



DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA ROLHA DE CHAMPANHE DE MICROAGLOMERADO E SEU IMPACTO EM VINHOS ESPUMOSOS

BÁRBARA MOURA DOS SANTOS MOREIRA

Outubro de 2022



DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA ROLHA DE CHAMPANHE DE MICROAGLOMERADO E SEU IMPACTO EM VINHOS ESPUMOSOS

Outubro de 2022

AUTOR

Bárbara Moura dos Santos Moreira

ORIENTAÇÃO

Dr. Miguel Cabral e Dr. Francisco Campos – Amorim Cork

Eng^a. Manuela Correia e Eng. Paulo Silva – ISEP

Mestrado em Engenharia Química

Dissertação / Estágio

Agradecimentos

A elaboração deste projeto de estágio contou com apoios e incentivos fundamentais, sem os quais não se teria concretizado, e por isso, gostaria de mostrar o meu agradecimento.

À Amorim Cork agradeço a oportunidade que me deu para realizar este Estágio Curricular. A possibilidade de aprender com a família Amorim tem sido muito importante para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao meu orientador da empresa Dr. Miguel Cabral, agradeço não só pela oportunidade de desenvolver este projeto como também por todas as condições e apoio proporcionados durante estes últimos meses.

Ao meu coorientador da empresa Dr. Francisco Campos, agradeço a sua disponibilidade, preocupação, todo o conhecimento transmitido e apoio constante em tudo o que estava ao seu alcance.

De seguida, agradeço também aos meus orientadores Eng.^a Manuela Correia e Eng. Paulo Silva, docentes do Instituto Superior de Engenharia do Porto por todos os contributos ao longo deste projeto e disponibilidade demonstrada.

Aos colaboradores do departamento de Investigação & Desenvolvimento e Inovação (I&D+I) e da Champcork, agradeço por toda a sua disponibilidade e ajuda que me prestaram sempre que precisei.

Quero também agradecer à minha família pela presença constante que têm na minha vida, pelo apoio, preocupação e motivação.

À Mariana pelo apoio constante prestado durante todo o meu percurso académico, incentivo, motivação e encorajamento.

Ao Gonçalo pela paciência, compreensão e motivação demonstradas durante o meu percurso académico até ao término desta última etapa.

Aos meus amigos pelo companheirismo e apoio demonstrados durante todo o meu percurso académico.

Resumo

O vinho espumante é distinguido dos restantes por apresentar uma quantidade significativa de CO₂ dissolvido, que lhe confere uma efervescência característica. Esta quantidade de CO₂ depende diretamente da quantidade de açúcar adicionado na preparação do vinho nomeadamente aquando da segunda fermentação.

A rolha de espumante deve garantir a estanquicidade da garrafa a líquidos e gases, assim como preservar as características do vinho. As rolhas de espumante apresentam a particularidade de aguentarem as elevadas pressões existentes neste tipo de vinhos. Atualmente, a rolha mais utilizada é constituída por um corpo aglomerado colado a dois discos de cortiça natural.

O tema de estágio surgiu devido à procura de alternativas às típicas rolhas de discos para vinhos espumantes, com o objetivo de as incluir no portfólio da Amorim Cork. Para isso, foi desenvolvida uma rolha (RN XPÜR) 100% de microaglomerado que garanta a qualidade físico-mecânica e um bom desempenho como vedante de garrafas de vinho espumante para concorrer com as soluções atualmente em uso. Dessa forma, foi avaliada e comparada a sua performance físico-mecânica com a das rolhas já existentes no mercado, assim como avaliado o seu efeito na qualidade química e sensorial de vinhos espumantes ao longo de 10 meses de engarrafamento.

A permeabilidade das rolhas de champanhe ao oxigénio constitui um grande desafio para a indústria corticeira uma vez que ainda existe pouca informação disponível sobre este assunto. Assim, foram realizadas experiências em soluções-modelo, em condições semelhantes às dos vinhos espumantes, com as rolhas em estudo para avaliar a sua permeabilidade aos gases (dióxido de carbono e oxigénio), bem como a monitorização da retenção do CO₂.

Foi desenvolvido e otimizado um método colorimétrico para a deteção da entrada de oxigénio, baseado na mudança de cor do azul de metileno que foi posteriormente comparado com um método comercial (PreSens). Os resultados obtidos através do novo método são parcialmente coincidentes com os do método comercial, embora sejam necessárias mais experiências para o aperfeiçoar.

Os dados recolhidos ao fim de 3, 7 e 10 meses em garrafa, permitiram observar as diferenças do comportamento físico-mecânico das rolhas em estudo. A rolha RN XPÜR registou, ao fim de 10 meses em estudo, valores intermédios de forças de descolamento, uma menor retenção de CO₂ ao fim de 7 meses em garrafa e valores intermédios de entrada de oxigénio para a solução.

Para estudar o impacto das diferentes rolhas na qualidade do vinho foi feito um engarrafamento, com as rolhas em estudo, de um vinho espumante produzido na região da Bairrada pelo método Charmat-Martinotti, do qual foram feitas análises químicas e sensoriais aos 7 e 10 meses em garrafa.

Relativamente à análise sensorial realizada aos 7 e 10 meses, verificou-se que não existiram diferenças estatisticamente significativas na qualidade dos vinhos vedados com as rolhas em estudo, para um grau de significância de 95%.

Os resultados das análises químicas mostraram que os vinhos vedados com a rolha RN XPÜR indicaram uma boa retenção de SO₂ ao fim de 7 e 10 meses em garrafa.

Em conclusão, a nova rolha desenvolvida demonstrou uma boa performance do ponto de vista físico-mecânico e enológico, permitindo que a Amorim Cork adicione esta rolha ao seu portfólio de produtos.

Palavras-Chave: vinho espumante, rolha de champanhe, rolha 100% de microaglomerado, retenção de pressão de CO₂, permeabilidade ao oxigénio

Abstract

Sparkling wine is distinguished from others by having a significant amount of dissolved CO₂, which gives it a characteristic effervescence. This amount of CO₂ depends directly on the amount of sugar added during the preparation of the wine, namely during the second fermentation.

The sparkling wine stopper must guarantee the bottle's impermeability to liquids and gases as well as preserve the wine's characteristics. Sparkling wine stoppers have the particularity of withstanding the high pressures existing in this type of wine. Currently, the most commonly used cork stopper consists of an agglomerated body glued to two natural cork disks.

The internship topic was developed due to the search for alternatives to the typical disc stoppers for sparkling wines, with the purpose of including them in Amorim Cork's portfolio. To this end, a 100% microagglomerate stopper (RN XPÜR) that guarantees physical-mechanical quality and good performance as a seal for sparkling wine bottles was developed to compete with the solutions currently in use. Therefore, its physical-mechanical performance was evaluated and compared with that of stoppers already on the market, and its effect on the chemical and sensory quality of sparkling wines over 10 months bottled was also assessed.

Currently, the oxygen permeability of champagne stoppers is a big challenge for the cork industry as there is still little information available on this subject. Therefore, experiments were conducted in model solutions, in conditions similar to those of sparkling wines, with the stoppers under study to assess their permeability to gases (CO₂ and oxygen), and their CO₂ retention was also monitored. A colorimetric method was developed and optimized for the detection of oxygen ingress, based on the color change of methylene blue, which was then compared with an existing commercial method (PreSens). The results obtained using the new method partially match those of the commercial method, although more experiments are needed to improve it.

The results collected after 3, 7 and 10 months bottled allowed us to observe the differences in the physical-mechanical behavior of the corks under study. The RN XPÜR cork showed, after 10 months, intermediate values of detachment forces, a lower CO₂

retention after 7 months in bottle, and intermediate values of oxygen ingress into the solution.

A sparkling wine produced in the Bairrada region using the Charmat-Martinotti method was bottled using the different closures under study, of which chemical and sensory analyses were performed at 7 and 10 months in bottle, to study the impact of the different closures on the quality of the wine.

Regarding the sensory analysis performed at 7 and 10 months, it was found that there were no statistically significant differences in the quality of wines sealed with the stoppers under study, for a significance level of 95%.

The results of the chemical analysis showed that wines sealed with RN XPÜR cork indicated good SO₂ retention after 7 and 10 months bottled.

In conclusion, the new stopper developed has demonstrated good performance from a physical-mechanical and oenological point of view, allowing Amorim Cork to add this stopper to its product portfolio.

Keywords: sparkling wine, champagne cork, 100% microagglomerate stopper, CO₂ pressure retention, oxygen permeability

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.2 Apresentação da Empresa	3
1.3 Contributos da autora para o projeto desenvolvido	5
1.4 Organização da tese	6
2. Contexto e Estado da Arte	7
2.1 A cortiça como material para a produção de rolhas	7
2.2 A rolha de champanhe.....	10
2.2.1 Produção de rolhas de champanhe de microaglomerado	13
2.3 Produção de vinho espumante.....	16
2.4 Efeito das propriedades dos gases nos vinhos espumantes	19
2.4.1 Comportamento do oxigénio	19
2.4.2 Comportamento do dióxido de carbono.....	25
3. Materiais e Métodos	27
3.1 Vinho espumante	27
3.2 Rolhas em estudo	28
3.3 Testes físico-mecânicos	29
3.4 Medição de dióxido de carbono	31
3.5 Estudo da permeabilidade ao oxigénio.....	32
3.5.1 Método colorimétrico	32
3.5.2 Método fluorimétrico.....	34
3.6 Análise Sensorial	35
3.7 Análises Físico-químicas	36
3.8 Análise Estatística	36
4. Resultados e Discussão	37
4.1 Parâmetros Físico-Mecânicos	37
4.1.1 Parâmetros dimensionais	37
4.1.2 Parâmetros gravimétricos	38
4.1.3 Forças de torção e compressão/inserção	39
4.1.4 Forças de descolamento/extração	40
4.1.5 Taxa de recuperação diametral	43
4.1.6 Absorção.....	44
4.2 Retenção do dióxido de carbono	46
4.3 Estudo da permeabilidade ao oxigénio.....	50
4.3.1 Testes preliminares do método com azul de metileno	50
4.3.2 Método colorimétrico	52

4.3.3 Método de fotoluminescência.....	56
4.4 Análise Sensorial	59
4.5 Análise Química.....	61
5. Conclusões	65
6. Avaliação do trabalho realizado	67
6.1 Objetivos realizados.....	67
6.2 Outros trabalhos realizados	67
6.3 Limitações e trabalho futuro	67
6.4 Apreciação final.....	68
Referências.....	69
Anexo A – Perfil do gargalo das garrafas utilizadas	73
A.1 Garrafa de espumante de 0,75 L de cor verde-escura.....	73
A.2 Garrafa de espumante de 0,75 L transparente usada no método colorimétrico	76
A.3 Garrafa de espumante de 0,75 L transparente usada no método fluorimétrico.....	78
Anexo B – Resultados da análise sensorial	80
Anexo C – Resultados da análise química	82

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Vendas consolidadas por área geográfica [2].	3
Figura 2.1 - Sobreiro descortiçado [9].	7
Figura 2.2 - Imagem microscópica do plano tangencial das células de cortiça natural [10].	8
Figura 2.3 - a) Rolha de cortiça natural e b) Rolha técnica ou composta [15].	9
Figura 2.4 - a) Rolha aglomerada 2D; b) Rolha aglomerada 1D; c) Rolha aglomerada; d) Rolha microaglomerada.	10
Figura 2.5 - Tecnologia XPÜR.	13
Figura 2.6 - Dimensões da rolha de cortiça para vinhos espumantes antes e depois da compressão [30].	20
Figura 2.7 - Vias de entrada do oxigénio na garrafa após o engarrafamento do vinho [34].	20
Figura 2.8 – Representação gráfica da evolução da OIR e OTR para diferentes vedantes. Adaptado da ref. [32].	21
Figura 2.9 - Reação de oxidação/redução do azul de metileno (adaptado de [35]).	22
Figura 2.10 - Reação entre o ácido ascórbico e o oxigénio adaptado [36].	23
Figura 2.11 - Espaço de cores CIELAB adaptado [38].	24
Figura 2.12 - Garrafa com os microsensores PreSens utilizada na técnica de medição da fotoluminescência.	24
Figura 2.13 - Relação entre a temperatura e a constante k_H para o CO_2 gasoso (linha azul) e para o CO_2 dissolvido (linha vermelha), para um vinho espumante com 12,5% (V/V) de etanol e 10 g/L de açúcar. Adaptado da ref. [39].	26
Figura 3.1 - Fotos do engarrafamento na Cave Central da Bairrada.	27
Figura 3.2 - Rolhas usadas no estudo.	28
Figura 3.3 - Equipamentos utilizados na caracterização inicial: I) MedCork [41], II) CITCork [40] e III) TorsiLab [42].	29
Figura 3.4 – ExtraLab [43].	30
Figura 3.5 - Afrómetro a laser L-PRO.	31
Figura 3.6 - Colorímetro KONICA MINOLTA CR-5 utilizado nos ensaios realizados.	33
Figura 3.7 - Equipamento utilizado na técnica de medição da fotoluminescência: (1) Equipamento; (2) Fibra ótica; (3) Sensor de temperatura.	34
Figura 3.8 - Cabine de prova para uma série de 14 copos utilizada na análise sensorial	35
Figura 4.1 - Representação da média para $n = 8$ medições com as respetivas barras de erro (desvios-padrão) da força de descolamento dos vedantes em estudo.	40
Figura 4.2 - Representação para $n = 8$ medições com as respetivas barras de erro (desvios-padrão) da força de extração dos vedantes em estudo.	41
Figura 4.3 - Representação para $n = 8$ medições com as respetivas barras de erro (desvios-padrão) da recuperação diametral dos vedantes em estudo.	43
Figura 4.4 - Representação para $n=8$ medições com as respetivas barras de erro (desvios-padrão) da absorção dos vedantes em estudo.	44
Figura 4.5 - Aspeto visual das rolhas em estudo aos a) 3 meses, b) 7 meses e c) 10 meses de engarrafamento.	45
Figura 4.6 - Representação para $n = 8$ medições com as respetivas barras de erro (desvio-padrão) da pressão total corrigida a 20°C existente no interior das garrafas vedadas com as rolhas em estudo.	46

Figura 4.7 – Representação para $n = 8$ medições com as respetivas barras de erro (desvio-padrão) da pressão de CO_2 corrigida a 20°C existente no interior das garrafas vedadas com as rolhas em estudo.	47
Figura 4.8 – Representação para $n=8$ medições com as respetivas barras de erros (desvio-padrão) da concentração de CO_2 dissolvido no interior das garrafas vedadas com as rolhas em estudo.	47
Figura 4.9 - Evolução do parâmetro L^* da cor das diversas soluções preparadas.	51
Figura 4.10 - Evolução do parâmetro L^* da cor das diversas soluções preparadas ao fim de 6h.	51
Figura 4.11 - Gráfico da evolução do parâmetro L^* para as oito rolhas em estudo ao longo de 76 dias.	53
Figura 4.12 - Garrafas com as oito rolhas em estudo ao fim de 58 dias.....	54
Figura 4.13 – Aspeto das garrafas com solução-modelo de azul de metileno e diferentes rolhas ao fim de 70 dias a) antes e b) após abertura.	55
Figura 4.14 - Evolução da variação da quantidade de oxigénio no headspace das garrafas ao fim de 34 dias.	56
Figura 4.15 - Evolução da variação da concentração de oxigénio em solução ao fim de 34 dias.	57
Figura 4.16 – Valor médio do parâmetro ($n = 20$) analisado sensorialmente ao fim de 7 meses em garrafa.	59
Figura 4.17 - Valor médio do parâmetro ($n = 24$) analisado sensorialmente ao fim de 10 meses em garrafa.	60
Figura 4.18 – Valores médios e desvio-padrão ($n = 4$) da concentração SO_2 livre para cada rolha aos 7 e 10 meses em garrafa.	61
Figura 4.19 - Valores médios e desvio-padrão ($n = 4$) da concentração SO_2 total para cada rolha aos 7 e 10 meses em garrafa.	62
Figura 4.20 - Valores médios e desvio-padrão ($n = 4$) da densidade ótica a 280 nm para cada rolha aos 7 e 10 meses em garrafa.	62
Figura 4.21 - Valores médios e desvio-padrão ($n = 4$) da densidade ótica a 420 nm para cada rolha aos 7 e 10 meses em garrafa.	63

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Calibres standard e respetivo peso específico e humidade relativa dos vedantes para champanhe mais comercializados [3].....	12
Tabela 3.1 - Dimensões das rolhas em estudo.....	28
Tabela 4.1 - Valores médios e desvios-padrão dos parâmetros dimensionais das rolhas estudadas para n = 32.....	37
Tabela 4.2 - Valores médios e desvios-padrão dos parâmetros gravimétricos das rolhas estudadas para n = 32.....	38
Tabela 4.3 - Valores médios e desvios-padrão das forças de torção e de compressão/inserção das rolhas estudadas para n = 32.....	39
Tabela 4.4 – Forças de descolamento das rolhas em ensaio aos 3, 7 e 10 meses de engarrafamento.	41
Tabela 4.5 - Forças de extração das rolhas em ensaio aos 3, 7 e 10 meses de engarrafamento..	42
Tabela 4.6 – Recuperação diametral das rolhas em ensaio aos 3, 7 e 10 meses de engarrafamento.	44
Tabela 4.7 - Absorção das rolhas em ensaio aos 3, 7 e 10 meses de engarrafamento.	45
Tabela 4.8 - Pressão Total corrigida a 20°C em ensaios aos 7 e 10 meses de engarrafamento. .	48
Tabela 4.9 – Pressão de CO ₂ corrigida a 20°C em ensaios aos 7 e 10 meses de engarrafamento.	48
Tabela 4.10 - Concentração de CO ₂ dissolvido em ensaios aos 7 e 10 meses de engarrafamento.	49
Tabela 4.11 - Constituição das soluções dos frascos usados nos ensaios preliminares.	50
Tabela 4.12 - Pressão total e parcial de CO ₂ corrigidas a 20°C aos 70 dias de engarrafamento para o método colorimétrico.	56
Tabela 4.13 - Pressão total e parcial de CO ₂ corrigidas a 20°C aos 29 dias de engarrafamento para o método fluorimétrico.....	58
Tabela B.1 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores aos 7 meses em garrafa.	80
Tabela B.2 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores aos 10 meses em garrafa.....	81
Tabela C.1 - Parâmetros químicos iniciais do vinho.....	82
Tabela C.2 - Comparações múltiplas de pares para os valores médios e respetivos desvios-padrão da concentração de SO ₂ livre agrupadas aos 7 e 10 meses.	82
Tabela C.3 - Comparações múltiplas de pares para os valores médios e respetivos desvios-padrão da densidade ótica a 280 nm e a 420 nm agrupadas aos 7 e 10 meses.	83

Notação e Glossário

ΔH_{diss}	Entalpia de dissolução de CO ₂ no meio líquido	J/mol
P_{CO_2}	Pressão parcial de CO ₂ na fase de vapor	bar
k_{298K}	Constante de Henry de CO ₂ dissolvido a 298 K	g/L.bar
k_H	Constante da lei de Henry	g/L.bar
R	Constante dos gases ideais	J/K.mol
T	Temperatura absoluta	K
V	Volume de vinho espumante	L
c	Concentração de CO ₂ dissolvido	g/L
m	Massa total de CO ₂	g
v	Volume do <i>headspace</i>	L

Lista de Siglas

1D	Um disco
2D	Dois discos
3D	Três discos
CHK	Amorim Champcork
CVRVV	Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes
DO	Densidade ótica
I&D+I	Investigação & Desenvolvimento e Inovação
OIR	<i>Oxygen Initial Release</i>
OTR	<i>Oxygen Transmission Rate</i>
TCA	2,4,6 -Tricloroanisol

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A presente dissertação foi elaborada no âmbito da unidade curricular de Dissertação /Estágio (DISEST), para conclusão do Mestrado em Engenharia Química no ramo de Energia e Biorrefinaria.

A procura de alternativas às típicas rolhas de discos para vinhos espumantes, existentes no mercado, levou à necessidade do desenvolvimento de uma rolha de microaglomerado para inclusão no portfólio da Amorim Cork. O desenvolvimento desta rolha deve garantir a sua qualidade físico-mecânica e um bom desempenho como vedante de garrafas de vinho espumante e deverá concorrer com as soluções atualmente existentes no mercado. Com esse propósito, foi desenvolvido este projeto na Amorim Cork, na área de Investigação e Desenvolvimento. Dessa forma, será avaliada e comparada a sua performance físico-mecânica com a das rolhas já existentes no mercado (rolhas de microaglomerado e rolhas de aglomerado com discos de cortiça natural), assim como avaliado o seu efeito na qualidade química e sensorial de vinhos espumantes produzidos pelo método Charmat-Martinotti até 10 meses de engarrafamento.

A qualidade de um vinho espumante está relacionada com a sua evolução ao longo do tempo em garrafa, e por isso, a retenção de dióxido de carbono e a permeabilidade ao oxigénio da rolha constituem dois fatores muito importantes para a sua evolução. Com este projeto pretende-se caracterizar a permeabilidade ao oxigénio das diferentes rolhas em análise e compreender a que apresenta um melhor desempenho na permeabilidade ao oxigénio e na retenção do dióxido de carbono.

Com o objetivo de monitorizar a permeabilidade ao oxigénio dos vedantes a testar e também medir o consumo de oxigénio nos vinhos engarrafados, foram usados dois métodos distintos: primeiramente, um método novo colorimétrico não-invasivo baseado na observação da mudança de cor do azul de metileno resultante de reações de oxidação-redução sem a remoção dos vedantes e um método fluorimétrico comercial (PreSens), que foi usado para validar o primeiro.

A monitorização da retenção de CO₂, foi efetuada através da medição das pressões e do CO₂ dissolvido através de um afrómetro a laser.

Para avaliar o impacto das diferentes rolhas na qualidade do vinho espumante realizou-se a sua análise química e sensorial ao fim de 7 e 10 meses.

1.2 Apresentação da Empresa

O grupo empresarial Corticeira Amorim, SGPS foi fundado em 1870 e é atualmente o maior grupo de transformação de cortiça do mundo, responsável pelo fabrico de produtos com aplicação em vários tipos de indústrias como a aeroespacial, automóvel, de construção, do desporto, de energia, de design de interiores e a indústria de vinhos, espumantes e bebidas espirituosas, entre muitas outras [1].

Sediada em Santa Maria de Lamas, a Corticeira Amorim tem um volume de vendas de 780 milhões de euros, está presente em 28 países nos cinco continentes e tem vendas em mais de 100 países [1], destacando-se França, Itália, Espanha e Estados Unidos. Em Portugal as vendas chegam a 7%, como representado na Figura 1.1 [2].

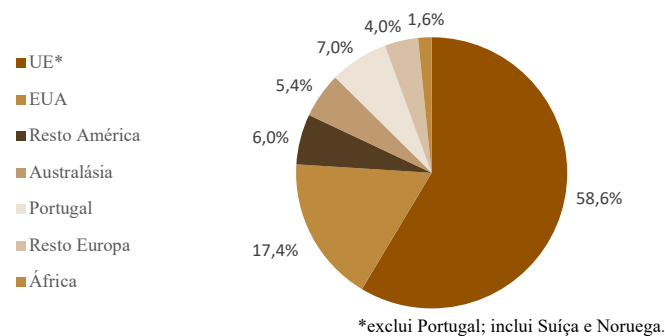


Figura 1.1 - Vendas consolidadas por área geográfica [2].

A Corticeira Amorim encontra-se organizada em cinco unidades de negócio: i) matérias-primas, ii) rolhas, iii) revestimentos, iv) aglomerados compósitos e v) isolamentos. A unidade de negócio “rolhas” é a maior produtora, fornecedora e distribuidora mundial de rolhas de cortiça e, por isso, é a principal unidade de negócio da Corticeira Amorim. Esta unidade de negócio apresenta uma produção anual de mais de 4 mil milhões de unidades, conferindo-lhe 35% da quota do mercado global da cortiça e é a unidade que maior volume de vendas tem [2,3]. Devido a todas as tecnologias avançadas de produção e controlo de qualidade recentemente desenvolvidas, garante produtos com uma qualidade única e diferenciada.

A área das rolhas de cortiça diferencia-se na Amorim Cork, responsável pela produção das rolhas de cortiça para vinhos tranquilos, na Amorim Top Series, dedicada à conceção, engenharia e produção de rolhas e algumas cápsulas para a indústria de bebidas espirituosas e na Amorim Champcork que se encarrega do processo produtivo das rolhas para vinhos espumantes.

Para continuar a ocupar uma posição de destaque no mercado mundial e a colmatar todos os desafios que lhe vão sendo impostos, a empresa continua a apostar na inovação dos processos industriais e no lançamento de produtos, e a investir na Investigação & Desenvolvimento e Inovação (I&D+I) com um especial destaque para o desempenho sensorial das rolhas para garantir a sua qualidade [4]. Destacam-se tecnologias desenvolvidas pela empresa em colaboração com outras entidades, quer empresas quer entidades do sistema científico e tecnológico nacional, como o NDtech, Naturity e Xpür, todas dedicadas à garantia sensorial das rolhas, nomeadamente, no controlo e redução do contaminante mais presente e que mais poderá afetar o vinho - o 2,4,6 -Tricloroanisol (TCA).

A unidade industrial pertencente à Corticeira Amorim, responsável pela produção das rolhas de champanhe é a Amorim Champcork (CHK). Criada em 1983, a CHK passou por uma integração de duas fábricas de rolhas de espumante em 2006. Atualmente produz 600 milhões de rolhas de espumante e tem uma capacidade de crescimento instalada até 800 milhões. Cerca de 70% da produção é enviada diretamente aos clientes em todos os países produtores de vinhos espumantes e os restantes 30% são enviados em produto semi-acabado para subsidiárias Amorim no Mundo, que depois de acabarem o produto o fornecem aos clientes.

Com a crescente preocupação na sustentabilidade, a Corticeira Amorim tem apostado e reforçado o seu compromisso através de algumas iniciativas e estratégias que visam a adoção de medidas mais sustentáveis. A empresa garante durante todo o percurso industrial um aproveitamento de 100% da sua matéria-prima, não havendo lugar para o desperdício. Os resíduos de cortiça provenientes de algumas etapas são aproveitados no processo de fabrico das rolhas técnicas e o pó de cortiça resultante de todas as operações de produção é usado para a produção de energia, assegurando 66% das necessidades energéticas da empresa [5]. Para além disso, a Amorim desenvolveu um programa relacionado com a reciclagem de rolhas em Portugal – *Green Cork*, tendo apresentado um impacto na adoção de iniciativas semelhantes noutros países distribuídos pelo mundo [6].

1.3 Contributos da autora para o projeto desenvolvido

O principal objetivo do projeto centrou-se na comparação da performance físico-mecânica de rolhas de microaglomerado para champanhe. Paralelamente ao estudo do seu comportamento físico-mecânico, este projeto passou, por um lado, pela comparação da permeabilidade ao oxigénio em soluções-modelo e, por outro, pelo impacto das diferentes rolhas na evolução dos vinhos engarrafados.

A determinação destes parâmetros é importante uma vez que, com este estudo, a empresa poderá ter um conhecimento mais aprofundado do desempenho físico-mecânico, da permeabilidade ao oxigénio e da retenção de CO₂ das diversas rolhas para champanhe que constam no seu portfólio. Para além deste conhecimento permitir a melhoria contínua dos seus produtos, este trabalho é uma oportunidade de inclusão de uma nova rolha para competir no mercado, acrescentando valor à empresa.

Durante uma fase inicial foram feitas experiências preliminares para desenvolver um método colorimétrico baseado na reação de oxidação-redução entre o azul de metileno, o oxigénio e o ácido ascórbico. Os resultados obtidos foram comparados com um método fluorométrico comercial (PreSens).

Foi acompanhado o comportamento físico-mecânico das rolhas em estudo, através de medições efetuadas na Amorim Champcork durante 3, 7 e 10 meses de engarrafamento. Foi medida a força de descolamento, extração, recuperação diametral e absorção de cada rolha estudada. E para além disso, executou-se o desarmamento das garrafas e organizou-se as provas dos vinhos espumantes na Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes (CVRVV) aos 7 e 10 meses.

1.4 Organização da tese

A presente tese está organizada em seis capítulos: no Capítulo 1, correspondente à Introdução, apresentam-se o enquadramento e os objetivos definidos para a concretização deste projeto e também é feita uma breve introdução à Corticeira Amorim e às suas respetivas unidades de negócio.

No Capítulo 2, referente ao Contexto e Estado da Arte, é caracterizada a cortiça para a produção de rolhas, faz-se referência à rolha para vinho espumante e aos seus diferentes tipos. É também abordada a tecnologia mais inovadora da Amorim para tratamento de granulados de cortiça, XPÜR, é feita referência ao processo produtivo das rolhas de microaglomerado e às condições de armazenamento e engarrafamento das rolhas e, por último, é explicada a produção do vinho espumante e o impacto que os gases poderão ter na sua qualidade.

No Capítulo 3, alusivo a Materiais e Métodos, apresentam-se dados acerca dos vedantes em estudo e são explicados os métodos usados e os procedimentos seguidos.

No Capítulo 4 apresentam-se os Resultados e a sua Discussão, onde são expostos e discutidos os resultados obtidos com as diferentes rolhas em estudo e os resultados dos três diferentes métodos utilizados para a quantificação de dióxido de carbono e oxigénio no vinho e na solução modelo estudados.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões que se retiraram da realização deste projeto e, no Capítulo 6, é realizado um balanço global do estágio relativamente aos objetivos inicialmente propostos, limitações encontradas e possíveis sugestões futuras.

2. Contexto e Estado da Arte

2.1 A cortiça como material para a produção de rolhas

A cortiça é uma matéria-prima produzida a partir do sobreiro (*Quercus suber* L.), constituindo o revestimento exterior do seu tronco e ramos e, por isso, é considerada um produto 100% natural [7]. É extraída do sobreiro através de um processo denominado de descortiçamento que é realizado em períodos estratégicos, isto é, em períodos em que a árvore se encontra fisiologicamente ativa para produção de cortiça, facilitando a separação da camada de cortiça do tronco e ramos. O descortiçamento (Figura 2.1) consiste em várias etapas e, normalmente, é realizado em intervalos de nove anos [8].



Figura 2.1 - Sobreiro descortiçado [9].

Para além de ser 100% natural, esta matéria-prima é renovável, reciclável e única na natureza, devido a todas as suas propriedades e ainda nenhum processo industrial, laboratorial ou tecnológico a conseguiu reproduzir. Este material é constituído por células microscópicas ocas agrupadas numa estrutura alveolar análoga a um favo de mel, como se pode verificar na Figura 2.2, que se encontram mais de 50% preenchidas com uma mistura de gases, tornando o material mais leve e capaz de flutuar. Apresenta “memória elástica”, permitindo adaptar-se a variações de pressão e temperatura, podendo sofrer compressão sem perder flexibilidade e recuperar a sua forma inicial. É também, considerada um bom isolante térmico e acústico [8, 10, 11].

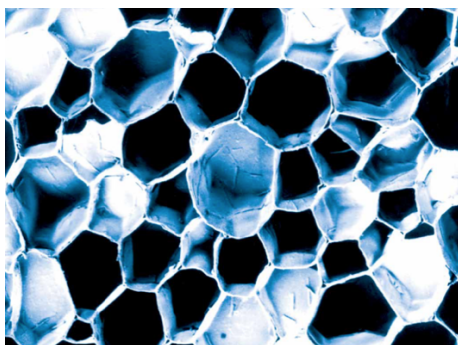


Figura 2.2 - Imagem microscópica do plano tangencial das células de cortiça natural [10].

A estrutura e a composição química da cortiça tornam único o seu desempenho e interesse do ponto de vista industrial e tecnológico. A sua parede celular é constituída por três camadas: primária, secundária e terciária que se encontram individualizadas e com diferentes composições químicas [7]. A primeira é desenvolvida durante a fase de crescimento da célula, sendo constituída por polissacarídeos e lenhina; a segunda encontra-se depositada sobre a primeira, sendo a mais espessa e formada por suberina e polifenóis associados, e a última, que se encontra depositada sobre a anterior, é a mais fina, constituindo o revestimento interno das células sendo composta por polissacarídeos e lenhina, como a primeira camada [7, 8].

Embora a parede celular da cortiça seja constituída por vários compostos responsáveis pelas suas propriedades, destacam-se a suberina com 45%, a lenhina com 27%, os polissacáridos com 12%, os taninos com 6% e os ceróides com 5% [10]. A suberina é o principal constituinte da parede celular desta matéria-prima, consistindo num biopolímero com carácter lipídico, constituída por monómeros de ácidos gordos e glicerol lineares de cadeia longa, responsável por conferir às células da cortiça as suas propriedades mecânicas, de impermeabilidade a líquidos e parcialmente a gases, e elasticidade. A lenhina é o segundo componente mais importante da sua parede celular e é um polímero aromático de elevado peso molecular e os seus monómeros encontram-se ligados através de ligações do tipo éster e acetal. A lenhina possui funções de suporte, conferindo rigidez a outros componentes estruturais da parede e, por isso, confere à cortiça uma maior resistência à compressão e atua também como isolante; os polissacarídeos são constituídos por 50% de celuloses e 50% de hemiceluloses, sendo os componentes das paredes celulares que ajudam a definir a textura da cortiça; os taninos são compostos fenólicos responsáveis pela cor e os ceróides são compostos hidrofóbicos que asseguram a impermeabilidade da cortiça [7, 10-12].

Devido a todas as suas propriedades físicas e químicas únicas, a cortiça apresenta diversas aplicações, destacando-se a sua utilização nas rolhas que, para além de assegurar a correta vedação do vinho, assegurando a estanquicidade à passagem do líquido contido no interior da garrafa, assim como, certificando que este continua a evoluir depois de engarrafado, garante uma fácil extração [7, 10].

Ao longo dos anos, a cortiça tem demonstrado ser o material utilizado como vedante mais eficaz para todo o tipo de vinhos, apresentando a capacidade de preservar as suas propriedades químicas e aromáticas ao longo do tempo. A relação vinho/rolha já existe há vários séculos, tendo sido Dom Pérignon, no século XVII, a substituir a utilização da madeira nas rolhas de champanhe pela cortiça [13].

Na Amorim Cork, são produzidos dois tipos de rolhas: as naturais (Figura 2.3 a)) e as técnicas ou compostas (Figura 2.3 b)), sendo o seu método de produção distinto [14].

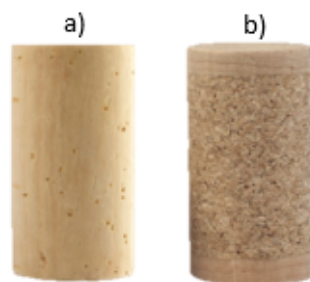


Figura 2.3 - a) Rolha de cortiça natural e b) Rolha técnica ou composta [15].

As rolhas de cortiça natural, consideradas a essência de todo o setor industrial corticeiro, são retiradas diretamente das pranchas de cortiça enquanto as rolhas técnicas ou compostas resultam do aproveitamento dos subprodutos resultantes do fabrico das rolhas de cortiça natural, apresentando uma estabilidade química e uma boa resistência mecânica [16]. São destinadas a vinhos com consumo num prazo de 2 a 3 anos, sendo constituídos por corpos de cortiça aglomerada densos, podendo apresentar discos de cortiça natural colados num dos topos ou nos dois, através da união com aglutinantes compatíveis para contacto alimentar.

2.2 A rolha de champanhe

As rolhas de champanhe são consideradas técnicas, podendo ser fabricadas de aglomerados (granulometria de 3-7 mm) ou microaglomerados (granulometria de 0,5-2 mm), dependendo da dimensão dos grânulos que as constituem que resultam do aproveitamento dos subprodutos da etapa de brocagem das rolhas de cortiça natural. Podem possuir até três discos de cortiça natural que são distinguidos em classes e têm como finalidade uma melhor vedação do vinho (Figura 2.4) [17].

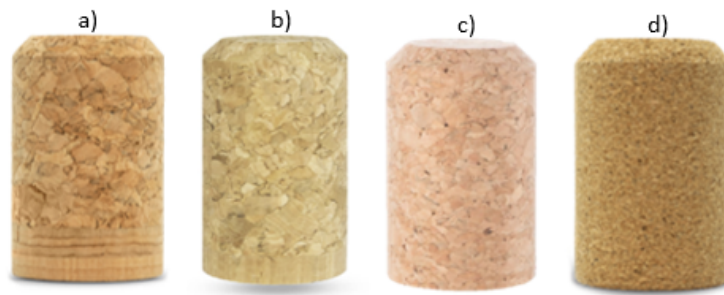


Figura 2.4 - a) Rolha aglomerada 2D; b) Rolha aglomerada 1D; c) Rolha aglomerada; d) Rolha microaglomerada.

As rolhas de champanhe apresentam um maior calibre comparativamente às rolhas para vinhos tranquilos dada a necessidade de suportar pressões mais elevadas (entre 5 e 8 bar) existentes dentro das garrafas, provocadas pelo gás (dióxido de carbono) presente nos vinhos espumantes.

O granulado a utilizar neste tipo de rolhas deve resultar de cortiças de boa qualidade, apresentar um intervalo granulométrico limitado, de maneira a que os diferentes grânulos apresentem características idênticas, quer em termos de densidade, quer em termos de propriedades de compressão e de recuperação dimensional [7].

As rolhas de aglomerado (Figura 2.4 c)) são rolhas fabricadas a partir de grânulos resultantes da produção de rolhas naturais, podendo ser produzidas por moldagem individual ou por extrusão, existindo cola, de qualidade alimentar, com a função de unir os grânulos de cortiça e preparada para ser usada em materiais que estejam em contacto com os alimentos. A possibilidade de produzir aglomerado industrialmente levou ao aparecimento das rolhas aglomeradas que, para além de constituírem uma solução mais

económica do que as rolhas de cortiça natural para vinhos tranquilos [7], asseguram uma vedação perfeita por um período de tempo até, aproximadamente, 24 meses [18].

Tanto as rolhas de aglomerado como de microaglomerado, à semelhança das rolhas de cortiça natural, têm de sofrer compressão para que seja possível a sua introdução nos gargalos das garrafas, de modo que o seu diâmetro seja reduzido até um diâmetro ligeiramente inferior ao do gargalo da garrafa. Por essa razão, o aglomerado definido para a produção deste tipo de rolhas deverá apresentar uma fácil deformação, isto é, apresentar a possibilidade de ser comprimido por aplicação de uma força não excessiva [7].

A grande vantagem das rolhas de aglomerado em relação às rolhas de cortiça natural é a sua maior uniformidade de propriedades. No entanto, apresentam como desvantagem, uma densidade superior à da cortiça natural e, dessa forma uma resistência mecânica também superior [7].

As rolhas de microaglomerado (Figura 2.4 d)) são consideradas rolhas de “nova geração”, apresentando um corpo de cortiça aglomerada com granulometria inferior às anteriores. Este tipo de rolhas é aconselhado para vinhos de consumo rápido [18].

As rolhas mais utilizadas para vinhos espumantes são rolhas constituídas por um corpo cilíndrico de aglomerado composto com dois discos de cortiça natural colados na extremidade que ficará em contacto com a bebida [7]. No grupo Amorim, a rolha de dois discos produzida para vinho espumante é designada SPARK® (Figura 2.4 a)).

Há também rolhas apenas com um disco no topo inferior (1D) (Figura 2.4 b)) que são usadas com fins próximos das de dois discos (2D), mas apresentam um preço mais competitivo. Nas rolhas 2D e 1D, os discos de cortiça, nomeadamente o disco exterior (disco de espelho), apresentam qualidade visual determinada, em função das necessidades apresentadas pelos clientes.

Na Tabela 2.1 encontram-se apresentados os calibres *standard* das rolhas para champanhe mais comercializados, assim como a massa volúmica aparente e a respetiva humidade relativa.

Tabela 2.1 - Calibres standard e respetivo peso específico e humidade relativa dos vedantes para champanhe mais comercializados [3].

Rolha	Calibre (mm x mm)	Massa volúmica (kg/m ³)	Humidade relativa (%)
aglomerada	44,0 x 23,0	250 - 330	4 - 9
	44,0 x 24,0		
1D	48,0 x 30,0	-	-
2D	48,0 x 30,5	230 - 290	4 - 9
	48,0 x 31,0		
microaglomerada	48,0 x 30,0	230 - 290	-
	48,0 x 31,0		

2.2.1 Produção de rolhas de champanhe de microaglomerado

Com a crescente preocupação em marcar a diferença e ocupar uma posição de destaque na Indústria Corticeira, a Corticeira Amorim continua a apostar em tecnologias inovadoras de controlo de qualidade que garantam uma eficiência total no que diz respeito à ausência de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) nas suas rolhas.

A tecnologia XPÜR (Figura 2.5) é a tecnologia mais recente, inovadora e *eco-friendly* do grupo Amorim responsável pela extração de TCA (soluto) dos grânulos de cortiça (matriz) que constituem as rolhas de aglomerado e de microaglomerado utilizando o CO₂ (fluido supercrítico) como solvente de extração. Este composto é normalmente utilizado como fluido supercrítico porque, para além de apresentar baixa viscosidade, traduzindo numa elevada transferência de massa, também apresenta baixa tensão superficial e, por isso, facilita a sua penetração em sólidos porosos e fibrosos. Para além disso, apresenta uma elevada densidade, tendo um poder de solubilidade comparável aos líquidos que é diretamente influenciado pelo ajuste da densidade através da variação da temperatura e da pressão.

A extração do TCA ocorre em vários ciclos termodinâmicos com diferentes fases em que o fluido supercrítico passa por vários estados físicos: líquido, gasoso e supercrítico. Esta tecnologia consegue garantir valores de TCA inferiores a 0,3 ng/L, para além de poupar 25% da energia consumida (por kg de cortiça) durante o processo de extração supercrítica, como também reduzir em 10% a quantidade de CO₂ utilizada (por kg de cortiça) neste processo.

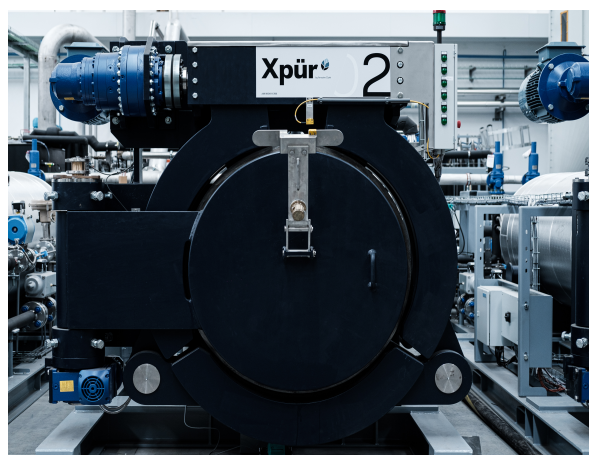


Figura 2.5 - Tecnologia XPÜR.

É de salientar que as rolhas de microaglomerado tratadas com a tecnologia XPÜR constituem um produto inovador no portfólio da Amorim Cork e garantem a ausência de TCA no seu corpo.

Para as rolhas de microaglomerado, são usados grânulos provenientes dos resíduos da brocagem das rolhas naturais e de subprodutos da cortiça, que são triturados em máquinas para se obterem grânulos com diferentes granulometrias, de acordo com as respetivas especificações [19]. Após a trituração, procede-se à aglomeração dos grânulos através de uma cola de poliuretano aprovada para contacto alimentar, usando moldes que são levados à temperatura de 120°C.

Depois do corpo formado, efetuam-se acabamentos mecânicos, que consistem na retificação da rolha, com o objetivo de se obterem as dimensões pretendidas. De seguida, é feita uma escolha eletrónica para separar as rolhas com defeito, depois são marcadas com o logotipo do cliente (algumas não têm a referida marcação), sendo posteriormente lubrificadas para facilitar a sua inserção/extração [19]. Seguidamente as rolhas são embaladas em sacos com SO₂ com vista ao controlo da carga microbiana.

A cortiça é um produto natural, sendo por isso, necessário assegurar que o seu armazenamento e engarrafamento sejam realizados nas devidas condições para que a sua qualidade não seja comprometida. As rolhas de cortiça devem ser utilizadas, sempre que possível, logo após serem recebidas, devendo evitar-se longos períodos de armazenamento [20, 21].

Devido à elevada elasticidade e compressibilidade da cortiça, é possível que a rolha seja comprimida para que possa ser introduzida no gargalo da garrafa, estando sujeita a uma pressão de aproximadamente 6 - 7 bar. Esta compressão deve seguir alguns parâmetros impedindo que haja compressões superiores a 33% do diâmetro da rolha, que poderão afetar a elasticidade da cortiça, resultando na sua perda de memória, e consequentemente, influenciando a correta vedação do vinho na garrafa. Além disso, a cortiça apresenta elasticidade e, por isso, a rolha tem a capacidade de recuperar o seu volume nos primeiros 5 a 10 minutos depois do arrolhamento, sendo possível adaptar-se a todos os desníveis existentes no gargalo. No entanto, só 1 hora após o arrolhamento é sentida uma força uniforme ao longo de toda a superfície do vidro sendo, por isso, aconselhável que a garrafa seja armazenada numa posição vertical depois de arrolhada,

com o objetivo de maximizar as propriedades físicas e mecânicas das rolhas após a extração e minimizar os defeitos da “forma” da rolha [20].

Para os vinhos espumantes, a pressão interna de CO₂ deve ser controlada, pois elevadas pressões podem exercer tamanha força sobre a rolha que acabam por retirá-la da garrafa, deixando por isso a rolha de exercer a sua função vedante [21].

2.3 Produção de vinho espumante

Pensa-se que o vinho espumante terá sido descoberto pelo monge Dom Pérignon há cerca de 340 anos em França na região de Champanhe. Este vinho está desde muito cedo associado a épocas festivas e comemorativas [22].

Em muitas partes do mundo o termo champanhe é usado como sinónimo de espumante, apesar de esta designação estar legalmente reservada aos espumantes produzidos na região respetiva. Existem vários tipos de espumantes dispersos pelo mundo, como são exemplo, o *Sekt* na Alemanha, o *Cava* em Espanha e o *Prosecco* e o *Lambrusco* em Itália, por exemplo [23].

Um vinho é denominado de espumante quando apresenta um nível significativo de dióxido de carbono dissolvido (igual ou superior a 5 g/L a 20 °C) e é obtido a partir da segunda fermentação natural de um vinho base [24].

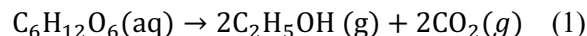
Os vinhos espumantes são aqueles que dentro da gama dos vinhos efervescentes apresentam uma maior pressão interna de CO₂, que normalmente ronda os 7 bar. O CO₂ formado no interior da garrafa depende diretamente da quantidade de açúcar adicionada na segunda fermentação, e que irá influenciar o nível de pressão existente no interior da garrafa [25].

A maioria dos vinhos espumantes existentes no mercado são produzidos através de dois processos distintos, que diferem do recipiente onde ocorre a segunda fermentação.

No “método Champanhês” ou “Tradicional”, normalmente associado a espumantes de maior qualidade e com mais tempo de guarda, a segunda fermentação ocorre dentro da própria garrafa que é comercializada, sendo posteriormente as leveduras retiradas no final da fermentação. Neste método o envelhecimento do vinho vai ocorrer dentro da garrafa contactando com as leveduras durante um período prolongado, que vão libertando variados compostos responsáveis por parte do aroma do vinho. Depois do vinho envelhecer durante um prazo definido pelo enólogo, as leveduras são removidas (*degorgement*) para que o espumante não apresente turbidez. Para isso, é necessário armazenar as garrafas inclinadas e girá-las lentamente (*remuage*) de forma a que as leveduras fiquem depositadas no gargalo das garrafas e este seja geralmente congelado para que o sedimento de leveduras seja removido com a ajuda da pressão de CO₂ que existe dentro da garrafa. Durante a remoção desses sedimentos, o volume que saiu com a sua expulsão é compensado com a adição de licor de expedição (mistura de vinho e açúcar) que determinará a doçura final do vinho espumante [26].

Os vinhos espumantes de consumo mais rápido são normalmente elaborados a partir do “método Charmat-Martinotti”, a segunda fermentação ocorre dentro de tanques fechados de aço inoxidável, e, depois de finalizada, o vinho é filtrado e engarrafado em condições isobáricas. Esta técnica é muito utilizada na Alemanha e em Itália e como os vinhos têm pouco contacto com as leveduras apresentam notas primárias pelos seus sabores mais frutados e florais [27].

O processo produtivo do vinho espumante engloba algumas operações comuns às dos vinhos tranquilos. A primeira etapa é iniciada com a preparação do vinho base, onde após a receção das uvas provenientes da vindima, estas são prensadas originando o “mosto” que, depois de sofrer alguns testes de controlo de qualidade prossegue para a primeira fermentação, também denominada de fermentação alcoólica. Após a primeira fermentação estar completa existe a mistura de vários vinhos tranquilos (*blending/coupage*) com o objetivo de equilibrar o sabor, o nível de açúcar e acidez necessários para assegurar uma boa qualidade do vinho base [28]. Concluída a fermentação primária, verifica-se que, por cada mole de glucose, são formadas duas moles de etanol e duas moles de dióxido de carbono, como se pode verificar através da equação (1) [28]:



No final desta fermentação obtém-se o vinho base, o qual tem normalmente teor alcoólico baixo (entre 10,0 e 11,5% V/V), um pH próximo de 3,2, um baixo teor de açúcar residual (< 2 g/L) e uma reduzida concentração de dióxido de enxofre (SO₂) livre (26 mg/L) [29]. Nesta fase, o vinho obtido ainda não tem gás, uma vez que o CO₂ produzido durante esta fermentação consegue escapar para a atmosfera [28].

Depois do vinho base estabilizar, inicia-se o processo de adição do licor de *tirage* ao vinho base. Este licor é constituído por açúcar (cerca de 24 g/L) e leveduras selecionadas para se iniciar a segunda fermentação denominada de *prise de mousse*.

Por fim, procede-se ao arrolhamento final e à colocação do *muselet* que garante que a rolha não é expulsa da garrafa devido à pressão existente no seu interior.

Depois de finalizado o processo, desde o vinho base até ao engarrafamento final, o vinho espumante pode ser consumido num curto período de tempo ou ficar armazenado durante anos em cave. No caso dos vinhos ficarem armazenados, é importante garantir que os vedantes utilizados desempenham um bom papel não só físico-mecânico, como

também asseguraram a estanquicidade equilibrada aos gases de modo a não comprometerem a qualidade do vinho espumante.

2.4 Efeito das propriedades dos gases nos vinhos espumantes

No caso dos vinhos espumantes existem dois gases que têm impacto na sua qualidade - o dióxido de carbono dissolvido, responsável por lhe conferir a espuma característica; e o oxigénio que atua como um potencial oxidante. Importa, por isso, considerar o efeito que o oxigénio e o dióxido de carbono têm neste tipo de vinho.

2.4.1 Comportamento do oxigénio

O oxigénio está presente em várias etapas no fabrico de vinho espumante, desde a produção até ao engarrafamento. Após estas etapas, a exposição ao O₂ depende apenas do tipo de rolhas e da sua capacidade de vedação [29].

As principais funções de um vedante são garantir que existe uma boa vedação, permitir o desenvolvimento natural sem riscos, impedir que o vinho perca as suas propriedades organolépticas quando armazenado e limitar a transferência de gases (oxigénio e dióxido do carbono) com o exterior [30]. Ao contrário das garrafas de vidro, as rolhas de cortiça são permeáveis, podendo ocorrer transferência de massa de moléculas, como o oxigénio e a água [31]. Para além disso, também participam ativamente nas reações de oxidação-redução dos vinhos devido ao seu conteúdo polifenólico, uma vez que, os polifenóis agem como antioxidantes e consomem oxigénio dissolvido [32].

Considera-se que a rolha de cortiça para vinhos espumantes contém cerca de 80% de ar [30]. A composição deste ar é semelhante à da atmosfera, ou seja, de aproximadamente 78% de N₂, 21% de O₂ e uma pequena presença de CO₂. As dimensões da rolha antes de comprimida são de aproximadamente 31 mm de diâmetro por 48 mm de altura, ocupando um volume de cerca de 36 mL [30]. Se 80% do volume da rolha for ocupada por ar, a quantidade teórica de oxigénio contido numa rolha para vinho espumante aproxima-se de 8 mg [30]. A profundidade de inserção no engarrafamento deverá ser de cerca de 24 mm (Figura 2.6) pelo que a desorção teórica de oxigénio numa rolha na cortiça para vinhos espumantes é de cerca de 4 mg [30].

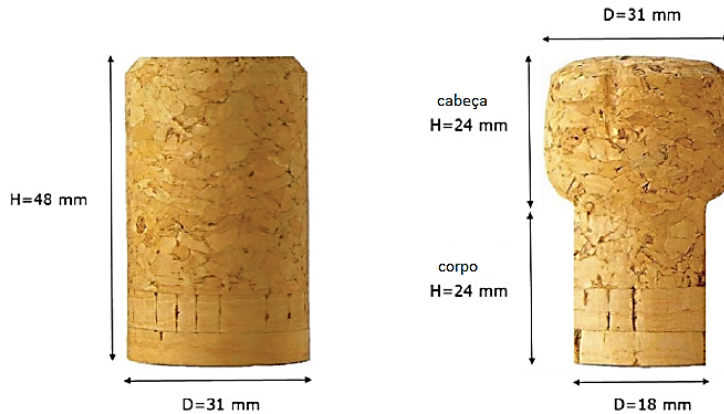


Figura 2.6 - Dimensões da rolha de cortiça para vinhos espumantes antes e depois da compressão [30].

O estudo da cinética de transmissão de oxigénio para o interior das garrafas é atualmente muito importante para a indústria do vinho, por apresentar um peso significativo na variabilidade sensorial dos vinhos engarrafados. Sabe-se atualmente que a qualidade do vinho diminui com uma exposição excessiva ao oxigénio. Contudo, uma oxigenação lenta e contínua pode ser benéfica para o seu envelhecimento [33].

Após engarrafamento, a exposição dos vinhos ao oxigénio está dependente da qualidade dos vedantes utilizados, como também do ar existente no *headspace* das garrafas. Existem três possíveis vias de entrada de oxigénio na garrafa: (1) através do vedante, (2) através da interface vedante-garrafa e (3) através da desorção e permeabilidade deste gás que ocorre no próprio vedante para a garrafa devido à sua compressão durante o momento do engarrafamento (Figura 2.7) [34].

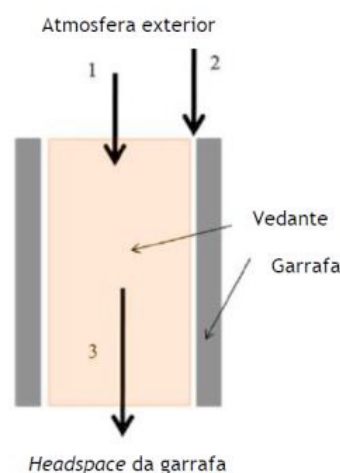


Figura 2.7 - Vias de entrada do oxigénio na garrafa após o engarrafamento do vinho [34].

As duas principais características que descrevem a capacidade de transferência de oxigénio de uma rolha distinguem-se entre o oxigénio que é libertado pela rolha que

corresponde à dessorção (OIR - *Oxygen Initial Release*) e o oxigénio que passa pela rolha que é equivalente à permeabilidade (OTR - *Oxygen Transmission Rate*) [30].

Após o engarrafamento, a taxa de acumulação de oxigénio na garrafa é muito rápida e, de seguida, diminui até atingir um estado estacionário. É possível distinguir-se duas fases: a primeira dura cerca de 100 dias e é onde a rolha sofre compressão no gargalo da garrafa e o seu diâmetro diminui de 31 mm para 18 mm correspondendo a uma libertação muito significativa de oxigénio (cerca de 3 mg/garrafa) [30, 32]. A pressão parcial de oxigénio nas cavidades da rolha aumenta acentuadamente e gera um gradiente de pressão que faz com que a rolha liberte parte do seu conteúdo gasoso para o vinho. Esta primeira etapa é chamada de dessorção ou OIR. A segunda fase é denominada de permeabilidade ou OTR e corresponde a uma transferência de oxigénio muito fraca (Figura 2.8).

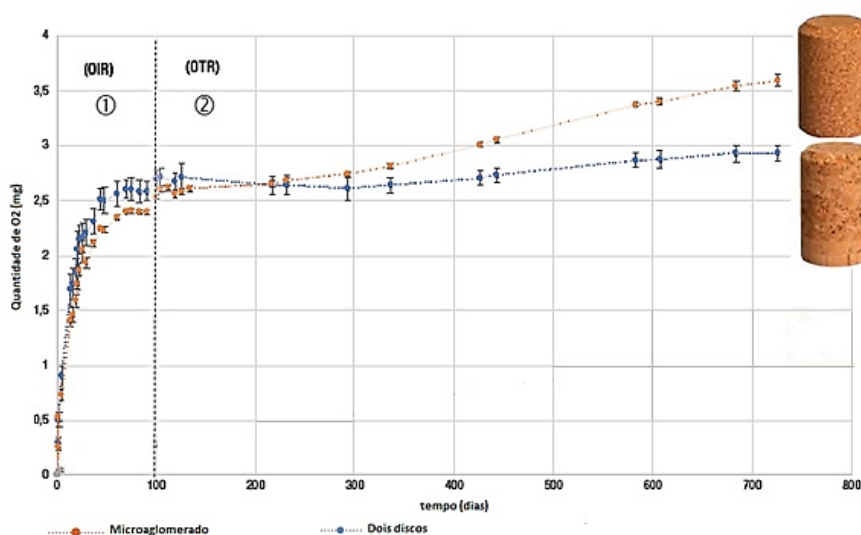


Figura 2.8 – Representação gráfica da evolução da OIR e OTR para diferentes vedantes. Adaptado da ref. [32].

Foi verificado que para a mesma profundidade de inserção ($24 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$) e para rolhas com o mesmo calibre ($31 \times 48 \text{ mm}$), a dessorção é ligeiramente mais rápida e heterogénea para os vedantes de dois discos, do que para as rolhas de microaglomerado. Pelo contrário estas rolhas apresentam um OTR bastante superior às rolhas de discos [32].

De modo a poder medir a permeabilidade das várias rolhas ao oxigénio em condições o mais próximas possíveis às de um vinho espumante (em termos de pH e pressão de CO_2), foi desenvolvido um método colorimétrico não-invasivo baseado na

observação da mudança de cor resultante da reação de oxidação-redução do azul de metileno com oxigénio, usando uma solução-modelo hidroalcoólica.

O método colorimétrico tradicionalmente utilizado para a medição da permeabilidade ao oxigénio de rolhas de vinhos tranquilos utiliza o carmin índigo como indicador Redox [33], o qual atua em valores de pH compreendidos entre 11 e 13. Uma vez que, nesta gama de pH, o CO₂ se encontra na forma de anião carbonato, não seria possível pressurizar uma garrafa com CO₂ ao nível de pressão normalmente encontrado em vinhos espumantes (superior a 5 bar). Assim, em alternativa, utilizou-se uma solução-modelo ácida e substituiu-se este indicador pelo azul de metileno, pela sua capacidade de atuar como indicador Redox numa gama de valores de pH ácido.

As formas oxidada e reduzida do azul de metileno apresentam-se na reação descrita na Figura 2.9, sendo que a sua forma oxidada apresenta um tom azul e a reduzida é incolor:

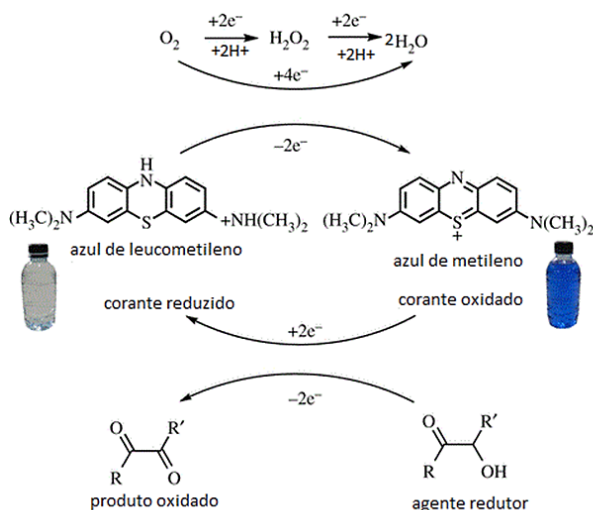


Figura 2.9 - Reação de oxidação/redução do azul de metileno (adaptado de [35]).

Com o objetivo de consumir o oxigénio presente inicialmente no sistema e reduzir o azul de metileno, utilizou-se o ácido ascórbico devido à sua capacidade redutora e ao seu uso em enologia como agente na elaboração de vinhos brancos. Na Figura 2.10 está representada a reação química entre o ácido ascórbico e oxigénio com formação de ácido dehidroascórbico e peróxido de hidrogénio como produtos do sistema reacional:

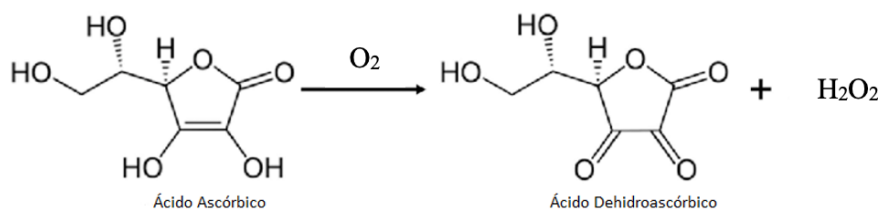
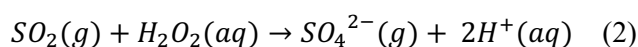
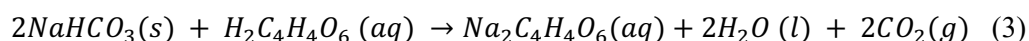


Figura 2.10 - Reação entre o ácido ascórbico e o oxigénio (adaptado de [36]).

O peróxido de hidrogénio resultante da reação é um agente fortemente oxidante que pode ser removido por reação com o dióxido de enxofre, tal como se pode observar a partir da equação (2).



Com o objetivo de simular as condições de pressurização de um vinho espumante, que conferem a forma cónica tradicional às rolhas de espumante, foi necessário proceder à pressurização de cada garrafa através da adição de hidrogenocarbonato de sódio ($NaHCO_3$) sólido colocado dentro de um tubo de ensaio, de modo a que a reação fosse atrasada, quer por razões de segurança (para evitar a formação explosiva de gás), quer para minimizar as perdas de pressão durante o engarrafamento. De forma a acidificar a solução e obter um sistema-tampão a pH ácido foi utilizado o ácido tartárico ($H_2C_4H_4O_6$), o principal ácido orgânico presente nos vinhos. Este composto reage rapidamente com o $NaHCO_3$ gerando CO_2 através da reação descrita na equação 3:



Dado que uma parte do ácido tartárico é consumida na reação descrita acima, utilizou-se uma adição com um excesso estequiométrico ligeiro de modo a estabelecer um sistema tampão de ácido tartárico/anião hidrogenotartarato a pH de cerca de 4,0.

As medições da cor foram realizadas através de um colorímetro KONICA MINOLTA CR-5 que utiliza o referencial do espaço CIELAB 1976 (Figura 2.11) para avaliar as cores de forma objetiva através dos parâmetros de cor L^* , a^* e b^* [37]. O parâmetro L^* é um indicador da luminosidade, sendo representado no eixo vertical cujos valores podem variar entre 0 (cor preta) e 100 (cor branca). Os parâmetros a^* e b^* correspondem a coordenadas cromáticas nos eixos horizontais. O eixo a^* indica a coordenada vermelho/verde da cor, onde os valores positivos correspondem ao vermelho e os negativos ao verde. Da mesma forma, o eixo b^* indica a coordenada amarelo/azul da

cor, onde valores positivos correspondem ao amarelo e os negativos ao azul (Figura 2.11) [38].

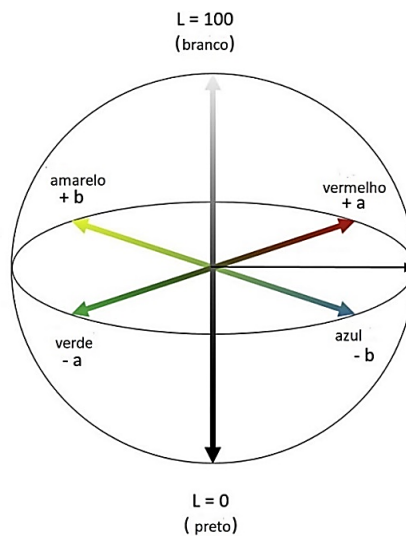


Figura 2.11 - Espaço de cores CIELAB adaptado [38].

O PreSensTM é um equipamento comercial que utiliza um método fluorimétrico não-invasivo para medir a concentração de oxigênio na fase gasosa e/ou líquida de forma contínua, sem necessidade de abrir a garrafa. O seu princípio de funcionamento é baseado na medição da fluorescência de microsensores, previamente colados na parede interna da garrafa, que contêm um fluorocromo que reage com o oxigênio. Esta reação com o oxigênio provoca uma diminuição da fluorescência (*quenching*) do fluorocromo, que é captada pelo detetor através da fibra ótica. Os microsensores podem ser colocados na zona do *headspace* para medir a quantidade de oxigênio na fase gasosa e/ou na zona do líquido, de modo a medir a concentração de oxigênio dissolvido (Figura 2.12).



Figura 2.12 - Garrafa com os microsensores PreSens utilizada na técnica de medição da fotoluminescência.

2.4.2 Comportamento do dióxido de carbono

O gás com maior importância num vinho espumante é o CO₂ uma vez que é o responsável por conferir a efervescência tão característica deste tipo de vinho.

Na primeira fermentação produzem-se cerca de 50 L de CO₂ por cada litro de mosto, sendo posteriormente perdido para a atmosfera. Após ocorrer a segunda fermentação, onde se adiciona 24 g/L de açúcar e se produz aproximadamente 11,8 g/L de CO₂, a concentração mássica de CO₂ dissolvido no vinho espumante é equivalente a metade da concentração mássica do açúcar adicionada ao vinho base para promover a fermentação secundária [27].

Os vinhos espumantes depois de produzidos são vinhos supersaturados em gás carbónico que é formado após a segunda fermentação, uma vez que as garrafas são vedadas de modo a que nenhum CO₂ escape para a atmosfera e dessa forma se mantenha dissolvido no vinho.

As moléculas de CO₂ dissolvidas no vinho e as moléculas de CO₂ provenientes da rolha de cortiça que estão no *headspace*, estabelecem um equilíbrio crescente, ao qual se pode aplicar a lei de Henry (Equação (4)) que afirma que, a uma temperatura constante, a concentração de um gás dissolvido numa solução (c) é proporcional à pressão parcial (P) do gás em equilíbrio com a solução [27].

$$c = k_H \times P_{CO_2} \quad (4)$$

Onde c é a concentração de CO₂ dissolvido (em g/L), P_{CO_2} é a pressão parcial de CO₂ na fase de vapor (em bar), k_H é a constante da lei de Henry (em g/L.bar) à temperatura em causa.

Em 1954, Agabalianz estudou a solubilidade das moléculas de CO₂ dissolvidas em função da temperatura, uma vez que se sabia que a solubilidade de um gás em solução era afetada pela temperatura e que, quanto mais baixa a temperatura, mais alta a solubilidade desse gás. A influência da temperatura na constante de Henry, pode ser traduzida pela equação do tipo Van't Hoff expressa pela equação (5) [27]:

$$k_H(T) = k_{298K} \exp \left[-\frac{\Delta H_{diss}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (5)$$

Onde k_{298K} é a constante de Henry de CO₂ dissolvido a 298 K ($\approx 1,21$ g/L.bar) ΔH_{diss} é a entalpia de dissolução de CO₂ no meio líquido (em J/mol), R é a constante dos gases ideais (8,314 J/K.mol) e T é a temperatura absoluta (em K) [27].

Assumindo que o CO₂ existente no *headspace* tem um comportamento de gás ideal, pode-se relacionar as equações (4) e (5) com a lei da conservação de massa de CO₂ (CO₂ dissolvido no vinho e CO₂ no *headspace*), uma vez que as garrafas se encontram hermeticamente vedadas, e relacionar a pressão P (em bar) do CO₂ gasoso no *headspace*, com a temperatura T (em K) do líquido na garrafa:

$$P \approx \frac{m \times R \times T}{4,4 \times 10^3 \times v + (k_H \times RT) \times V} \quad (6)$$

Onde m é a massa total de CO₂ dentro da garrafa (em g), V é o volume de vinho espumante dentro da garrafa (em L) e v é o volume do *headspace* (em L) [27].

Normalmente, a garrafa de vinho espumante tem uma capacidade de 75 cL, e contém cerca de 9 g de CO₂ dissolvido, que corresponde a um volume próximo de 5 L de CO₂ gasoso em condições normais de temperatura e pressão, sendo um volume significativo por ser responsável pela formação das bolhas desde que a garrafa é desenvolvida até o vinho ser transferido para o copo. Deste modo, P é dependente de k_H , que é dependente da T , pela equação (5) [27].

Na Figura 2.13 encontra-se representada a relação entre essas variáveis.

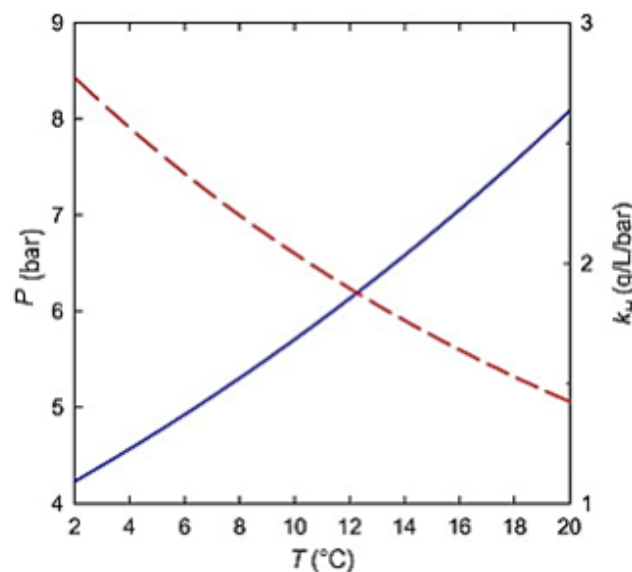


Figura 2.13 - Relação entre a temperatura e a constante k_H para o CO₂ gasoso (linha azul) e para o CO₂ dissolvido (linha vermelha), para um vinho espumante com 12,5% (V/V) de etanol e 10 g/L de açúcar. Adaptado da ref. [39].

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão abordados os materiais e os métodos utilizados e desenvolvidos, assim como o modo como todos os ensaios foram realizados para estudar o comportamento da nova rolha de espumante e para a concretização deste projeto.

3.1 Vinho espumante

Neste estudo, foi utilizado um vinho espumante bruto produzido pelo método Charmat-Martinotti (com fermentação secundária em tanque) na Cave Central da Bairrada, localizada em Anadia. O espumante foi engarrafado em garrafas de cor verde-escura com capacidade de 0,75 L (perfil apresentado no Anexo A.1) no dia 27 de julho de 2021 na presença de dois representantes da Amorim Cork (Figura 3.1).



Figura 3.1 - Fotos do engarrafamento na Cave Central da Bairrada.

Após engarrafamento, as garrafas foram transportadas e armazenadas na cave técnica da Amorim Cork (temperatura média de 20 ± 4 °C e humidade relativa de $70 \pm 8\%$).

3.2 Rolhas em estudo

Para a realização deste estudo e para comparação da nova rolha desenvolvida (RN XPÜR) com as existentes, utilizaram-se sete rolhas: duas rolhas de aglomerado obtidas a partir de granulado com dimensões 3 - 7 mm e com discos de cortiça natural e cinco rolhas de microaglomerado obtidas a partir de granulado com dimensões 0,5 - 2 mm.

As rolhas com um disco (1D), com dois discos (2D) e com microgranulado Xpür (RN XPÜR) foram produzidas na Amorim Champcork. As restantes rolhas foram obtidas junto de outros produtores do grupo Amorim, JUMP e JUMP CRISTAL (SOCORI/Bourrassé) e COMPAC (Trefinos), e da concorrência MYTIK produzida pela Oeneo/Diam (Figura 3.2).



Figura 3.2 - Rolhas usadas no estudo.

Dado que foram utilizadas as rolhas disponíveis no mercado, o seu diâmetro não foi sempre o mesmo (Tabela 3.1). O diâmetro mínimo foi de 30 mm e o máximo de 31 mm.

Tabela 3.1 - Dimensões das rolhas em estudo.

Rolha	Comprimento (mm) x Diâmetro (mm)
COMPAC	48 x 30,5
JUMP	48 x 30
JUMP CRISTAL	48 x 30
MYTIK	48 x 31
RN XPÜR	48 x 31
1D	48 x 30
2D	48 x 31

3.3 Testes físico-mecânicos

Para assegurar o bom desempenho da rolha em desenvolvimento, foi feita a sua caracterização e comparada com a das rolhas já existentes. Foram utilizados alguns equipamentos como o MedCork (Figura 3.3 – I), que permite medir, individualmente, a humidade no corpo e nos discos, o comprimento, a massa e a massa volúmica da rolha; o CITCork (Figura 3.3 – II), que permite medir as forças de compressão, de inserção e de relaxação da rolha em condições reais de engarrafamento e captar uma fotografia da zona do gargalo com o objetivo de se observarem possíveis defeitos mecânicos [40] e o TorsiLab (Figura 3.3 – III), que determina o momento, ângulo e tensão de torção necessária para partir a rolha.



Figura 3.3 - Equipamentos utilizados na caracterização inicial: I) MedCork [41], II) CITCork [40] e III) TorsiLab [42].

Os resultados dos testes realizados inicialmente (descritos adiante na secção Resultados e Discussão) serviram como base de comparação do comportamento das diferentes rolhas desde o momento da sua inserção no gargalo da garrafa até à sua abertura aos 3, 7 e 10 meses.

Para realizar a abertura de garrafas, especialmente no caso dos vinhos espumantes com elevada pressão, as rolhas têm de ser sujeitas a descolamento e a extração, podendo as respetivas forças de descolamento e extração ser medidas. Paralelamente, foi determinada a recuperação diametral das rolhas bem como a sua absorção a líquido.

Passados 3, 7 e 10 meses de engarrafamento mediram-se as forças de descolamento e extração das rolhas utilizando o ExtraLab (Figura 3.4) e registou-se o diâmetro da rolha na base utilizando um paquímetro. A partir destas medições determinou-se a recuperação diametral, definida como o quociente entre o diâmetro da base da rolha após extração da garrafa e o seu diâmetro original (antes de inserção na

garrafa), ao longo do tempo, nomeadamente ao fim de 60 minutos. Para avaliar a capacidade que a rolha tem em reter o líquido no seu interior (absorção) foi obtido, com o auxílio de uma balança analítica digital, o peso de cada rolha após extração e comparado com o seu peso inicial (quociente da diferença entre a massa final e inicial e a sua massa inicial).



Figura 3.4 – ExtraLab [43].

3.4 Medição de dióxido de carbono

O controlo do CO₂ foi realizado através de um afrómetro a laser L-PRO (Figura 3.5). Este equipamento permite a quantificação da pressão total, da pressão parcial de CO₂ e da concentração de CO₂ dissolvido no líquido existente no interior da garrafa, sem necessidade de a abrir. O equipamento dispõe ainda de uma sonda de temperatura que regista a temperatura dos gases no *headspace* e calcula os valores de pressão corrigida à temperatura de 20 °C.



Figura 3.5 - Afrómetro a laser L-PRO.

O princípio de medição é baseado na absorção de radiação infravermelha pelas moléculas de CO₂. O equipamento emite um feixe luminoso (Laser) na gama do infravermelho que atravessa o *headspace* e é atenuado pelas moléculas de CO₂ presentes. A largura da linha de absorção, registada pelo detetor, está relacionada com a pressão total e a sua intensidade com a concentração de CO₂ no *headspace* [44].

Para a medição destes parâmetros, cada garrafa foi previamente invertida, com o objetivo de promover o equilíbrio entre fases, e só depois colocada verticalmente na base do suporte do equipamento. A base foi girada de modo a travar e a centrar a garrafa e a altura da garrafa ajustada de modo a que o Laser pudesse atravessar a zona do *headspace*.

3.5 Estudo da permeabilidade ao oxigénio

Paralelamente ao estudo do comportamento das várias rolhas em teste no vinho, foi estudada a sua permeabilidade ao oxigénio através de dois métodos diferentes:

- i) por colorimetria, utilizando uma reação de oxidação-redução, em garrafas transparentes de 0,75 L (perfil no Anexo A.2) e vedadas com as rolhas de cortiça a estudar e;
- ii) por fotoluminescência, em garrafas transparentes de 0,75 L (perfil no Anexo A.3) com dois microsensores colados no seu interior (um no *headspace* e outro no corpo da garrafa) e vedadas com as mesmas rolhas do método anterior.

3.5.1 Método colorimétrico

Para o ensaio de engarrafamento foram preparados 32 L de uma solução-modelo com uma concentração de etanol a 12% (v/v), 22 g/L de ácido tartárico e 0,1 g/L de azul de metileno, como indicador redox. De seguida, transferiu-se 73 cL desta solução para garrafas transparentes de 75 cL e adicionou-se a cada garrafa 2 mL de dióxido de enxofre a 6% (v/v) e 2 mL de ácido ascórbico com uma concentração de 33,5 g/L para reduzir completamente o azul de metileno e o oxigénio presente inicialmente no sistema reacional. Imediatamente antes do engarrafamento, foi colocado um tubo de ensaio com 12 g de hidrogenocarbonato de sódio de modo a pressurizar as garrafas à pressão parcial (a 20 °C) de cerca de 5,0 bar de CO₂ e a simular as condições aproximadas de um vinho espumante.

Foram preparadas 32 garrafas correspondentes a 4 réplicas de cada uma das 7 rolhas em estudo mais uma rolha adicional de 3 discos (3D), para efeito de comparação das permeabilidades ao oxigénio das várias rolhas. O engarrafamento/arrolhamento foi realizado na Amorim Champcork, numa máquina de engarrafamento F. Valentin E.F.D. (Epernay), com 1 maxila.

Para medir a cor da solução, as garrafas foram agitadas para que o oxigénio existente fosse dissolvido e controlou-se a sua temperatura de armazenamento (ligeiramente inferior à temperatura ambiente). Posteriormente, foram colocadas em posição horizontal, tendo a medição da cor sido efetuada na zona imediatamente abaixo do gargalo como ilustrado na Figura 3.6.



Figura 3.6 - Colorímetro KONICA MINOLTA CR-5 utilizado nos ensaios realizados.

3.5.2 Método fluorimétrico

No presente trabalho, as medições de oxigénio foram realizadas através do equipamento Fibox 4 (Figura 3.7).



Figura 3.7 - Equipamento utilizado na técnica de medição da fotoluminescência: (1) Equipamento; (2) Fibra ótica; (3) Sensor de temperatura.

Neste ensaio foram utilizadas as mesmas oito rolhas utilizadas no ensaio do método colorimétrico e oito garrafas de vidro de 75 cL transparentes (perfil no Anexo A.3) com sensores previamente calibrados. Apenas foi utilizada uma garrafa por tipo de rolha.

Como solução-modelo utilizou-se novamente uma solução hidro-alcoólica a 12% (v/v) com 22 g/L de ácido tartárico e procedeu-se à inertização das garrafas através de uma corrente de argon. Imediatamente antes de se proceder ao arrolhamento colocou-se em cada garrafa um tubo de ensaio com 12 g de hidrogenocarbonato de sódio, como no ensaio do método colorimétrico, de forma a pressurizar as garrafas a 5-6 bar de pressão parcial de CO₂ (a 20 °C).

3.6 Análise Sensorial

Aos 7 e 10 meses de engarrafamento foram realizadas sessões de análise sensorial na sala de provas da Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes (CVRVV), por um painel de provadores especialistas. Esta sala dispõe de cabines de prova individuais com condições normalizadas de luminosidade e de ambiente de prova (Figura 3.8).

A avaliação sensorial dos vinhos foi feita às cegas, utilizando um modelo de prova descritiva. Cada provador avaliou individualmente os seguintes parâmetros: intensidade de espuma, intensidade corante, intensidade aromática, qualidade aromática, oxidação, redução, amargor, acidez e defeitos, numa escala entre 0 (mínimo) e 5 (máximo).



Figura 3.8 - Cabine de prova para uma série de 14 copos utilizada na análise sensorial

3.7 Análises Físico-químicas

Foram realizadas análises físico-químicas sumárias ao vinho numa fase inicial, logo após o engarrafamento e passados 7 e 10 meses em garrafa, com o objetivo de monitorizar a sua evolução ao longo do tempo. Para tal, foi quantificada a concentração de SO₂ livre e de SO₂ total presente no vinho e foram medidas as densidades óticas (DO) aos comprimentos de onda de 280 nm e 420 nm.

O SO₂ na sua forma livre atua como um antioxidante e agente antimicrobiano, reagindo com o oxigénio, impedindo a oxidação do vinho, e dificultando o desenvolvimento de microrganismos desfavoráveis à evolução do mesmo, respetivamente. A densidade ótica a 280 nm indica a quantidade de polifenóis dissolvidos no vinho e a 420 nm indica a quantidade de pigmentos castanhos (resultantes da oxidação) presentes no vinho.

A quantificação do SO₂ foi feita por titulação potenciométrica e as densidades óticas, por espectrofotometria de absorção no UV-visível através do método oficial do OIV (OIV-AS2-07B:2009), no qual a medição da absorvância é efetuada numa cuvete com percurso ótico de 1 mm sendo o valor final convertido para um valor equivalente a um percurso ótico de 1 cm. Estas análises foram realizadas externamente pelo laboratório da CVRVV.

3.8 Análise Estatística

Foram realizados testes estatísticos para todos os parâmetros estudados utilizando o software XLSTAT versão 2020.2.3 da Addinsoft (Paris, França). Numa primeira fase, realizou-se um teste de normalidade (Shapiro-Wilk) e, nos casos em que se verificou que os parâmetros seguiam uma distribuição normal, aplicou-se um teste de variância (ANOVA) seguido de um teste de comparação post-hoc de Tukey HSD nos casos em que se observaram diferenças. Dentro de cada grupo das rolhas em estudo, foi assumida uma distribuição normal.

Nas situações em que os resultados não seguiam uma distribuição normal, foi utilizado o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis seguido do teste de comparação por pares de Dunn, nos casos em que foram detetadas diferenças estatísticas entre grupos.

O critério de significância estatística aplicado em todos os testes foi 95% de confiança ($p = 0,05$).

4. Resultados e Discussão

4.1 Parâmetros Físico-Mecânicos

Para assegurar que a rolha desenvolvida tivesse um bom desempenho como vedante para vinho espumante, foi necessário, inicialmente, fazer a sua caracterização dimensional e realizar testes físico-mecânicos com o objetivo de comparar o seu comportamento com o das rolhas já existentes.

4.1.1 Parâmetros dimensionais

Na Tabela 4.1 encontram-se os valores médios e os respectivos desvios-padrão dos parâmetros dimensionais iniciais das rolhas em estudo, medidos no MedCork. Estes valores foram obtidos previamente à realização do trabalho e fornecidos pela Amorim.

Tabela 4.1 - Valores médios e desvios-padrão dos parâmetros dimensionais das rolhas estudadas para n = 32.

Rolha	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Ovalidade (mm)
MYTIK	48,32 ± 0,03	31,16 ± 0,01	0,02 ± 0,01
JUMP	48,02 ± 0,07	30,03 ± 0,05	0,03 ± 0,02
COMPAC	48,13 ± 0,14	30,43 ± 0,07	0,03 ± 0,02
JUMP CRISTAL	48,00 ± 0,04	31,07 ± 0,01	0,03 ± 0,02
RN XPÜR	48,05 ± 0,05	31,12 ± 0,02	0,03 ± 0,02
1D*	48,00 ± 0,50	30,00 ± 0,50	<1
2D*	48,00 ± 0,50	31,00 ± 0,30	<1

*Especificações da Amorim Champcork

Como esperado, verificam-se diferenças no diâmetro das rolhas utilizadas, variando entre 30,00 ± 0,50 e 31,16 ± 0,01 mm.

4.1.2 Parâmetros gravimétricos

Na Tabela 4.2 encontram-se os valores médios e os respetivos desvios-padrão dos parâmetros gravimétricos obtidos através da análise das sete rolhas estudadas numa fase inicial no MedCork. Estes valores foram obtidos previamente à realização do trabalho e fornecidos pela Amorim.

Tabela 4.2 - Valores médios e desvios-padrão dos parâmetros gravimétricos das rolhas estudadas para n = 32.

Rolha	Humidade corpo (%)	Massa (g)	Massa volúmica (kg/m ³)
MYTIK	3,61 ± 0,08	9,68 ± 0,11	267,0 ± 2,6
JUMP	4,65 ± 0,11	9,65 ± 0,31	283,5 ± 8,8
COMPAC	4,29 ± 0,26	9,66 ± 0,30	275,8 ± 8,0
JUMP CRISTAL	4,42 ± 0,08	8,73 ± 0,28	240,0 ± 7,5
RN XPÜR	4,43 ± 0,05	9,82 ± 0,13	268,7 ± 3,3
1D*	5,20 ± 0,20	9,12 ± 0,30	262,7 ± 2,9
2D*	5,24 ± 0,20	9,38 ± 0,10	257,3 ± 2,2

*Valores de referência da Amorim Champcork (média de janeiro - maio 2021)

Comparando as rolhas de microaglomerado com as rolhas de discos, verifica-se que as de microaglomerado apresentam um valor de humidade inferior às de discos. Uma vez que, algumas das rolhas em estudo são de marcas concorrentes, não é possível apontar justificações para este facto. Pode, no entanto, supor-se estar relacionado com a quantidade e o tipo de cola utilizada no seu fabrico.

É expectável que as rolhas de microaglomerado apresentem valores mais elevados de massa volúmica quando comparadas às rolhas de discos, uma vez que, os espaços vazios existentes entre os grânulos são preenchidos com cola, com densidade superior à da cortiça. Através da Tabela 4.2, pode verificar-se que com exceção da rolha JUMP CRISTAL, as restantes rolhas de microaglomerado apresentam valores mais elevados de massa volúmica relativamente às rolhas com discos. Dentro das rolhas aglomeradas, a rolha de dois discos é a que tem mais cortiça natural na sua composição relativamente às restantes rolhas, e por isso, a que apresenta um valor mais baixo para a massa volúmica, como seria de esperar.

4.1.3 Forças de torção e compressão/inserção

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores médios e os respectivos desvios-padrão das forças medidas das sete rolhas estudadas inicialmente no TorsiLab e no CITCork. Estes valores foram obtidos previamente à realização do trabalho e fornecidos pela Amorim.

Tabela 4.3 - Valores médios e desvios-padrão das forças de torção e de compressão/inserção das rolhas estudadas para n = 32.

Rolha	Momento torção (daN.cm)	Ângulo torção (graus)	Tensão corte (daN/cm ²)	Força compressão (daN)	Força inserção (daN)
MYTIK	57,2 ± 1,2	58,0 ± 2,5	9,60 ± 0,21	1224 ± 33	115 ± 10
JUMP	60,5 ± 1,2	62,2 ± 3,4	11,40 ± 0,23	1194 ± 98	189 ± 12
COMPAC	56,0 ± 2,9	65,6 ± 3,2	10,12 ± 0,51	1204 ± 89	174 ± 11
JUMP CRISTAL	52,1 ± 1,9	58,8 ± 3,2	9,80 ± 0,32	928 ± 56	92,9 ± 4,5
RN XPÜR	56,8 ± 1,2	64,8 ± 1,8	9,60 ± 0,18	1145 ± 49	109 ± 2,7
1D*	53,0 ± 1,9	54,0 ± 1,4	10,00 ± 0,40	1042 ± 31	102 ± 3,6
2D*	56,0 ± 2,1	54,0 ± 1,8	10,00 ± 0,40	1008 ± 128	102 ± 3,7

*Valores de referência da Amorim Champcork (média de janeiro - maio 2021)

No que diz respeito às características mecânicas de arrolhamento, particularmente às forças de compressão e inserção, é esperado que as rolhas de microaglomerado necessitem de maior força de compressão e inserção devido às suas características, em particular à inexistência de cortiça natural que confere maior elasticidade ao corpo da rolha comparativamente ao microaglomerado. Através da Tabela 4.3, verifica-se que, apesar das diferenças não serem significativas, com exceção da rolha JUMP CRISTAL, as restantes rolhas de microaglomerado necessitam de maior força de compressão e inserção. Também se pode verificar que as rolhas MYTIK e RN XPÜR quebraram a uma tensão de corte inferior, apesar dos valores estarem dentro da gama normal expectável (≥ 6 daN/cm²) para uma rolha de espumante. A quantidade de cola e as suas características mecânicas poderão justificar a sua menor resistência a este esforço.

4.1.4 Forças de descolamento/extração

Os valores médios com os respetivos desvios-padrão dos parâmetros físico-mecânicos referentes aos testes realizados às sete rolhas estudadas após 3, 7 e 10 meses em garrafa encontram-se apresentados nos gráficos seguintes.

Foi assumida uma distribuição normal dentro de cada grupo de rolhas estudado. Por outro lado, uma vez que em todos os parâmetros estudados se observaram desvios da normalidade entre os diferentes grupos de rolhas, aplicou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para comparar os resultados.

Como se observa no gráfico da Figura 4.1, a rolha que teve valores inferiores de forças de descolamento em todos os pontos de amostragem (3, 7 e 10 meses) foi a JUMP CRISTAL. Por outro lado, a que ofereceu maior resistência ao descolamento foi a rolha MYTIK. A nova rolha (RN XPÜR) apresentou forças de descolamento superiores às da rolha JUMP CRISTAL nos três pontos de ensaio (aos 3, 7 e 10 meses).

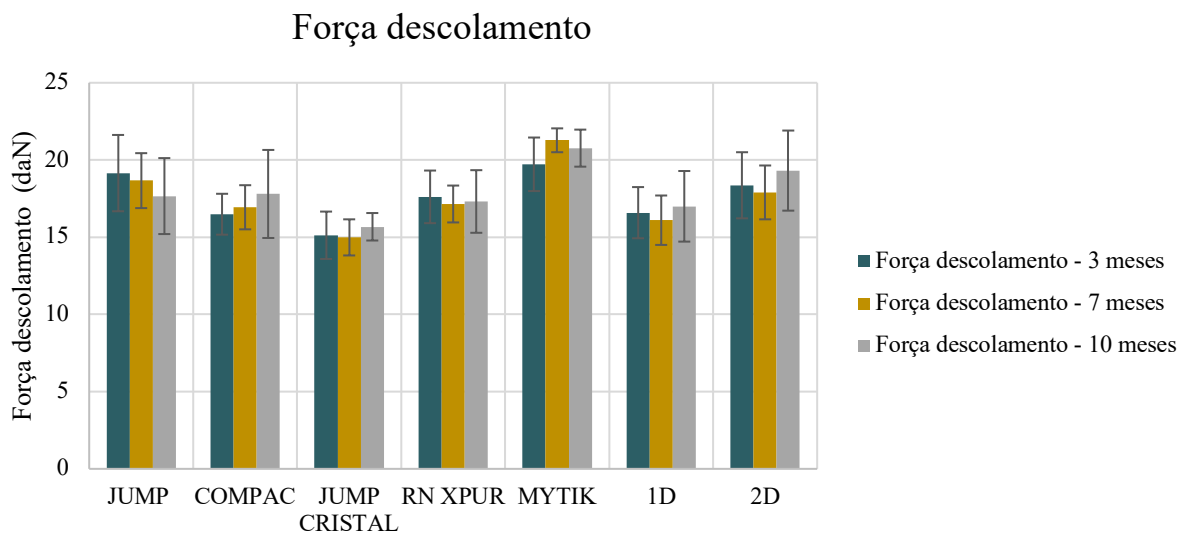


Figura 4.1 - Representação da média para $n = 8$ medições com as respetivas barras de erro (desvios-padrão) da força de descolamento dos vedantes em estudo.

O teste de Kruskal-Wallis mostrou existirem diferenças significativas na força de descolamento das rolhas em estudo aos 3, 7 e 10 meses. Na Tabela 4.4 é possível verificar que existiram diferenças significativas entre rolhas, sendo os valores inferiores para a JUMP CRISTAL em todos os pontos de análise e superiores para a MYTIK aos 3, 7 e 10 meses. A nova rolha (RN XPÜR) registou valores intermédios de forças de descolamento comparativamente às restantes.

Tabela 4.4 – Forças de descolamento das rolhas em ensaio aos 3, 7 e 10 meses de engarrafamento.

Rolha	Força descolamento (3 meses)	Força descolamento (7 meses)	Força descolamento (10 meses)
JUMP CRISTAL	15,1 ± 1,5 ^A	14,9 ± 1,2 ^A	15,7 ± 1,4 ^A
COMPAC	16,5 ± 1,3 ^{AB}	16,9 ± 1,4 ^{AB}	17,8 ± 2,4 ^{AB}
MYTIK	19,7 ± 1,7 ^B	21,28 ± 0,77 ^C	20,8 ± 1,7 ^B
JUMP	19,2 ± 2,5 ^B	18,7 ± 1,8 ^{BC}	17,7 ± 1,9 ^{AB}
RN XPÜR	17,6 ± 1,7 ^{AB}	17,2 ± 1,2 ^{AB}	17,3 ± 1,1 ^{AB}
1D	16,6 ± 1,7 ^{AB}	16,1 ± 1,6 ^{AB}	17,0 ± 1,2 ^{AB}
2D	18,4 ± 2,1 ^B	17,9 ± 1,7 ^{ABC}	19,3 ± 2,1 ^B

Médias e desvios-padrão de oito medições; as letras indicam grupos estatísticos diferentes (teste de comparação em pares de Dunn, $p = 0,05$)

De acordo com a Figura 4.2, verifica-se que a rolha que requer uma menor força de extração vertical é a JUMP CRISTAL e a que requer maior é a JUMP, o que poderá ser explicado pela última apresentar maior densidade comparativamente à primeira. A nova rolha (RN XPÜR) apresenta uma força de extração menor relativamente à MYTIK, mas maior comparativamente à JUMP CRISTAL.

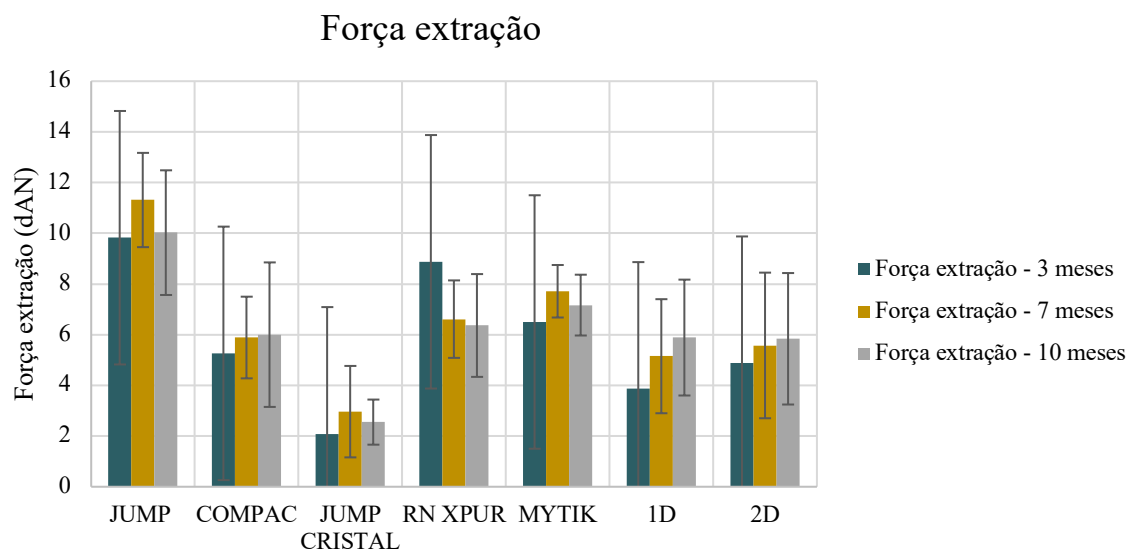


Figura 4.2 - Representação para $n = 8$ medições com as respetivas barras de erro (desvios-padrão) da força de extração dos vedantes em estudo.

Foi assumida uma distribuição normal dentro de cada grupo de rolhas estudado.

O teste de Kruskal-Wallis, mostrou existirem diferenças significativas na força de extração vertical das rolhas em estudo aos 3, 7 e 10 meses, com valores inferiores para a rolha JUMP CRISTAL e superiores para a rolha JUMP nos três pontos de amostragem. A nova rolha (RN XPÜR) voltou a registar valores intermédios relativamente às restantes rolhas do ensaio (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Forças de extração das rolhas em ensaio aos 3, 7 e 10 meses de engarrafamento.

Rolha	Força extração (3 meses)	Força extração (7 meses)	Força extração (10 meses)
JUMP CRISTAL	2,1 ± 1,0 ^A	2,9 ± 1,8 ^A	2,55 ± 0,89 ^A
COMPAC	5,3 ± 2,5 ^{AB}	5,9 ± 1,6 ^{AB}	6,0 ± 2,8 ^{AB}
MYTIK	6,5 ± 1,7 ^{AB}	7,7 ± 1,0 ^{BC}	7,2 ± 1,2 ^B
JUMP	9,8 ± 1,9 ^B	11,3 ± 1,9 ^C	10,0 ± 2,4 ^B
RN XPÜR	8,9 ± 9,8 ^{AB}	6,6 ± 1,5 ^{ABC}	6,4 ± 2,0 ^{AB}
1D	3,9 ± 2,2 ^A	5,2 ± 2,3 ^{AB}	5,9 ± 2,3 ^{AB}
2D	4,9 ± 2,2 ^{AB}	5,6 ± 2,9 ^{AB}	5,8 ± 2,5 ^{AB}

Médias e desvios-padrão de oito medições; as letras indicam grupos estatísticos diferentes (teste de comparação em pares de Dunn, $p = 0,05$)

4.1.5 Taxa de recuperação diametral

A recuperação diametral está diretamente relacionada com a elasticidade da rolha e quanto maior for, mais fácil será a sua adaptação ao gargalo da garrafa e, conseqüentemente, melhor será a sua vedação.

De acordo com o gráfico da Figura 4.3, verifica-se que as rolhas com maior recuperação diametral foram a JUMP e a 2D. A rolha que apresenta maior dificuldade em recuperar o seu diâmetro e, por isso, a que apresenta menor elasticidade foi a rolha COMPAC. A rolha em desenvolvimento (RN XPÜR) apresenta uma recuperação diametral muito semelhante à rolha MYTIK.

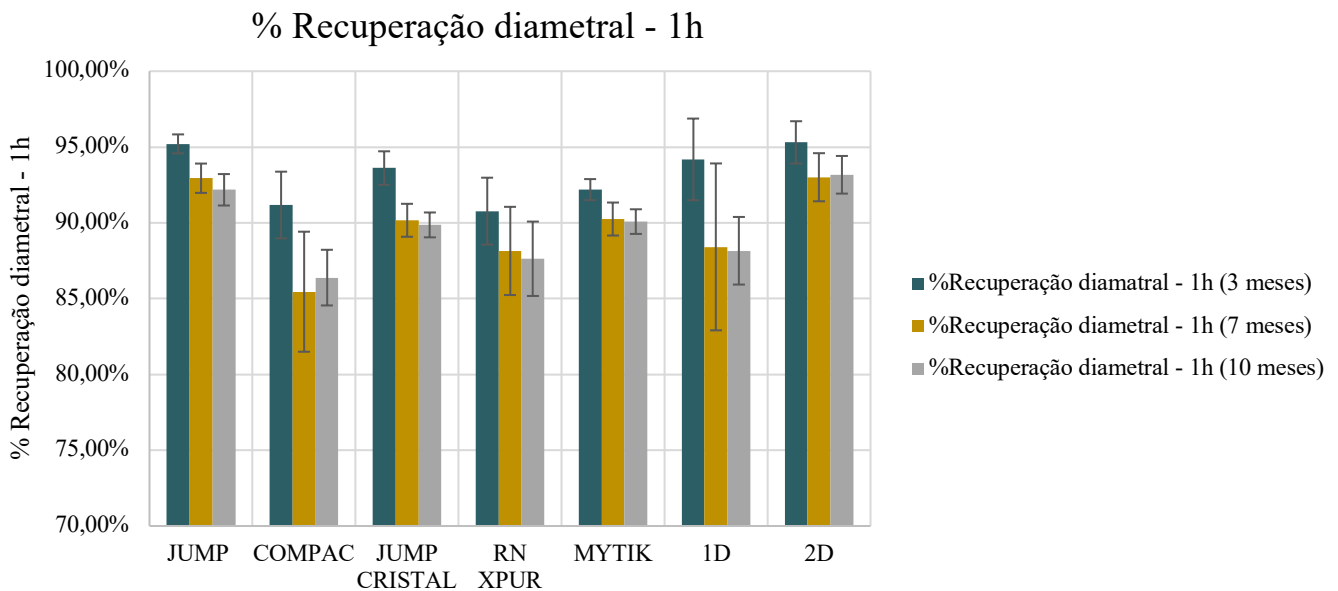


Figura 4.3 - Representação para n = 8 medições com as respectivas barras de erro (desvios-padrão) da recuperação diametral dos vedantes em estudo.

Foi assumida uma distribuição normal dentro de cada grupo de rolhas estudado.

Através do teste de Kruskal-Wallis, observaram-se diferenças estatisticamente significativas na recuperação diametral das rolhas em estudo aos 3, 7 e 10 meses. Observando a Tabela 4.6, verifica-se que as rolhas RN XPÜR, COMPAC e 1D foram as que tiveram menor recuperação nos três pontos de amostragem enquanto as rolhas JUMP e 2D foram as que tiveram maior.

Tabela 4.6 – Recuperação diametral das rolhas em ensaio aos 3, 7 e 10 meses de engarrafamento.

Rolha	Recuperação diametral (3 meses)	Recuperação diametral (7 meses)	Recuperação diametral (10 meses)
JUMP CRISTAL	0,94 ± 0,01 ^{AB}	0,90 ± 0,01 ^{AB}	0,90 ± 0,01 ^{AB}
COMPAC	0,91 ± 0,02 ^A	0,85 ± 0,04 ^A	0,86 ± 0,02 ^A
MYTIK	0,92 ± 0,01 ^{AB}	0,90 ± 0,01 ^{AB}	0,90 ± 0,01 ^{AB}
JUMP	0,95 ± 0,01 ^B	0,93 ± 0,01 ^B	0,92 ± 0,01 ^B
RN XPÜR	0,91 ± 0,02 ^A	0,88 ± 0,03 ^{AB}	0,88 ± 0,03 ^A
1D	0,94 ± 0,03 ^A	0,88 ± 0,06 ^A	0,88 ± 0,02 ^A
2D	0,95 ± 0,01 ^B	0,93 ± 0,02 ^B	0,93 ± 0,01 ^B

Médias e desvios-padrão de oito medições; as letras indicam grupos estatísticos diferentes (teste de comparação em pares de Dunn, $p = 0,05$)

4.1.6 Absorção

De acordo com o gráfico da Figura 4.4, verifica-se que a rolha com menor absorção foi a 1D ao fim de 3 e 10 meses e a JUMP CRISTAL ao fim de 7 meses em garrafa. A rolha que apresentou maior absorção foi a 2D. A rolha RN XPÜR apresenta valores de absorção semelhantes à rolha MYTIK.

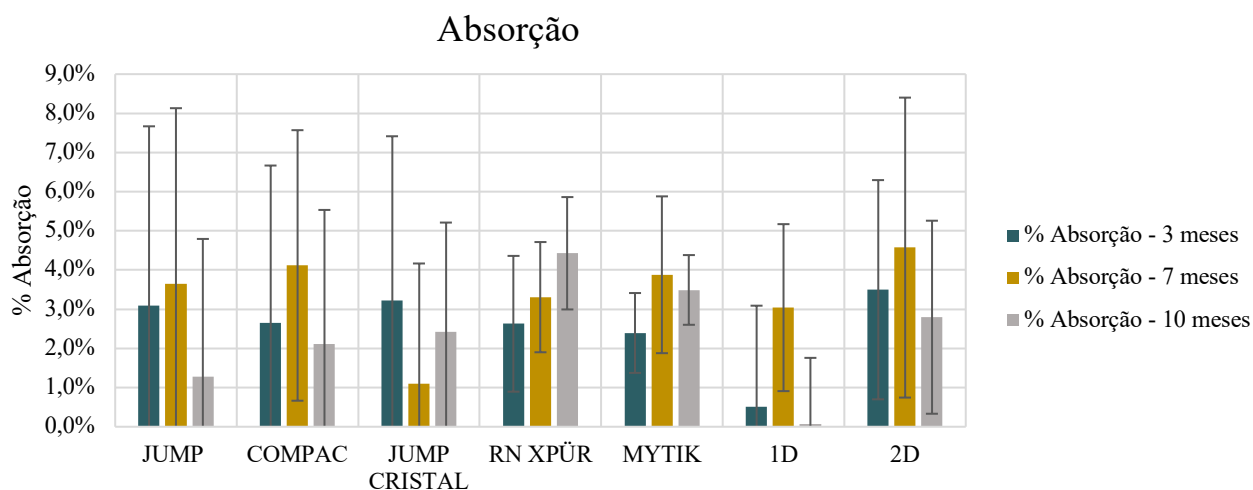


Figura 4.4 - Representação para n=8 medições com as respectivas barras de erro (desvios-padrão) da absorção dos vedantes em estudo.

Foi assumida uma distribuição normal dentro de cada grupo de rolhas estudado.

O teste de Kruskal-Wallis mostrou não existirem diferenças (a um grau de significância de 95%) na absorção aos 3 e 7 meses entre as rolhas em estudo. Contudo,

verificaram-se diferenças estatisticamente significativas aos 10 meses entre as rolhas RN XPÜR e 1D, como se pode verificar através da Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Absorção das rolhas em ensaio aos 3, 7 e 10 meses de engarrafamento.

Rolha	Absorção (3 meses)	Absorção (7 meses)	Absorção (10 meses)
JUMP CRISTAL	0,032 ± 0,042 ^A	0,011 ± 0,031 ^A	0,024 ± 0,028 ^{AB}
COMPAC	0,027 ± 0,040 ^A	0,041 ± 0,035 ^A	0,021 ± 0,034 ^{AB}
MYTIK	0,024 ± 0,010 ^A	0,039 ± 0,020 ^A	0,035 ± 0,009 ^{AB}
JUMP	0,031 ± 0,046 ^A	0,036 ± 0,045 ^A	0,013 ± 0,035 ^{AB}
RN XPÜR	0,026 ± 0,017 ^A	0,033 ± 0,014 ^A	0,044 ± 0,014 ^B
1D	0,005 ± 0,026 ^A	0,030 ± 0,021 ^A	0,001 ± 0,017 ^A
2D	0,035 ± 0,028 ^A	0,046 ± 0,038 ^A	0,028 ± 0,025 ^{AB}

Médias e desvios-padrão de oito medições; as letras indicam grupos estatísticos diferentes (teste de comparação em pares de Dunn, $p = 0,05$)

Na Figura 4.5, pode observar-se a homogeneidade das rolhas em estudo através do seu aspeto visual aos 3, 7 e 10 meses em garrafa.



Figura 4.5 - Aspeto visual das rolhas em estudo aos a) 3 meses, b) 7 meses e c) 10 meses de engarrafamento.

4.2 Retenção do dióxido de carbono

O estudo da capacidade de retenção da pressão de CO₂ nos sete vedantes em estudo foi efetuado através de leituras realizadas no afrómetro a laser aos 7 e 10 meses em garrafa.

Nos gráficos das Figuras 4.6 a 4.7 estão apresentadas a pressão total, a pressão de CO₂ e a concentração de CO₂ dissolvido no vinho naqueles períodos de tempo.

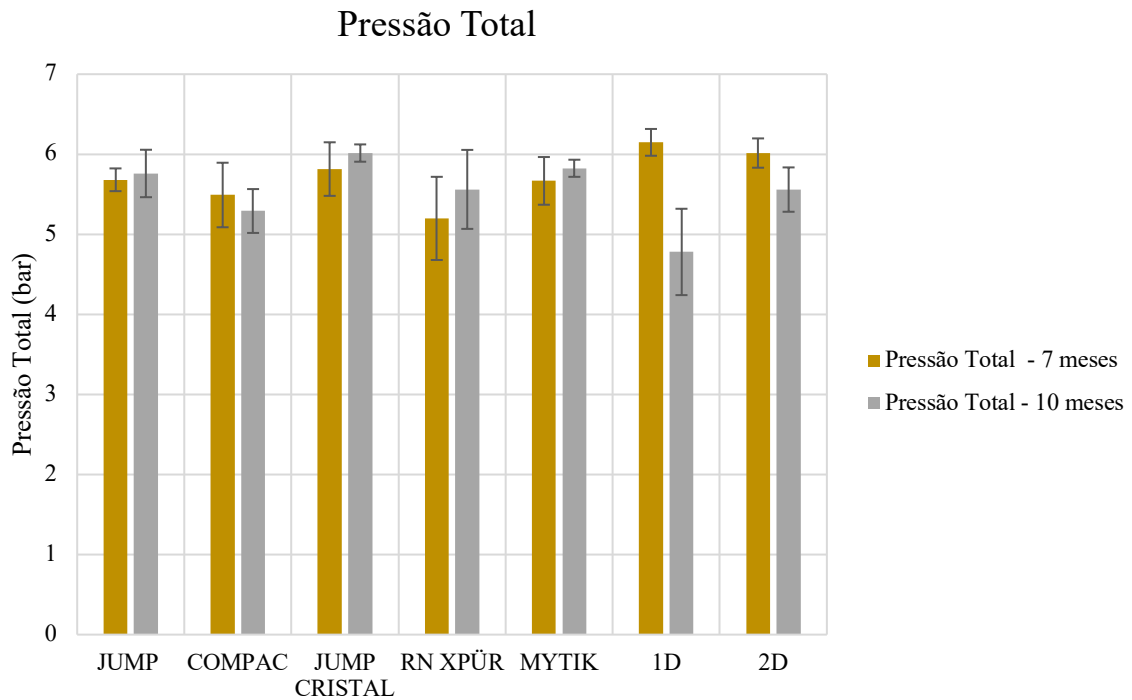


Figura 4.6 - Representação para n = 8 medições com as respetivas barras de erro (desvio-padrão) da pressão total corrigida a 20°C existente no interior das garrafas vedadas com as rolhas em estudo.

De acordo com o gráfico da Figura 4.7, verifica-se que a rolha com maior retenção de CO₂ foi a 1D e a JUMP CRISTAL aos 7 e 10 meses, respetivamente.

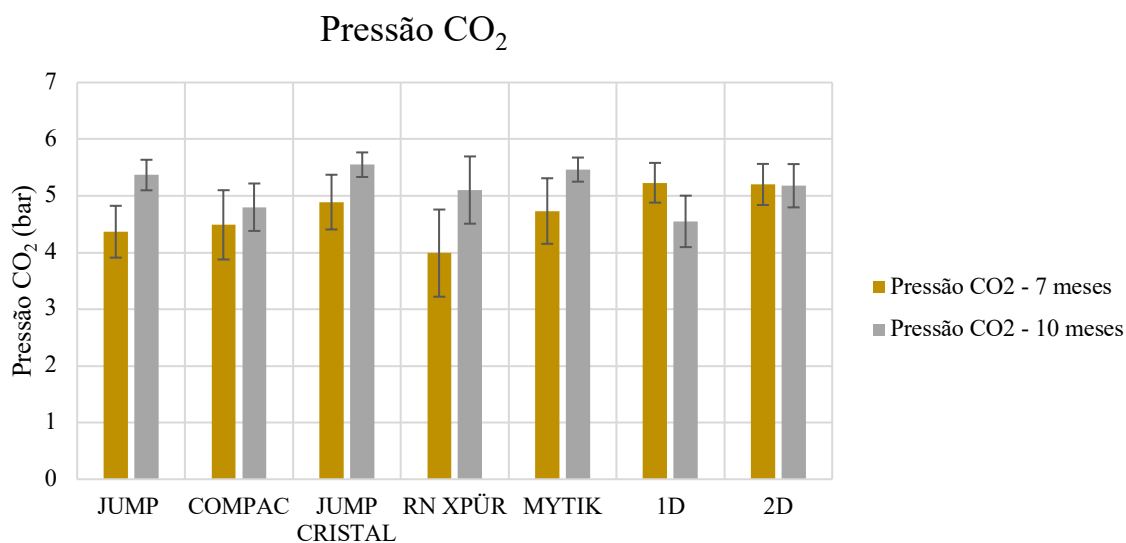


Figura 4.7 – Representação para n = 8 medições com as respetivas barras de erro (desvio-padrão) da pressão de CO₂ corrigida a 20°C existente no interior das garrafas vedadas com as rolhas em estudo.

De acordo com o gráfico da Figura 4.8, verifica-se que a rolha com a qual se obteve uma maior concentração de CO₂ dissolvido foi a 1D e a JUMP CRISTAL aos 7 e 10 meses, respetivamente.

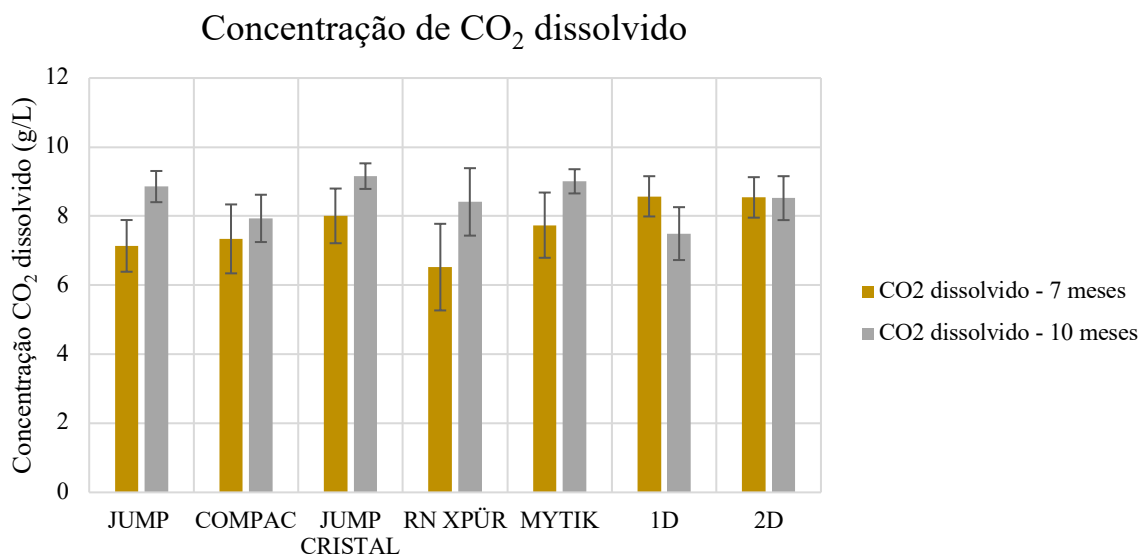


Figura 4.8 – Representação para n=8 medições com as respetivas barras de erros (desvio-padrão) da concentração de CO₂ dissolvido no interior das garrafas vedadas com as rolhas em estudo.

Foi assumida uma distribuição normal dentro de cada grupo de rolhas estudado.

O teste de Kruskal-Wallis mostrou existirem diferenças entre rolhas nos três parâmetros (pressão total, pressão parcial de CO₂ e concentração de CO₂ dissolvido) aos 7 e 10 meses. No primeiro ponto (aos 7 meses) os valores inferiores foram registados para a rolha RN XPÜR e os superiores para a rolha 1D; contudo, aos 10 meses as garrafas com rolhas 1D tiveram os valores mais baixos enquanto as garrafas com rolhas JUMP CRISTAL tiveram os valores mais altos (Tabela 4.8 a 4.10).

Tabela 4.8 - Pressão Total corrigida a 20°C em ensaios aos 7 e 10 meses de engarrafamento.

Rolha	Pressão total (7 meses)	Pressão total (10 meses)
JUMP CRISTAL	5,82 ± 0,34 ^{ABC}	6,02 ± 0,11 ^C
COMPAC	5,49 ± 0,40 ^{AB}	5,29 ± 0,27 ^{AB}
MYTIK	5,67 ± 0,30 ^{ABC}	5,83 ± 0,11 ^{BC}
JUMP	5,68 ± 0,14 ^{ABC}	5,76 ± 0,30 ^{ABC}
RN XPÜR	5,20 ± 0,52 ^A	5,56 ± 0,49 ^{ABC}
1D	6,15 ± 0,17 ^C	4,78 ± 0,54 ^A
2D	6,02 ± 0,18 ^{BC}	5,56 ± 0,26 ^{ABC}

Médias e desvios-padrão de oito medições; as letras indicam grupos estatísticos diferentes (teste de comparação em pares de Dunn, $p = 0,05$)

Tabela 4.9 – Pressão de CO₂ corrigida a 20°C em ensaios aos 7 e 10 meses de engarrafamento.

Rolha	Pressão CO ₂ (7 meses)	Pressão CO ₂ (10 meses)
JUMP CRISTAL	4,89 ± 0,48 ^{ABC}	5,55 ± 0,22 ^C
COMPAC	4,49 ± 0,61 ^{ABC}	4,80 ± 0,42 ^{AB}
MYTIK	4,73 ± 0,58 ^{ABC}	5,46 ± 0,21 ^{BC}
JUMP	4,37 ± 0,46 ^{AB}	5,37 ± 0,27 ^{ABC}
RN XPÜR	3,99 ± 0,77 ^A	5,10 ± 0,59 ^{ABC}
1D	5,23 ± 0,35 ^C	4,55 ± 0,45 ^A
2D	5,20 ± 0,36 ^{BC}	5,18 ± 0,59 ^{ABC}

Médias e desvios-padrão de oito medições; as letras indicam grupos estatísticos diferentes (teste de comparação em pares de Dunn, $p = 0,05$)

Tabela 4.10 - Concentração de CO₂ dissolvido em ensaios aos 7 e 10 meses de engarrafamento.

Rolha	Concentração CO ₂ dissolvido	
	(7 meses)	(10 meses)
JUMP CRISTAL	8,01 ± 0,79 ^{AB}	9,16 ± 0,37 ^C
COMPAC	7,34 ± 0,10 ^{AB}	7,94 ± 0,69 ^{AB}
MYTIK	7,74 ± 0,95 ^{AB}	9,01 ± 0,35 ^{BC}
JUMP	7,14 ± 0,75 ^A	8,86 ± 0,45 ^{ABC}
RN XPÜR	6,52 ± 1,25 ^A	8,41 ± 0,98 ^{ABC}
1D	8,57 ± 0,58 ^B	7,49 ± 0,77 ^A
2D	8,54 ± 0,59 ^B	8,52 ± 0,60 ^{ABC}

Médias e desvios-padrão de oito medições; as letras indicam grupos estatísticos diferentes (teste de comparação em pares de Dunn, $p = 0,05$)

4.3 Estudo da permeabilidade ao oxigénio

A monitorização da entrada de oxigénio através das rolhas em estudo foi controlada através de dois métodos distintos: método colorimétrico e método fluorimétrico.

4.3.1 Testes preliminares do método com azul de metileno

Antes de se proceder à execução do método, foram realizados ensaios preliminares de modo a compreender a cinética da reação de oxidação-redução entre o azul de metileno, ácido ascórbico e oxigénio.

Para tal, preparam-se quatro frascos de 20 mL (A, B, C e D) com diferentes concentrações de SO₂ e de ácido ascórbico, os quais foram fechados com tampas de rosca e cuja constituição de cada um se encontra na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Constituição das soluções dos frascos usados nos ensaios preliminares.

Frasco (20 mL)	Solução hidroalcoólica [C] = 12% (v/v)	Azul metileno [C] = 0,1 g/L	Água desionizada	SO ₂ [C] = 60 g/L	Ácido ascórbico [C] = 1,217 g/L
A (controlo)	12,5 mL	2,5 mL	0,75 mL	-	-
B	12,5 mL	2,5 mL	-	0,006 mL	0,750 mL
C	12,5 mL	2,5 mL	-	0,009 mL	1,125 mL
D	12,5 mL	2,5 mL	-	0,003 mL	1,500 mL

No gráfico da Figura 4.9, é possível observar-se a reversibilidade da reação de oxidação-redução do azul de metileno desde o início até ao final da experiência.

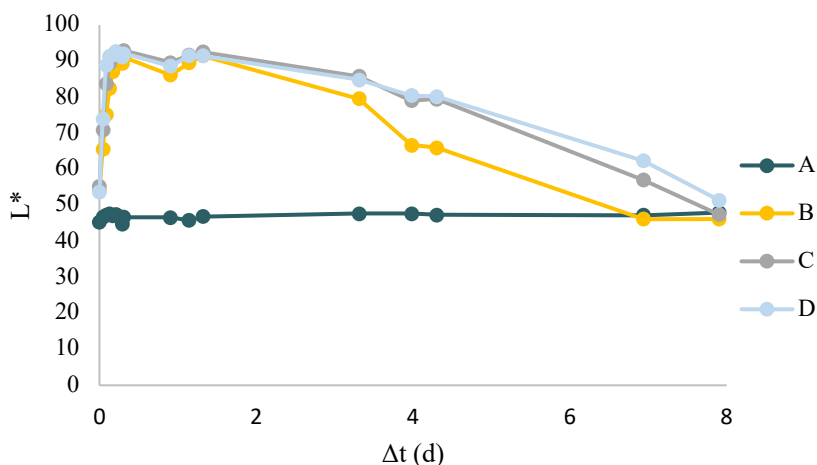


Figura 4.9 - Evolução do parâmetro L^* da cor das diversas soluções preparadas.

No gráfico da Figura 4.9, é possível observar-se o comportamento global da reação presente na Figura 3.6. Verifica-se que inicialmente se dá a reação no sentido da redução do azul de metileno pela ação do ácido ascórbico, que pode ser comprovada pelos elevados valores de L^* verificados. A partir do segundo e até ao oitavo dia de ensaio, a reação é favorecida no sentido inverso e ocorre a oxidação do indicador, uma vez que, se verifica o seu escurecimento com a descida do valor de L^* , devido à entrada de oxigénio através das cápsulas dos frascos que não são completamente estanques à entrada deste gás.

Na Figura 4.10 é apresentada a evolução nas primeiras 6 horas de reação.

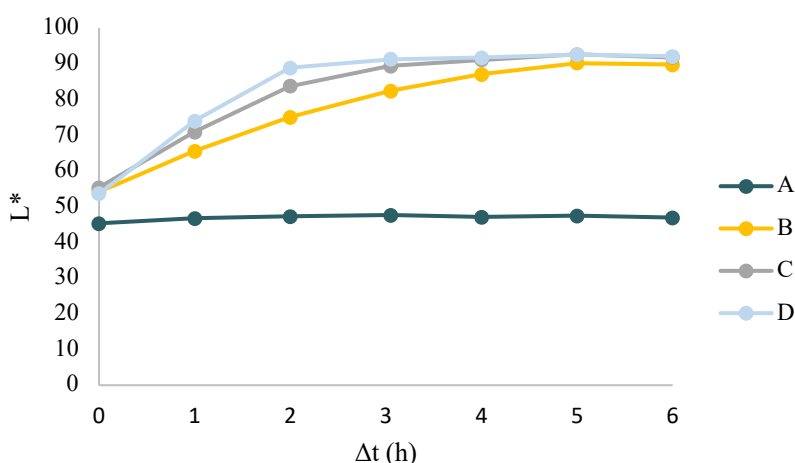


Figura 4.10 - Evolução do parâmetro L^* da cor das diversas soluções preparadas ao fim de 6h.

Verifica-se que, neste período inicial, ocorre descoloração do azul de metileno (aumento do L^*) pela ação redutora do ácido ascórbico, e, presumivelmente, o consumo do oxigénio existente na solução e no *headspace* do frasco sendo, por isso, favorecida a

reação de descoloração. Esta descoloração foi mais rápida nos frascos C e D, que continham uma quantidade superior de ácido ascórbico adicionado, do que no frasco B. No frasco controlo (A) não se registaram alterações de cor, porque não tem ácido ascórbico para reduzir o azul de metileno. Após esta fase de descoloração inicial, ocorre uma estabilização da cor até aos 2 dias, ocorrendo um escurecimento da solução (diminuição do parâmetro L^*) a partir desta fase.

Na sequência desta experiência foi decidido utilizar a concentração de ácido ascórbico do frasco D (0,1 g/L) para a experiência de engarrafamento, dado que permitiu reduzir completamente o azul de metileno ao final de 2 horas.

4.3.2 Método colorimétrico

No gráfico da Figura 4.11 encontram-se os valores relativos médios das evoluções do parâmetro L^* para cada vedante ao longo de 76 dias. O ponto inicial corresponde ao valor de L^* de cada garrafa após descoloração do azul de metileno, medidos 2,5 h após engarrafamento. A diminuição do valor de L^* (escurecimento da cor) indica a reação do azul de metileno com o oxigénio. Quanto menor for o valor de L^* , maior será a oxidação do azul de metileno e vice-versa.

Inicialmente, todas as garrafas continham a solução de azul de metileno com uma cor azul-escura, dado que estavam expostas ao ar e saturadas com oxigénio. Após adição de ácido ascórbico, no momento do engarrafamento, a solução clareou (traduzido num aumento do valor de L^*) como consequência da redução do azul de metileno e do consumo do oxigénio da solução. No ensaio-controlo, em que não se adicionou ácido ascórbico, a cor da solução permaneceu inalterada durante o ensaio (valor de L^* de cerca de 65), como pode ser observado na Figura 4.11.

O ensaio controlo corresponde à solução de azul de metileno original sem adição do ácido ascórbico e a sua finalidade foi de verificar a estabilidade do azul de metileno ao longo de tempo e ter uma referência de cor (correspondente à cor do azul de metileno completamente oxidado) para comparar com as restantes garrafas.

Em cada modalidade, foi retirada a garrafa que apresentou valores mais discrepantes, que foi usada no final para verificar a reversibilidade da reação de oxidação do azul de metileno.

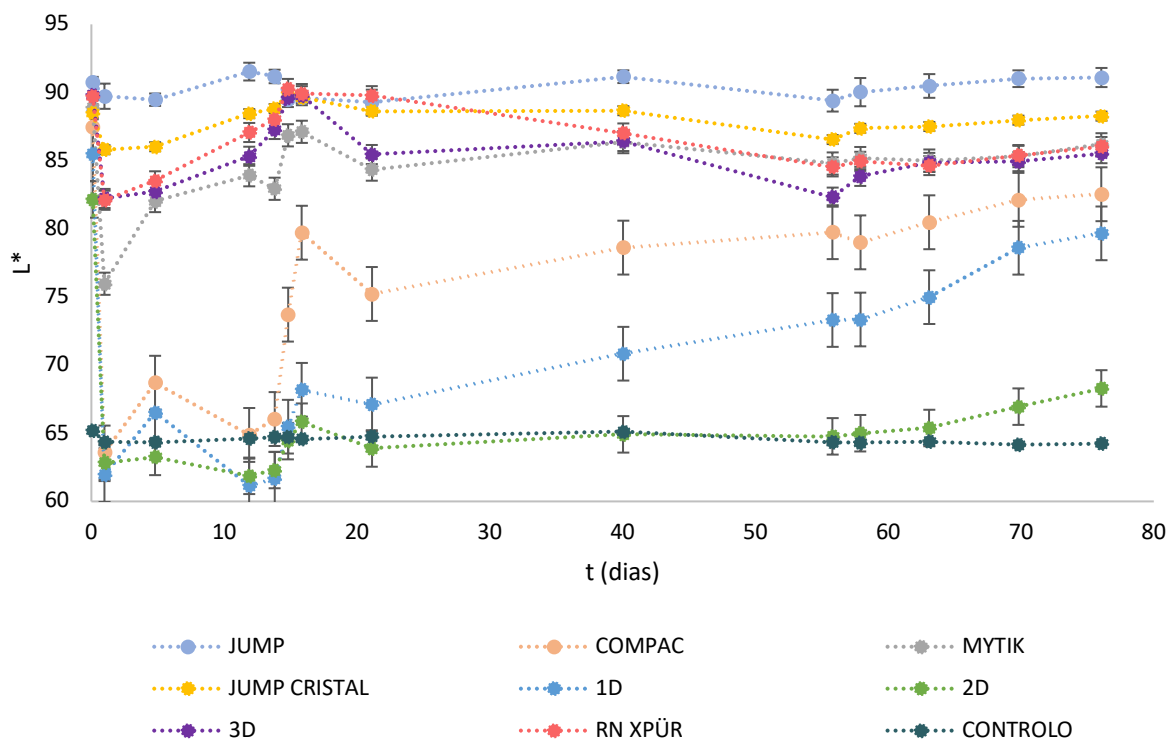


Figura 4.11 - Gráfico da evolução do parâmetro L^* para as oito rolhas em estudo ao longo de 76 dias.

De acordo com o gráfico da Figura 4.11, verifica-se que a rolha JUMP foi a que assegurou uma menor permeabilidade ao oxigénio. Por outro lado, a 2D foi a que menos resistiu à entrada deste gás. Relativamente à rolha em desenvolvimento (RN XPÜR), esta rolha apresentou uma boa performance relativamente à permeabilidade ao oxigénio.

É possível também observar na mesma Figura (4.11) um comportamento oscilatório do valor de L^* que poderá estar relacionado com a reversibilidade da reação de oxidação-redução do azul de metileno com o ácido ascórbico e pelo facto de ainda não se ter estabelecido o estado de equilíbrio. Tal pode ser explicado com base na “*Blue Bottle Experiment*”, que explica este comportamento oscilatório na mudança de cor da solução-modelo. Esta experiência usa o azul de metileno como indicador Redox e mostra que a solução fica incolor quando é deixada em repouso, e azul quando sofre agitação. Este ciclo de variação de cor pode ser repetido várias vezes [45, 46].

Através da Figura 4.12, pode verificar-se as diferentes cores para a solução-modelo existentes em cada garrafa vedada com as rolhas em estudo. Estas diferenças de cor na solução podem estar relacionadas com as distintas permeabilidades ao oxigénio das rolhas estudadas, isto é, as que apresentam uma cor mais clara traduzem uma menor

entrada de oxigénio e consequentemente numa melhor vedação e, por outro lado, aquelas que apresentam cores mais escuras poderão estar associadas a uma incorreta vedação por parte das rolhas. Apesar de serem notórias cores mais claras e mais escuras, são evidentes as suas diferenças na cor, que poderão estar associadas à migração de polifenóis existentes na rolha para a solução.



Figura 4.12 - Garrafas com as oito rolhas em estudo ao fim de 58 dias.

Passados 70 dias, e com o objetivo de verificar a reversibilidade da reação, foi aberta uma garrafa de cada modalidade e medido o seu L^* . Pôde verificar-se que a reação no sentido inverso (oxidação) se deu rapidamente depois da garrafa aberta (Figura 4.13). A cor da solução existente na garrafa vedada com a rolha 2D já se encontrava próxima da cor da garrafa que serviu de controlo, o que poderá traduzir numa forte permeabilidade ao oxigénio desta rolha.



Figura 4.13 – Aspeto das garrafas com solução-modelo de azul de metileno e diferentes rolhas ao fim de 70 dias a) antes e b) após abertura.

Ao fim de 70 dias foi feita uma medição da pressão das garrafas para verificar a estanquicidade das mesmas e verificou-se (Tabela 4.12) que todas as garrafas mantiveram uma pressão total de 5 bar a 20 °C e pressão parcial de CO₂ (a 20 °C) a 5 bar, exceto as garrafas vedadas com rolhas COMPAC (pressão total de $3,10 \pm 0,36$ bar), rolha 1D (pressão total de $2,47 \pm 0,04$ bar) e 2D (pressão total de $2,49 \pm 0,08$ bar). Este resultado indica que estas rolhas não vedaram corretamente as garrafas, o que pode ajudar a explicar o maior escurecimento da solução (maior oxidação do azul de metileno por uma entrada maior de oxigénio na garrafa).

Tabela 4.12 - Pressão total e parcial de CO₂ corrigidas a 20°C aos 70 dias de engarrafamento para o método colorimétrico.

Rolha	Pressão total	Pressão CO ₂
JUMP CRISTAL	5,65 ± 0,05	5,65 ± 0,05
COMPAC	3,10 ± 0,36	2,73 ± 0,63
MYTIK	5,32 ± 0,48	5,32 ± 0,48
JUMP	5,50 ± 0,17	5,50 ± 0,17
RN XPÜR	5,68 ± 0,10	5,68 ± 0,10
1D	2,47 ± 0,04	1,84 ± 0,05
2D	2,49 ± 0,08	1,92 ± 0,03
3D	5,69 ± 0,23	5,65 ± 0,29

(Médias e desvios-padrão de 4 garrafas por modalidade)

4.3.3 Método de fotoluminescência

Nos seguintes gráficos (Figura 4.14 e 4.15) encontram-se os valores das evoluções da quantidade de oxigénio presente no *headspace* e em solução em cada garrafa vedada com as 8 rolhas em estudo ao longo de 34 dias.

A medição de oxigénio no *headspace* é feita através da sua pressão parcial, em hPa, que depois é convertida em quantidade pela Lei dos Gases Perfeitos e convertida em unidades de massa. A medição de oxigénio no líquido é feita através da sua concentração em mg/L.

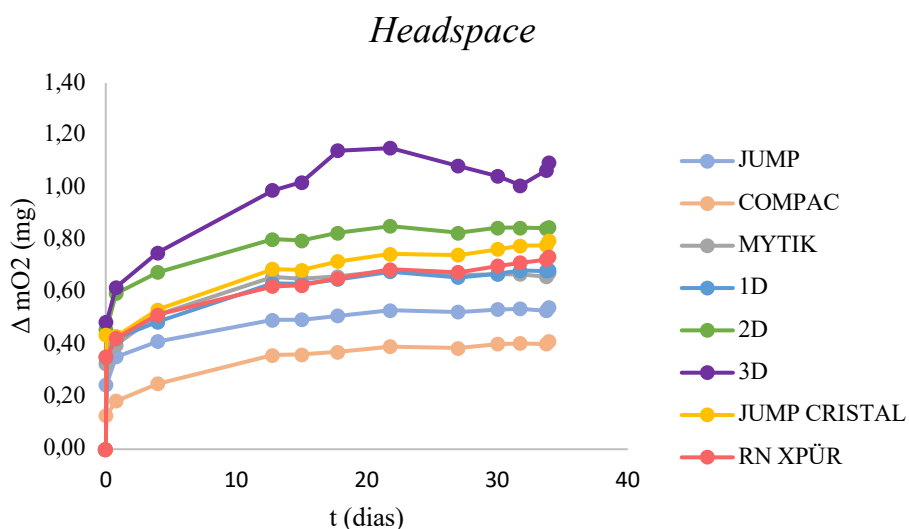


Figura 4.14 - Evolução da variação da quantidade de oxigénio no *headspace* das garrafas ao fim de 34 dias.

No gráfico da Figura 4.14 pode verificar-se que, ao fim de 34 dias, a rolha 3D foi a que libertou mais oxigénio e permitiu maior passagem de oxigénio para o *headspace* e a COMPAC foi a que libertou menos oxigénio. A nova rolha (RN XPÜR) apresentou valores intermédios quanto à libertação de oxigénio para o *headspace*.

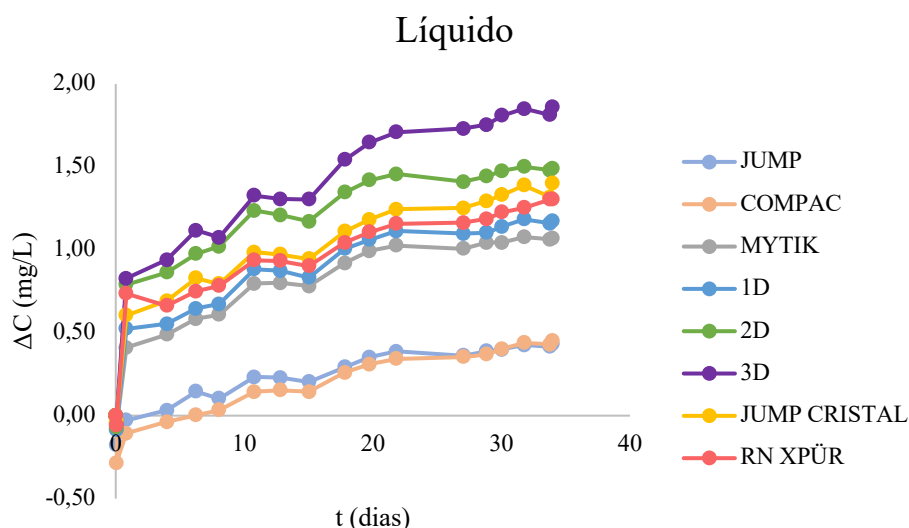


Figura 4.15 - Evolução da variação da concentração de oxigénio em solução ao fim de 34 dias.

A evolução da concentração de oxigénio dissolvido foi semelhante à da quantidade de oxigénio no *headspace* para as mesmas rolhas.

Através do gráfico presente na Figura 4.15 pode verificar-se que ao fim de 34 dias, a rolha 3D foi a que permitiu maior passagem de oxigénio para a solução-modelo e a COMPAC foi a que libertou menos oxigénio para a solução-modelo. A nova rolha (RN XPÜR) apresentou valores intermédios quanto à libertação de oxigénio para a solução-modelo.

Ao fim de 29 dias após engarrafamento, mediram-se as pressões das garrafas e verificou-se que se mantiveram nos 5 bar. Contudo a garrafa com a rolha COMPAC é aquela que retém menor quantidade de pressão (4 bar) (Tabela 4.13).

Tabela 4.13 - Pressão total e parcial de CO₂ corrigidas a 20°C aos 29 dias de engarrafamento para o método fluorimétrico.

Rolha	Pressão total	Pressão CO ₂
JUMP CRISTAL	5,41	5,39
COMPAC	4,35	4,35
MYTIK	5,16	5,13
JUMP	5,07	5,07
RN XPÜR	5,31	5,06
1D	5,34	5,34
2D	5,24	4,78
3D	5,52	5,52

Os resultados obtidos para os dois métodos são parcialmente concordantes, no caso da rolha JUMP que foi a que apresentou menor permeabilidade ao oxigênio, no entanto, as rolhas que apresentaram maior permeabilidade a este gás foram a rolha 2D para o método colorimétrico e a 3D para o método fluorimétrico.

4.4 Análise Sensorial

Os gráficos das Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os resultados obtidos na prova sensorial para o vinho engarrafado com as diferentes rolhas em estudo, aos 7 e 10 meses, respectivamente.

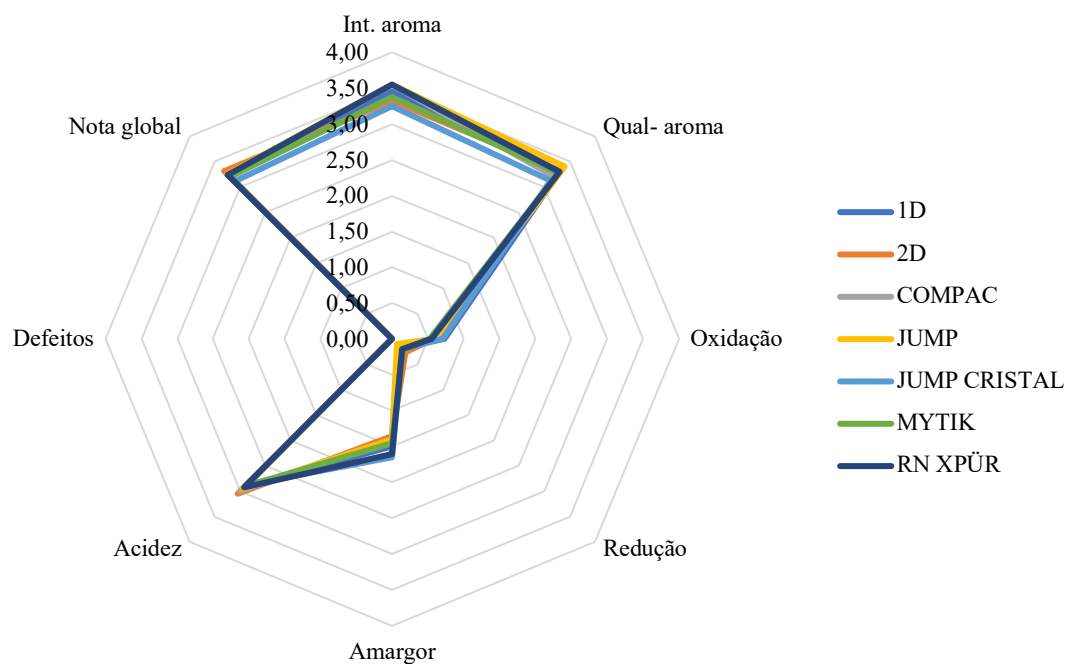


Figura 4.16 – Valor médio do parâmetro (n = 20) analisado sensorialmente ao fim de 7 meses em garrafa.

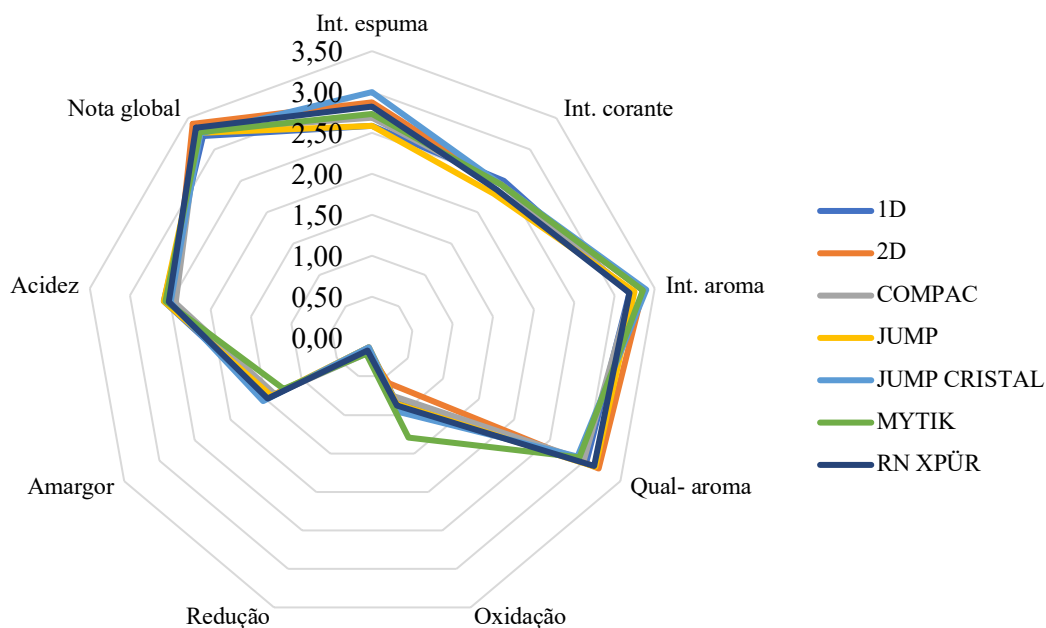


Figura 4.17 - Valor médio do parâmetro (n = 24) analisado sensorialmente ao fim de 10 meses em garrafa.

Através do teste Shapiro-Wilk, verificou-se que os parâmetros sensoriais avaliados não seguiam uma distribuição normal. Como tal, realizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, que mostrou não existirem diferenças significativas na qualidade dos vinhos vedados com as rolhas em estudo, para um grau de significância de 95%. Porém, é possível observar-se que aos 7 meses, o vinho vedado com a rolha RN XPÜR foi o que apresentou maior intensidade aromática (Tabela B.1 - Anexo B) (Figura 4.16) e aos 10 meses (Tabela B.2 – Anexo B), o vinho vedado com a rolha 2D foi o que apresentou maior qualidade aromática e melhor nota global (Figura 4.17). O vinho vedado com a rolha MYTIK foi o que apresentou maior oxidação em ambos os pontos de análise (7 e 10 meses). Reforça-se, no entanto, que estatisticamente os resultados são idênticos.

4.5 Análise Química

A análise química inicial do vinho foi realizada no laboratório da CVRVV passados seis dias após o engarrafamento. Para isso, foram recolhidas duas garrafas e realizou-se uma análise completa dos parâmetros enológicos que se encontra na Tabela C.1 (Anexo C). Após 7 e 10 meses, foram feitas análises químicas de SO₂ livre, SO₂ total e densidades óticas a 280 nm e a 420 nm em quatro garrafas por tipo de rolha. Os valores médios e os desvios-padrão dos parâmetros analisados obtidos para cada modalidade encontram-se apresentados no gráfico das Figuras 4.18 a 4.21.

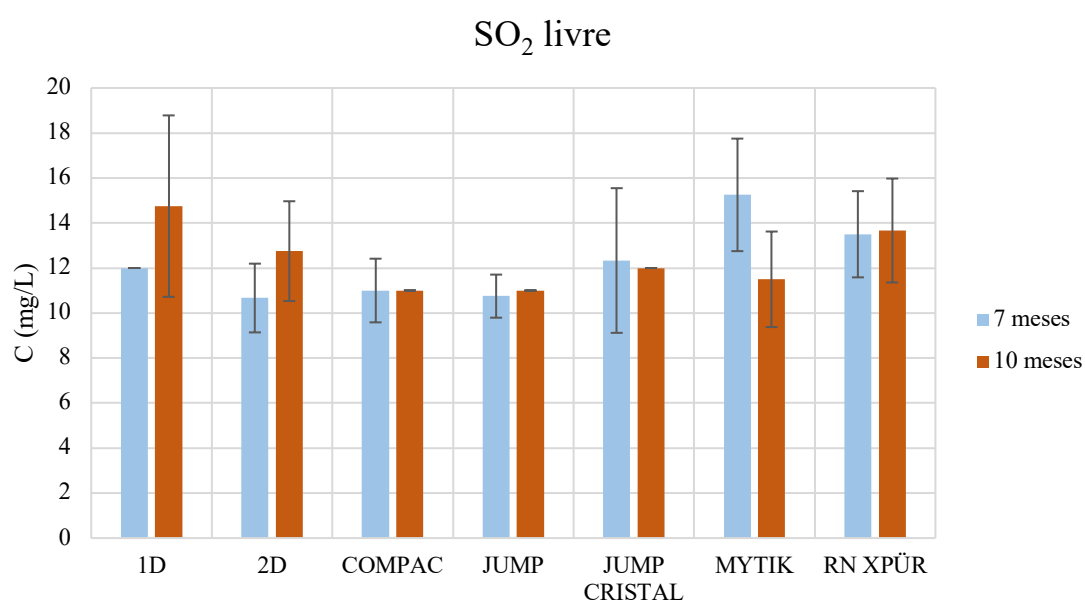


Figura 4.18 – Valores médios e desvio-padrão (n = 4) da concentração SO₂ livre para cada rolha aos 7 e 10 meses em garrafa.

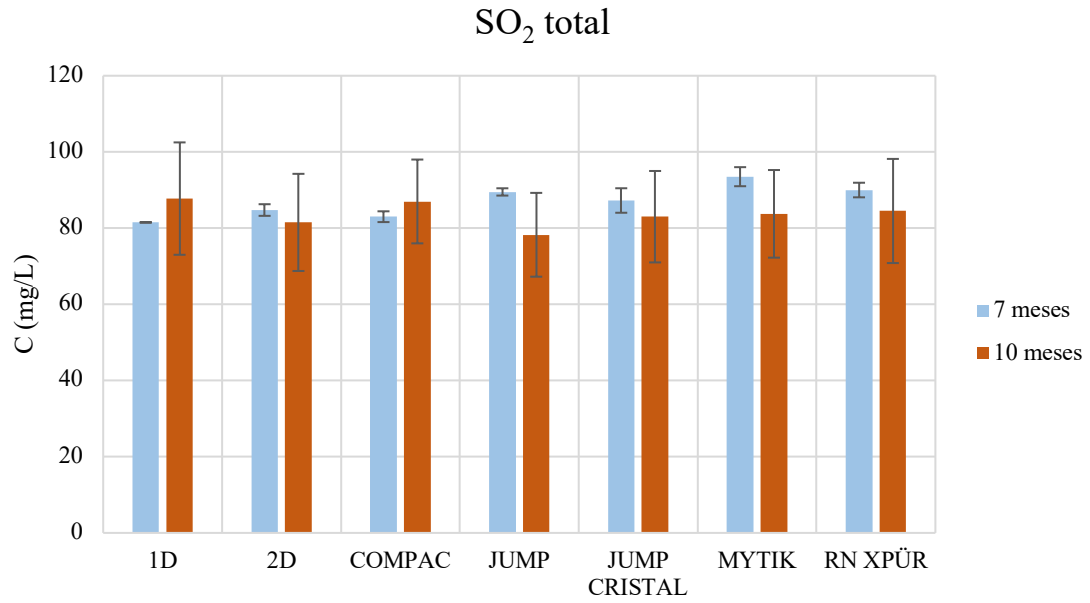


Figura 4.19 - Valores médios e desvio-padrão (n = 4) da concentração SO₂ total para cada rolha aos 7 e 10 meses em garrafa.

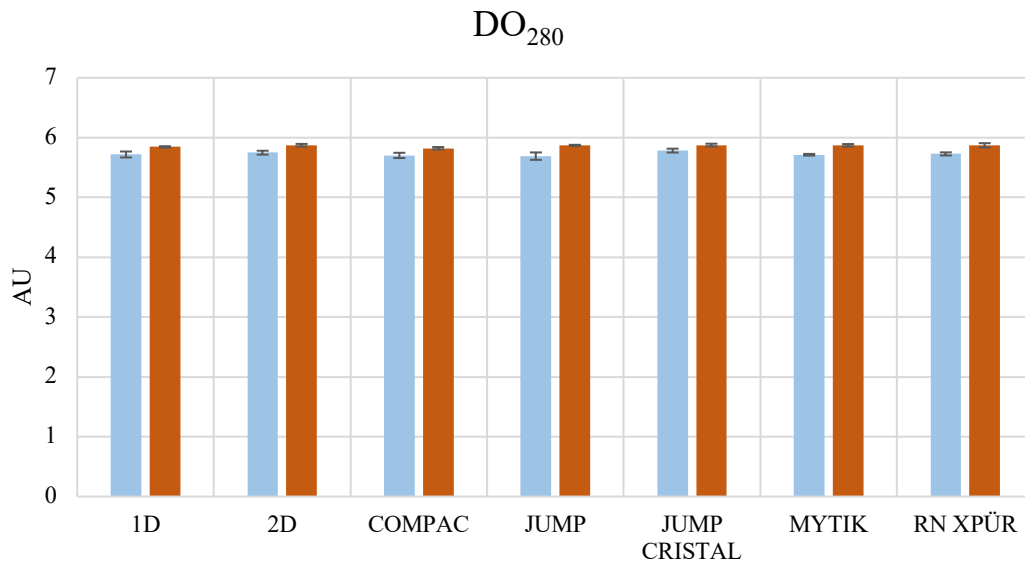


Figura 4.20 - Valores médios e desvio-padrão (n = 4) da densidade ótica a 280 nm para cada rolha aos 7 e 10 meses em garrafa.

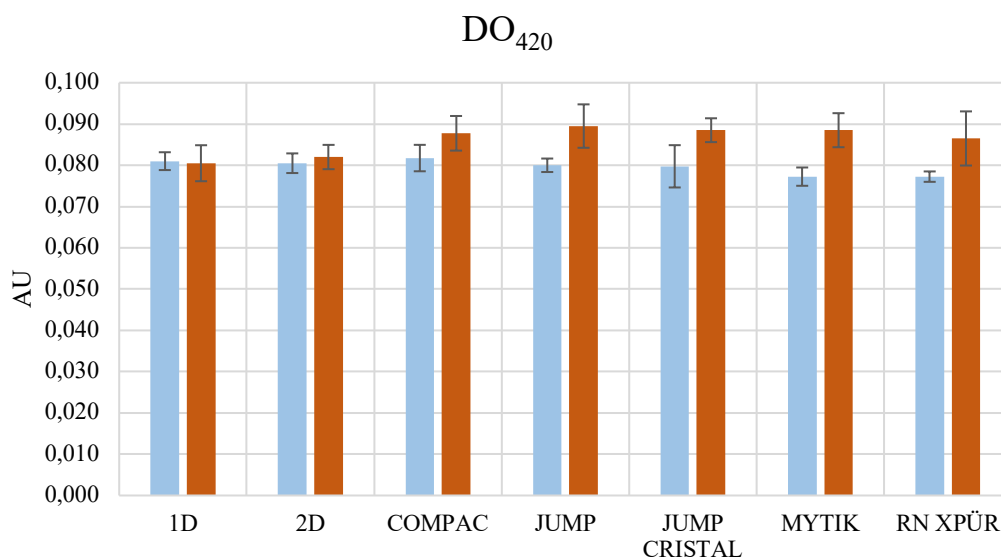


Figura 4.21 - Valores médios e desvio-padrão (n = 4) da densidade ótica a 420 nm para cada rolha aos 7 e 10 meses em garrafa.

Como se pode verificar através do gráfico da Figura 4.18, existem pequenas diferenças entre a concentração de SO₂ livre dos vinhos com diferentes rolhas, com a MYTIK a apresentar melhor retenção de SO₂ livre aos 7 meses e a 1D aos 10 meses de engarrafamento. Os resultados obtidos para a rolha RN XPÜR indicaram uma boa retenção de SO₂ ao fim dos dois períodos em estudo.

Após análise estatística dos dados pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, verificou-se que aos 7 meses em garrafa existiram diferenças estatisticamente significativas quanto à retenção de SO₂ entre as rolhas COMPAC, MYTIK e 1D. Aos 10 meses em garrafa, essas diferenças relativamente a este parâmetro estiveram entre as rolhas COMPAC, JUMP e 1D (Tabela C.2 – Anexo C). Como se pode verificar através do gráfico presente na Figura 4.20 a rolha que registou maior densidade ótica a 280 nm foi a rolha JUMP CRISTAL ao fim de 7 e 10 meses de garrafa o que poderá estar relacionado com uma possível maior libertação de compostos fenólicos libertados por esta rolha. A RN XPÜR registou maior densidade ótica a 280 nm ao fim de 10 meses em garrafa.

Através do gráfico presente na Figura 4.21 as rolhas com menor oxidação da cor do vinho (indicado por um menor valor de densidade ótica a 420 nm), foram as rolhas MYTIK e RN XPÜR aos 7 meses e a rolha 1D aos 10 meses.

Após análise estatística dos dados pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, verificou-se que aos 7 meses em garrafa existiram diferenças estatisticamente significativas na densidade ótica a 280 nm entre as rolhas JUMP CRISTAL, COMPAC, MYTIK, JUMP e 1D, aos 10 meses em garrafa, e de acordo com o teste não paramétrico anterior também se verificou que apenas a COMPAC é diferente de todas as outras rolhas com exceção da 1D (Tabela C.3 – Anexo C). Relativamente à densidade ótica a 420 nm, as diferenças estatisticamente significativas ocorreram entre as rolhas COMPAC, MYTIK, RN XPÜR e 1D aos 7 meses e aos 10 meses em garrafa nas rolhas JUMP CRISTAL, JUMP, 1D e 2D (Tabela C.3 – Anexo C).

5. Conclusões

Este projeto foi realizado durante um período de 11 meses, no qual foi estudado e comparado o comportamento de uma nova rolha de champanhe, feita com microaglomerado, com as rolhas existentes atualmente para vinho espumante.

Relativamente aos resultados obtidos, verificou-se que a rolha RN XPÜR registou, ao fim de 10 meses em estudo, valores intermédios de forças de descolamento, uma menor retenção de CO₂ ao fim de 7 meses em garrafa e valores intermédios de entrada de oxigénio para a solução. Para além disso, os resultados das análises químicas mostraram que os vinhos vedados com a rolha RN XPÜR indicaram uma boa retenção de SO₂ ao fim de 7 e 10 meses em garrafa.

Face à comparação do comportamento físico-mecânico de cada rolha pôde verificar-se que a rolha mais fácil de descolar e extrair da garrafa foi a JUMP CRISTAL. As que mostraram serem mais elásticas e, por isso, com maior recuperação diametral foram as rolhas JUMP e 2D.

Em relação à absorção de vinho, as rolhas que apresentaram menor absorção foram as rolhas 1D e a JUMP CRISTAL.

As rolhas que melhor retiveram a pressão foram as 1D e a JUMP CRISTAL. Na perspetiva do comportamento face à entrada de oxigénio, as rolhas que apresentaram um melhor desempenho (menor ingresso de oxigénio) foram a JUMP seguida da JUMP CRISTAL para o método colorimétrico, e a COMPAC seguida da JUMP para o método fluorimétrico.

Face aos resultados obtidos, verificou-se que todas as rolhas testadas cumprem as especificações necessárias para serem usadas na vedação de vinhos espumantes. Isto garante a qualidade da nova rolha RN XPÜR, que poderá desta forma ser adicionada ao portfólio da Amorim Cork.

Sensorialmente, não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas na qualidade dos vinhos vedados com as rolhas em estudo, aos 7 e 10 meses. Estes resultados são coerentes com os da análise química realizada, uma vez que a RN XPÜR indicou uma boa retenção de SO₂ e a MYTIK apresentou uma DO_{420nm} superior às restantes rolhas, indicativa da cor acastanhada resultante da oxidação do vinho.

Todos os resultados obtidos relativamente à nova rolha propiciam a sua introdução no mercado, devido à boa performance físico-mecânica e enológica, assim como de permeabilidade ao oxigénio e ao dióxido de carbono, mas esta ainda carece de validação em larga escala.

6. Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos realizados

O objetivo central deste projeto consistia no desenvolvimento de uma nova rolha de champanhe de microaglomerado e seu impacto em vinhos espumosos. Após 11 meses de trabalho, as várias metodologias foram devidamente realizadas e desenvolveu-se um método colorimétrico baseado na observação da mudança de cor do azul de metileno de forma a estudar o ingresso de oxigénio através das rolhas.

6.2 Outros trabalhos realizados

Paralelamente ao projeto de dissertação, houve contacto com o laboratório do departamento de I&D da Amorim Cork e com o da Champcork tendo em vista a deteção e quantificação de TCA, desde a maceração individual das rolhas, receção e preparação das amostras até ao tratamento e análise de cromatogramas.

Acompanharam-se ainda alguns projetos internos, como por exemplo um projeto de monitorização da qualidade dos granulados produzidos por diferentes fornecedores da Amorim Champcork. Para isso, foram analisadas amostras por dois métodos de maceração distintos: um método de maceração simples (método expedito) e outro em que o granulado foi submetido a trituração antes da maceração, tendo em vista extrair o TCA do interior dos granulados.

6.3 Limitações e trabalho futuro

No decorrer deste projeto a principal limitação resultou de não ter sido possível produzir novas rolhas de microaglomerado pelo facto de não haver equipamento industrial disponível durante o período da sua realização.

O método colorimétrico desenvolvido, baseado na redução e oxidação do azul de metileno, embora apresente um grande potencial do ponto de vista da quantificação do oxigénio, pode ser otimizado de modo a ser possível reduzir a variabilidade do método. O grande desafio prende-se no facto de reduzir a diferença existente entre as garrafas em estudo e, para isso, o ideal seria padronizar o processo de redução da solução-modelo assim como o seu engarrafamento. Seria interessante inertizar a solução modelo através de um gás, por exemplo azoto.

Seria relevante também estudar a performance das rolhas num vinho espumante produzido pelo método “Champanhês” e comparar as diferenças de comportamento em relação ao método Charmat-Martinotti.

6.4 Apreciação final

A oportunidade de terminar o percurso académico com o desenvolvimento de uma dissertação em ambiente empresarial, para além de permitir alargar conhecimentos e reforçar competências transversais, permitiu também a aproximação ao contexto real de trabalho. O desenvolvimento deste projeto possibilitou um contacto mais direto com o chão de fábrica da empresa, sendo talvez um dos pontos mais altos desta experiência.

Referências

- [1] Corticeira Amorim. *Sobre Nós*. <https://www.amorim.com/pt/corticeira-amorim/sobre-nos/> (acedido em 23 de outubro de 2021)
- [2] Corticeira Amorim. *Relatório Anual Consolidado 2019*. https://www.amorim.com/xms/files/v1/Investidores/5_Relatorio_e_Contas/Amorim_RC_21Mai_web.pdf (acedido em 23 de outubro de 2021)
- [3] Corticeira Amorim. (2020) *Manual de Acolhimento*
- [4] Corticeira Amorim. *Inovação I&D e Inovação*. <https://www.amorim.com/pt/inovacao/id-inovacao/> (acedido em 27 de outubro de 2021)
- [5] Corticeira Amorim *Relatório de Sustentabilidade 2020*. https://www.amorim.com/xms/files/Sustentabilidade/Relatorio_de_Sustentabilidade_-_PT.pdf (acedido em 27 de outubro de 2021)
- [6] Corticeira Amorim. *Reciclagem Começar de Novo*. <https://www.amorimcork.com/pt/sustentabilidade/reciclagem/> (acedido em 27 de outubro de 2021)
- [7] Fortes, M., Rosa, M., Pereira, H. (2004). *a Cortiça*. IST PRESS (Lisboa): 249 pp.
- [8] Corticeira Amorim. *O que é a Cortiça*. <https://www.amorim.com/pt/cortica/o-que-e/> (acedido em 13 de novembro de 2021)
- [9] Vieira, H. (2009). *Análise de Características da Cortiça Amadia Relevantes para a sua Qualidade Industrial*, Tese de Mestrado em Engenharia Florestal e dos Recursos Naturais, Universidade Técnica de Lisboa. 51 pp.
- [10] Amorim, Corticeira. *A Arte da Cortiça*. https://www.amorim.com/xms/files/v1/Documentacao/Brochura_Arte_Cortica_PT_Small.pdf (acedido em 14 de novembro de 2021)
- [11] Gama, M. (2020). *Desenvolvimento de alternativas para vedação de garrafas em espumantização em garrafas (tirage)*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 58 pp.
- [12] Gil, L. (1998). *Cortiça-Produção, Tecnologia e Aplicação*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia e Aplicação de Lisboa.
- [13] Corticeira Amorim. *A Cortiça e o Vinho*. <https://www.amorimcork.com/pt/a-cortica-e-o-vinho/> (acedido em 3 de dezembro de 2021)
- [14] Associação Portuguesa da Cortiça. *Rolhas Técnicas*. <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/rolhas-tecnicas/> (acedido em 3 de dezembro de 2021)
- [15] Amorim Cork. *Portfólio*. <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/> (acedido em 27 de outubro de 2021)
- [16] Associação Portuguesa da Cortiça. *Rolhas de Champanhe*. <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/rolhas-de-champanhe/> (acedido em 5 de dezembro de 2021)

- [17] Associação Portuguesa da Cortiça. *Rolhas Micro Granuladas*. <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/rolhas-micro-granuladas/> (acedido em 5 de dezembro de 2021)
- [18] Associação Portuguesa da Cortiça. *Rolhas Técnicas*. <https://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/percurso-industrial/rolhas-tecnicas/> (acedido em 5 de dezembro de 2021)
- [19] Corticeira Amorim. *Manual Técnico Rolhas*. https://www.amorim.com/xms/files/v1/Documentacao/Manual_Rolhas_PT.pdf (acedido em 6 de dezembro de 2021)
- [20] Associação Portuguesa da Cortiça. *Rolhas. Armazenar. Engarrafar. Transportar*. <https://www.apcor.pt/rolhas-armazenar-engarrafar-transportar/> (acedido em 7 de dezembro de 2021)
- [21] Pessey, C. (2002) *The Little Book of Champagne*. Flammarion (France):120 pp
- [22] Stevenson's, T. (2002). *Champagne & Sparkling Wine Guide*. The Sunday Times, (Reino Unido): 240 pp
- [23] Bayón, P.A. M., Rodríguez, M.A., Pueyo, E., Arribas, M.V.M (2009). Chemical and biochemical features involved in sparkling wine production: from a traditional to an improved winemaking technology. *Trends in Food Science & Technology*, 20 (1), 289 – 299.
- [24] Zoecklein, B. (1998). *A Review of Méthode Champenoise Production - Methode Champenoise represents the best expression of the vine*. Virginia Cooperative Extension (Columbia): 29 pp
- [25] Belair, L.G. (2005). The physics and chemistry behind the bubbling properties of champagne and sparkling wines: a state-of-the-art review. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53 (8), 2788 - 2802
- [26] Jeandet, P., Vasserot, Y., Belair, L.G., Marchal, R. (2011). Sparkling Wine Production. *Concise Encyclopedia of Science and Technology of Wine*, 44 (3), 417 - 486
- [27] Belair, L.G. (2011). The physics behind the fizz in champagne and sparkling wines. *The European Physical Journal Special Topics*, 201, 1 – 88.
- [28] Spadari, L. (2013). *Influência da Cepa de Levedura na Composição de Vinhos Espumantes Elaborados pelo Método Tradicional*, Tese de Mestrado em Biotecnologia e Gestão Vitivinícola, Universidade de Caxias do Sul. 61 pp.
- [29] 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(18), 6967 – 6973
- [30] Le Vigneron Champenois. (2021). *Nouvelles connaissances sur le bouchon d'expédition Partie 2/2 Désorption et choc oxydatif des vins*. https://www.vitisphere.com/images_contenu/files/Nouvelles%20connaissances%20sur%20le%20bouchon%20d%27expedition.%20Partie%202.pdf (acedido em 8 de dezembro de 2021)
- [31] Karbowiak, T., Gougeon, R. D., Alinc, J.-B., Brachais, L., Debeaufort, F., Voilley, A., Chassagne, D. (2010). Wine Oxidation and the Role of Cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(1), 20–52

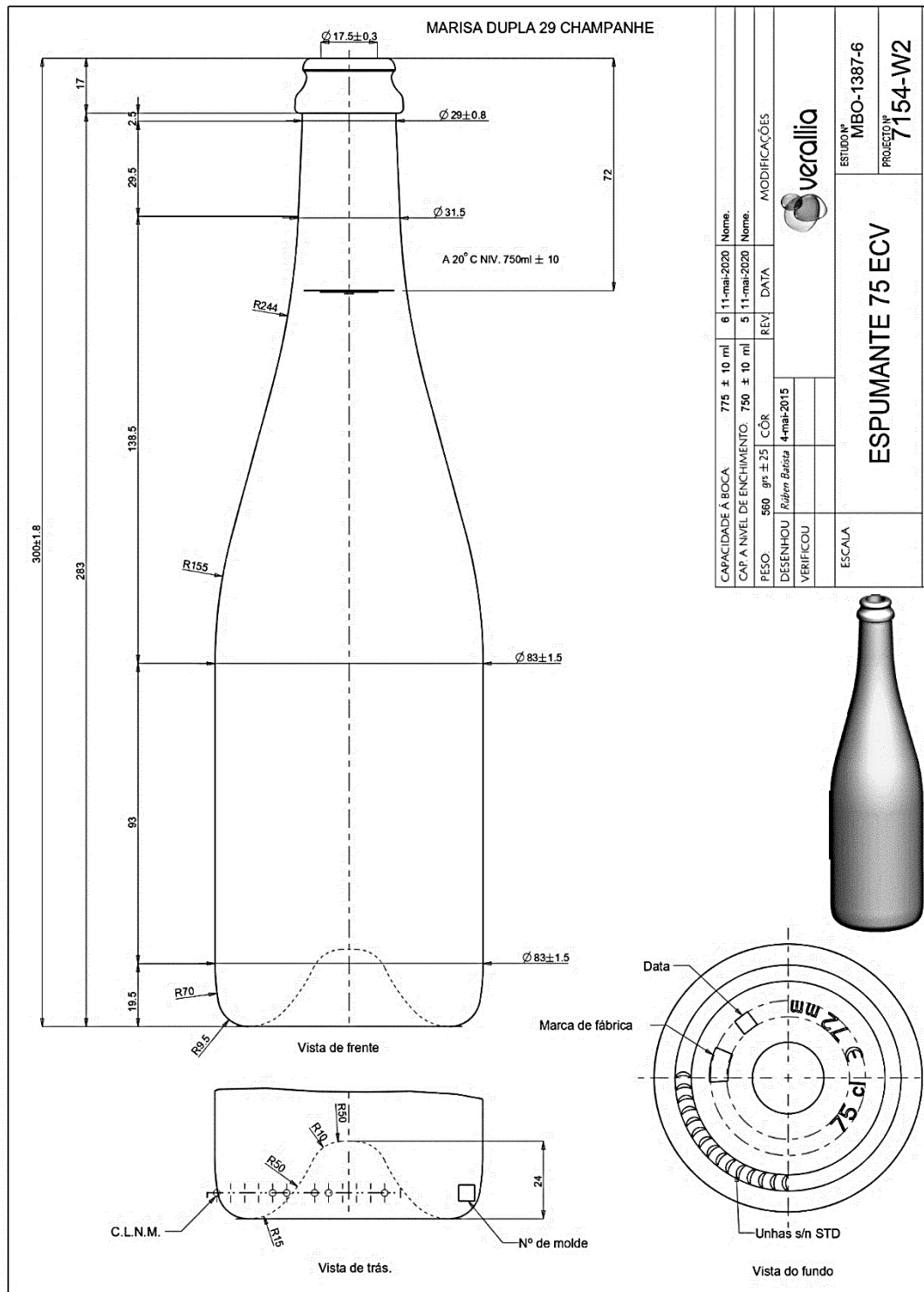
- [32] Le Vigneron Champenois. (2021). *Nouvelles connaissances sur le bouchon d'expédition Partie 1/2 Les transferts d'oxygène vers le vin*.
https://www.vitisphere.com/images_contenu/files/Nouvelles%20connaissances%20sur%20le%20bouchon%20d%27expedition.%20Partie%202.pdf (acedido em 8 de dezembro de 2021)
- [33] Lopes, P., Saucier, C., Teissedre, P., Glories, Y. (2006). Impact of Storage Position on Oxygen Ingress through Different Closures into Wine Bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(18), 6741–6746
- [34] Silva, M. A., Julien, M., Jourdes, M., Teissedre, P. L. (2011). Impact of closures on wine post-bottling development: A review. *European Food Research and Technology*, 233(6), 905-914
- [35] Limpanuparb, T., Roongruangsree, P., Areekul, C. (2017). A DFT investigation of the blue bottle experiment: $E^{\circ}_{\text{half-cell}}$ analysis of autoxidation catalysed by redox indicators. *Royal Society Open Science*, 11(4), 1 - 14
- [36] Tech, V. *Wine/ Enology Grape Chemistry Group*.
<https://www.apps.fst.vt.edu/extension/enology/EN/144.html> (acedido em 6 de maio de 2022)
- [37] Oliveira, M. (2021). *Avaliação da permeabilidade e capacidade de retenção de pressão de diferentes tipos de vedantes para vinhos espumantes*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 79 pp.
- [38] Ly, K.C.B., Dyer, B.E., Feig, L.J., Chien, L.A., Bino, D.S. (2019). Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement. *Journal of Investigative Dermatology*, 140(1), 3 - 12
- [39] Belair, L.G., Bourget, M., Pron, H., Polidori, G. (2013). Champagne cork popping revisited through high-speed infrared imaging: The role of temperature, *Journal of Food Engineering*, 116 (1), 78-85
- [40] EGITRON. *CITCORK – Sistema de testes de compressão e relaxação de rolhas*.
<https://www.egitron.pt/pt/controlo-da-qualidade-corticabebidas/controlo-da-qualidade-da-rolha/analise-do-comportamento-da-rolha/citcork/> (acedido em 6 de maio de 2022)
- [41] EGITRON. *MEDCORK/MEDCAP – Sistema automático de medição de rolhas*.
<https://www.egitron.pt/pt/controlo-da-qualidade-corticabebidas/controlo-da-qualidade-da-rolha/medicao-automatica-de-rolhas/medcork-medcap/> (acedido a 8 de maio de 2022)
- [42] EGITRON. *TORSILAB – Sistema de medição de forças de torção*.
<https://www.egitron.pt/pt/controlo-da-qualidade-corticabebidas/controlo-da-qualidade-da-rolha/medicao-forcas-torcao/torsilab/> (acedido a 9 de maio de 2022)
- [43] EGITRON. *EXTRALAB – Sistema de medição de forças de extração e torque*.
<https://www.egitron.pt/pt/controlo-da-qualidade-corticabebidas/controlo-da-qualidade-da-rolha/medicao-das-forcas-de-extracao/extralab-plus/> (acedido a 24 de maio de 2022)
- [44] FTSYSTEM control & inspection. User Manual – ELECTRONIC APHROMETER L.SENSOR.CO2, Itália, <https://www.ftsystem.com/download/allegati/fn001621.pdf> (acedido em 3 de maio de 2022)


[45] Limpanuparb, T, Areekul, C, Montriwat, P, Rajchakit, U. (2017). Blue Bottle Experiment: Learning Chemistry without Knowing the Chemicals, *Journal of Chemical Education*. 94(6), 730 - 737

[46] The Blue Bottle Demonstration. (2022, Junho 18). *Reversible oxidation-reduction reactions*. https://chemed.chem.purdue.edu/demos/main_pages/19.1.html (acedido em 18 de junho de 2022)

Anexo A – Perfil do gargalo das garrafas utilizadas

A.1 Garrafa de espumante de 0,75 L de cor verde-escura

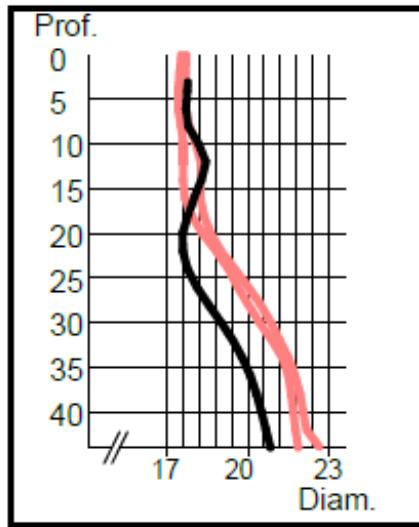


	Controlo de Gargalos de Garrafas	Data: 02/06/2022	
	Champcork	Página 1	
Cód. Ensaio:	20/2022	Cliente:	I&D
Garrafa:	CHAMPANHE	Fornecedor:	SAINT GOBAIN MONDEGO
Marca do Molde:		Operador:	LUZ MAIA
Profundidade:	44 (mm) Dist. Do Topo: 3 (mm)	Resolução:	2 mm
Data:	2022-jun-02	Responsável:	
Observações:	Garrafa cor verde-escura		

Profundidade (mm)	Diâmetro (mm)
3,0	17,78
4,0	17,76
6,0	17,72
8,0	17,80
10,0	18,18
12,0	18,45
14,0	18,28
16,0	18,02
18,0	17,78
20,0	17,59
22,0	17,60
24,0	17,77
26,0	18,11
28,0	18,55
30,0	19,02
32,0	19,45
34,0	19,81
36,0	20,10
38,0	20,32
40,0	20,50
42,0	20,67
44,0	20,83

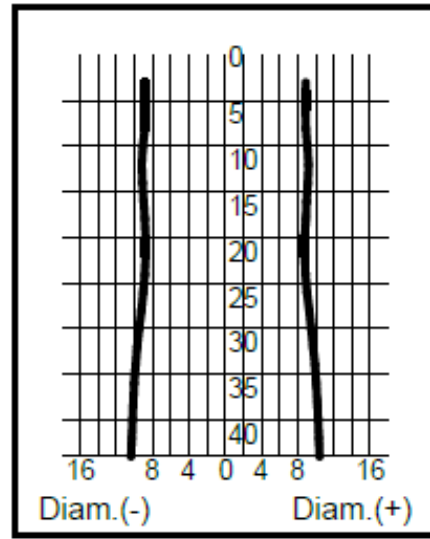
Desenho pormenorizado «0 Graus (mm)

Escala 1:1




Perfil gargalo «0 Graus (mm)

Escala 1:1



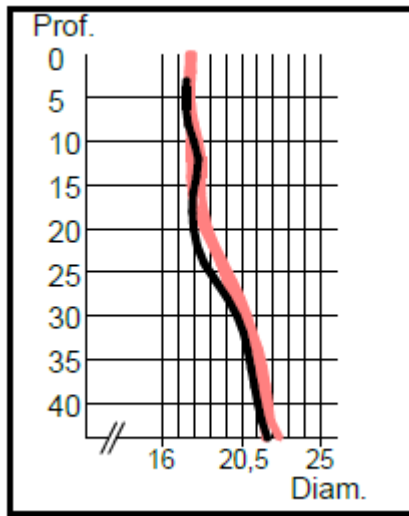
A.2 Garrafa de espumante de 0,75 L transparente usada no método colorimétrico

	Controlo de Gargalos de Garrafas	Data: 20/05/2022	
	Champcork	Página 1	
Cód. Ensaio:	18/2022	Cliente:	I&D
Garrafa:	CHAMPANHE	Fornecedor:	Desconhecido
Marca do Molde:		Operador:	LUZ MAIA
Profundidade:	44 (mm) Dist. Do Topo: 3 (mm)	Resolução:	2 mm
Data:	2022-mai-20	Responsável:	
Observações:	Garrafa cor transparente		

Profundidade (mm)	Diâmetro (mm)
3,0	17,38
4,0	17,35
6,0	17,35
8,0	17,46
10,0	17,81
12,0	18,05
14,0	17,95
16,0	17,74
18,0	17,71
20,0	17,78
22,0	17,98
24,0	18,39
26,0	19,04
28,0	19,71
30,0	20,25
32,0	20,62
34,0	20,86
36,0	21,05
38,0	21,22
40,0	21,41
42,0	21,65
44,0	21,95

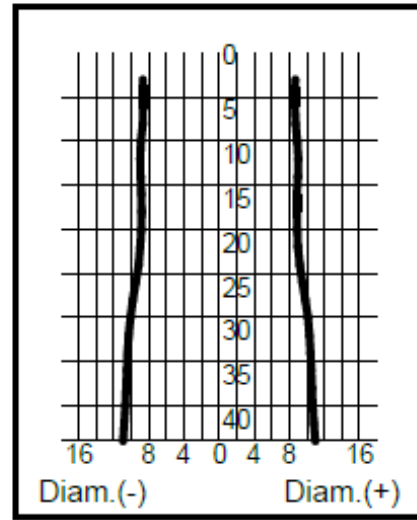
Desenho pormenorizado «0 Graus (mm)

Escala 1:1




Perfil gargalo «0 Graus (mm)

Escala 1:1



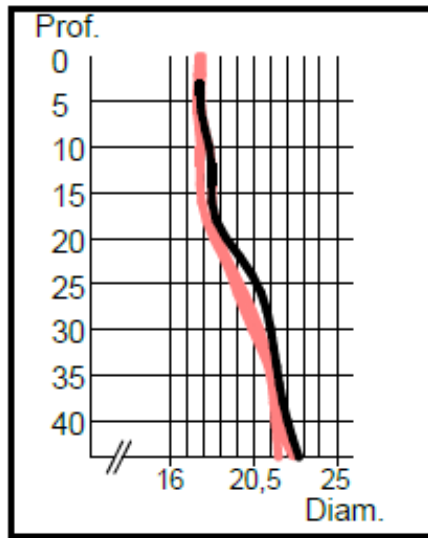
A.3 Garrafa de espumante de 0,75 L transparente usada no método fluorimétrico

	Controlo de Gargalos de Garrafas	Data: 20/05/2022	
	Champcork	Página 1	
Cód.Ensaio:	18/2022	Cliente:	I&D
Garrafa:	CHAMPANHE	Fornecedor:	Desconhecido
Marca do Molde:		Operador:	LUZ MAIA
Profundidade:	44 (mm) Dist. Do Topo: 3 (mm)	Resolução:	2 mm
Data:	2022-mai-20	Responsável:	
Observações:	Garrafa cor transparente		

Profundidade (mm)	Diâmetro (mm)
3,0	17,59
4,0	17,59
6,0	17,66
8,0	17,86
10,0	18,11
12,0	18,21
14,0	18,21
16,0	18,23
18,0	18,47
20,0	19,01
22,0	19,75
24,0	20,42
26,0	20,91
28,0	21,22
30,0	21,43
32,0	21,59
34,0	21,74
36,0	21,90
38,0	22,09
40,0	22,33
42,0	22,62
44,0	22,95

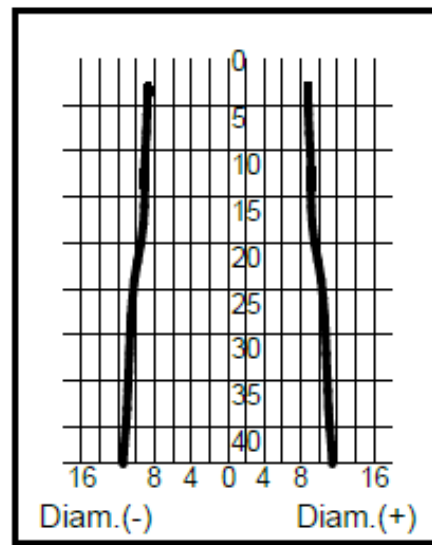
Desenho pormenorizado «0 Graus (mm)

Escala 1:1



Perfil gargalo «0 Graus (mm)

Escala 1:1



Anexo B – Resultados da análise sensorial

Nas Tabelas seguintes são apresentadas as médias e respetivos desvios-padrão dos resultados obtidos para cada rolha aos 7 e 10 meses. A escala varia entre 0 (nenhuma intensidade) e 5 (muita intensidade).

Tabela B.1 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores aos 7 meses em garrafa.

Rolha	Intensidade espuma	Intensidade corante	Intensidade aromática	Qualidade aromática	Oxidação	Redução	Amargor	Acidez	Defeitos	Nota
JUMP	-	-	3,55±0,48	3,40±0,48	0,60±0,50	0,10±0,31	1,40±0,60	2,95±0,60	0,00±0,00	3,25±0,49
COMPAC	-	-	3,55±0,51	3,20±0,62	0,58±0,61	0,11±0,32	1,40±0,60	3,00±0,56	0,00±0,00	3,22±0,57
MYTIK	-	-	3,38±0,53	3,28±0,44	0,53±0,70	0,21±0,42	1,45±0,60	2,90±0,64	0,00±0,00	3,21±0,43
JUMP CRISTAL	-	-	3,25±0,41	3,13±0,32	0,70±0,66	0,20±0,41	1,65±0,75	2,88±0,56	0,00±0,00	3,11±0,25
RN XPÜR	-	-	3,55±0,52	3,30±0,50	0,55±0,64	0,20±0,41	1,60±0,60	2,93±0,62	0,00±0,00	3,25±0,46
1D	-	-	3,45±0,51	3,30±0,55	0,73±0,75	0,18±0,37	1,50±0,61	2,90±0,64	0,00±0,00	3,26±0,45
2D	-	-	3,33±0,47	3,32±0,48	0,58±0,69	0,26±0,45	1,35±0,59	3,05±0,51	0,00±0,00	3,31±0,54

Tabela B.2 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores aos 10 meses em garrafa.

Rolha	Intensidade espuma	Intensidade corante	Intensidade aromática	Qualidade aromática	Oxidação	Redução	Amargor	Acidez	Defeitos	Nota
JUMP	2,59±0,62	2,30±0,67	3,25±0,61	3,15±0,67	0,85±1,08	0,13±0,45	1,42±0,97	2,58±0,84	0,38±0,52	3,27±0,37
COMPAC	2,69±0,60	2,44±0,53	3,21±0,53	2,98±0,70	0,75±1,15	0,21±0,51	1,38±0,77	2,44±0,99	0,38±0,74	3,31±0,40
MYTIK	2,73±0,46	2,44±0,53	3,35±0,54	2,92±0,75	1,29±1,99	0,21±0,51	1,25±0,61	2,56±0,74	0,38±0,52	3,27±0,39
JUMP CRISTAL	3,00±0,52	2,44±0,53	3,40±0,47	2,90±0,68	0,96±1,16	0,13±0,34	1,54±0,88	2,50±0,97	0,25±0,46	3,26±0,42
RN XPÜR	2,82±0,73	2,36±0,67	3,19±0,59	3,13±0,70	0,88±1,13	0,17±0,48	1,48±0,95	2,52±0,94	1,50±3,12	3,35±0,44
1D	2,59±0,62	2,50±0,53	3,19±0,38	3,02±0,52	0,77±1,14	0,13±0,34	1,46±1,10	2,58±0,88	0,25±0,71	3,21±0,39
2D	2,88±0,72	2,44±0,53	3,35±0,56	3,19±0,57	0,58±1,10	0,17±0,48	1,43±0,90	2,46±1,09	0,00±0,00	3,41±0,48

Anexo C – Resultados da análise química

Tabela C.1 - Parâmetros químicos iniciais do vinho.

Garrafa	Título alcoométrico volúmico (% vol.)	Massa volúmica (g/cm ³)	Açúcares totais (g/dm ³)	Acidez total (g ác. tartárico/dm ³)	Acidez volátil (g ác. acético/dm ³)	pH	SO ₂ livre (mg/dm ³)	SO ₂ total (mg/dm ³)	DO ₄₂₀ nm	DO ₂₈₀ nm
1	12,1	0,9922	6,0	5,6		3,35	25	130		
	±	±	±	±	< 0,20	±	±	±	0,053	5,467
	0,2	0,0006	0,5	0,3		0,09	6	12		
2	12,1	0,9922	6,0	5,5		3,35	28	132		
	±	±	±	±	< 0,20	±	±	±	0,054	5,572
	0,2	0,0006	0,5	0,3		0,09	6	12		

Tabela C.2 - Comparações múltiplas de pares para os valores médios e respetivos desvios-padrão da concentração de SO₂ livre agrupadas aos 7 e 10 meses.

Rolha	SO ₂ livre	SO ₂ livre
	(7 meses)	(10 meses)
JUMP CRISTAL	12,33 ± 3,22 ^{AB}	12,00 ± 0,00 ^{AB}
COMPAC	11,00 ± 1,41 ^A	11,00 ± 0,00 ^B
MYTIK	15,25 ± 2,50 ^B	11,50 ± 2,12 ^{AB}
JUMP	10,75 ± 0,96 ^{AB}	11,00 ± 0,00 ^A
RN XPÜR	13,50 ± 1,92 ^{AB}	13,67 ± 2,31 ^{AB}
1D	12,00 ± 0,00 ^A	14,75 ± 4,03 ^B
2D	10,67 ± 1,53 ^{AB}	12,75 ± 2,22 ^{AB}

Tabela C.3 - Comparações múltiplas de pares para os valores médios e respectivos desvios-padrão da densidade ótica a 280 nm e a 420 nm agrupadas aos 7 e 10 meses.

Rolha	DO _{280nm}	DO _{280nm}	DO _{420nm}	DO _{420nm}
	(7 meses)	(10 meses)	(7 meses)	(10 meses)
JUMP CRISTAL	5,78 ± 0,03 ^B	5,88 ± 0,02 ^B	0,080 ± 0,005 ^{ABC}	0,089 ± 0,003 ^{BC}
COMPAC	5,70 ± 0,04 ^A	5,82 ± 0,02 ^A	0,082 ± 0,003 ^C	0,088 ± 0,004 ^{ABC}
MYTIK	5,71 ± 0,01 ^A	5,87 ± 0,02 ^B	0,077 ± 0,002 ^{AB}	0,089 ± 0,004 ^{ABC}
JUMP	5,69 ± 0,06 ^A	5,87 ± 0,01 ^B	0,080 ± 0,002 ^{ABC}	0,090 ± 0,005 ^C
RN XPÜR	5,73 ± 0,03 ^{AB}	5,87 ± 0,04 ^B	0,077 ± 0,001 ^A	0,087 ± 0,007 ^{ABC}
1D	5,72 ± 0,05 ^A	5,85 ± 0,01 ^{AB}	0,081 ± 0,002 ^{BC}	0,081 ± 0,004 ^A
2D	5,75 ± 0,03 ^{AB}	5,87 ± 0,02 ^B	0,081 ± 0,002 ^{ABC}	0,082 ± 0,003 ^{AB}