



M 2020

DESENVOLVIMENTO DE ALTERNATIVAS PARA VEDAÇÃO DE GARRAFAS EM ESPUMANTIZAÇÃO EM GARRAFA (TIRAGE)

MARIA INÊS SOUSA ANDRADE GAMA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desenvolvimento de alternativas para vedação
de garrafas em espumantização em garrafa
(tirage)***

Dissertação de Mestrado

de

Maria Inês Sousa Andrade Gama

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim Cork - Departamento de Investigação & Desenvolvimento

AMORIM CORK

Orientador na FEUP: Doutor Ricardo André Monteiro

Coordenador na Amorim Cork: Professor Doutor Miguel Cabral



setembro de 2020

Agradecimentos

A todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desta dissertação, o meu maior agradecimento.

Primeiramente, gostaria de agradecer à empresa Amorim Cork pela oportunidade de desenvolver a minha dissertação de mestrado, assim como todo apoio disponibilizado.

Ao Professor Doutor Miguel Cabral, meu orientador na Amorim Cork, por toda a partilha de conhecimento e disponibilidade demonstrada, o meu obrigada.

Ao meu orientador académico Doutor Ricardo André Monteiro, agradeço por toda a prontidão e auxílio na realização da presente dissertação.

Ao Enólogo José Pedro Machado e Doutor Francisco Campos por todos os ensinamentos transmitidos e pelo incentivo constante ao longo deste projeto.

Ao laboratório da Amorim Champcork, agradeço por toda a ajuda facultada.

Ao laboratório do I&D, nomeadamente à Engenheira Ana Malheiro, Andreia, Catarina, Cláudia, Joaquina e Patrícia, por todo o carinho e amizade demonstrados.

Aos meus pais, por todos os conselhos no momento certo, motivação e confiança depositada ao longo de todo o meu percurso pessoal e académico.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos que me acompanharam ao longo dos últimos cinco anos e partilharam comigo as melhores memórias. Aos meus colegas de estágio pela partilha de experiências e companheirismo.

Resumo

O espumante é um vinho elegante com características próprias que o faz destacar face aos vinhos tranquilos. A característica que o torna tão distinto é o facto de passar por uma etapa de *tirage*, onde o vinho-base é sujeito a uma segunda etapa de fermentação; há formação de CO_2 , através do consumo de açúcar, resultando numa pressão total entre 7 e 10 bar, valores superiores à pressão final de um espumante.

Com a interação entre o O_2 e os compostos existentes no vinho-base, observa-se o aumento da tendência da entrada de ar na garrafa, de forma a promover o equilíbrio entre a fase gasosa, localizada no espaço livre da garrafa, e a fase líquida. Contudo a entrada excessiva de O_2 poderá influenciar negativamente a complexidade aromática do vinho. Assim, o vedante utilizado é de enorme importância, assim como conhecer as suas propriedades, das quais se destaca a permeabilidade aos gases.

Atualmente, os vedantes mais utilizados são as cápsulas, contudo a presença de polietileno tem vindo a ser questionada, do seu ponto de vista da sustentabilidade ambiental. É desta forma que surge a ideia de usar a cortiça como alternativa, visto ser um material 100% natural que contribui para uma economia de baixo carbono e para o desenvolvimento e amadurecimento do vinho que é apreciado pelo consumidor final.

Desta forma, testaram-se possíveis alternativas ao plástico com introdução de juntas em cortiça natural e aglomerada, bem como a criação de um *bidule* também em cortiça. Paralelamente, foram desenvolvidas diferentes modalidades de rolhas, que se distinguem pelo seu calibre, granulometria e números de discos em cortiça natural. Durante três meses de *tirage*, todas as garrafas foram vedadas com as diferentes alternativas propostas e avaliadas quanto à evolução da pressão, permeabilidade ao O_2 , sensorial e quimicamente. A junta em cortiça aglomerada ($\text{OTR} = 0,01 \text{ mg dia}^{-1}$ e $P = 8,15 \text{ bar}$) de espessura 2,8 mm ofereceu uma maior vedação que a junta em cortiça natural ($\text{OTR} = 2,20 \text{ mg dia}^{-1}$ e $P = 8,25 \text{ bar}$). Quanto ao efeito do *bidule*, a peça em cortiça apresentou um comportamento bastante satisfatório ($\text{OTR} = 0,005 \text{ mg dia}^{-1}$ e $P = 8,903 \text{ bar}$), com resultados que vão de encontro aos valores da sua homóloga em plástico ($\text{OTR} = -0,015 \text{ mg dia}^{-1}$ e $P = 8,918 \text{ bar}$). Relativamente às rolhas, todas suportaram 9 bar e apresentaram cinéticas de pressão idênticas. Quanto à permeabilidade ao O_2 , a rolha com 3 discos ofereceu melhor resposta ($\text{OTR} = 0,023 \text{ mg dia}^{-1}$), contrariamente à rolha exclusivamente formada por discos ($\text{OTR} = 0,035 \text{ mg dia}^{-1}$) que mostrou sinais de entrada contínua de O_2 . As análises sensoriais e químicas indicaram que a rolha Mytik permitiu oxidação do vinho, uma vez que a concentração de SO_2 total é bastante reduzida ($54,0 \text{ mg L}^{-1}$) quando comparada às outras modalidades ($\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$).

Palavras Chave: tirage, rolhas, cápsulas, dióxido de carbono, oxigénio

Abstract

Sparkling wine is an elegant wine with unique characteristics that makes it stand out from still wines. Its distinctiveness is the fact that it goes through a *tirage* stage, where the base wine is subjected to a second stage of fermentation; CO₂ is formed through sugar consumption, resulting in a total pressure between 7 and 10 bar, values higher than the final pressure of a sparkling wine.

With the interaction between O₂ and compounds in base wine, there is an increase in the tendency of air intake into the bottle, to promote the balance between the gaseous phase, located in the headspace of the bottle, and the liquid phase. However, excessive intake of O₂ may negatively influence the aromatic complexity of the wine. Thus, the sealant used is of great importance, as well as knowing its properties, of which the permeability to gases stands out.

Currently, the most used seals are capsules, however the presence of polyethylene has been questioned, from environmental sustainability point of view. This is how the idea of using cork as an alternative arises, since it is a 100% natural material that contributes to a low carbon economy and to the development and ripening of the wine that is appreciated by the final consumer.

Thus, possible alternatives to plastic were tested with the introduction of liners of natural and agglomerated cork, as well as the creation of a *bidule* also in cork. At the same time, different modalities of cork stoppers were developed, which are distinguished by their caliber, granulometry and number of discs in natural cork. During three months of *tirage*, all bottles were sealed with the different alternatives proposed and evaluated for the evolution of pressure and permeability to O₂, both sensory and chemically. The agglomerated cork liner (OTR = 0.01 mg day⁻¹ and *P* = 8.15 bar) of thickness 2.8 mm offered a greater seal than the liner in natural cork (OTR = 2.20 mg day⁻¹ and *P* = 8.25 bar). Regarding the effect of the *bidule*, the cork piece exhibits a very satisfactory behavior (OTR = 0.005 mg day⁻¹ and *P* = 8.903 bar), with results that are in line with the values of its plastic counterpart (OTR = -0.015 mg day⁻¹ and *P* = 8.918 bar). For cork stoppers, they all endured 9 bar of pressure and showed identical pressure kinetics. As for permeability to O₂, the 3-disc cork stopper offered the best response (OTR = 0.023 mg day⁻¹), contrary to the disc-only cork stopper (OTR = 0.035 mg day⁻¹) that showed signs of continuous O₂ input. Sensory and chemical analyses indicated that the Mytik cork stopper allowed oxidation of the wine, since the total SO₂ concentration is much lower (54.0 mg L⁻¹) when compared to the other modalities (≈100 mg L⁻¹).

Keywords: tirage, cork stoppers, capsules, carbon dioxide, oxygen

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Maria Inês Sousa Andrade Gama

Porto, 23 de setembro de 2020

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos da Autora para o Trabalho	4
1.4	Organização da Tese	4
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	A Cortiça.....	5
2.2	A rolha de champanhe	7
2.3	<i>Tirage</i>	9
2.4	Comportamento do Oxigénio	12
2.5	Comportamento do Dióxido de Carbono.....	14
2.6	Vedantes usados no <i>tirage</i>	16
2.6.1	Cápsulas	16
2.6.2	Rolhas.....	16
3	Materiais e Métodos	18
3.1	Cápsulas.....	18
3.2	Rolhas	19
3.3	Testes Físico-Mecânicos	20
3.4	Medição de Oxigénio	20
3.4.1	Método Colorimétrico	20
3.4.2	Método da Fotoluminescência.....	22
3.5	Medição de Dióxido de Carbono.....	23
3.6	Análise Sensorial	24
3.7	Análise Química	24
3.8	Análise Estatística.....	24
4	Resultados e Discussão.....	25
4.1	Parâmetros Físico-Mecânicos	25

4.2	Validação das juntas interiores das cápsulas	26
4.3	Evolução do Oxigênio	27
4.3.1	Estudo do Efeito da Junta	27
4.3.2	Estudo do Efeito do <i>Bidule</i>	28
4.3.3	Estudo do Efeito das Rolhas	29
4.4	Evolução do Dióxido de Carbono.....	30
4.4.1	Estudo do Efeito das Juntas	30
4.4.2	Estudo do Efeito do <i>Bidule</i>	31
4.4.3	Estudo do Efeito das Rolhas	32
4.5	Análise Sensorial	33
4.6	Análise Química	34
5	Conclusões	37
6	Avaliação do trabalho realizado.....	38
6.1	Objetivos Realizados	38
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	38
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	38
6.4	Apreciação Final	39
7	Referências	40
	Anexo A - Perfil do gargalo das garrafas utilizadas.....	44
	A1 Garrafa de Champanhe de 75 cL.....	44
	A.2 Garrafa Transparente de 37,5 cL.....	46
	A.3 Garrafa de Champanhe Transparente de 75 cL.....	48
	Anexo B - Dados referentes à calibração do equipamento de fotoluminescência.....	50
	Anexo C - Características e Propriedades dos Sensores PSt3	51
	Anexo D - Relatório da validação das juntas.....	52
	D.1 - Teste às juntas de cortiça natural.....	52
	D.2 - Teste às juntas de cortiça aglomerada	55
	Apêndice A - Resultados da Análise Sensorial	58

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Vendas Consolidadas por Unidade de Negócios. Adaptado da ref. [1].</i>	3
<i>Figura 2 - Sobreiro e pranchas de cortiça.</i>	5
<i>Figura 3 - Estrutura química do composto 2,4,6-tricloroanisol.</i>	6
<i>Figura 4 - Esquema representativo da rolha de champanhe SPARK®.</i>	7
<i>Figura 5 - Procedimento explicativo do jateamento. Adaptado da ref. [16].</i>	11
<i>Figura 6 - Cinéticas de entrada de O₂ através de 3 cápsulas de diferentes permeabilidades, ao longo do tempo. Extraído da ref. [25].</i>	13
<i>Figura 7 - Cinéticas de entrada de O₂ através de diferentes cápsulas, por um período superior a 600 dias. Extraído da ref. [25].</i>	13
<i>Figura 8 - Comportamento do CO₂ durante o tirage (dados de estudo interno).</i>	14
<i>Figura 9 - Relação entre a temperatura e a constante k_H para o CO₂ gasoso (linha azul) e para o CO₂ dissolvido (linha vermelha), para um espumante com 12,5% (V/V) de etanol e 10 g L⁻¹ de açúcar. Adaptado da ref. [27].</i>	15
<i>Figura 10 - Cápsula e bidule utilizados no processo de tirage.</i>	16
<i>Figura 11 - Cápsulas estudadas: a) TOP+, b) TOP, c) TOPS, d) com junta aglomerada, e) com junta natural.</i>	19
<i>Figura 12 - Bidule de cortiça natural (em cima) e de polietileno (em baixo).</i>	19
<i>Figura 13 - Representação das rolhas estudadas.</i>	20
<i>Figura 14 - A: reação de redução do carmim de índigo pelo ditionato de sódio; B: reação de oxidação do carmim de índigo por parte do oxigênio atmosférico. Adaptado da ref. [36].</i>	21
<i>Figura 15 - Colorímetro utilizado para efetuar as medições da luminosidade.</i>	21
<i>Figura 16 - Equipamento de medição de fotoluminescência (à esquerda); Fibra ótica do PreSens™ (à direita). Adaptado da ref. [39].</i>	22
<i>Figura 17 - Princípio da dinâmica de excitação de luminescência pelo O₂ molecular: 1) processo de luminescência na ausência de O₂; 2) desativação da molécula indicadora de luminescência pelo O₂ molecular. Adaptado da ref. [40].</i>	22
<i>Figura 18 - Afrómetro utilizado para realizar medições de CO₂.</i>	23
<i>Figura 19 - Dilatação dos poros nas juntas de cortiça natural.</i>	26
<i>Figura 20 - Evolução da cinética de O₂ ao longo do tempo, para estudo da junta nas cápsulas.</i>	27
<i>Figura 21 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste post-hoc de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de O₂ no efeito da junta.</i>	27

<i>Figura 22 - Evolução da cinética de O₂ ao longo do tempo, para estudo do bidule nas cápsulas.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 23 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste post-hoc de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de O₂ no efeito do bidule.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 24 - Evolução da cinética de O₂ ao longo do tempo, para estudo das rolhas.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 25 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste post-hoc de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de O₂ no efeito das rolhas.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 26 - Evolução da cinética de CO₂ ao longo do tempo, para estudo da junta nas cápsulas.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 27 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste post-hoc de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de CO₂ no efeito das juntas.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 28 - Evolução da cinética de CO₂ ao longo do tempo, para estudo do bidule nas cápsulas.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 29 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste post-hoc de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de CO₂ no efeito do bidule.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 30 - Evolução da cinética de CO₂ ao longo do tempo, para estudo das rolhas.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 31 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste post-hoc de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de CO₂ no efeito das rolhas.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 32 - Valor médio de cada parâmetro analisado sensorialmente ao fim de 3 meses em garrafa.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 33 - Valores de significância estatística do teste de comparação de Kruskal-Wallis; variáveis com valor $p < 0,05$ (abaixo da linha a tracejado) apresentam resultados com diferenças estatisticamente significativas.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 34 - Análise estatística (Kruskal-Wallis) com resultados do teste post-hoc de Dunn, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para a análise sensorial.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 35 - Valores de significância estatística do teste de comparação de Kruskal-Wallis; variáveis com valor $p < 0,05$ (abaixo da linha a tracejado) apresentam resultados com diferenças estatisticamente significativas.</i>	<i>36</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Classificação final de um vinho espumante.</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 2 - Caracterização das cápsulas utilizadas.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3 - Parâmetros físico-mecânicos de cada modalidade de rolhas.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 4 - Valores dos parâmetros químicos para cada modalidade.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela B.1 - Valores para calibração do equipamento de fotoluminescência para os sensores PSt3....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela C.1 - Características dos sensores PSt3.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela C.2 - Propriedades dos sensores PSt3</i>	<i>51</i>
<i>Tabela A. 1 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelos provadores.</i>	<i>58</i>

Notação e Glossário

m	massa	g
V	volume	L
L	comprimento	m
P	pressão	bar
T	temperatura	°C ou K
F	força	N
C	concentração	g L ⁻¹
k_H	constante da Lei de Henry	g L ⁻¹ bar ⁻¹
P_{CO_2}	pressão parcial de CO ₂	bar
ΔH_{diss}	entalpia de dissolução	J mol ⁻¹
R	constante dos gases ideais	J K ⁻¹ mol ⁻¹

Letras gregas

μ	média
σ	desvio-padrão

Lista de Siglas

UN	Unidade de Negócios
TCA	2,4,6 - tricloroanisol
APCOR	Associação Portuguesa da Cortiça
RCT	Rolha Champanhe e Técnica
FBT	Tecnologia de Leito Fluidizado (do inglês, <i>Fluidized Bed Technology</i>)
ROSA®	<i>Rate of Optimal Steam Application</i>
MO	micro-ondas
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
COV	Compostos orgânicos voláteis
CIVC	<i>Comite Interprofessionnel de Vin de Champagne</i>
D	Disco

CHK	Amorim Champcork
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (do inglês, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
CVRVV	Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes
OTR	<i>Oxygen Transfer Rate</i> (do inglês, Taxa de Transferência de Oxigénio)
DO	Densidade ótica
OIV	Organização Internacional da Vinha e do Vinho

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A presente dissertação enquadra-se na área de investigação, desenvolvimento e otimização de um produto já existente no mercado. Simultaneamente, será estudado o conceito de inovação de produto através da introdução de novas peças em cortiça, com o objetivo de tornar o processo mais sustentável, do ponto de vista ambiental, com a eliminação do plástico, e ainda a elaboração de uma nova rolha.

A introdução da cortiça nesta etapa de produção de espumantes é uma ótima resposta com vista a reduzir a dependência global de produtos não renováveis. Sendo a cortiça um produto 100% natural, renovável, reciclável, reutilizável e ausente de qualquer impacto negativo no meio ambiente, contribuirá para uma economia de baixo carbono [1].

Com o avanço da tecnologia e numa perspetiva mais *eco-friendly* e competitiva, a Amorim Cork procura responder às necessidades dos seus clientes com soluções sustentáveis e, por conseguinte, idealiza introduzir a cortiça como vedante no processo da segunda fermentação do espumante em garrafa. Esta rolha terá de cumprir requisitos diferentes aos de uma rolha de expedição para champanhe: deverá ser capaz de suportar uma pressão mais elevada ($P > 6$ bar), permitir uma evolução favorável do ponto de vista sensorial, bem como preservar a composição aromática e fenólica do espumante.

O espumante tradicional atravessa duas etapas de engarrafamento: durante o *tirage* e o *dégorgement*. O processo de *tirage* engloba os procedimentos desde a espumantização em garrafa, com o objetivo de desenvolver a formação de espuma (*prise de mousse*), até ao engarrafamento final. O *dégorgement* consiste no congelamento das borras (leveduras mortas) e sua consequente remoção.

O processo de segunda fermentação liberta um depósito natural essencialmente formado por leveduras inativas, comumente apelidadas de borras finas. Por esse motivo é necessário proceder a um engarrafamento final, após a etapa de *dégorgement*, em que se coloca tradicionalmente uma rolha de cortiça de discos ou uma rolha de cortiça aglomerada. Efetua-se o *rémuage*, em que as garrafas são colocadas em cavaletes especiais (*pupitres*) voltadas com o gargalo para baixo e giradas manualmente (uma a duas vezes por dia), de forma a promover a concentração das impurezas junto do vedante. Posteriormente, o gargalo é congelado e, no momento do desarrolhamento, as borras são removidas (*dégorgement*).

Na fase inicial do *tirage*, introduz-se uma mistura de vinho-base (vinho branco obtido após primeira fermentação alcoólica) com 24 g L⁻¹ de açúcar e um pé de cuba (pequena quantidade

de mosto - líquido resultante da prensagem das uvas - que é colocada a fermentar à parte) composto por leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. Durante cerca de 3 meses ocorre uma segunda fermentação vinária criando uma sobrepressão que pode ir até 10 bar a 10 °C, através da formação de dióxido de carbono (CO₂) [2], [3].

Outrora, a cortiça foi o principal material utilizado durante esta etapa, pelas suas características naturais de conservação e preservação aromática. Entre 1800 e 1950 as rolhas utilizadas em *tirage* eram de cortiça 100% natural, sobre a qual se colocava um agrafo de forma a evitar que a pressão expulsasse a rolha. Atualmente, o produto de cortiça preconizado para este engarrafamento é a convencional rolha de 2 discos com um corpo de aglomerado. Contudo, o facto de ser necessário o uso de um agrafo ou de um *musquet* (gaiola de arame que se encaixa sobre a rolha de uma garrafa de champanhe), requer que o desarolhamento seja manual. Esta desvantagem levou à substituição da rolha de cortiça por uma cápsula metálica associada a um *bidule* (obturador de polietileno na forma cilíndrica e oca) colocado no interior do gargalo, onde as borras se acumulam para futura eliminação, o que permite uma abordagem automática. Simultaneamente, o *bidule* exerce uma ação de sustentação aquando da retirada da cápsula, o que permite que a pressão saia microssegundos após a sua extração, evitando dessa forma que a borra quebre e se espalhe pelo líquido. Este intervalo de tempo possibilita ao operador direccionar o gargalo para onde o cubo de gelo será expulso, sendo benéfico do ponto de vista da segurança no trabalho.

No âmbito do trabalho desenvolvido para esta dissertação, pretende-se reunir as vantagens operacionais oferecidas pelas cápsulas, nomeadamente a facilidade da capacidade de automatização do desencapsulamento, e ainda inovar do ponto de vista de sustentabilidade com a reintrodução da cortiça em substituição aos materiais de plástico, permitindo um desenvolvimento e amadurecimento do vinho mais apreciado pelo consumidor final. Paralelamente, serão testadas diferentes modalidades de rolhas em cortiça, *i.e.*, diferente número de discos naturais, diferentes granulometrias do aglomerado, com o objetivo de avaliar a vedação e estanquidade à pressão desenvolvida no interior da garrafa.

1.2 Apresentação da Empresa

Com 150 anos de história, a Corticeira Amorim, S.G.P.S., é líder mundial na transformação de produtos de cortiça e avaliada como a maior produtora e fornecedora mundial de rolhas de cortiça. Com sede em Mozelos, Santa Maria da Feira, esta empresa portuguesa possui as suas ações cotadas na Euronext Lisbon - Sociedade Gestora de Mercados Regulamentados, S.A., está presente em mais de 100 países dispersos nos cinco continentes. As suas mais de 80 empresas encontram-se distribuídas em cinco unidades de negócios (UN) [1]:

- Matérias-primas: responsável pela gestão global e integrada da cadeia de valor da empresa;
- Rolhas: líder mundial na produção e fornecimento de rolhas de cortiça para vinhos tranquilos, espumantes e espirituosos, com uma produção anual de 5 500 milhões de rolhas que consolida 35% da cota mundial em que 96% da produção é exportada;
- Revestimentos: líder mundial na produção e distribuição de pavimentos e revestimentos com cortiça incorporada;
- Aglomerados compósitos: produção de granulados, aglomerados e compósitos de cortiça com aplicação nas indústrias aeroespacial, automóvel, desportiva, mobiliário;
- Isolamentos: dedicada à produção de materiais de isolamento 100% naturais com aplicação na construção sustentável e *design* de interiores.

No ano de 2019, verificou-se um aumento de 2,4% nas vendas consolidadas face ao ano anterior, atingindo os EUR 781,1 milhões, onde a UN Rolhas é responsável por 70,3% no peso total das vendas. Face ao ano de 2018, apenas a UN Revestimentos registou uma diminuição. Na Figura 1 encontra-se representado o peso relativo de cada UN [1].

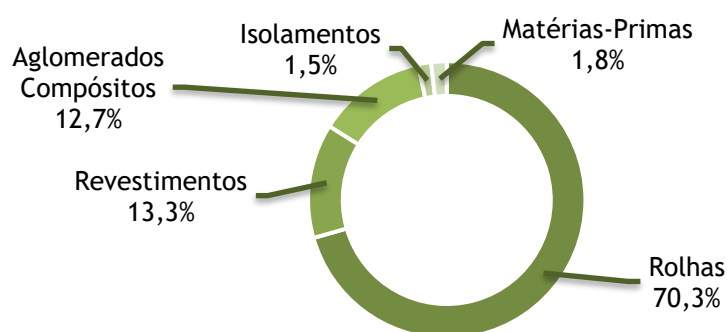


Figura 1 - Vendas Consolidadas por Unidade de Negócios. Adaptado da ref.[1].

Anualmente, o grupo Amorim investe cerca de EUR 8 milhões na área de Investigação & Desenvolvimento e Inovação (I&D+I) [1]. A Amorim contribui ainda no combate às alterações climáticas, uma vez que o sobreiro (fonte da matéria-prima cortiça) tem a capacidade de armazenar carbono ao longo de toda a sua vida, *ca.* 200 anos. Cada tonelada de rolhas de cortiça é capaz de reter cerca de 1,07 toneladas de CO₂, o que resulta na diminuição de 72 000 toneladas de CO₂ emitidas [1].

O projeto *Green Cork*, em 2008, resultou de uma parceria entre a associação ambiental portuguesa Quercus e a Corticeira Amorim, com vista a dar uma segunda vida às rolhas de cortiça. Em 2009, a Amorim fundou a primeira unidade de reciclagem de cortiça do mundo, onde o pó de cortiça resultante dos diversos processos de fabrico das rolhas é utilizado como combustível nas caldeiras para geração de energia, suprimindo cerca de 70% das necessidades energéticas da empresa.

Numa perspetiva de promover um balanço sustentável e com base nos princípios de uma economia circular, o Grupo Amorim adoptou medidas para minimizar os desperdícios gerados, aproveitar 100% da cortiça no processo, utilizar mais de 80% dos materiais de origem renovável, valorizar quase 90% dos resíduos e reciclar 485 toneladas de cortiça em fim de vida.

1.3 Contributos da Autora para o Trabalho

O principal objetivo foi o de encontrar formas de introduzir cortiça durante o *tirage* e que estas soluções fossem favoráveis face à retenção de CO₂ e permeabilidade ao oxigénio molecular (O₂). Para tal, delinieei um plano experimental baseado na pesquisa e recolha prévia de hipóteses a serem testadas. Durante esta fase inicial, colaborei com empresas especializadas em *tirage* e debati ideias com equipas que atuam no meio da cortiça. A ideologia foi colocada em prática através de adaptações nas cápsulas com introdução de cortiça (natural e aglomerada), e ainda experimentei o manuseamento e acompanhamento da linha de montagem de uma rolha produzida exclusivamente para este projeto. Nas Caves, acompanhei o engarrafamento de *tirage*, posterior *rémuage* e, por último, o *dégorgement*.

1.4 Organização da Tese

O presente relatório encontra-se organizado em seis capítulos. No Capítulo 1, Introdução, é apresentado o enquadramento deste projeto e os objetivos a atingir. A Amorim Cork e as suas áreas de negócio são identificadas neste capítulo. No Capítulo 2, Contexto e Estado da Arte, é caracterizada a cortiça e os processos envolvidos até se obter a rolha de espumante. Descreve-se como se desencadeia a espumantização em garrafa e é discutida a importância do O₂ e como este interfere na formação de CO₂. São também apresentados os métodos desenvolvidos para a quantificação de CO₂ e O₂ no interior de cada garrafa. O Capítulo 3, Materiais e Métodos, fornece informação sobre as modalidades de rolhas e cápsulas em estudo, bem como sobre os equipamentos utilizados para a recolha de dados. No Capítulo 4, Resultados e Discussão, são expostos os resultados para as rolhas, para o efeito do *bidule* nas cápsulas e para o efeito da junta também nas cápsulas. Todos estes parâmetros em estudo foram avaliados quanto ao O₂ e ao CO₂. No capítulo 5 são apontadas as conclusões retiradas com a realização deste projeto. Por fim, é feita uma avaliação final do que foi realizado no decorrer deste estágio, onde se verifica se os objetivos inicialmente propostos foram atingidos e quais as limitações encontradas. Destaca-se ainda qual o futuro que este projeto terá, quais as próximas medidas a ser tomadas e como pode ser melhorado.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 A Cortiça

A cortiça é considerada uma matéria-prima incomparável e única na natureza. Impossível de ser recriada industrialmente, tem na sua constituição um conjunto de células microscópicas, maioritariamente ocas, cuja parede celular é essencialmente constituída por suberina, representando cerca de 47% da massa seca, e por lenhina, que é responsável por cerca de 20% da casca do sobreiro [4]. A suberina é constituída por monómeros lineares de cadeia longa de ácidos orgânicos e álcoois, sendo a principal responsável pelas propriedades físicas da cortiça. A lenhina é um polímero aromático que confere rigidez à cortiça [5].

Com uma estrutura semelhante a um favo de mel, esta relação suberina-lenhina confere à cortiça impermeabilidade a líquidos e parcialmente a gases. Mais de 50% do seu volume é ocupado por ar, o que torna o material leve e capaz de flutuar. Possui “memória elástica” que lhe permite adaptar-se a variações de temperatura e pressão e ainda ser comprimida sem perder flexibilidade e recuperar a sua forma inicial. É considerada um bom isolante acústico e térmico. Aliado a todas estas características, a cortiça é ainda resistente à combustão, atrito e não retém poeiras. Numa perspectiva mais sustentável, importa realçar que a cortiça é completamente natural, biodegradável, renovável e reciclável [6].

Provém do sobreiro (*Quercus suber* L.), em que a casca é recolhida a cada nove anos, num período em que a árvore está em fase ativa de crescimento (entre maio e agosto), o que torna o processo de “descasca” mais eficaz sem danificar o tronco (Figura 2). O descortiçamento consiste na remoção da casca externa desde a base até aos ramos [7].



Figura 2 - Sobreiro e pranchas de cortiça.

O principal motivo que torna a cortiça tão única reside nas pequenas células de felogénio que se mantêm em atividade durante toda a vida da árvore, conferindo a longevidade, continuidade periférica e capacidade de regeneração do sobreiro [8]. O felogénio é um tecido meristemático (responsável pelo crescimento longitudinal da planta) composto por uma única camada de células, com maior atividade entre os meses de abril e novembro [5]. Aquando do descortiçamento, estas células ficam expostas ao ar e secam, originando o aspeto rugoso da

camada externa, mas o felogénio continua ativo permitindo a contínua regeneração das camadas mais internas.

De uma maneira geral, o tronco de um sobreiro precisa de 25 anos até produzir, de forma rentável, cortiça. Cada tronco tem de atingir um perímetro de cerca de 70 cm quando medido a 130 cm do chão. A partir deste momento, a sua exploração durará cerca de 150 anos. No primeiro descortiçamento, a chamada desbóia, obtém-se uma cortiça de estrutura muito irregular e com uma dureza que se torna difícil de trabalhar. É a chamada cortiça virgem que será utilizada em outras aplicações que não as rolhas (como pavimentos, isolamentos, etc.), uma vez que não apresenta a qualidade necessária para a produção de rolhas. O segundo descortiçamento ocorre nove anos depois, obtendo-se um material com uma estrutura regular, menos duro, mas ainda impróprio para o fabrico de rolhas e que se designa por cortiça secundeira. É só a partir do terceiro descortiçamento que se obtém a cortiça com as propriedades adequadas para a produção de rolhas de qualidade, uma vez que já apresenta uma estrutura regular com costas e barriga lisas. É a chamada cortiça amadia ou de reprodução. A partir desta altura, o sobreiro fornecerá, de nove em nove anos, cortiça com boa qualidade durante cerca de século e meio, produzindo, em média, 15 descortiçamentos durante toda a sua vida [6].

Cada conjunto de pranchas passa por diversas etapas até se obter a rolha de cortiça pretendida. Primeiramente, as pranchas são cozidas com o objetivo de limpar, e principalmente, aumentar a espessura reduzindo a densidade, o que torna o material mais macio e elástico. O seu volume aumenta cerca de 20% nesta etapa [7]. Após um período de estabilização e de brocagem ou trituração, segue-se a etapa da cura que visa reduzir grande parte do TCA (2,4,6 - tricloroanisol) (Figura 3) presente, composto responsável pelo “odor a mofo” do vinho.

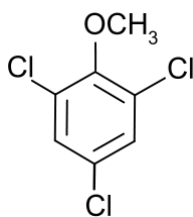


Figura 3 - Estrutura química do composto 2,4,6-tricloroanisol.

As rolhas de cortiça fixam moléculas de CO₂, que já tinham sido adsorvidas na casca do sobreiro. Apenas em caso de decomposição ou incineração destas árvores, é que o CO₂ retido é libertado para a atmosfera. A reciclagem veio prolongar o tempo e capacidade de retenção de CO₂ na cortiça, uma vez que a reutilização desta matéria-prima é ilimitada. O único cuidado necessário a ter reside nas rolhas de cortiça que não podem ser recicladas e reutilizadas novamente como rolhas. Estas terão obrigatoriamente uma nova aplicação, como, entre outros, materiais de isolamento e decoração [9].

De acordo com a Associação Portuguesa da Cortiça (APCOR), Portugal lidera os rankings no que se refere a cortiça. Possui a maior área mundial de montado, que equivale a mais de 730 000 hectares (34% do total) e detém ainda 49,6% da produção anual mundial de cortiça, o que corresponde a 100 000 toneladas. É o país com maior exportação mundial de produtos derivados da cortiça [1],[7].

2.2 A rolha de champanhe

Ao longo dos séculos, a cortiça tem provado ser o vedante mais eficaz para o vinho, capaz de preservar as suas qualidades químicas e do aroma ao longo do tempo de engarrafamento. O primeiro uso de cortiça como vedante de champanhe data de 1680 por Don Pierre Pérignon. A rolha destinada a espumantes passou a ter características próprias que a distinguem dos vinhos tranquilos, conhecidos até então [10].

No grupo Amorim, é na unidade industrial Amorim Champcork (CHK) que se fabrica a rolha SPARK®. Esta pertence à família das rolhas técnicas, formada por um corpo de aglomerado e 2 discos de cortiça natural. Distinguem-se das rolhas de vinhos tranquilos pelo facto de suportar a elevada pressão existente no interior da garrafa (entre 5 e 6 bar) devido ao CO₂ formado durante a segunda fermentação do vinho. Tendo os gargalos das garrafas de espumante dimensão semelhante ao das garrafas de vinho tranquilo, os calibres comercializados das rolhas de champanhe são superiores aos das rolhas tradicionais de vinhos tranquilos, sendo os mais comuns os calibres 47,0 mm × 29,5 mm, 48,0 mm × 30,5 mm e 48,0 mm × 31,0 mm contra calibres com diâmetro de 24,0 mm nas rolhas de vinho tranquilo. Outras características físico-mecânicas a destacar são: o peso específico, com valores entre os 230 kg m⁻³ e 290 kg m⁻³ e a humidade relativa, compreendida entre 4% e 9% [11]. A título exemplificativo, a Figura 4 ilustra uma rolha de champanhe SPARK®.



Figura 4 - Esquema representativo da rolha de champanhe SPARK®.

A produção da rolha de champanhe inicia-se com a preparação do aglomerado e dos discos. Utiliza-se o aglomerado Rolha Champanhe e Técnica (RCT), com uma granulometria entre 3 e 7 mm de diâmetro, que confere maior força e elasticidade à rolha, e, consequentemente,

facilita o engarrafamento. Este aglomerado resulta do reaproveitamento da matéria-prima após a brocagem das rolhas naturais, da sua própria reciclagem e ainda dos primeiros descortiçamentos onde a casca do sobreiro ainda não reúne as condições necessárias para ser convertida em rolhas naturais [12]. O RCT é ainda tratado com o objetivo de remover impurezas, nomeadamente TCA. Para esse fim, utilizam-se diversas metodologias, entre as quais: Tecnologia de Leito Fluidizado (do inglês *Fluidized Bed Technology* - FBT), com uma eficácia de 72% na remoção de TCA dos corpos de RCT e o *Rate of Optimal Steam Application* (ROSA®) combinado com um tratamento à base de micro-ondas (MO) que resulta na eliminação de 89% de TCA [10]. De seguida, efetua-se a moldação, que consiste na mistura do granulado com cola à base de poliuretano que respeita as regulamentações e legislações Europeia e Americana (da *Food and Drug Administration* - FDA) no que diz respeito ao contacto alimentar, obtendo-se corpos cilíndricos. Paralelamente, os discos obtidos de pranchas mais delgadas são classificados em cinco categorias por ordem decrescente da sua qualidade visual (0, 1, 2, 3, e 4), sendo que os discos de menor qualidade serão colocados como discos interiores, e os de maior qualidade serão discos de espelho, uma vez que estarão em contacto direto com o líquido. É o disco de espelho que vai diferenciar as rolhas em classes (A, B, C, D, E e F). Após a colagem do corpo RCT com os dois discos, é necessário corrigir o tamanho para os calibres padrão. Desta forma, procede-se ao topejamento para obter o comprimento pretendido, seguido da retificação que confere o diâmetro projetado para a rolha e, por fim, chanfra-se o lado oposto aos discos, facilitando o encaixe do *muselet* [13]. Procede-se à marcação a fogo ou a laser (de acordo com o que for solicitado pelo cliente) e, por fim, é efetuado o tratamento de superfície que vai conferir à rolha um acabamento em silicone que facilita o engarrafamento. Segue-se o embalamento e consequente expedição.

Aquando do engarrafamento, a rolha sofre compressão de 50% do seu diâmetro e no momento da sua extração, está sujeita a movimentos de torção e flexão. Assim, a rolha de champanhe tem de apresentar características exemplares e únicas do ponto de vista físico-mecânico de forma a não sofrer danos, o que requer um cuidado ao longo de todo o processo de fabrico para garantir a qualidade e rigor do produto.

Recentemente, a Amorim Cork alargou o projeto inovador de deteção de TCA, conhecido por NDtech, às rolhas para vinhos espumantes. Esta tecnologia assenta no controlo de qualidade, realizado por cromatografia em fase gasosa, que permite detetar e quantificar o teor de TCA em 16 segundos. Quando a rolha apresenta valores de quantificação iguais ou inferiores a $0,5 \text{ ng L}^{-1}$, o TCA é considerado não detetável [1].

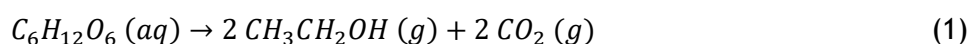
2.3 Tirage

A produção de espumante distingue-se de acordo com o método aplicado, sendo que a diferença reside na segunda etapa de fermentação. Numa perspetiva mais económica, o método *Charmat-Martinotti* realiza a segunda fermentação em tanques de aço inoxidável, aos quais é adicionado CO_2 e, posteriormente, o líquido é engarrafado. Por outro lado, o método tradicional ou clássico é responsável por produzir espumante autêntico de qualidade superior, em que a segunda fermentação ocorre na própria garrafa que será comercializada havendo, portanto, formação natural do CO_2 . Segundo a legislação Europeia, quando este processo é reproduzido na região de Champagne, assume o título de “*Méthode Champenoise*”, fundado por Dom Pérignon [14].

O processo de *tirage* foca-se na segunda etapa de fermentação na qual irá ocorrer a formação e desenvolvimento natural de gás CO_2 , provocado pela atividade das leveduras. Anteriormente, verifica-se a primeira fermentação, denominada fermentação alcoólica, que é idêntica à dos vinhos tranquilos, de onde se obtém o vinho-base. Geralmente, este vinho não apresenta um grau alcoólico muito elevado (entre 10,0 e 11,5% V/V), tem um teor de acidez entre 80 e 90 meq L^{-1} , pH próximo de 3,2, baixo teor de açúcar residual ($< 2 \text{ g L}^{-1}$) e reduzida concentração de dióxido de enxofre (SO_2) livre (ca. 26 mg L^{-1}) [15].

A segunda fermentação, também conhecida como *prise de mousse*, surge com a adição de licor de *tirage* ao vinho-base. Este licor resulta da mistura de fermentos (leveduras selecionadas *Saccharomyces cerevisiae*), açúcar (constituído por 99% de sacarose, com origem na beterraba ou na cana de açúcar) e ainda clarificantes (responsável por arrastar o depósito de leveduras durante o *rémuage*) [2]. A quantidade de açúcar no licor de *tirage* varia entre 20-24 g L^{-1} e é ajustada de acordo com a pressão desejada no interior da garrafa que poderá atingir os 10 bar a 10 °C. Por cada 4 g de açúcar adicionado a pressão aumentará 1 bar, à temperatura de 10 °C.

Finalizada a segunda fermentação em garrafa, verifica-se que para cada mole de glucose são produzidas duas moles de etanol e duas moles de CO_2 , com libertação de calor. O rendimento varia entre 0,4 a 0,5 gramas de CO_2 por grama de açúcar fermentado, consoante a levedura selecionada [9]. Desta forma, a formação de álcool ocorre de acordo com a reação:



Com a fermentação concluída, o teor médio de álcool ronda os 12% com uma concentração residual de açúcar de 1,78 g L^{-1} e um conteúdo de SO_2 livre inferior a 10 g L^{-1} . Relativamente aos compostos orgânicos voláteis (COV), o espumante finalizado apresenta maior concentração de álcoois, tais como 2-metil-1-propanol e 2-metil-1-butanol do que o seu vinho-base correspondente. Do ponto de vista olfativo, verifica-se uma redução na intensidade de aromas frutados, florais e vegetais comparativamente ao vinho-base, com maior destaque para a intensidade de aromas de levedura [15].

No caso específico do *Méthode Champenoise*, as garrafas são preenchidas com o licor de *tirage* e, de seguida, vedadas. Esta vedação pode ser feita através de uma cápsula de liga metálica complementada com um *bidule*, ou uma rolha de cortiça referenciada para *tirage* reforçada com um agrafo ou *muselet*. Durante um período de 6 a 8 semanas, as características sensoriais do vinho são desenvolvidas e apuradas, uma vez que as leveduras consomem o açúcar e libertam ésteres, álcoois e ainda CO₂ (bolhas de gás) [14]. A formação de espuma vai resultar da interação de distintos fatores: presença de fermento, quantidade de açúcar que será fermentado e a resistência da garrafa à pressão [16].

Foi na primeira metade do Século XX, que o conceito de leveduras selecionadas ganhou dimensão a partir de laboratórios particulares onde se selecionavam, multiplicavam e comercializavam leveduras selecionadas. Atualmente, a maioria os produtores de *Champagne* ainda recorrem a estas leveduras. Todavia, há produtores que mantêm a sua própria estirpe de leveduras congelada e as multiplicam conforme a necessidade. Todas as leveduras selecionadas pertencem à espécie *Saccharomyces cerevisiae*. Para que haja a formação ideal de espuma no champanhe é necessário que as leveduras sejam capazes de interagir com o vinho a temperaturas compreendidas entre 12 °C e 15 °C, num período inferior a 60 dias. Outros fatores importantes na escolha de leveduras prendem-se com a sua capacidade de propagação e autólise, com as características sensoriais do produto final, avaliadas pela degustação, e com a qualidade da efervescência e da espuma [9].

Segue-se a fase de maturação em que as garrafas permanecem na adega protegidas da luz solar e temperatura controlada, entre 12 °C e 14 °C. O período mínimo para vinhos espumantes é de 90 dias de acordo com o regulamento europeu [17], contudo os espumantes de maior qualidade sofrem uma maturação mais prolongada, podendo estar por vários anos a maturar. Durante este processo, são várias as alterações no vinho, quer quantitativas quer qualitativas. As leveduras decompõem-se (autólise) promovendo a formação de borras finas (células mortas das leveduras) que se acumulam nas paredes da garrafa [18].

Para que as borras sejam eliminadas é necessário que se desloquem para a zona do gargalo e fiquem acumuladas. Desta forma é indispensável que as garrafas sejam colocadas na posição invertida, em que o gargalo fica voltado para baixo. Periodicamente, as garrafas são rodadas cerca de 45 °, tendo como referência uma linha assinalada na base. A este processo dá-se o nome de *rémuage* que pode ser realizado manualmente, em *pupitres*, ou com recurso a equipamentos (giropaletes) [19].

A fase de *dégorgement* encontra-se na interface entre as características enológicas e as etapas de produção. Previamente, é necessário que o gargalo da garrafa seja imerso numa solução (normalmente de glicol) a ca. -27 °C, durante um período de 15 a 20 minutos, para que os resíduos acumulados congelem no gargalo. Caso o vedante aplicado seja uma rolha de *tirage*

com agrafo, a eliminação dos depósitos será manual. Primeiramente, retira-se o agrafo com auxílio de um alicate e direciona-se a garrafa para onde a rolha será expulsa pela pressão natural existente no interior da garrafa. No caso do vedante ser uma cápsula, ela é removida de forma automática, na própria linha de engarrafamento. Em ambas as hipóteses, uma pequena quantidade de O_2 entra na garrafa que, juntamente com o licor imediatamente adicionado (licor de expedição), irão contribuir para a evolução do vinho e fenômenos de oxidação indesejados. Contudo esta microoxigenação pode ser contrariada com o processo de jateamento (do inglês, *jetting*). Este processo consiste na adição de uma pequena quantidade de água sulfitada, a cada uma das garrafas, imediatamente antes de ser colocada a rolha. Esta injeção permite reduzir o risco de entrada excessiva de O_2 quando a rolha de cortiça é colocada e, conseqüentemente, diminuir a respetiva concentração de 10 mg L^{-1} para 1 mg L^{-1} , com uma eficiência entre 80% a 90%, sem que haja libertação da espuma [20]. Um artigo publicado pelo *Comite Interprofessionnel de Vin de Champagne* (CIVC), em 2003, demonstrou que a problemática não residia apenas no volume de O_2 localizado no gargalo da garrafa, mas também na variação desse volume de garrafa para garrafa [21].

Antes do *dégorgement*, o O_2 presente no gargalo da garrafa é praticamente nulo, uma vez que as leveduras o consumiram durante a fermentação e, mesmo durante o *rémuage*, as células mortas acumuladas funcionam como barreira antioxidante à entrada de O_2 [20]. Todavia, quando se remove o vedante, o O_2 pode ser adicionado através do licor de dosagem [21]. Contudo, estas entradas tornam-se irrelevantes quando comparadas com o volume que entra diretamente no espaço livre durante o período entre a remoção do vedante e a introdução da rolha de expedição. O processo de jateamento encontra-se esquematizado na Figura 5.

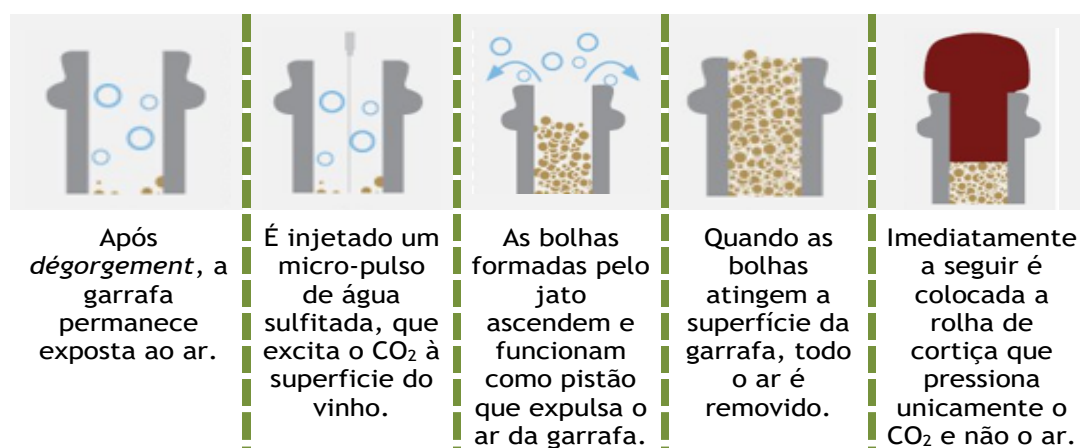


Figura 5 - Procedimento explicativo do jateamento. Adaptado da ref. [16].

A gestão deste O_2 , quando realizada com eficácia, permite maximizar a homogeneidade entre garrafas tornando-a consistente. Conseqüentemente, possibilita que o produtor utilize uma menor quantidade de SO_2 no licor de dosagem. Este antioxidante é essencial ao vinho, contudo,

poderá conferir um aroma desagradável ou até mesmo provocar cefaleias quando se encontra em concentrações mais elevadas [20].

Após a *prise de mousse* estar concluído, o vinho torna-se novamente muito seco e com acidez própria [9]. Para tal é adicionado o licor final, denominado de dosagem ou de expedição, que vai distinguir o espumante consoante a sua doçura e ainda permite prefazer o volume final da garrafa de acordo com a legislação. A concentração do licor ditará a classificação final de um vinho espumante, de acordo com a sua doçura, tal como esquematizado na Tabela 1 [22].

Tabela 1 - Classificação final de um vinho espumante.

Classificação	Concentração de licor g _{açúcar} L ⁻¹	Classificação	Concentração de licor g _{açúcar} L ⁻¹
<i>Brut Nature</i>	0 - 3	<i>Seco</i>	17 - 32
<i>Extra Brut</i>	3 - 6	<i>Demi seco</i>	32 - 50
<i>Brut</i>	6 - 12	<i>Dulce</i>	> 50
<i>Extra seco</i>	12 - 17		

Por fim, procede-se ao engarrafamento final com uma rolha de cortiça e um *muselet*. As garrafas são levadas novamente para as caves, onde permanecerão por alguns meses de forma a que o licor de expedição se harmonize com o vinho.

2.4 Comportamento do Oxigénio

As origens de O₂ no champanhe são: O₂ dissolvido no vinho-base, O₂ acrescentado durante o enchimento com licor de *tirage*, trocas gasosas no momento de *tirage* e O₂ acrescentado durante a adição do licor de expedição.

Após a vedação, verifica-se que o espaço livre no gargalo (*headspace*) corresponde a cerca de 2,5 cL. Considerando que esse espaço seja exclusivamente ar, após o equilíbrio de fases, haverá um contributo de cerca de 9 mg L⁻¹ de O₂ para o vinho. O teor de O₂ em cada garrafa pode ser bastante heterogéneo, não só fruto do O₂ dissolvido e adicionado nas etapas da sua produção mas também fruto da heterogeneidade de eventual entrada de O₂ no momento da vedação [23].

Durante o processo de *tirage*, o O₂ é consumido de formas distintas, tanto pelas leveduras durante a fermentação como pelas borras que se acumulam no gargalo. De entre os compostos fenólicos responsáveis por esse consumo, destacam-se os taninos condensados e as antocianinas que derivam das sementes e na película das uvas. São intervenientes nas diversas reações químicas e por ação de agentes externos (temperatura, luz, O₂) verifica-se evolução da cor [23], [24].

Após o equilíbrio de fases, em que a formação de espuma já está praticamente completa, verifica-se que o O₂ é quase indetetável. Ao longo deste procedimento ocorre consumo de

açúcar e O_2 , com produção de álcool (cerca de 1,3%) e CO_2 (cerca de 12 g L^{-1}) correspondente a uma pressão de, aproximadamente, 8 bar [23].

Para uma melhor compreensão e acompanhamento do impacto de O_2 , o Laboratório Nacional de Ensaio (LNE) em Paris, testa anualmente diferentes vedantes utilizados na indústria (de diferentes permeabilidades), onde se observa que a cinética de entrada de O_2 segue a lei de difusão (Lei de Henry) e se decompõe em duas etapas. A primeira, mais crítica, ocorre durante um período de 15 a 25 dias após o engarrafamento, verificando-se valores elevados da entrada de O_2 para o interior de cada garrafa (fase logarítmica), tal como demonstrado na Figura 6 [25].

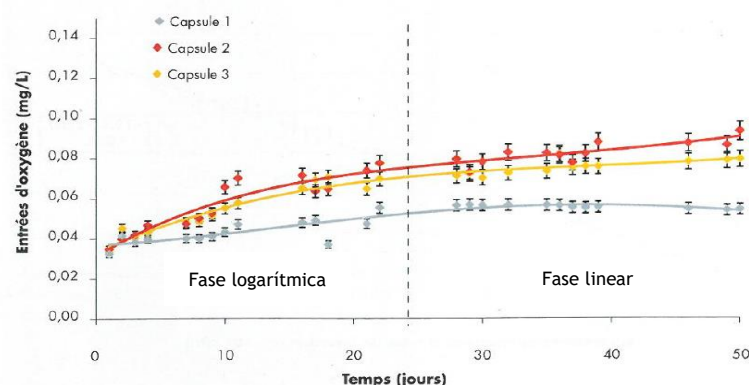


Figura 6 - Cinéticas de entrada de O_2 através de 3 cápsulas de diferentes permeabilidades, ao longo do tempo. Adaptado da ref. [25].

Na segunda fase, cujo período se estende por mais de 500 dias (fase linear) verifica-se menor variação dos valores tal como se evidencia na Figura 7 [25].

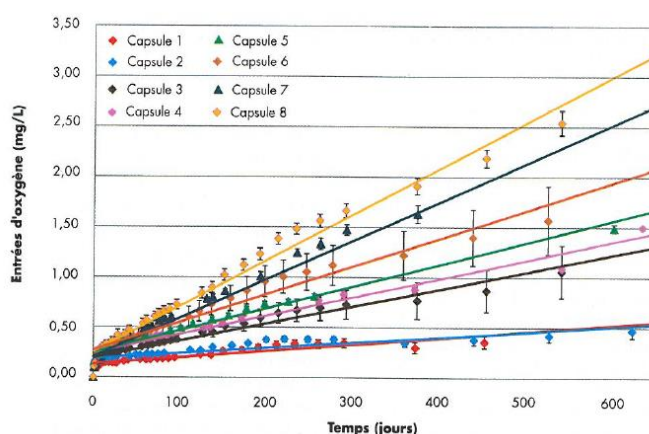


Figura 7 - Cinéticas de entrada de O_2 através de diferentes cápsulas, por um período superior a 600 dias. Extraído da ref. [25].

O declive de cada curva permite calcular a velocidade de entrada de O_2 através de cada vedante em $\mu\text{g L}^{-1}\text{dia}^{-1}$ e, consequentemente, em $\text{mg L}^{-1}\text{ano}^{-1}$. Esta cinética mostra também a heterogeneidade entre garrafas consoante o modelo de cápsula utilizado [26].

Os métodos não invasivos que permitem o acompanhamento da evolução de O_2 em cada garrafa passam pela colorimetria ou fotoluminescência. Ambos os métodos foram utilizados neste projeto e encontram-se descritos nas secções 3.4.1 e 3.4.2, respetivamente.

2.5 Comportamento do Dióxido de Carbono

O CO_2 é o gás que merece maior destaque num espumante. A sua presença influencia a efervescência e consequentemente o tamanho da bolha à superfície do líquido. Num estudo realizado no final dos anos 1990 mostrou-se que a presença de CO_2 limita a multiplicação das leveduras e posterior desenvolvimento natural desse mesmo gás. Assim, quanto maior for a concentração de CO_2 no vinho-base, mais difícil será o crescimento das leveduras [25].

Relativamente à evolução da pressão, um estudo interno realizado na Amorim, em parceria com um produtor de espumante, tem vindo a fazer o acompanhamento durante um longo período de tempo, em garrafas vedadas com cápsula e com rolha de cortiça, com auxílio de um afrómetro. O gráfico da Figura 8 permite ter uma noção do comportamento esperado por parte do CO_2 , durante o *tirage*. A pressão normalizada para 20 °C evolui durante os primeiros meses até atingir valores próximos a 8 bar, valor para o qual estabiliza.

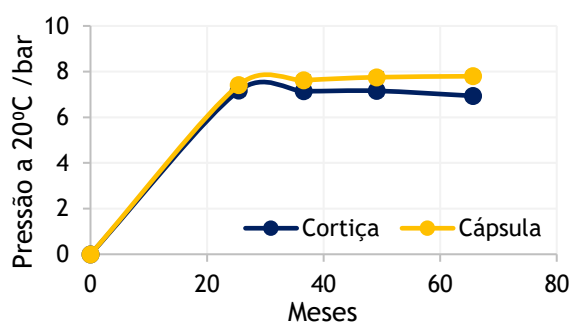


Figura 8 - Comportamento do CO_2 durante o *tirage* (dados de estudo interno).

De acordo com a reação que decorre na segunda fermentação (eq. (1)), há consumo, por parte das leveduras, do açúcar inicialmente adicionado. Por cada 24 g L^{-1} de açúcar adicionado, formam-se 12 g L^{-1} de CO_2 dissolvido [27].

O CO_2 produzido pode ser encontrado dissolvido no vinho ou na sua forma gasosa no espaço livre. A quantidade que se encontra dissolvida no líquido não contribui significativamente para o aumento do volume do líquido. Apenas no momento de agitação, da garrafa, é que essas mesmas ligações se quebram, o gás expande e verifica-se a formação de bolhas que ascendem até à superfície e permanecem no espaço livre [28]. É estabelecido um equilíbrio progressivo entre ambos os estados, à qual se aplica a Lei de Henry (eq. (2)). Esta lei afirma que a pressão parcial (P) de um determinado gás acima de uma solução aquosa é proporcional à concentração

(C) do gás dissolvido nessa mesma solução [27]. Aplicado ao caso do CO₂, obtém-se a seguinte expressão:

$$C = k_H \times P_{CO_2} \quad (2)$$

Onde C é a concentração de CO₂ dissolvido (em g L⁻¹), k_H é a constante da Lei de Henry (em g L⁻¹bar⁻¹) e P_{CO_2} é a pressão parcial de CO₂ na fase de vapor (em bar). Como se trata de um gás, a temperatura assume uma grande influência em k_H , que pode ser traduzida por uma equação do tipo Van't Hoff:

$$k_H(T) = k_{298K} \exp \left[- \frac{\Delta H_{diss}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (3)$$

Onde k_{298K} é a constante da Lei de Henry para o CO₂ dissolvido a 298 K ($\approx 1,21$ g L⁻¹bar⁻¹), ΔH_{diss} é a entalpia de dissolução do CO₂ na fase líquida ($\approx 24\,800$ J mol⁻¹), R é a constante dos gases ideais ($8,314$ J K⁻¹mol⁻¹) e T é a temperatura absoluta (expressa em K).

Assumindo que o CO₂ no espaço livre da garrafa tem um comportamento de gás ideal, é possível relacionar as eq. (2) e (3) com a lei da conservação de massa, uma vez que as garrafas se encontram hermeticamente vedadas, e verificar a seguinte relação entre a pressão P (em bar) do CO₂ gasoso no espaço livre, com a temperatura T (em K) do líquido na garrafa [27].

$$P = \frac{m R T}{4,4 \times 10^3 V_{HS} + k_H R T V} \quad (4)$$

Onde m é a massa total de CO₂ na garrafa (em g), V_{HS} é o volume no espaço livre e V é o volume do vinho na garrafa (ambos em L). No caso de uma garrafa convencional de 75 cL, o V_{HS} será de 3% (V/V) e m assume-se 9 g. Desta forma, P depende de k_H que consequentemente depende de T , pela eq. (3). Na

Figura 9 encontra-se representada a relação entre esses parâmetros.

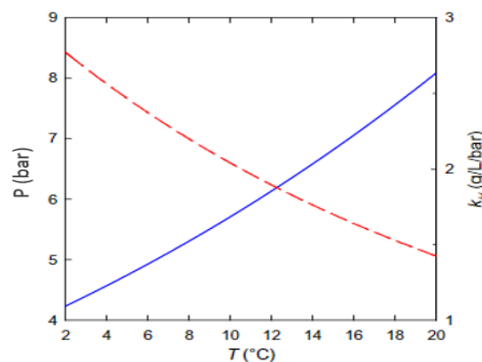


Figura 9 - Relação entre a temperatura e a constante k_H para o CO₂ gasoso (linha azul) e para o CO₂ dissolvido (linha vermelha), para um espumante com 12,5% (V/V) de etanol e 10 g L⁻¹ de açúcar. Adaptado da ref. [27].

2.6 Vedantes usados no *tirage*

2.6.1 Cápsulas

Com o avanço da tecnologia, os polímeros passaram a ser um material mais versátil e económico que foi adotado por diversas indústrias, e a indústria do vinho não foi exceção. A cápsula de *tirage* tornou-se uma ferramenta enológica simples e eficaz. É normalmente constituída por uma cápsula de coroa de liga de alumínio com uma junta de polietileno no lado interior, à qual se associa um *bidule* (peça de polietileno) no gargalo da garrafa, tal como representado na Figura 10. A cápsula garante uma evolução homogênea do lote de garrafas e pode ser removida facilmente, de forma semiautomática ou automática, por equipamento especializado [29]



Figura 10 - Cápsula e *bidule* utilizados no processo de *tirage*.

As cápsulas existentes no mercado têm uma grande variedade de permeabilidade, que resulta numa vasta diferença nas características de cada espumante e que têm vindo a ser alvo de estudo e comparação. De acordo com os fabricantes e especialistas, optou-se pelo método de fotoluminescência como forma de caracterizar a permeabilidade das cápsulas. Esta é uma técnica que permite quantificar diretamente o O_2 e ainda possibilita medir a acumulação por vários dias [26]. Dados referentes a maio de 2019 publicados pela revista *Le Vigneron Champenois*, mostram que as cápsulas permitiam a entrada de O_2 entre $0,2$ e $1,0 \text{ mg ano}^{-1}$ a 15°C . De salientar que mais de 90% das cápsulas utilizadas em *Champagne* permitem entrada de O_2 entre $0,60$ e $0,85 \text{ mg L}^{-1}\text{ano}^{-1}$ [29].

2.6.2 Rolhas

Antes dos anos 1960, na região de Champagne, a *prise de mousse* acontecia com recurso a uma rolha de cortiça reforçada com um agrafo. Esta era uma abordagem tradicional que exigia muita mão-de-obra, uma vez que o agrafo requer remoção manual [28]. Porém, a cortiça continua a ser um requisito indispensável na história do vinho. De acordo com um estudo publicado no *International Journal of Hospitality Management*, nos Estados Unidos, confirmou-se a preferência dos consumidores por vinhos vedados com rolhas de cortiça, tendo por base parâmetros como o sabor, aparência, aroma e qualidade geral [1].

Estudos internos mais recentes mostram que os vinhos vedados com rolhas de cortiça têm um envelhecimento mais lento quando comparado com as cápsulas. Cada rolha de *tirage* fornece cerca de 3 mg L^{-1} de O_2 provenientes do ar no interior das células da cortiça, que é impelido para o interior da garrafa no momento da compressão e inserção da rolha. Todavia não afeta o

desenvolvimento do vinho, uma vez que essa quantidade é consumida pelas leveduras que serão posteriormente eliminadas. Deste modo, as trocas são mais reduzidas, culminando numa evolução mais lenta do vinho. Consoante a composição química da rolha, verificam-se diferentes permeabilidades a gases, dos quais ácidos fenólicos, aldeídos e polifenóis, poderão causar impacto no vinho e na atividade das leveduras. Normalmente, as cápsulas têm uma menor permeabilidade ao CO₂ quando comparadas com as rolhas de cortiça [23], [25].

Alguns compostos da rolha poderão conferir uma maior complexidade aromática ao vinho, participando em reações de oxidação-redução que ocorrem durante o envelhecimento do vinho [25]. Estudos para melhor compreensão sobre o impacto da cortiça durante a *prise de mousse* têm vindo a ser desenvolvidos. A Amorim Cork em parceria com a cave de champagne francesa Bollinger desenvolveram um projeto com recurso a rolhas de *tirage* de 2D fabricadas na Amorim Champcork (CHK) usando como referência cápsulas de permeabilidade intermédia. Ao fim de 16 meses após o engarrafamento, este estudo indicou que ocorre perda de pressão nas garrafas vedadas com cortiça. Este fenómeno indica que a massa da cortiça influencia a pressão interna do champanhe, isto é, quanto menor for o peso da rolha menor será a pressão interna o que sugere uma maior tendência da fuga de gás. Relativamente à composição fenólica, os resultados não foram coerentes de acordo com o método de análise aplicado (HPLC e espectrofotometria), contudo houve variação pouco significativa quanto ao ácido gálico que exibe uma maior concentração (+0,5 mg L⁻¹) em garrafas vedadas com rolha. Da perspetiva da capacidade antioxidante, não se verificou desigualdade entre os tipos de vedantes. Aos 24 meses, o desenvolvimento a nível físico, químico e sensorial não apresentou qualquer disparidade entre vedantes. Quanto à pressão interna, o lote com rolhas de maior massa continuou a preservar melhor a pressão interna.

Numa perspetiva mais sustentável, ecológica e um desenvolvimento natural que acompanhe todas as etapas produtivas do champanhe, a Amorim Cork tem vindo a procurar alternativas de cortiça às cápsulas metálicas utilizadas atualmente. Deste modo, surge o presente tema de dissertação que pretende avaliar a eficácia de novas soluções (vedantes) de *tirage*, baseados na cortiça, e conhecer o seu impacto nas trocas gasosas (entrada de O₂ e saída de CO₂) e nas características sensoriais e químicas de vinhos espumantes.

3 Materiais e Métodos

De forma a aproximar o presente estudo ao contexto real e industrial, foi estabelecida uma parceria com um produtor de espumante, Caves de S. Domingos, localizadas na Anadia, onde se procedeu ao engarrafamento de 30 garrafas de cada modalidade idealizada, tanto de rolhas como de cápsulas, com líquido pronto a iniciar a segunda fermentação em garrafa. As garrafas utilizadas tinham tonalidade verde e do tipo bague 29 (perfil no Anexo A.1).

Foram transportadas para a CHK dez amostras de cada modalidade de cápsulas e cinco amostras de cada modalidade vedadas com rolha, para acompanhar toda a evolução de pressão. As restantes amostras permaneceram nas Caves em condições adequadas para o desenvolvimento do *tirage*. Concluídos os 3 meses, que garantiam a finalização da segunda fermentação, foram selecionadas 10 garrafas de cada modalidade que seguiriam para o processo de *rémuage* durante aproximadamente 4 semanas. No final do processo de *rémuage*, já com as borras acumuladas junto do vedante, procedeu-se ao *dégorgement*. Recolheram-se amostras de todas as garrafas com o objetivo de analisar química e sensorialmente cada uma das amostras do espumante. Foi feita uma análise sensorial e química sumária na Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes (CVRVV), dos vinhos após 3 meses de *tirage*.

3.1 Cápsulas

As cápsulas utilizadas foram fornecidas pela PE.DI, empresa com sede em Itália que produz cápsulas e *bidules* destinados a processos de fermentação em garrafa [30]. Recorreu-se a diferentes cápsulas onde a parte metálica é comum entre todas, tendo na sua constituição estanho, aço inoxidável e liga de alumínio [31]. A diferença residiu na junta interior, que permite diferenciar de acordo com a sua permeabilidade a gases. A Tabela 2 apresenta as especificações para as diferentes cápsulas em estudo.

Tabela 2 - Caracterização das cápsulas utilizadas.

Cápsula	Especificação da junta				
	Material	Entrada de O ₂ / mg·ano ⁻¹	Saída de CO ₂ / cm ³ ·24h ⁻¹	Diâmetro / mm	Espessura / mm
TOP+	Polietileno termofundido	0,51	0,26	29	---
TOPS	Polietileno com barreira impermeabilizante	0,18	0,14	29	2
TOP	Polietileno	0,75	0,67	29	2

Adicionalmente, foram desenvolvidas novas modalidades (Figura 11), onde se substituiu a junta de polietileno por cortiça. Projetaram-se então duas novas alternativas: uma em cortiça natural e outra em cortiça aglomerada proveniente das rolhas Neutrocork®, ambas com espessura de 2,8 mm e diâmetro de 29 mm, que encaixam perfeitamente no lado interno da cápsula. A rolha Neutrocork® é composta unicamente por micro granulado de cortiça, com um valor de OTR (Taxa de Transferência de Oxigénio) de 1,3 mg por rolha ao fim de 24 meses [32].

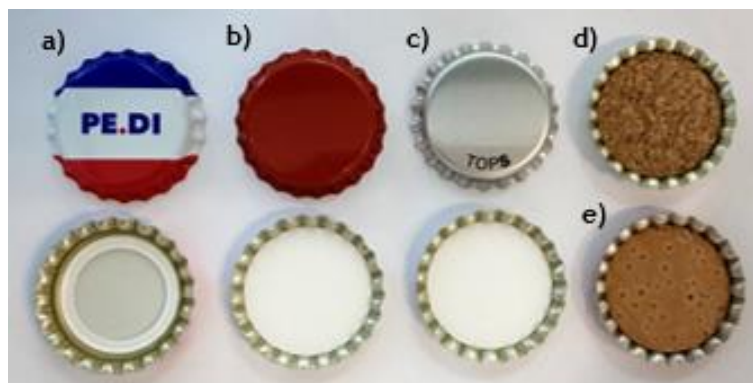


Figura 11 - Cápsulas estudadas: a) TOP+, b) TOP, c) TOPS, d) com junta aglomerada, e) com junta natural.

Simultaneamente, para estudar o efeito do *bidule* de plástico que está associado à cápsula TOP+, projetou-se uma mesma peça em cortiça natural com a diferença de que não possui o orifício aberto tal como a peça original de plástico, tal como apresentado na Figura 12.



Figura 12 - *Bidule* de cortiça natural (em cima) e de polietileno (em baixo).

3.2 Rolhas

Paralelamente, também se pretendeu estudar o desenvolvimento do *prise de mousse* usando exclusivamente cortiça. A CHK possui na sua linha de produção rolhas destinadas ao *tirage* que foram tidas como referência. Estas rolhas possuem um corpo de aglomerado e 2 discos de cortiça natural, distinguindo-se, contudo, da tradicional SPARK® pelo tratamento efetuado ao granulado que permite diminuir a densidade. A rolha SPARK® também foi alvo de estudo no presente trabalho. Recorreu-se ainda uma rolha de menor granulometria (Mytik Diam), em que o aglomerado é formado por cortiça triturada e micropartículas de acrilato, as microsferas, preenchendo os espaços vazios que potencia valores mais elevados de massa e densidade [33].

Adicionalmente, desenvolveram-se rolhas com diferente número de discos, de forma a fazer variar a percentagem de cortiça natural de cada rolha. Para esse fim, produziram-se, na CHK, rolhas unicamente formadas por discos de classes 1 e 2 (as classes de melhor qualidade). Com este leque de modalidades pretendeu-se estudar o efeito do diâmetro, da granulometria e da quantidade de cortiça natural nas rolhas de champanhe estudadas. Na Figura 13 estão representados exemplares de cada uma das rolhas estudadas.



Figura 13 - Representação das rolhas estudadas.

3.3 Testes Físico-Mecânicos

Antes de proceder ao engarrafamento, foi realizado um teste prévio a 30 rolhas de cada modalidade de forma a conhecer quais os seus parâmetros físico-mecânicos e como estes variam de acordo com a sua composição. O Medcork é um equipamento que permite medir, individualmente e em contínuo, os seguintes parâmetros físicos da rolha: comprimento, humidade no corpo e nos discos, massa e massa volúmica. O CITCork é um sistema que testa parâmetros mecânicos, tais como forças de compressão e inserção das rolhas, submetendo as rolhas a condições reais de rolhamento [34], [35].

3.4 Medição de Oxigénio

O estudo do comportamento do O_2 foi efetuado através de dois métodos distintos: por colorimetria nas garrafas vedadas com rolhas de cortiça e por fotoluminescência nas garrafas vedadas com cápsulas. O colorímetro só permite a leitura de garrafas de 37,5 cL de capacidade (Anexo A.2), enquanto as cápsulas necessitam ser colocadas em garrafas de 75 cL (Anexo A.3) que possuem marisa (parte superior do gargalo onde tem maior espessura).

3.4.1 Método Colorimétrico

O método da colorimetria permite avaliar a cinética de entrada de O_2 sem danificar o vedante nem a garrafa. Esta avaliação baseia-se na mudança de cor provocada pelas reações de oxidação/redução do carmim de índigo da solução engarrafada com O_2 molecular.

Inicialmente preparou-se uma solução aquosa com concentração de 250 mg L^{-1} de carmim de índigo e 5 g L^{-1} de benzoato de sódio. Colocaram-se 350 mL dessa solução em cada uma das

garrafas e fez-se passar corrente de N_2 , durante 10 minutos, para garantir que o O_2 presente foi totalmente removido. Posteriormente, injetou-se uma solução de ditionato de sódio (agente redutor) de concentração 5 g L^{-1} , que confere cor amarela. Para finalizar, removeu-se o vedante que permite a passagem da corrente de N_2 e engarrafou-se na máquina industrial de compressão/inserção [36]. A Figura 14 descreve a sequência de reações químicas envolvidas, mostrando a redução do carmim de índigo pelo ditionato de sódio, conferindo à solução cor amarela (reação A) e a oxidação progressiva do indicador redox, com a entrada de O_2 atmosférico, alterando para uma tonalidade azul (reação B) [37].

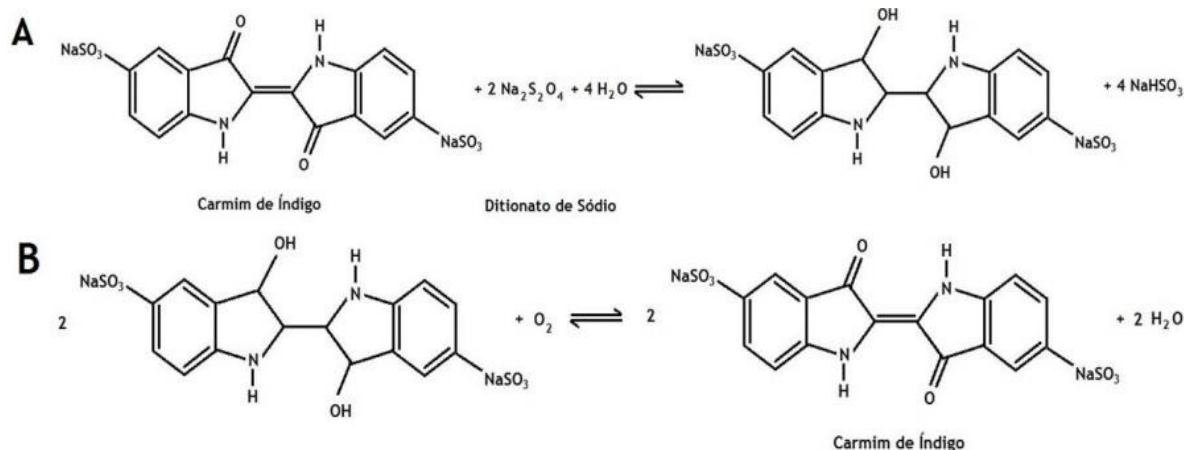


Figura 14 - A: reação de redução do carmim de índigo pelo ditionato de sódio; B: reação de oxidação do carmim de índigo por parte do oxigénio atmosférico. Adaptado da ref. [36].

O equipamento utilizado (Figura 15) é um colorímetro KONICA MINOLTA CR-5, que recorre ao sistema CIELAB para medir os parâmetros de cor: L^* (luminosidade), a^* (componente verde/vermelho) e b^* (componente azul/amarelo).



Figura 15 - Colorímetro utilizado para efetuar as medições da luminosidade.

Cada garrafa é medida, na vertical, em quatro pontos distanciados de 90° para se obter o valor médio [38]. A quantidade de O_2 é obtida por relação matemática (eq. (5)) com o valor de L^* recolhido.

$$O_2(mg) = - \frac{125 \ln\left(\frac{L^*}{1916}\right)}{159} \quad (5)$$

Esta correlação surge por intermédio de uma calibração realizada previamente, em que se injeta O_2 quantificado e de forma controlada até a oxidação total da solução. A cada injeção, a solução é homogeneizada e medem-se os parâmetros com os quais se traça a curva de calibração.

3.4.2 Método da Fotoluminescência

O PreSensTM é um método não invasivo de medição de O_2 na fase gasosa e/ou líquida baseado na foto-luminescência com recurso a sensores óticos sensíveis a O_2 . O modelo Fibox 4 trace é constituído pelo medidor ao qual se conecta um medidor de temperatura e uma fibra ótica (Figura 16) [39].

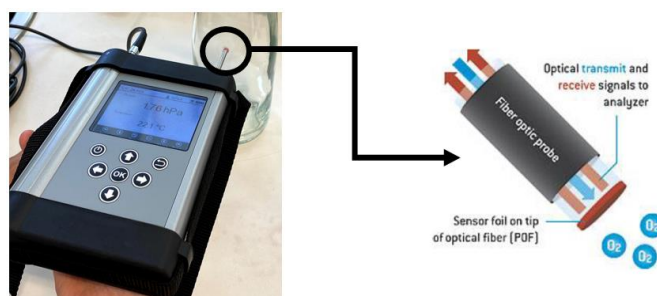


Figura 16 - Equipamento de medição de fotoluminescência (à esquerda); Fibra ótica do PreSensTM (à direita). Adaptado da ref. [39].

O mecanismo baseia-se no efeito da dinâmica de excitação de luminescência pelo O_2 molecular (Figura 17). A colisão entre o feixe de luz emitido pelo transmissor da fibra ótica e o O_2 (círculos azuis) resulta na desativação devido à ausência de radiação. Consequentemente há transferência de energia da molécula de indicador (círculos amarelos) excitada para o O_2 que passa do estado fundamental (estado de tripleto) para o seu estado de singlete excitado. Posteriormente, a molécula de indicador deixa de emitir luz e o sinal luminescente total mensurável diminui [40], [41].

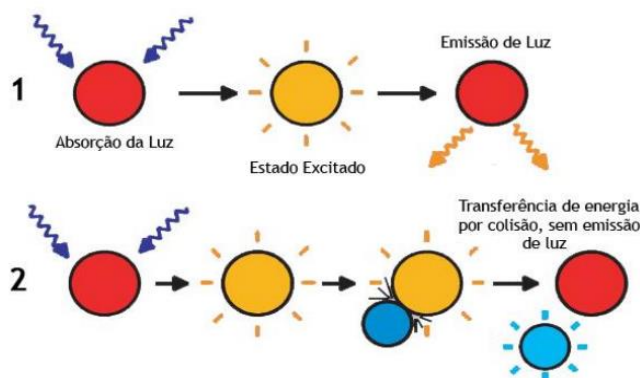


Figura 17 - Princípio da dinâmica de excitação de luminescência pelo O_2 molecular: 1) processo de luminescência na ausência de O_2 ; 2) desativação da molécula indicadora de luminescência pelo O_2 molecular. Adaptado da ref. [40]

Dado que este método foi aplicado em garrafas vazias, foi apenas necessário um sensor do tipo PSt3 colado na face interna da garrafa, com cola de silicone. No Anexo B estão descritos os dados para calibração do equipamento e no Anexo C encontra-se a ficha técnica com os dados de calibração e características referentes ao sensor. Antes de proceder ao encapsulamento é necessário fazer circular gás inerte N_2 , a 1 bar, durante aproximadamente 15 minutos, para que todo o O_2 presente seja removido do interior da garrafa. Quando o leitor registrar uma pressão de O_2 inferior a 0,5 hPa, procede-se ao encapsulamento.

3.5 Medição de Dióxido de Carbono

O CO_2 foi controlado com o auxílio de um afrómetro a laser (Figura 18). Esta tecnologia patenteada pela empresa FT System, permite a quantificação de parâmetros (pressão a 20 °C, pressão de CO_2 e CO_2 dissolvido) sem que haja qualquer contacto ou destruição da garrafa e/ou vedante [42].



Figura 18 - Afrómetro utilizado para realizar medições de CO_2 .

Com base na espectroscopia a laser, o equipamento dispõe de um emissor de raio laser e um recetor de fotodíodos. O espaço livre da garrafa é atravessado por um raio laser infravermelho que é atenuado pelas moléculas de CO_2 presentes. O comprimento de onda do laser é alterado para que possam ser digitalizadas algumas linhas de absorção do gás. A largura dessa linha ditará o valor da pressão total, e a sua intensidade está associada à concentração de CO_2 . Cada leitura é feita numa média de 8 segundos sendo os intervalos de deteção de pressão limitados. No caso da pressão total, o intervalo vai desde 0,5 bar a 8 bar, e no caso do CO_2 dissolvido, de 15% a 100%. Deste modo, quando a pressão ultrapassa 8 bar, o equipamento efetua uma estimativa [42].

A garrafa é previamente agitada para promover o equilíbrio entre fases, e colocada na vertical sob a base. Gira-se essa mesma base para travar e centrar a garrafa, e ajusta-se ainda a altura de forma a que o espaço livre fique em linha com o emissor laser [42]. O sensor mede diretamente a pressão total e a concentração de CO_2 , ambas em bar, referente ao interior da garrafa. O equipamento calcula ainda a pressão total e parcial de CO_2 à temperatura de 20 °C

(em bar), e a concentração de CO₂ dissolvido no líquido (em g L⁻¹). Estes valores são obtidos com base nas seguintes equações:

$$P_{20} = \frac{P_t \times K_{H_2O}}{K_{HT}} \quad (5)$$

$$K_H = 0,036 \exp \left(2200 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right) \quad (6)$$

Onde, P_{20} é a pressão calculada a 20 °C, P_t pressão à temperatura real, K_{H_2O} coeficiente de Henry a 20 °C, K_{HT} coeficiente de Henry à temperatura real, K_H coeficiente de Henry onde T assumirá o valor da temperatura para o qual o coeficiente é calculado [42].

3.6 Análise Sensorial

A análise sensorial decorreu na CVRVV na presença de um painel de prova formado por elementos da Amorim Cork e da CVRVV, num total de 6 provadores. Esta avaliação é de carácter descritivo, com 3 séries de 15 modalidades (rolhas e cápsulas), em que cada provador dispõe de 15 copos, sem qualquer referência, e avalia de 0 (nenhuma intensidade) a 5 (muita intensidade) cada um dos parâmetros questionados na folha de prova.

3.7 Análise Química

Todos os vinhos avaliados sensorialmente (3 por modalidade) foram sujeitos a testes de análise química sumária na CVRVV, onde se quantificou o SO₂ livre e total, bem como a densidade ótica (DO) a 420 nm (indicadora da cor castanha). A quantificação de SO₂ foi feita pelo método de Ripper (titulação iodométrica) adaptado para método interno. A determinação da DO₄₂₀ foi com base nos critérios definidos pela OIV (Organização Internacional da Vinha e do Vinho) [43].

3.8 Análise Estatística

Os valores obtidos para cada parâmetro estudado foram sujeitos a testes estatísticos com auxílio da extensão XLSTAT no *Microsoft Office Excel*. Primeiramente realizou-se um teste de normalidade (teste de Shapiro-Wilk visto que a amostragem era menor que 50). Caso se verifique que os dados seguem uma distribuição normal, aplica-se análise de variância através de ANOVA seguido do teste de Tukey que compara as médias. O nível de significância estatística aplicado foi de 95% ($p = 0,05$). Em contrapartida, se não for verificada uma normalidade das amostras, efetuou-se um teste não paramétrico (teste de kruskal-Wallis) que analisa as variâncias, seguido do teste de Dunn que efetua uma comparação múltipla de pares.

4 Resultados e Discussão

4.1 Parâmetros Físico-Mecânicos

Os parâmetros físico-mecânicos obtidos através da análise a 30 rolhas de cada modalidade, no Medcork e no CITCork, são apresentados na tabela seguinte:

Tabela 3 - Parâmetros físico-mecânicos de cada modalidade de rolhas.

Modalidade		Altura	Humidade do Corpo	Humidade do Disco	Massa	Massa Volúmica	Compressão	Inserção
		mm	%	%	g	kg m ⁻³	daN	daN
tirage 48x31	μ	48,04	4,82	9,36	9,63	264,96	1309,83	140,90
	σ	0,02	0,26	1,83	0,19	5,30	51,03	8,09
tirage 48x27	μ	48,03	4,78	9,34	7,38	268,90	682,44	120,88
	σ	0,02	0,28	1,83	0,19	7,09	33,00	3,67
expedição	μ	48,07	5,05	6,68	9,33	269,69	1255,65	135,40
	σ	0,04	0,56	0,81	0,26	7,16	90,02	4,28
Mytik	μ	48,10	3,82	3,41	9,92	286,80	1101,59	134,84
	σ	0,21	0,14	0,81	0,35	9,97	51,69	4,67
Mytik 2D	μ	47,91	3,99	5,15	8,96	258,99	885,82	107,98
	σ	0,04	0,08	0,47	0,20	5,57	18,54	3,23
3D	μ	48,22	6,09	6,19	8,99	247,16	1089,16	122,44
	σ	0,05	0,08	0,20	0,19	5,33	66,49	6,42
9D	μ	47,80	10,85	10,42	6,79	187,72	622,82	63,78
	σ	0,05	0,34	0,99	0,26	7,07	34,45	1,84

Comparando as rolhas que possuem corpo aglomerado e discos (*tirage* 48 mm × 31 mm, *tirage* 48 mm × 27 mm, expedição e Mytik 2D) verifica-se que a humidade é maior nos discos do que no aglomerado por aqueles serem exclusivamente de cortiça natural. Aquele material apresenta mais espaços vazios do que no corpo aglomerado. Ao contrário, as rolhas com maior quantidade de aglomerado (*tirage* 48 mm × 31 mm vs 3D) apresentam valores mais elevados de massa volúmica, e as rolhas com microesferas, valores ainda maiores, uma vez que os espaços que na

cortiça natural são ocupados pelo ar, são preenchidos com microesferas. No que diz respeito às características mecânicas do arolhamento, nomeadamente as forças de inserção e compressão, verificou-se que é necessário impor menores forças nas rolhas com maior percentagem de cortiça natural (expedição vs 3D vs 9D), uma vez que têm maior capacidade elástica. O aglomerado requer maiores forças, fruto da sua maior densidade.

4.2 Validação das juntas interiores das cápsulas

Em parceria com a PE.DI foram realizados testes às juntas de cortiça natural e aglomerada, com duas espessuras diferentes (2,4 mm e 2,8 mm), com o objetivo de simular as condições de encapsulamento e o efeito da pressão. Os resultados enviados pela PE.DI constam no relatório no Anexo D.

Primeiramente, as cápsulas com juntas de maior espessura, provenientes da cortiça natural, moldam-se corretamente à garrafa, permitindo um bom encapsulamento. Contudo, quando se avalia o seu comportamento numa garrafa pressurizada, a junta de cortiça natural apenas suporta pressão até 1,0 bar, podendo atingir 1,5 bar se for introduzido adicionalmente um *bidule*. Posteriormente, através de uma análise visual à junta, constata-se que os poros existentes na cortiça dilatam e expandem com o aumento da pressão (Figura 19), o que irá ser prejudicial na fuga de líquido e de gás.



Figura 19 - Dilatação dos poros nas juntas de cortiça natural.

Por outro lado, as juntas de cortiça aglomerada demonstram um comportamento mais próximo ao de referência (TOP e TOPS). Este novo produto com espessura de 2,8 mm foi sujeito a testes de pressão e observou-se que tolera pressão até 9,10 bar (na ausência de *bidule*), e 10,13 bar quando se adiciona um *bidule*. Estes resultados encontram-se dentro dos parâmetros estabelecidos pelo Cetie (*International Technical Center for Bottling*) para *tirage* engarrafado com cápsulas. A norma diz que o vedante deve suportar no mínimo 7 bar [44].

Em conclusão, verificou-se que é viável a introdução de juntas de aglomerado na linha de montagem da cápsula.

4.3 Evolução do Oxigénio

4.3.1 Estudo do Efeito da Junta

No gráfico da Figura 20 estão representados os valores da quantificação de O_2 obtidos a partir do método de fotoluminescência, com 4 garrafas por modalidade, com cápsulas com junta de cortiça natural e aglomerada.

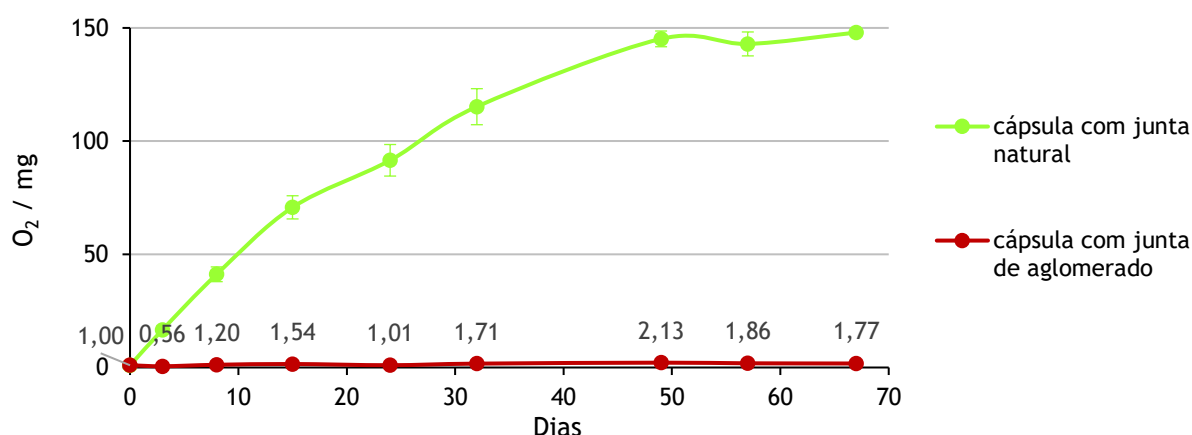


Figura 20 - Evolução da cinética de O_2 ao longo do tempo, para estudo da junta nas cápsulas.

A junta que demonstra um comportamento bastante linear e coerente ao longo do tempo, com valor de OTR a rondar $0,01\ mg\ dia^{-1}$, num período de 67 dias, é a de aglomerado de cortiça. Este comportamento poderá indicar que o aglomerado é uma boa alternativa ao plástico das cápsulas TOPS (OTR de $0,18\ mg\ ano^{-1}$) e das cápsulas TOP (OTR de $0,75\ mg\ ano^{-1}$). Relativamente à junta de cortiça natural, o valor de OTR foi de $2,20\ mg\ dia^{-1}$ o que torna esta junta impossível de usar para este fim. Este comportamento desfavorável pode ser explicado pelo facto de o teste ser realizado em vazio, assumindo a cortiça um comportamento diferente ao que teria na presença de vinho. Verificou-se que todos os valores de OTR das diferentes juntas testadas seguiam uma distribuição normal através do teste de Shapiro-Wills e, de seguida, aplicou-se o teste de Tukey a partir do qual se obteve um valor de p (≈ 0) inferior a 0,05 para um nível de confiança de 95%, logo há diferenças estatisticamente significativas. A Figura 21 evidencia este facto a partir dos valores médios de OTR.

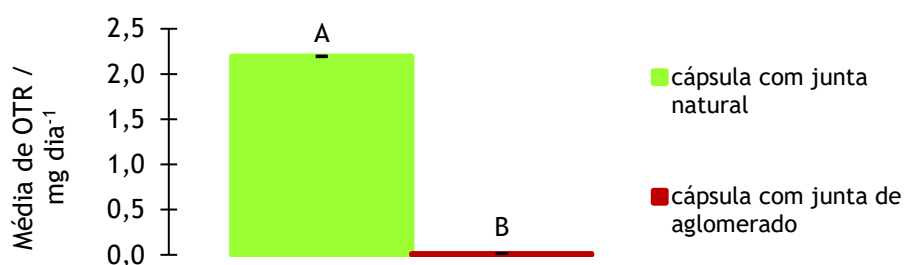


Figura 21 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste *post-hoc* de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de O_2 no efeito da junta.

4.3.2 Estudo do Efeito do *Bidule*

No gráfico da Figura 22 estão representados os valores da quantificação de O_2 obtidos a partir do método de fotoluminescência, com 4 garrafas por cada modalidade testada, nomeadamente TOP+ com *bidule* de plástico, TOP+ com *bidule* de cortiça, TOP+ e cápsula com junta aglomerada e *bidule* de cortiça.

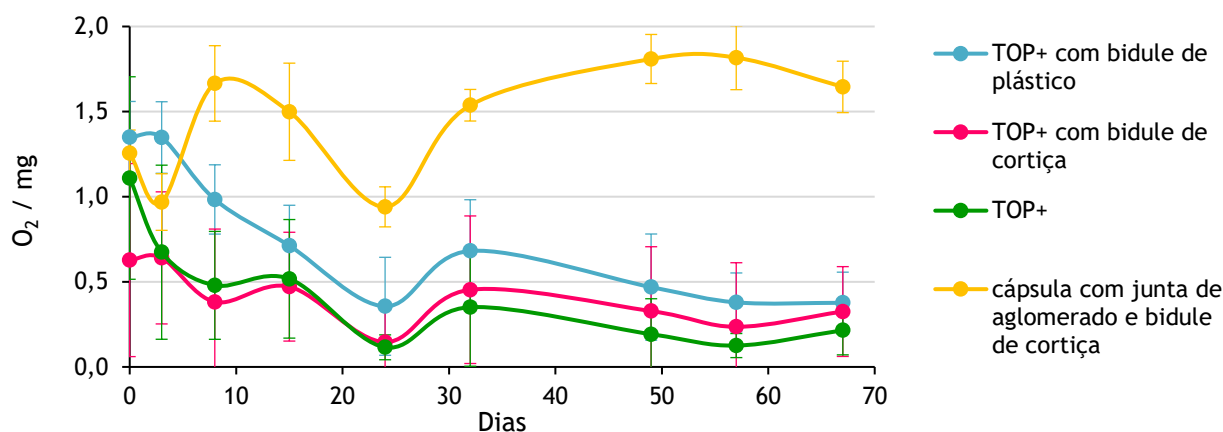


Figura 22 - Evolução da cinética de O_2 ao longo do tempo, para estudo do *bidule* nas cápsulas.

Verifica-se um comportamento idêntico ao longo do tempo, das cápsulas com *bidule* de plástico, de cortiça e sem *bidule*, com valores de OTR bastante próximos: $-0,015 \text{ mg dia}^{-1}$ (TOP+ com *bidule* de plástico), $-0,005 \text{ mg dia}^{-1}$ (TOP+ com *bidule* de cortiça) e $-0,013 \text{ mg dia}^{-1}$ (TOP+ sem *bidule*). Estes resultados têm valor negativo pois a quantidade de O_2 dentro da garrafa ao fim de 67 dias era inferior à quantidade medida imediatamente após o engarrafamento, o que poderá evidenciar alguma irregularidade do método de análise usado. Relativamente à curva da junta de aglomerado com o *bidule* de cortiça (curva a amarelo no gráfico) obteve-se, ao fim de 67 dias, um OTR de $0,006 \text{ mg dia}^{-1}$. Analisando estatisticamente todas as curvas do gráfico acima apresentado, verificou-se que os valores seguiam uma distribuição normal. Através da análise de variância obteve-se um valor de p igual a 0,0002 inferior a 0,05, com um intervalo de confiança de 95%, logo há diferenças significativas entre as modalidades. Na Figura 23 estão representados os valores após o teste às médias de OTR, para cada modalidade.

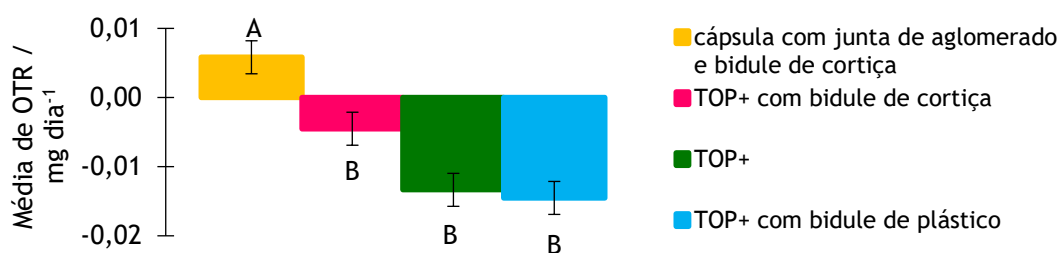


Figura 23 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste post-hoc de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de O_2 no efeito do *bidule*.

4.3.3 Estudo do Efeito das Rolhas

Todas as modalidades de rolhas estudadas foram testadas quanto à permeabilidade ao O_2 através do método colorimétrico. Mediram-se 5 garrafas por modalidade e os valores obtidos estão representados no gráfico da Figura 24 - Evolução da cinética de O_2 ao longo do tempo, para estudo das rolhas. Figura 24

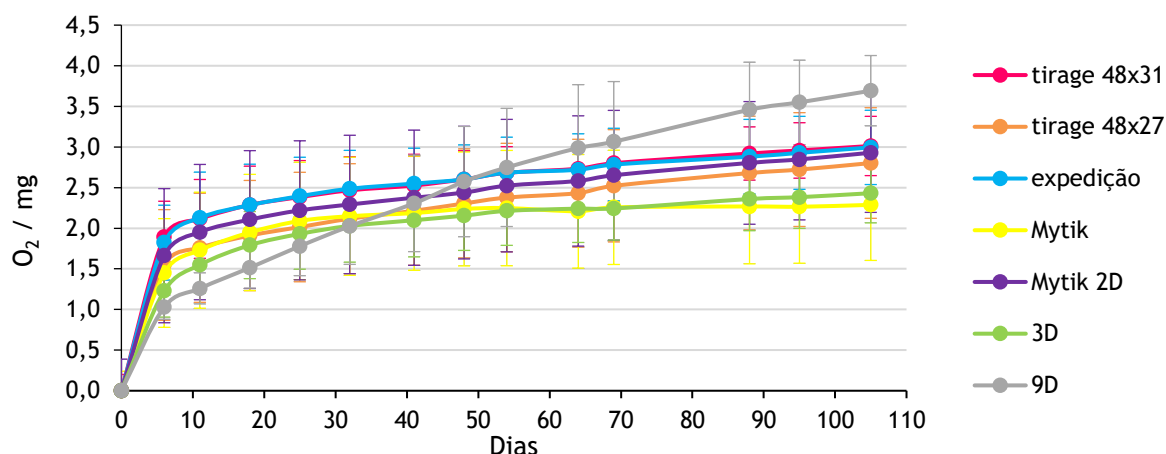


Figura 24 - Evolução da cinética de O_2 ao longo do tempo, para estudo das rolhas.

Constata-se que a evolução da cinética de entrada de O_2 nas garrafas é idêntica entre as modalidades. Verifica-se um comportamento logarítmico na fase inicial (período aproximado de 30 dias) seguido de um comportamento linear em que a entrada de O_2 para o interior da garrafa é muito mais lenta e tende a estabilizar. Ao fim de 105 dias, as rolhas com 3D ($OTR = 0,023 \text{ mg dia}^{-1}$) e Mytik ($OTR = 0,022 \text{ mg dia}^{-1}$) assumem um melhor desempenho quanto à vedação, enquanto a rolha 9D ($OTR = 0,035 \text{ mg dia}^{-1}$) apresenta o pior desempenho.

Recorreu-se à análise estatística de forma a averiguar se existiam diferenças significativas entre modalidades, com um intervalo de confiança de 95%. Confirmou-se que todos os resultados seguiam uma distribuição normal e aplicou-se o teste *post-hoc* de Tukey. Obteve-se um valor de p de 0,002 que é inferior a 0,05 (nível de confiança de 95%), logo há diferenças estatisticamente significativas (Figura 25).

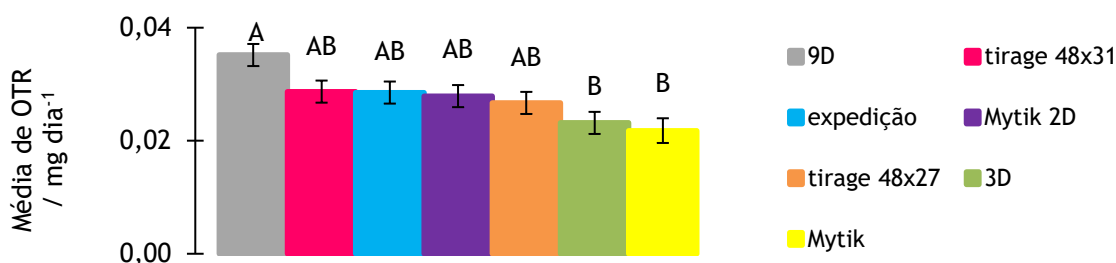


Figura 25 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste *post-hoc* de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de O_2 no efeito das rolhas.

Da análise estatística verifica-se que a rolha 9D se separa de forma clara das outras rolhas. A densidade muito menor desta rolha será a justificação para este resultado. Pelo contrário, a separação dos grupos Mytik e 3D do das rolhas de *tirage* e expedição é mais difícil de compreender, dado que apresentam densidades muito mais próximas.

4.4 Evolução do Dióxido de Carbono

4.4.1 Estudo do Efeito das Juntas

Estudos já apresentados anteriormente (na secção 4.2) demonstraram que a junta de cortiça natural não cumpria os requisitos mínimos para reter a pressão provocada pelo CO₂. Durante o acompanhamento de 3 meses de *tirage* em garrafa, comprovou-se a dificuldade em vedar corretamente as garrafas com todos os tipos de cápsulas usadas, uma vez que foi observada fuga de líquido e consequentemente perda de pressão. Desta forma, apenas foi considerada a pressão nas garrafas que não apresentaram fuga de líquido, isto é, 6 das 10 garrafas com junta de aglomerado, 7 das 10 garrafas das com TOP e TOPS e 9 garrafas das 10 com junta de cortiça natural. No gráfico da Figura 26 são apresentados os resultados obtidos com a média da pressão ao longo de 89 dias em garrafa.

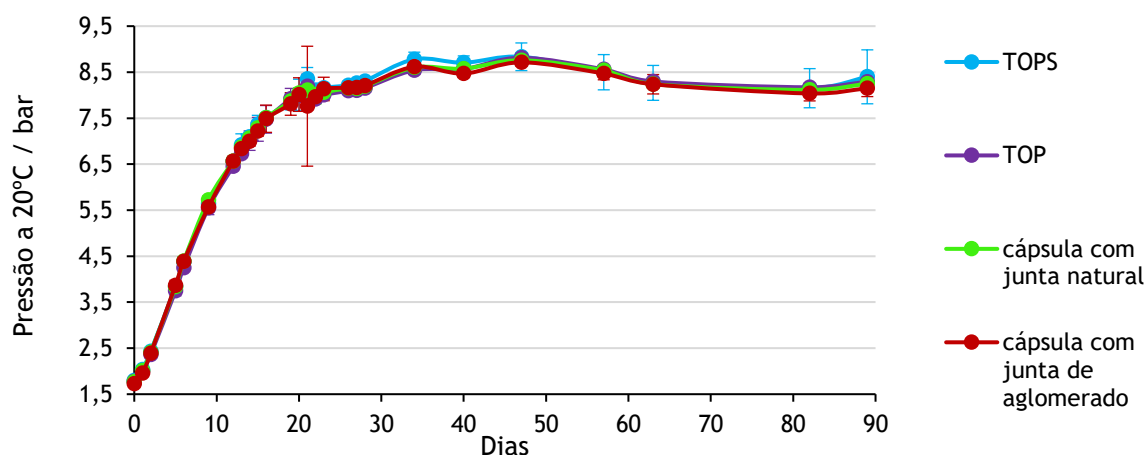


Figura 26 - Evolução da cinética de CO₂ ao longo do tempo, para estudo da junta nas cápsulas.

A cinética de CO₂ indica a atividade das leveduras para formação da espuma durante o 1º mês (comportamento logarítmico), seguido de um comportamento linear onde a pressão tende a estabilizar no seu valor máximo. A cápsula TOPS indica uma vedação ligeiramente superior ($P = 8,399$ bar). Comportamento expectável visto que possui um filme impermeável que impede as trocas gasosas com o meio exterior. Contudo a análise estatística realizada (teste de Tukey que compara as médias) não permite a exclusão de nenhuma modalidade testada, uma vez que todos os resultados obtidos se encontram dentro do intervalo de confiança de 95% (valor de $p = 0,538$) (Figura 27).

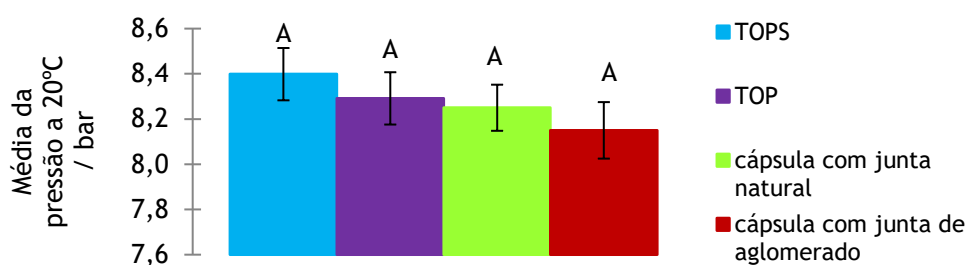


Figura 27 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste *post-hoc* de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de CO₂ no efeito das juntas.

Desta forma, verifica-se que a cortiça poderá ser uma boa alternativa ao plástico.

4.4.2 Estudo do Efeito do *Bidule*

Com auxílio do afrómetro, mediram-se 10 garrafas por modalidade. Os resultados da pressão a 20 °C encontram-se representados na Figura 28.

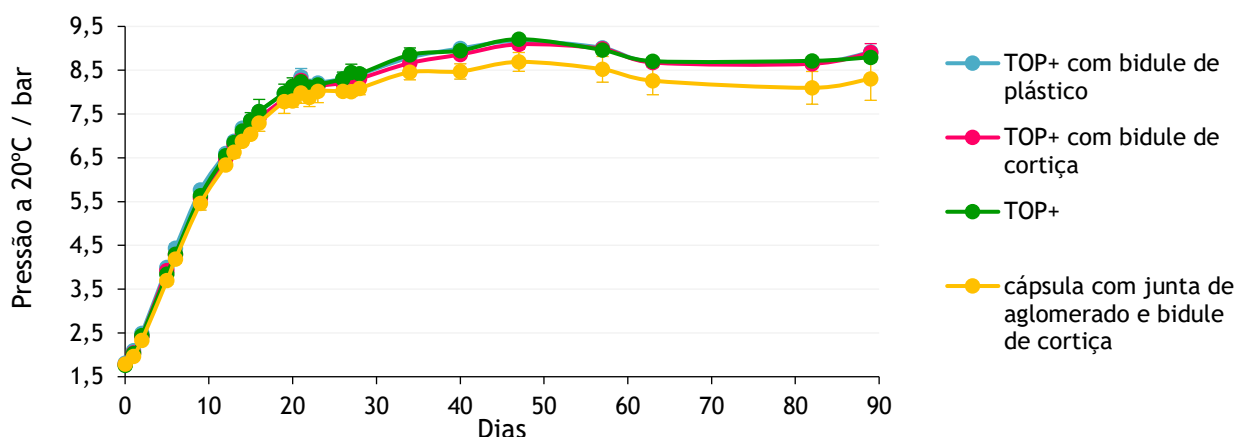


Figura 28 - Evolução da cinética de CO₂ ao longo do tempo, para estudo do *bidule* nas cápsulas.

Constatou-se o desenvolvimento da segunda fermentação durante o 1º mês, seguido de um desaceleramento da atividade das leveduras que se traduz na estabilização do valor da pressão. As modalidades com *bidule* de plástico ($P = 8,918$ bar), com *bidule* de cortiça ($P = 8,903$ bar) e sem *bidule* ($P = 8,797$ bar) apresentam valores extremamente próximos entre si, o que pode sugerir que o *bidule* de cortiça é capaz de desempenhar a mesma função que a peça atualmente utilizada em plástico. A modalidade correspondente à junta e ao *bidule* em cortiça, demonstra ter uma menor capacidade de retenção de pressão ($P = 8,303$ bar).

Estatisticamente, o valor de p é próximo de zero o que indica que há diferenças significativas, dentro do intervalo de confiança de 95% (Figura 29).

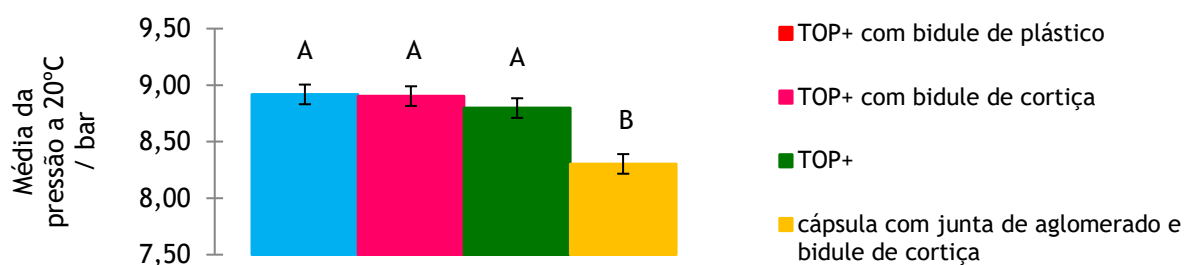


Figura 29 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste *post-hoc* de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de CO₂ no efeito do *bidule*.

4.4.3 Estudo do Efeito das Rolhas

Com auxílio do afrómetro mediu-se a pressão a 20 °C em todas as garrafas vedadas com as diferentes rolhas estudadas (Figura 30). Inicialmente a medição era realizada em 5 garrafas por modalidade, contudo o aumento de pressão não foi suportado por todas as garrafas, o que implicou uma amostragem diferente ao fim de 3 meses nas garrafas vedadas com rolha 9D (3 amostras) e com rolha *tirage* 48 mm × 31 mm (4 amostras).

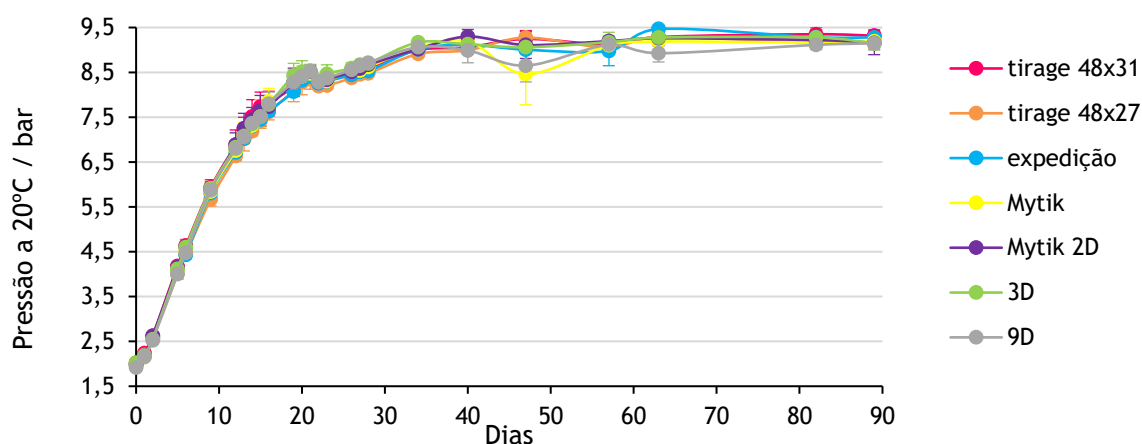


Figura 30 - Evolução da cinética de CO₂ ao longo do tempo, para estudo das rolhas.

Comparando as diferentes modalidades, verifica-se um comportamento logarítmico durante o 1º mês, seguido de um comportamento linear a longo do tempo. Todas as modalidades atingiram os 9 bar, todavia é a rolha de *tirage* 48 mm × 31 mm produzida na CHK que, até ao momento, oferece maior vedação à pressão formada ($9,32 \pm 0,07$ bar). Analisaram-se os dados estatisticamente, e através do teste de Shapiro-Wilk confirmou-se que todas as modalidades seguem uma distribuição normal. Posteriormente, verificou-se que não há diferenças significativas para um intervalo de confiança de 95%, uma vez que o valor de *p* calculado é maior que o nível de significância de 95% ($0,499 > 0,050$) (Figura 31).

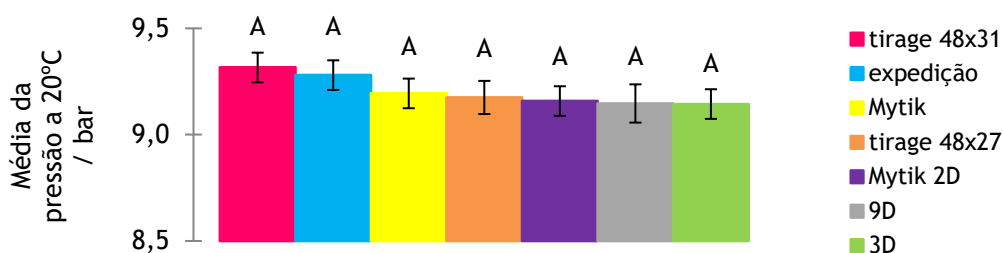


Figura 31 - Análise estatística (ANOVA) com resultados do teste *post-hoc* de Tukey, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para o estudo de CO₂ no efeito das rolhas.

4.5 Análise Sensorial

O gráfico da Figura 32 apresenta os resultados obtidos na prova sensorial, do vinho vedado com os diferentes vedantes em estudo (os valores individuais encontram-se no Apêndice A).

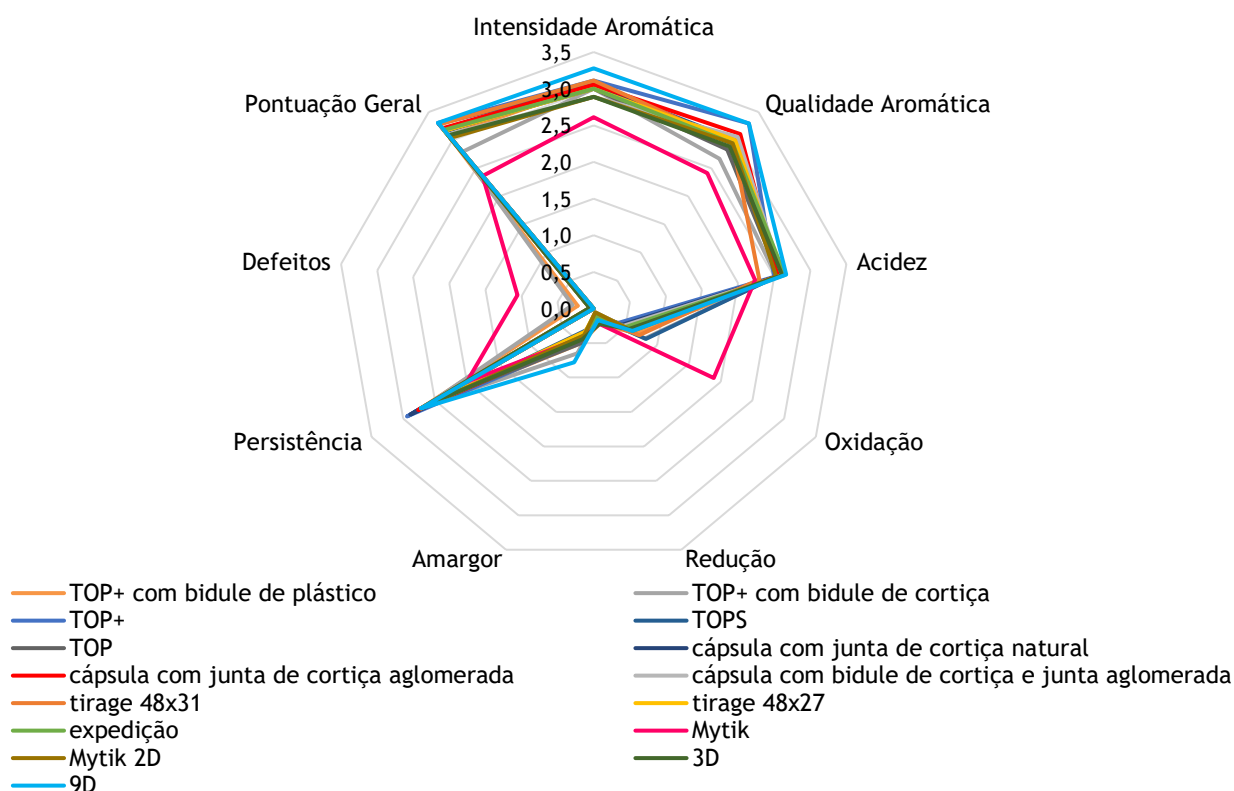


Figura 32 - Valor médio de cada parâmetro analisado sensorialmente ao fim de 3 meses em garrafa.

Através da análise da Figura 32 verifica-se uma oxidação mais acentuada no vinho vedado com rolhas Mytik e consequentemente um maior defeito. Relativamente à intensidade e qualidade aromáticas, parece haver um ligeiro destaque por parte da rolha 9D. Procedeu-se a uma análise estatística onde se observou que os dados não seguem uma distribuição normal para nenhum dos parâmetros avaliados. O teste de Shapiro-Wilk, com um intervalo de confiança de 95%,

apresentou valor de p inferior a 0,05. Realizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, que indicou que apenas existem diferenças estatisticamente significativas (a um nível de confiança de 95%) nos parâmetros “oxidação” e “defeitos” (Figura 33).

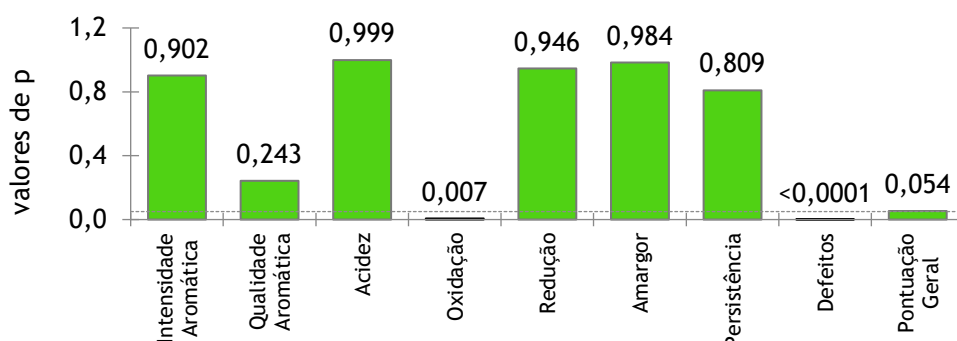


Figura 33 - Valores de significância estatística do teste de comparação de Kruskal-Wallis; variáveis com valor $p < 0,05$ (abaixo da linha a tracejado) apresentam resultados com diferenças estatisticamente significativas.

De forma a comparar as médias, aplicou-se o teste de comparação múltipla em pares de Dunn.

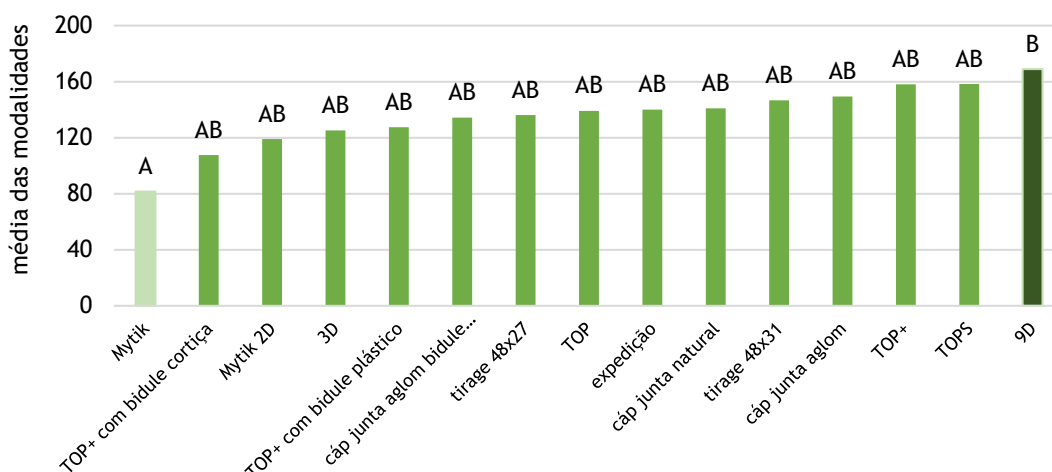


Figura 34 - Análise estatística (Kruskal-Wallis) com resultados do teste *post-hoc* de Dunn, onde diferentes letras representam diferentes grupos, para a análise sensorial.

Através da Figura 34, observa-se que o vinho vedado com rolha 9D permitiu um desenvolvimento aromático mais apreciado pelos provadores, contrariamente à rolha Mytik que apresentava sinais de oxidação.

4.6 Análise Química

A análise química sumária foi realizada a 45 garrafas de vinho vedadas com todas as modalidades de vedantes estudados (3 garrafas por cada uma das 15 modalidades). O valor médio obtido para cada modalidade consta na tabela seguinte:

Tabela 4 - Valores dos parâmetros químicos para cada modalidade.

Modalidade	SO ₂ livre / mg L ⁻¹	SO ₂ total / mg L ⁻¹	DO ₄₂₀
TOP+ com <i>bidule</i> plástico	33,7 ± 6,1	101,3 ± 8,1	0,072 ± 0,000
TOP+ com <i>bidule</i> cortiça	31,7 ± 1,2	92,0 ± 2,6	0,073 ± 0,001
TOP+	31,7 ± 1,2	100,0 ± 2,0	0,073 ± 0,001
TOPS	37,3 ± 1,5	106,3 ± 5,5	0,071 ± 0,001
TOP	33,3 ± 2,9	101,7 ± 2,5	0,071 ± 0,001
cáp. c/ junta natural	35,7 ± 3,5	95,3 ± 5,5	0,072 ± 0,001
cáp. c/ junta aglomerada	34,0 ± 3,0	91,7 ± 6,0	0,075 ± 0,001
cáp. c/ junta aglomerada e <i>bidule</i> cortiça	34,7 ± 3,2	91,7 ± 2,5	0,071 ± 0,001
tirage 48×31	34,3 ± 1,2	109,3 ± 4,2	0,073 ± 0,001
tirage 48×27	32,7 ± 4,9	99,0 ± 3,6	0,073 ± 0,001
expedição	31,7 ± 4,5	102,7 ± 9,2	0,073 ± 0,002
Mytik	< 8	54,0 ± 0,0	0,078 ± 0,001
Mytik 2D	30,3 ± 1,2	99,0 ± 8,5	0,075 ± 0,002
3D	32,0 ± 1,7	99,0 ± 3,5	0,073 ± 0,001
9D	33,3 ± 5,5	100,3 ± 3,8	0,071 ± 0,003

Através da análise da Tabela 4, verifica-se que os vinhos com rolha Mytik apresentam um comportamento mais diferenciado, isto é, um valor de SO₂ livre inferior ao limite de quantificação (8 mg L⁻¹), e uma concentração de SO₂ total na garrafa (54,0 mg L⁻¹) que também é baixa comparativamente às restantes modalidades. Relativamente à DO a 420 nm, o vinho apresentou o valor mais alto (0,078) o que sugere que a sua cor será ligeiramente mais acastanhada. Estes resultados indicam um vinho mais evoluído, facto que já tinha sido comprovado na análise sensorial. Realizou-se um teste de normalidade de Shapiro-Wilk ao conjunto dos dados, onde se verificou que não seguiam uma distribuição normal, isto é, o valor de p foi inferior a 0,05 (nível de confiança de 95%). Desta forma, prosseguiu-se com um teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, que indicou haver diferenças para as variáveis SO₂ total e DO₄₂₀ (Figura 35).

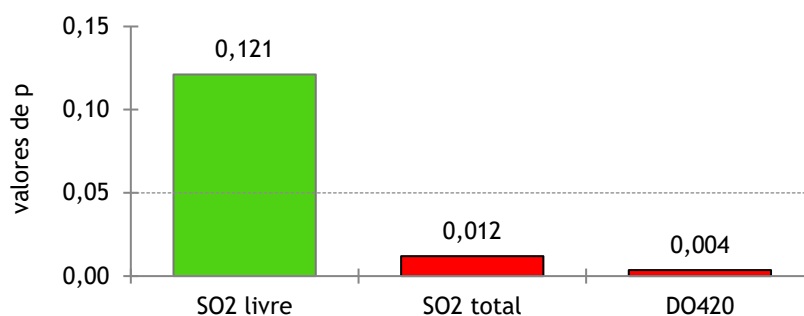


Figura 35 - Valores de significância estatística do teste de comparação de Kruskal-Wallis; variáveis com valor $p < 0,05$ (abaixo da linha a tracejado) apresentam resultados com diferenças estatisticamente significativas.

Relativamente às rolhas Mytik, verifica-se incoerência nos resultados obtidos através do método colorimétrico (que não apresentava sinais de permeabilidade ao O_2) e através das análises sensorial e química (que detetou um vinho oxidado). Esta não conformidade de resultados, não foi alvo de estudo por escassez de tempo. Deste modo, será necessário continuar a acompanhar a evolução da permeabilidade ao O_2 por intermédio do colorímetro, e ainda aguardar pelo próximo ponto de análise para averiguar se este comportamento se mantém nas garrafas com espumante.

5 Conclusões

Durante o período de 3 meses que foi possibilitado trabalhar os aspectos práticos da presente dissertação, estudou-se qual o impacto de rolhas e cápsulas relativamente à retenção de pressão e permeabilidade ao O_2 , para três componentes distintas.

As cápsulas, foram avaliadas tanto pelo efeito da junta como do *bidule*. A substituição da junta plástica por cortiça aglomerada é a que apresenta resultados mais favoráveis, contrariamente à cortiça natural que não suporta pressão acima de 7 bar. Até ao momento, a taxa de entrada de O_2 é constante e com valores aceitáveis, ao longo do tempo. Contudo será necessário aguardar por resultados ao fim de 1 ano para que o valor de OTR seja comparável com o valor teórico das cápsulas referência (TOPS e TOP). A cinética de CO_2 descrita pela cápsula com junta de aglomerado também é bastante positiva visto que acompanha as cápsulas referência.

O teste realizado ao efeito do *bidule*, pela análise de resultados referentes ao O_2 e CO_2 , sugere que esta peça não tem influência quanto à retenção da pressão. A substituição de *bidule* de plástico por *bidule* de cortiça parece ser uma boa alternativa.

Quanto às rolhas, o seu comportamento face à entrada de O_2 é coerente ao longo do tempo, sendo que a rolha com 3D apresenta o melhor desempenho até à data. Na perspetiva da vedação ao CO_2 , todas as rolhas são estatisticamente aceites.

Sensorialmente, não há diferenças significativas entre cápsulas e rolhas, à exceção dos parâmetros da oxidação e defeitos que apresentam diferenças significativas. Esta observação é provocada unicamente pela rolha Mytik que não deu sinais de impermeabilidade ao O_2 . Estes resultados são coerentes com a análise química realizada posteriormente que apresenta valores de SO_2 livre e total inferior às restantes modalidades, e ainda uma DO_{420} superior, indicativa da cor acastanhada resultante da oxidação do vinho. As restantes modalidades demonstram o correto desenvolvimento aromático e químico do espumante, o que sugere que as alternativas aplicadas não têm influência negativa no desencadear das reações e no *prise de mousse*.

Em suma, a cortiça parece vir a ser uma ótima alternativa ao plástico utilizado atualmente nas juntas das cápsulas e no *bidule*.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Ao fim de 3 meses de trabalho prático na empresa, recolhi resultados para o primeiro ponto de análise dos 4 previstos no engarrafamento. Avaliei os vedantes quanto à sua retenção de pressão e permeabilidade ao O₂. A avaliação do vinho após *tirage* fez-se por meio de análise sensorial descritiva.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Paralelamente ao projeto de dissertação, contactei com o trabalho desenvolvido no departamento de I&D da Amorim Cork, nomeadamente na deteção e quantificação de TCA através de cromatografia em fase gasosa. Acompanhei todo o processo de análise ao TCA, desde a maceração, receção e preparação de amostras, até ao tratamento e análise de cromatogramas para quantificação de TCA. Paralelamente, envolvi-me em projetos internos associados ao *tirage*, que já se encontram numa fase mais avançada de tempo de análise, o que me permitiu ganhar outra perspetiva do projeto de dissertação e compreender a sua envolvência.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

No decorrer deste projeto surgiram algumas limitações que interferiram com o plano inicialmente estabelecido. As parcerias com empresas internacionais (sediadas em França e Itália) e a necessidade de envio e receção de encomendas foi prejudicada pelo surto de COVID-19.

A tentativa de testar diferentes efeitos nas mesmas condições nem sempre foi viável, nomeadamente na avaliação da permeabilidade ao O₂. Não foi possível aplicar o método colorimétrico no teste às cápsulas, uma vez que o aparelho apenas permite a leitura em garrafas de 37,5 cL que não possuem marisa torando impossível o correto ajuste das cápsulas ao gargalo.

A coincidência com o período de férias da Caves de S. Domingos obrigou à interrupção do *rémuage*. Esta estava prevista para o mês de agosto, mas como só foi feita a 14 de setembro, não foi possível a análise química mais pormenorizada do vinho a tempo da entrega desta dissertação.

O plano experimental inicialmente delineado prevê mais 4 tempos de análise, de forma a dar continuidade ao presente projeto e compreender qual o desenvolvimento no comportamento dos vedantes durante o *tirage*.

Adicionalmente, com o objetivo de reduzir a probabilidade de fuga de líquido e gás através das cápsulas, idealiza-se produzir e testar uma cápsula destinada à junta de cortiça, de forma a averiguar possíveis diferenças na vedação da garrafa.

6.4 Apreciação Final

A oportunidade de terminar o meu percurso académico com um estágio em ambiente empresarial permitiu-me alargar conhecimentos e contactar com uma área de negócio tão versátil quanto é o mundo da cortiça. A pandemia de COVID-19 veio forçar uma paragem nos trabalhos práticos, contudo, o reajuste feito, não impediu a conclusão do trabalho inicialmente proposto e ainda contribuiu para o desenvolvimento pessoal ao lidar com imprevistos, que acredito vir a ser útil num futuro ambiente profissional.

7 Referências

- [1] S. A. Corticeira Amorim, S.G.P.S., «Relatório Anual Consolidado 2019», 2020.
- [2] Comité Champagne, «Tirage en bouteille et prise de mousse». Disponível em: <https://www.champagne.fr/fr/vigne-vin/elaboration/tirage-en-bouteille-et-prise-de-mousse>. [Acedido: 18-Mar-2020].
- [3] Sogrape Vinhos Portugal, «Sogrape Vinhos - Glossário». Disponível em: <https://www.sograpevinhos.com/glossario>. [Acedido: 17-Jun-2020].
- [4] J. Graça e H. Pereira, «Suberina: o polímero responsável pelas propriedades da cortiça», *II Congr. For. Español*, pp. 225-228, 1997.
- [5] M. de Jesus Nunes Ramos, «A qualidade da cortiça e a sua relação com a expressão génica no felogénio de *Quercus suber*», 2011.
- [6] Amorim Cork, «Matéria-Prima E Processo Produtivo - A Cortiça e o Vinho - Amorim Cork». Disponível em: <https://www.amorimcork.com/pt/a-cortica-e-o-vinho/materia-prima-e-processo-produtivo/>. [Acedido: 18-Mar-2020].
- [7] APCOR, «Realcork - Sobreiro». Disponível em: <https://www.apcor.pt/montado/sobreiro/>. [Acedido: 16-Mar-2020].
- [8] M. Silva, «Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais: A cortiça - suas características e propriedades», *Utad*, 2010.
- [9] Bruno Duteurtre, *Le Champagne - de la tradition à la science*. Paris: Editions TEC&DOC, 2010.
- [10] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandas, V. M. Correlo, L. F. Boesel, e R. L. Reis, «Cork: Properties, capabilities and applications», *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, n. 6, pp. 345-365, 2005, doi: 10.1179/174328005X41168.
- [11] «Spark - Portfólio Produto - Portfólio - Amorim Cork». Disponível em: <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/d/spark/223/>. [Acedido: 16-Mar-2020].
- [12] «Rolhas, Unidades de Negócio - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça». Disponível em: <https://www.amorim.com/unidades-de-negocio/rolhas/>. [Acedido: 18-Mar-2020].
- [13] APCOR, «Realcork - Rolhas de Champanhe». Disponível em: <https://www.apcor.pt/produtos/rolhas/rolhas-de-champanhe/>. [Acedido: 18-Mar-2020].

- [14] ADEGA, «Espumantes produzidos com o método champenoise», 86, Dez-2012.
- [15] Laércio Spadari, «Influência da Cepa de Levedura na Composição de Vinhos Espumantes Elaborados pelo Método Tradicional», Universidade de Caxias do Sul Instituto de Biotecnologia, 2013.
- [16] Institut Oenologique de Champagne, «Jetting». Disponível em: <https://ioc.eu.com/fr/prestations-vinicoles/>.
- [17] Jornal Oficial das Comunidades Europeias, «Regulamento (CE) Nº1428/96 Do Conselho de 26 de Junho de 1996».
- [18] Comité Champagne, «La maturation sur lies». Disponível em: <https://www.champagne.fr/fr/vigne-vin/elaboration/maturation-sur-lies>. [Acedido: 18-Mar-2020].
- [19] Comité Champagne, «Le remuage». Disponível em: <https://www.champagne.fr/fr/vigne-vin/elaboration/le-remuage>. [Acedido: 18-Mar-2020].
- [20] The Drink Business, «Champagne to reduce Sulphur Dioxide», 2014.
- [21] The World of Fine Wine, «Jet-Age Fizz», 2015.
- [22] Comité Champagne, «Le Dosage». Disponível em: <https://www.champagne.fr/fr/vigne-vin/elaboration/dosage-liqueur-d-expedition>. [Acedido: 13-Jul-2020].
- [23] M. Valade, D. Bunner, I. Tribaut-Sohier, D. Tusseau, e D. Moncomble, «Le gaz carbonique et l'oxygène lors de l'élaboration du champagne», *Rev. Française d'OEnologie*, vol. 246, 2011.
- [24] P. Lopez, «Etude des phénomènes oxydatifs pendant le vieillissement des vins en bouteille. Rôle de l'obturateur.», *Gd. Prix l'Académie Amorim*, 2006.
- [25] M. Valade *et al.*, «Le gaz carbonique et l'oxygène lors de l'élaboration du champagne», *Le Vign. Champen.*, vol. 6, pp. 54-77, 2012.
- [26] I. Tribaut-Sohier, M. Valade, e D. Moncomble, «Les capsules de tirage - Leur caractérisation par mesure des transferts d'oxygène par chimiluminescence», Paris, 2014.
- [27] G. Liger-Belair, M. Bourget, C. Cilindre, H. Pron, e G. Polidori, «Champagne cork popping revisited through high-speed infrared imaging: The role of temperature», *J. Food Eng.*, vol. 116, n. 1, pp. 78-85, 2013, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.11.006.
- [28] Iowa State University of Science and Technology, «Carbon Dioxide - 'Tis the Season for Bubbles!», 2019. Disponível em: <https://www.extension.iastate.edu/wine/carbon->

- dioxide---‘tis-season-bubbles. [Acedido: 30-Jul-2020].
- [29] B. Villedéy, A. Becker-Tonnellier, S. Collas, e A. Descôtes, «Transferts d’oxygène par les capsules de tirage», *Le Vign. Champen.*, pp. 42-54, 2019.
- [30] PE.DI, «Notre histoire». Disponível em: <https://www.pe-di.com/notre-histoire/?lang=fr>. [Acedido: 17-Fev-2020].
- [31] PE.DI, «Capsules Couronne pour Seconde Fermentation en Bouteille». Disponível em: <https://www.pe-di.com/capsules-couronne-pour-seconde-fermentation-en-bouteille/?lang=fr#1542903668833-5cfded59-efb5>. [Acedido: 17-Fev-2020].
- [32] Amorim Cork, «Neutrocork - Portfólio». Disponível em: <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/d/neutrocork/226/>. [Acedido: 15-Jul-2020].
- [33] DIAM, «Mytik DIAM for Sparkling Wines». Disponível em: <https://www.diam-closures.com/wine-cork-closures-tca-free-diam-mytik-altop#mytik-diam-for-sparkling-wines>. [Acedido: 15-Jul-2020].
- [34] EGITRON, «Ficha Técnica MedCork».
- [35] EGITRON, «Ficha Técnica CITcork».
- [36] P. Lopes, C. Saucier, e Y. Glories, «Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, n. 18, pp. 6967-6973, Set. 2005, doi: 10.1021/jf0404849.
- [37] Paula Dias Silva, «Métodos de análise da cinética de entrada de oxigénio em garrafa de vinho tranquilo e espumante por quimioluminescência», FEUP, 2014.
- [38] Konica Minolta Sensing Europe B.V., «colorímetro KONICA MINOLTA CR-5». Disponível em: <https://www5.konicaminolta.eu/en/measuring-instruments/products/colour-measurement/spectrophotometers-bench-top/cr-5/introduction.html>. [Acedido: 17-Ago-2020].
- [39] The Australian Wine Research Institute, «Understanding total package oxygen», 2019.
- [40] R. Jung, C. Schussler, B. Hamdorf, J. Lay, F. Seckler, e J. Seckler, «Oxygen transfer into wines through different types of PET bottles», *Mitteilungen Klosterneubg.*, vol. 61, pp. 82-90, 2011.
- [41] PreSens, «How does an oxygen sensor work?». Disponível em: <https://www.presens.de/support-services/faqs/question/how-does-an-oxygen-sensor-work-3>.
- [42] FT System, «Manual do utilizador do Lsensor-EVO-1_CO2v10». .

- [43] OIV, «Chromatic Characteristics», 2009.
- [44] Cetie (International Technical Center for Bottling), «Guião de Engarrafamento para Tirage n° 3», 2020.
- [45] PreSens, «Oxygen Sensor Spot SP-PSt3-NAU». Disponível em: <https://www.presens.de/products/detail/oxygen-sensor-spot-sp-pst3-nau>. [Acedido: 02-Set-2020].

Anexo A - Perfil do gargalo das garrafas utilizadas

Neste anexo estão apresentados os perfis obtidos na CHK, das garrafas utilizadas ao longo deste projeto.

A1 Garrafa de Champanhe de 75 cL

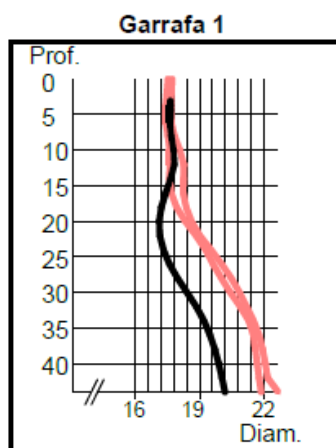
Controlo de Gargalos de Garrafas		Data: 14/09/2020
Champcork		Pagina 1
Cód. Ensaio:	34/2020	Cliente: I&D
Garrafa:	CHAMPANHE	Fornecedor: SAINT GOBAIN MONDEGO
Marca do Molde:		Operador: LUZ MAIA
Profundidade: 44 (mm)	Dist. do Topo: 3 (mm)	Resolução: 2 mm
Data:	2020-set-14	Responsável:
Observações:	Garrafa castanha	

Profundidade (mm)	Garrafa 1 (mm)	Conicidade
3,0	17,64	0,00
4,0	17,62	-0,02
6,0	17,62	-0,02
8,0	17,68	0,04
10,0	17,80	0,16
12,0	17,82	0,18
14,0	17,66	0,02
16,0	17,44	-0,20
18,0	17,23	-0,41
20,0	17,13	-0,51
22,0	17,16	-0,48
24,0	17,32	-0,32
26,0	17,60	-0,04
28,0	17,98	0,34
30,0	18,42	0,78

(continuação)		
Profundidade (mm)	Garrafa 1 (mm)	Conicidade
32,0	18,85	1,21
34,0	19,21	1,57
36,0	19,48	1,84
38,0	19,70	2,06
40,0	19,88	2,24
42,0	20,04	2,40
44,0	20,17	2,53

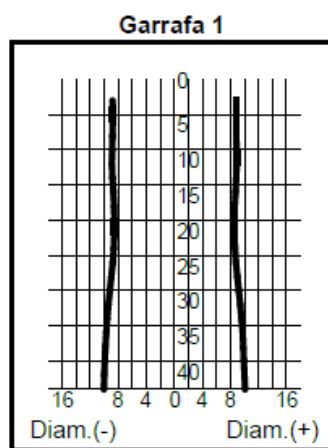
Desenho pormenorizado «0 Graus (mm)

Escala 1:1



Perfil do Gargalo «0 Graus (mm)

Escala 1:1



A.2 Garrafa Transparente de 37,5 cL

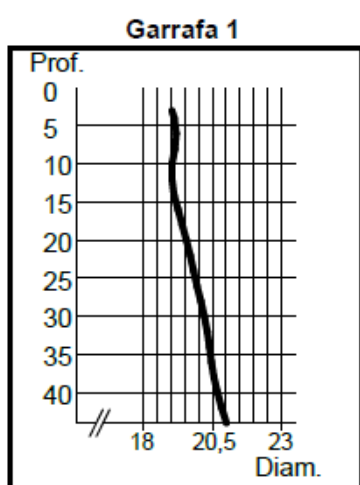
	Controlo de Gargalos de Garrafas		Data: 14/09/2020
	Champcork		Pagina 1
Cód. Ensaio:	36/2020	Cliente:	I&D
Garrafa:	VINHO	Fornecedor:	SAINT GOBAIN
Marca do Molde:		Operador:	LUZ MAIA
Profundidade: 44 (mm)	Dist. do Topo: 3 (mm)	Resolução:	2 mm
Data:	2020-set-14	Responsável:	
Observações:	Garrafa Branca 37,5 cL :52 mm :305 g		

Profundidade (mm)	Garrafa 1 (mm)	Conicidade
3,0	19,05	0,00
4,0	19,13	0,08
6,0	19,20	0,15
8,0	19,15	0,10
10,0	19,05	0,00
12,0	19,05	0,00
14,0	19,12	0,07
16,0	19,26	0,21
18,0	19,41	0,36
20,0	19,56	0,51
22,0	19,70	0,65
24,0	19,82	0,77
26,0	19,95	0,90
28,0	20,08	1,03
30,0	20,21	1,16
32,0	20,31	1,26
34,0	20,40	1,35
36,0	20,47	1,42
38,0	20,56	1,51
40,0	20,68	1,63

(continuação)		
Profundidade (mm)	Garrafa 1 (mm)	Conicidade
42,0	20,84	1,79
44,0	21,01	1,96

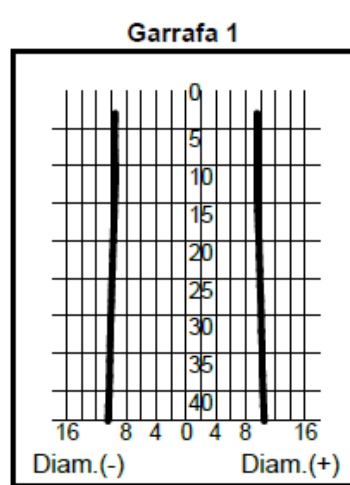
Desenho pormenorizado «0 Graus (mm)

Escala 1:1



Perfil do Gargalo «0 Graus (mm)

Escala 1:1



A.3 Garrafa de Champanhe Transparente de 75 cL

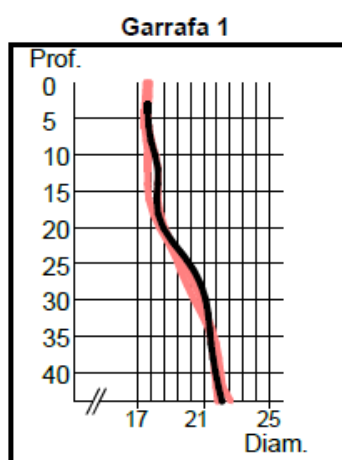
	Controlo de Gargalos de Garrafas		Data: 14/09/2020
	Champcork		Pagina 1
Cód. Ensaio:	35/2020	Cliente:	I&D
Garrafa:	CHAMPANHE	Fornecedor:	Barbosa & Almeida
Marca do Molde:		Operador:	LUZ MAIA
Profundidade: 44 (mm)	Dist. do Topo: 3 (mm)	Resolução:	2 mm
Data:	2020-set-14	Responsável:	
Observações:	Garrafa Branca		

Profundidade (mm)	Garrafa 1 (mm)	Conicidade
3,0	17,62	0,00
4,0	17,62	0,00
6,0	17,67	0,05
8,0	17,81	0,19
10,0	18,06	0,44
12,0	18,25	0,63
14,0	18,23	0,61
16,0	18,16	0,54
18,0	18,23	0,61
20,0	18,55	0,93
22,0	19,12	1,50
24,0	19,81	2,19
26,0	20,42	2,80
28,0	20,85	3,23
30,0	21,12	3,50
32,0	21,27	3,65
34,0	21,37	3,75
36,0	21,45	3,83
38,0	21,57	3,95
40,0	21,72	4,10

(continuação)		
Profundidade (mm)	Garrafa 1 (mm)	Conicidade
42,0	21,90	4,28
44,0	22,10	4,48

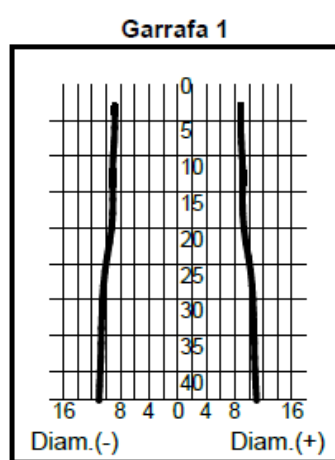
Desenho pormenorizado «0 Graus (mm)

Escala 1:1



Perfil do Gargalo «0 Graus (mm)

Escala 1:1



Anexo B - Dados referentes à calibração do equipamento de fotoluminescência

No presente anexo apresentam-se os dados utilizados para calibrar o equipamento Fibox 4 trace, específico para os sensores PSt3, utilizados para quantificação de O₂.

Tabela B.1 - Valores para calibração do equipamento de fotoluminescência para os sensores PSt3.

Pressão Atmosférica		975 hPa			
	Sinal da Fase / °	Intervalo de Validação / °	Temperatura / ° C	Intervalo de Validação / ° C	Amplitude / µV
Calibração 0 0% ar saturado	60,48	58,00 - 62,00	20,0	18,0 - 22,0	77 229,1
2ª Calibração 100% ar saturado	27,57	25,00 - 29,00	20,0	18,0 - 22,0	32 064,4
Tempo de resposta [t ₉₀]		< 60 s			
Intervalo de Validação		< 60 s			
Constantes do Sensor					
f1 = 0,808		dPhi1 = - 0,0803		dKSV1 = 0,000433	
m = 29,87		dPhi2 = 0,0		dKSV2 = 0,0	

Anexo C - Características e Propriedades dos Sensores PSt3

Neste anexo apresentam-se as características e propriedades dos sensores PSt3 utilizados para quantificação de O₂ pelo método da fotoluminescência [45].

Tabela C.1 - Características dos sensores PSt3.

Especificações	O ₂ gasoso e dissolvido	O ₂ dissolvido
Intervalo de Medição	0 - 100% O ₂	0 - 45 mg L ⁻¹
	0 - 1000 hPa	0 - 1400 µmol L ⁻¹
Limite de Detecção	0,03% O ₂	15 ppb
Resolução	± 0,01% O ₂ até 0,21% O ₂	± 0,004 mg L ⁻¹ até 0,091 mg L ⁻¹
	± 0,1% O ₂ até 20,9% O ₂	± 0,04 mg L ⁻¹ até 9,1 mg L ⁻¹
	± 0,1 hPa até 2 hPa	± 0,14 µmol L ⁻¹ até 2,83 µmol L ⁻¹
	± 1 hPa até 207 hPa	± 1,4 µmol L ⁻¹ até 283,1 µmol L ⁻¹
Precisão	± 0,4% O ₂ até 20,9% O ₂	
	± 0,05% O ₂ até 0,2% O ₂	
Intervalo de Temperatura	0 - 50 °C	
Tempo de Resposta (t ₉₀)	< 6 s	< 40 s

Tabela C.2 - Propriedades dos sensores PSt3

Compatibilidade	Soluções aquosas, etanol, metanol
Não há interferência na sensibilidade com	pH 1 - 14; CO ₂ , H ₂ S, SO ₂ , Espécies iônicas
Há interferência na sensibilidade com	Solventes orgânicos (acetona, tolueno, clorofórmio ou cloreto de metileno), Gás cloro
Procedimento de esterilização	Óxido de etileno (EtO); Radiação gama
Procedimento de limpeza	Limpeza no local; 3% H ₂ O ₂ , agentes ácidos (HCl, H ₂ SO ₄) máx. 4 - 5%
Calibração	Dois pontos convencionais de calibração em ambiente livre de O ₂ (azoto, sulfito de sódio) e ambiente de ar saturado
Estabilidade de armazenamento	60 meses desde que o sensor seja armazenado no escuro

Anexo D - Relatório da validação das juntas

D.1 - Teste às juntas de cortiça natural



DOSSIER TEST GUARNIZIONI SUGHERO MICROAGGLOMERATO

24/06/2020

1 TEST INSERIMENTO IN CORONA 29 -IN AUTOMATICO SU LINEA TC02

OK



2 TEST SERTISSAGE P/NP 2,4 2,8 CON SPESSORE REGOLAZIONE " TOP"

OK



3 TEST 1 TENUTA PRESSIONE 2,4 2,8 SENZA BIDULE E CON BIDULE

KO



CON BIDULE 1,5 BAR

SENZA BIDULE 1 BAR

DOSSIER TEST GUARNIZIONI SUGHERO MICROAGGLOMERATO



D.2 - Teste às juntas de cortiça aglomerada

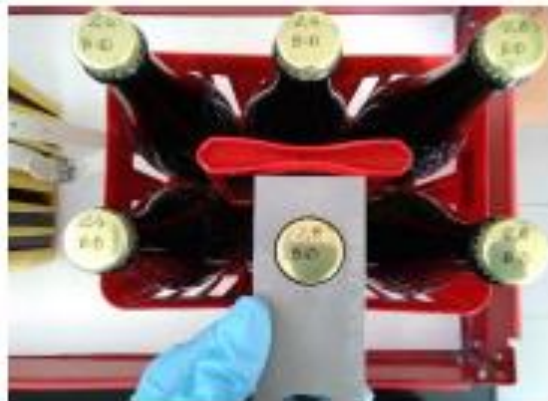




DOSSIER TEST GUARNIZIONI AGGLOMERATO

2 TEST SERTISSAGE P/NP 2,4 2,8 CON SPESSORE REGOLAZIONE " TOP" CON BIDULE E SENZA

OK



3 TEST 1 TENUTA PRESSIONE 2,4 2,8 SENZA BIDULE E CON BIDULE

OK



MIN	7,06 Bar
MAX	10 Bar



DOSSIER TEST GUARNIZIONI AGGLOMERATO

* stato sessione *

03/07/2020

20200703-115302

Tappi	03/07/2020	Bottiglie
Fornitore:		Fornitore:
Riferimento:	0432-2020	Riferimento:
Parte:		Parte:

Lines : TC mix

Numero di misure:	12	Mis min:	7,06	Mis mass:	10,13
Media:	9,07	Scarto tipo:	1,12	% qualità:	16,67

*	Numero di Testa	Misura	Ora	Valutazione
1	1	9,10	12:56	Forte
2	2	7,63	12:56	Ok
3	3	7,06	12:56	Ok
4	4	9,10	12:56	Forte
5	5	10,13	12:56	Molto Forte
6	6	8,06	12:56	Forte
7	7	8,06	12:56	Forte
8	8	10,13	12:56	Molto Forte
9	9	10,13	12:56	Molto Forte
10	10	9,12	12:56	Forte
11	11	10,13	12:56	Molto Forte
12	12	10,13	12:56	Molto Forte

2,4 mm No
bidule2,8 mm No
bidule

,4 mm bidule

,8 mm bidule

Numero di misure: 12

Nota:

Tipo soglia:	TAPPI CORONA			
S.1:	5,00	S.2:	7,00	
S.3:	8,00	S.4:	10,00	

Bar

Numero di sogli 4

TEST DISCHI SUGHERO AMORIN
 1-3 TC29BS 2,4MM
 4-6 TC29BS 2,8MM
 7-9 TC29BS 2,4MM + BID
 10-12 TC29BS 2,8MM + BID

Apêndice A - Resultados da Análise Sensorial

Na tabela seguinte encontram-se as médias e respetivo desvio-padrão dos resultados obtidos para cada modalidade testadas a cada parâmetro, sendo que a escala vai de 0 (nenhuma intensidade) a 5 (muita intensidade).

Tabela A. 1 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelos provadores.

Modalidade	Intensidade Aromática	Qualidade Aromática	Acidez	Oxidação	Redução	Amargor	Persistência	Defeitos	Pontuação Geral
TOP+ com <i>bidule</i> de plástico	3,1 ± 0,7	2,9 ± 0,7	2,6 ± 1,0	0,7 ± 0,8	0,2 ± 0,5	0,5 ± 0,6	2,7 ± 1,0	0,2 ± 0,5	3,1 ± 0,5
TOP+ com <i>bidule</i> de cortiça	3,0 ± 0,8	2,7 ± 1,0	2,5 ± 1,0	0,8 ± 1,1	0,1 ± 0,3	0,6 ± 0,9	2,6 ± 0,7	0,3 ± 0,8	2,8 ± 0,9
TOP+	3,1 ± 0,5	3,3 ± 0,5	2,5 ± 1,0	0,4 ± 0,6	0,1 ± 0,3	0,5 ± 0,6	2,9 ± 0,7	0,1 ± 0,2	3,3 ± 0,5
TOPS	3,1 ± 0,6	3,0 ± 0,6	2,5 ± 1,0	0,8 ± 1,1	0,1 ± 0,3	0,3 ± 0,5	2,8 ± 0,9	0,0 ± 0,0	3,3 ± 0,4
TOP	3,0 ± 0,7	2,8 ± 0,5	2,6 ± 1,0	0,5 ± 0,7	0,1 ± 0,2	0,5 ± 0,7	2,6 ± 0,9	0,1 ± 0,2	3,2 ± 0,3
cápsula com junta natural	3,1 ± 0,6	2,9 ± 0,4	2,6 ± 1,1	0,4 ± 0,7	0,2 ± 0,4	0,3 ± 0,5	2,9 ± 0,7	0,0 ± 0,0	3,2 ± 0,4
cápsula com junta aglomerada	3,1 ± 0,6	3,1 ± 0,5	2,6 ± 1,0	0,5 ± 0,8	0,2 ± 0,5	0,4 ± 0,6	2,8 ± 0,7	0,0 ± 0,0	3,2 ± 0,3
cápsula com <i>bidule</i> de cortiça e junta aglomerada	2,9 ± 0,7	3,1 ± 0,6	2,6 ± 1,0	0,5 ± 0,5	0,2 ± 0,4	0,4 ± 0,5	2,6 ± 0,8	0,0 ± 0,0	3,1 ± 0,4
<i>tirage</i> 48x31	3,1 ± 0,7	2,9 ± 0,6	2,3 ± 1,2	0,7 ± 1,0	0,2 ± 0,4	0,4 ± 0,6	2,6 ± 0,7	0,0 ± 0,0	3,3 ± 0,6
<i>tirage</i> 48x27	3,0 ± 0,7	3,0 ± 0,6	2,6 ± 1,0	0,6 ± 0,7	0,1 ± 0,2	0,3 ± 0,5	2,7 ± 0,8	0,1 ± 0,2	3,2 ± 0,3
expedição	3,0 ± 0,6	2,9 ± 0,7	2,6 ± 1,0	0,5 ± 0,6	0,1 ± 0,3	0,4 ± 0,6	2,7 ± 0,9	0,0 ± 0,0	3,2 ± 0,4
Mytik	2,6 ± 1,1	2,4 ± 1,1	2,2 ± 1,1	1,9 ± 1,1	0,2 ± 0,5	0,4 ± 0,5	2,0 ± 1,2	1,1 ± 1,3	2,4 ± 1,0
Mytik 2D	2,9 ± 0,7	2,9 ± 0,6	2,5 ± 1,1	0,6 ± 0,8	0,1 ± 0,2	0,4 ± 0,6	2,7 ± 0,8	0,1 ± 0,2	3,0 ± 0,4
3D	2,9 ± 0,7	2,9 ± 0,5	2,6 ± 1,0	0,6 ± 0,7	0,2 ± 0,4	0,4 ± 0,5	2,6 ± 0,9	0,1 ± 0,2	3,1 ± 0,4
9D	3,3 ± 0,7	3,3 ± 0,6	2,7 ± 1,0	0,6 ± 0,8	0,2 ± 0,4	0,8 ± 0,9	2,7 ± 0,8	0,0 ± 0,0	3,3 ± 0,4