

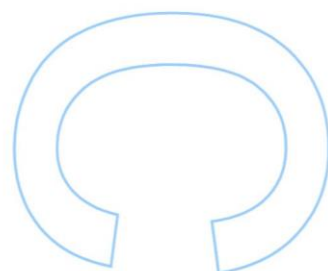
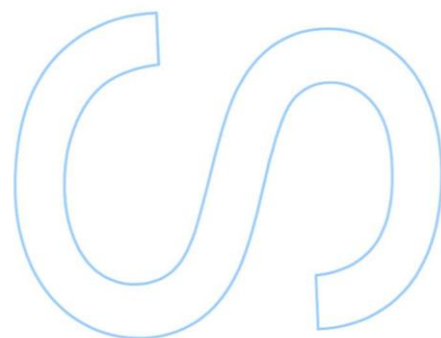
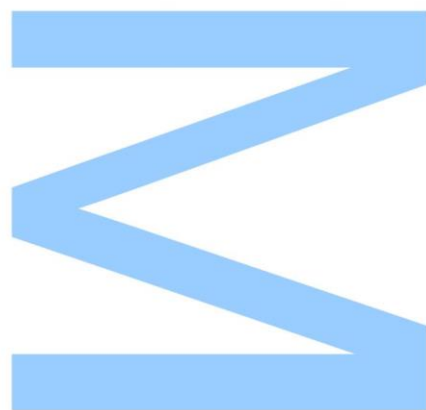


Aumento do Tempo de Prateleira de Vinhos Brancos e Rosés

Marta Sofia Silva Santos
Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar
Departamento de Química e Bioquímica
2016/2017

Orientador
Victor Freitas, Professor Doutor,
Faculdade Ciências da Universidade do Porto

Tutor da Empresa
António Graça, Doutor,
Responsável pelo Departamento de I&D da Sogrape Vinhos,
S.A.





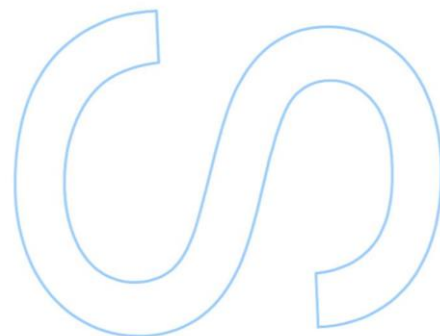
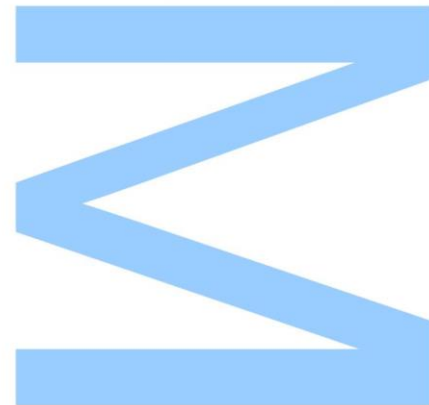
Universidade do Minho

U. PORTO

FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Em primeiro lugar, devo agradecer à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e a todos os docentes do Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar por todos os conhecimentos ministrados ao longo do curso.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Victor Freitas, por me guiar e acompanhar nesta grande etapa da minha vida e pela paciência.

Ao Dr. António Graça e à Dra. Natacha Fontes da Sogrape Vinhos S.A., pela oportunidade de realizar o meu estágio nesta empresa, pelo tema desafiante que me foi proposto e por todos os ensinamentos úteis para a minha vida profissional.

A todos os técnicos da produção e do laboratório da Sogrape por me terem acolhido tão bem, pela paciência e pelos ensinamentos que me transmitiram, imprescindíveis para o meu trabalho.

Aos meus pais e irmã pelo esforço que fizeram durante o tempo de estágio para que pudesse estudar e entregar este trabalho. A eles devo toda a ajuda, apoio e suporte ao longo da minha vida académica.

E, por fim, aos meus amigos.

Índice

Agradecimentos.....	3
Índice.....	4
Índice de figuras.....	8
Índice de tabelas.....	12
Lista de abreviaturas.....	13
Resumo.....	14
Abstract.....	16
1. Introdução.....	18
1.1. Apresentação da Empresa.....	18
1.2. Papel do Oxigénio no Vinho.....	19
1.3. <i>Shelf-life</i> do vinho.....	20
1.4. Processo Produtivo.....	20
1.4.1. Vinhos Brancos.....	20
1.4.2. Vinhos Tintos e Rosés.....	23
1.5. Composição Química do Vinho.....	24
1.6. Dissolução de Oxigénio.....	26
1.6.1. Velocidade de dissolução.....	27
1.6.2. Etapas de enriquecimento em oxigénio nos processos enológicos.....	28
1.7. Taxa de transferência de oxigénio para o vinho através do vedante (OTR) ..	29
1.7.1. A permeabilidade do vedante.....	30
1.7.2. Relação entre a taxa de transferência de oxigénio pelo vedante e as propriedades organoléticas do vinho.....	31
1.7.3. O oxigénio e o headspace da garrafa.....	32
1.8. Consumo de oxigénio.....	32
1.8.1. Compostos polifenólicos:Os substratos da oxidação.....	33
1.8.1.1. Flavonoides.....	33
1.8.1.2. Adstringência.....	34
1.8.2. Não-flavonoides.....	35
1.8.3. Oxidação enzimática.....	36
1.8.4. Oxidação não-enzimática.....	36
1.8.5. Influência da temperatura nas reações de oxidação do vinho.....	38
1.9. Impacto da oxidação nas características organoléticas do vinho durante o envelhecimento.....	38
1.9.1. Evolução da cor.....	39

1.9.2. Evolução do aroma.....	39
1.10. Importância do dióxido de carbono no vinho	41
1.11. A importância do dióxido de enxofre no vinho	42
1.11.1. Influência do dióxido de enxofre na <i>shelf-life</i> do vinho.....	43
1.11.2. Formação de compostos redutores: Relação entre a permeabilidade do vedante ao oxigénio	44
1.12. Objetivos do trabalho	46
2. Material e Métodos	47
2.1. Amostras	47
2.2. Material	48
<i>Parte I - Monitorização e quantificação dos teores de oxigénio dissolvido ao longo do processo de abastecimento do vinho à linha e em garrafa</i>	<i>48</i>
<i>Parte II - Validação do processo de desoxigenação do vinho através de um novo equipamento, o CO₂ Membran System</i>	<i>49</i>
<i>Parte III - Análise da evolução de parâmetros físico-químicos e organoléticos de diferentes concentrações de oxigénio dissolvido inicial por exposição a elevadas temperaturas (40°C) em vinho rosé.....</i>	<i>49</i>
2.3. Métodos	51
<i>Parte I - Monitorização e quantificação dos teores de oxigénio dissolvido ao longo do processo de abastecimento do vinho à linha e em garrafa</i>	<i>51</i>
2.3.1. Características do equipamento CboxQC.....	51
2.3.2. Funcionamento do equipamento CboxQC	51
2.3.3. Vantagens do CboxQC.....	53
<i>Parte II - Validação do processo de desoxigenação do vinho através de um novo equipamento, o CO₂ Membran System</i>	<i>54</i>
2.3.1. Características do CO ₂ Membran System.....	54
2.3.2. Funcionamento do CO ₂ Membran System.....	54
2.3.3. Vantagens do método do CO ₂ Membran System	56
2.4. Análise sensorial	56
<i>Parte III - Análise da evolução de parâmetros físico-químicos e organoléticos em vinho rosé de diferentes concentrações de OD inicial por exposição a elevadas temperaturas (40°C).....</i>	<i>58</i>
2.3.1. Determinação do valor de OD inicial.....	58
2.3.2. Determinação do oxigénio dissolvido (OD).....	60
2.3.3. Determinação do dióxido de enxofre total (SO ₂ T) e dióxido de enxofre livre (SO ₂ L).....	60
2.3.4. Determinação analítica da cor	60
2.3.4.1. Medição da absorvância a 420 nm para vinhos brancos	60
2.3.4.2. Medição da intensidade corante (IC) em vinhos rosé	61

2.3.4.3. Medição da tonalidade da cor em vinhos rosés	61
2.4. Análise sensorial	62
2.5. Análise Estatística	64
3. Resultados.....	65
<i>Parte I - Monitorização e quantificação dos teores de oxigénio dissolvido ao longo do processo de abastecimento do vinho à linha e em garrafa</i>	<i>65</i>
3.1. Vinho Rosé	65
3.1.1. Quantificação dos valores de OD	65
3.1.2. Variação dos teores em OD ao longo do processo de abastecimento do vinho	67
3.1.3. Análise da influência da enchedora no incremento de OD em garrafas recolhidas no mesmo momento.....	68
3.1.4. Análise da influência da mudança de tanque e paragem da linha na variação de OD	69
3.2. Vinho Branco	70
3.2.1. Quantificação do valor de OD	70
3.2.2. Variação dos teores em OD ao longo do processo de abastecimento do vinho	71
3.2.3. Análise da influência da enchedora no incremento de OD em garrafas recolhidas no mesmo momento.....	72
3.2.4. Análise da influência da mudança de tanque e da paragem da linha na variação de OD	73
4. Discussão de Resultados	75
<i>Parte II - Validação do processo de desoxigenação do vinho através de um novo equipamento, o CO₂ Membran System</i>	<i>76</i>
3.1. Vinho Rosé.....	76
3.1.1. Monitorização dos teores de OD	76
3.1.2. Análise da variação dos parâmetros físico-químicos no tanque.....	78
de engarrafamento (TE).....	78
3.1.3. Análise da variação dos parâmetros físico-químicos em garrafa	79
3.2. Vinho Branco	81
3.2.1. Monitorização dos teores de OD	81
3.2.2. Análise da variação dos parâmetros físico-químicos no tanque de engarrafamento (TE).....	83
3.2.3. Análise da variação dos parâmetros físico-químicos em garrafa	84
3.3. Prova Organolética	85
4. Discussão de resultados.....	87

<i>Parte III - Análise da evolução de parâmetros físico-químicos e organoléticos de diferentes concentrações de oxigénio dissolvido inicial por exposição a elevadas temperaturas (40°C) em vinho rosé</i>	88
3.1. Validação do processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo	88
3.2. Análise da evolução do oxigénio dissolvido (OD) das três concentrações de OD inicial vs temperatura de armazenagem	89
3.3. Análise da evolução do oxigénio dissolvido (OD) da condição OD2	91
3.4. Análise da evolução do CO ₂ das diferentes concentrações de OD inicial vs temperatura de armazenagem	92
3.5. Análise da evolução da cor das três condições de OD inicial vs temperatura de armazenagem	94
3.6. Análise da evolução do dióxido de enxofre livre e total das três condições de OD vs temperatura de armazenagem.....	96
3.7. Evolução dos parâmetros físico-químicos entre réplicas de garrafas recolhidas no mesmo momento.....	99
3.7.1. Oxigénio dissolvido (OD).....	99
3.7.2. Cor do vinho.....	100
3.7.3. Dióxido de enxofre livre e total (SO ₂ L e SO ₂ T)	102
3.8. Provas Organoléticas.....	103
4. Discussão de Resultados	105
5. Discussão Final de Resultados.....	106
6. Conclusão.....	109
7. Perspetivas de Trabalho Futuro.....	110
Referências Bibliográficas.....	111

Índice de figuras

Figura 2 Evolução da produção de compostos durante a fermentação alcoólica (Adaptado de Jackson, 2008)	26
Figura 4 (A) Relação entre a transferência de oxigénio pelo vedante e a sua influência na Intensidade da cor ao longo da armazenagem em garrafa (B) Relação entre a transferência de oxigénio e o tom de cor do vinho ao longo do tempo de armazenagem. (Adaptado de Caillé S. et al, 2012)	31
Figura 5 Consumo de oxigénio saturado de vinho branco e tinto em função da temperatura (Adaptado de Moutounet et Mazariuc, 2001)	33
Figura 6 Os flavonóides mais comuns no vinho (Adaptado de Freitas, 2011)	34
Figura 7 Compostos não-flavonóides mais encontrados no vinho (Adaptado de Freitas, 2011)	35
Figura 8 Processo oxidativo enzimático no mosto de uva (Adaptado de Li et al, 2008)	36
Figura 9 Esquema de oxidação dos compostos polifenólicos com redução do oxigénio e oxidação do etanol a acetaldeído e a formação de quinonas (Adaptado de Li et al, 2008)	37
Figura 10 Principais compostos aromáticos resultantes da oxidação do vinho (Adaptado de Juan Moreno et Rafael Peinado, 2012)	40
Figura 11 Reação química de formação de aldeídos de Strecker responsáveis pelo aroma de armazenagem do vinho (Adaptado de Moreno et al, 2012)	41
Figura 12 Desempenho do SO ₂ até 20 meses após o engarrafamento (Adaptado de Casey J, 2002)	43
Figura 13 Representação do declínio do SO ₂ pós-engarrafamento (Adaptado de Casey, 2002)	44
Figura 14 Representação esquemática da fase 1 e 2 e os correspondentes pontos de amostragem	52
Figura 15 Representação do sensor ótico do aparelho Cbox (http://www.anton-paar.com/)	53
Figura 16 Ficha de prova utilizada no estudo da perceção organolética do método de carbonatação e desoxigenação em simultâneo por comparação com a carbonatação convencional	57
Figura 17 Ficha de prova utilizada no estudo da influência da temperatura de armazenagem de diferentes concentrações de OD nos parâmetros organoléticos	63
Figura 18 Quantificação dos valores de OD obtidos nos pontos de amostragem definidos	65

Figura 20 Análise da variação de OD entre o abastecimento do vinho à linha e a enchedora.....	67
Figura 19 Efeito das mudanças de tanque e da paragem de linha no incremento do valor do OD	69
Figura 21 Influência da enchedora na variação do OD em garrafa entre réplicas recolhidas num mesmo momento	68
Figura 22 Quantificação dos valores de OD obtidos nos pontos de amostragem definidos	70
Figura 24 Análise da variação de OD entre o abastecimento da linha e a enchedora .	71
Figura 25 Influência da enchedora na variação de OD em garrafa entre réplicas recolhidas no mesmo momento	72
Figura 23 Análise do efeito da mudança de tanque e a paragem da linha no valor de OD em garrafa (GRF)	73
Figura 26 Evolução do OD em contínuo em tanque de engarrafamento (TI, TF1/2, TF) e em garrafa (GRF) utilizando o equipamento CO2 Membran System 100 (A e B) e o CO2 Membran System 250 (C).....	76
Figura 27 Evolução dos parâmetros físico-químicos (Cor e teor em SO2) da metodologia de carbonatação e desoxigenação testada	78
Figura 28 Resultados dos parâmetros (Absorvância, Cobre, Intensidade e Turbidez) da metodologia de carbonatação e desoxigenação testada por comparação com o método de carbonatação convencional	79
Figura 29 Resultados dos parâmetros físico-químicos (Tonalidade, pH, Ferro, CO2 E O2) da metodologia de carbonatação e desoxigenação em simultâneo testada em comparação com o método de difusão convencional de CO2.....	79
Figura 30 Resultados dos parâmetros físico-químicos (IFT, Antocianinas, SO2L, SO2T, Etanal) da metodologia de carbonatação e desoxigenação em simultâneo testada em comparação com a metodologia de carbonatação convencional	80
Figura 31 Evolução do OD em contínuo (TI, TF1/2, TF) e em garrafa (GRF) utilizando (A) o CO2 Membran System 100 (B) CO2 Membran System 250.....	81
Figura 32 Análise da evolução dos parâmetros físico-químicos da nova metodologia de carbonatação e desoxigenação em simultâneo no tanque de engarrafamento (TE) ...	83
Figura 33 Resultados dos parâmetros físico-químicos em GRF da metodologia de carbonatação e desoxigenação em simultâneo testada em comparação com a carbonatação convencional do mesmo lote	84
Figura 34 Gráfico circular indicativo da preferência dos provadores das amostras analisadas de vinho branco e rosé.....	86

Figura 35 Processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo da metodologia testada.....	88
Figura 36 Evolução das três condições de OD inicial ao longo do tempo exposto a elevadas temperaturas (40°C) e a comparação com a vinho armazenado em temperaturas controladas (20°C)	89
Figura 37 Evolução do oxigénio dissolvido da condição OD2 armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e a comparação com vinho armazenado em temperaturas controladas(20°C).....	91
Figura 38 Evolução da concentração de CO ₂ no vinho - condição OD1 e OD3 - por exposição a elevadas temperaturas (40°C) e comparação com exposição a temperaturas controladas (20°C)	92
Figura 39 Evolução da concentração do CO ₂ no vinho (condição OD2) por exposição a elevadas temperaturas (40°C) e comparação com as condições de temperatura controladas (20°C).....	93
Figura 40 Evolução da cor (intensidade e tonalidade) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e a temperaturas controladas (20°C) da condição OD1	94
Figura 41 Evolução da cor (intensidade e tonalidade) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e a temperaturas controladas (20°C) da condição OD3	94
Figura 42 Evolução da cor (intensidade e tonalidade) ao longo de três meses em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e a temperatura controladas (20°C)	95
Figura 43 Evolução do dióxido de enxofre (livre e total) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e comparação com a armazenagem a temperaturas controladas (20°C) da condição OD1.....	96
Figura 44 Evolução do dióxido de enxofre (livre e total) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e comparação com a armazenagem a temperaturas controladas (20°C) da condição OD3.....	97
Figura 45 Evolução do dióxido de enxofre (livre e total) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) em comparação com armazenagem a temperatura controlada (20°C) ao longo de três meses	97
Figura 46 Variação do OD em réplicas recolhidas no mesmo momento armazenadas a 40°C e a 20°C.....	99
Figura 47 Variação da cor (intensidade e tonalidade) em réplicas recolhidas no mesmo momento armazenadas a 40°C e a 20°C	100

Figura 48 Variação do dióxido de enxofre (livre e total) em réplicas recolhidas no mesmo momento armazenadas a 40°C e a 20°C 102

Índice de tabelas

Tabela 1 Identificação dos principais constituintes do vinho e a sua concentração média no vinho (Adaptado de Navarre, 1977)	24
Tabela 2 Enriquecimento do vinho em oxigénio nas várias operações de vinificação medidas por diferentes autores em mg L ⁻¹ (Adaptado de Friedel, 2007)	29
Tabela 3 Taxa de transferência de oxigénio (OTR), expressa em mg de oxigénio permeado por vedante e, por ano, para diferentes tipos de vedantes utilizados no engarrafamento do vinho (Adaptado de Karbowiak et. al, 2010)	29
Tabela 4 Compostos voláteis e odor percebido associado ao carácter aromático dos vinhos brancos oxidados (Adaptado de T.Karbowiak et.al, 2012)	40
Tabela 5 Compostos formados pela redução do enxofre presentes no vinho e respetivos limites de deteção do olfato humano (Adaptado de Ribéreau-Gayon et. al, 2006)	45
Tabela 6 Especificações de alguns parâmetros do produto final engarrafado (Adaptado de Sogrape Vinhos S.A.).....	47
Tabela 7 Identificação das características do CboxQC (Adaptado de http://www.anton-paar.com)	51
Tabela 8 Características do equipamento CO2 Membran System da K+H Armaturen (https://www.kh-tec.com).....	54
Tabela 9 Identificação dos parâmetros físico-químicos avaliados no grupo análise "desoxi_1" e desoxi_2" (Sogrape Vinhos, S.A., 2017).....	55
Tabela 10 Número de amostras de garrafas recolhidas a diferentes concentrações: teor de OD vs temperatura de armazenagem – Após a desoxigenação (no TE- Tanque de Engarrafamento) – OD3, no arranque da linha - OD1 e 15 min após o arranque da linha – OD2	58
Tabela 11 Caracterização do grupo análise dos parâmetros físico-químicos definidos "shelf-life" e os aspetos organoléticos avaliados	59
Tabela 12 Condições da evolução do vinho a temperatura controlada (20°C) e a condições de armazenagem acelerado (40°C)	59
Tabela 13 Identificação das amostras de garrafas recolhidas testadas pelo método de carbonatação e desoxigenação simultânea em comparação com o método de carbonatação convencional	85

Lista de abreviaturas

BAC – Bactérias Ácido Acético
CIE – Comissão Internacional de Iluminação
IC – Intensidade corante
IFST – Instituto de Tecnologia e Ciência Alimentar
INE – Instituto Nacional de Estatística
FA – Fermentação Alcoólica
FM – Filtro de Membranas
FML – Fermentação Malolática
GRF – Garrafa
LED – Díodo Emissor de Luz
NTU – Nephelometric Turbidity Unit
OD – Oxigénio Dissolvido
OIV – Organização Internacional da Vinha e do Vinho
OTR – Oxygen Transfer Rate
PPO – Enzima Polifenoxidase
ROS – Radicais Livres de Oxigénio
SO₂L – Dióxido de Enxofre Livre
SO₂T – Dióxido de Enxofre Total
TDN - 1,1,6-trimetil-1,2 – dihidronaftaleno
TE – Tanque de engarrafamento
UE - União Europeia
UV-Vis – Luz ultravioleta-visível

Resumo

O oxigénio tem um papel fundamental no processo de vinificação e na armazenagem do vinho. É responsável por grande parte das reações químicas e físicas benéficas de estabilização colorimétrica e formação de compostos aromáticos que conferem “personalidade e carácter” ao vinho.

As operações de vinificação e de engarrafamento são conhecidos pontos críticos de enriquecimento em oxigénio como descrito pela bibliografia.

Deste modo, neste estudo realizou-se uma auditoria às linhas de engarrafamento em três pontos de amostragem, o tanque de engarrafamento (TE), após o filtro de membranas (FM) e em garrafa (GRF). Pretendeu-se com isto identificar a principal operação que contribui para o enriquecimento em oxigénio, o valor incrementado e os principais problemas que justifiquem esse incremento.

Os resultados obtidos no vinho rosé e branco evidenciaram o incremento do oxigénio dissolvido (OD) do tanque de engarrafamento (TE) para a garrafa (GRF). Registaram-se valores de OD em garrafa de 2 mg L^{-1} em vinho rosé e, perto de 4 mg L^{-1} em vinho branco.

A avaliação da influência das mudanças de tanque, das paragens de linha e da enchedora no momento do engarrafamento indicaram que as mudanças de tanque promovem diferenças significativas ao contrário das paragens de linha. Relativamente à influência da enchedora verificou-se que o valor de incremento de OD em garrafa na enchedora não apresentava tendência, a variação de OD em garrafas recolhidas no mesmo momento (réplicas) é aleatória ao longo do tempo.

Devido ao elevado valor de oxigénio dissolvido registado em garrafa (GRF), testou-se o equipamento CO₂ Membran System nos tanques de engarrafamento (TE), cuja metodologia permite a desoxigenação do vinho e simultaneamente a sua carbonatação e procedeu-se à avaliação do seu impacto nos parâmetros físico-químicos e organoléticos.

A análise da evolução do oxigénio dissolvido evidencia que esta metodologia é eficaz reduzindo o valor de oxigénio para níveis aceitáveis ($\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$). No entanto, em garrafa, continuou-se a registar valores muito superiores ao aceitável o que possivelmente possa estar relacionado com o incremento verificado por parte da enchedora.

A utilização deste método não alterou significativamente os parâmetros físico-químicos e organolepticamente, os provadores não perceberam diferenças

significativas na comparação deste vinho com vinho do mesmo lote carbonatado pela metodologia atualmente utilizada na empresa.

Este estudo incidiu também na análise da evolução do vinho rosé durante três meses em diferentes condições durante o seu estágio - diferentes concentrações de oxigénio dissolvido (OD) exposto a elevadas temperaturas (40°C). Pretende-se verificar as alterações decorrentes deste ensaio, na evolução do OD e CO₂, dos parâmetros físico-químicos mais importantes (Cor e teor em SO₂) e organoléticos no tempo de vida de prateleira do vinho.

Os resultados da evolução das diferentes concentrações de OD evidenciam que a velocidade média de consumo varia de acordo com a temperatura de armazenagem e que quanto maior o valor de OD inicial, maior é a velocidade média de consumo por dia e, conseqüentemente mais rápidas são as alterações negativas do vinho. O mesmo foi evidenciado nos resultados dos parâmetros (Cor e teor em SO₂) que se alteram acentuadamente duas semanas após a armazenagem nestas condições.

Organoleticamente foi possível aferir que uma semana após a armazenagem do vinho a elevadas temperaturas não são sentidas alterações. No entanto, dois meses após a armazenagem, as diferenças são estatisticamente significativas quanto à qualidade e intensidade do aroma, defeitos aromáticos, equilíbrio do paladar e persistência aromática relacionado com a oxidação dos compostos responsáveis pela cor e da formação de compostos redutores.

Termos-chave: Vinho Branco, Vinho Rosé, Monitorização do Oxigénio Dissolvido; Desoxigenação do vinho; CO₂ Membran System; Tempo de Prateleira.

Abstract

Oxygen plays a key role in the process of winemaking and wine storage. It is responsible for most of the beneficial chemical and physical reactions of colorimetric stabilization and formation of aromatic compounds that give "personality and character" to wine.

Winemaking and bottling operations are known oxygen enrichment critical points as described by the literature.

Thus, in this study, the bottling line was tested at three sampling points, the bottling tank (TE), after the membrane filter (FM) and bottle (GRF). This was intended to identify the main operation that contributes to the oxygen enrichment, the increased value and the main problems that justify this increase.

The results obtained in the rose and white wine evidenced the increase of the dissolved oxygen (OD) of the bottling tank (TE) for the bottle (GRF). OD values were recorded in 2 mg L⁻¹ bottle in rosé wine and near 4 mg L⁻¹ in white wine.

The assessment of the influence of tank, line stop and filler changes at the time of bottling indicated that tank changes promote significant differences unlike line stops. With respect to the influence of the filler, it was verified that the increase value of bottle OD in the filler did not show a tendency, the variation of OD in bottles collected at the same time (replicas) is random over time.

Due to the high value of dissolved oxygen in the bottle (GRF), the CO₂ Membran System was tested in the bottling tanks (TE), whose methodology allows the deoxygenation of the wine and simultaneously its carbonation and the evaluation of its impact on physical-chemical and organoleptic parameters.

Analysis of the evolution of dissolved oxygen shows that this methodology is effective by reducing the oxygen value to acceptable levels (≤ 0.5 mg L⁻¹). However, in the bottle, values that were much higher than acceptable have been recorded, which may possibly be related to the increment verified by the filler.

The use of this method did not significantly alter the physico-chemical and organoleptic parameters, the tasters did not perceive significant differences in the comparison of this wine with wine from the same batch carbonated by the methodology currently used in the company.

This study also focused on the evolution of rosé wine during three months under different conditions during its stage - different concentrations of dissolved oxygen (OD) exposed to high temperatures (40°C). It is intended to verify the changes resulting from

this test, in the evolution of OD and CO₂, of the most important physical-chemical parameters (Color and SO₂ content) and organoleptic parameters in the wine shelf life. The results of the evolution of the different OD concentrations show that the average speed of consumption varies according to the storage temperature and that the higher the initial OD value, the higher the average speed of consumption per day and consequently the faster the negative changes in wine. The same was evidenced in the results of the parameters (Color and SO₂ content) which change markedly two weeks after storage under these conditions.

Organoleptically, it was possible to verify that one week after the storage of the wine at high temperatures no changes are felt. However, two months after storage, the differences are statistically significant as to flavor quality and intensity, aroma defects, taste balance and aromatic persistence related to the oxidation of the compounds responsible for the color and the formation of reducing compounds.

Keywords: White wine, Rose wine, Oxygen monitoring dissolved, CO₂ Membran System, Deoxygenation of wine, Shelf life

1. Introdução

1.1. Apresentação da Empresa

A empresa Sogrape Vinhos S.A. surgiu em 1942 fruto do investimento de um grupo de amigos na ousadia de um homem visionário, Fernando Van Zeller Guedes. O seu gosto apurado pelos vinhos, resultou na primeira grande aposta desta empresa – vinho Mateus Rosé – que rapidamente se expandiu em mais de 120 países devido ao seu enorme sucesso. O crescimento da Sogrape potenciou a expansão dos seus negócios, que, nos dias de hoje, conta com hectares de vinha e, consequentemente produção espalhada por todo o Mundo, distribuída pelas principais regiões vitivinícolas portuguesas. É detentora da Quinta de Azevedo, Bem-Posta, Herdade do Peso, Cambres, Vila Real, Outeiro de Espinho, Quinta do Seixo, Quinta da Leda, constituindo um total de 830 hectares de vinha. Detém também vinhas no continente americano, mais precisamente na Argentina e Chile e na Oceânia, mais precisamente em Nova Zelândia num total de 1500 hectares.

Do portefólio da Sogrape fazem parte grandes marcas vitivinícolas como a Sandeman, Casa Ferreirinha, a Offley, Quinta de Carvalhais, Gazela, Grão Vasco, Flinchman, Vila Régia, Morgadio da Torre, Robertson, Constantino e Terra Franca.

A missão da empresa tem por base a aposta na inovação e o reconhecimento do desenvolvimento de produtos marcados com o selo de garantia de qualidade que satisfaçam as expectativas e o gosto dos consumidores.

Em 2015, valeu-lhe a distinção de melhor empresa vitivinícola do Mundo, distinção que repetiu no ano seguinte, em 2016, diretamente da World Association of Writers and Journalists of Wines and Spirits.

1.2. Papel do Oxigénio no Vinho

O oxigénio ocupa cerca de 21% do ar atmosférico e é um elemento crucial para as reações químicas e metabólicas do organismo dos seres vivos. Também na tecnologia do vinho apresenta um papel fundamental, estando presente em todos os processos que ocorrem nas etapas de vinificação e armazenagem sendo responsável por uma série de alterações químicas e físicas (4).

Geralmente a oxigenação lenta e contínua em mostos e/ou vinho é benéfica para a multiplicação das leveduras importantes na fermentação alcoólica promovendo a biossíntese de lípidos, ácidos gordos insaturados e esteróis que formam a membrana celular e ainda, na estabilização da cor e no desenvolvimento de compostos aromáticos importantes para o carácter do vinho. Por outro lado, a exposição a elevadas concentrações de oxigénio causa efeitos nefastos no vinho como a promoção do crescimento de microrganismos indesejáveis (bactérias acéticas e *Brettanomyces*), a degradação da cor e produção de compostos organoléticos desfavoráveis.

No vinho branco, a exposição a elevadas concentrações de oxigénio resulta no aparecimento de precipitados de compostos polifenólicos responsáveis pelo escurecimento do vinho, perda de frescura e frutuosidade e no desenvolvimento de off-flavours desagradáveis que determinam a diminuição do tempo de vida de prateleira do vinho (4).

Desta forma, o controlo das etapas enológicas e dos processos que proporcionam um incremento em oxigénio é fundamental de forma a quantificar o oxigénio que é incorporado no vinho, monitorizar os mecanismos que regem o processo e os fatores que afetam a sua concentração para diminuir o problema da oxidação dos compostos do vinho e, conseqüentemente aumentar o seu tempo de vida de prateleira.

1.3. *Shelf-life* do vinho

Os consumidores estão cada vez mais exigentes quanto à elevada qualidade do vinho. A sua expectativa de que a qualidade é mantida num nível elevado durante todo o período da produção do vinho até ao seu consumo é, atualmente um ponto decisivo na sua compra. Isto, é uma consequência não só da exigência de que o vinho deve permanecer seguro, mas também da necessidade de minimizar as alterações indesejadas na qualidade cromática, sensorial e química do vinho.

Segundo as diretrizes do Institute of Food Science & Technology (IFT) o termo *shelf-life* é definido como o tempo em que o produto irá permanecer seguro, garantindo as suas características desejadas ao nível sensorial, químico, físico e microbiológico e o cumprimento de toda e qualquer declaração constante no rótulo de vinho armazenado nas condições recomendadas. (6)

O oxigénio é o principal fator que determina o tempo de prateleira do vinho, mas outros dois fatores têm um papel importante, os polifenóis que influenciam as características sensoriais e o SO₂ com um papel fundamental na proteção dessas características. (7)

Apesar do considerável conhecimento sobre as reações e seus produtos, ainda não é possível construir um único modelo dedutivo para prever o tempo de vida do vinho devido à variedade de tipos de vinhos, de composição dentro de um determinado tipo e a variedade de embalagens utilizadas, bem como diferenças nas perceções pessoais do que é desejável ou indesejável. (7)

1.4. Processo Produtivo

O processo de produção de vinho tem, ao longo dos anos, sofrido uma grande evolução para acompanhar o seu ritmo de produção e consumo.

As máquinas e os métodos, apesar de terem o mesmo princípio e a mesma função de há muitos anos, têm agora mais um propósito: tornar o processo mais rápido e menos dependente de mão-de-obra.

1.4.1. Vinhos Brancos

- **Vindima.** Um bom vinho, exige uma vindima efetuada na altura certa, quando as uvas estão bem maduras. A avaliação do estado de maturação das uvas é definida através

de análises científicas combinadas com análises sensoriais e, compreende a primeira fase de seleção para evitar a entrada de fruta de qualidade inferior na adega. (9)

- **Caixas de colheita.** As uvas são colocadas em pequenas caixas evitando desta forma danos nas películas e o processo de fermentação indesejada que afetaria a qualidade final do vinho.

- **Transporte para a adega.** O transporte das uvas em câmara fria deve ser efetuado o mais rápido possível de forma a evitar o processamento de uvas a baixas temperaturas que afetaria a qualidade do vinho. (9)

- **Separação das uvas dos cachos.** Neste passo ocorre a passagem das uvas por um tapete até ao desengaçador que separa as uvas dos engaços removendo os taninos indesejados e tem ainda a função de esmagar as uvas de forma a quebrar a película e libertar o seu conteúdo, designado mosto. (8)

- **Prensagem.** As uvas são prensadas rapidamente de forma a separar o mosto das películas, sementes e de outros resíduos sólidos, prevenindo que, no caso do vinho branco, adquira uma cor indesejada (proveniente das películas das uvas) e taninos.

- **Fermentação alcoólica.** A fermentação é um processo natural que consiste na transformação de açúcares das uvas em etanol. Nesta fase são adicionadas leveduras, de ação conhecida, e ativantes de fermentação que permitem, para além de um processo completo e uniforme um resultado certo e previsível. A fermentação do mosto branco decorre lentamente, sem películas das uvas, em cubas de aço inox entre os 15°C e os 18°C, permitindo assim manter os aromas caraterísticos das uvas e dura entre 15 a 20 dias, dependendo do tipo de casta.

- **Trasfega.** Processo de transferência do vinho para um novo depósito. Após a fermentação alcoólica, o vinho é transferido para um depósito de armazenagem e decantação e mantido entre os 15°C e os 17°C. Depois, é novamente trasfegado permitindo a remoção das partículas que se encontram no fundo, as borras. É imprescindível que o vinho não esteja em contacto com o ar de modo a evitar a oxidação dos compostos.

- **Filtração tangencial.** Os métodos de filtração que utilizam membranas de fluxo tangencial consistem na separação dos sólidos dissolvidos ou em suspensão, em função do seu peso molecular e a sua dimensão. É um tipo de filtração rápido e reprodutível de vinhos com elevada turbidez e reduz de forma significativa os microrganismos presentes. Independentemente das condições iniciais, o vinho é filtrado de forma a ter uma turbidez nefolométrica (NTU) inferior a 1.

- **Lotação.** Em laboratório são testados vinhos de diferentes castas e regiões de forma a formar lotes. Esta mistura tem como objetivo homogeneizar grandes quantidades de vinho e uniformizar as características dos vinhos de acordo com as especificações tais como o acerto das características analíticas (álcool, acidez, intensidade da cor) e as características organoléticas.
- **Clarificação/Colagem.** Processo de adição de colas capazes de flocular e sedimentar arrastando partículas em suspensão, responsáveis pela clarificação do vinho, um dos parâmetros de qualidade caracterizados no vinho. (8)
- **Estabilização a frio.** Um dos componentes do vinho é o ácido tartárico que, a baixas temperaturas, cristaliza e apesar de praticamente não afetar a qualidade organolética, o aspeto é depreciativo para o consumidor. Assim, de modo a prevenir a formação destes cristais depois do engarrafamento, o vinho é arrefecido rapidamente para temperaturas entre - 4,5 °C e - 5,5 °C durante cerca de uma semana para forçar a precipitação desses cristais. Depois, o vinho é filtrado para remoção dos cristais. Esta etapa permite também a manutenção da cor e da limpidez do vinho. (8)
- **Tanques de engarrafamento.** Local de adição de CO₂ e outros enológicos.
- **Filtração final.** É a última barreira física antes do engarrafamento e permite reter todas as partículas sólidas que possam existir em suspensão no vinho, dá brilho e cor desejada e estabiliza microbiologicamente o vinho. (8)
- **Engarrafamento.** Após a lavagem das garrafas, ocorre o processo de enchimento tendo em atenção a distância entre o vinho e o vedante (headspace) para eventual dilatação e a utilização do sistema vedante com rolha de cortiça ou cápsula previne potenciais oxidações e contaminações microbianas. (8)
- **Rotulagem.** O rótulo representa o conjunto das designações, ilustrações e marcas que caracterizam o vinho.
- **Embalamento.** As garrafas são colocadas em embalagens claramente identificadas prontas para expedição.

1.4.2. Vinhos Tintos e Rosés

O processo produtivo do vinho tinto é semelhante ao do vinho branco diferindo essencialmente no processo de prensagem, fermentação alcoólica e na ocorrência da fermentação maloláctica.

A maceração. Processo decorre antes da fermentação alcoólica durante 3 a 4 dias e tem como objetivo a dissolução dos compostos associados à cor e ao aroma que se encontram nas películas das uvas. Desta forma, o mosto ganha cor, sabor e taninos adicionais. Esta operação acontece antes de se iniciar a fermentação alcoólica pois após a formação do etanol os fenómenos enzimáticos responsáveis por este enriquecimento deixam de estar ativos e, a partir daí, a extração destes componentes passa a ser feita por dissolução no etanol que se vai formando.

Fermentação alcoólica. Processo que ocorre antes da prensagem e, ao contrário do que acontece no vinho branco, com arejamento controlado e em contacto com as películas e as grainhas das uvas para extração da cor. Este processo ocorre a temperaturas entre 20°C a 25°C, ou mesmo superiores, durante 5 a 10 ou até 25 dias dependendo do tipo de vinho pretendido. Nesta fase do processo são adicionadas leveduras, taninos e enzimas de extração de cor. Após a fermentação, o vinho tinto é trasfegado e separado das designadas borras e ambos são transferidos para depósitos de armazenagem antes de sofrerem fermentação maloláctica (FML).

A FML consiste na transformação, por ação de bactérias lácticas, do ácido málico em ácido láctico obtendo-se a redução da acidez do vinho. Após a trasfega, o vinho é homogeneizado e armazenado sofrendo sucessivas filtrações até ao engarrafamento (filtração tangencial repetindo-se, e depois a filtração de placas e membranas antes do engarrafamento). Sempre que necessário, o vinho sofre um processo de clarificação com bentonite e estabilização pelo frio.

Nos vinhos rosés, utiliza-se uva tinta. No entanto, o processo de produção é muito semelhante à produção de vinho branco o que faz com que este vinho não tenha as características tão acentuadas de um vinho tinto da mesma casta. Assim, os rosés, apresentam uma cor levemente rosada e sabores frutados e frescos com teor alcoólico entre 11 e 13.5% Vol. (10)

1.5. Composição Química do Vinho

O vinho é um meio muito complexo e a sua composição depende tanto dos componentes provenientes das uvas como das interações entre estes que ocorre durante a produção do vinho (Tabela 1). Estas interações podem ter implicações não só na estabilidade química, mas também na qualidade sensorial, sendo muitas vezes difícil prever o quanto esta última é afetada. Consequentemente, existem ainda muitos componentes, principalmente compostos polifenólicos por identificar o seu contributo para o produto final. (11)

Tabela 1 Identificação dos principais constituintes do vinho e a sua concentração média no vinho (Adaptado de Navarre, 1977)

	Constituintes	Proporções/dm ³	Observações
Gás dissolvido	CO ₂	0,2-0,7g	Mais nos vinhos novos
	SO ₂ Total	80-200 mg	Legislação ²
	SO ₂ Livre	10-50 mg	Mais nos vinhos frágeis
Produtos Voláteis	Água	700-900 g	
	Álcool Etilico	8,5-17% Vol.	23% Vinhos especiais
	Álcoois Superiores	0,15-0,50 g	
	Acetaldeído	0,005-0,5 g	Segundo o modo vinificação
	Ésteres	0,5-1,5 g	
Produtos Fixos	Ácidos Voláteis (ácido acético)	0,3-0,5 g	Expresso em H ₂ SO ₄ ³
	Açúcares	0,8-180g	} Segundo o modo vinificação
	Glicerol	5-12g	
	Taninos e matérias corantes	0,4-4g	} Segundo o tipo de vindima
	Gomas e matérias pécicas	1-3g	
Ácidos Orgânicos	Tartarato	5-10g	Depende da origem da uva
	Málico	0-1g	} Segundo a vinificação com ou sem FML
	Láctico	0,2-1,2g	
	Sucínico	0,5-1,5g	
	Cítrico	0-0,5g	Até 1g em vinhos especiais
Ácidos Minerais	Sulfatos	0,10-0,40g	
	Cloretos	0,02-0,25g	
	Fosfatos	0,08-0,50g	
Metais	Potássio	0,7-1,5g	
	Cálcio	0,06-0,9g	
	Cobre	0,0001-0,003	
	Ferro	0,002-0,005	
	Chumbo	<0,003g	

De acordo com a Tabela 1, a água é o constituinte químico mais abundante quer nas uvas e quer no vinho. Esta para além de essencial para muitas reações químicas que envolvem o crescimento do bago da uva, as fermentações e o processo de armazenagem, são também importantes na solubilização de outros constituintes, os compostos solúveis ou parcialmente solúveis na água que são fundamentais para a composição do vinho (12).

Os principais açúcares das uvas são a frutose e a glicose, mas existem outros açúcares em proporções mais pequenas, açúcares residuais como por exemplo a ribose e a xilose. A importância dos açúcares no vinho está relacionada com o seu contributo para o sabor, quer através do seu sabor original quer por outros sabores obtidos a partir da metabolização de açúcares, álcoois superiores, ésteres e aldeídos, mas principalmente no que respeita à fermentação alcoólica e ao seu papel na produção de etanol (12).

O etanol ou álcool etílico não é um componente originário das uvas, mas sim o principal subproduto orgânico da fermentação alcoólica.

É indiscutivelmente um dos principais fatores da qualidade de um vinho devido ao seu papel na conservação através do controlo do crescimento microbiano e na promoção da extração de constituintes das películas das uvas, como as antocianinas e os taninos. Deste modo, influencia as características organolépticas do vinho.

O seu teor está dependente das condições do mosto no momento da fermentação (temperatura, o tipo de levedura e a quantidade de açúcar) que podem ser, ou não, favoráveis à ação da levedura. A levedura mais usada na fermentação alcoólica é a *Saccharomyces cerevisiae*, que é particularmente resistente ao aumento da concentração de etanol e sintetiza 1% vol. de etanol por cada 17g de açúcares (glicose e frutose), por litro de mosto. (13)

A fermentação também origina outros produtos para além do etanol como o glicerol, ácido succínico e álcoois superiores. (14). Os álcoois superiores constituem cerca de 50% da sua composição volátil, excluindo o etanol e, quando combinados com ácidos orgânicos, há formação de ésteres que contribuem para o aroma.

Alguns exemplos de álcoois superiores formados são, entre outros (12):
1-propanol; 2-metil-1-propanol; 2-metil-1-butanol; 3-metil-1-butanol.

A figura 2 mostra a evolução dos teores de alguns álcoois e outros subprodutos durante o processo de fermentação.

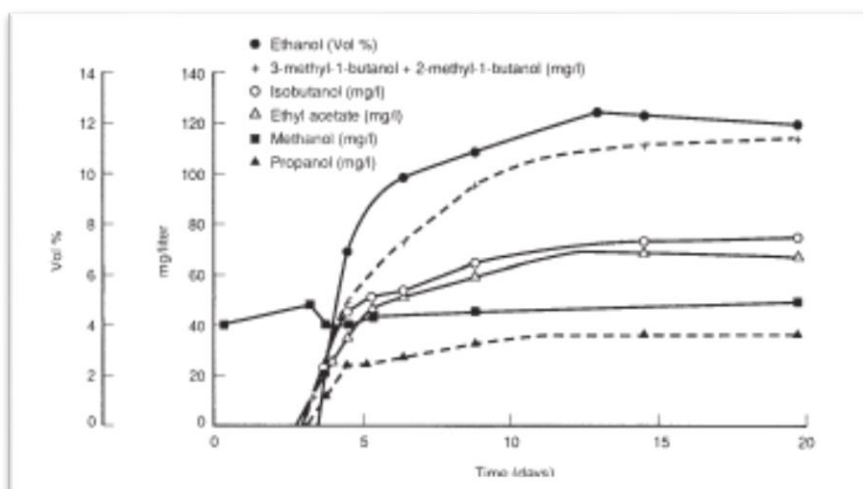


Figura 1 Evolução da produção de compostos durante a fermentação alcoólica (Adaptado de Jackson, 2008)

O SO_2 e o CO_2 são gases que se podem encontrar dissolvidos no vinho. O CO_2 é um subproduto da fermentação alcoólica produzido pelas leveduras à razão de $0,4\text{g}/\text{CO}_2$ a $0,5\text{g}/\text{CO}_2$ de açúcar consumido, no entanto, apesar de grande parte deste gás ser libertado para a atmosfera, o mosto continua com grandes quantidades de CO_2 dissolvidas. A concentração tende a diminuir ao longo do tempo o que pode influenciar a perceção organolética. (12)

1.6. Dissolução de Oxigénio

As trocas gasosas entre o vinho e o ar são regidas pelo equilíbrio de pressões parciais. Quando um gás é posto em contato com uma fase líquida, difunde-se progressivamente até atingir um valor máximo que corresponde ao nível de saturação que depende da temperatura, pressão e essencialmente da solubilidade. (15)

A uma temperatura constante, a Lei de Henry descreve a relação entre a concentração de um gás dissolvido numa fase líquida e a sua pressão parcial na fase gasosa em equilíbrio com o líquido. Para o oxigénio, este pode ser expresso, visto que se trata de um gás pouco solúvel, pela Lei de Henry:

$$PO_2 = H \cdot p$$

em que: **PO₂** é a pressão parcial do oxigénio no ar (Pa)
H é a constante de Henry para o oxigénio obtida em função da temperatura e da natureza do líquido.
p é pressão total do oxigénio em equilíbrio (Pa) (16)

Nas condições em que a pressão parcial iguala a pressão atmosférica (1013h Pa) e a temperatura de 20°C, em equilíbrio, a quantidade máxima de oxigénio que se consegue dissolver em 1L de vinho é de 8,5 mg.

A uma pressão mais elevada e uma temperatura mais baixa a solubilidade aumenta e conseqüentemente a dissolução de oxigénio é maior (17). Vários autores demonstraram que a solubilidade do oxigénio aumenta até 20 mg L⁻¹ ao diminuir a temperatura do vinho a 12 ° C, enquanto que a temperatura a 50°C solubiliza 0,6 mg L⁻¹ (18).

1.6.1. Velocidade de dissolução

A concentração de oxigénio dissolvido inicial em cada processo tem efeito sobre a taxa de transferência durante as operações unitárias. A velocidade de dissolução é descrita pela lei de Fick, a qual depende essencialmente da superfície de contacto entre o gás e o líquido e da temperatura (19).

$$F = -D \frac{dc}{dx}$$

em que: **F** representa o fluxo de transferência de oxigénio em (kg · m⁻² · s⁻¹)
D é o coeficiente de difusão (m² · s⁻¹)
 $\frac{Dc}{dx}$ exprime o gradiente de concentração que tem em conta a direção da difusão
c é a concentração de oxigénio dissolvido (kg · m⁻³)

Quanto maior o gradiente de concentração ($\frac{Dc}{dt}$), maior é a taxa de transferência e, conseqüentemente, quanto menor for a concentração de oxigénio dissolvido no vinho, maior é a capacidade de dissolver oxigénio durante as operações. A capacidade total de absorção de oxigénio pelos vinhos, incluindo as reações com constituintes do vinho, é de cerca de 85 mg L⁻¹ para vinhos brancos e 260 mg L⁻¹ para os vinhos tintos (20).

1.6.2. Etapas de enriquecimento em oxigénio nos processos enológicos

A Tabela 2 identifica o incremento em oxigénio nas várias operações enológicas medidas por diferentes autores. Segundo os dados, o transporte do vinho pode contribuir para o contacto com o ar podendo ser medido um valor superior a 3 mg L⁻¹ depois da transferência do vinho (17).

A filtração é um dos processos que apresenta um risco substancial de enriquecimento em oxigénio principalmente nos estágios iniciais e depois no final da filtração devido ao contacto com espaço vazio, que pode ser perigoso para pequenas quantidades de vinho (22). A estabilização tartárica leva à elevada absorção de oxigénio devido à exposição a baixas temperaturas que proporciona a ocorrência de algumas reações com o oxigénio que se dissolve no vinho e conseqüentemente provoca alterações.

E ainda, o enchimento das garrafas pode aumentar o oxigénio dissolvido (OD) de 2 a 4 mg L⁻¹, valor superior no início e no final do processo do que nos passos intermédios (23) isto porque, os primeiros litros de vinho que fluem através do sistema entram em contacto com o ar que reside no sistema antes do início do engarrafamento e no fim do processo, a quantidade de vinho é menor enquanto o espaço vazio no sistema de engarrafamento é maior, o que faz com que OD aumente. O uso de tubos de enchimento longos minimiza a turbulência, e, por conseguinte, a incorporação extensiva de ar no vinho reduzindo o valor de oxigénio para 0,5 mg L⁻¹, valor considerado aceitável em garrafa (69). Além disso, também a utilização de gases inertes N₂ e CO₂ mantém os níveis de OD no vinho após o enchimento abaixo de 0,5 mg L⁻¹. (25)

Tabela 2 Enriquecimento do vinho em oxigénio nas várias operações de vinificação medidas por diferentes autores em mg L-1 (Adaptado de Friedel, 2007)

	Castellari et al. 2004	Schneider 2005	Moutounet et al. 2001	Pfeifer 2000	Ribereau-Gayon 2000	Vidal et al. 2001, 2003 und 2004
Pumping	0.1		0.3		2	< 0,7
Diatomaceous earth filtr.	< 0.6	4			7	< 2
Plate filtration	< 0.1				4	< 0,5
Cross-flow filtration	< 0.4	5				< 2
Racking			3-8	< 2		
Racking, running-in bottom	< 1				3	
Racking running in top	< 1				5	
Centrifugation	< 2	5			8	< 2
Filling (bottles)	< 2	2	< 4		3	< 4
Filling (Bag in Box)	< 0.1					< 0.7
Barrique storage per year		30			20-45	
Wine stabilization (-5°C)	2-9					2.4

1.7. Taxa de transferência de oxigénio para o vinho através do vedante (OTR)

Os diferentes tipos de vedantes conduzem a diferentes taxas de transferência de oxigénio (OTR) para o interior da garrafa. Após a dissolução no vinho, o oxigénio desencadeia uma série de reações que são responsáveis por alterar o aroma, a cor e o gosto durante o tempo de maturação dos vinhos engarrafados.

A taxa de transferência de oxigénio (OTR) dos vedantes depende sobretudo da permeabilidade do material aos gases e em particular ao oxigénio, mas também da área de superfície do vedante, do seu comprimento e da diferença de concentração de oxigénio no interior e exterior da garrafa. (26)

A Tabela 3 evidencia os valores obtidos para a taxa de transferência de oxigénio (OTR)

Tabela 3 Taxa de transferência de oxigénio (OTR), expressa em mg de oxigénio permeado por vedante e, por ano, para diferentes tipos de vedantes utilizados no engarrafamento do vinho (Adaptado de Karbowiak et. al, 2010)

Tipo de Vedante	OTR (mg O ₂ /vedante/ano)
Rolha Aglomerada	0,09
Rolha Técnica (Twin Top®)	0,18
Rolha de Champanhe	0,31 a 0,99
Cápsulas de Rosca	0,61
Rolha Técnica (Neutrocork®)	0,91
Rolha Natural	2,19 a 4,56
Vedante Sintético (Nomacorc®)	7,76

Assim, o mesmo vinho pode desenvolver-se de formas distintas devido à diferente permeabilidade ao oxigénio dos vedantes utilizados. Desta forma, o controlo da entrada de oxigénio, através dos vedantes, torna-se crítico, para a evolução do vinho em garrafa e por isso, vários métodos têm vindo a ser desenvolvidos com o intuito de estimar a taxa de transferência de oxigénio (OTR).

1.7.1.A permeabilidade do vedante

O desenvolvimento pós-engarrafamento do vinho é complexo e difere entre os vinhos tintos e brancos: os vinhos tintos beneficiam de um pequeno grau de oxigenação, contribuindo para a estabilização da cor, redução da adstringência e melhoria do aroma (31) enquanto nos brancos a oxigenação diminui a qualidade do vinho. O vedante deve deixar penetrar a quantidade de oxigénio adequada em função do vinho conservado (27).

De acordo com Robertson (2006b) a difusão do oxigénio para o vinho pode ocorrer por dois métodos, o efeito poroso e o efeito solução-difusão.

O efeito poroso consiste na transferência de gás através dos poros microscópicos e fissuras, por outro lado, o efeito de difusão de solução envolve gases que se dissolvem num material, sob a influência de um gradiente de concentração (29). Os vedantes de cortiça natural apresentam uma extensão de poros e fissuras, em virtude do crescimento natural da cortiça pelo que o processo de difusão de oxigénio pelos poros e fissuras é mais significativo do que a difusão por solução, ao contrário do que ocorre nos vedantes de cortiça sintéticos em que apenas o processo de difusão por solução é considerado. (30)

Um estudo efetuado por Lopes et al., em 2006 demonstrou que em garrafas com vedantes de cortiça natural, a taxa de permeabilidade variava entre 0,0001 a 0,0643 mg.dia. (28). As rolhas de cortiça natural apresentam uma permeabilidade intermédia entre as rolhas técnicas e as sintéticas, apresentando estas últimos valores mais altos de OTR, perto de 10 mg de O₂ por cápsula por ano. Esta permeabilidade relativamente elevada pode favorecer os fenómenos de oxidação e neste caso prematuramente alterar as propriedades organoléticas do vinho. (27)

As screw-caps são desvantajosas relativamente à insuficiente difusão de oxigénio em alguns vinhos e o conseqüente desenvolvimento de aromas de redução (borracha, alho, esgoto, sulfídrico, etc.) durante o tempo de conservação em garrafa (57).

1.7.2. Relação entre a taxa de transferência de oxigénio pelo vedante e as propriedades organoléticas do vinho

Um estudo sobre a influência do oxigénio no aroma do vinho Grenache em garrafas de 375 mL armazenadas sob diferentes regimes de oxigénio durante 10 meses através da combinação de atmosferas com diferentes concentrações de oxigénio, de quatro níveis diferentes, desde muito baixo (semelhante ao screw-cap coberto com um complexo de estanho / disco do tipo Saran) a alto (vedante sintético do tipo Nomaticorc Light) demonstra que níveis superiores de OTR intensificavam a cor do vinho enquanto que níveis inferiores de OTR, a cor desvanescia (Figura 4). A tonalidade do vinho passou de vermelho ao violeta em vez de laranja mais rapidamente em garrafas cujo vedante permitia uma maior transferência de oxigénio. Estas diferenças foram visualizadas substancialmente entre os 5 e 10 meses de envelhecimento.

Após os 10 meses de envelhecimento, os vinhos armazenados com menor OTR tinham uma tonalidade púrpura maior do que o que está armazenado com maior OTR que apresentava uma cor mais alaranjada. Estes resultados podem estar relacionados com alterações na composição de polifenóis.

Esta configuração permite avaliar, de uma forma muito controlada, o impacto de OTR nos vinhos armazenados em garrafas de 375 mL sendo que esta avaliação de 10 meses equivale a uma avaliação de cerca de 20 meses em garrafas do tamanho padrão, 750mL. (34)

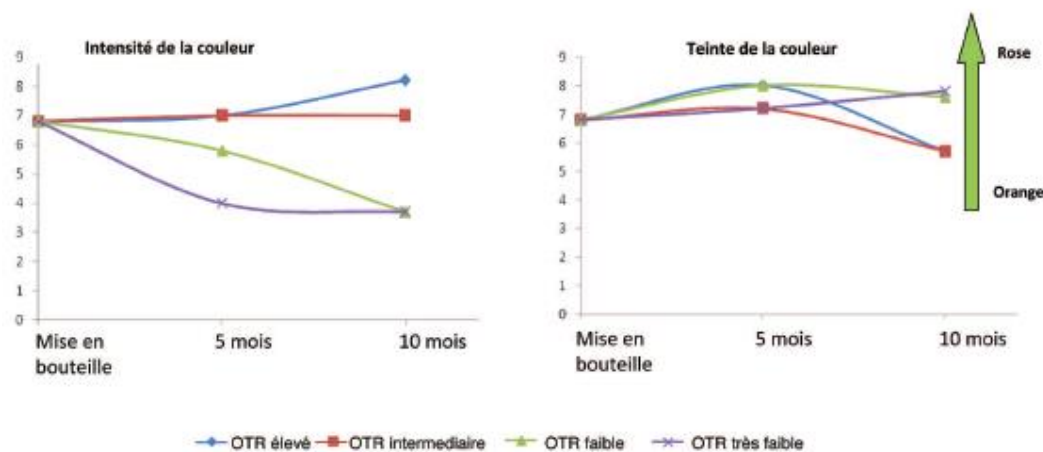


Figura 2 (A) Relação entre a transferência de oxigénio pelo vedante e a sua influência na Intensidade da cor ao longo da armazenagem em garrafa (B) Relação entre a transferência de oxigénio e o tom de cor do vinho ao longo do tempo de armazenagem. (Adaptado de Caillé S. et al, 2012)

1.7.3. O oxigénio e o headspace da garrafa

O headspace da garrafa pode ser uma reserva significativa de oxigénio, dependendo do tipo de engarrafamento do vinho, do vedante e do nível de enchimento da garrafa (19). Quando um líquido entra em contacto com o oxigénio move-se em ambas as direções até que a sua pressão parcial em ambas as fases se iguale o que significa que o oxigénio no headspace (HS) se dissolve lentamente no vinho e, conseqüentemente o OD aumenta.

Também quando o vedante é inserido no gargalo, este é comprimido e o ar é expelido em todas as direções, incluindo o interior da garrafa e, por conseguinte, o ar que se encontra no vedante pode ser transferido para o headspace (volume de ar no gargalo).

A concentração de oxigénio do headspace pode ser calculada usando a lei de gás ideal (26):

$$PV=nRT$$

Em que: P é a pressão parcial de oxigénio no espaço de cabeça [Pa]
V - Volume do espaço de cabeça [m³]
n - Quantidade de oxigénio [mol], R - constante de gás ideal [8.314 J.K⁻¹. mol⁻¹]
T – Temperatura absoluta [K]

1.8. Consumo de oxigénio

A presença de oxigénio no vinho, após a sua dissolução, não é um estado estável no tempo. Este é progressivamente consumido pelos diferentes substratos, principalmente os polifenóis. A perda de aromas florais é um processo mais rápido do que as alterações cromáticas o que indica que as alterações aromáticas ocorram primeiramente. (20)

Dependendo do seu conteúdo fenólico, um litro de vinho pode absorver 60-600 mL de O₂, mas ao fazê-lo, os componentes do vinho são oxidados e o carácter do vinho é alterado ou mesmo perdido. (20). Em condições enológicas, deve notar-se que a oxidação química é um processo muito lento, especialmente quando comparado com a oxidação enzimática de substratos fenólicos que ocorrem em mosto de uvas. (7) A

capacidade total de absorção do vinho é na verdade muito elevada (Figura 5) estando entre valores de 80 mg L^{-1} para os vinhos brancos e 800 mg L^{-1} para vinhos tintos. (8)

Um vinho saturado em oxigénio tem um período de consumo no espaço de uma a várias semanas que varia de acordo com o tipo de vinho sendo que as cinéticas de consumo de oxigénio são mais rápidas nos vinhos tintos do que nos vinhos brancos (20) (Figura 5). A velocidade experimental de consumo do oxigénio é superior em várias dezenas de $\mu\text{g/garrafa/dia}$ durante os primeiros trinta dias a 15°C em seguida diminui a partir do segundo mês para valores inferiores a $10 \mu\text{g/garrafa/dia}$. A cinética desta reação diminui com a rarefação progressiva do oxigénio.

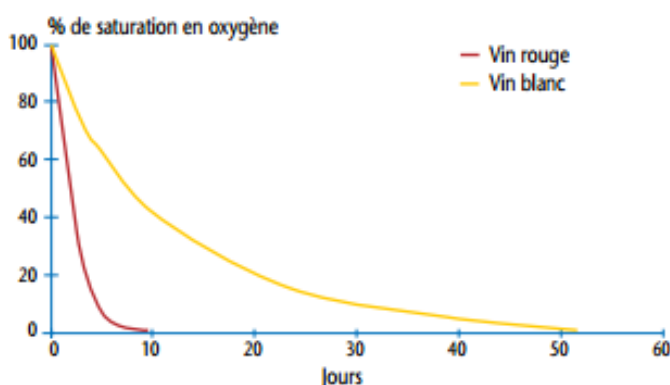


Figura 3 Consumo de oxigénio saturado de vinho branco e tinto em função da temperatura (Adaptado de Moutounet et Mazariuc, 2001)

1.8.1. Compostos polifenólicos: Os substratos da oxidação

Estes compostos são metabolitos secundários das plantas que podem ser divididos em dois grupos, os compostos flavonóides e não-flavonóides de acordo com o número de anéis fenólicos e os elementos estruturais que ligam estes (27). Eles podem ainda reagir entre si, aumentando a complexidade e diversidade desta classe de compostos.

1.8.1.1. Flavonoides

Os flavonóides (Figura 6) têm um núcleo comum, o núcleo de flavano, consistindo em dois anéis de benzeno (A e B) ligados por um anel de pirano contendo oxigénio (C) (C6-C3-C6). Os compostos flavonóides do vinho mais comuns são flavonóis (kaempferol, quercetina e miricetina), flavan-3-óis (catequina, epicatequina e taninos) e antocianinas (cianidina-3-glucósido, peonidina-3-glucósido, delphinidina-3-glucósido, petunidina-3-glucósido e malvidina-3-glucósido).

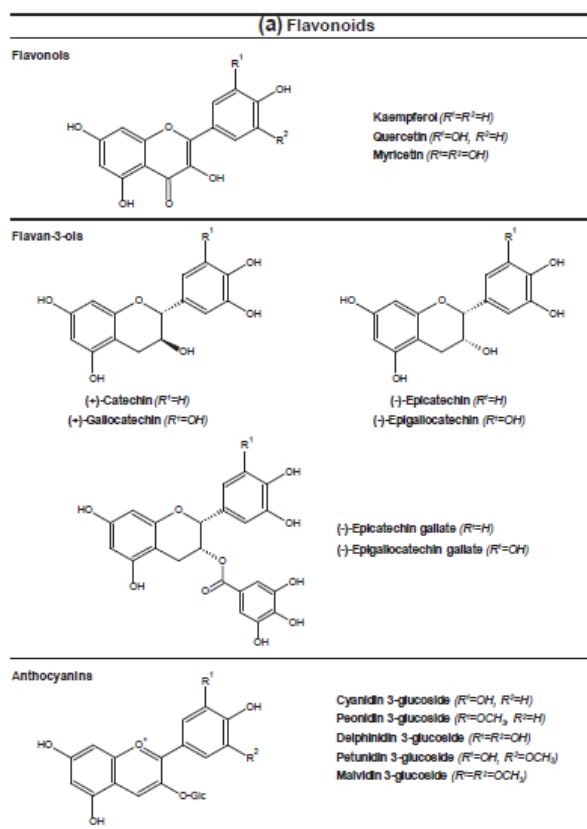


Figura 4 Os flavonóides mais comuns no vinho (Adaptado de Freitas, 2011)

Os flavan-3-is podem ser encontrados na forma monomérica, oligomérica ou polimérica. As formas oligoméricas são também conhecidas como proantocianidinas ou taninos condensados (42) (Figura 9). Os níveis de proantocianinas estão entre 1 g L^{-1} e 4 g L^{-1} em vinhos tintos (4), enquanto em vinhos brancos podem ir até cerca de 100 mg L^{-1} . (4)

1.8.1.2. Adstringência

Diferentes moléculas fenólicas estão envolvidas no amargor, adstringência e estrutura do vinho, mas são essencialmente os flavanóis os responsáveis por estas características. Destes, os taninos são as moléculas polifenólicas de pequeno tamanho molecular responsáveis pela sensação de amargura e pela adstringência.

Os taninos monoméricos e oligoméricos são mais amargos que adstringentes, enquanto que moléculas maiores (polímeros) são altamente adstringentes e pouco amargas, demonstrando que a adstringência aparece como função do comprimento da cadeia do tanino (43). O comprimento da cadeia e estrutura dos taninos é alterado durante o

envelhecimento do vinho, devido às reações de despolimerização causadas pelo meio ácido do vinho.

Durante o envelhecimento do vinho, devido à polimerização dos flavonóis, os taninos tornam-se menos reativos na conjugação com as proteínas que se encontram na cavidade oral resultando num vinho percebido como menos adstringente (42).

A presença de oxigénio favorece a formação de diferentes aldeídos, sendo o acetaldeído o mais abundante. Consequentemente, o acetaldeído tem a capacidade de reagir rapidamente com moléculas de taninos formando pontes entre taninos (co-polimerização).

1.8.2. Não-flavonoides

Os compostos não flavonoides compreendem os ácidos fenólicos, benzóicos e cinâmicos, e outros derivados fenólicos como os estilbenos (Figura 7). Os ácidos hidroxicinâmicos que se encontram nos vacúolos das células das películas e polpas (36) são os mais importantes no vinho branco. Estes compostos são o principal substrato do oxigénio.

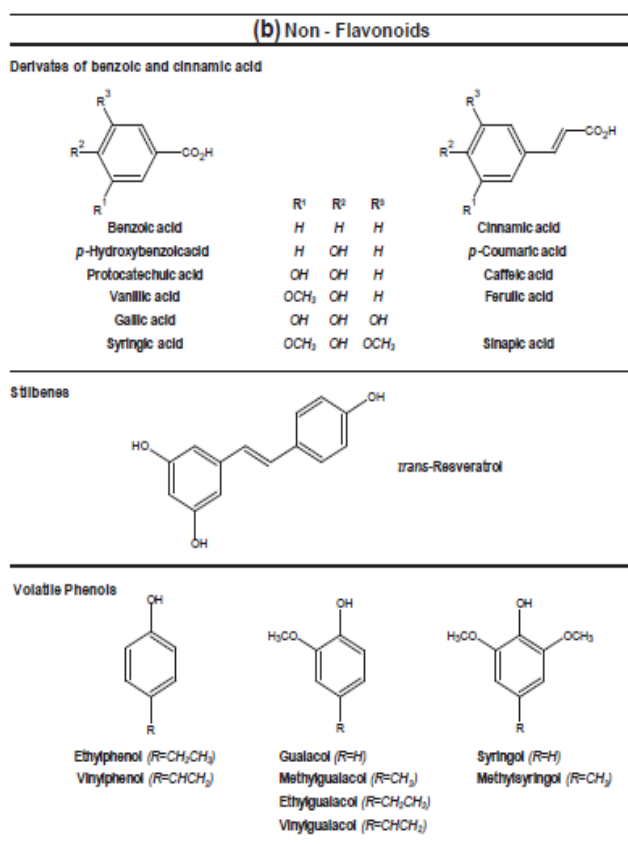


Figura 5 Compostos não-flavonoides mais encontrados no vinho (Adaptado de Freitas, 2011)

1.8.3. Oxidação enzimática

A oxidação enzimática ocorre quase totalmente nos mostos de uvas e, deve-se principalmente à presença das enzimas oxidorredutases, em especial as polifenoloxidases (PPO), a lacase produzida pela *Botrytis cinerea*, e as peroxidases.

Os ácidos cinâmicos essencialmente presentes na polpa das uvas (140 mg/kg) entre eles, os ácidos caftárico e coutárico, os ésteres respetivos do ácido cumárico são os principais componentes encontrados nos mostos brancos.

Na presença de oxigénio, as PPO transformam rapidamente o ácido caftárico em orto-quinonas. As orto-quinonas são compostos, fortemente oxidantes, que se podem ainda combinar com a catequina, as proantocianinas, compostos aromáticos e outros polifenóis formando compostos associados ao “browning” como representado na Figura 8 o que por um lado afeta negativamente as propriedades sensoriais do vinho como a perda de cor, sabor e aroma e aumenta a adstringência (43) e, por outro, resulta na perda do valor nutricional do vinho. (44)

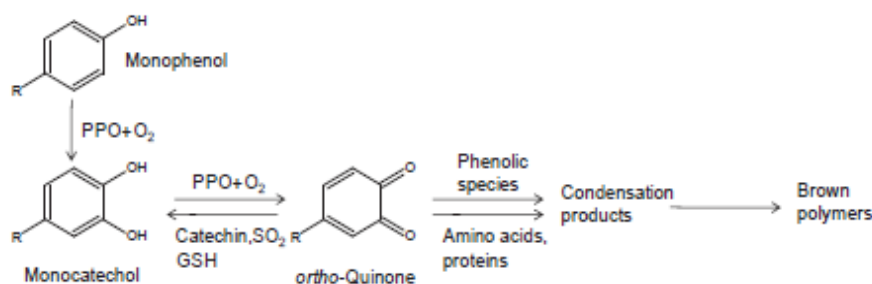


Figura 6 Processo oxidativo enzimático no mosto de uva (Adaptado de Li et al, 2008)

O oxigénio está, também, na base das reações mediadas pelas enzimas lipoxigenases e acil-hidrolases que transformam os ácidos gordos poliinsaturados e glicolípidos da película em compostos C6 associados a aromas herbáceos.

A formação destas substâncias pode chegar a mascarar os aromas primários da uva.

1.8.4. Oxidação não-enzimática

O processo de oxidação não-enzimática é favorecido pela oxidação de polifenóis e os seus ésteres que são os constituintes do vinho mais facilmente oxidados (45). Na presença de iões metálicos, estes substratos são sequencialmente oxidados a radicais semiquinona e benzoquinonas (46).

Waterhouse e Laurie (2006) identificaram que a reação do oxigénio com os compostos fenólicos é indireta, ocorrendo na presença de iões de metais de transição como o ferro (Figura 9). As quinonas formadas a partir da oxidação de polifenóis, como produtos primários, são instáveis e podem combinar-se com compostos nucleofílicos (incluindo alguns fenóis, tióis e aminas) devido ao seu elevado carácter eletrofílico. (44)

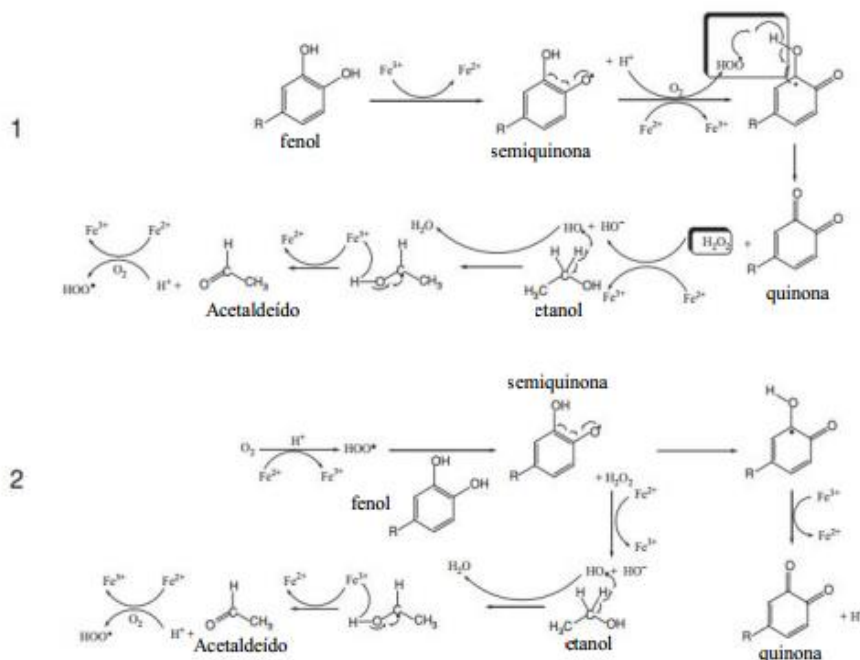


Figura 7 Esquema de oxidação dos compostos polifenólicos com redução do oxigénio e oxidação do etanol a acetaldeído e a formação de quinonas (Adaptado de Li et al, 2008)

O peróxido de hidrogénio pode reagir com os iões ferrosos através do mecanismo reação de Fenton originando um radical hidroxilo (HO•), espécie extremamente reativa capaz de oxidar todas as substâncias presentes no vinho, quase em proporção à sua concentração. O mecanismo está descrito na seguinte equação abaixo descrita:



Equation 1 Mecanismo de reação de Fenton (45)

Devido à elevada concentração de etanol no vinho este pode ser oxidado pelas espécies reativas de oxigénio, formando acetaldeído e gerando um novo radical peróxido de hidrogénio. A oxidação do etanol a acetaldeído (Figura 9) procede a uma taxa significativa quando acoplado a polifenóis facilmente oxidáveis como o ácido

cafeico - ácido hidroxicinâmico mais encontrado no vinho branco - e a catequina, flavonoide de altas concentrações no vinho tinto. (47)

O acetaldeído pode também ter um papel importante na evolução do vinho relacionada com os compostos fenólicos e o oxigénio, através do favorecimento da reação entre flavonóides e antocianinas, formando novos polifenóis através de reações de polimerização.

1.8.5. Influência da temperatura nas reações de oxidação do vinho

As condições do local de armazenagem do vinho, nomeadamente a temperatura, a humidade relativa e a circulação de ar são fatores ambientais que influenciam a taxa de consumo de oxigénio ao longo do tempo.

Estudos realizados sobre a evolução das propriedades sensoriais no vinho branco e tinto durante o envelhecimento em garrafa (32) demonstraram que ao contrário dos fenómenos de dissolução, a velocidade de consumo de oxigénio aumenta com o aumento da temperatura o que promove a instabilidade e a alteração indesejável do seu perfil aromático. (16)

A humidade relativa (isto é, a quantidade de água gasosa presente no ar) do local de armazenagem, pode agravar a taxa de evaporação do vinho por parte do oxigénio transferido para o vinho através do vedante.

Deste modo, as caves mais adequadas para o envelhecimento do vinho devem possuir uma temperatura de 20°C e uma humidade relativa próxima de 70 %, ambiente que permite manter a evaporação em valores aceitáveis.

1.9. Impacto da oxidação nas características organoléticas do vinho durante o envelhecimento

A maioria dos vinhos melhora as suas características organoléticas apenas por alguns meses a alguns anos antes de mostrar perda irreversível de qualidade. (49). As propriedades sensoriais do vinho mudam durante a maturação antes do engarrafamento e continuam mesmo depois do vinho engarrafado.

Os processos de oxidação do vinho influenciam a cor, o aroma e a estabilidade microbiológica dos vinhos. O momento e a extensão dessas mudanças de prever de forma confiável. (7)

1.9.1. Evolução da cor

A observação da cor do vinho é um parâmetro importante de aceitação de qualidade e que influencia, por conseguinte, o consumo do vinho. (50) O sistema CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) é frequentemente utilizado para medir a cor do vinho (51) através de dois parâmetros de medição: a intensidade da cor, que é a soma dos comprimentos de onda de absorção no amarelo, vermelho e violeta (420, 520 e 620 nm, respetivamente) e a matiz, referente aos tons que uma mesma cor pode adquirir.

Uma das consequências mais visíveis do envelhecimento é o aumento da intensidade global da cor e a formação de pigmentos acastanhados favorecidos pela oxidação enzimática e não enzimática (44).

Estudos recentes em vinho branco mostraram que, na presença de metais, o ácido tartárico pode ser oxidado a ácido glioxílico, e este por sua vez pode reagir com outros flavonoides, produzindo iões xantílio de cor amarela. (54) No vinho tinto jovem, os processos de oxidação alteram a cor de vermelho-violeta para castanho avermelhado ou alaranjado (38).

Em vinhos já envelhecidos, a mudança de cor de vermelho-violeta para castanho avermelhado abranda após alguns anos, porque as formas poliméricas dos polifenóis são mais estáveis à oxidação (52). A reação das antocianinas di- e tri-hidroxiladas (cianidina-3-glicosídeo e delphinidina-3-glicosídeo) envolvidas na oxidação acoplada compete com outros flavonoides enquanto a malvidina-3-glucósido, antocianina di-metoxilada, reage com as quinonas diminuindo a velocidade das alterações cromáticas.

1.9.2. Evolução do aroma

Os compostos voláteis do vinho podem ter diversas origens desde a proveniência a partir das uvas, do metabolismo primário e/ou secundário de leveduras e bactérias ou resultante de reações químicas que ocorrem durante a maturação ou do envelhecimento em carvalho, em alguns vinhos. O perfil aromático do vinho é complexo, com mais de 800 compostos relatados na literatura (53). A personalidade aromática individual do vinho depende da variedade de uva e da combinação particular dos vários compostos (54).

Na Figura 10 estão representadas as estruturas químicas dos compostos voláteis tipicamente encontrados no vinho branco oxidado, são eles aldeídos de

Strecker (benzaldeído, fenilacetaldéido, metional), aldeídos lineares ((E)-non-2-enal), hidrocarbonetos (1,2-di-hidro -1,1,6-trimetilnaftaleno), fenóis (eugenol), acetais cíclicos (2,4,5-trimetil-3-dioxolano, lactonas (sotolon), ésteres (vanilato de metilo) e compostos heterocíclicos (furfural). Alguns deles foram identificados no envelhecimento de garrafas de vinho branco como o furfural e o TDN fazendo parte do “buquê de garrafa” (55).

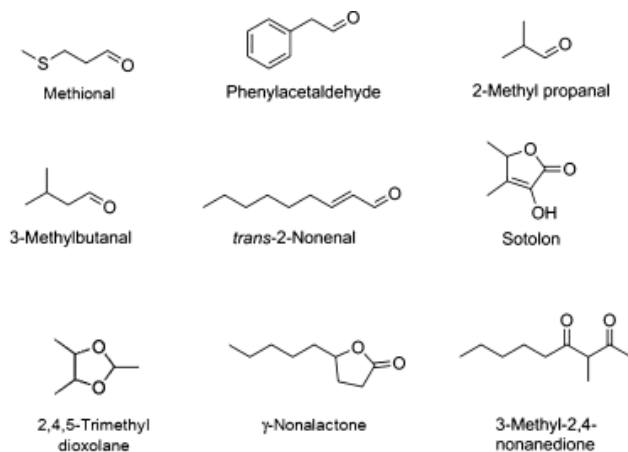


Figura 8 Principais compostos aromáticos resultantes da oxidação do vinho (Adaptado de Juan Moreno et Rafael Peinado, 2012)

A presença de fenilacetaldéido, metional e TDN originam off-flavours como o de “mel”, “batata cozida” e “alimentação animal” (57) e o odor a “vegetal cozido” associado aos compostos ((E)-non-2-enal, eugenol, benzaldeído e o furfural (58)). O eugenol apresenta ainda um sabor amadeirado relativo à extração dos compostos da madeira dos barris. (59). No entanto, a presença destes compostos voláteis resultantes da oxidação variam de acordo com o tipo de vinho (Tabela 4).

Tabela 4 Compostos voláteis e odor percebido associado ao carácter aromático dos vinhos brancos oxidados (Adaptado de T.Karbowiak et.al, 2012)

Aroma compound	Odor	Type of wine	Reference
3-hydroxy-4,5-dimethylfuran-2(5H)-one (sotolon)	“Rancio”	Sweet fortified wines	(Cutzach et al., 1998)
2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolane	—	Macabeo + Chardonnay (Spain)	(Escudero et al., 2000)
3-(methylthio)-propanal (methional)			
3-hydroxy-4,5-dimethylfuran-2(5H)-one (sotolon)			
4-allyl-2-methoxyphenol (eugenol)			
Methyl vanillate			
Benzeneacetaldehyde (phenylacetaldehyde)	“Honey-like”	Dry white wine (Alentejo, Portugal)	(Silva Ferreira et al., 2002)
3-(methylthio)-propanal (methional)	“Boiled-potato”		
1,2-dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene (TDN)	“Farm-feed”		
(E)-non-2-enal	“Cooked vegetable”	Macabeo (Spain)	(Escudero et al., 2002)
4-allyl-2-methoxyphenol (eugenol)			
Benzaldehyde furan-3-carbaldehyde (furfural)			
3-(methylthio)-propanal (methional)	“Honey-like”	Dry white wine (Encruzado and Assario, Portugal)	(Silva Ferreira et al., 2003)
Benzeneacetaldehyde (phenylacetaldehyde)	“Farm-feed”		
1,2-dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene (TDN)	“Hay”		
3-hydroxy-4,5-dimethylfuran-2(5H)-one (sotolon)	“Woody-like”		

Estes aldeídos metional e fenilacetaldéido presentes no envelhecimento do vinho são formados a partir dos aminoácidos metionina e fenilalanina, respetivamente,

pela via Strecker (Figura 11), reação que envolve a presença de um composto di-carbonilo. Estudos recentes têm demonstrado que a formação de aldeídos envolvendo di-carbonilos resultantes do metabolismo microbiano como o diacetilo, o glicoxal e metilglicoxal e os correspondentes aminoácidos tem um papel importante nos compostos aromáticos formados durante o envelhecimento do vinho em garrafa.

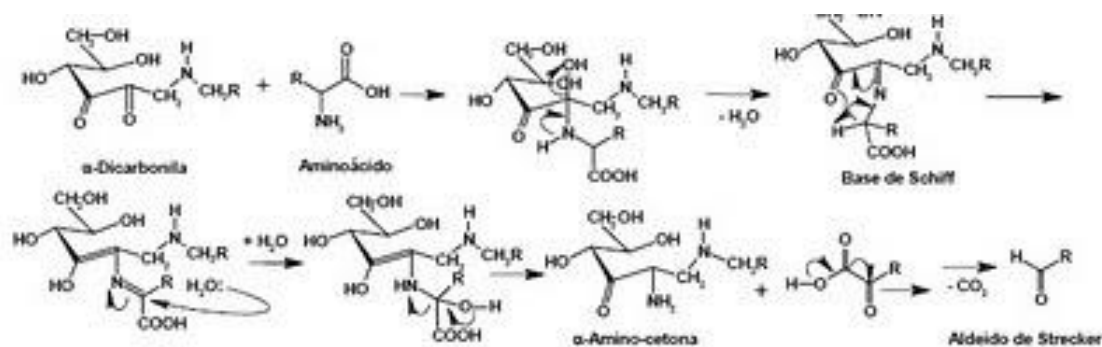


Figura 9 Reação química de formação de aldeídos de Strecker responsáveis pelo aroma de envelhecimento do vinho (Adaptado de Moreno et al, 2012)

1.10. Importância do dióxido de carbono no vinho

O CO_2 é um produto de fermentação primário. No vinho, é produzido principalmente durante a etapa de vinificação onde grande parte é também perdida.

A adição de dióxido de carbono de grau alimentar é permitida pela OIV e pela UE. Os seus níveis podem ser ajustados para valores desejados de acordo com o tipo de vinho pretendido pelo enólogo. A sua importância é essencialmente sensorial, na intensificação do sabor do vinho, da acidez e no efeito dos taninos no amargor de um vinho. Além disso, afirma-se que o CO_2 reduz a sensação de doçura em determinados vinhos.

Para serem detetadas diferenças do valor de CO_2 em comparações sensoriais, o valor da diferença deve ser superior a $0,3 \text{ g.L}^{-1}$. Abaixo deste valor, a perceção de diferença sentida pelo provador é pouco expectável (60).

A perda de dióxido de carbono em tanques de aço inoxidável de vinho branco é muito limitada enquanto que a fermentação quente e a armazenagem em barris nos vinhos tintos têm o efeito oposto onde o CO_2 é reduzido naturalmente (61).

A pesquisa no mercado alemão tem mostrado que os consumidores preferem um sabor de vinho refrescante e avaliam isso positivamente, enquanto é relatado que

os consumidores do mercado britânico são muito mais sensíveis ao dióxido de carbono e geralmente classificam a sua perceção como negativa. (61)

1.11. A importância do dióxido de enxofre no vinho

O SO₂ existe naturalmente nos vinhos por ação do metabolismo das leveduras durante a fermentação alcoólica em concentrações raramente superiores a 10 mg L⁻¹ mas pode exceder os 30 mg L⁻¹ em alguns vinhos (62).

É utilizado como aditivo devido às suas propriedades antioxidante, anti-oxidásica e anti-microbiana, tais como:

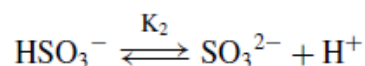
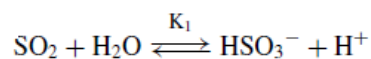
a) proteção contra a formação de características sensoriais indesejáveis através da ligação sua ligação aos compostos carbonílicos derivados da fermentação, tais como os grupos acetaldeído e carbonilo cromóforos.

b) atua como antioxidante ao reagir com produtos derivados da oxidação, impedindo outros compostos aromáticos de serem oxidados;

c) inibe a atividade de microrganismos, essencialmente bactérias e em menor proporção as leveduras bem como enzimas oxidativas, tais como a polifenoloxidase e a lacase, evitando a casse oxidásica em vinhos brancos e tintos produzidos a partir de uvas podres (63).

Esta molécula, no vinho, apresenta um complexo equilíbrio podendo ser encontrada sob duas formas, a livre ou combinada em que a junção das duas parcelas corresponde ao dióxido de enxofre total (SO₂T).

A forma livre do SO₂ (SO₂L) divide-se em duas frações, o sulfito (SO₃²⁻) e bissulfito (HSO₃⁻). Durante a solubilização, o equilíbrio das duas frações é estabelecido de acordo com a equação 2.



Equation 2 Representação do equilíbrio químico da espécie SO₂ em que K representa a velocidade da reação

1.11.1. Influência do dióxido de enxofre na *shelf-life* do vinho

Casey em 1966 verificou que o SO_2 existe efetivamente em três formas no vinho: o livre, que se perde durante a armazenagem do vinho, o lábil, maioritariamente encontrado sob a forma combinada com outras moléculas, mas a ligação é tão fraca que funciona como reservatório do SO_2L quando este se perde, e o SO_2 que se encontra permanentemente ligado a moléculas presente no vinho (7).

O SO_2 livre é o primeiro a ser esgotado durante a armazenagem da garrafa por ser menos estável. Inicialmente, pode diminuir sem nenhum efeito sobre o SO_2 lábil, mas quando atinge um nível de concentração muito baixo em solução, valor considerado entre 10 e 15 mg L^{-1} começa a dissociar-se (27). A sua oxidação promove a degradação do grupo carbonilo e o aparecimento de efeitos sensoriais indesejáveis (60). O desempenho do SO_2L e SO_2T , 20 meses após a armazenagem está representado na Figura 12.

A formação de H_2O_2 durante os processos de oxidação pode diminuir tanto o SO_2L como o SO_2 combinado sendo que essa diminuição é mais pronunciada em vinhos brancos doces, onde a glicose residual se liga ao SO_2 que pode funcionar como um reservatório quando o SO_2L é esgotado pelo H_2O_2 . De acordo com Casey (1989a), Boulton et al. (1999), e Rotter (2008) o nível de SO_2 permanentemente ligado é o responsável pelo tempo de prateleira do vinho. (62)

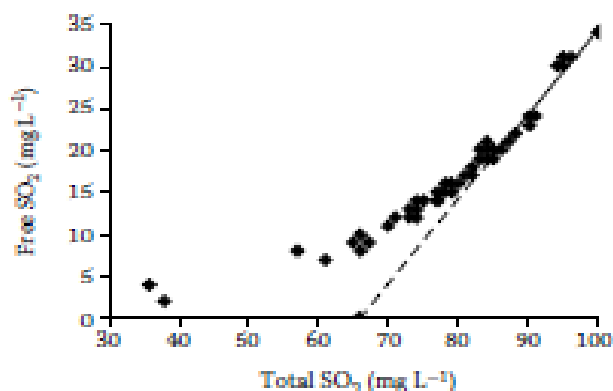


Figura 10 Desempenho do SO_2 até 20 meses após o engarrafamento (Adaptado de Casey J, 2002)

Vários estudos têm demonstrado que a taxa de transferência de oxigênio é o principal responsável pela diminuição da concentração de SO_2 pós engarrafamento do vinho (Figura 13) (63). No entanto Casey (63) sugere que o declínio SO_2 pós-engarrafamento ocorre principalmente devido à incorporação de ar e oxidantes antes e

durante o engarrafamento e, em menor escala, devido à entrada de oxigénio na garrafa através do vedante.

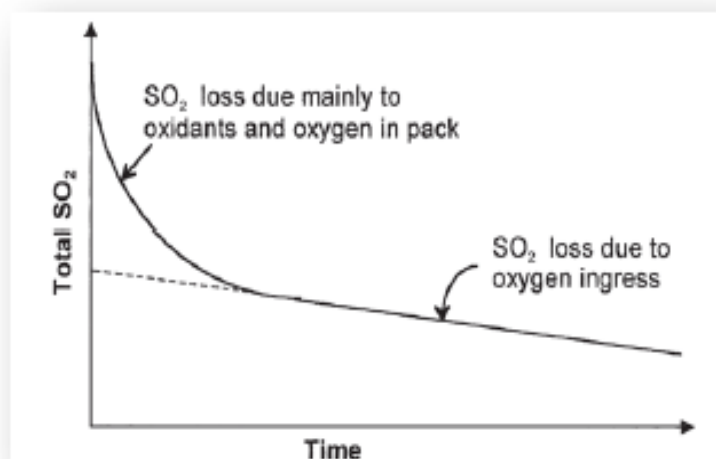


Figura 11 Representação do declínio do SO₂ pós-engarrafamento (Adaptado de Casey, 2002)

1.11.2. Formação de compostos redutores: Relação entre a permeabilidade do vedante ao oxigénio

A carência nutricional da levedura durante a fermentação parece ser o principal fator implícito para a formação de compostos aromáticos particularmente o sulfeto de hidrogénio, sulfeto de dimetilo e tióis (SLOs) identificados na Tabela 5 caracterizados por apresentar odores indesejáveis a “ovos podres”, espargos” e “carne cozida”.

Nem todos os vinhos são igualmente propensos a desenvolver SLOs. Alguns estão mais predispostos ao desenvolvimento de SLOs quando engarrafados com vedantes que permitam uma taxa de transferência de oxigénio (OTR) mais baixo enquanto a utilização de vedantes que permitam uma taxa de transferência mais elevada, os SLOs são oxidados e não influenciam o aroma. (63)

Em condições de redução tais como as que podem existir numa garrafa com vedante que possui uma taxa de transferência de oxigénio baixa, os sulfetos podem ser reduzidos aos tióis mais pungentes durante a armazenagem, um processo com duração de 2 anos. (62)

Gibson (2005) observou que os resultados de pelo menos seis ensaios publicados mostraram a presença consistente de SLOs em vinho em garrafas com vedantes de OTR baixo e que o mesmo vinho em garrafas com vedantes de OTR mais alto não apresentava SLOs.

O tempo de vida de prateleira do vinho envolve, portanto, um equilíbrio entre o tipo de vedante e a composição química do vinho. (32)

Tabela 5 Compostos formados pela redução do enxofre presentes no vinho e respetivos limites de deteção do olfato humano (Adaptado de Ribéreau-Gayon et. al, 2006)

Composto	Limiar de percepção (µg/L)	Descritores	Concentração em vinho (µg/L)		Ponto de ebulição (°C)
			Sem defeito	Com aroma reduzido	
Sulfureto de hidrogénio	0,8	Ovos podres	0,3	16,3	- 61
Metil-mercaptano	0,3	Couve podre, couve cozida, borracha queimada, água estagnada	0,7	5,1	6
Etil-mercaptano	0,1	Cebola, fósforo queimado, terra	0	10,8	35
Sulfureto de dimetilo	5	Marmelo, trufa	1,4	2	35
Dissulfureto de carbono		Borracha	1,7	2,4	46
Metionato de etilo	300	Metálico	1	2	90
Metionol	1200	Couve cozida	838	1776	90
Sulfureto de dietilo	0,9	Éter, borracha			92
4-Metil-tiol-butanol	80	Terroso	36	35	96
Dissulfureto de dimetilo	17	Milho cozido, couve cozida, espargos, vegetal	0	2	109
2-Mercaptano-etanol	130	Borracha queimada	72	124	157
Dietil - dissulfureto	4,3	Alho, fósforo queimado, borracha			151
2-Metil-tiol-etanol	250	Couve-flor	56	80	170
Benzotiazol	50	Borracha	2	11	234

1.12. Objetivos do trabalho

Perante o que foi introduzido sobre o papel do oxigénio no vinho e as alterações decorrentes da sua presença, este estudo tem como principal objetivo a adoção de uma medida de redução do valor de oxigénio dissolvido em vinhos brancos e rosés para valores concordantes com a bibliografia (69) de forma a evitar a oxidação rápida dos componentes responsáveis pela cor, aroma e o gosto do vinho e aumentar deste modo o tempo de vida de prateleira do vinho (*shelf-life*).

Para além do oxigénio, o dióxido de enxofre e os pigmentos responsáveis pela cor essencialmente os polifenóis influenciam o tempo de vida de prateleira do vinho e, por isso, este trabalho incidiu na avaliação destes parâmetros físico-químicos em vinho rosé com diferentes valores de OD por exposição a elevadas temperaturas (40°C) e a temperatura de 20°C.

Para tal, dividiu-se este trabalho em três partes:

- 1) A auditoria às linhas de engarrafamento da empresa através da monitorização e quantificação dos teores de oxigénio dissolvido em três pontos de amostragem (TE, FM, GRF) com o intuito de compreender a o valor de enriquecimento em oxigénio ao longo do seu percurso e se o valor em garrafa concordante com o desejável ($\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$);
- 2) O emprego do método de desoxigenação e carbonatação em simultâneo do vinho através do CO₂ Membran System em amostras de vinho - rosé e branco - e a avaliação do impacto desta técnica na evolução dos parâmetros físico-químicos e organoléticos em comparação com o método de carbonatação convencional atualmente utilizado na empresa em vinhos do mesmo lote;
- 3) A terceira parte consiste na análise da evolução de parâmetros físico-químicos e organoléticos e do impacto de diferentes concentrações de oxigénio dissolvido no vinho por exposição a elevadas temperaturas e comparação com a temperatura ideal de armazenagem (20°C) com o intuito de compreender o impacto da temperatura de armazenagem e dos teores de OD nos parâmetros acima referidos e consequentemente, no tempo de vida de prateleira do vinho.

2. Material e Métodos

2.1. Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram recolhidas e analisadas na Sogrape Vinhos S.A. e os resultados registados desde o tanque de engarrafamento (TE), o enchimento do vinho até ao produto final engarrafado.

As características físico-químicas do vinho são avaliadas de acordo com as suas especificações. Os valores das especificações de alguns dos parâmetros analíticos estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 Especificações de alguns parâmetros do produto final engarrafado (Adaptado de Sogrape Vinhos S.A.)

	Tonalidade da cor	Intensidade da cor	Abs420	SO₂T (mg L⁻¹)	SO₂L (mg L⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	Ferro (mg L⁻¹)	Cobre (mg L⁻¹)
Amostra 1	0,475 a 0,525	<1,050		≤250	35 a 45	3	<0,6	<7	<0,5
Amostra 2			<0,050	≤250	35 a 45	3	<0,6	<5	<0,5

2.2. Material

Parte I - Monitorização e quantificação dos teores de oxigénio dissolvido ao longo do processo de abastecimento do vinho à linha e em garrafa

→ Monitorização OD nos pontos de amostragem tanque de engarrafamento (TE) e em linha após o filtro de membranas (FM)

Acessório de inserção na tubagem em linha (A), Aparelho de medição combinada CO₂ e O₂ Anton Paar (B)



→ Monitorização OD no ponto de amostragem – Garrafa (GRF)

Garrafa de N₂ puro (C), Agitador (D), Câmara inertizada (E), Aparelho de medição combinada CO₂ e O₂ Anton Paar (F)



Parte II - Validação do processo de desoxigenação do vinho através de um novo equipamento, o CO₂ Membran System

Garrafa CO₂ (G), CO₂ membran system 250 (H) , Cbox Anton Paar (I)



(G)



(H)



(I)

Parte III - Análise da evolução de parâmetros físico-químicos e organoléticos de diferentes concentrações de oxigénio dissolvido inicial por exposição a elevadas temperaturas (40°C) em vinho rosé

CO₂ membran system 250 (J) , acessório para inserção do desoxigenador em tanque (K), aparelho Cbox Anton Paar (L)



(J)

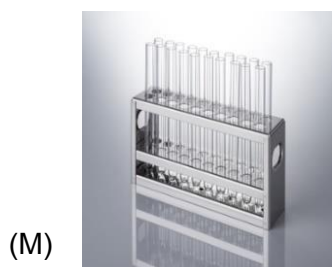


(K)



(L)

Tubos de ensaio (M), centrífuga (N) e um espectroscópio de infravermelhos (IV) (O)



Espectrofotómetro UV-vis (P), cuvetes de vidro com 1 cm de trajeto ótico para espectrofotometria (Q)



(R) Estufa e (S) Garrafeira



Para o ensaio de evolução normal, foi requisitada a garrafeira de uma unidade da empresa. Neste local, as garrafas foram armazenadas na posição vertical sob uma temperatura de 20 ± 1 °C e 70 ± 3 % de humidade.

No ensaio de envelhecimento acelerado, utilizou-se uma estufa de incubação refrigerada (gama de temperatura de 0 a $45,0 \pm 0,1$ °C).

2.3. Métodos

Parte I - Monitorização e quantificação dos teores de oxigénio dissolvido ao longo do processo de abastecimento do vinho à linha e em garrafa

2.3.1. Características do equipamento CboxQC

Tabela 7 Identificação das características do CboxQC (Adaptado de <http://www.anton-paar.com>)

	Resolução	Repetibilidade	Reprodutibilidade
CO ₂	0.01 g L ⁻¹	0.04 g L ⁻¹	0.1 g L ⁻¹
O ₂	0.1 ppb (alcance < 100 ppb)	± 2 ppb (alcance < 200 ppb)	± 4 ppb (alcance até < 1000 ppb) ± 10 ppb (alcance até 1000 to 2000 ppb) ± 20 ppb (alcance de 2000 a 4000 ppb)

2.3.2. Funcionamento do equipamento CboxQC

O oxigénio dissolvido (OD) foi monitorizado durante 4 semanas em 3 pontos de amostragem:

- 1) antes do abastecimento do vinho à linha, no tanque de engarrafamento (TE);
- 2) durante o enchimento, após o filtro de membranas (FM)
- 3) em garrafa (GRF), correspondendo à caracterização de duas fases:

- ▶ **Fase 1** – Circuito de abastecimento da enchedora
- ▶ **Fase 2** – Enchedora

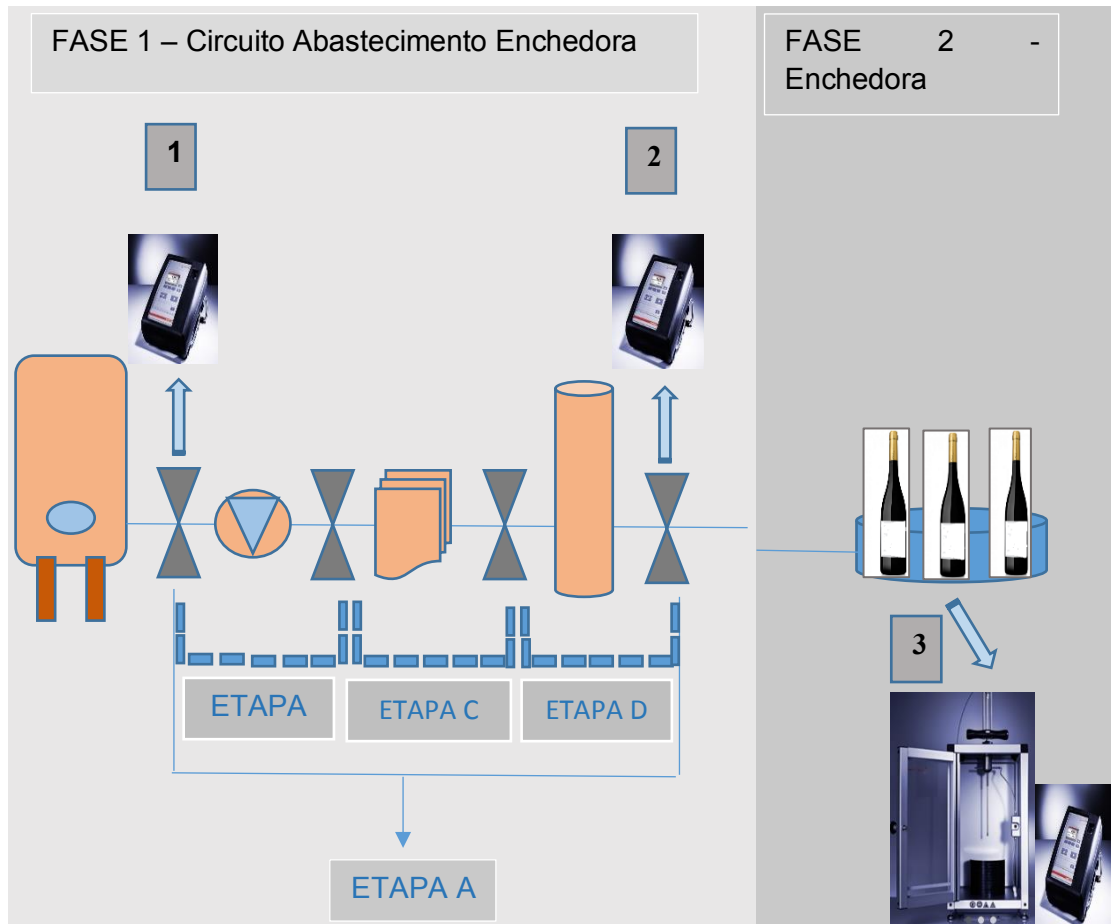


Figura 12 Representação esquemática da fase 1 e 2 e os correspondentes pontos de amostragem

O medidor de oxigénio *Anton Paar* (F) identificado na figura 14 nos pontos de amostragem 1, 2 e 3 contém um sensor optoquímico de alta precisão de medição rápida do oxigénio dissolvido baseado no efeito da extinção de luminescência.

Este sensor ótico é constituído por um díodo emissor de luz (LED), um suporte inerte que contém uma camada sensível à luz onde as moléculas de corante são incorporadas numa matriz de polímero e um fotodíodo que quantifica a luz emitida. A figura 15 esquematiza os componentes e a sua distribuição no equipamento.

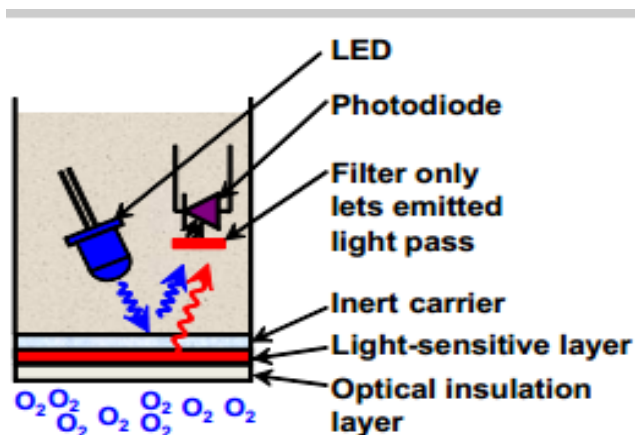


Figura 13 Representação do sensor ótico do aparelho Cbox (<http://www.anton-paar.com/>)

Quando o oxigénio está presente na amostra, toda a luz absorvida é emitida e o oxigénio presente é detetado através de um corante que absorve a luz de excitação passando as moléculas de um estado de energia superior para um nível inferior. O filtro frontal do fotodíodo garante que apenas a luz emitida é detetada.

Desta forma, quanto maior a quantidade de oxigénio presente na amostra menor é a luz emitida para o fotodiodo e vice-versa.

2.3.3. Vantagens do CboxQC

- ▶ Não destrutivo, sem consumo de oxigénio durante a medição;
- ▶ Não necessita de eletrólito nem de tempo de polarização;
- ▶ Ecologicamente amigável, sem a utilização de produtos químicos;
- ▶ Sem influência de outros gases;
- ▶ Sensor estável a longo prazo.

Parte II - Validação do processo de desoxigenação do vinho através de um novo equipamento, o CO₂ Membran System

2.3.1. Características do CO₂ Membran System

Tabela 8 Características do equipamento CO₂ Membran System da K+H Armaturen (<https://www.kh-tec.com>)

Programm	Max. Product flow [L/h]				Recommended Temperature	CO ₂	Oxygen
	System 50	System 100	System 250	System 350			
CO ₂ adjustment	5.000	10.000	25.000	35.000	5 – 25 °C	adjustment 0 – 3 g/L	removal* 50 – 99 %
Carbonation High	1.500	5.000	12.000	20.000	5 – 15 °C	adjustment 3 – 9 g/L 1 – 5 bar	removal* 50 – 90 %
Degasing	2.500	5.000	12.000	20.000	15 – 25 °C	removal* 50 – 90 %	removal* 80 – 99 %
O ₂ adjustment (optional)	5.000	10.000	25.000	35.000	10 – 20 °C	removal* 50 – 90 %	adjustment 0.5 – 10 mg/L

*Removal is dependant on product flow, temperature, membrane integrity

2.3.2. Funcionamento do CO₂ Membran System

O CO₂ Membran System tem por base uma membrana hidrofóbica constituída por fibras de propileno (PP) que permite através da diferença de pressões entre o gás e o líquido ajustar o valor de CO₂ dissolvido ao valor pretendido e em simultâneo desoxigenar o vinho. Este método foi desenvolvido pela empresa K+H Armaturen GmbH (67).

Neste estudo, inicialmente testou-se o CO₂ Membran System 100 em dois lotes de vinho rosé e um lote de vinho branco de superfície de área do filtro de membranas de 40 m². Posteriormente, utilizou-se o CO₂ Membran System 250, cuja superfície de área do filtro é superior ao equipamento anteriormente utilizado, tendo o valor de 140 m². (67).

O controlo da eficácia do método do CO₂ Membran System efetuou-se em três momentos com recurso ao equipamento CboxQC Anton Paar, são eles:

- a) Tanque inicial (TI), imediatamente antes de iniciar o processo de desoxigenação;
- b) Tanque final, a meio do processo de carbonatação e desoxigenação (volume do tanque de 5.000L)
- c) Tanque final, no fim do processo (volume total do tanque de 10.000L)
- d) Garrafa (GRF)

O CboxQC monitoriza o valor do CO₂ através do método patenteado de Múltipla Expansão do Volume e o do oxigénio através do método de LDO desenvolvido pela empresa Hach Lange (68).

As amostras recolhidas no tanque de engarrafamento para análise físico-química no laboratório de Enologia estão identificadas com o código análise “desoxi_2” (Tabela 9).

Quando abastecido à linha, recolheram-se seis garrafas na linha, três para validação dos valores de CO₂, OD e análise físico-química e as outras três para avaliação organolética identificadas com o código análise “desoxi_1” (Tabela 9). O mesmo processo foi realizado para o mesmo lote vínicu carbonatado pelo método de difusão de CO₂ convencional.

As garrafas assinaladas para avaliação organolética foram armazenadas à temperatura de refrigeração até à data de prova.

Tabela 9 Identificação dos parâmetros físico-químicos avaliados no grupo análise “desoxi_1” e desoxi_2” (Sogrape Vinhos, S.A., 2017)

Desoxi_1	Desoxi_2
IPT	
Abs420	
Abs520	
Abs620	
pH	
SO2T	SO2L
SO2L	SO2T
Ferro	Abs420
Cobre	Abs520
Etanal	Abs620
Turbidez	

2.3.3. Vantagens do método do CO₂ Membran System

- ▶ Ajusta o valor de CO₂ de forma precisa;
- ▶ Bolhas de CO₂ formadas finas;
- ▶ Redução simultânea de oxigénio;
- ▶ Possibilidade de ajustar a superfície e área do filtro de acordo com o volume de vinho.

2.4. Análise sensorial

A prova sensorial decorreu na sala de provas com 10 provadores e foi dividida em duas partes:

- a) o teste triangular de avaliação das diferentes perceções organoléticas das amostras de vinho carbonatadas por difusão convencional de CO₂ e pela nova metodologia de carbonatação e desoxigenação em simultâneo com o equipamento CO₂ membran system
- b) o teste de preferência do vinho sem conhecimento prévio da amostra diferente.

Em prova estiveram 3 vinhos, um branco e dois rosés, avaliados três a três do mesmo lote ou lotes idênticos.

A ficha de prova utilizada neste estudo está representada na Figura 16.

FICHA PROVA

PROVADOR: _____

Local Prova: _____
Temp. Vinho: _____
Data: __/__/__

“Estudo do impacto organoléptico da redução de OD e carbonatação simultânea por sistema de membranas”

	A	B	C
Assinale (x) a amostra diferente			
Escolha (assinalar com “x”)			
O melhor			

	D	E	F
Assinale (x) a amostra diferente			
Escolha (assinalar com “x”)			
O melhor			

	G	H	I
Assinale (x) a amostra diferente			
Escolha (assinalar com “x”)			
O melhor			

Figura 14 Ficha de prova utilizada no estudo da percepção organoléptica do método de carbonatação e desoxigenação em simultâneo por comparação com a carbonatação convencional

Parte III - Análise da evolução de parâmetros físico-químicos e organoléticos em vinho rosé de diferentes concentrações de OD inicial por exposição a elevadas temperaturas (40°C)

2.3.1. Determinação do valor de OD inicial

O vinho foi inicialmente desoxigenado e carbonatado através do equipamento CO₂ Membran System que ajusta o valor de CO₂ sendo que o seu valor em excesso é removido e empurra simultaneamente o oxigénio.

Depois de concluído o processo, foram recolhidas 21 garrafas de 750mL diretamente do tanque de engarrafamento (TE) e engarrafadas manualmente, recolhidas 129 garrafas no arranque da linha e 21 garrafas 15 min após o arranque da linha que foram armazenadas a diferentes temperaturas como está definido na Tabela 10 para posterior avaliação da evolução dos parâmetros físico-químicos estabelecidos com o grupo análise “*shelf-life*” e organoléticos definidos na Tabela 11.

Tabela 10 Número de amostras de garrafas recolhidas a diferentes concentrações: teor de OD vs temperatura de armazenagem – Após a desoxigenação (no TE- Tanque de Engarrafamento) – OD3, no arranque da linha - OD1 e 15 min após o arranque da linha – OD2

Temperatura de armazenagem	OD1 (1.3 mg/L OD)	OD2 (1.0 mg/L OD)	OD3 (1.5 mg/L OD)
Estufa (40°C)	9 garrafas.	63 garrafas.	9 garrafas.
Garrafeira (20°C)	9 garrafas.	63 garrafas.	9 garrafas.
Análise imediata (T0)	3 garrafas.	3 garrafas.	3 garrafas.
Total	21 garrafas.	129 garrafas.	21 garrafas.

Tabela 11 Caracterização do grupo análise dos parâmetros físico-químicos definidos "shelf-life" e os aspetos organoléticos avaliados

Shelf-life	Aspetos organoléticos
CO ₂	Intensidade do aroma
OD	Qualidade do aroma
SO ₂ L	Defeitos aromáticos
SO ₂ T	Equilíbrio do paladar
Abs420	Persistência aromática
Abs520	Nota final
Abs620	

Os períodos de análise dos parâmetros físico-químicos identificados na Tabela 11 das diferentes concentrações de OD vs temperatura de armazenagem estão indicados na Tabela 12. Em cada período foram avaliadas três garrafas por cada tipo de ensaio (normal e acelerado).

Tabela 12 Condições da evolução do vinho a temperatura controlada (20°C) e a condições de armazenagem acelerado (40°C)

Ensaio	Condição	Tempo	Data	Temperatura / °C	Humidade relativa (%)
Garrafeira	OD1	Semanalmente	Início: 4-04-2017	20°C	70%
	OD3		Fim: 26-04-2017		
Estufa	OD1	Semanalmente	Início: 4-04-2017	40°C	*
	OD3		Fim: 26-04-2017		
Garrafeira	OD2	Semanalmente	Início: 4-04-2017 Fim: 29-06-2017	20°C	70%
Estufa	OD2	Semanalmente	Início: 4-04-2017 Fim: 29-06-2017	40°C	*

*Não está definido

2.3.2. Determinação do oxigénio dissolvido (OD)

A metodologia de deteção do oxigénio dissolvido através do princípio da extinção de luminescência do Cbox *Anton Paar* semelhante ao descrito na parte I.

2.3.3. Determinação do dióxido de enxofre total (SO₂T) e dióxido de enxofre livre (SO₂L)

O dióxido de enxofre total (SO₂T) é o conjunto de todas as formas, livres e combinadas, de dióxido de enxofre presentes no vinho. A legislação identifica níveis máximos de SO₂ total (para vinhos com um teor de açúcar ≥ 5 mg/dm³, como é o caso das amostras utilizadas neste trabalho) inferiores a 250 mg L⁻¹ para vinhos brancos e rosés (Reg. (CE) n.º. 606/2009).

O dióxido de enxofre livre (SO₂L) pode ser encontrado no vinho sob duas formas: HSO₃²⁻ e SO₃²⁻. De acordo com as especificações analíticas os níveis mínimos e máximos aceitáveis de SO₂ livre em vinhos brancos e rosés é de 35 a 45 mg L⁻¹ sendo o valor ótimo de 40 mg L⁻¹. (66)

2.3.4. Determinação analítica da cor

A cor dos vinhos é um parâmetro importante de aceitação da qualidade do vinho baseados em dois parâmetros de medição, a intensidade e a tonalidade da cor em vinhos rosés e a absorvância a 420 nm em vinhos brancos. A legislação indica os valores aceitáveis de intensidade e tonalidade dos vinhos.

2.3.4.1. Medição da absorvância a 420 nm para vinhos brancos

A cor do vinho branco é dada pela absorvância a 420 nm, valor máximo de absorvância para a cor amarela e acastanhada sendo uma medida do grau de oxidação dos vinhos brancos. Quanto maior for o grau de oxidação do vinho maior será o valor de absorvância.

A expressão da medição de absorvância a 420 nm é:

$$\text{Cor} = \text{Abs (420) nm}$$

2.3.4.2. Medição da intensidade corante (IC) em vinhos rosé

A intensidade da cor do vinho rosé é determinada pela cor vermelha, violeta/azul e amarela.

As antocianinas, principal composto responsável pela cor do vinho, corresponde a um comprimento de onda de 520 nm, máximo de absorvância deste pigmento. No entanto, não se pode excluir, o contributo das formas quinonas das antocianinas livres e combinadas com outros compostos presentes no vinho, considerando as regiões da cor violeta, valor máximo de absorvância a 620 nm.

A absorvância a 420 nm, região dos amarelos e castanhos, é também considerada pois com o passar do tempo do vinho, as antocianinas deixam de ter uma máxima absorvância a 520 nm e passam a ter uma maior absorvância precisamente na zona a 420 nm.

2.3.4.3. Medição da tonalidade da cor em vinhos rosés

A tonalidade de um vinho indica de forma aproximada o grau de evolução e maturação do vinho rosé.

A determinação da tonalidade foi realizada de igual modo que a determinação da intensidade corante, no entanto, registou-se apenas os valores de absorvância a 420 nm e 520 nm, tendo-se usado células de percurso ótico de 1 cm.

A expressão do cálculo da tonalidade em vinhos rosés é representada pela seguinte expressão:


$$\text{Abs } \frac{420}{520} \text{ nm}$$

2.4. Análise sensorial

Após o abastecimento do vinho rosé à linha as garrafas foram armazenadas a diferentes temperaturas, elevadas (40°C) e condições de temperatura e humidade controladas (20°C). A avaliação sensorial da evolução de vinho rosé ao longo do tempo centrou-se em duas provas organoléticas que decorreram na sala de provas com a participação de 5 provadores treinados, dois do sexo feminino e três do sexo masculino.

A primeira prova decorreu uma semana após a armazenagem e contou com a avaliação de seis vinhos, dois de cada condição de OD inicial - OD1, OD2, OD3 - armazenados a 20°C e 40°C e a segunda prova decorreu aproximadamente 2 meses após a armazenagem das garrafas e, em prova esteve o vinho relativo à condição de OD inicial - OD2.

O teste de ranking adotado forçou os provadores a ordenar os vinhos de 1 a 6 (melhor para o pior) na primeira prova e de 1 a 4 (melhor para o pior) na segunda prova de acordo com os aspetos organoléticos definidos (intensidade e qualidade de aroma, defeitos aromáticos, equilíbrio do paladar, persistência aromática e nota final). A ficha de prova utilizada no estudo da *shelf-life* do vinho rosé está representada na Figura 17.


FICHA PROVA

PROVADOR: _____ Local Prova: _____

“Evolução do vinho Mateus Rosé em diferentes níveis de OD e por exposição a temperaturas elevadas” Temp. Vinho: _____

Data: ___/___/___

Ranking (1- melhor a 6-pior)		Vinhos					
		A	B	C	D	E	F
Componente Aromática	Intensidade aroma						
	Qualidade aroma						
	Defeitos aromáticos						
Componente Gustativa	Equilíbrio						
	Persistência						

Qualidade Global						
Ranking (1-6)						

Observações: Se considerar existir vinhos iguais, estes deverão ser ordenados na mesma posição.

Comentários gerais à prova _____

Figura 15 Ficha de prova utilizada no estudo da influência da temperatura de armazenagem de diferentes concentrações de OD nos parâmetros organoléticos

2.5. Análise Estatística

A análise estatística deste trabalho foi executada com recurso ao software Excel 2013 da Microsoft® e ao programa R, software de estatística.

Na primeira parte do trabalho, a avaliação da influência das mudanças de tanque e das paragens da linha no incremento do valor de oxigénio dissolvido (OD) no vinho foi complementada com o teste de Kruskal-Wallis enquanto que a avaliação da influência da enchedora no incremento de OD entre garrafas recolhidas no mesmo momento (5 réplicas) ao longo das 4 semanas de avaliação foi complementada com o teste de Friedman.

Na segunda parte do trabalho, a variação dos teores em OD nos três pontos de amostragem testados (TE, FM e GRF) foram complementados com o teste de Wilcoxon.

A análise estatística da prova organolética realizada na *parte II* do trabalho foi complementada com o teste de Friedman na deteção das diferenças significativas entre a metodologia de carbonatação e desoxigenação testada em comparação com o método de carbonatação convencional atualmente utilizado na empresa do mesmo lote vínico.

Na terceira parte do trabalho a avaliação da evolução dos parâmetros físico-químicos de diferentes concentrações de OD inicial vs temperatura de armazenagem ao longo de três meses foi complementada com o teste de Mann-Whitney.

A análise das provas organoléticas relativas à *shelf-life* do vinho rosé foi complementada com o teste de Friedman nas diferenças percecionadas dos aspetos organoléticos definidos da condição de OD inicial - OD1 e OD3 - ao longo de três semanas e da condição OD2 ao longo de três meses.

A significância dos testes utilizados foi de 0,05%.

3. Resultados

Parte I - Monitorização e quantificação dos teores de oxigénio dissolvido ao longo do processo de abastecimento do vinho à linha e em garrafa

3.1. Vinho Rosé

Os teores de oxigénio dissolvido em vinho rosé e vinho branco foram monitorizados ao longo de 4 semanas em três pontos de amostragem. São eles:

- a) antes do abastecimento de vinho à linha, em tanque (TE);
- a) no seu percurso na linha, após o filtro de membranas (FM);
- a) após o enchimento, em garrafa (GRF);

3.1.1. Quantificação dos valores de OD

Os resultados do valor de OD registados nos três pontos de amostragem definidos (TE, FM e GRF) do vinho rosé estão indicados na Figura 18.

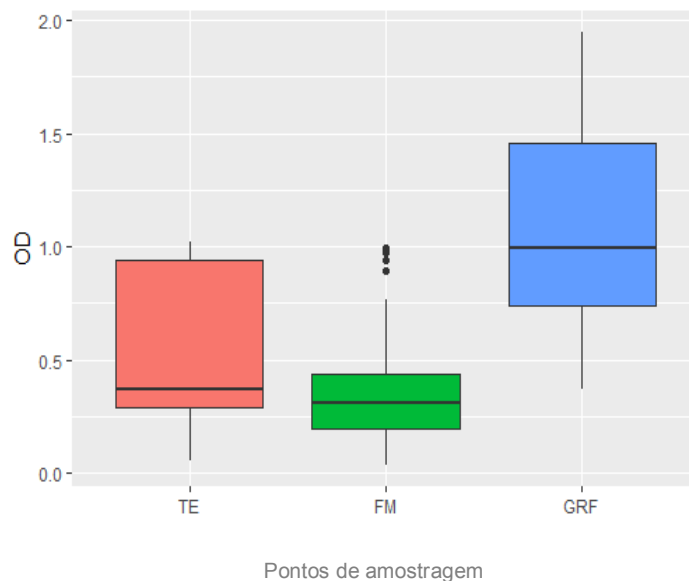


Figura 16 Quantificação dos valores de OD obtidos nos pontos de amostragem definidos

Da análise da Figura 18 é possível verificar que mais de 50% dos registos em tanque de engarrafamento (TE) estão abaixo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Em linha, após o filtro de membranas mais de 100% dos registos do valor de oxigénio dissolvido abaixo dos $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ o que está de acordo com o pretendido (69). Em contrapartida, em mais de 50% dos registos em garrafa, o valor de OD está acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (valor superior ao considerado aceitável em vinhos engarrafados, $\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$). (69)

3.1.2. Variação dos teores em OD ao longo do processo de abastecimento do vinho

A variação do valor do oxigénio dissolvido (OD) registado entre os três pontos de amostragem avaliados está representada na Figura 20.

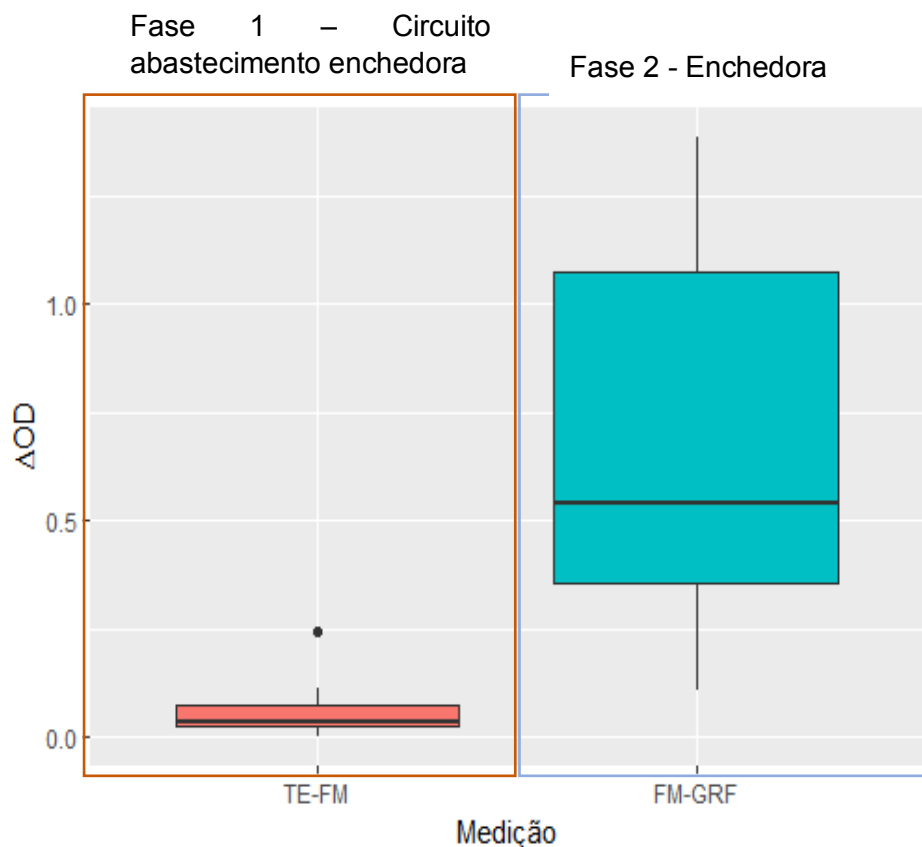


Figura 17 Análise da variação de OD entre o abastecimento do vinho à linha e a enchedora

A variação de oxigénio dissolvido entre os registos obtidos em TE e no após o filtro de membranas (FM) está abaixo dos $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ em 100% das observações. Já a variação de OD entre o momento após o filtro de membranas (FM) e a garrafa (GRF) está acima dos $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ em mais de 50% das observações.

O incremento do valor do oxigénio dissolvido (OD) do filtro de membranas para a garrafa foi de $0,76 \text{ mg L}^{-1}$, valor muito superior ao verificado entre TE e FM, de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$.

Desta forma, verifica-se um aumento acentuado do valor de OD do após o filtro de membranas (FM) para a garrafa (GRF).

3.1.3. Análise da influência da enchedora no incremento de OD em garrafas recolhidas no mesmo momento

Na Figura 21 está representado o valor de OD registado na análise das cinco réplicas recolhidas no mesmo momento e a tracejado vermelho estão evidenciadas as réplicas de garrafas recolhidas correspondentes ao momento da mudança do tanque de engarrafamento.

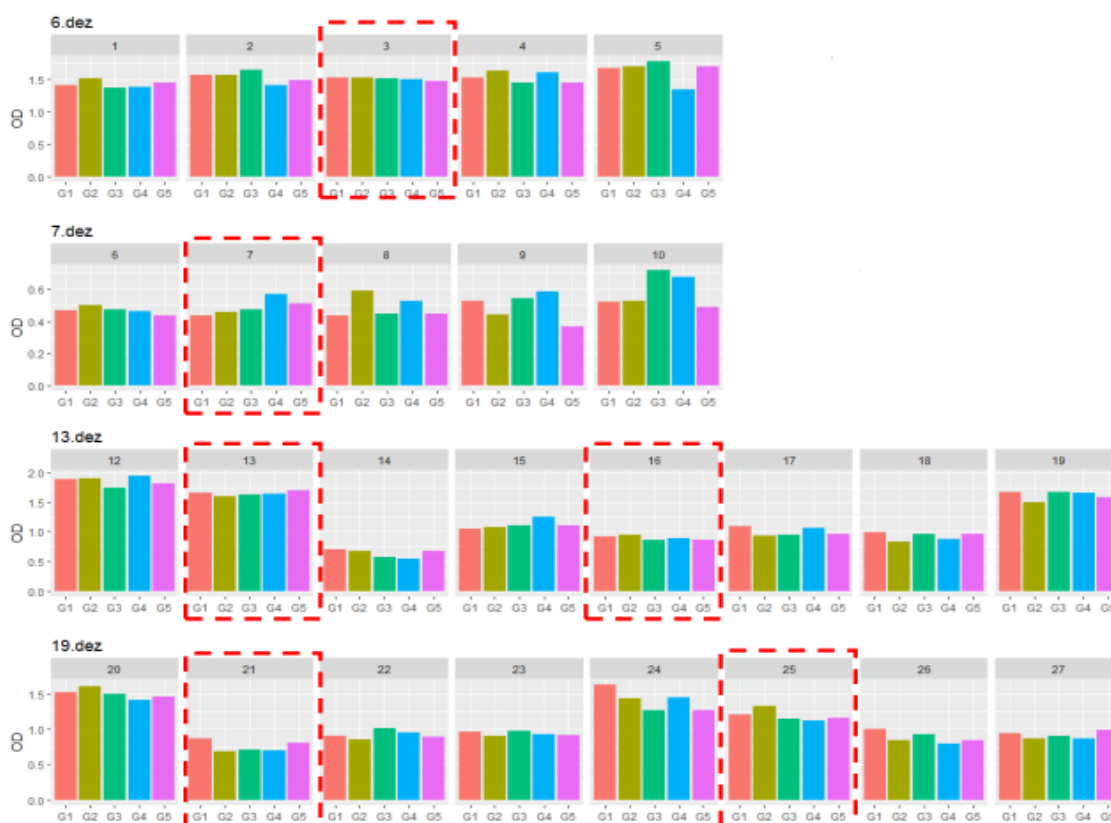


Figura 18 Influência da enchedora na variação do OD em garrafa entre réplicas recolhidas num mesmo momento

A variação de oxigénio dissolvido é baixa entre réplicas, i.e, entre garrafas recolhidas no mesmo momento. Verifica-se que o incremento do oxigénio dissolvido (OD) em garrafa não apresenta tendência e que essa variação é aleatória ao longo do temp

3.1.4. Análise da influência da mudança de tanque e paragem da linha na variação de OD

Da monitorização do vinho nos três pontos de amostragem (TE), após o filtro de membranas (FM) e em garrafa (GRF) verifica-se um incremento do valor de OD em pontos específicos, nas mudanças de tanque (ver anexo I). A Figura 19 representa a avaliação da influência das mudanças de tanque e da paragem da linha no incremento do valor de OD analisando o minuto imediatamente anterior, no momento exato e no minuto imediatamente depois da mudança de tanque e das paragens da linha.

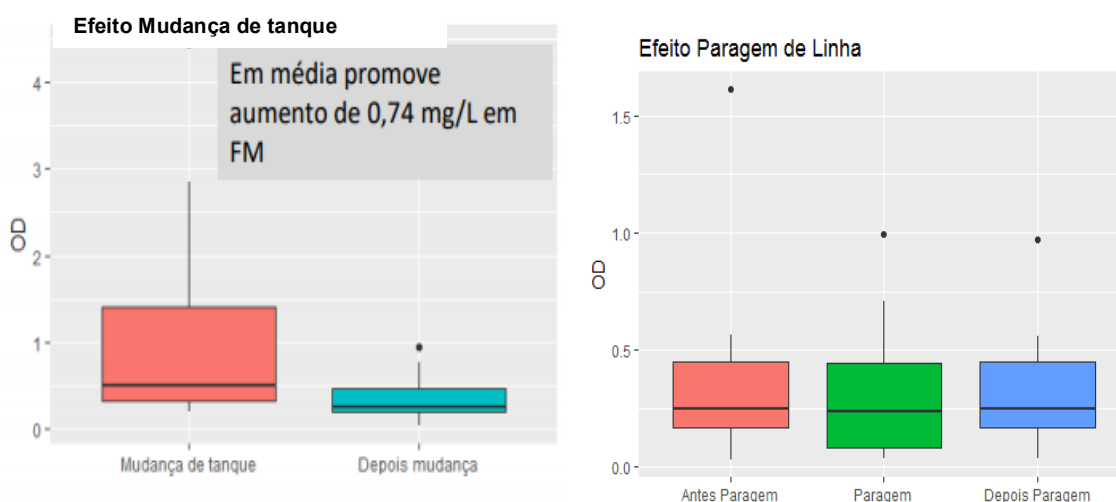


Figura 19 Efeito das mudanças de tanque e da paragem de linha no incremento do valor do OD

A análise dos gráficos acima representados demonstra que o aumento de OD nas mudanças de tanques é momentâneo, baixando no minuto seguinte. Este incremento terá afetado cerca de 198 garrafas (11900 garrafas./hora) o que equivale a 198 garrafas/min a cada mudança de tanque. De um total de 8 mudanças de tanque registadas, 50% apresentaram um aumento de OD superior a 0,5 mg L⁻¹. Em média, as mudanças de tanque promovem um aumento de OD de 0,74 mg L⁻¹ registado na linha de engarrafamento.

De acordo com o teste de Kruskal-Wallis, as mudanças de tanque promovem diferenças estatisticamente significativas. Pelo contrário, a paragem da linha não influencia o incremento em OD em garrafa.

3.2. Vinho Branco

3.2.1. Quantificação do valor de OD

Os resultados registados do valor de OD nos três pontos de amostragem definidos (TE, FM e GRF) do vinho branco analisado estão indicados na Figura 22.

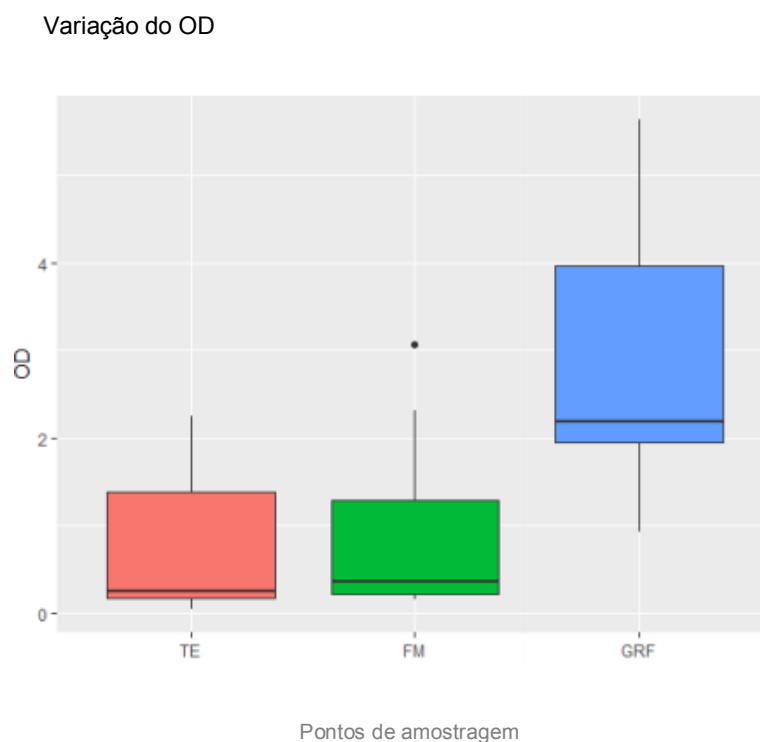


Figura 20 Quantificação dos valores de OD obtidos nos pontos de amostragem definidos

Da análise da variação do oxigénio dissolvido é possível verificar que 100% dos registos obtidos nos tanques de engarrafamento (TE) estão abaixo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, valor considerado aceitável (69).

Os registos após o filtro de membranas (FM) indicam que mais de 50% dos registos estão abaixo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, em garrafa, mais de 50% dos registos estão acima dos $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, atingindo valores em garrafa entre 2 mg L^{-1} a 4 mg L^{-1} , muito superiores ao aceitável (69).

3.2.2. Variação dos teores em OD ao longo do processo de abastecimento do vinho

A variação do valor de oxigénio dissolvido (OD) registado nos três pontos de amostragem avaliados está representada na Figura 24.

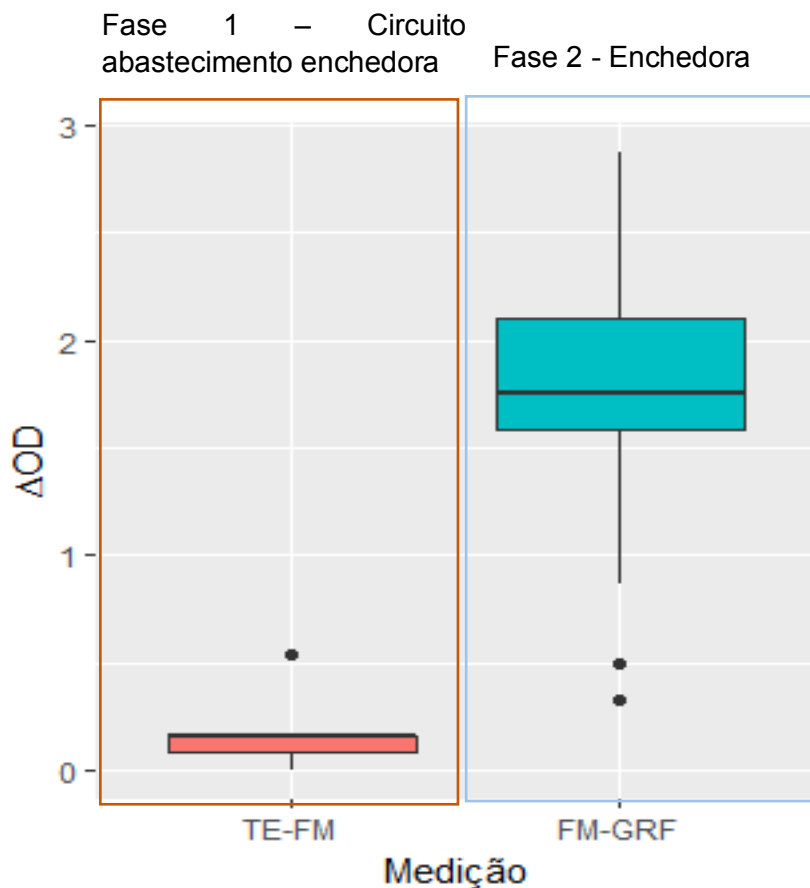


Figura 21 Análise da variação de OD entre o abastecimento da linha e a enchedora

De acordo com a Figura 24 é possível aferir que em 100% dos registos obtidos do valor de OD nos tanques de engarrafamento e após o filtro de membranas no percurso do vinho na linha, está abaixo de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$.

O valor médio de incremento do OD do tanque de engarrafamento (TE) para o filtro de membranas foi de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$. Em contrapartida, o valor de incremento de OD do filtro de membranas (FM) para a garrafa (GRF) foi muito superior ao verificado entre TE e FM, tendo o valor médio de $1,76 \text{ mg L}^{-1}$.

As diferenças obtidas de todos os valores registados entre TE-FM e FM-GRF são estatisticamente significativas de acordo com o teste de Wilcoxon.

3.2.3. Análise da influência da enchedora no incremento de OD em garrafas recolhidas no mesmo momento

Na Figura 25 estão representados os valores de OD registados nas cinco réplicas recolhidas no mesmo momento e evidenciado a tracejado vermelho as réplicas de garrafas recolhidas correspondentes ao momento da mudança do tanque de engarrafamento.

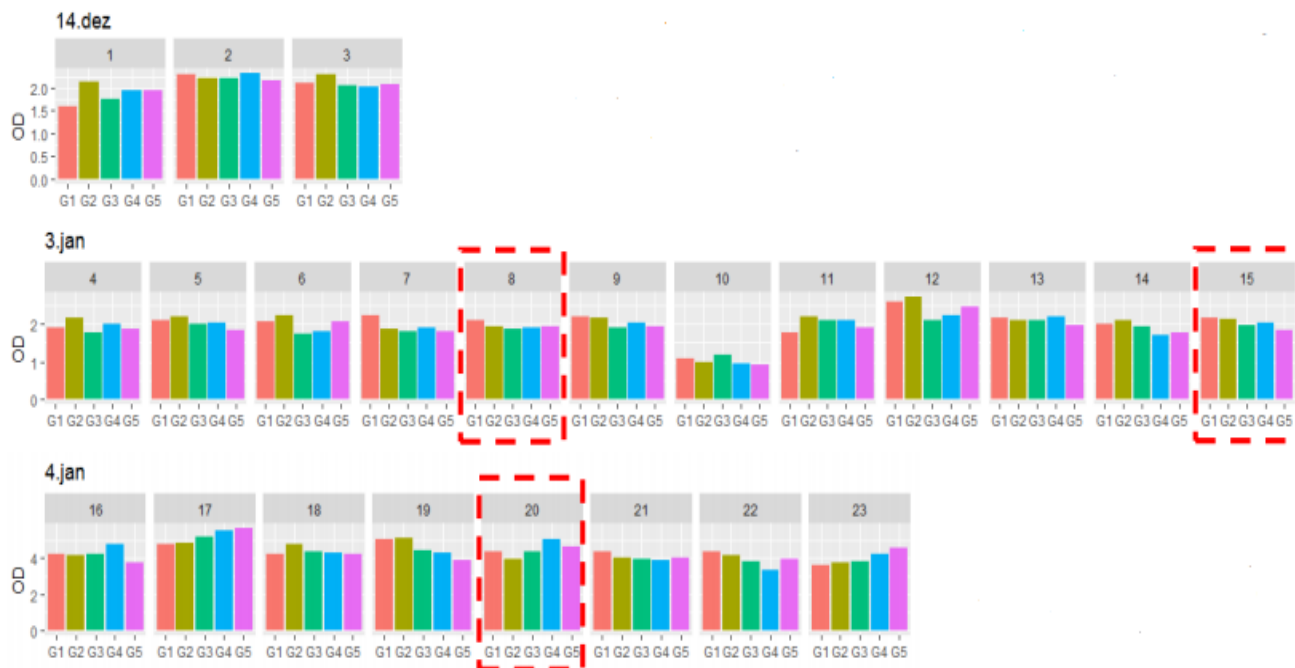


Figura 22 Influência da enchedora na variação de OD em garrafa entre réplicas recolhidas no mesmo momento

A variação de oxigénio dissolvido é baixa entre réplicas, i.e, entre garrafas recolhidas no mesmo momento. Verifica-se que o incremento de OD em garrafa na enchedora não apresenta tendência e que essa variação é aleatória ao longo do tempo.

3.2.4. Análise da influência da mudança de tanque e da paragem da linha na variação de OD

Da monitorização do vinho nos três pontos de amostragem (TE), após o filtro de membranas (FM) e em garrafa (GRF) verifica-se o incremento de OD durante o abastecimento do vinho à linha, após a medição no filtro de membranas nos momentos da mudança de tanque (ver anexo II).

Na Figura 23 está representada a influência das mudanças de tanque e das paragens da linha no incremento do OD em garrafa através da análise no minuto imediatamente anterior, no momento exato e no minuto imediatamente depois da mudança de tanque de engarrafamento e das paragens da linha.

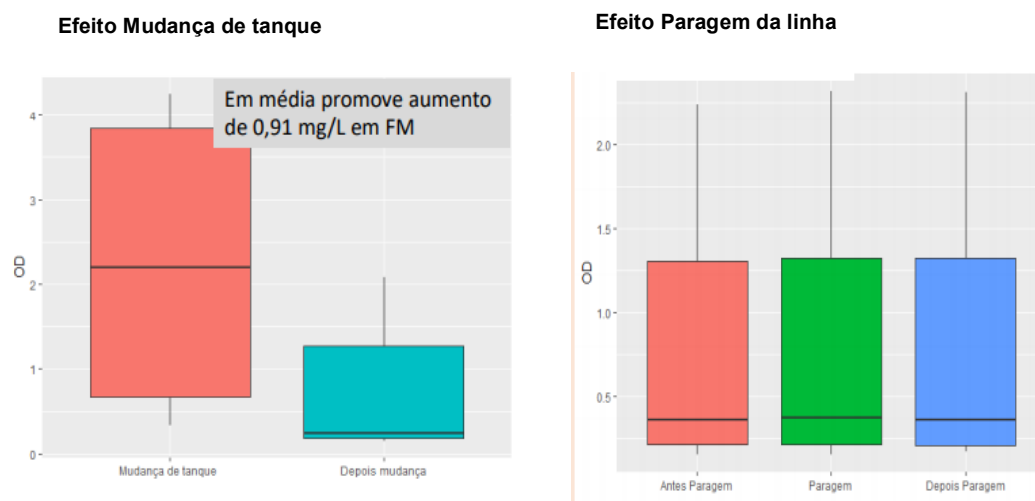


Figura 23 Análise do efeito da mudança de tanque e a paragem da linha no valor de OD em garrafa (GRF)

De acordo com a Figura 23 é possível aferir que este incremento terá afetado cerca de 163 garrafas (10000 garrafas./hora) o que equivale a 163 garrafas./min a cada mudança de tanque. De um total de 4 mudanças de tanque registadas, mais de 50% apresentaram aumento de OD superior a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, tendo num dos casos ultrapassado os $4,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Em média, as mudanças de tanques promovem um aumento de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de OD o que se traduz num valor de OD em garrafa muito acima do valor aceitável ($\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$). As diferenças verificadas são estatisticamente significativas de acordo com o teste de Kruskal-Wallis.

Relativamente ao efeito da paragem da linha no incremento do valor de OD verifica-se que o valor se mantém constante antes e após a paragem de linha, não promovendo diferenças estatisticamente significativas.

4. Discussão de Resultados

De acordo com os resultados obtidos da monitorização dos valores de oxigénio (OD) durante o abastecimento do vinho à linha de engarrafamento nos pontos de amostragem definidos, tanque de engarrafamento (TE), em linha após o filtro de membranas e em garrafa (GRF) do vinho rosé e do vinho branco foi possível verificar que os valores de oxigénio dissolvido (OD) registado no tanque de engarrafamento e em linha, após o filtro de membranas (FM) estão dentro do valor aceitável segundo a bibliografia (69). No entanto, em garrafa registaram-se valores muito acima do aceitável, de 2 a 4 mg L⁻¹ de oxigénio dissolvido (69).

O incremento de OD do filtro de membranas (FM) para a garrafa (GRF) foi, em média, de 0,76 mg L⁻¹ no vinho rosé e de 1,76 mg L⁻¹ no vinho branco. É então possível aferir que o vinho branco é mais susceptível ao enriquecimento em oxigénio o que está de acordo com o relatado pela bibliografia (4).

Relativamente à influência da enchedora no incremento do valor de OD verifica-se que a variação de oxigénio dissolvido (OD) é baixa e que o seu contributo para o enriquecimento em OD no vinho não apresenta tendência sendo variável ao longo do tempo.

Quanto à influência da mudança de tanque no incremento de OD do tanque de engarrafamento (TE) para a garrafa (GRF) é possível verificar um aumento momentâneo do OD tanto nos lotes testados de vinho rosé como de vinho branco provocando diferenças estatisticamente significativas nas garrafas analisadas. Dependendo da velocidade da linha, cada mudança de tanque pode incrementar o valor de oxigénio dissolvido em mais de 100 garrafas/min, para níveis superiores ao aceitável (69).

Já as paragens de linha registadas, não têm qualquer influência no incremento do valor de oxigénio dissolvido em garrafa.

Parte II - Validação do processo de desoxigenação do vinho através de um novo equipamento, o CO₂ Membran System

3.1. Vinho Rosé

3.1.1. Monitorização dos teores de OD

A monitorização do processo de carbonatação e desoxigenação por sistema de membranas foi efetuada em 4 pontos de amostragem:

- No tanque de engarrafamento inicial totalmente cheio, volume de 10.000L, antes do processo de carbonatação e desoxigenação por membranas,
- no tanque de engarrafamento final, com um volume de 5.000L, metade da capacidade total, TF ½
- no tanque de engarrafamento final (TF), após o final do processo de desoxigenação preenchendo a totalidade da capacidade do tanque (10.000L)
- em garrafa (GRF).

Na Figura 26 está representado a evolução do OD nos 4 pontos de amostragem definidos em três lotes diferentes utilizando o equipamento CO₂ Membran System 100 e o CO₂ Membran System 250.

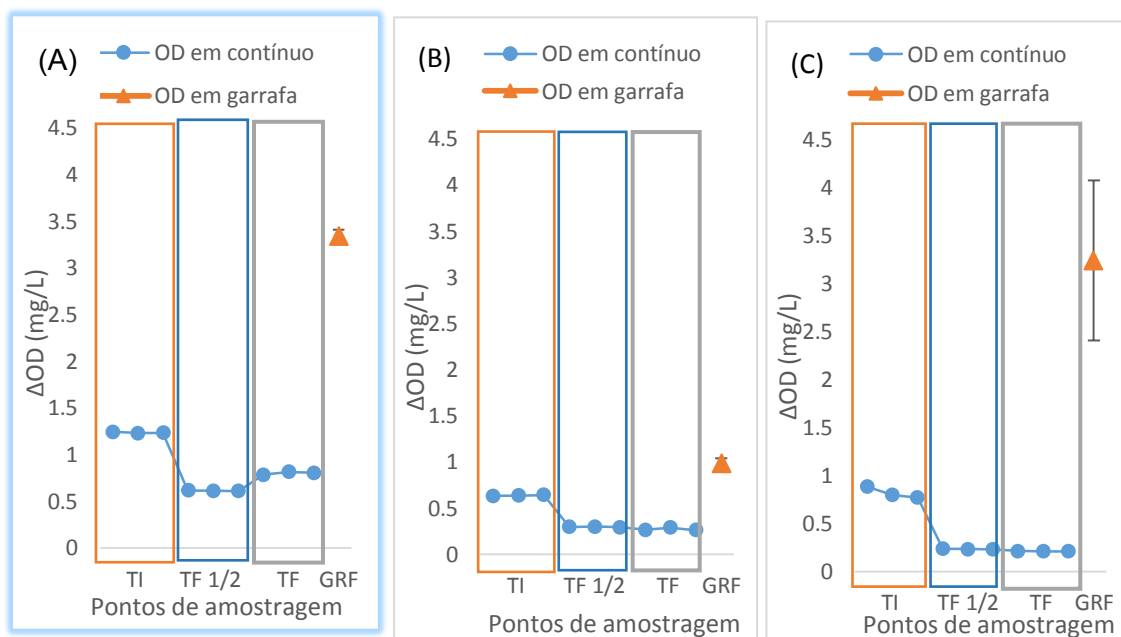


Figura 24 Evolução do OD em contínuo em tanque de engarrafamento (TI, TF1/2, TF) e em garrafa (GRF) utilizando o equipamento CO₂ Membran System 100 (A e B) e o CO₂ Membran System 250 (C)

A evolução dos valores de OD durante o processo de carbonatação e desoxigenação em simultâneo dos vários lotes analisados em tanque de engarrafamento (TI, $TF^{1/2}$, TF) evidencia a eficácia do processo de redução do valor de OD registando-se valores no tanque final considerados aceitáveis. O primeiro ensaio foi experimental e ocorreu a redução do valor de OD embora não tenha sido atingido o valor aceitável ($\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$).

A análise, em garrafa, indica um incremento do valor de oxigénio dissolvido (OD) de aproximadamente $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ nos vários lotes testados após o processo de desoxigenação e carbonatação simultânea.

3.1.2. Análise da variação dos parâmetros físico-químicos no tanque de engarrafamento (TE)

Os constituintes responsáveis pela cor e o dióxido de enxofre são parâmetros físico-químicos importantes que influenciam o tempo de vida de prateleira do vinho (*shelf-life*).

Na Figura 27 está representada a análise destes dois parâmetros identificados pelo código “desoxi_2” durante o processo de desoxigenação em tanque de engarrafamento.

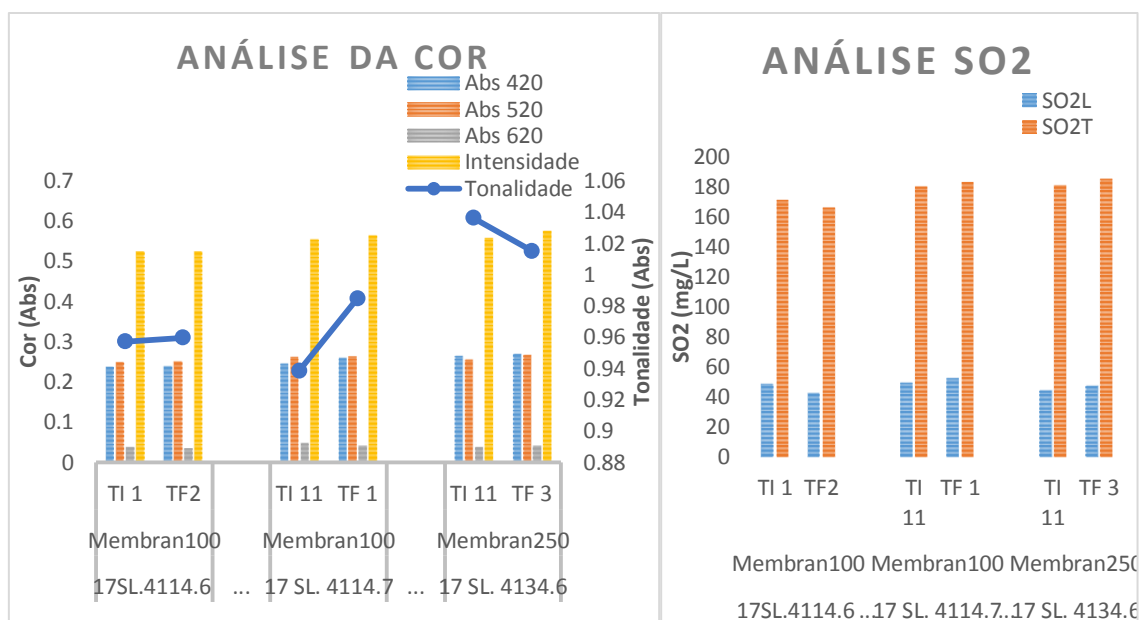


Figura 25 Evolução dos parâmetros físico-químicos (Cor e teor em SO₂) da metodologia de carbonatação e desoxigenação testada

De acordo com a Figura 27 é possível verificar que os valores obtidos após a metodologia testada de desoxigenação e carbonatação em simultâneo não se verificam alterações negativas ao nível da cor e do teor em dióxido de enxofre no vinho.

3.1.3. Análise da variação dos parâmetros físico-químicos em garrafa

Nas Figuras 28, 29 e 30 está representada a análise físico-química das garrafas recolhidas após o processo de desoxigenação por sistema de membranas e a comparação com os resultados obtidos pela carbonatação convencional em vinho do mesmo lote ou lotes semelhantes. Os parâmetros avaliados estão referidos na Tabela 9 identificados com o código “desoxi_1”.

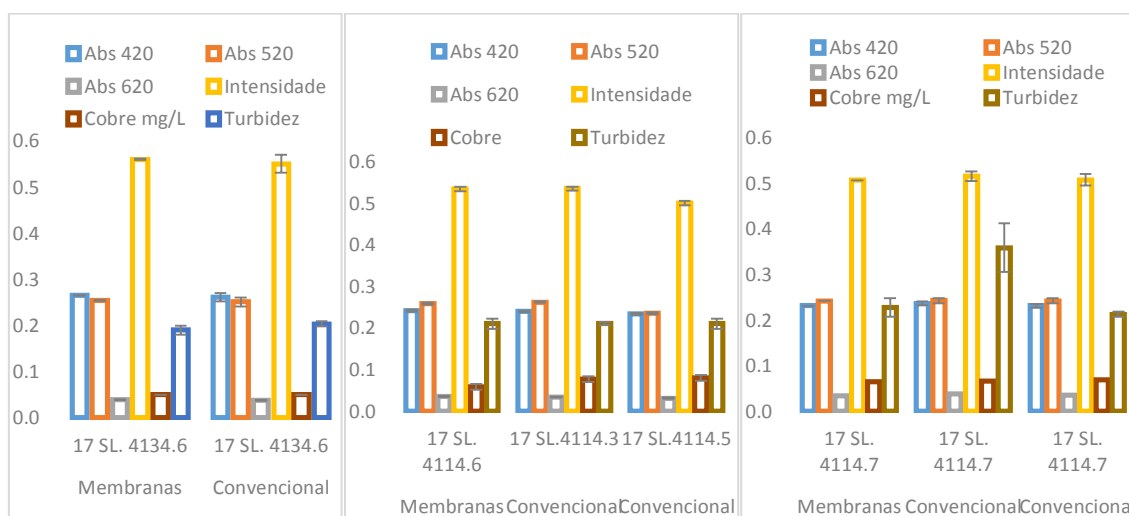


Figura 26 Resultados dos parâmetros (Absorvância, Cobre, Intensidade e Turbidez) da metodologia de carbonatação e desoxigenação testada por comparação com o método de carbonatação convencional

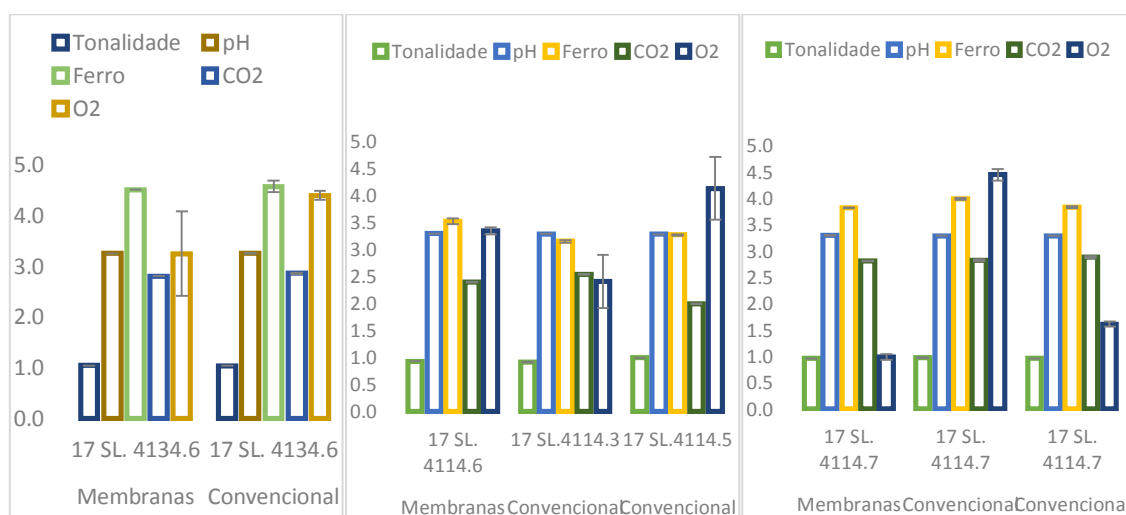


Figura 27 Resultados dos parâmetros físico-químicos (Tonalidade, pH, Ferro, CO2 E O2) da metodologia de carbonatação e desoxigenação em simultâneo, testada em comparação com o método de difusão convencional de CO2

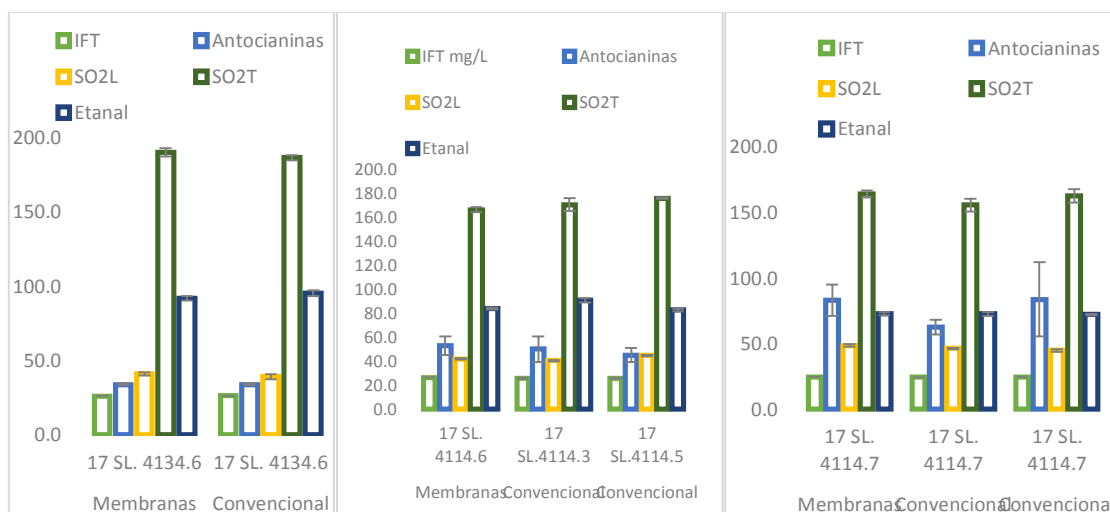


Figura 28 Resultados dos parâmetros físico-químicos (IFT, Antocianinas, SO₂L, SO₂T, Etanal) da metodologia de carbonatação e desoxigenação em simultâneo, testada em comparação com a metodologia de carbonatação convencional

De acordo com a Figura 28 relativa à análise da variação do valor médio dos parâmetros físico-químicos (Absorvância, Cobre, Intensidade e Turbidez) e a Figura 29 referente aos parâmetros físico-químicos (IFT, Antocianinas, SO₂L, SO₂T, Etanal) dos vários lotes testados é possível verificar que os valores dos parâmetros obtidos deste processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo coincidem com os valores das especificações da empresa (Tabela 6). A comparação com os valores destes parâmetros no vinho tratado pelo método de carbonatação convencional do mesmo lote ou lotes semelhantes analisados permite aferir que não existem diferenças significativas nos parâmetros avaliados.

De acordo com a análise da variação dos parâmetros físico-químicos (Tonalidade, pH, Ferro, CO₂ e O₂) representada na Figura 30 é possível concluir que à exceção do oxigénio dissolvido (OD), os restantes parâmetros estão dentro das especificações da empresa (Tabela 6).

Verifica-se que em ambas as metodologias, os valores de OD estão acima do que é considerado aceitável ($\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$) registando-se valores de OD, em garrafa, acima dos $2,5 \text{ mg L}^{-1}$.

3.2. Vinho Branco

3.2.1. Monitorização dos teores de OD

A monitorização do processo de carbonatação e desoxigenação por sistema de membranas foi efetuada em 4 pontos de amostragem:

- No tanque de engarrafamento inicial totalmente cheio, volume de 10.000L, antes do processo de carbonatação e desoxigenação por membranas,
- no tanque de engarrafamento final, com um volume de 5.000L, metade da capacidade total, TF ½
- no tanque de engarrafamento final (TF), após o final do processo de desoxigenação preenchendo a totalidade da capacidade do tanque (10.000L)
- em garrafa (GRF)

Na Figura 31 está representado a evolução do OD nos 4 pontos de amostragem definidos em dois lotes diferentes utilizando o equipamento CO₂ Membran System 100 e o CO₂ Membran System 250.

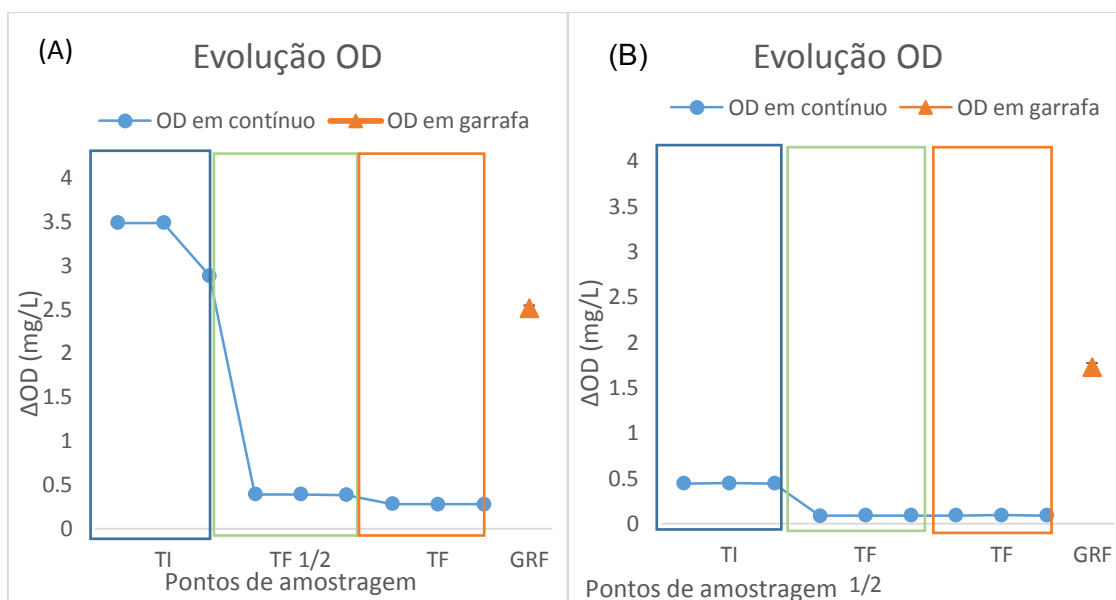


Figura 29 Evolução do OD em contínuo (TI, TF1/2, TF) e em garrafa (GRF) utilizando (A) o CO₂ Membran System 100 (B) CO₂ Membran System 250

Da avaliação da evolução dos valores de OD durante o processo de carbonatação e desoxigenação em simultâneo é possível concluir que o processo de

redução do valor de OD efetuado nos tanques de engarrafamento (TE) é eficaz na reduzindo valores no tanque inicial de $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ no gráfico A e de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ no gráfico B para valores considerados aceitáveis, $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ respetivamente, ou seja, valores inferiores a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (69).

Em garrafa, após o processo de abastecimento do vinho à linha verifica-se um incremento de OD aproximadamente $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ nos dois lotes testados após o processo de desoxigenação e carbonatação simultânea.

3.2.2. Análise da variação dos parâmetros físico-químicos no tanque de engarrafamento (TE)

Os constituintes responsáveis pela cor e o dióxido de enxofre são dois parâmetros físico-químicos importantes que influenciam o tempo de vida de prateleira do vinho.

Na Figura 32 está representado a análise da evolução destes dois parâmetros identificados pelo código “desoxi_2” durante o processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo.

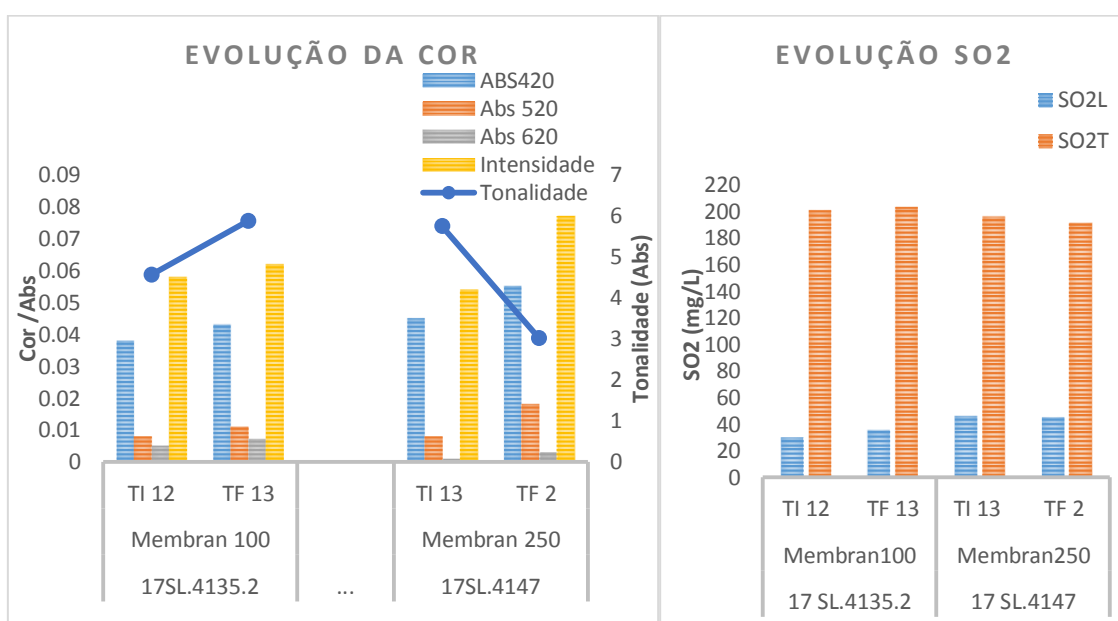


Figura 30 Análise da evolução dos parâmetros físico-químicos da nova metodologia de carbonatação e desoxigenação em simultâneo no tanque de engarrafamento (TE)

A partir da análise da Figura 32 é possível verificar que o método de desoxigenação e carbonatação em simultâneo não altera consideravelmente os parâmetros relativos à cor avaliados nesta etapa (Abs420, Abs520, Abs620, Intensidade e Tonalidade da cor) e o dióxido de enxofre livre (SO₂L) e o dióxido de enxofre total (SO₂T).

3.2.3. Análise da variação dos parâmetros físico-químicos em garrafa

Na Figura 33 estão inscritos os resultados da análise físico-química completa em garrafas recolhidas após o processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo e a sua comparação com os resultados obtidos pela carbonatação convencional de vinho branco do mesmo lote. Os parâmetros avaliados estão referidos na Tabela 9 identificados pelo código “desoxi_1”.

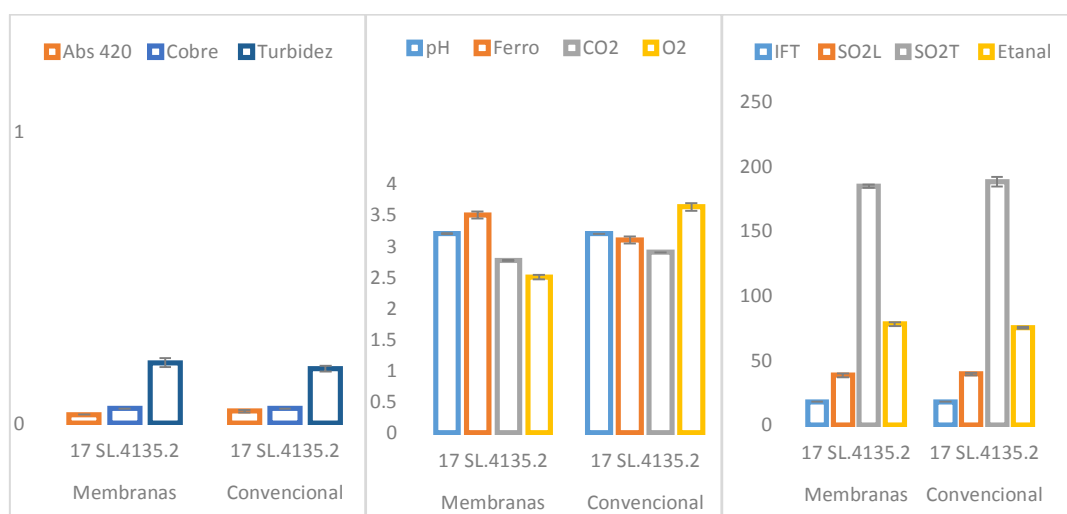


Figura 31 Resultados dos parâmetros físico-químicos em GRF da metodologia de carbonatação e desoxigenação em simultâneo, testada em comparação com a carbonatação convencional do mesmo lote

De acordo com a Figura 33 é possível que os parâmetros estão dentro das especificações da empresa (Tabela 6). Verifica-se que em ambas as metodologias, os valores de OD estão acima do que é considerado aceitável ($\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$) registando-se valores de OD em garrafa acima dos $2,5 \text{ mg L}^{-1}$.

De acordo com o teste de Wilcoxon, as diferenças registadas dos valores dos parâmetros físico-químicos do vinho tratado pelas duas metodologias não são estatisticamente significativas.

3.3. Prova Organolética

A prova organolética consistiu na apresentação de uma prova cega com base no teste triangular, identificação da amostra “diferente”, e o teste de preferência a 10 provadores treinados. Na Tabela abaixo estão identificados os valores de CO₂ e OD registados no momento da prova das amostras de vinho rosé e branco.

Tabela 13 Identificação das amostras de garrafas recolhidas testadas pelo método de carbonatação e desoxigenação simultânea em comparação com o método de carbonatação convencional

Vinho	Amostra	Tratamento	CO ₂ (g.L ⁻¹)	OD (m.L ⁻¹)
Vinho Branco	A	Difusão convencional	2,8	3,6
	B	Difusão convencional	2,8	3,6
	C	Sistema por membranas	2,8	2,5
Vinho Rosé do mesmo lote	D	Difusão convencional	2,8	4,5
	E	Sistemas de membranas	2,8	1
	F	Difusão convencional	2,8	4,5
Vinho Rosé de lotes semelhantes	G	Sistemas de membranas	2,4	3,4
	H	Difusão convencional	2,5	1,9
	I	Difusão convencional	2,5	1,9

Da análise do momento de prova, foi notória a dificuldade dos provadores distinguirem a amostra de vinho desoxigenada e carbonatada pelo sistema de membranas das amostras carbonatadas pela carbonatação convencional. O mesmo foi comprovado pela análise do teste triangular concluindo que ao nível organolético, as diferenças sentidas pelos provadores do vinho do mesmo lote nas duas metodologias, não são significativas.

Relativamente ao teste de preferência, o vinho carbonatado pela carbonatação convencional foi preferido quando comparado com o vinho carbonatado pela metodologia em estudo mesmo sem os provadores terem a informação de qual a amostra “diferente”. No entanto, mais de 50% dos provadores são enólogos da empresa e, por isso sensíveis aos seus vinhos produzidos.

A maior taxa de preferência de vinho carbonatado pela carbonatação convencional verificou-se no vinho rosé do mesmo lote com um valor de OD muito acima do aceitável, 4,5 mg L⁻¹. Pelo contrário, a menor taxa de preferência de vinho carbonatado pela carbonatação convencional verificou-se no vinho rosé de lotes semelhantes provavelmente pelo reduzido valor de CO₂ e um valor mais baixo de OD comparativamente com a amostra de vinho da metodologia em estudo. Na Figura 34 estão representados os resultados de preferência dos provadores.

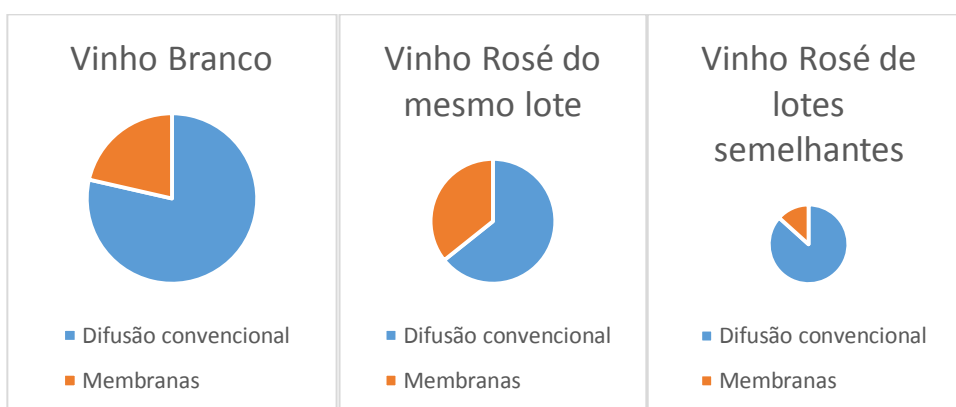


Figura 32 Gráfico circular indicativo da preferência dos provadores das amostras analisadas de vinho branco e rosé

4. Discussão de resultados

A adoção do método de desoxigenação e carbonatação em simultâneo do CO₂ Membran System efetuada nos vários tanques de engarrafamento (TE) no vinho rosé e branco testado é eficaz. Tem a capacidade de reduzir o valor de oxigénio dissolvido (OD) para níveis aceitáveis ($\leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$).

No entanto, em garrafa, registaram-se valores elevados de oxigénio dissolvido que promovem as reações decorrentes da oxidação dos compostos e, por conseguinte, a diminuição do tempo de prateleira do vinho.

Isto significa que ocorre um incremento do valor de oxigénio dissolvido em garrafa o que pode ser devido a um problema enchedora que incrementa de forma variável o oxigénio dissolvido (OD) o que foi comprovado pela auditoria realizada pela pelo fabricante à linha de engarrafamento.

Relativamente à análise comparativa dos parâmetros físico-químicos avaliados em garrafa dos vários lotes de vinho rosé e branco testado é possível aferir que os valores dos parâmetros estão dentro das especificações da empresa à exceção do oxigénio dissolvido (OD) o que corrobora com o verificado anteriormente.

Ao nível organolético, os provadores não sentiram diferenças significativas no vinho tratado pelas duas metodologias embora tenha sido preferido o vinho tratado pela metodologia de carbonatação convencional nos vários lotes comparativos testados o que pode ser justificado pelo facto de mais de 50% dos provadores pertencerem à empresa e serem sensíveis às características organoléticas dos seus vinhos.

Parte III - Análise da evolução de parâmetros físico-químicos e organoléticos de diferentes concentrações de oxigénio dissolvido inicial por exposição a elevadas temperaturas (40°C) em vinho rosé

3.1. Validação do processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo

O vinho foi sujeito ao processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo antes do engarrafamento do vinho. A monitorização deste processo foi efetuada em três pontos de amostragem:

- no tanque de engarrafamento inicial totalmente cheio, volume de 10.000L, antes do processo de carbonatação e desoxigenação por membranas,
- no tanque de engarrafamento final, com um volume de 5.000L, metade da capacidade total, TF ½
- no tanque de engarrafamento final (TF), após o final do processo de desoxigenação preenchendo a totalidade da capacidade do tanque (10.000L)

A Figura 35 evidencia a monitorização do valor de OD e CO₂ ao longo do processo referido.

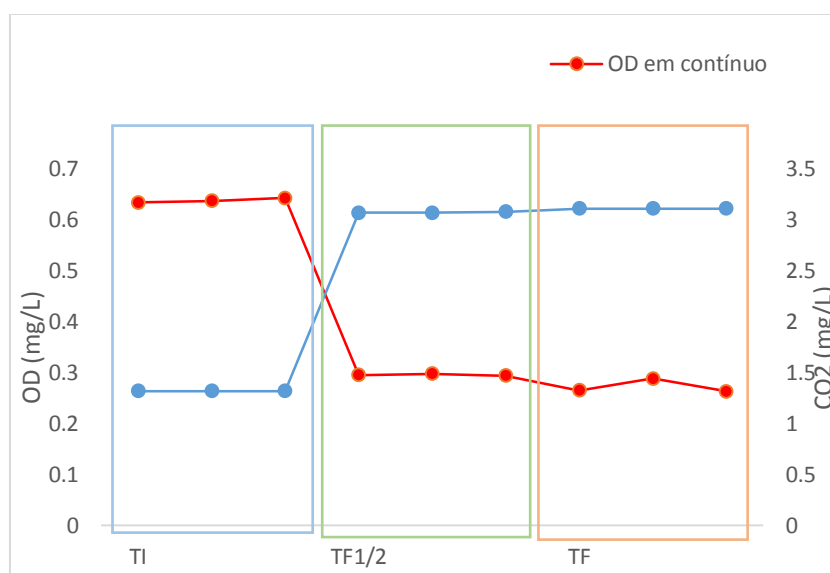


Figura 33 Processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo da metodologia testada

No final do processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo, o vinho apresenta o valor definido de CO₂ e valor de OD abaixo de 0,5 mg L⁻¹.

3.2. Análise da evolução do oxigénio dissolvido (OD) das três concentrações de OD inicial vs temperatura de armazenagem

Os gráficos abaixo representam a evolução do OD das três condições definidas de OD inicial ao longo de três semanas após a armazenagem a elevadas temperaturas (40°C) e em condições de temperatura e humidade controladas (20°C).

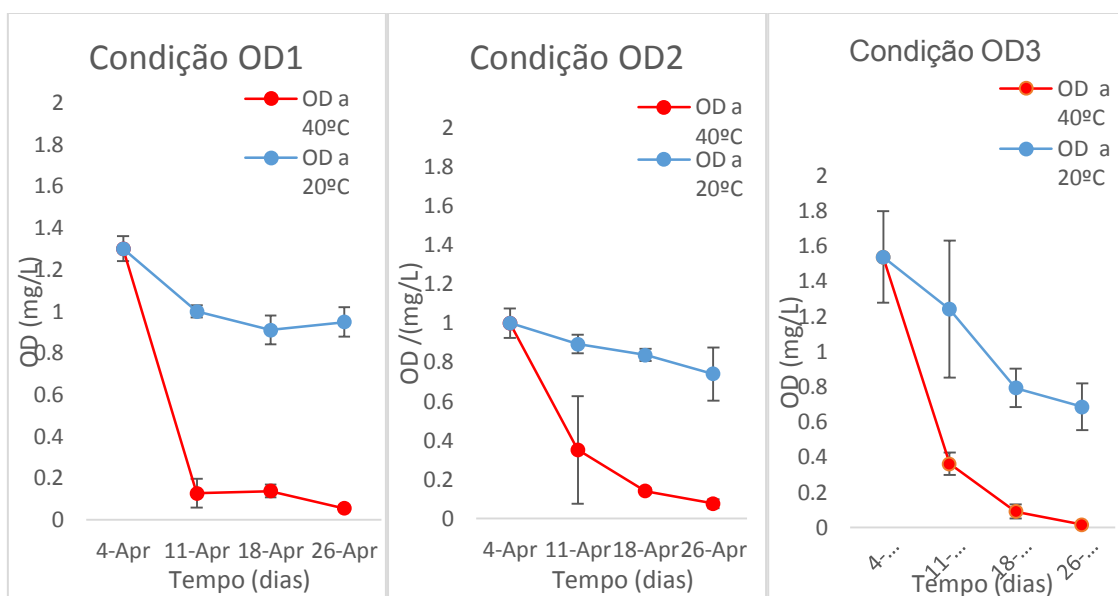


Figura 34 Evolução das três condições de OD inicial ao longo do tempo exposto a elevadas temperaturas (40°C) e a comparação com a vinho armazenado em temperaturas normais de armazenagem (20°C)

O valor de OD inicial da condição de OD1 era, em média, $1,3 \text{ mg L}^{-1}$. A velocidade média final de consumo da condição OD1 em garrafas armazenadas a 40°C foi na ordem de $0,06 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}$ e em garrafas armazenadas a 20°C no valor de $0,02 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}$. É assim possível concluir que a velocidade média de consumo de OD ao fim das três semanas de avaliação é três vezes superior em garrafas armazenadas 40°C.

O valor médio de OD inicial no momento de engarrafamento da condição OD2 era de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. A velocidade média final de consumo de oxigénio em garrafas armazenadas a 40°C foi de aproximadamente $0,04 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}$ e em garrafas armazenadas a 20°C foi de $0,01 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}$. De acordo com esta condição, é possível aferir que a velocidade média de consumo em garrafas armazenadas a 40°C é 4 vezes superior à velocidade de consumo das garrafas armazenadas a 20°C no mesmo período de análise.

O valor médio de OD inicial no momento de engarrafamento da condição OD3 era de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. A velocidade média final de consumo da condição OD3 em garrafas armazenadas a 40°C e a 20°C foi de $0,07 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}$ e de $0,04 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}$, respetivamente.

Desta forma, é possível aferir que a velocidade média de consumo de OD após três semanas de armazenagem nas condições acima referidas foi aproximadamente duas vezes superior em garrafas armazenadas a 40°C comparativamente com as garrafas armazenadas a temperaturas normais de armazenagem (20°C).

3.3. Análise da evolução do oxigénio dissolvido (OD) da condição OD2

A Figura 37 representa a evolução do OD do vinho exposto a 40°C e a 20°C da condição OD2 avaliada ao longo dos três meses.

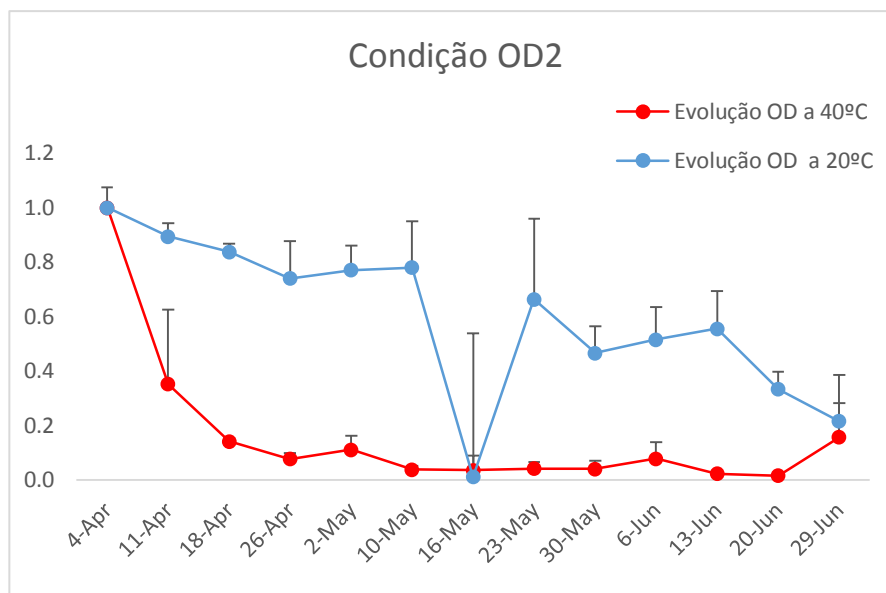


Figura 35 Evolução do oxigénio dissolvido da condição OD2 armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e a comparação com vinho armazenado em temperaturas normais de armazenagem (20°C)

De acordo com a Figura 37 é possível verificar um declínio acentuado inicial do valor de OD, de 0,7 mg L⁻¹ após uma semana de armazenagem a 40°C que se mantém até à terceira semana de armazenagem, registando-se a partir desta semana um valor constante de OD dissolvido, abaixo de 0,2 mg L⁻¹ até ao final dos três meses de avaliação.

Em garrafas armazenadas a 20°C, valor de OD decresce ao longo dos três meses de avaliação de forma relativamente constante, notando-se que o decréscimo de OD se acentua aproximadamente dois meses após a armazenagem das garrafas.

Registou-se um pico mínimo no valor de OD na sexta semana de avaliação, no valor médio de OD abaixo dos 0,1 mg L⁻¹ que pode ter sido resultado de um erro de medição.

3.4. Análise da evolução do CO₂ das diferentes concentrações de OD inicial vs temperatura de armazenagem

O dióxido de carbono é um gás que confere ao vinho características visuais e sensoriais de elevada importância provocando uma leve excitação nas mucosas da boca que favorece a percepção do gosto e do aroma do vinho.

A perda do dióxido de carbono promove um desequilíbrio acentuado, perdendo as suas características organoléticas. A Figura 38 representa a evolução da concentração do dióxido de carbono no vinho, em garrafa, das diferentes concentrações de OD inicial - OD1 e OD3 armazenadas em três semanas após a exposição a temperaturas elevadas (40°C) e a Figura 39, a evolução do vinho da condição de OD inicial (OD2) por exposição a temperaturas elevadas (40°C) ao longo de três meses.

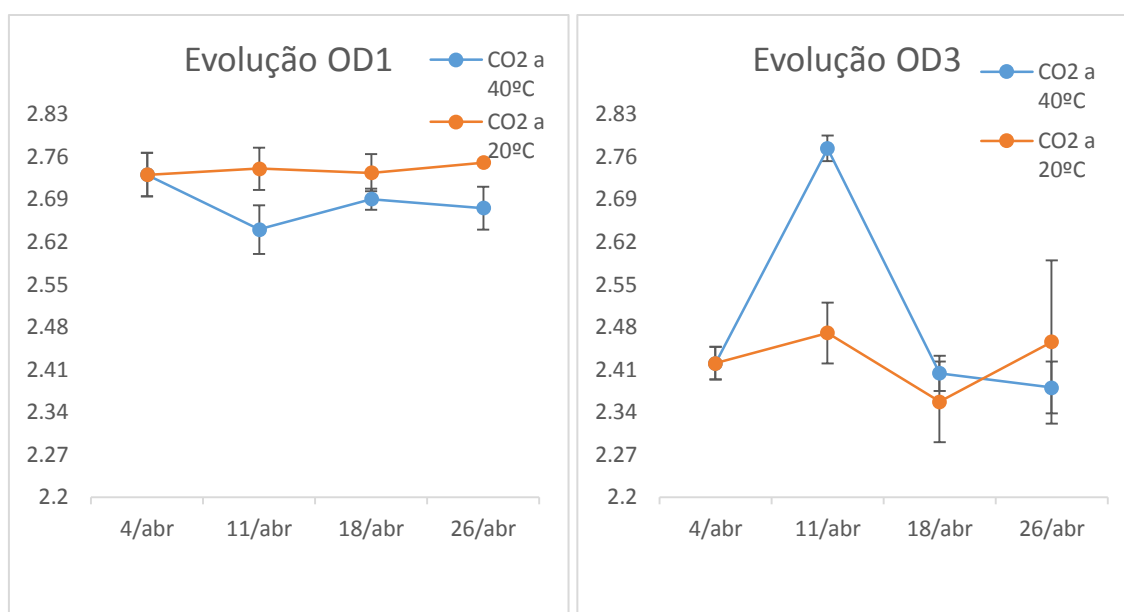


Figura 36 Evolução da concentração de CO₂ no vinho - condição OD1 e OD3 - por exposição a elevadas temperaturas (40°C) e comparação com exposição a temperaturas normais de armazenagem (20°)

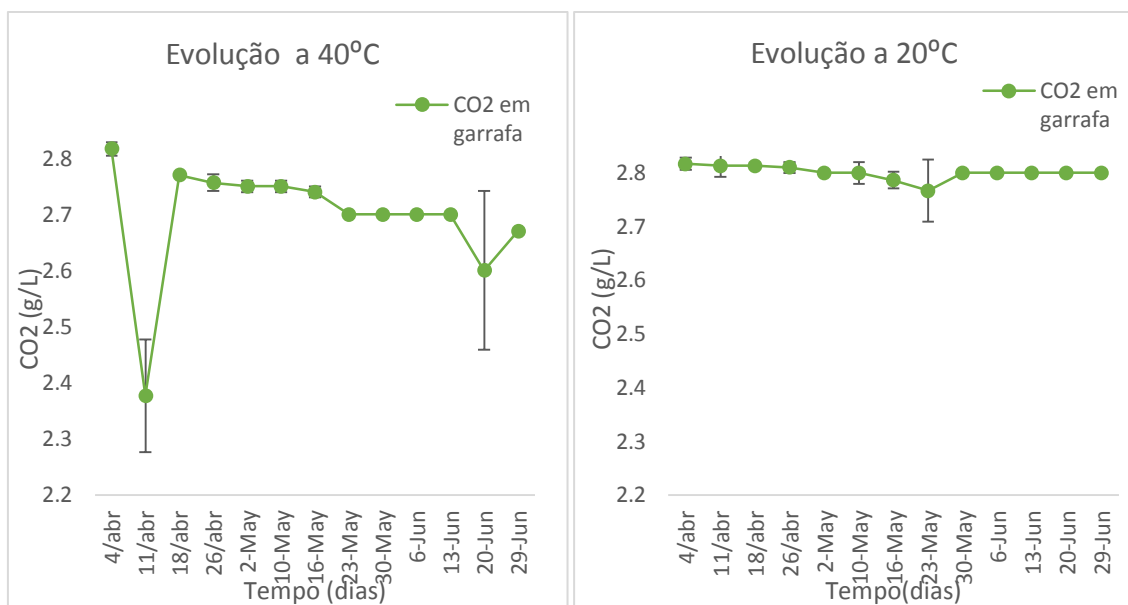


Figura 37 Evolução da concentração do CO₂ no vinho (condição OD2) por exposição a elevadas temperaturas (40°C) e comparação com as condições de temperatura controladas (20°C)

De acordo com a Figura 38 é possível verificar que o valor de OD da condição - OD1 e OD2 - do vinho exposto a elevadas temperaturas baixa logo após a primeira semana de armazenagem, o mesmo ocorre na condição de OD, OD3. No entanto nesta condição é evidenciado um ponto de CO₂ deslocado do que seria de esperar o que pode ser explicado com algum erro de medição.

De acordo com a Figura 39 é possível aferir que o valor de dióxido de carbono dissolvido no vinho se mantém constante e dentro das especificações da empresa (Tabela 6) de comercialização do vinho nas garrafas armazenadas em condições de humidade e temperatura controlada a 20°C ao longo dos três meses de armazenagem. Pelo contrário, a variação do dióxido de carbono em garrafas armazenadas a 40°C está fora das especificações de comercialização logo após a primeira semana de armazenagem, diminuindo de forma gradual ao longo do tempo.

3.5. Análise da evolução da cor das três condições de OD inicial vs temperatura de armazenagem

A análise da cor do vinho baseia-se na intensidade e na tonalidade corante que se insere na medição direta de diferentes absorvâncias a 420, 520 e 620 nm. A evolução da cor das garrafas armazenadas a 40°C e a 20°C das duas condições avaliadas ao longo de três semanas - OD1 e OD3 - está representada nas Figuras 40 e 41.

O comportamento da cor vs valor de OD inicial da condição OD2 avaliada ao longo de três meses está representado na Figura 42.

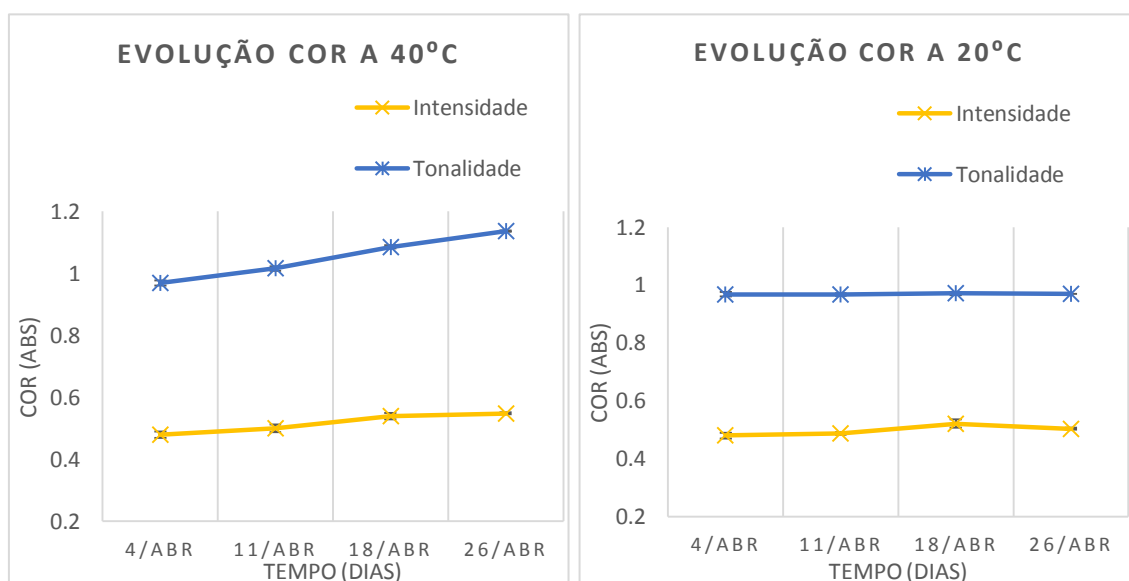


Figura 38 Evolução da cor (intensidade e tonalidade) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e a temperaturas normais de armazenagem (20°C) da condição OD1

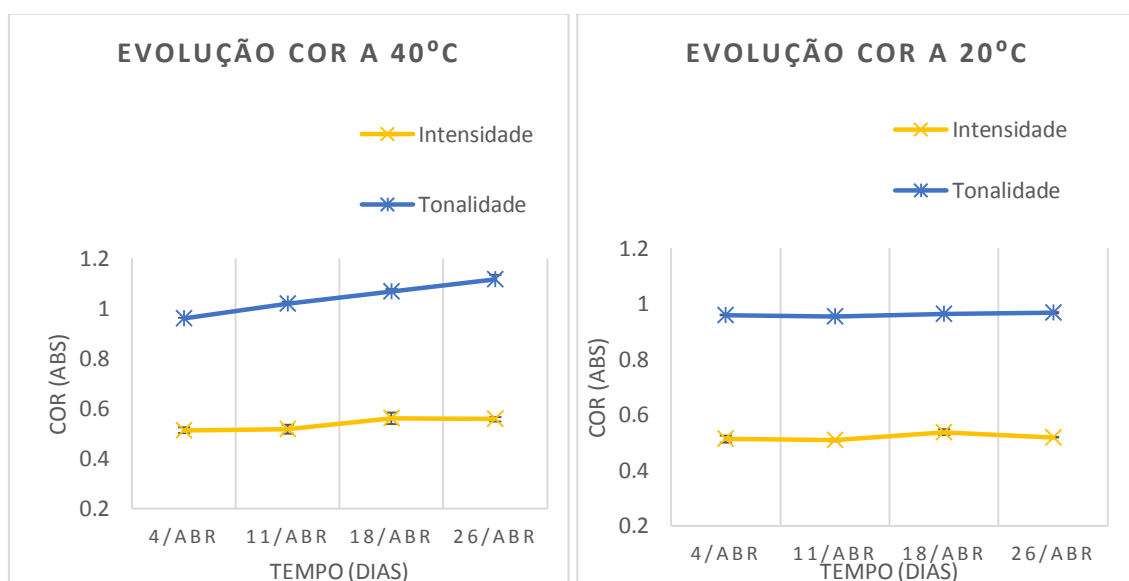


Figura 39 Evolução da cor (intensidade e tonalidade) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e a temperaturas normais de armazenagem (20°C) da condição OD3

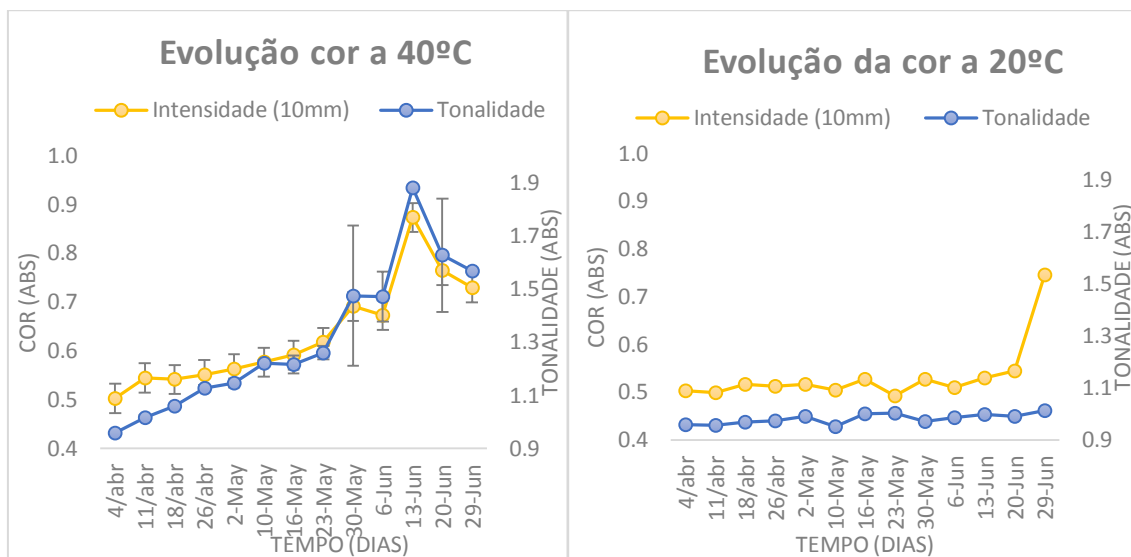


Figura 40 Evolução da cor (intensidade e tonalidade) ao longo de três meses em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e a temperatura controladas (20°C)

De acordo com a análise da evolução da cor do vinho exposto a elevadas temperaturas das três condições de OD ao longo de três semanas evidencia um ligeiro aumento da intensidade e da tonalidade da cor. O valor da intensidade corante de vinho exposto a 40°C indica que duas semanas após a armazenagem do vinho, o valor da intensidade e da tonalidade da cor estão acima das especificações da empresa (valor aceitável <0,525 e <1,050, respetivamente).

Na avaliação da evolução do OD ao longo de três meses é notório um aumento sucessivo dos valores da intensidade e tonalidade da cor.

Por outro lado, em garrafas armazenadas a 20°C o valor da intensidade da cor e a tonalidade do vinho encontram-se dentro das especificações ao longo dos três meses de avaliação.

3.6. Análise da evolução do dióxido de enxofre livre e total das três condições de OD vs temperatura de armazenagem

O dióxido de enxofre é um importante conservante do vinho sendo um dos produtos enológicos mais utilizados como antioxidante e ainda melhora a cor e o aroma do vinho. A redução deste gás aumenta o potencial de oxidação do vinho promovendo o desenvolvimento de enzimas oxidásicas.

A evolução do SO_2L e SO_2T das garrafas armazenadas a 40°C e a 20°C das duas condições - OD1 e OD3 - avaliadas ao longo de três semanas está representada nas Figuras 43 e 44.

Na Figura 45 está representada a evolução deste gás no vinho exposto ao longo de três meses - condição OD2.

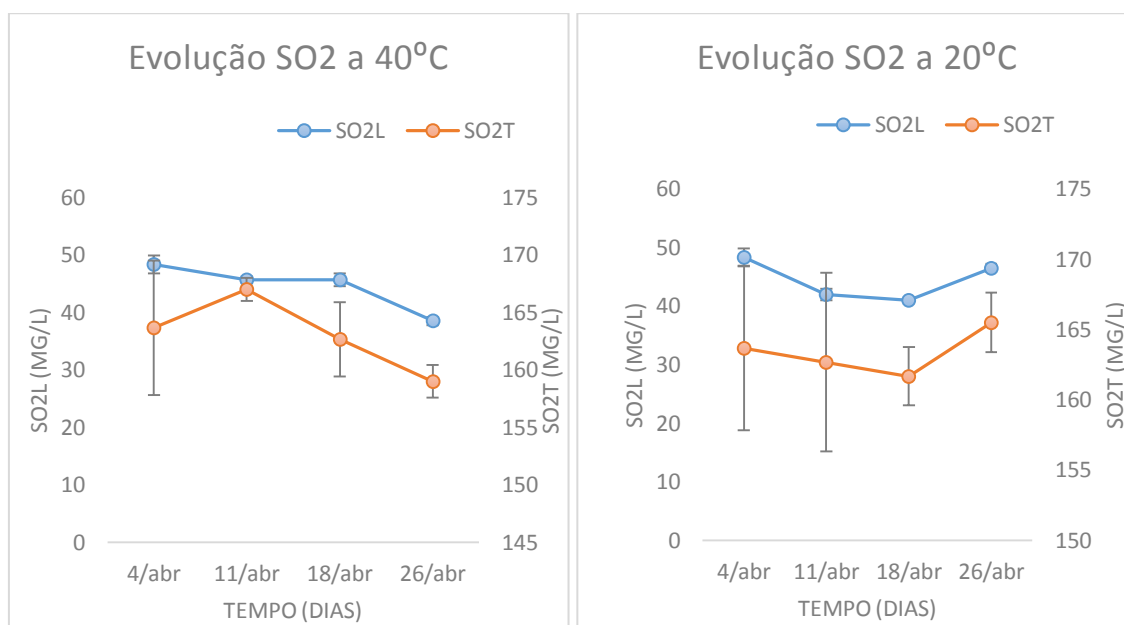


Figura 41 Evolução do dióxido de enxofre (livre e total) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e comparação com a armazenagem a temperaturas normais de armazenagem (20°C) da condição OD1

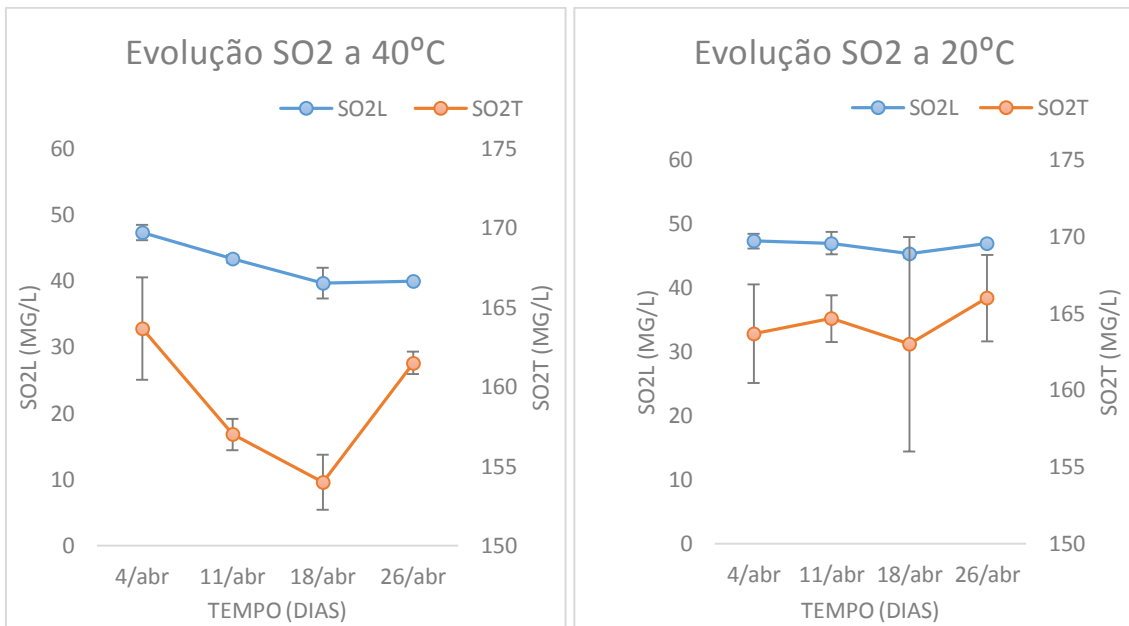


Figura 42 Evolução do dióxido de enxofre (livre e total) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e comparação com a armazenagem a temperaturas normais de armazenagem (20°C) da condição OD3

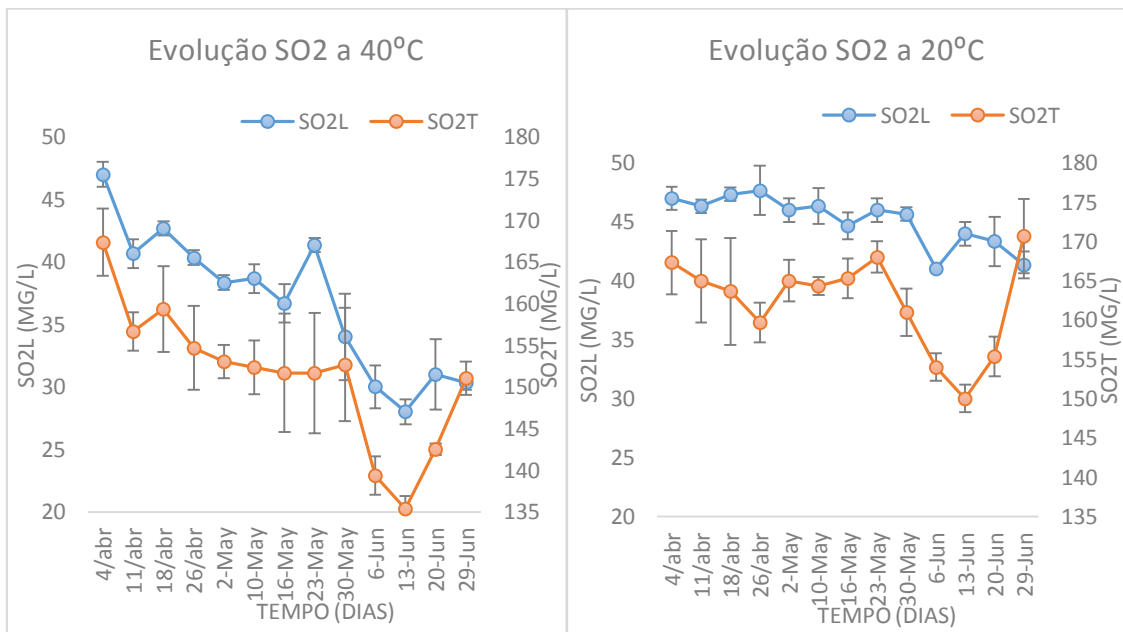


Figura 43 Evolução do dióxido de enxofre (livre e total) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) em comparação com armazenagem a temperatura controlada (20°C) ao longo de três meses

De acordo com a Figura 48 é possível verificar que ao longo das três semanas de avaliação das três condições de OD, o valor do SO₂L diminui gradualmente, o que ocorre de forma semelhante como o valor do dióxido de enxofre total (SO₂T).

A diminuição acentuada do dióxido de enxofre livre e total ocorre de forma mais abrupta a partir dos dois meses de armazenagem em garrafas armazenadas a 40°C e 20°C.

O dióxido de enxofre livre (SO_2L) encontra-se fora das especificações da empresa (35 a 45 mg L⁻¹) enquanto que como não está referenciado um valor mínimo para o dióxido de enxofre total, este encontra-se dentro dos parâmetros da empresa (≤ 250 mg L⁻¹) em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas.

No vinho armazenado nas condições de temperatura controlada (20°C), o valor do dióxido de enxofre livre (SO_2L) e do dióxido de enxofre total (SO_2T) estão dentro das especificações de comercialização do vinho rosé.

3.7. Evolução dos parâmetros físico-químicos entre réplicas de garrafas recolhidas no mesmo momento

3.7.1. Oxigénio dissolvido (OD)

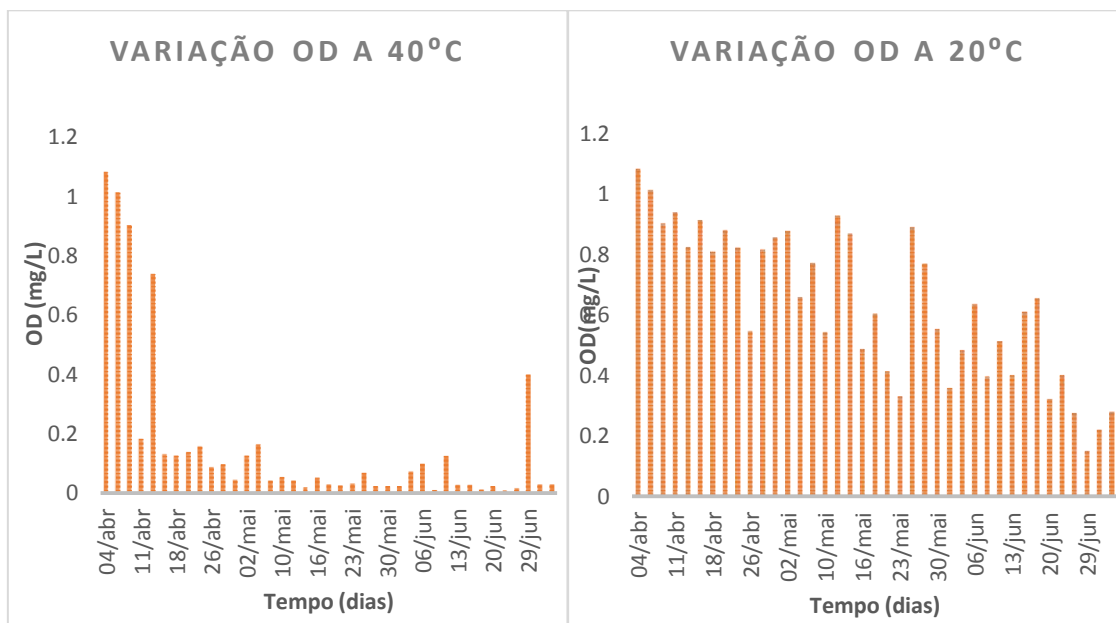


Figura 44 Variação do OD em réplicas recolhidas no mesmo momento armazenadas a 40°C e a 20°C

De acordo com a Figura 46 é possível verificar que a variação OD das réplicas armazenadas a 40°C é relativamente baixa ao longo dos três meses de avaliação, sendo notória maior variação do valor de OD nas garrafas recolhidas uma semana após a armazenagem e na última semana de avaliação registando-se uma diferença entre as garrafas recolhidas num mesmo momento de 0,4 mg L⁻¹.

Na avaliação das réplicas armazenadas a 20°C observa-se que a variação de OD é relativamente baixa até à terceira semana de avaliação com um máximo de diferença do valor de OD de 0,2 mg L⁻¹ notando-se diferenças acentuadas a partir desta semana até aos três meses de avaliação, registando-se a maior variação aproximadamente após dois meses de armazenagem, no valor de 0,5 mg L⁻¹.

De acordo com o teste de Mann-Whitney, as diferenças entre réplicas armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e temperaturas normais de armazenagem (20°C) são estatisticamente significativas.

3.7.2. Cor do vinho

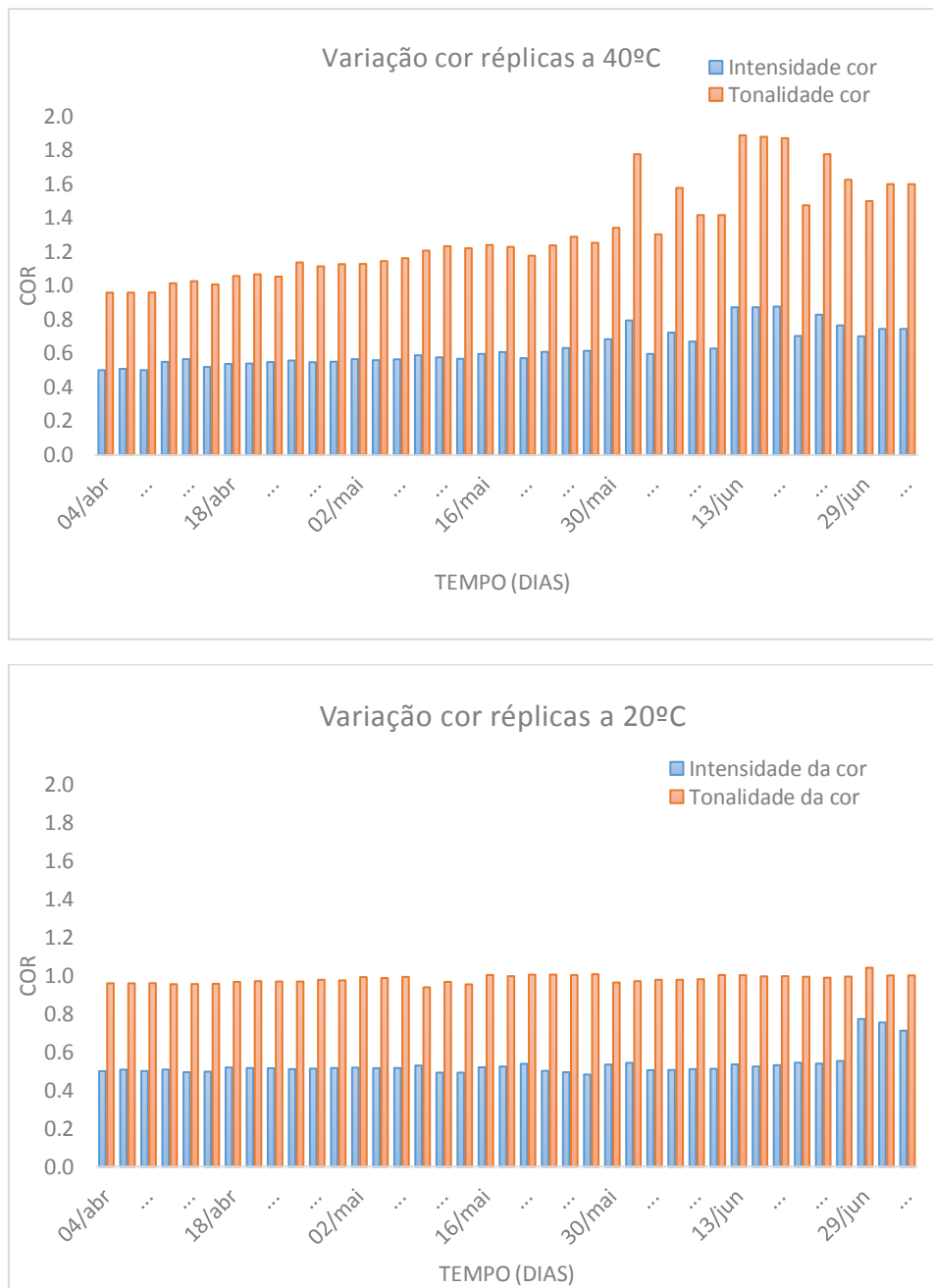


Figura 45 Variação da cor (intensidade e tonalidade) em réplicas recolhidas no mesmo momento armazenadas a 40°C e a 20°C

De acordo com a Figura 47 é possível inferir que a variação do valor da intensidade e da tonalidade da cor entre réplicas de garrafas armazenadas a 40°C é superior após os dois meses de armazenagem.

Na avaliação da variação da cor das réplicas armazenadas a 20°C é possível verificar que o valor da intensidade e da tonalidade se mantém praticamente inalterado ao longo do tempo registando-se valores próximos de 0,5 e de 1,0 respetivamente.

A variação entre as réplicas é mais elevada em garrafas armazenadas a 40°C do que em garrafas armazenadas a 20°C e, portanto, a esta temperatura as alterações ao nível da cor ocorrem mais rapidamente. De acordo com o teste de Mann-Whitney é possível concluir que existem diferenças estatisticamente significativas entre réplicas armazenadas a 40°C.

3.7.3. Dióxido de enxofre livre e total (SO₂L e SO₂T)

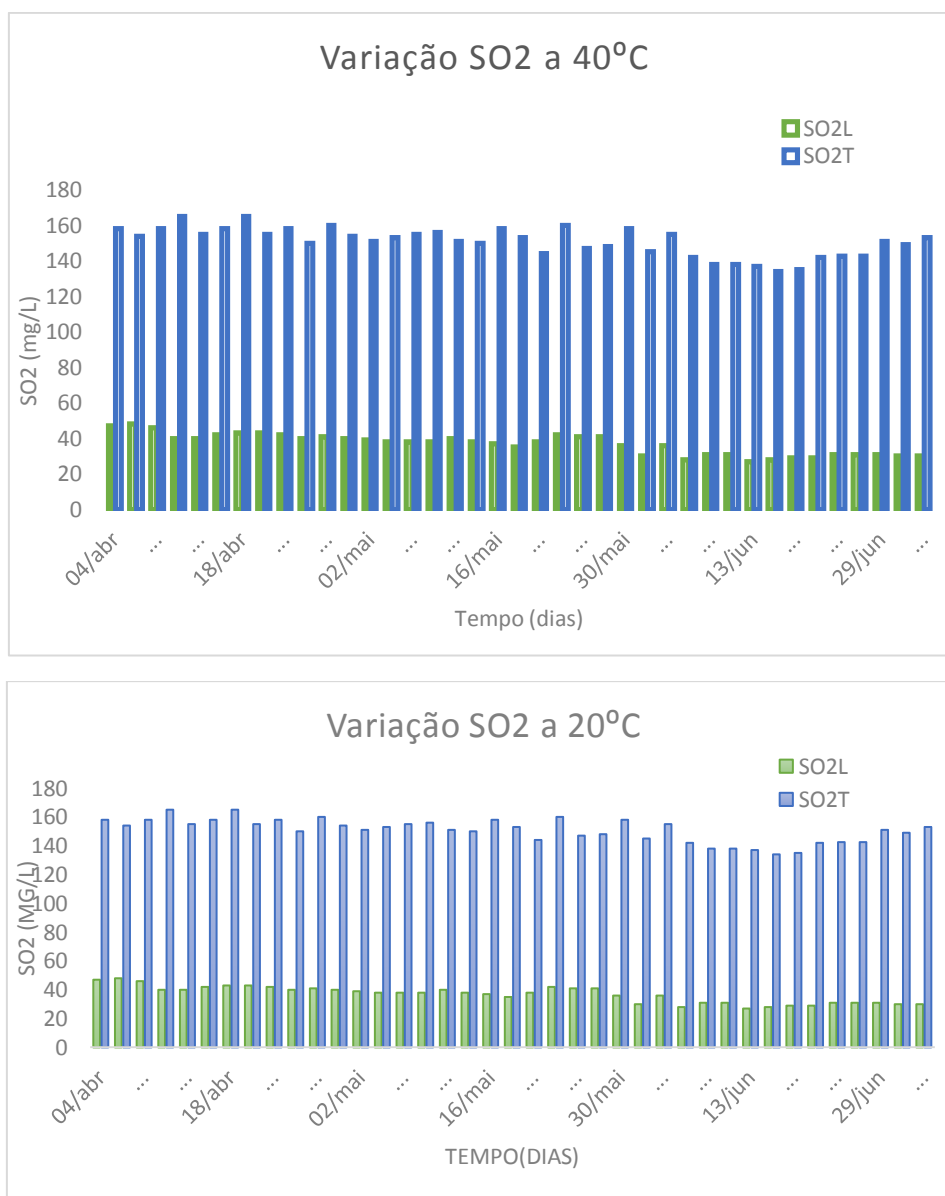


Figura 46 Variação do dióxido de enxofre (livre e total) em réplicas recolhidas no mesmo momento armazenadas a 40°C e a 20°C

Da análise da variação do SO₂L e do SO₂T nas garrafas recolhidas a 40°C e a 20°C é possível verificar que a variação entre as réplicas é baixa. Desta forma, é possível inferir que entre réplicas recolhidas no mesmo momento, o valor do dióxido de enxofre livre (SO₂L) e o dióxido de enxofre total (SO₂T) não variam consideravelmente com a temperatura de armazenagem.

De acordo com o teste de Mann-Whitney, as diferenças entre réplicas armazenadas a 40°C e a 20°C não são estatisticamente significativas.

3.8. Provas Organoléticas

Os testes de ranking (ordenação) foram apresentados a 5 provadores treinados tendo sido realizados uma semana e a aproximadamente dois meses após a armazenagem das garrafas a 20°C e a 40°C.

Na primeira prova estiveram seis vinhos em prova (análise das 3 condições de OD inicial) e na segunda prova estiveram 4 vinhos em prova (análise da condição OD2 avaliada ao longo de três meses). Os valores de CO₂ e de OD inicial antes da armazenagem e registados na semana da análise da prova das duas provas organoléticas estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 Identificação das diferentes condições: diferentes concentrações de OD vs temperatura de armazenagem e os respetivos valores de CO₂ e OD no momento inicial e no momento da prova

Nº Prova	Condição OD	Temperatura /°C	Valor médio CO ₂ inicial (g L ⁻¹)	Valor médio CO ₂ inicial uma semana após a armazenagem (g L ⁻¹)	Valor médio OD inicial (mg L ⁻¹)	Valor médio OD inicial uma semana após a armazenagem (mg L ⁻¹)
1	OD2	40°C	2,8	2,8	1,1	0,3
1	OD2	20°C	2,8	2,8	1,1	0,8
1	OD1	40°C	2,7	2,6	1,3	0,1
1	OD1	20°C	2,7	2,8	1,3	1,0
1	OD3	40°C	2,4	2,3	1,8	0,7
1	OD3	20°C	2,4	2,4	1,8	1,8
2	OD2	40°C	2,8	2,8	1,1	0,1
2	OD2	20°C	2,8	2,7	1,1	0,6
2	OD2	40°C	2,8	2,8	1,1	0,1
2	OD2	20°C	2,8	2,7	1,1	0,6

De acordo com a análise dos provadores na primeira prova organolética pode classificar-se os vinhos das três condições de OD inicial armazenados a elevadas temperaturas (40°C) e a condições de humidade e temperatura controladas (20°C) por ordem decrescente (da melhor cotação para o pior) de acordo com os parâmetros avaliados obtendo a melhor cotação o vinho armazenado a 20°C com valores de carbono e de oxigénio dissolvido semelhantes entre si e no momento de prova aos iniciais, 2,7 g L⁻¹ de CO₂ e 1,0 mg L⁻¹ OD e 2,8 g L⁻¹ CO₂ e 0,8 mg L⁻¹ OD, respetivamente -condição OD1 e OD2. Os terceiros melhores classificados correspondem à condição OD1 e OD2 armazenadas a 40°C com valores de OD abaixo de 0,5 mg L⁻¹, ou seja,

dentro das especificações e com a pior cotação, o vinho correspondente à condição OD3 armazenado a 40°C e a 20°C com um valor de CO₂ dissolvido abaixo do pretendido e um valor de OD acima das especificações da empresa (Tabela 6).

De acordo com a cotação dada pelos provadores e utilizando o teste de Friedman é possível verificar que existem diferenças estatisticamente significativas ao nível da qualidade e da intensidade do aroma do vinho.

No momento da prova, o vinho envelhecido a 40°C apresentava uma tonalidade e intensidade da cor ténue comparativamente com a cor do vinho armazenado a 20°C, o que tornou fácil a perceção visual do vinho exposto a elevadas temperaturas. Todos os provadores classificaram o vinho armazenado a 40°C como o pior em todas as categorias avaliadas, intensidade e qualidade do aroma, defeitos aromáticos, equilíbrio e persistência gustativa.

4. Discussão de Resultados

A avaliação da evolução das garrafas das três condições iniciais do oxigénio dissolvido armazenadas a elevadas temperaturas (40°C) e a condições de armazenagem normais (20°C) permite aferir que a velocidade média de consumo de OD a temperaturas elevadas é superior à velocidade média de consumo em garrafas armazenadas a 20°C em três semanas de armazenamento.

Quanto maior o valor de oxigénio dissolvido (Condição OD3 > Condição OD1 > Condição OD2), maior o valor da velocidade média de consumo de oxigénio por dia tanto em garrafas armazenadas a elevadas temperaturas como a temperatura de armazenagem normal (20°C) o que indica que o valor de consumo de oxigénio dissolvido ao longo do tempo está dependente do seu valor inicial independentemente da temperatura de armazenagem.

A velocidade média de consumo da condição OD2 avaliada ao longo de três meses apresenta uma velocidade média de consumo das garrafas a 40°C de 0,008 mg L⁻¹.dia e em garrafas a 20°C de 0,009 mg L⁻¹.dia, valores muito próximos o que indica que ao fim de três meses, a velocidade média de consumo é semelhante.

Relativamente à análise dos parâmetros físico-químicos (CO₂, SO₂L, SO₂T, Cor) das condições de OD – OD1, OD2 e OD3 em três semanas após a armazenagem e a condição OD2 em três meses permite aferir que as garrafas armazenadas em condições de armazenagem normais, os seus valores estão dentro das especificações da empresa enquanto que em garrafas armazenadas a 40°C, todos os parâmetros evidenciam alterações negativas após uma a duas semanas de armazenagem.

A avaliação dos parâmetros acima referidos de garrafas recolhidas num mesmo momento (réplicas) evidencia que o valor de OD e da intensidade e tonalidade da cor é variável em garrafas de vinho envelhecido a elevadas temperaturas provocando diferenças estatisticamente significativas.

Nas provas organoléticas, o vinho envelhecido em condições normais (20°C) foi preferido, mantendo as características organoléticas pretendidas ao fim de três meses de avaliação.

5. Discussão Final de Resultados

O oxigénio é um importante aliado nas características organoléticas do vinho, estabilizando a cor e melhorando a intensidade aromática. Porém em elevadas concentrações pode ser prejudicial, sendo responsável pelas reações de oxidação que alteram drasticamente as suas características organoléticas.

Presente em todas as etapas do percurso do vinho tornou-se importante monitorizar o seu valor em três pontos de amostragem, o tanque de engarrafamento (TE), após o filtro de membranas (FM) na linha de engarrafamento e em garrafa (GRF). Verifica-se que em mais de 50% dos registos em TE e FM, o valor de OD está abaixo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ o que está de acordo com o pressuposto pela bibliografia (69) e, que em garrafa mais de 50% dos registos estão acima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ o que indica que o engarrafamento é um ponto crítico e contribui para o enriquecimento em oxigénio tal como indicado nos estudos de Vidal e Moutonet (2008) (19).

As mudanças de tanque de engarrafamento durante abastecimento do vinho à linha promovem o incremento de oxigénio dissolvido em garrafa, isto porque, os primeiros litros de vinho que fluem através do sistema entram em contacto com o ar. Como o espaço vazio é maior, permite a entrada de oxigénio que, no momento da mudança afeta perto de 200 garrafas/min no vinho rosé e aproximadamente 170 garrafas/min no vinho branco analisado a cada mudança de tanque. As mudanças de tanque promovem, portanto, diferenças estatisticamente significativas.

De acordo com os resultados obtidos relativamente à eficácia do processo de desoxigenação e carbonatação em simultâneo com o equipamento CO_2 Membran System é possível afirmar que é eficaz tendo-se registado valores de OD abaixo dos $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ em tanque de engarrafamento (TE) o que está de acordo com os estudos de Andrew Blank, 2010 (70), mas, em garrafa registam-se valores acima do considerado aceitável por Singleton (1982). Porém, o processo foi realizado em TE e não diretamente na linha de engarrafamento e, por isso, presume-se que a enchedora possa ter contribuído para este incremento do valor de OD em garrafa. É de salientar que as condições de inertização (mistura de CO_2 e N_2) foram mantidas ao longo do processo de engarrafamento do vinho.

A metodologia de desoxigenação por sistema de membranas não altera consideravelmente os parâmetros físico-químicos avaliados CO_2 , Cor, SO_2L , SO_2T , turbidez, cobre, ferro, pH, etanal e IPT) e ao nível organolético a distinção do vinho

tratado pelos dois métodos é difícil embora possível o que permite afirmar que as diferenças apesar de sentidas pelos provadores, são aceitáveis não tendo sido evidente diferenças significativas entre os dois tipos de tratamento do vinho aplicados.

Tem sido bem descrito na literatura ao longo dos anos que a temperatura elevada promove alterações no aroma dos vinhos e acelera o efeito de armazenagem. O impacto destas alterações é uma preocupação para produtores de vinhos e consumidores, especialmente a mudança significativa no perfil sensorial.

No estudo de *shelf-life* de diferentes concentrações de OD inicial de vinho rosé ao longo de três semanas permitiu aferir que em garrafas expostas a elevadas temperaturas, quanto maior o valor de OD inicial, maior é o valor de redução do OD ao longo do tempo (maior a velocidade média de consumo por dia). A condição de maior valor de OD inicial - OD3 evidencia uma velocidade média de consumo final por dia, superior às outras duas condições de OD avaliadas no mesmo período de tempo. O mesmo se verifica em garrafas armazenadas a temperaturas ideais, 20°C.

Da análise da evolução dos parâmetros físico-químicos das garrafas expostas a elevadas temperaturas ao longo das três semanas pode verificar-se a ligeira redução do valor de SO₂L e SO₂T o que também Vidal e Moutonet, 2006 (19) evidenciou. Ao fim de três meses de avaliação, é evidente uma redução acentuada do SO₂L e SO₂T principalmente a partir de dois meses após a armazenagem e, tanto este parâmetro como o da cor encontravam-se fora das especificações uma semana após a armazenagem. Pelo contrário, em garrafas armazenadas a 20°C, ao fim de três semanas o valor de SO₂L e SO₂T e da cor mantêm-se praticamente constantes e dentro das especificações da empresa o que permite concluir que a temperatura de armazenagem influencia drasticamente os parâmetros físico-químicos do vinho o que está de acordo com a Marais (1986) (71).

Vários efeitos estéticos significativos são observados quando os vinhos são submetidos a uma temperatura elevada. O mais notável é a redução da intensidade e da tonalidade da cor e a presença de aromas resultantes da oxidação do vinho.

A primeira prova organolética realizada uma semana após a armazenagem indicou, no geral, que os provadores preferem o vinho com um valor superior de CO₂ armazenado nas condições ideais (20°C). O vinho de valor de CO₂ de 2,8 g L⁻¹ - OD1 e OD2 – foi preferido em relação ao vinho com um valor de CO₂ de 2,4 g L⁻¹ da condição OD3 o que está de acordo com os dados de Andrew Blank (70) que indica que este parâmetro é principalmente importante a nível sensorial e a perceção de diferença sensorial só é sentida em níveis de diferença de 0,3 g L⁻¹ como indica nos estudos de

Blankenhorn, D. (2002). A segunda prova organolética realizada após dois meses de armazenagem demonstrou claramente a presença de aromas de oxidação e a evidente redução de intensidade e tonalidade da cor. Os provadores classificaram o vinho como “estragado” tendo preferido o vinho armazenado nas condições ideais como evidenciado por Robinson et al. (2010).

A análise da variação dos parâmetros físico-químicos analisados (OD, Cor e SO₂) das garrafas recolhidas no mesmo momento (réplicas) comprova que o oxigénio dissolvido é o parâmetro mais variável. Esta situação, é mais notória nas garrafas armazenadas em condições ideais (20°C). A variação visualizada pode estar relacionada com o vedante de cortiça que permite a transferência de oxigénio (OTR) como referido pela bibliografia (19).

6. Conclusão

É possível concluir que o equipamento testado, CO₂ Membran System, é eficaz na redução dos valores de OD e na carbonatação do vinho de acordo com o pretendido desde que mantidas as boas condições de inertização dos depósitos e nas tubagens onde circula o vinho. É também possível aferir que o incremento do valor de OD na enchedora é de facto, importante no valor de oxigénio dissolvido em garrafa.

A utilização do equipamento CO₂ Membran System com uma superfície de área do pleonasma de 140 m² (CO₂ Membran System 250) é mais vantajoso comparativamente com uma superfície de filtro de 40 m² reduzindo mais eficientemente os valores de OD num período de tempo menor. Este ponto é de todo muito importante devido à necessidade de rapidez no engarrafamento do vinho para satisfazer o consumidor mantendo os padrões de qualidade.

Quando comparada a evolução dos parâmetros físico-químicos e organoléticos em vinho do mesmo lote ou de lotes semelhantes da metodologia testada comparativamente com a metodologia de carbonatação convencional, conclui-se que não existem diferenças significativas ao nível destes parâmetros.

Do estudo de *shelf-life* do vinho rosé de diferentes concentrações de OD envelhecidas a elevadas temperaturas (40°C) é possível concluir o valor de redução de OD está intimamente ligado ao nível de OD presente no vinho, ou seja, quanto maior o valor inicial de oxigénio, maior é a velocidade média de consumo por dia e, portanto, maior a redução do valor de oxigénio num menor período de tempo. O valor do oxigénio dissolvido decresce, inicialmente, acentuadamente, valores iniciais perto de 1 mg L⁻¹ - condição OD2 - e logo após a segunda semana de armazenagem nestas condições, os valores são praticamente constantes, perto de 0.

Relativamente à influência da temperatura de armazenagem nas propriedades físico-químicas (Cor e SO₂) pode concluir-se que as alterações são evidentes logo após a segunda semana de armazenamento ao contrário das garrafas armazenadas a condições de temperatura controlada que se mantêm dentro das especificações ao longo dos três meses de avaliação. E, organoleticamente as diferenças foram sentidas dois meses após o armazenamento.

É também possível concluir que o OD é o parâmetro mais variável entre réplicas recolhidas no mesmo momento, sendo por isso possível aferir que está de acordo com o referido na bibliografia, referindo a importância do vedante na transferência de oxigénio (OTR).

7. Perspetivas de Trabalho Futuro

Sugiro a experimentação de uma linha de engarrafamento de outro fabricante e proceder de novo ao acompanhamento do percurso do vinho na empresa através da monitorização dos teores de OD ao longo do abastecimento e após o engarrafamento para identificar se o problema identificado na enchedora se mantém ou é corrigido.

Seria interessante, utilizar um outro equipamento de desoxigenação, por exemplo o sistema móvel da *Enotext* de forma a comparar a sua eficácia com o método utilizado neste trabalho e aplicar este processo diretamente no abastecimento à linha de forma a reduzir as interferências possíveis de oxigénio nas tubagens que encaminham o vinho do tanque de engarrafamento (TE) até à linha de engarrafamento.

Sugiro também, um novo estudo de *shelf-life* do vinho rosé utilizando as 3 condições de OD inicial que se pressupôs no início deste trabalho ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, 8 mg L^{-1}) respetivamente, que não foi possível concretizar devido à logística temporal. Seria uma mais valia estender este estudo a pelo menos 6 meses.

É também importante, na minha opinião, um estudo semelhante de *shelf-life* em vinho branco visto ser um vinho jovem e facilmente alterado pelo contacto com o oxigénio.

Referências Bibliográficas

• Portais da Internet e Revistas

(1) Infovini (2016). História do Vinho do Porto. Consultado em: <http://www.infovini.com/pagina.php?codNode=18094#tab0> a 14 de Dezembro de 2016

(2) Instituto do Vinho e da Vinha (2016). Porto: Um vinho com história, <https://www.ivdp.pt/pagina.asp?codPag=9> Consultado em: 14 de Dezembro de 2016

(3) Instituto Nacional de Estatística (2014). Estatísticas Agrícolas 2014 (Lisboa). Consultado em : https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpgid=ine_main&xpid=INE&xlang=pt a 12 de Dezembro de 2016

(6) Revisit Food Ingredients (2011). Shelf life. Ed. 18. Consultado em <http://www.revista-fi.com/> a 16 de Dezembro de 2016

(8) Proenol (2015). Processo estabilização do vinho. Consultado em http://www.proenol.com/files/editoriais/Estabilizacao_2015_web.pdf a 16 de Dezembro de 2016

(9) Quinta dos Vales (2016). Processo produtivo vinho. Consultado em http://www.quintadosvales.eu/vinhos/vindima-manual-manualmente-escolhidos-estabilizacao-a-frio_6679 a 17 de Dezembro de 2016

(65) Sogrape Vinhos S.A. (2017). Consultado em <https://www.sograpevinhos.com/> a 20 de Setembro de 2017

(66) Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto (2016). Consultado em <https://www.ivdp.pt/> a 3 de Dezembro de 2016

(67) K+H Armaturen GmbH (2017). Consultado em https://www.kh-tec.com/en/docs/Prospekt-CO2_AnlageENG.pdf a 12 de Março de 2017

(68) Anton Paar (2016). Combined CO₂ and O₂ Meter: CboxQC. Consultado em <https://www.anton-paar.com> a 5 de Dezembro de 2016

• Livros e artigos científicos

(4) Ribereau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Doneche, B. & Lonvaud, A. (2000). Handbook of Enology, Volume 1. The microbiology of winemaking and vinifications. Ed. Ribereau-Gayon P. Wiley, England.

(5) Reynolds, A. (2010). Managing wine quality. Vol 2. Oenology and wine quality. Technology and Nutrition n.192, UK.

(7) Casey J. (1989). Flexible packages for wine. Australian Grapegrower and Winemaker 304: pp.57–62.

(10) Grainger, K., Tattersall, H. (2005). Wine Production: Wine to Bottle; Blackwell Publishing. Oxford, Reino Unido. pp. 130

(11) Curvelo-Garcia, A. S. (1988). Controlo de Qualidade dos Vinhos – Química Enológica, Métodos Analíticos; Instituto da Vinha e do Vinho; Lisboa; pp. 420

(12) Jackson, Ronald S. (2008). Wine Science – Principles and Applications, 3rd Edition; Elsevier; Oxford; Reino Unido; Chapter 6, pp. 270-275

(13) Cheynier, V. Schneider, R. Salmon, J., Fulcrand, H. (2010). Chemistry of Wine. Comprehensive Natural Products II – Development and Modification of Bioactivity. Reino Unido; pp.1119-1172

(14) Gutierrez, L. E. (1993) Produção da Alcoois Superiores por Linhagens de *Saccharomyces* durante a fermentação alcoólica; *Scientia Agrícola*; Piracicaba; Brasil; 50 (3), pp. 464-472

(15) Lide, D. R. (2005). Fluid properties. Handbook of chemistry and physics.

(16) Sander, R. (1999). Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry

(17) Moutounet, M., and J.P. Mazauric. (2001). L'oxygène dissous dans les vins. *Rev. Fr. Oenol.* 186 pp. 12–15.

(18) Müller-Späth, H. (1977). Neueste Erkenntnisse über den Sauerstoffeinfluß bei der Weinbereitung aus der Sicht der Praxis. *Weinwirtschaft* 113, pp. 144-157.

(19) Vidal, J.C. and M. Moutounet. (2006). Monitoring of oxygen in the gas and liquid phases of bottles of wine at bottling and during Storage. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 40, pp. 35-45.

(20) Singleton, V.L. (1987). Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: Observations and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.* 38, pp. 69–77

(21) Castellari, M., B. Simonato, G. Torielli, P. Spinelli, and R. Ferrarini. (2004). Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines. *Italian Journal of Food Science* 16 pp. 387-396.

(22) Morozova, K., Schmidt, O. (2011). Einfluss von Sauerstoff auf die Weinqualität. Kellermeister-Tagung, Freiburg

(23) Friedel, M. (2007). Vergleichende Untersuchungen zur Sauerstoffmessung im Wein. Diplomarbeit. Fachhochschule Wiesbaden, Geisenheim.

(24) Danilewicz, J.C. (2003). Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper. *Am. J. Enol. Vitic.* 54:73–85

(25) McClellan, M., (1990). Sauerstoffaufnahme und Qualitätsbeeinflussung von Wein durch unterschiedliche Abfüllsysteme. Diplomarbeit Fachhochschule Wiesbaden, Geisenheim.

(26) Kwiatkowski, M.J. *et al.* (2007). The impact of closures, including screw cap with three different HS volumes, on the composition, colour and sensory properties of a Cabernet Sauvignon wine during two years' storage. *Aust. J. Grape Wine Res.* 13 pp.81-94.

(27) Reeves, M.J. (2009). Packaging and Shelf Life of Wine *in* Robertson, L.G. *Food Packaging and Shelf Life. A Practical Guide.* CRC Press/Taylor & Francis Group. Pp. 231-357.

(28) Schneider, V. (2005). Aufnahme von Sauerstoff in Keller und Flasche. *Winzer* 12:6-9.

(29) Robertson G. (2006). *Food Packaging Principles and Practice.* Boca Raton, Florida: CRC Press, pp. 171–172.

(30) O'Brien V. 2005. Closures—An Independent View.

(31) Lopes, P., C. Saucier, Y. Glories. (2005). Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, pp.6967-6973.

(32) Gibson R. (2005). How good is your seal? Closure oxygen transmission and wine quality. Australia

(33) Rieger, T. (2000). Micro-oxygenation presents promise with potential peril for quality winemaking. *Vineyard and Winery Management*, 83–88.

(34) Paul, R. (2002). Micro-oxygenation – Where now? In Proceedings of the ASVO seminar uses of gases in winemaking (pp. 23–27). Adelaide: Australian Society of Viticulture and Oenologie.

(35) Bartolini A., Cavini F., Basquiat M. (2008) .Quelques notions de physique des gaz. Oxygene et vin. Italy: Parsec edition

(40) Pourova, J., Kottova, M., Voprsalova, M., & Pour, M. (2010). Reactive oxygen and nitrogen species in normal physiological process. *Acta Physiologica*, 198, pp.15–35.

(41) Ribereau-Gayon, P., Y. Glories, A. Maujean and D. Dubourdieu. (2006). Handbook of Enology Volume 2. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments. Wiley & Sons, Chichester, UK.

(42) Boulton, R. B. et al. (1998). Principles and Practices of Winemaking. New York: Kluwer, 613.

(43) Escudero, A., E. Asensio, J. Cacho, and V. Ferreira (2002) . Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants. *Food Chemistry* 77 pp.325-331.

(44) Li, H., A. Guo, and H. Wang. (2008). Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chemistry* 108 pp.1-13

(45) Clark, A. C. (2008). The production of yellow pigments from (+)-catechin and dihydroxyfumaric acid in a model wine system. *European Food Research and Technology*, 226 pp. 925–931.

(46) Danilewicz, J. C., Seccombe, J. T., & Whelan, J. (2008). Mechanism of interaction of polyphenols, oxygen, and sulfur dioxide in model wine and wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 59, pp. 128–136

(47) Wildenradt, H.L. and V.L. Singleton (1974).The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging. *American Journal of Enology and Viticulture* 25:119-126.

(49) Escudero A., Cacho J., Ferreira V. (2000). Isolation and identification of odorants generated in wine during its oxidation: a gas chromatography-olfactometric study. *European Food Research and Technology* 211 pp.105–110.

(50) Tromp, J. (1977). The influence of colour on the assessment of red wine quality. In: *Proceedings of the South African Society for Enology and Viticulture*, pp. 107–117

(51) C.I.E. 1986. *Colorimetry*. Commission Internationale de l'Eclairage, Wien

(52) Zoecklein, B.W., K.C. Fugelsang, B.H. Gump, F.S. Nury. (1994). *Wine Analysis and Production*. Chapman & Hall, New York, USA.

(53) Rapp A. (1998). Volatile flavor of wine: correlation between instrumental analysis and sensory perception. *Nahrung/Food* pp. 351–363

(54) Bradshaw, P., Scollary R. and Prenzler D. (2004). Examination of the sulfur dioxide–ascorbic acid anti-oxidant system in a model white wine matrix. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 84 pp.318-324.

(55) Simpson, R. F. (1978b). Aroma composition of bottle aged white wine. *Vitis*. **18**, pp.148–154.

(56) Cutzach, I., Chatonnet, P. and Dubourdieu, D. (1998). Role of sotolon in the aroma of sweet fortified wines. Influence of conservation and ageing conditions. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*. **4** pp. 223–233.

(57) Silva Ferreira, A. C., Guedes de Pinho, P., Rodrigues, P. and Hogg, T. (2002). Kinetics of oxidative degradation of white wines and how they are affected by selected technological parameters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **50**, pp. 5919–5924

(58) Escudero, A. et al. (2002). Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants. *Food Chemistry*. **77**, pp.325–331.

(59) Simpson, R. F. (1978a). Aroma and compositional changes in wine with oxidation, storage and ageing. *Vitis*. **17** pp. 274–287.

(60) Zoecklein b.w., K.C. Fugelsang, b.h. Gump, F.S. Nury (1994) "Wine Analysis and Production" Chapman & Hall, New York, USA

(61) Blankenhorn, D. (2002) "Die Bedeutung von CO₂ für die Weinbereitung" *Rebe und Wein*, 55 (11) 14-15

(62) Jung, R., and F. Zürn. (2000). Aktuelle Ergebnisse der Untersuchung alternativer Kunststoffstopfen. *Winzer* 2:14-19.

(63) Coulter A. (2008). Closure issues. Wine and Grape Symposium, Sacramento, California. January 30, 2008.

(64) Limmer A. (2005). The chemistry of post-bottling sulphides in wine. *Chemistry in New Zealand*. (3): 2–5.

(69) Singleton, V. L. (1982). Oxidation of wine. In *Proceedings of the international symposium* (pp. 1–13). Oxford University

(70) Andreas, B. (2010). Development of a Membrane Contactor for Exact Management of Dissolved Gases in Wine before Bottling". IRNA, German

(71) Marais, J. (1986). Effect of storage time and temperature of volatile composition and quality of South African *Vitis vinifera* L. cv. The shelf life of foods and beverages: proceeding of the 4th international flavor conference; Rhodes, Greece, 23-26 July

(72) Robinson, et al. (2010). Effect of simulated shipping conditions on sensory attributes and volatile composition of commercial white and red wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 61, 337–347.