

Incork: Avaliação da influência da estrutura interna na transmissão de oxigénio de rolhas de cortiça natural por técnicas não destrutivas

Vanda Oliveira^{1*}, Sofia Knapic¹, Paulo Lopes², Miguel Cabral² e Helena Pereira¹

1: Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Tapada da Ajuda, P 1349-017 Lisboa, Portugal.

2: Amorim & Irmãos, R&D Department, Rua de Meladas 380, P.O. Box 20, Mozelos, 4536-902, Portugal

e-mail: vandaoliveira@isa.utl.pt

Resumo: A avaliação da qualidade das rolhas de cortiça natural é feita actualmente por uma análise visual da sua superfície exterior utilizando sistemas automáticos de análise de imagem ou operadores. As rolhas de boa qualidade apresentam poucos poros de pequena dimensão, contrariamente às de menor qualidade com muitos poros ou poros de grande dimensão. Verifica-se, no entanto, que existe uma grande heterogeneidade das classes de qualidade em relação à taxa de transmissão de oxigénio, uma importante propriedade das rolhas de cortiça, definidora da sua capacidade como vedante. Os estudos existentes têm mostrado que a transmissão de oxigénio das rolhas naturais é independente dos parâmetros clássicos de valorização comercial, classe visual de qualidade, diâmetro, comprimento e massa volúmica. Estes resultados evidenciam a necessidade de identificar parâmetros críticos internos à superfície da rolha, responsáveis por classes de qualidade não homogéneas. O projeto de investigação INCORK tem como principal objectivo o desenvolvimento de uma nova forma de caracterizar as rolhas de cortiça natural, usando não só as suas características externas, mas também as suas características internas. Para atingir este objectivo procedeu-se à caracterização total da estrutura interna e externa de rolhas de cortiça natural efectuando uma caracterização por análise de imagem da superfície exterior, bem como aplicando técnicas não destrutivas de caracterização de materiais, nomeadamente radiação terahertz e tomografia axial computadorizada (TAC), previamente à determinação da transmissão de oxigénio. O INCORK visa o desenvolvimento de um novo sistema integrado de avaliação não destrutiva da estrutura interna e da superfície exterior das rolhas de cortiça que permita otimizar a sua classificação do ponto de vista da qualidade e da transmissão de oxigénio.

Palavras-chave: rolhas de cortiça natural, transmissão de oxigénio, análise de imagem, radiação terahertz, tomografia axial computadorizada

Abstract: The natural cork stoppers are graded into quality classes in function of the homogeneity of their external surface mostly based on the extent of the apparent lenticular porosity, as seen by human or machine vision. The best classes include stoppers with few and very small lenticular channels, while lower quality stoppers contain a noticeable porosity with appreciable dimensions. The different quality classes present a considerable heterogeneity in oxygen transmission rate, one important property of cork stoppers, defining its ability as sealant. Recent studies have shown that the oxygen transmission rate of natural corks stoppers is independent of the classic parameters of valorisation, visual quality grades, diameter, length and density. These results highlight the need to identify internal critical parameters responsible for quality classes nonhomogeneous. The research project INCORK has as main objective the development of a new way to characterize the natural cork stoppers, using their external and internal characteristics. With this goal was made the characterization of the total internal and external structure of natural cork stoppers using image analysis of the outer surface and applying non-destructive techniques for materials characterization, including terahertz radiation and computed tomography (CT), prior to determination of the oxygen transmission rate after bottling. The INCORK aims at the development of a new integrated system for non-destructive evaluation of internal structure and outer surface of cork stoppers that allows optimizing its quality grading and oxygen transmission.

Keywords: natural cork stoppers, oxygen transmission, image analysis, terahertz radiation,

computed tomography

1. INTRODUÇÃO

Actualmente a avaliação da qualidade das rolhas de cortiça natural é feita por uma análise visual da sua superfície exterior. As rolhas de boa qualidade apresentam poucos poros e/ou poros de pequena dimensão, enquanto as rolhas de má qualidade apresentam muitos poros e/ou poros de grande dimensão. Estudos anteriores mostraram já que os algoritmos de classificação automática, implementados em sistemas de análise de imagem e baseados em variáveis como a área máxima dos poros ou o coeficiente de porosidade, permitem uma boa classificação considerando apenas três classes agrupadas e uma não tão boa classificação quando considerando as tradicionais sete classes comerciais (COSTA e PEREIRA 2005, 2007, PEREIRA 2007). Por outro lado, outros estudos revelaram também que, independentemente do sistema de classificação, simples ou agrupado, a heterogeneidade das classes de qualidade mantém-se em relação a uma importante propriedade da cortiça, a taxa de transmissão de oxigénio, definidora da capacidade da rolha como vedante (LOPES *et al.* 2005).

As rolhas de cortiça, sejam técnicas ou naturais, são fundamentalmente impermeáveis ao oxigénio atmosférico; mas transmitem oxigénio a partir da sua própria estrutura celular para o vinho (LOPES *et al.* 2007). Contudo, no caso das rolhas naturais de cortiça, esta transmissão de oxigénio é bastante variável, o que não acontece no caso de vedantes técnicos (LOPES *et al.* 2006). Os estudos existentes mostraram também que a transmissão de oxigénio das rolhas naturais é independente dos parâmetros clássicos de valorização comercial, classe visual de qualidade, diâmetro, comprimento e massa volúmica (LOPES *et al.* 2006). Estes resultados mostraram a necessidade de identificar parâmetros críticos internos à superfície da rolha, responsáveis por classes de qualidade não homogéneas.

O projecto Incork tem como objectivo o desenvolvimento de um sistema inovador de classificação de rolhas de cortiça natural baseados na caracterização da sua superfície externa e/ou estrutura interna que permitam obter classes de transmissão de oxigénio uniformes e isentas de defeitos. O conhecimento resultante deste projecto será utilizado para o desenvolvimento de novos sistemas de decisão de forma a obter uma classificação de rolhas de cortiça natural com performance mais uniforme, nomeadamente em termos de transmissão de oxigénio, qualidade visual e exclusão de defeitos críticos.

O Incork tem como parceiros a Amorim & Irmãos, o Centro de Estudos Florestais do Instituto Superior de Agronomia e o Departamento de Física do New Jersey Institute of Technology (NJIT).

2. MATERIAL E MÉTODOS

De forma a atingir o objectivo do projecto foram aprofundados os estudos das relações entre: i) estrutura interna das rolhas e a sua transmissão de oxigénio após engarramento; ii) estrutura interna das rolhas e características da superfície exterior; iii) estrutura interna das rolhas e defeitos críticos. Estudou-se a relação das características da estrutura interna com as classes de transmissão

de oxigénio e com as características de porosidade da superfície da rolha de cortiça, tendo também em conta as características físicas e estruturais das rolhas.

2.1. Material

O Incork inclui dois lotes de 300 rolhas de cortiça natural produzidos industrialmente a partir de pranchas de calibre 20 a 24 linhas e 12 a 14 linhas, perfazendo um total de 600 rolhas. Incluiu também um outro lote de rolhas onde foram identificados os principais defeitos presentes em rolhas de cortiça natural: cobrilha, formiga, verde e mancha amarela.

As rolhas de cortiça natural foram classificadas em classes de qualidade em função da homogeneidade da sua superfície exterior. A classificação foi realizada primeiramente com recurso a máquinas classificadoras de escolha automática que, por diferença de cor dos poros em relação à massa de cortiça, quantificam o grau de porosidade e alguns parâmetros dos poros, utilizando programas de análise de imagem. Dadas algumas limitações destas máquinas classificadoras realizou-se posteriormente uma classificação manual final das rolhas escolhidas para afinar a classe. Optou-se por efectuar o agrupamento das seis classes comerciais da classificação da rolha de cortiça natural em três classes de qualidade: Extra e Flor; Superior e 1^a e 2^a e 3^a. Para cada uma destas classes de qualidade objecto de estudo seleccionaram-se aleatoriamente 100 rolhas.

2.2. Análise de imagem

Para cada uma das rolhas procedeu-se à aquisição de imagens da totalidade da superfície exterior do corpo cilíndrico e dos topos (bases circulares). O sistema de análise de imagem utilizado incorpora uma solução com captura digital de 7 mega pixéis em macro stand (câmara de vídeo ProgRes CapturePro 2.7 ligada a uma objectiva AF Nikkor 24 mm f2.8) e uma mesa de reprografia Kaiser RS1, com coluna de 89 cm, com sistema de iluminação de alta frequência (Kaiser RB 5004 HF), ligado a um computador que utiliza o software AnalySIS® (Analysis Soft Imaging System GmbH Münster, Alemanha, versão 3.1) para processamento da imagem.

As imagens foram adquiridas utilizando a mesma intensidade luminosa em formato RGB. A detecção dos poros foi efectuada utilizando duas Regiões de Interesse predefinidas, uma rectangular para as secções do corpo da rolha e outra circular para os topos das rolhas. No corpo, a visualização foi feita através da sobreposição de oito imagens sucessivas. A primeira imagem é perpendicular aos anéis de crescimento e as subsequentes rodando a rolha 45°.

2.3. Análise da estrutura interna das rolhas

Para a caracterização da estrutura interna das rolhas foram exploradas técnicas não destrutivas, tais como radiação Terahertz e Tomografia Computorizada.

No espectro electromagnético, a radiação terahertz localiza-se entre os microondas e a radiação infravermelha, nas frequências entre 300 biliões até 3 triliões de ciclos por segundo. Tanto células vivas quanto compostos químicos inertes emitem "assinaturas" características na faixa dos terahertz. O potencial da espectroscopia e imagem de terahertz para a avaliação não destrutiva de diferentes materiais, como por exemplo grãos, folhas, madeira, produtos farmacêuticos, líquidos e explosivos,

está bem documentado. Estas aplicações só são possíveis porque a radiação terahertz tem a capacidade de se difundir através de papel, plástico, madeira e outros materiais não metálicos. Segundo a equipa de investigadores do NJIT, a espectroscopia de terahertz pode detectar defeitos, fendas e variações de densidade na cortiça com uma resolução de 100-300 μm (LI HOR *et al.* 2008). A tomografia axial computadorizada (TAC) é uma técnica não destrutiva para a medição da transmissão da radiação electromagnética através de um material e, tal como uma radiografia convencional, baseia-se no princípio que cada material absorve os raios X de forma diferente. Esta técnica acoplada com processamento geométrico digital permite gerar uma imagem tridimensional do interior do objecto a partir de uma série bi-dimensional de imagens de raio-X captadas em torno de um único eixo de rotação. A TAC mede a quantidade de radiação absorvida em cada zona do espaço analisado e traduz essa medição numa escala de cinzentos, produzindo assim uma imagem. Cada pixel da imagem corresponde à média da absorção do material nesse ponto, expresso em unidades de Hounsfield. Ao processar uma imagem proveniente de uma TAC é possível distinguir porosidades, cuja densidade é praticamente nula, da cortiça que constitui a rolha.

2.4. Análise da transmissão de oxigénio

A medição da transmissão de oxigénio das rolhas de cortiça natural foi realizada utilizando o método colorimétrico optimizado e calibrado em estudos preliminares.

O processo de calibração da redução e oxidação do corante índigo de carmim em garrafa é descrito em LOPES *et al.* (2005). Resumidamente, utiliza-se uma solução de ditionito de sódio a 20 mL (2,9 g/L) para reduzir 350 mL de índigo de carmim (250 mg/L), levando a uma mudança de cor de azul anil para amarelo. Quantidades controladas de oxigénio são então injetadas e as mudanças de cor são medidas com um colorímetro. Cada um dos pontos da curva de calibração é obtido calculando-se a média de cinco repetições. A curva de calibração é válida até um limite máximo de quantificação de oxigénio de 4 mL.

As medições dos parâmetros L^* , a^* , b^* (CIELAB) foram realizadas com um espectro colorímetro Minolta série CM-508i equipado com um acessório de transmitância CM-A76 (Osaka, Japão). Estas medições foram obtidas utilizando iluminante D65 e 10° de acordo com a CIELAB76 (MCLAREN 1980). Todas as medidas foram realizadas no escuro e à temperatura ambiente ($18\pm 4^\circ\text{C}$).

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos até ao momento apontam para uma aparente inexistência de correlações significativas entre as taxas de transmissão de oxigénio e a quantidade de oxigénio após 12 meses com os diferentes parâmetros de caracterização das propriedades físicas da superfície externa e da estrutura interna das rolhas de cortiça natural. Estes resultados demonstram que a actual análise da qualidade visual das rolhas não se correlaciona directamente com as variáveis da sua estrutura interna e com a sua performance enquanto vedante em função da transmissão de oxigénio. No entanto, verificou-se que as técnicas de análise interna de Tomografia Axial Computorizada (TAC) e radiação Terahertz (THz), são altamente eficientes na identificação de rolhas com defeitos críticos.

Os resultados tornam claro que os parâmetros analisados pelas diferentes técnicas não são suficientemente robustos para agrupar as rolhas de cortiça natural em classes de transmissão de oxigénio mais uniformes e que, eventualmente, outros factores que não foram analisados poderão ser contribuidores significativos. No entanto, os dados recolhidos e tratados estatisticamente, até ao momento, aconselham a detalhar alguns aspectos de análise da estrutura interna, nomeadamente a reanálise dos parâmetros e das correlações entre as taxas de transmissão de oxigénio e os dados da caracterização da estrutura interna por THz utilizando um software mais robusto, COMSOL. Por outro lado, será necessária a realização de mais alguns ensaios TAC com pormenor num subconjunto da amostra inicial das rolhas.

Com vista ao esclarecimento de algumas questões, encontra-se em curso a elaboração de análises complementares utilizando espectroscopia de infravermelho próximo. Tratando-se de um método não destrutivo de análise das rolhas, com menores custos operacionais, será passível de colocação em linha de produção caso se confirme a sua capacidade para contribuir para avaliar a performance das rolhas em termos de transmissão de oxigénio.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado por fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade - COMPETE e por fundos nacionais no âmbito do projecto FCOMP-01-0124-FEDER-005421. O Centro de Estudos Florestais é uma unidade de investigação apoiada pelo financiamento nacional da FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia (PEst-OE/AGR/UI0239/2011). Agradecemos a participação no projecto do Departamento de Física do New Jersey Institute of Technology responsáveis pelos trabalhos com radiação Terahertz, bem como a colaboração da empresa Uavision na aquisição das imagens TAC. O primeiro e segundo autores agradecem as respectivas bolsas de investigação atribuídas pela FCT.

REFERÊNCIAS

- COSTA, A., PEREIRA, H., 2005. Quality characterization of wine cork stoppers using computer vision. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 39: 209-218.
- COSTA, A., PEREIRA, H., 2007. Influence of vision systems, black and white, colored and visual digitalization, in natural cork stopper quality estimation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87: 2222-2228.
- LI HOR, Y., FEDERICI, J.F., WAMPLE, R.L., 2008. Nondestructive evaluation of cork enclosures using terahertz/millimeter wave spectroscopy and imaging. *Applied Optics* 47: 72-78.
- LOPES, P., SAUCIER, C., GLORIES, Y., 2005. Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 6967-6973.
- LOPES, P., SAUCIER, C., TEISSEDRE, P.L., GLORIES, Y., 2006. Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 6741-6746.
- LOPES, P., SAUCIER, C., TEISSEDRE, P.L., GLORIES, Y., 2007. Main routes of oxygen ingress

through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 5167-5170.

MCLAREN, K., 1980. Food colorimetry. In *Developments in Food Colors*, Walford, J., Ed., Applied Science Publishers, London, U.K., pp 27-45.

PEREIRA, H., 2007. *Cork: Biology, Production and Uses*; Elsevier B.V., Amesterdam, The Netherlands, 336 pp.