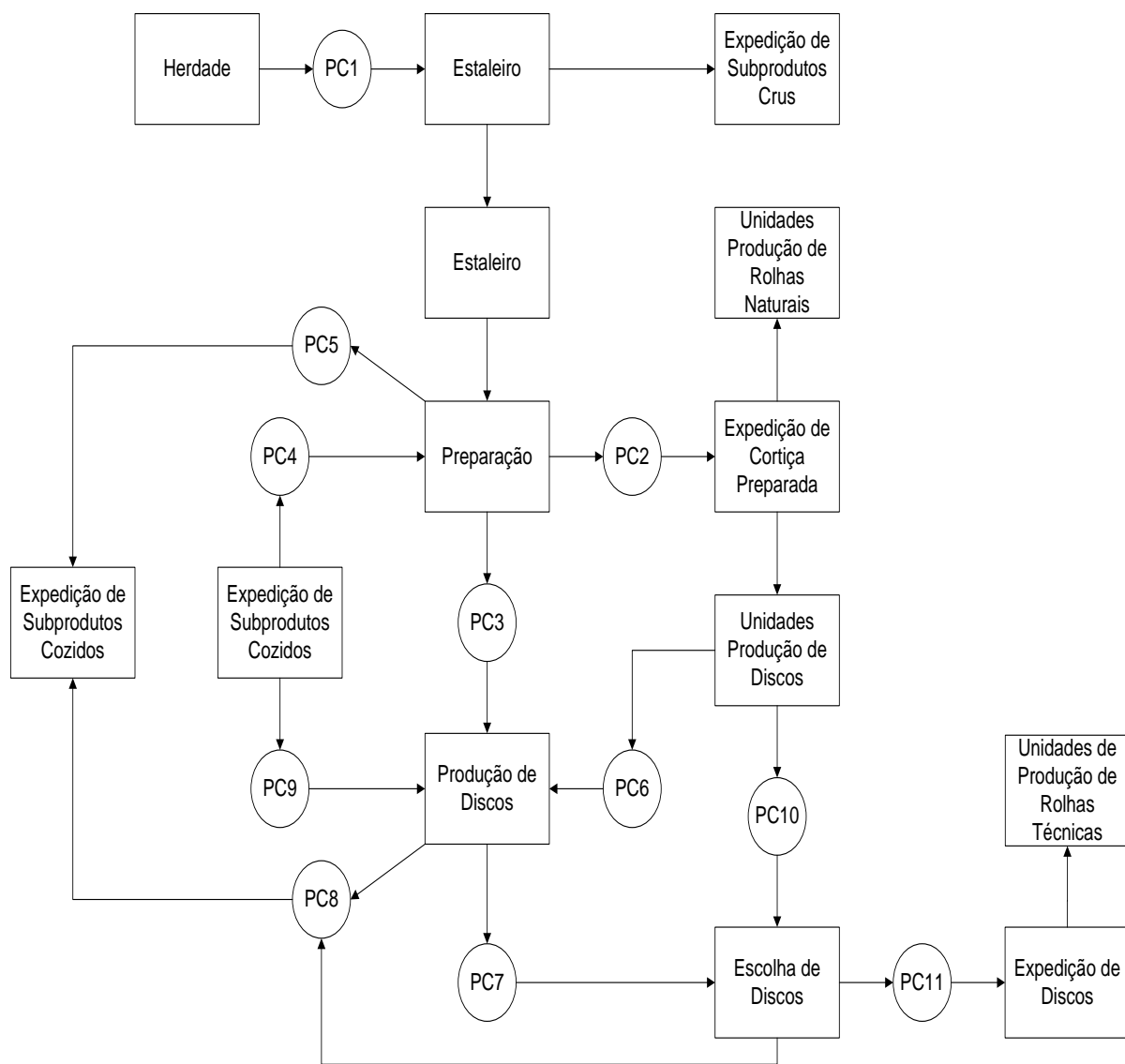


Figura 45 – Diagrama descritivo dos pontos de controlo. (ep)

4.3 – Descrição dos procedimentos e metodologias para o controlo de qualidade

4.3.1 – Análise Física dos Discos de Cortiça

Para a análise são recolhidos discos das classes principais (AA, A, B e C). Dos discos recolhidos, 20 de cada classe, destinam-se à análise dimensional através da medição da espessura e da ovalidade (diferença entre o diâmetro maior o diâmetro menor) e à análise da humidade (Higrómetro). No departamento de escolha de discos são recolhidas amostras de 200 discos de cada uma das classes referidas anteriormente para efectuar a análise visual, na qual as amostras são comparadas com amostras padrão, verificando-se assim a percentagem de defeitos e de outras classes (superiores e inferiores à classe de discos analisada) presentes na amostra. Estes procedimentos são aplicados de forma semelhante aos discos de classes comprados a outras unidades de produção de discos. A figura 46 pode dar uma ideia da análise visual comparativa das classes de discos. Existem especificações internas que determinam dentro de cada classe, os valores de percentagens admissíveis, quer de defeitos, quer da presença das outras classes. A apreciação das classes, quanto ao número de defeitos encontrados e ao cumprimento das especificações físicas, avalia o desempenho da produção e a conformidade do produto. Mediante a avaliação destes parâmetros, o laboratório informa a produção se deve ou não proceder a alterações no processo de fabrico, de modo a garantir a qualidade do produto final. Informa ainda os responsáveis pela aquisição dos discos, de modo a que estes possam expor as necessidades ou apresentar as reclamações perante os fornecedores.



Figura 46 - Amostras de discos para análise visual de classes. (ep)

4.3.2 – Quantificação do teor de humidade da cortiça

Diariamente saem e entram na fábrica vários camiões carregados de cortiça, de apara e de paletes de cortiça preparada (constituída por delgado ou cheio). Para estas entradas e saídas é necessário quantificar a humidade presente na cortiça. Para realizar esta quantificação é necessário recolher amostras diariamente (norma portuguesa NP-1045:1994) e recorrer a uma estufa e balança analítica. As amostras recolhidas são colocadas nos recipientes próprios de alumínio, devendo pesar aproximadamente 300g, figura 47. Posteriormente estas são colocadas na estufa regulada a 105 ± 5 °C, durante um período mínimo de 12 horas, e só são retiradas quando atingirem uma massa constante, isto é, quando o valor registado em duas pesagens consecutivas, separadas num intervalo de 1 hora, não diferir mais do que 0,5g, de acordo com a norma portuguesa NP-1044:1994. Quando isto se verificar, as amostras são retiradas da estufa e o seu teor de humidade é quantificado através da perda de massa de água, utilizando a seguinte expressão:

$$H(\%) = \frac{m1 - m2}{m1 - m3} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

em que, m_1 corresponde à massa do recipiente com o provete antes da secagem, m_2 à massa do recipiente com provete após secagem e m_3 é a massa do recipiente. O resultado do ensaio para cada amostra é a média aritmética dos valores para cada provete de um total de três. Os resultados são apresentados em percentagem e arredondados à unidade.



Figura 47 – Amostra em recipiente de alumínio para determinação do teor de humidade. (ep)

4.3.3 – Quantificação de TCA

- Preparação das amostras (macerações/*solks*)

A maceração tem como objectivo a extracção dos compostos orgânicos voláteis da cortiça, e é feita através da imersão dos discos ou das tiras numa solução etanólica 12% (v/v) (esta concentração foi escolhida por ser próxima da concentração alcoólica do vinho).

Num frasco de vidro de 2 litros de capacidade, são colocados discos, cubos ou tiras de cortiça (tantos pedaços quanto for possível) e perfaz-se o restante volume do frasco com a

solução etanólica (12% v/v). Esta preparação, designada por maceração ou *solk*, figura 48, fica em repouso durante um período compreendido entre 24 e 72 horas.



Figura 48 – Macerações de tiras e discos de cortiça em solução etanólica a 12%. (ep)

- Preparação das amostras para análise cromatográfica

Após o período de tempo referido anteriormente, são recolhidos 10 mL do macerado para frascos de cromatografia (vials), com capacidade de 20 mL, contendo previamente 2 g de cloreto de sódio. Adiciona-se também 100 μ L de uma solução de TCA3 (2,3,6 – Tricloroanisol), que funciona como padrão interno, com uma concentração de 2 ppb, de modo a obtermos uma concentração de 20 ppt na amostra a injectar no cromatógrafo. Estes frascos são imediatamente fechados hermeticamente com cápsulas de alumínio roscadas, figura 51, devido à grande volatilidade dos compostos a serem analisados. É também preparado um “branco” que contém todos os compostos à excepção do analito. Assim, estas soluções designadas por “branco” contêm 10 mL de solução etanólica a 12% (v/v) e 100 μ L de TCA3. Esta solução tem como objectivo confirmar a boa preparação da solução etanólica e despistar a existência de alguma contaminação dos compostos utilizados. Os frascos para cromatografia são depois colocados nos suportes do GC-ECD para análise cromatográfica, figura 49.

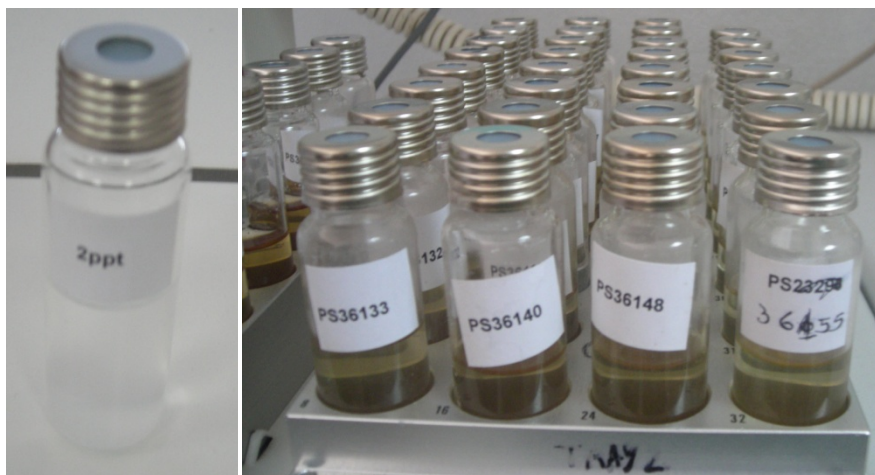


Figura 49- Vials para cromatografia. (ep)

- Preparação da solução Padrão/Calibração e amostras

O laboratório de controlo da qualidade efectua diariamente análise cromatográfica de um elevado número de amostras (cerca de 90). Realiza semanalmente uma recta de calibração para o método de detecção do TCA. Para este procedimento utilizam-se 9 padrões de TCA de concentrações conhecidas (0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 8,0, 10,0 e 15,0 ppt). Diariamente é efectuada a verificação do estado da calibração com recurso a padrões de TCA de concentração 2,0 ppt, analisados após cada 10 amostras. O método e o procedimento de verificação foi estabelecido pelo Departamento de Investigação e Desenvolvimento do Grupo Amorim.

Para determinar a concentração do TCA na solução etanólica que esteve em contacto com os discos de cortiça, é utilizado TCA3, como padrão interno (adicionado a uma mostra da solução, após separação da cortiça). A escolha deste composto como padrão residuiu no facto do TCA3 ter uma estrutura semelhante ao TCA.

A solução padrão TCA3 é fornecida já preparada pelo Departamento de Investigação e Desenvolvimento. O padrão de TCA tem a mesma origem, mas é recebido numa

concentração de 10 ppb para futura diluição em álcool e obtenção dos padrões com um volume de 100 μL para a recta de calibração. Para além destes compostos, adiciona-se uma pequena quantidade de cloreto de sódio, cerca de 2 g. A utilização deste composto tem como objectivo melhorar a separação de compostos com tempos de retenção muito próximos.

A obtenção da recta de calibração, a partir dos cromatogramas das amostras padrão com teor de analito e padrão interno conhecidos, tem por base a razão entre as áreas do analito e do padrão interno *versus* a razão entre a quantidade de analito e padrão interno, ou seja resposta *versus* quantidade.

- Equação da recta de calibração

$$y = ax + b \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo:

$$y = \frac{A_{\text{Analito}}}{A_{\text{PadrãoInterno}}} \quad \text{Equação (3)}$$

$$x = \frac{Q_{\text{Analito}}}{Q_{\text{PadrãoInterno}}} \quad \text{Equação (4)}$$

onde:

a = declive da recta; b = ordenada na origem; A = Área do pico; Q = quantidade (ng/L).

- Detecção e quantificação do teor do TCA

Com o objectivo de determinar a quantidade de TCA presente na cortiça, os discos e as tiras de cortiça foram colocados numa solução água:etanol (12% (v/v)). Após o período de extração, é recolhida uma amostra da solução etanólica e analisada por cromatografia gasosa.

O cromatógrafo utilizado (modelo Varian/CO 3800) está equipado com um detector de captura de electrões (GC-ECD), uma coluna capilar não polar (SPB-5) de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura de filme.

O gás de arraste utilizado é o Hélio, com um fluxo de arraste ao longo da coluna de 1,0 mL/min.

A temperatura do injector é de 270°C e a temperatura do detector é de 280°C. A temperatura inicial da coluna é de 90°C, efectuando uma rampa de temperatura até aos 250°C, com um tempo total de corrida de 12 minutos.

- Quantificação de TCA numa amostra

A identificação do TCA é feita com recurso à adição de um padrão do composto, sendo a sua quantificação efectuada com recurso ao padrão interno TCA3 de concentração conhecida e à recta de calibração.

$$Q = q_{curve} \times Q_{istd} \times \frac{M}{D} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

$$q_{curve} = x = \frac{y-b}{a} \quad ; \quad y = \frac{A_{Analito}}{A_{Padr\tilde{a}oInterno}}; \quad M = 1; \quad D = 1; \quad Q_{istd} = 20 \text{ (ng/L)}$$

Assim sendo, temos:

$$Q = \frac{\frac{A_{Analito}}{A_{Padr\tilde{a}oInterno}} - b}{a} \times 20 \times \frac{1}{1} \Leftrightarrow Q = \frac{A_{Analito}}{A_{Padr\tilde{a}oInterno}} \times 2 \quad \text{Equação (6)}$$

4.4 – Análise e decisão acerca dos resultados do controlo de qualidade

Todos os parâmetros são avaliados no laboratório em função dos seus limites de aceitação/rejeição definindo-se a sua conformidade ou não conformidade pela sua inclusão ou exclusão nestes limites.

No caso da análise dimensional dos discos, e para as variáveis humidade (h), diâmetro (d) e espessura (e), o critério utilizado é descrito na tabela 7.

Tabela 7 – Critérios de aceitação/rejeição das variáveis dimensões e humidade dos discos

Variável	Aceitação/Rejeição	
	Intervalo	Critério
humidade (h)	$h_a \leq h(\%) \leq h_b$	n dentro do intervalo $\geq 85\%$
diâmetro (d)	$d_a \leq d(\text{mm}) \leq d_b$	n dentro do intervalo $\geq 85\%$
espessura (e)	$e_a \leq e(\text{mm}) \leq e_b$	n dentro do intervalo $\geq 85\%$

n – numero de provetes constituintes da amostra

Para que se designe um lote de discos “conforme” é imperativo que o desvio aos intervalos de especificação dimensional e de humidade seja inferior a 15 % em todas as variáveis.

Para a variável TCA vão sendo impostos limites de aceitação mais baixos à medida que se avança na direcção do produto final, logo em cada fase do processo existe um diferente limite, contudo o critério de avaliação é semelhante e está descrito na tabela 8.

Tabela 8 – Critérios de aceitação/rejeição para o teor de TCA

Variável	Critério Aceitação/Rejeição
----------	-----------------------------

	Individual	Médio
TCA	$TCA(\text{ng/l}) \leq a$	$TCA(\text{ng/l}) \leq a-1$

Por exemplo para que se aprove um determinado lote, cuja amostragem é composta por número x de amostras tem que se verificar simultaneamente:

- nenhuma amostra tem um teor de TCA superior a a ;
- a media do teor de TCA quantificado para as x amostras é inferior a $a-1$.

Nota: Devido á politica de confidencialidade da empresa não se apresentam valores relativos aos ensaios realizados.

Capítulo 5 - Investigação e Desenvolvimento

A área de investigação e desenvolvimento (I&D) assumiu, especialmente nos últimos anos, um papel preponderante no seio da corticeira Amorim, numa antecipação das tendências e do modo a dar uma resposta eficaz às exigências do mercado na procura de novas soluções em cortiça [3]. O grupo Amorim dispõe de uma equipa que tem como missão conceber e desenvolver para a cortiça novos produtos e suportar tecnicamente o desenvolvimento de novos negócios. Todo o reforço de recursos, direccionados para o I&D permite obter resultados que diferenciam claramente os produtos da corticeira, permitindo assim reforçar a sua liderança no desenvolvimento tecnológico, provando assim o seu compromisso estratégico com a Inovação [3].

Projectos e Actividades de Investigação e Desenvolvimento e Inovação (ID&I), em 2009 [18]:

- Aposta na valorização de componentes extraídos da cortiça;
- Novas parcerias e projectos em áreas como a indústria aeronáutica e automóvel, o transporte rodoviário e ferroviário;
- Novo Acousticork NRT 94, para a área de pavimentos flutuantes, com mais-valias ao nível acústico e térmico;
- Nova gama de materiais Acousticork para isolamento de ruídos de impacto em betonolla (underscreed);
- Novas colecções de visuais para as gamas Corkcomfort e Woodcomfort;
- Nova junta de cortiça com borracha destinada aos novos motores a diesel;
- Nova tecnologia Rosa, que aumenta de 80% para 90% a redução de TCA, quando presente;
- Lançamento da TopSeries, uma inovadora e exclusiva colecção de rolhas capsuladas de luxo;

- Lançamento de uma linha de absorventes para derrames de óleos, hidrocarbonetos e solventes orgânicos.

Nos últimos três anos, foram submetidas a registo 17 patentes, verificando-se assim a verdadeira aposta do grupo Amorim.

As actividades da Investigação e Desenvolvimento definiram como primeira prioridade a questão do TCA, daí a existência de vários artigos acerca do tema [19]. Para ter sucesso na resolução deste problema, instituíram-se várias medidas, tanto preventivas como curativas, em toda a cadeia de produção e de distribuição. No campo da prevenção foram introduzidas melhorias nas várias etapas do processo, tais como:

- novos procedimentos de aquisição e selecção da cortiça;
- controlo rigoroso dos sistemas de armazenamento e secagem da cortiça em bruto;
- um sistema de cozedura completamente novo para lavagem da cortiça, incluindo o sistema revolucionário CONVEX para captação de compostos voláteis, tais como o TCA;
- O processo INOS II para lavagem dos discos destinados às rolhas Twin Top e champanhe.

No que diz respeito ao controlo da qualidade o grupo Amorim tem vindo a substituir a análise sensorial por um controlo mais sofisticado, nomeadamente, cromatografia gasosa acoplada a micro extracção em fase sólida.

No campo das acções curativas, temos que salientar os progressos registados no sistema ROSA evolution. Esta evolução do sistema ROSA (sistema baseado na destilação de vapor, no qual os componentes voláteis arrastáveis pelo vapor são levados numa corrente de vapor de água e desta forma retirados dos produtos de cortiça). A sua aplicação a rolhas naturais permite melhorar o seu índice de desempenho sem provocar a sua deformação. Fruto dos bons resultados obtidos, o Grupo procedeu à instalação do primeiro equipamento industrial em 2007 [3].

Para além do TCA, desenvolveram-se projectos com vista a melhorar a performance do produto, com o objectivo de obter novas colas, resultando daí uma nova cola.

Outro dos campos de estudo, diz respeito ao aumento do conhecimento dos produtos, com destaque para o artigo sobre permeabilidade do oxigénio [20], comparando vedantes sintéticos, cápsulas de alumínio e rolhas naturais, onde se verificam claras vantagens na utilização da rolha de cortiça. Foram desenvolvidos também estudos sobre o impacto do tipo de garrafa “gargalo” e a importância da composição da rolha na performance das rolhas de champanhe.

Tiveram ainda lugar estudos no campo da optimização dos processos e no desenvolvimento de novos tipos de rolhas.

Para além dos projectos na área das rolhas têm existido vários desenvolvimentos na área dos revestimentos, aglomerados compósitos e isolamentos. Foram desenvolvidas várias gamas de produtos nestas diferentes áreas.

O departamento de investigação e desenvolvimento é uma importância estratégica para possibilitar o destaque dos produtos no mercado, sendo indispensável a abrangência de todas as fases do processo produtivo, desde a floresta até aos produtos.

Capítulo 6 - Propostas de melhoria

Neste capítulo apresentam-se algumas propostas com o objectivo de otimizar os procedimentos realizados no laboratório de controlo da qualidade, para que se realize um trabalho o mais eficiente possível.

A obtenção de dados tanto dimensionais como pesagem na balança analítica são efectuados com equipamentos que permitem a transmissão de dados para o sistema informático, o que se propõe é por em prática essa utilidade permitindo uma aquisição mais rápida de dados eliminando a possibilidade de alguns erros do operador, e ao mesmo tempo informatizar o registo diminuindo o recurso a papel. De facto estes procedimento já se começaram e ser implementados observando-se um efectivo ganha de tempo sendo todavia importante o seu acompanhamento para que se consiga tirar conclusões mais concretas.

Outro método a implementar será a criação de bases de dados de registo linear, para as diferentes variáveis, onde cada linha de registo vai proporcionar toda a informação disponível acerca dessa amostra. Esta forma de registo permite um tratamento de dados mais fácil, mais completo e mais célere, fazendo diminuir o tempo necessário para tomar decisões sobre as acções a tomar e os ajustes a fazer no controlo de processo. A introdução destas funcionalidades vai permitir a emissão de relatórios de controlo mais normalizados preferencialmente acompanhados com uma apresentação gráfica de modo a obter e apresentar dados objectivos e fáceis de interpretar.

Uma outra proposta de melhoria será a criação de um arquivo digital devidamente descrito e catalogado, para toda a documentação utilizada no âmbito do departamento da qualidade, permitindo um melhor controlo documental acompanhado por revisão e actualização dos procedimentos, instruções e impressos com vista a melhorar a sua normalização e a simplificar o seu emprego.

Conclusão

A preparação de matéria-prima, bem como a produção de discos, sendo fases iniciais de uma cadeia de valor, apresentam-se numa posição de enorme importância em virtude de serem determinantes no garante das condições ideais para as fases que as sucedem. Quanto mais cedo se detectarem possíveis desvios às especificações dos materiais, menor será o impacto negativo no processo e nos respectivos custos, criando-se, em simultâneo, um clima de confiança dos clientes aos quais chega o produto com um mínimo de defeitos.

O laboratório de controlo da qualidade realiza inúmeras recolhas de amostras em quantidade e na localização pré-definida ideal para permitir obter dados acerca das variáveis a controlar para cada matéria-prima, produto ou subproduto. As amostras são recolhidas nas várias fases do processo para que ao ser detectada qualquer não conformidade, se informe detalhadamente a produção e esta proceda à sua segregação para futuro tratamento ou encaminhamento para linha de produtos ou subprodutos que permitam as características encontradas.

O recurso à tecnologia para uma mais rápida obtenção de resultados em conjunto com elaboração de relatórios pelo uso de ferramentas informáticas, sinalizando desvios à conformidade e a consequente análise crítica dos dados obtidos permitem ao laboratório contribuir para que a produção possa obter um bom desempenho com menor número de não conformidades nos produtos finais e por conseguinte alcançar um menor número reclamações dos clientes.

Um espírito crítico apurado e a constante optimização dos recursos e do esquema de organização do laboratório da qualidade, acompanhando sempre a evolução e as exigências dos processos produtivos dinâmicos, são essenciais para garantir um serviço adequado às necessidades da produção. A revisão dos procedimentos e instruções de trabalho, com recurso a novas metodologias, ou melhoramentos nas boas práticas são ferramentas que possibilitam um melhor desempenho do laboratório nestas funções de gestão da qualidade.

Os conhecimentos adquiridos durante este estágio são a prova da importância da saudável ligação entre a indústria e as escolas superiores, pois permitem o desenvolvimento das competências teóricas acompanhado pela aplicação prática das mesmas. A possibilidade de contacto real com o funcionamento diário da indústria, em particular do controlo de qualidade da mesma em conjunto com os vários desafios mais ou menos imprevisíveis que se apresentam quotidianamente, possibilitam uma excelente oportunidade para adquirir competências de enorme relevância.

Bibliografia /Webgrafia

- [1] - Gil, L. - "*História da Cortiça*" - Edição APCOR, Santa Maria de Lamas, 2000.
- [2] – APCOR- Cortiça. Cultura, Natureza, Futuro - “ *Cortiça - História*”- [Cork Information Bureau], Edição APCOR, Santa Maria de Lamas, 2010.
- [3] - www.corticeiraamorim.com (15/1/2011)
- [4] - www.apcor.pt (2/3/2011)
- [5] - www.naturlink.pt (7/4/2011)
- [6] - Silva.J.S. - “*Árvores e Florestas de Portugal. Os montados. Muito para além de árvores.*” - Edição Jornal Público/ Fundação Luso Americana para Desenvolvimento, Vol 3, Lisboa, 2007.
- [7] - Barros, M.C.; Calado, N.; Azevedo, A.; Inácio, M.L.; Lopes, F.J.; Marcelino, A.C.; Sousa, E.M.R; Varela, M.C. - “*Boas Práticas de Gestão em Sobreiro e Azinheira*”- Ministério da Agricultura, Mar e Ordenamento do Território - Direcção-Geral dos recursos Florestais, Lisboa, 2006.
- [8] - Natividade, J.V. -“*Subericultura*”- Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação, Direcção-Geral das Florestas, 2ª Edição, Lisboa,1990.
- [9] - “*O Sobreiro e a Cortiça - Um património Universal, uma Herança a Preservar*”- Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas - Lisboa, 2000.

- [10] - Mestre, A.; Campelo, M.; Silva, M.; Velhinho, R.- “*Design Cork, For Future, Innovation and Sustainability*”- Edição SUSDESIGN, Lisboa, 2006.
- [11] - APCOR - Cortiça. Cultura, Natureza, Futuro - “ *Cortiça em números*”- [Cork Information Bureau], Edição APCOR, Santa Maria de Lamas, 2010.
- [12] - Silva Pereira C.; Danesh, P.; Figueiredo Marques, J.J.; San Romão, M.V.- “*O gosto a rolha em vinhos - Estado actual dos conhecimentos* ” - Revista Ciência Técnica Vitivinícola, 1999, pp.79-99.
- [13] - www.graq.isep.ipp.pt/uploadFiles/file/3WMT-ocratoxina%20ISEP%202010.pdf (20/8/2011)
- [14] - Burrows, H.D. e Pereira, M.M. - “*Química Síntese e Estrutura: Uma Abordagem Prática*”, Escolar Editora, Lisboa, 1996.
- [15] - Neves, H.J.C.; Costa Freitas, A.M. - “*Introdução à cromatografia Gás - Líquido de Alta Resolução*”, Dias de Sousa Lda., Póvoa de Santa Iria, 1996
- [16] - Braithwaite, A. e Smith, F. J. - “*Chromatographic Methods*”, Fifth edition, Kluwer Academic Publishers, London, 1996.
- [17] - home.utad.pt/~lcarv/cromatografia.pdf (15/04/2011)
- [18] - www.kimica.pro.br/3-material-didatico-artigo.htm (17/04/2011)
- [19] - www.spme.uwaterloo.ca/ (16/05/2011)

[20] - Valente, A.L.P. e Augusto, F. - "*Microextração por fase sólida*" - Química Nova 23(4), pp. 523-530. 2000.

[21] - Dórea, H.S.; Gaujac, A. e Navickiene S. - "*Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos*"- Revista Scientia Plena, volume 4(7) Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 2008.

Disponível em:

http://www.scientiaplena.org.br/sp_v4_077201.pdf (23/8/2011)

[22] - brechbuehler.ch/SPME-Mode.204.0.html (29/8/2011)

[23] - in3.dem.ist.utl.pt/labcombustion/emeecourse/.../pres3.pps (29/8/2011)

[24] - www.chem.agilent.com/enUS/Newsletters/einspirations/2010/february/pages/techtip.aspx (29/8/2011)

[25] - Relatório de sustentabilidade 2009 - Corticeira AMORIM, S.G.P.S., S.A.

Disponível em http://www.corticeiraamorim.com/cor_sustentabilidade_relatorio.php (20/9/2011)

Anexo I - Glossário

Barriga – Parte interna da cortiça que estava em contacto com o entrecasco.

Broca - Máquina que serve a perfurar lâminas de cortiça e que utiliza um sistema de serras de diâmetro correspondente ao diâmetro das rolhas ou discos a fabricar.

Calços - Parte da cortiça formada na base do tronco, junto ao solo.

Calibre – Espessura de uma prancha de cortiça.

Ciclo de descortiçamento – Período de tempo que decorre entre dois descortiçamentos sucessivos. Pode ser de 9-10 anos no Sudoeste da Península Ibérica e nas zonas basias do Magreb, 10-12 anos nas zonas interiores da Península e 12-14 anos na Catalunha e em França.

Cortiça – Tecido vegetal constituído por células ricas em suberina. Encontra-se na zona periférica do tronco, pernadas, ramos e raízes.

Cortiça de reprodução – Cortiça da segunda e sucessivas extracções (secundeira e amadia).

Cortiça para rolhas – cortiça apta para a transformação em rolhas e destinada ao seu fabrico. Cortiça preparada: cortiça de reprodução, tendo sido já cozida, aplanada, seleccionada e eventualmente submetida a uma operação de “escolha” (usualmente designada por cortiça “em raça” ou traços”).

Cortiça virgem – Cortiça rugosa e gretada que constitui o revestimento original do tronco e pernadas, provenientes de partes de árvores nas quais é a primeira vez que se extrai cortiça.

Costa – Parte externa do tecido suberoso da cortiça de reprodução que, em contacto com o ar, endurece, escurece e inclusivamente fende, devido ao crescimento de novas camadas.

Desboia – Primeira extracção de cortiça virgem, que se verifica normalmente quando o sobreiro atinge 25 ou 30 anos de idade.

Descortiçamento – Operação que consiste em desprender a cortiça do sobreiro vivo, sem danificar o entrecasco.

Disco – Peça cilíndrica em cortiça natural de espessura e diâmetro variáveis, obtida por corte no sentido perpendicular às camadas de crescimento da prancha de cortiça.

Entrecasco – Conjunto de tecidos vegetais existentes entre a cortiça e a madeira do sobreiro, constituído por células vivas.

Fardo – Conjunto de pranchas de cortiça preparada separadas em diferentes classes visuais e espessuras.

Granulado de cortiça – Fragmentos de cortiça, obtido por trituração ou moagem da cortiça preparada ou manufacturada/ transformada por talha, e classificados por granulometria e massa volúmica. A granulometria poderá variar entre 0,25 e 8,0 mm.

Inos – Sistema de lavação tipo autoclave.

Lavação – Operação que visa limpar e/ou desinfectar rolhas ou discos.

Lote – Código atribuído à cortiça assim que esta chega à fábrica que identifica a sua proveniência (sítio e fornecedor) e ano de tiradia.

Mancha amarela – Mancha amarelada que se desenvolve nas costas da cortiça, que eventualmente apresenta uma descoloração no tecido suberoso adjacente, podendo desenvolver um odor característico.

Pilha – Conjunto de pranchas de cortiça amontoadas de forma ordenada de modo a permitir uma perfeita estabilidade e posterior carregamento e transporte. Possui normalmente uma forma paralelepípeda.

Prancha – Cortiça crua ou preparada, de qualidade e calibre susceptíveis de uma anterior transformação por talha.

Qualidade da cortiça – A utilidade principal da cortiça é, sem qualquer dúvida, o fabrico de rolhas para garrafas de vinho. Assim, podemos dizer que uma prancha de cortiça é de boa qualidade quando dela se pode obter uma grande quantidade de boas rolhas, de modo a que o desperdício seja mínimo.

Refugo – Cortiça de reprodução, de baixa qualidade, não susceptível de ser transformada em rolhas, cujo o destino é a trituração.

TCA-2,4,6 – Tricloroanisol, principal contaminante químico da cortiça, responsável pela degradação de algumas propriedades do vinho, nomeadamente alteração do seu odor e gosto.

Tempo de estabilização – Período que decorre entre a cozedura e a brocagem (discos), podendo ser efectuadas operações de separação visual (preparação) durante este período, assim este período de tempo corresponde a um máximo de 3 dias consoante a percentagem de humidade da cortiça.

Traço/Rabanada – Peça obtida de cortiça preparada, e conseguida através de corte no eixo radial e sobre toda a espessura da prancha de cortiça e que apresenta a forma de um paralelepípedo rectangular.