



M 2021

AVALIAÇÃO DA PERMEABILIDADE E CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE PRESSÃO DE DIFERENTES TIPOS DE VEDANTES PARA VINHOS ESPUMANTES

MIGUEL AUGUSTO BRAGA DE OLIVEIRA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Avaliação da permeabilidade e capacidade de retenção de pressão de diferentes tipos de vedantes para vinhos espumantes

Dissertação de Mestrado

de

Miguel Augusto Braga de Oliveira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Amorim Cork - Departamento de Investigação & Desenvolvimento

AMORIM CORK

Orientador na FEUP: **Doutor Gabriel Bernardo**

Coordenador na Amorim Cork: **Professor Doutor Miguel Cabral**



março de 2021

Agradecimentos

A tese é um projeto individual, porém não poderia deixar de agradecer a todos aqueles que contribuíram para a realização da mesma.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à empresa Amorim Cork pela oportunidade e pelo apoio que foi disponibilizado durante o desenvolvimento da minha dissertação de mestrado.

Ao Professor Doutor Miguel Cabral, meu orientador na Amorim Cork, agradeço pelo apoio e conhecimento transmitido ao longo deste período.

Ao Doutor Gabriel Bernardo, pelo auxílio que prestou na realização da presente dissertação.

Ao Doutor Francisco Campos pelo acompanhamento, conhecimento transmitido, disponibilidade e prontidão que demonstrou ao longo deste projeto.

Ao laboratório da Amorim Champcork, nomeadamente à Bruna Maciel, por toda a ajuda facultada.

Ao laboratório do I&D, nomeadamente à Engenheira Ana Malheiro, Andreia Oliveira, Catarina Pereira, Catarina Ribeiro, Cláudia e Joaquina Laranjeira, pela boa disposição e disponibilidade prestada.

Aos meus pais e irmão, que me acompanharam e tornaram possível esta jornada. Pelos conselhos, apoio e valores que me passaram durante o meu percurso académico e pessoal e me fizeram chegar até aqui, o meu maior obrigado.

Resumo

O espumante é um vinho cuja principal particularidade é a sua quantidade significativa de dióxido de carbono dissolvido, responsável pela sua efervescência característica. Este nível acentuado de CO_2 é conferido através de uma segunda fermentação pela qual este tipo de vinho é submetido, conferindo uma pressão total na garrafa entre os 6 e 9 bar. O consumo de oxigénio, que ocorre durante a segunda fermentação, faz com que este esteja presente em baixas concentrações no vinho o que origina uma tendência de entrada de ar na garrafa. O ingresso excessivo de O_2 é indesejado uma vez que influencia negativamente as propriedades aromáticas e visuais do vinho. Como tal, as rolhas utilizadas para vedar as garrafas de espumante devem apresentar uma boa capacidade de retenção de gases, sendo fundamental conhecer e comparar os desempenhos dos principais tipos de vedantes comercializados assim como saber se a via de transmissão dos gases entre a garrafa e a atmosfera ocorre pelo interior da rolha ou pela interface desta com o vidro do gargalo.

Para isso, testaram-se cinco tipos de rolha diferentes que se distinguem pelo número de discos de cortiça natural e pela granulometria do aglomerado. Foram engarrafados vinhos e soluções-modelo com rolhas de aglomerado, rolhas de um disco, rolhas de dois discos, rolhas de três discos e rolhas de microaglomerado, as quais foram analisadas com recurso ao afrómetro a laser para acompanhamento da evolução da pressão. Para a deteção da entrada de oxigénio, desenvolveu-se um método colorimétrico totalmente novo, baseado no escurecimento do azul de metileno quando este passa da sua forma reduzida (incolor) à sua forma oxidada (azul/violeta). Em paralelo, acompanhou-se a evolução da cor de um vinho espumante rosé, engarrafado com as diferentes rolhas usadas no ensaio. O estudo das vias de transmissão dos gases foi realizado com recurso à implementação de três condições de selagem: uma correspondeu ao conjunto gargalo-rolha não-selado; outra ao conjunto selado; a restante ao gargalo-rolha com interface selada.

Os dados recolhidos ao fim dos dois meses iniciais deste projeto, previsto para ter a duração de dois anos, não permitiram ainda observar diferenças estatisticamente significativas, exceto na retenção de pressão nas diferentes condições de selagem, onde as rolhas não-seladas apresentaram uma perda de pressão significativa em relação às restantes condições. Relativamente ao método colorimétrico que foi desenvolvido, a rolha aglomerada revelou uma menor entrada de oxigénio enquanto que a rolha 3 discos foi a que originou um maior escurecimento do azul de metileno, o que está de acordo com os dados obtidos previamente com outros métodos do mesmo tipo.

Palavras Chave:

cortiça, rolha, espumante, dióxido de carbono, oxigénio

Abstract

Sparkling wine has the specific particularity, among other wines, of containing a significant amount of dissolved carbon dioxide, responsible for its characteristic effervescence. This high level of CO₂ is provided by subjecting the wine to a second fermentation step, giving rise to a total pressure between 6 and 9 bar. The consumption of oxygen that occurs during the second fermentation step, reduces its concentration in the wine which creates a tendency for air to enter the bottle. The excessive ingress of O₂ is undesirable as it negatively influences the aromatic and visual properties of the wine. As such, the corks used to seal sparkling wine bottles must have good gas retention properties, so it is essential to know and compare the performance of the major types of seals.

To this end, five different types of stoppers were tested, which are distinguished by the number of natural cork discs and by the particle size of the agglomerate. Wines and model solutions were bottled with agglomerate stoppers, one disc stoppers, two discs stoppers, three discs stoppers and micro agglomerate stoppers were used, which were analyzed using a laser aphrometer to monitor the pressure evolution. To detect the ingress of oxygen, a new colorimetric method was developed, based on the darkening of methylene blue when it changes from its reduced (colorless) to its oxidized (blue/violet) form. Simultaneously, the color evolution of a *rosé* sparkling wine was monitored, bottled with the different corks used in the trial. The study of the gas transmission routes was carried out using three sealing conditions: one with the unsealed bottleneck-stopper set, another with the sealed set and the last with the bottleneck-stopper with sealed interface.

The data collected by the end of the initial two months of this project, which is expected to last two years, did not yet reveal any statistically significant differences, except for pressure retention in the different sealing conditions, where the unsealed stoppers showed a significant pressure loss in relation to the other conditions. Regarding the colorimetric method that was developed, the agglomerated stopper showed a lower oxygen intake, while the 3D stopper was the one that caused a greater darkening of the methylene blue, which is in accordance with the data obtained previously with other methods of the same type.

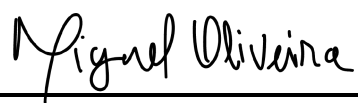
Keywords:

cork, stoppers, sparkling wine, 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.

Miguel Augusto Braga de Oliveira



Porto, 8 de fevereiro de 2021

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do autor para o Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Rolha de Espumante	4
2.1.1	Cortiça.....	4
2.1.2	Produção da Rolha de Espumante	5
2.2	Vinho espumante.....	7
2.3	Propriedades dos Gases com Impacto nos Espumantes	9
2.3.1	Solubilidade de Gases em Líquidos	10
2.3.2	Interação dos Gases com o Vinho Espumante	11
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Vinho espumante.....	17
3.2	Rolhas em Estudo	17
3.3	Selagem da Garrafa	18
3.4	Testes Físico-Mecânicos	19
3.5	Medição de Dióxido de Carbono.....	20
3.6	Medições de Oxigénio	21
3.6.1	Método Colorimétrico	21
3.6.2	Acompanhamento da Evolução da Cor do Vinho.....	25
3.7	Análise Sensorial	25
3.8	Análise Química	26
3.9	Análise Estatística.....	27
4	Resultados e Discussão.....	28
4.1	Parâmetros Físico-Mecânicos	28

4.2	Estudo da Permeabilidade ao Dióxido de Carbono	29
4.3	Estudo da Permeabilidade ao Oxigénio	32
4.3.1	Método Colorimétrico	32
4.3.2	Acompanhamento da Evolução da Cor do Vinho	33
4.4	Análise Sensorial	38
4.5	Análises Químicas	41
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	45
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	46
6.4	Apreciação Final	47
7	Referências	48
	Anexo A - Perfil do gargalo das garrafas utilizadas.....	51
	A.1 Garrafa de espumante transparente 0,75 L	51
	A.2 Garrafa de espumante transparente utilizada no método colorimétrico	53
	Apêndice A - Estudo da evolução da pressão.....	55
	A.1 Gráficos de comparação da evolução de pressão das condições de selagem para cada rolha em estudo.....	55
	A.2 Gráficos referentes à análise estatística por condição de selagem	57
	Apêndice B - Gráficos de comparação da evolução do parâmetro L* para o método colorimétrico das condições de selagem para cada vedante em estudo	59
	Apêndice C - Resultados da análise sensorial	62

Lista de Figuras

<i>Figura 1.1 - Vendas consolidadas por unidade de negócio em 2019 (retirado de Corticeira Amorim, S.G.P.S. 2020).</i>	2
<i>Figura 2.1 - Sobreiro após descortiçamento (à esquerda) e pranchas após brocagem (à direita).</i>	5
<i>Figura 2.2 - Esquema representativo de uma rolha de espumante com dois discos de cortiça natural.</i>	6
<i>Figura 2.3 - Equação química da fermentação alcoólica.</i>	8
<i>Figura 2.4 - Constante da lei de Henry, em função da temperatura, para o CO₂ num champagne típico com 12,5% (v/v) e 10 g L⁻¹ de açúcares (reproduzido de Liger-Belair, Polidori e Jeandet 2008).</i>	11
<i>Figura 2.5 - Evolução da cor de um vinho branco face à oxidação (retirado de Vinho Nosso 2018).</i>	12
<i>Figura 2.6 - Dependência da pressão em relação à temperatura debaixo da rolha das três garrafas de espumante mais comuns (adaptado de Liger-Belair et al. 2013).</i>	15
<i>Figura 2.7 - Curvas da evolução da concentração de CO₂ dissolvido calculadas pelo modelo desenvolvido nos três diferentes tipos de garrafa em estudo e as medições dos dois tipos de champagne de controlo (adaptado de Liger-Belair and Villaume 2011).</i>	16
<i>Figura 3.1 - Rolhas utilizadas no projeto: A) Rolha Aglomerada; B) Rolha de 1 Disco (1D); C) Rolha de 2 Discos (2D); D) Rolha de 3 Discos (3D); E) Rolha Microaglomerada;</i>	18
<i>Figura 3.2 - Tipos de selagem utilizados: A) Gargalo-rolha não-selado; B) Gargalo-rolha selado; C) Gargalo-rolha com interface selada.</i>	19
<i>Figura 3.3 - Cola T-REX MONTAGE da SOUDAL utilizada na selagem dos gargalos.</i>	19
<i>Figura 3.4 - Equipamentos utilizados nos teste físico-mecânicos realizados às rolhas em estudo: A) CITcork; B) TorsiLab; C) MedCork.</i>	20
<i>Figura 3.5 - Afrómetro a laser da FT System.</i>	20
<i>Figura 3.6 - Estado oxidado e reduzido do azul de metileno.</i>	22
<i>Figura 3.7 - Garrafas com azul de metileno em fases diferentes de oxidação, por ordem crescente de grau de oxidação (da esquerda para a direita).</i>	22
<i>Figura 3.8 - Reação entre o ácido ascórbico e o oxigénio.</i>	22
<i>Figura 3.9 - Reação entre o dióxido de enxofre e o peróxido de hidrogénio.</i>	22
<i>Figura 3.10 - Reação entre o ácido tartárico e o hidrogenocarbonato de sódio.</i>	23
<i>Figura 3.11 - Máquina de compressão/inserção.</i>	23
<i>Figura 3.12 - Espaço de cores CIELab (adaptado de Ly et al. 2020)</i>	24
<i>Figura 3.13 - Colorímetro KONICA MINOLTA CR-5 a efetuar uma medição exemplo para este método.</i>	25
<i>Figura 3.14 - Garrafa de espumante rosé utilizado neste projeto.</i>	25

<i>Figura 3.15 - Cabine de prova com uma série de 15 copos para análise sensorial.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4.1 - Evolução dos valores médios de pressão total a 20°C e respectivos desvios-padrão (n=6) para os diferentes vedantes para a condição de gargalo-rolha não-selado.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4.2 - Evolução dos valores médios de pressão total a 20°C e respectivos desvios-padrão (n=6) para os diferentes vedantes para a condição de gargalo-rolha selado.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4.3 - Evolução dos valores médios de pressão total a 20°C e respectivos desvios-padrão (n=6) para os diferentes vedantes para a condição de gargalo-rolha com interface selada.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4.4 - Valores médios e desvios-padrão (n=3) da evolução do parâmetro ΔL^* ao longo do tempo para os diferentes vedantes em estudo na condição de gargalo-rolha não-selado.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 4.5 - Valores médios e desvios-padrão (n=3) da evolução do parâmetro L^* ao longo do tempo para os diferentes vedantes em estudo na condição de gargalo-rolha com interface selada.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.6 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor ΔL^* do vinho ao longo do tempo para a condição rolha-gargalo não-selado.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.7 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor ΔL^* do vinho ao longo do tempo para a condição rolha-gargalo selado.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.8 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor ΔL^* do vinho ao longo do tempo para a condição rolha-gargalo com interface selada.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.9 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δa^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha não-selado.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.10 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δa^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha selado.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.11 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δa^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha com interface selada.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.12 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δb^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha não-selado.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.13 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δb^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha selado.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.14 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δb^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha com interface selada.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.15 - Valor médio de cada parâmetro (n=12) analisado sensorialmente ao fim de dois meses em garrafa para a condição gargalo-rolha não-selado.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.16 - Valor médio de cada parâmetro (n=12) analisado sensorialmente ao fim de dois meses em garrafa para a condição gargalo-rolha selado.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.17 - Valor médio de cada parâmetro (n=12) analisado sensorialmente ao fim de dois meses em garrafa para a condição gargalo-rolha com interface selada.</i>	<i>40</i>

<i>Figura A.1 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha aglomerada para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>55</i>
<i>Figura A.2 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha de 1 disco para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>55</i>
<i>Figura A.3 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha de 2 discos para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>56</i>
<i>Figura A.4 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha de 3 discos para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>56</i>
<i>Figura A.5 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha microaglomerada para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>57</i>
<i>Figura A.6 - Valores de p obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis nos vários pontos de amostragem, por condição de selagem</i>	<i>57</i>
<i>Figura A.7 - Caixa de bigodes para o tempo de amostragem P5 (36 dias).</i>	<i>58</i>
<i>Figura A.8 - Caixa de bigodes para o tempo de amostragem P6 (43 dias).</i>	<i>58</i>
<i>Figura B.1 - Evolução dos valores médios (n=3) do parâmetro ΔL^* para a rolha aglomerada para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>59</i>
<i>Figura B.2 - Evolução dos valores médios (n=3) do parâmetro ΔL^* para a rolha de 1 disco para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>60</i>
<i>Figura B.3 - Evolução dos valores médios (n=3) do parâmetro ΔL^* para a rolha de 2 discos para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>60</i>
<i>Figura B.4 - Evolução dos valores médios (n=3) do parâmetro ΔL^* para a rolha 3 discos para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>61</i>
<i>Figura B.5 - Evolução dos valores médios (n=3) do parâmetro ΔL^* para a rolha microaglomerada para as diferentes condições de selagem.</i>	<i>61</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Categorias de vinhos gaseificados quanto à pressão e respectivos intervalos de pressão. ...</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2.2 - Classificação dos vinhos espumantes quanto à concentração de açúcar no licor de expedição.</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 2.3 - Principais propriedades do O₂.</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 2.4 - Taxas de ingresso de oxigênio de oxigênio (em $\mu\text{L dia}^{-1}$) através de rolhas técnicas (Neutrocork), rolhas naturais e rolhas sintéticas (Normacorc) com níveis de cobertura diferentes durante 24 meses de armazenamento horizontal (adaptado de Lopes et al. 2007).</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 2.5 - Principais propriedades do dióxido de carbono.</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 3.1 - Especificações das rolhas utilizadas no projeto.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 4.1 - Valores médios (μ) e respectivos desvios-padrão (σ) (n=10) obtidos nos testes físico-mecânicos para as diferentes modalidades de rolhas.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4.2 - Média das pressões na última leitura efetuada e respectivos desvios padrão. As letras em índice (A e B) representam grupos estatisticamente distintos identificados pelo teste de Kruskal-Wallis.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4.3 - Parâmetros químicos iniciais do vinho.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 4.4 - Valores médios e desvios-padrão (n=2) dos parâmetros químicos para cada modalidade e respectivas condições de selagem. LQ significa “limite de quantificação”.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela C.1 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores para a condição de gargalo-rolha não-selado.</i>	<i>62</i>
<i>Tabela C.2 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores para a condição de gargalo-rolha selado.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela C.3 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores para a condição de gargalo-rolha com interface selada.</i>	<i>63</i>

Notação e Glossário

m	massa	g
V	volume	L
T	temperatura	°C ou K
P	pressão	bar
C	concentração	g L ⁻¹
k_H	constante da Lei de Henry	g L ⁻¹ bar ⁻¹
R	constante dos gases ideais	J K ⁻¹ mol ⁻¹
ΔH_{diss}	Entalpia de dissolução	J mol ⁻¹

Letras gregas

μ	média
σ	desvio-padrão

Lista de Siglas

I&D+I	Investigação, Desenvolvimento e Inovação
D	Disco
UN	Unidade de Negócios
RCT	Rolha Champagne e Técnica
TCA	2, 4, 6 - tricloroanisol
FBT	Tecnologia de Leito Fluidizado (do inglês, <i>Fluidized Bed Technology</i>)
ROSA [®]	<i>Rate of Optimal Steam Application</i>
CVRVV	Comissão de Viticultura da Região dos Vinho Verdes
DO	Densidade Ótica
OIV	Organização da Vinha e do Vinho
OTR	Taxa de Transferência de Oxigénio (do inglês, <i>Oxygen Transfer Rate</i>)
HSD	Diferenças Honestamente Significativas (do inglês <i>Honestly Significant Differences</i>)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A presente dissertação insere-se num projeto de dois anos, presente no plano estratégico da empresa, que tem como principais objetivos a determinação da permeabilidade e capacidade de vedação de cinco tipos de rolhas para espumantes e a determinação das vias de transferência de gases entre a garrafa e a atmosfera. Para tal efeito, desenvolveu-se um método colorimétrico para detetar o ingresso de oxigénio em condições físico-químicas próximas às dos vinhos espumantes e mediu-se a cor de um vinho rosé engarrafado com as mesmas rolhas, ao longo do tempo. Recorreu-se, ainda, ao afrómetro a laser para medições de pressão e de CO₂ dissolvido e fizeram-se análises sensoriais e químicas dos vinhos com diferentes vedantes e diferentes condições de selagem, ao fim de dois meses.

A qualidade de um vinho espumante está diretamente relacionada com a sua evolução ao longo do tempo em garrafa, sendo a retenção de dióxido de carbono e a permeabilidade ao oxigénio dois fatores importantes em tal evolução. Pretende-se com este trabalho, para além de comparar a permeabilidade dos cinco vedantes mais utilizados em vinhos espumantes: rolhas de aglomerado, rolhas de microaglomerado, rolhas de um disco (1D), rolhas de dois discos (2D) e rolhas de três discos (3D), determinar as cinéticas e principais vias de transmissão de gases para cada um dos vedantes em estudo. Para isso, recorreu-se a três condições diferentes para cada vedante: garrafas com o conjunto rolha-gargalo não-selado, rolha-gargalo totalmente selado e interface rolha/vidro selada.

1.2 Apresentação da Empresa

A Corticeira Amorim é a empresa que lidera o setor da cortiça a nível mundial e que conta com 150 anos de história. Atualmente, apresenta um volume de vendas de cerca de 780 milhões de euros sendo que perto de 93% das vendas são destinadas à exportação. (Corticeira Amorim, S.G.P.S. 2020)

Sediada em Santa Maria da Feira, encontra-se presente em mais de 100 países dos cinco continentes. O grupo encontra-se organizado em cinco unidades de negócios (UN) (Corticeira Amorim, S.G.P.S.):

- Matérias primas: responsável pela gestão da cadeia de valor da empresa e por garantir a otimização do fluxo de matérias primas;

- Rolhas: maior produtora de rolhas de cortiça, contabilizando cerca de 5 500 milhões de rolhas para os mais variados tipos de vinho o que corresponde a 35% do mercado mundial (Silveira e Miranda 2020);
- Revestimentos: produção de pavimentos e revestimentos com cortiça incorporada na sua constituição;
- Aglomerados compósitos: produção de materiais compósitos com aplicações nas indústrias mais exigentes a nível de performance;
- Isolamentos: produção de aglomerados com aplicação em isolamentos acústicos e térmicos.

Apesar do Grupo Amorim atualmente utilizar a cortiça numa vasta gama de aplicações, a produção de rolhas continua a ser o maior gerador de receitas para a empresa. Pela análise do gráfico da Figura 1.1, percebemos que esta unidade de negócio representa 70,3% do volume de vendas total da empresa no ano de 2019.

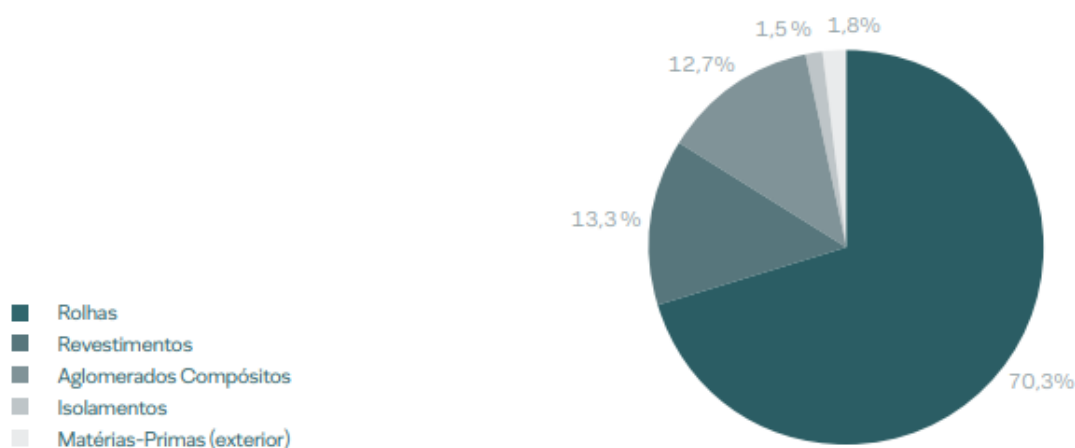


Figura 1.1 - Vendas consolidadas por unidade de negócio em 2019 (retirado de Corticeira Amorim, S.G.P.S. 2020).

Com o intuito de continuar a ser líder nos diversos segmentos da sua atividade, a Corticeira Amorim faz uma clara e continua aposta na Investigação & Desenvolvimento e Inovação (I&D+I). Esta aposta corresponde a um investimento médio anual de cerca de 8 milhões de euros nesta área (Corticeira Amorim, S.G.P.S. 2020).

1.3 Contributos do autor para o Trabalho

O grande foco do trabalho incidiu na comparação dos diferentes vedantes e na determinação das cinéticas e vias de transmissão de gases em vinhos espumantes. A determinação destes parâmetros é importante na medida em que, com este estudo, a empresa terá uma melhor

noção do desempenho das rolhas do seu portfólio e poderá, eventualmente, acrescentar valor às que apresentem resultados mais interessantes.

Para esse efeito, a primeira fase passou por delinear o plano experimental para a realização do estudo. Uma vez que se trata de um projeto com a duração de dois anos, o meu trabalho começou pela organização logística do projeto, em que se debateu e concluiu quais as diretrizes que o projeto deve seguir. Passou-se, depois, para a preparação de todos os elementos necessários para a realização do estudo. Acompanhei o processo produtivo na linha de montagem das rolhas utilizadas. Todo o processo, desde o engarrafamento, passando pelas medições frequentes dos vários parâmetros físico-químicos até às análises sensoriais, foi devidamente acompanhado.

1.4 Organização da Tese

A presente tese está organizada em seis capítulos: no Capítulo 1, Introdução, são apresentados o enquadramento e os objetivos definidos para este projeto e é feita uma breve introdução ao Grupo Amorim e às suas respetivas unidades de negócio. No Capítulo 2, Contexto e Estado da Arte, começa-se por caracterizar a cortiça e os processos que esta sofre até à produção de uma rolha de espumante e faz-se uma abordagem ao processo de produção de vinhos espumantes e respetivas particularidades. Por último, são definidas as principais características dos gases, evidenciando a importância da retenção e permeabilidade de gases como o CO₂ e o O₂, respetivamente. No Capítulo 3, Materiais e Métodos, são apresentadas informações sobre os vedantes em estudo e são detalhados os métodos utilizados assim como os procedimentos experimentais seguidos. O Capítulo 4, Resultados e Discussão, serve para a exposição e discussão dos resultados obtidos para as diferentes rolhas em estudo, nas três diferentes condições (gargalo-rolha não-selado, selado e com interface selada) e nos diferentes métodos utilizados para a quantificação dos gases em estudo. No Capítulo 5 são enumeradas as conclusões que foram retiradas da realização do projeto. No Capítulo 6, é realizado um balanço geral do estágio em que se analisa se os objetivos inicialmente propostos foram atingidos, apontam-se as limitações que foram encontradas no desenvolvimento do projeto e destacam-se indicações e medidas que o projeto deverá tomar no futuro. Apresentam-se ainda alguns projetos paralelos que foram realizados na empresa.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Rolha de Espumante

Uma das propriedades mais importantes das embalagens de alimentos é a sua barreira a gases e líquidos provenientes do exterior. Esta proteção é o fator que determina o tempo de vida do produto embalado no armazenamento e/ou na prateleira do supermercado. No que toca a vinhos espumantes, a embalagem mais utilizada é a garrafa de vidro selada com um vedante de cortiça. Apesar da parceria entre a rolha e o vinho ter tido origem na antiguidade, a utilização de rolhas de cortiça em larga escala apenas teve início no século XIX. A primeira utilização conhecida da cortiça como vedante de um vinho engarrafado, remete ao ano de 1680, quando Dom Pierre Pérignon usou uma rolha feita de cortiça para selar as suas garrafas de champagne (Chevalier, Pons e Loisel 2019).

2.1.1 Cortiça

A cortiça é um material natural, renovável e sustentável com diversas aplicações e que tem sido utilizado durante séculos. Formada por células microscópicas constituídas principalmente por suberina (cerca de 45%), lenhina (cerca de 22%) e celulose (cerca de 18%), a cortiça pode conter, internamente, quer materiais cristalinos, quer materiais amorfos e uma grande quantidade de gás de composição semelhante ao ar (Silva et al. 2005). A suberina, uma substância lipídica que se encontra na parede celular, é o principal constituinte da cortiça e é a principal responsável pela impermeabilidade a líquidos e uma quase total impermeabilidade a gases.

Das suas principais características, destaca-se a capacidade elástica, na medida que esta pode ser comprimida até metade da largura, sem perder flexibilidade e recuperando a forma inicial. É um excelente isolante térmico e acústico dada a sua estrutura molecular e é também um retardante natural ao fogo (Corticeira Amorim, S.G.P.S.).

Os maiores produtores mundiais de cortiça situam-se maioritariamente no sul da Europa uma vez que os montados estão muito bem adaptados a este tipo de climas (semiáridos) e previnem a desertificação destas zonas. Portugal é o maior produtor mundial de cortiça e detém cerca de 35% da área total de sobreiros no mundo que dão origem a cerca de 60% da cortiça produzida no mundo (Workman 2020).

A cortiça é utilizada para muitas outras aplicações além da produção de rolhas. Na verdade, apenas cerca de 25% do material cru é utilizado para a produção de rolhas naturais. As aplicações da restante cortiça vão muito para além da produção de rolhas aglomeradas. Na indústria da construção, a cortiça é já vista como uma opção muito apropriada a nível de

qualidade dos revestimentos e da sua sustentabilidade comparada aos restantes materiais existentes para esse efeito. Existem ainda aplicações ao nível de materiais compósitos, que são um dos campos mais promissores nas novas aplicações de cortiça (Gil 2015).

A cortiça tem origem na casca do sobreiro (*Quercus Suber L.*) que é retirada a cada nove anos, sem que seja necessário o abate da árvore. Isto significa que este material além de ter uma origem 100% natural, e de ser completamente reutilizável e reciclável, tem uma extração sustentável da natureza (Silva et al. 2005). Após seis meses em repouso no estaleiro para estabilizar e adquirir uma humidade uniforme, a cortiça passa por vários processos seletivos e manipulações.

Após a sua extração (Figura 2.1) e estabilização no estaleiro, as pranchas de cortiça recebem uma cozedura para que aumentem cerca de 20% do seu volume e aplanem. Paralelamente são removidos sólidos orgânicos, e a cortiça atinge os valores de humidade desejados para os passos seguintes. Com a elevada temperatura, as paredes das células relaxam o que faz com que as pranchas se endireitem, permitindo um manuseamento mais fácil das mesmas. Após um novo período de estabilização segue-se a brocagem (Figura 2.1) para a obtenção de rolhas naturais e a parte sobrança é triturada para a obtenção de granulado (Corticeira Amorim, S.G.P.S.).



Figura 2.1 - Sobreiro após descortiçamento (à esquerda) e pranchas após brocagem (à direita).

2.1.2 Produção da Rolha de Espumante

A rolha de espumante é constituída por duas partes coladas entre si: um corpo aglomerado e discos brocados diretamente das pranchas de cortiça. Atualmente, o grupo Amorim tem disponível uma seleção de rolhas para vinhos espumantes que, seja pela granulometria do corpo aglomerado, seja pela quantidade de discos de cortiça natural que contêm, diferem entre si (Figura 2.2).



Figura 2.2 - Esquema representativo de uma rolha de espumante com dois discos de cortiça natural.

Para serem capazes de suportar pressões na ordem dos 7 bar, as rolhas de espumante têm diâmetros superiores aos das rolhas destinadas a bebidas não gaseificadas, nomeadamente cerca 30,5 mm contra 24,0 mm das rolhas tradicionais de vinhos tranquilos (Corticeira Amorim, S.G.P.S.).

O processo produtivo de uma rolha de espumante tem início na moldação do corpo aglomerado da rolha. Este corpo aglomerado é constituído por granulado que tem origem no reaproveitamento da cortiça utilizada no processo de brocagem das rolhas naturais, ou em pranchas que não têm espessura necessária para produção de rolhas naturais ou da reciclagem de matéria-prima de qualidade elevada. Este granulado, denominado de RCT (Rolha Champagne e Técnica) e que apresenta uma granulometria entre 3 e 7 mm de diâmetro, é primeiramente tratado com a finalidade de remover impurezas, principalmente o 2,4,6-tricloroanisol (TCA). Este tratamento pode ser de várias naturezas e metodologias das quais se destacam a Tecnologia de Leito Fluidizado (vulgarmente denominado FBT do inglês, *Fluidized Bed Technology*), do qual se consegue uma taxa de eficácia de cerca de 79% na remoção de TCA e o ROSA® (*Rate of Optimal Steam Application*) em conjunto com um tratamento com micro-ondas, com uma taxa de eficácia de 89% (Silva et al. 2005). Após o tratamento, o granulado é encaminhado para a moldação que consiste na aglomeração dos pedaços de cortiça com recurso a uma cola à base de poliuretano dando origem ao corpo de aglomerado. Simultaneamente, os discos, que são posteriormente colados ao corpo de aglomerado, são separados por ordem de qualidade visual dividindo-se em cinco categorias (0, 1, 2, 3, 4) em que 0 corresponde aos discos com melhor aspeto visual e 4 aqueles que têm mais imperfeições nesse aspeto. Com esta seleção, dividem-se os discos que serão exteriores, chamados discos de espelho que estão em contacto direto com o vinho e por isso correspondem aos de melhor qualidade, e os discos interiores que serão aqueles com menor qualidade. Após a colagem dos discos nos corpos de

aglomerado, este conjunto é encaminhado para uma série de acabamentos mecânicos: o topejamento, em que se obtém o comprimento pretendido; uma retificação da superfície lateral da rolha para que se obtenha o diâmetro correspondente ao calibre da rolha que se está a produzir; e o chanfre, a superfície oposta à dos discos é chanfrada para facilitar o encaixe do *muselet* característico dos vinhos espumantes. De seguida, as rolhas já com o formato final definido, passam por uma série de controlos e seleções de qualidade. Na Champcork, unidade industrial de produção de rolhas de espumante, cada rolha que é produzida, é pesada individualmente para que se verifique se a aglomeração foi realizada da forma pretendida e que a rolha tem a densidade esperada. As rolhas são então separadas por classes (A, B, C, D, E e F) em que é avaliado o disco de espelho por qualidade visual. São, depois, encaminhadas para a marcação a fogo ou laser (conforme a preferência do cliente sendo que a laser é capaz de um detalhe superior, porém mais lenta) em que se marcam desde logótipos, padrões, datas, etc. Segue-se um tratamento à base de silicone cuja principal finalidade é facilitar o engarrafamento uma vez que, após este tratamento, a superfície da rolha fica mais macia e por isso lubrificada. Por fim, as rolhas são encaminhadas para o embalamento no qual, dependendo da preferência do cliente, podem ser embaladas em sacos com atmosfera modificada com dióxido de enxofre para garantir uma atmosfera inerte a microrganismos que possam contaminar as rolhas.

De modo a garantir a qualidade e rigor do produto, a rolha de espumante tem de apresentar uma resistência exemplar do ponto de vista físico-mecânico para que não sofra danos. No engarrafamento, a rolha sofre uma compressão a rondar os 50% do seu diâmetro e no momento da extração da rolha, é sujeita a grandes forças de torção e flexão. Existem equipamentos especializados para fazer a medição destas características das rolhas.

Relativamente à deteção de TCA, em 2019 a Amorim Cork alargou a tecnologia inovadora NDtech, inicialmente destinada apenas a rolhas naturais, às rolhas de espumante. Este equipamento realiza, individualmente, a deteção de TCA em cada rolha através de cromatografia em fase gasosa em que permite quantificar o seu teor em 16 segundos. No caso das rolhas de espumante, são analisados os discos uma vez que serão estes que vão estar em contacto com o vinho. O TCA é considerado não detetável quando a rolha apresenta valores iguais ou inferiores a $0,5 \text{ ng L}^{-1}$ (Corticeira Amorim, S.G.P.S. 2020).

2.2 Vinho espumante

O espumante é um vinho com um nível significativo de dióxido de carbono dissolvido, adquirido numa segunda fermentação característica da produção deste tipo vinho, que lhe confere a efervescência. Apesar de a palavra champagne ser frequentemente associada a este tipo de vinho, na Europa, este termo está legalmente reservado exclusivamente aos espumantes

produzidos na região de Champagne em França. Os vinhos espumantes são normalmente brancos ou rosés, mas existem também alguns tintos que se encaixam nesta mesma categoria (Pozo-Bayón et al. 2009).

Entre os vinhos gaseificados, os espumantes são aqueles que apresentam uma maior pressão interna de dióxido de carbono, que ronda normalmente os 7 bar. Os níveis de pressão estão diretamente associados à quantidade de açúcar adicionada no início da segunda fermentação uma vez que este promove a formação de dióxido de carbono, a partir do açúcar presente no vinho. Na Tabela 2.1, encontram-se as classes de vinhos divididos pelas respetivas pressões (Pozo-Bayón et al. 2009).

Tabela 2.1 - Categorias de vinhos gaseificados quanto à pressão e respetivos intervalos de pressão.

Categoria	Pressão (bar)
Vinho Tranquilo	≤ 1
Vinho Frisante	1 - 3,5
Vinho Espumante	$\geq 3,5$

Existem alguns métodos para a produção de vinhos espumantes, dos quais se destacam o “método *Charmat-Martinotti*”, um método mais económico em que a segunda fermentação ocorre em tanques de aço inoxidável, e o “método tradicional”, normalmente associado a espumantes de qualidade superior, em que a segunda fermentação ocorre na própria garrafa. Este método é também conhecido como “*Méthode Champenoise*” (Zoecklein 2002).

A produção de espumante requer a realização de um número de operações, algumas das quais comuns à produção de um vinho tranquilo, enquanto outras são específicas para este tipo de vinho. O primeiro passo corresponde à vindima que tem geralmente início em setembro. É seguida da prensagem da qual se produz o mosto que, após passar por análises de qualidade, segue para a primeira fermentação. Este passo pode ser realizado em tanques de aço inoxidável, barris de madeira ou em cubas de plástico, onde são adicionados ao mosto nutrientes, leveduras e açúcar (geralmente em regiões mais frias) e onde tal é permitido. A equação química da fermentação alcoólica é apresentada na Figura 2.3.

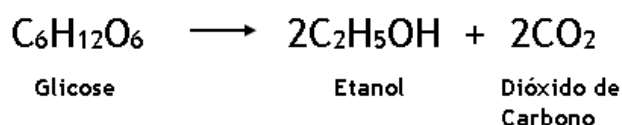


Figura 2.3 - Equação química da fermentação alcoólica.

A etapa seguinte, a fermentação malolática pode, ou não, ser realizada dependendo da preferência do produtor. De seguida, realiza-se a mistura de alguns vinhos com atributos

sensoriais diferentes (*blending*) de modo que o produto final tenha aromas e sabores mais complexos. Após a estabilização, inicia-se o processo de *tirage* que corresponde à adição de leveduras e açúcar para a segunda fermentação. As garrafas são armazenadas de forma inclinada inicialmente com o gargalo para baixo sendo a inclinação progressivamente ajustada até à posição vertical, ao longo do tempo (Scott Laboratories 2019). As leveduras depositadas no gargalo são removidas num banho de glicol à temperatura de cerca de -25°C , e o volume vazio da garrafa é preenchido com o licor de expedição que pode diferir na quantidade de açúcar que este contém. Na Tabela 2.2, é apresentada a classificação dos espumantes de acordo com os níveis de açúcar presentes neste licor (Pessey 2002).

Tabela 2.2 - Classificação dos vinhos espumantes quanto à concentração de açúcar no licor de expedição.

Categoria	Concentração / g L^{-1}
Extra bruto	0 - 6
Bruto	0 - 12
Extra seco	12 - 17
Seco	17 - 32
Semi-seco	32 - 50
Suave	≥ 50

Por fim, realiza-se o arrolhamento e a colocação do característico arame de segurança (*muselet*) para que a rolha não saia perante a pressão no interior da garrafa.

As garrafas, depois de finalizado o processo, podem ser consumidas em poucos meses, porém, algumas podem ficar armazenadas durante anos em garrafeira e adegas.

Daí a importância da qualidade dos vedantes utilizados e a sua permeabilidade a gases.

2.3 Propriedades dos Gases com Impacto nos Espumantes

A maioria das substâncias podem existir em qualquer um dos estados físicos da matéria: sólido, líquido ou gasoso, dependendo das condições de pressão e temperatura. Considera-se um gás uma substância que está normalmente no estado gasoso a valores de pressão e temperatura normais (25°C e 1 atm) (Chang e Goldsby 2013). Apesar de apresentarem um movimento molecular completamente aleatório, os gases têm um comportamento relativamente fácil de prever quando sujeitos a variações de pressão e temperatura.

2.3.1 Solubilidade de Gases em Líquidos

A solubilidade corresponde à quantidade máxima desse gás que pode ser dissolvida num solvente a uma determinada temperatura ou pressão, no caso dos solutos gasosos. Para os gases inorgânicos, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura uma vez que, com um incremento de temperatura, existe um aumento da energia cinética, causando maior agitação das moléculas gasosas que assim podem quebrar as ligações intermoleculares e libertar-se da solução.

A dissolução de um gás é um processo de equilíbrio entre o soluto na fase líquida e na fase gasosa. O equilíbrio estabelecido, pode ser descrito pela Lei de Henry (Equação 1) que estabelece que, a uma temperatura constante, a concentração (C_X) de um dado gás dissolvido num líquido é proporcional à pressão parcial (P_X) desse gás acima da mesma solução, onde a constante de proporcionalidade é a chamada constante da lei de Henry (k_H) (Liger-Belair et al. 2013):

$$C_X = k_H \times P_X \quad (1)$$

A constante da lei de Henry, por se tratar de gases, é fortemente influenciada pela temperatura e pode ser relacionada através de uma equação do tipo Van't Hoff:

$$k_H(T) = k_{298\text{ K}} \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{diss}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (2)$$

Em que $k_{298\text{ K}}$ corresponde à constante da lei de Henry para o gás dissolvido a 298 K, ΔH_{diss} à entalpia da dissolução das moléculas gasosas na fase líquida, R à constante dos gases ideais ($8,314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e T à temperatura absoluta.

A variação da constante de Henry com a temperatura, para o caso do CO_2 , é demonstrada no gráfico da Figura 2.4.

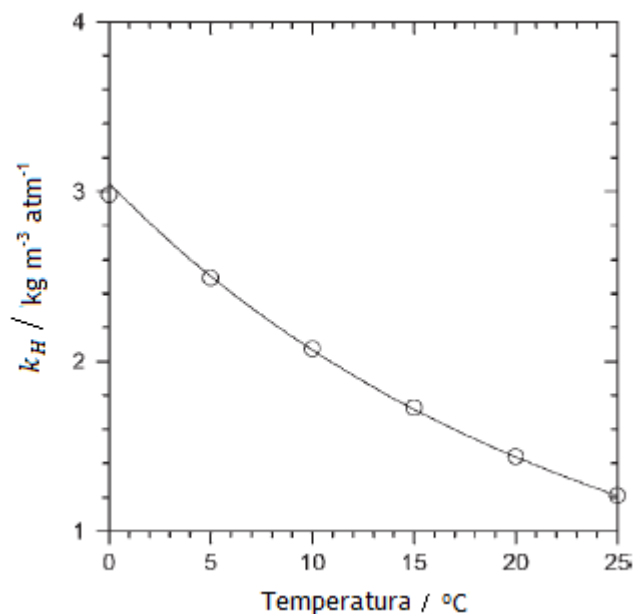


Figura 2.4 - Constante da lei de Henry, em função da temperatura, para o CO₂ num champagne típico com 12,5% (v/v) e 10 g L⁻¹ de açúcares (reproduzido de Liger-Belair, Polidori e Jeandet 2008)

Assumindo que o gás em estudo tem comportamento de gás inerte e ideal e um cenário em que ambas as fases (líquida e gasosa) estão presentes, é possível relacionar as duas leis acima referidas através da conservação da massa (assumindo garrafas hermeticamente fechadas) e verificar a seguinte relação entre a pressão P do CO₂ na fase gasosa, com a temperatura T do líquido:

$$P = \frac{mRT}{M_X V_{FG} \times 10^2 + k_H RT V_{FL}} \quad 3$$

Onde m é a massa total de gás presente na garrafa, M_X corresponde à massa molar do gás, V_{FG} e V_{FL} os volumes da fase gasosa e da fase líquida, respetivamente.

2.3.2 Interação dos Gases com o Vinho Espumante

O oxigénio tem uma proporção volúmica no ar de cerca de 21%, sendo por isso o segundo gás mais abundante na atmosfera terrestre. É um gás bastante reativo podendo formar óxidos com praticamente todos os outros elementos. Na sua fórmula molecular mais comum (O₂), o oxigénio é um gás incolor, inodoro e insípido, que é fundamental para grande parte dos organismos vivos. Na Tabela 2.3, são apresentadas as principais propriedades físico-químicas gás (Robert C. Brasted 2020).

Tabela 2.3 - Principais propriedades do O₂.

Propriedades	
Massa molar	32 g mol ⁻¹
Densidade (1 atm, 0 °C)	1,429 g L ⁻¹
Solubilidade em água (1 atm, 25 °C)	8,6 mg L ⁻¹

A oxidação do vinho é atualmente uma das temáticas de maior preocupação no setor vinícola, sendo o oxigénio o principal responsável das reações de envelhecimento dos vinhos em garrafa. Apesar de estar demonstrado que a rolha de cortiça é um vedante efetivo no que toca à permeabilidade ao oxigénio atmosférico, existem quantidades muito reduzidas que se conseguem difundir para o interior da garrafa. Existem, aliás, outras potenciais vias de oxigenação do vinho: o processo de vinificação, o engarrafamento, o volume de ar entre a rolha e o vinho na zona do gargalo (*headspace*), as condições de armazenamento e a composição do próprio vinho (Lopes et al. 2007). Todos estes fatores influenciam a extensão e a cinética da oxidação dos vinhos.

A oxidação dos vinhos é mais notória em vinhos brancos que são os mais utilizados como vinhos-base na produção de vinhos espumantes. Estas reações trazem várias consequências negativas para o aroma, sabor e cor do vinho. No que toca às alterações do aroma do vinho, destacam-se a formação de acetaldeído, que confere ao vinho um aroma que se relaciona com “maçãs verdes” e a perda de aromas florais/frutados. Em termos visuais, observa-se um claro acastanhamento do vinho com a sua oxidação progressiva (Figura 2.5).



Figura 2.5 - Evolução da cor de um vinho branco face à oxidação (retirado de Vinho Nosso 2018).

Porém, existem algumas vantagens na evolução oxidativa dos vinhos nomeadamente o desenvolvimento de aromas benéficos (aromas a frutos secos, especiarias, etc.) que são normalmente adquiridos no processo de envelhecimento ao longo do tempo. Dada a existência quer de vantagens, quer de desvantagens, há uma grande necessidade em controlar a entrada

de oxigénio na garrafa (Barril, Clark e Scollary 2012), para que aqueles aromas se instalem lentamente e não de forma abrupta originando oxidação.

Perante o problema da oxidação descontrolada do vinho, a indústria vinícola adiciona regularmente aditivos aos vinhos de modo a contrariar essas reações indesejadas. São frequentemente utilizados químicos dos quais se destacam o dióxido de enxofre, frequentemente utilizado em vinhos brancos, por vezes combinado com o ácido ascórbico. O ácido ascórbico, um composto com propriedades antioxidantes (agente redutor), reage facilmente com o oxigénio, porém forma peróxido de hidrogénio, que é um oxidante ainda mais reativo que o próprio oxigénio molecular. Consequentemente, é necessário ser utilizado em conjunto com o dióxido de enxofre que reage como peróxido de hidrogénio formado por oxidação (ver Figura 3.8 e Figura 3.9, capítulo 3). Adicionalmente, o dióxido de enxofre apresenta também a vantagem de prevenir o crescimento de microrganismos (Barril, Clark, e Scollary 2012).

A utilização destes químicos tem de ser utilizada de modo a que não alterem as características do vinho e sem que estes ultrapassem os limites máximos estabelecidos por lei.

Tendo em consideração os efeitos negativos que o oxigénio provoca no vinho, a procura de vedantes que correspondam às necessidades dos produtores de vinho é considerável. Em 2007, Lopes *et al.*, realizou um estudo a fim de quantificar o ingresso de oxigénio assim como as suas principais vias de entrada em garrafas de vinhos tranquilos. Neste estudo, foram comparadas rolhas técnicas (Neutrocork®), rolhas naturais e rolhas sintéticas (Nomacorc®). Para a determinação das principais vias de transmissão dos gases, foram realizadas 3 modalidades para cada rolha: rolha completamente tapada, rolha parcialmente tapada (interface gargalo-rolha coberto) e rolha sem cobertura (Lopes et al. 2007).

Após 24 meses em armazenamento horizontal, o estudo demonstrou que na rolha técnica e natural, a transferência ocorre por difusão do O₂ presente na rolha para o vinho enquanto que a rolha sintética demonstrou uma considerável permeabilidade ao oxigénio atmosférico sendo a principal via de transferência a rolha em si e não a interface desta com o gargalo da garrafa. Na Tabela 2.4 são apresentadas as taxas de transferência de oxigénio (OTR do inglês *Oxygen Transmission Rate*) dos diferentes vedantes e das respetivas modalidades no referido estudo.

Tabela 2.4 - Taxas de ingresso de oxigénio de oxigénio (em $\mu\text{L dia}^{-1}$) através de rolhas técnicas (Neutrocork), rolhas naturais e rolhas sintéticas (Normacorc) com níveis de cobertura diferentes durante 24 meses de armazenamento horizontal (adaptado de Lopes et al. 2007).

Vedante	Período de armazenamento	Sem cobertura	Interface coberta	Completamente coberta
Rolha técnica	Primeiro mês	17	17	14
	2º ao 24º mês	0,3	0,2	0,2
Rolha natural	Primeiro mês	20	20	24
	2º ao 12º mês	2	1,8	1,6
	12º ao 24º mês	0,5	0,2	0,2
Rolha sintética	Primeiro mês	30	30	27
	2º ao 24º mês	6,5	6,9	1,3

Atualmente muito associado ao aquecimento global, o dióxido de carbono (CO_2) é, de facto, um dos gases com maior contributo para o efeito de estufa com origem na combustão de materiais que contenham carbono, na fermentação e na respiração dos seres vivos. É um gás incolor, sem sabor e que, apesar de não apresentar odor, provoca uma sensação de leve irritação quando inalado em grandes concentrações. As suas principais propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 2.5 (The Editors of Encyclopaedia Britannica 2020).

Tabela 2.5 - Principais propriedades do dióxido de carbono.

Propriedades	
Massa molar	$44,009 \text{ g mol}^{-1}$
Densidade (1 atm, 0 °C)	$1,977 \text{ g L}^{-1}$
Solubilidade em água (1 atm, 25 °C)	$1,45 \text{ g L}^{-1}$

Quando a temática conjuga gases e espumantes, o CO_2 é aquele que mais se destaca uma vez que é o responsável pela efervescência característica deste tipo de vinho. Como tal, a retenção da pressão que este gás exerce dentro da garrafa é crucial para assegurar a qualidade do vinho. Embora o envelhecimento de espumantes não seja muito comum, há vinhos de gamas superiores que poderão estar armazenados vários anos, sendo a retenção de CO_2 um aspeto essencial para a sua qualidade.

A temperatura tem influência direta na pressão interna de uma garrafa de espumante, de acordo com a segunda lei de Gay-Lussac. Além disso, tal como foi demonstrado anteriormente, a temperatura tem influência na constante da lei de Henry que estabelece uma

proporcionalidade entre a concentração e a pressão que esse gás exerce na garrafa. Na Figura 2.6, é apresentado o gráfico com as variações da pressão no interior das garrafas mais utilizadas para vinhos espumantes.

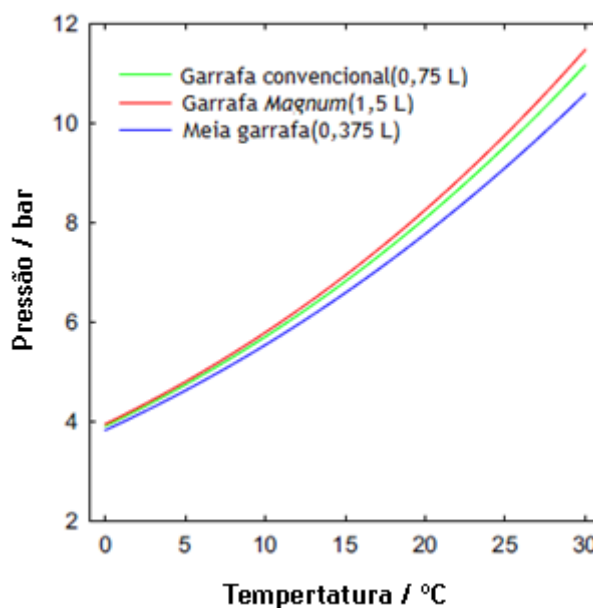


Figura 2.6 - Dependência da pressão em relação à temperatura debaixo da rolha das três garrafas de espumante mais comuns (adaptado de Liger-Belair et al. 2013).

Existem alguns estudos publicados acerca da análise da evolução da concentração de CO_2 em vinhos espumantes, porém poucos realizaram comparações entre diferentes vedantes. Em 2011, Liger-Belair e Villaume, criaram um modelo, com múltiplos parâmetros, capaz de calcular a concentração de CO_2 dissolvido durante todo o processo de envelhecimento de um champagne, que está diretamente associada à pressão no interior da garrafa (Liger-Belair e Villaume 2011). Apesar de não estar diretamente relacionado com a comparação de vedantes em termos de evolução da pressão, a partir deste estudo consegue-se ficar com uma noção da variação da pressão interna numa garrafa de um vinho espumante ao longo do tempo. O modelo foi aplicado em garrafas com diferentes capacidades: meia garrafa (0,375 L), garrafa convencional (0,75 L) e a garrafa *Magnum* (1,5 L). Para confirmar o modelo, garrafas de 0,75 L de champagne com diferentes períodos de envelhecimento foram utilizadas como controlo. Inicialmente, após o engarrafamento, todas as garrafas continham a mesma concentração de CO_2 e foram todas vedadas com rolhas naturais. Pela análise do gráfico da Figura 2.7, verificam-se perdas significativas de CO_2 que são justificadas como consequência da continua difusão do gás pelos poros da rolha (Liger-Belair e Villaume 2011).

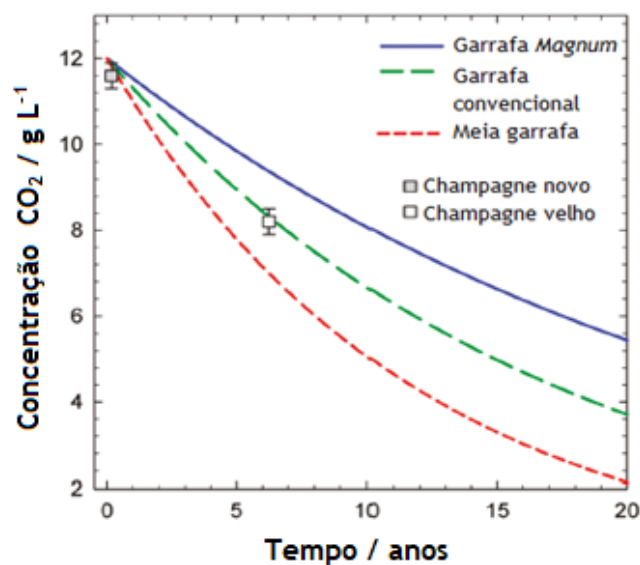


Figura 2.7 - Curvas da evolução da concentração de CO_2 dissolvido calculadas pelo modelo desenvolvido nos três diferentes tipos de garrafa em estudo e as medições dos dois tipos de champagne de controlo (adaptado de Liger-Belair and Villaume 2011).

Verifica-se a precisão deste modelo dada a proximidade que tem com as garrafas de controlo (garrafas de 0,75 L de champagne novo e velho) cujas concentrações de CO_2 foram medidas e se assemelharam às previstas pelo modelo desenvolvido (linha tracejada a verde).

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentadas as rolhas utilizadas e explicitadas todas as técnicas, equipamentos e procedimentos que foram utilizados e desenvolvidos para a realização deste projeto.

3.1 Vinho espumante

O vinho espumante utilizado neste estudo foi obtido diretamente de um produtor da região da Bairrada, as Caves de São João, localizadas na Anadia. O espumante corresponde a um rosé bruto natural no qual não foi aplicado licor de expedição. O vinho foi engarrafado em garrafas transparentes de 0,75 L (perfil no Anexo A.1).

3.2 Rolhas em Estudo

Para a realização deste estudo, foram utilizadas quatro rolhas produzidas na Amorim Champcork e uma rolha de microaglomerado proveniente de uma marca concorrente.

Das rolhas internas selecionadas, três eram constituídas por um corpo aglomerado composto por granulado RCT, que apresenta uma granulometria entre 3 e 7 mm, ao qual se adicionam um (1D), dois (2D) ou três (3D) discos de cortiça natural colados no lado da rolha que estará em contacto com o vinho, e uma outra constituída apenas por aglomerado.

A rolha de microaglomerado tem a particularidade de contar com a incorporação de micro esferas de acrilato de forma a preencher os espaços vazios e a potenciar uma maior densidade (DIAM).

Para que as dimensões das rolhas (diâmetro e altura) não fossem um fator influenciador neste trabalho, decidiu-se utilizar rolhas com as mesmas dimensões. Na Tabela 3.1 são apresentadas as especificações de cada rolha utilizada neste projeto e na Figura 3.1, o aspeto visual de cada um destes vedantes.

Tabela 3.1 - Especificações das rolhas utilizadas no projeto.

Especificações					
Rolha	Classe quanto ao disco de espelho	Chanfre	Cortiça natural / mm	Altura / mm	Diâmetro / mm
Aglomerada	---	Topo e base	---	48	30,5
1 D	C	Topo	5	48	30,5
2 D	A	Topo	10,6	48	30,5
3 D	A	Topo	16,3	48	30,5
Microaglomerada	---	Topo e ligeiro na base	---	48	30,5



Figura 3.1 - Rolhas utilizadas no projeto: A) Rolha Aglomerada; B) Rolha de 1 Disco (1D); C) Rolha de 2 Discos (2D); D) Rolha de 3 Discos (3D); E) Rolha Microaglomerada;

3.3 Selagem da Garrafa

O estudo da transmissão de gases entre a garrafa e a atmosfera foi realizado através da análise dos dados obtidos em garrafas usadas nas seguintes condições: selagem total, por aplicação de uma cola ao conjunto gargalo-rolha; selagem da interface rolha-vidro; rolhas sem qualquer auxiliar de vedação (não-selado) (Figura 3.2).

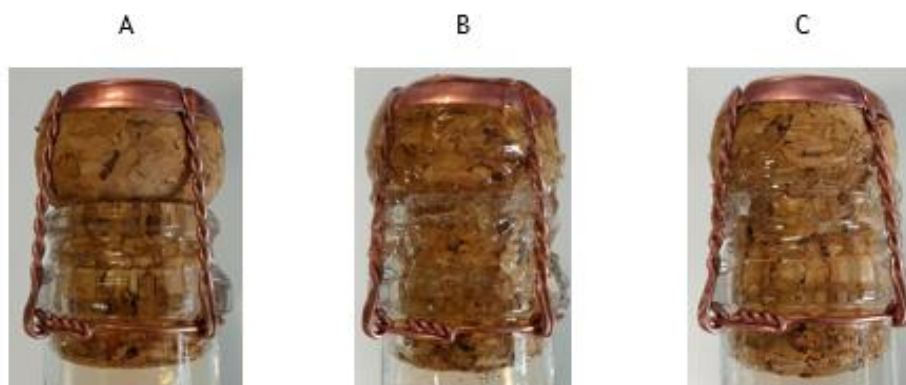


Figura 3.2 - Tipos de selagem utilizados: A) Gargalo-rolha não-selado; B) Gargalo-rolha selado; C) Gargalo-rolha com interface selada.

Utilizou-se uma cola transparente à base do polímero híbrido SMX, a T-REX MONTAGE da SOUDAL (Figura 3.3), que foi devidamente testada e comparada com outras colas e impermeabilizantes quanto ao desempenho para este efeito (SOUDAL, sem data). Este teste baseou-se na cobertura de rolhas desclassificadas por má aglomeração provenientes da fábrica da Champcork com as várias colas disponíveis. Para testar a impermeabilidade de cada cola, as rolhas foram mergulhadas num tanque com água e fez-se passar ar com a pressão de 6 bar pelas rolhas cobertas com as colas. Apenas as rolhas cobertas com a cola escolhida passaram este teste, ou seja, não libertaram bolhas de ar no processo.



Figura 3.3 - Cola T-REX MONTAGE da SOUDAL utilizada na selagem dos gargalos.

A selagem das garrafas de espumante foi realizada 48 horas após o engarrafamento.

3.4 Testes Físico-Mecânicos

Todas as rolhas utilizadas neste estudo foram submetidas a testes para avaliar os seus parâmetros físico-mecânicos. Os equipamentos utilizados para estes testes foram o CITcork, o TorsiLab e o MedCork, todos disponíveis e utilizados pela empresa em controlos regulares das rolhas para comercialização. Os parâmetros de natureza mecânica são aferidos pelo CITcork (Figura 3.4 - A), que determina a compressão e inserção da rolha em condições reais de engarrafamento, e o Torsilab (Figura 3.4 - B) que calcula a tensão de torção necessária para que a rolha “rasgue”. O MedCork (Figura 3.4 - C) é um equipamento que permite a medição

individual e de forma continua dos parâmetros físicos de cada rolha nomeadamente o comprimento, humidade no corpo aglomerado e nos discos, massa e massa volúmica.

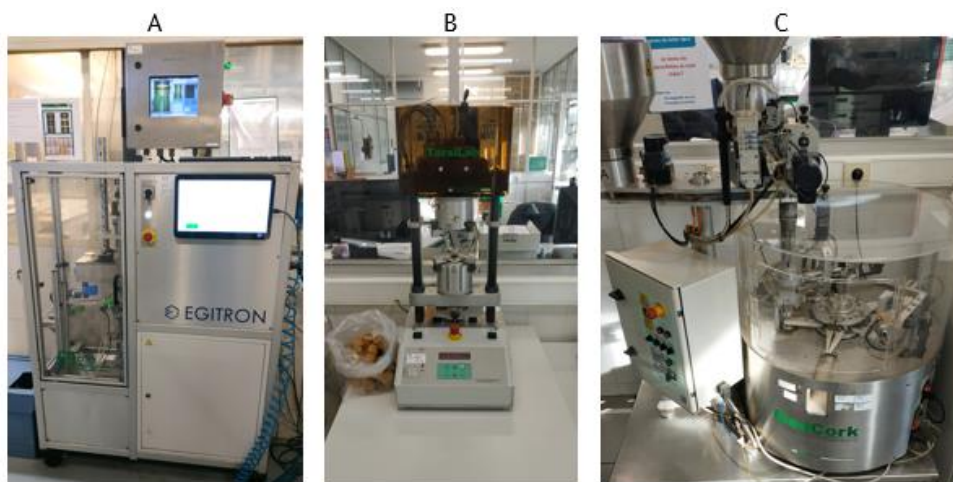


Figura 3.4 - Equipamentos utilizados nos teste físico-mecânicos realizados às rolhas em estudo: A) CITcork; B) TorsiLab; C) MedCork.

3.5 Medição de Dióxido de Carbono

As medições de CO₂ foram realizadas com o auxílio de um afrómetro a laser (Figura 3.5) cuja tecnologia foi desenvolvida pela FT System. Este analisador foi concebido para realizar medições e deteções de CO₂ dentro de garrafas e frascos de modo não destrutivo. Utiliza a espectroscopia laser de modo a fazer medições simples, rápidas e repetíveis. O espaço livre da garrafa (*headspace*) é atravessado pelo raio laser dídodo a uma frequência específica que é atenuado pelas moléculas de CO₂ presentes, sendo a radiação não absorvida medida por um detetor (foto dídodo) alinhado com o laser e convertido em valor de pressão total do gás. Cada leitura é realizada em cerca de 10 segundos e os intervalos de leitura encontram-se limitados entre os 0,5 (mínimo) e 8 bar (máximo), no caso da pressão total (FT System, sem data).

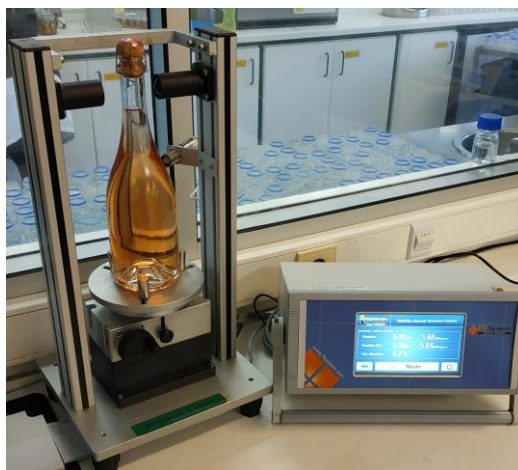


Figura 3.5 - Afrómetro a laser da FT System.

Antes das medições, foi feita a homogeneização das garrafas de modo a promover o equilíbrio entre as fases e, em seguida, foram colocadas na base do equipamento, cuja altura foi ajustada de modo a que o espaço livre ficasse alinhado com o emissor laser. O sensor mede diretamente a pressão total e a pressão de CO₂ do interior da garrafa, ambas em bar. A partir destes dois valores, o equipamento calcula ainda a pressão total e parcial de CO₂ à temperatura de 20 °C (em bar) e a concentração de CO₂ no líquido (em g L⁻¹) a partir da temperatura ambiente que também é medida pelo aparelho. Todos estes valores são mostrados na interface do equipamento na qual se podem especificar certos parâmetros tais como a temperatura, diâmetro do gargalo e o material constituinte da garrafa a ser analisada.

3.6 Medições de Oxigénio

3.6.1 Método Colorimétrico

O método colorimétrico utilizado baseou-se na mudança de cor originada pelas reações de oxidação/redução de um indicador redox sem que seja necessário remover o vedante.

Com o objetivo de trabalhar em condições o mais semelhantes possível a um vinho espumante (pH e pressão), desenvolveu-se um método totalmente novo. Utilizou-se o azul de metileno como indicador e pressurizaram-se as garrafas com o auxílio de hidrogenocarbonato de sódio. A pressurização é especialmente importante uma vez que altera o formato da rolha de espumante. Com a pressão, a parte da rolha que é inserida na garrafa ganha uma forma cônica após a extração, devido à penetração do CO₂ no interior das células da cortiça, enquanto que na ausência de pressão essa porção da rolha assume um formato cilíndrico.

O método normalmente utilizado contempla a utilização de carmim índigo, porém, este indicador opera a valores de pH entre os 11 e 13 (Lopes, Saucier e Glories 2005). Esta gama não só se afasta do pH de um vinho espumante como dificulta a pressurização da garrafa com o hidrogenocarbonato de sódio que necessita de reagir com um ácido para a libertação de CO₂ como será detalhado a seguir. Como tal, optou-se por trabalhar com o azul de metileno por ser capaz de operar em soluções com valores de pH ácidos. Este método analisa diretamente o ingresso de oxigénio na garrafa, sendo estas passíveis de serem utilizadas para a medição da pressão usando o afrómetro a laser.

As formas oxidada e reduzida do azul de metileno são apresentadas na Figura 3.6, em que a forma oxidada apresenta um tom azul mais intenso/escuro e a forma reduzida um azul mais claro (Figura 3.7). A concentração de azul metileno foi ajustada experimentalmente de modo a obter uma cor passível de ser medida pelo aparelho após a redução do composto.

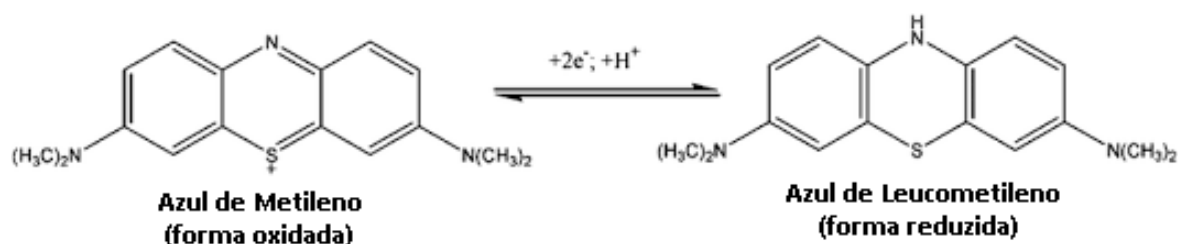


Figura 3.6 - Estado oxidado e reduzido do azul de metileno.



Figura 3.7 - Garrafas com azul de metileno em fases diferentes de oxidação, por ordem crescente de grau de oxidação (da esquerda para a direita).

De forma a consumir o oxigénio presente inicialmente no sistema e reduzir o azul de metileno, utilizou-se ácido ascórbico dada a sua grande capacidade redutora. Esta reação é apresentada na Figura 3.8, na qual se apresenta, para além do ácido dehidroascórbico, o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) como o outro produto desta reação.

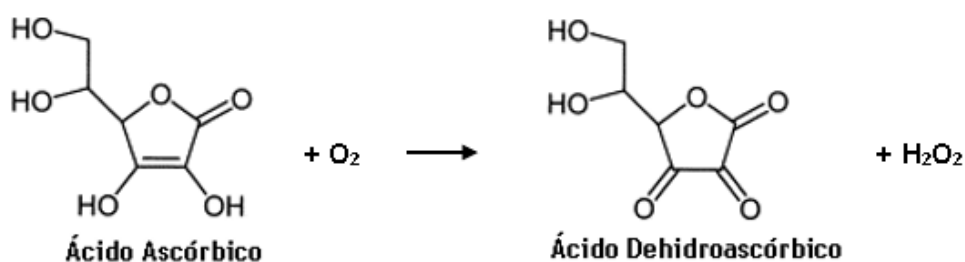


Figura 3.8 - Reação entre o ácido ascórbico e o oxigénio.

A presença de peróxido de hidrogénio no sistema, que é um agente fortemente oxidante, exigiu a adição de dióxido de enxofre na solução para que este pudesse reagir com o peróxido de hidrogénio, consumindo-o na sua totalidade (Figura 3.9).



Figura 3.9 - Reação entre o dióxido de enxofre e o peróxido de hidrogénio.

A pressurização da garrafa foi feita através da reação presente na Figura 3.10 entre o hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3) e o ácido tartárico ($\text{H}_2\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), que foi o ácido utilizado por ser o principal ácido orgânico nos vinhos e pelas suas capacidades de agir como tampão de pH.

O hidrogenocarbonato de sódio foi adicionado no sistema, num tubo de ensaio, de modo a retardar a reação o suficiente para que as perdas de pressão no processo de engarrafamento fossem mínimas.



Figura 3.10 - Reação entre o ácido tartárico e o hidrogenocarbonato de sódio.

Para que o pH do sistema se mantenha ácido e estável após esta reação, o ácido tartárico foi adicionado em excesso.

Para tal, foram preparados 30 L de solução aquosa a 11% de etanol com uma concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de azul de metileno e 22 g L^{-1} de ácido tartárico. De seguida, colocou-se 0,73 L desta solução em cada uma das 30 garrafas. Escolheu-se este volume em cada garrafa uma vez que a adição posterior do dióxido de enxofre, do ácido ascórbico e do tubo de ensaio com o hidrogenocarbonato de sódio fazem com que a garrafa atinja os 0,75 L e, desta forma, além de não transbordar, mantém um espaço de cabeça característico de uma garrafa de espumante. De seguida e imediatamente antes do engarrafamento e inserção do *muselet* na máquina industrial de compressão/inserção (Figura 3.11), foram então adicionados a cada garrafa 2 mL de dióxido de enxofre e 5,5 mL de ácido ascórbico para a redução do azul de metileno, ambos em soluções aquosas com uma concentração de 20 g L^{-1} , e foi inserido o tubo de ensaio com 12,5 g de hidrogenocarbonato de sódio.



Figura 3.11 - Máquina de compressão/inserção.

Com o objetivo de estudar a permeabilidade ao oxigénio dos vários vedantes, foram preparadas, nesta fase seis garrafas transparentes de 0,75 L (perfil no Anexo A.2) por cada vedante em estudo, o que origina um total de 30 garrafas. Para o estudo das vias de transmissão de oxigénio neste ensaio, três das seis garrafas de cada vedante encontram-se com a interface vidro-rolha devidamente selados e as restantes sem nenhum auxiliar de vedação além da rolha e *muselet*.

As medições da cor foram realizadas com recurso a um colorímetro KONICA MINOLTA CR-5 que utiliza o CIELab, um espaço de cores desenvolvido pela Comissão Internacional de Iluminação (Figura 3.12), para medir os respetivos parâmetros L^* a^* b^* . O parâmetro L^* é um indicador de claridade percetual e é representado pelo eixo vertical cujos valores podem variar entre 0 (preto) e 100 (branco). Os parâmetros a^* e b^* correspondem a coordenadas cromáticas nos eixos horizontais cujos valores são ilimitados por definição. O eixo a^* mostra a componente verde-vermelho da cor, onde os valores positivos correspondem ao vermelho e os negativos ao verde. Da mesma forma, o eixo b^* indica a componente azul-amarelo da cor, onde valores positivos correspondem ao amarelo e os negativos ao azul (Clark et al. 2008).

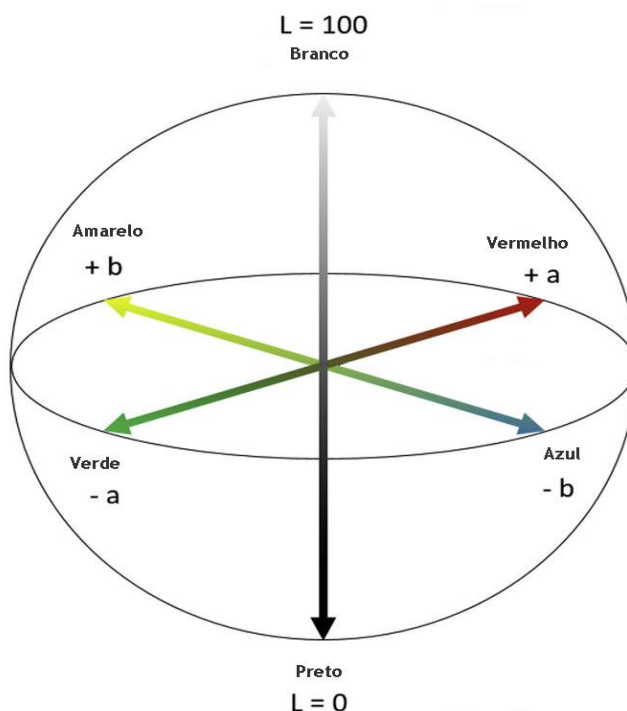


Figura 3.12 - Espaço de cores CIELab (adaptado de Ly et al. 2020)

As garrafas foram todas medidas na horizontal, na zona imediatamente abaixo do gargalo, conforme demonstrado na Figura 3.13. Cada garrafa foi submetida a três medições com o mesmo alinhamento em relação ao sensor, em três pontos distanciados por uma rotação de 120° de modo a obter-se um valor médio.



Figura 3.13 - Colorímetro KONICA MINOLTA CR-5 a efetuar uma medição exemplo para este método.

3.6.2 Acompanhamento da Evolução da Cor do Vinho

A cor de um vinho rosé (Figura 3.14) tende a escurecer e a intensificar ao longo do tempo na presença de oxigénio, dada a oxidação lentamente desencadeada. Por este motivo, decidiu-se acompanhar a evolução da cor do espumante das garrafas com as cinco modalidades de vedantes e as respetivas três variantes (gargalo não coberto, interface rolha-vidro coberta e gargalo totalmente coberto) como possível indicador do ingresso do oxigénio nas garrafas.



Figura 3.14 - Garrafa de espumante rosé utilizado neste projeto.

Estas medições de cor foram realizadas com recurso ao colorímetro que fornece dados no espaço de cores CIELab, tal como explicado anteriormente.

3.7 Análise Sensorial

A análise sensorial após dois meses de engarrafamento teve lugar na Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes (CVRVV), tendo sido feita por um painel de seis provadores

especialistas. Foram realizadas duas séries de prova, com 15 garrafas correspondentes às modalidades e vedantes em comparação (cinco rolhas vezes três condições de selagem que totalizam as 15 modalidades), distribuídas de forma aleatória e provadas “às cegas”. A prova foi novamente repetida com outras 15 garrafas correspondentes às mesmas modalidades e vedantes, numa ordem diferente e desconhecida dos provadores. Todas as provas foram feitas de forma individual em cabine de prova (Figura 3.15). Foi pedido a cada provador que fizesse uma avaliação de carácter descritivo dos vinhos, avaliando cada um dos parâmetros da folha de prova (cujos parâmetros avaliados se encontram no Apêndice C) entre os valores de 0 (nenhuma intensidade) e 5 (muita intensidade).



Figura 3.15 - Cabine de prova com uma série de 15 copos para análise sensorial.

3.8 Análise Química

Foram feitas análises químicas sumárias, após o engarrafamento e após dois meses em garrafa, no laboratório da CVRVV para quantificar o SO_2 livre e total e a densidade ótica (DO) a 420 nm e 520 nm, que indicam a quantidade de pigmentos amarelos/castanhos e vermelhos/rosa, respetivamente, no vinho. A quantificação do SO_2 foi realizada através de um método que recorre a titulação potenciométrica. As DO_{420} e DO_{520} foram determinadas por espectrofotometria com base nos critérios definidos pela OIV (Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) 2009).

3.9 Análise Estatística

Os valores obtidos para cada um dos métodos foram submetidos a uma análise estatística com recurso ao XLSTAT versão 2020.2.3 da Addinsoft (Nova Iorque, EUA). Todos os testes estatísticos foram realizados com um nível de confiança de 95% ($p=0,05$). Para determinar se os dados seguiam uma distribuição normal, utilizou-se o teste de Shapiro-Wilk, dada a dimensão reduzida dos dados. Para os dados que seguiram uma distribuição normal, foi utilizado uma análise de variância (ANOVA). Por outro lado, nos casos em que os dados não seguiram uma distribuição normal, utilizou-se um teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, seguido de um teste de *post-hoc* de comparação em pares de Dunn.

4 Resultados e Discussão

4.1 Parâmetros Físico-Mecânicos

Os dados referentes aos testes físico-mecânicos foram recolhidos através da análise de dez rolhas de cada modalidade em estudo, analisadas no MedCork, TorsiLab e no CITcork. Os valores médios obtidos são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores médios (μ) e respetivos desvios-padrão (σ) ($n=10$) obtidos nos testes físico-mecânicos para as diferentes modalidades de rolhas.

Modalidade		Humidade do Corpo	Humidade do Disco de Espelho	Massa	Massa Volúmica	Tensão de torção	Compressão	Inserção
		%	%	g	Kg m ⁻³	daN cm ⁻²	daN	daN
Aglo.	μ	5,28	---	9,28	264,94	10,41	1182,52	146,88
	σ	0,15	---	0,13	3,13	0,18	40,90	5,74
1 D	μ	4,60	4,48	9,60	269,58	11,00	1354,49	114,10
	σ	0,46	0,08	0,36	9,94	0,38	93,09	6,52
2 D	μ	5,72	6,22	9,01	257,03	9,97	1068,58	102,74
	σ	0,49	0,22	0,27	7,78	0,32	32,91	2,41
3 D	μ	5,22	5,48	8,50	240,99	10,4	1148,47	149,45
	σ	0,15	0,51	0,13	3,96	0,47	43,31	10,57
Micro.	μ	2,98	---	9,64	272,78	9,14	1112,34	163,54
	σ	0,16	---	0,24	6,28	0,44	44,99	3,21

A rolha microaglomerada apresenta um valor de humidade significativamente inferior quando comparado com os restantes vedantes em estudo, mas, por ser uma rolha produzida por uma marca concorrente, não é possível apontar justificações concretas para este facto. Pode, no entanto, estar relacionado com a quantidade de cola utilizada no seu fabrico ou com a inclusão de microesferas na sua constituição. A sua massa volúmica é também superior às restantes rolhas uma vez que, além de ser composta por um aglomerado com uma granulometria inferior às restantes e não ter discos de cortiça natural, os espaços vazios existentes nestas rolhas são

preenchidos por microesferas. Dado que a rolha de 3 Discos é a que tem mais cortiça natural na sua composição, é a que, como seria de esperar, apresenta um valor mais baixo para a massa volúmica. Pela análise da força de torção, apesar das diferenças não serem muito significativas, a rolha microaglomerada quebrou a uma força de torção inferior o que a torna mais sujeita a este fenómeno indesejado na abertura de uma garrafa. A quantidade de cola usada nesta rolha é maior o que poderá justificar a sua menor força de torção. No teste de compressão e inserção verificou-se que as rolhas compostas apenas por aglomerados necessitam de uma maior força de compressão e inserção fruto da sua maior densidade e do facto de não terem cortiça natural, que tem uma maior capacidade elástica do que os aglomerados. Estas diferenças, nomeadamente na força de inserção, não são mais significativas porque as rolhas compostas por aglomerado tinham um chanfre no lado que é inserido na garrafa. As rolhas com 3 Discos apresentam também um valor elevado para a força de inserção o que não seria expectável, porém, estas rolhas apresentavam uma superfície menos suave quando comparadas com as restantes. Isto pode ser devido a que a quantidade de tratamento de superfície final (à base de silicone) presente nestas rolhas ser eventualmente inferior ao das restantes o que justificaria um valor mais elevado para a força de inserção desta modalidade de rolha.

4.2 Estudo da Permeabilidade ao Dióxido de Carbono

O estudo da capacidade de retenção de pressão de CO₂ dos cinco vedantes em estudo foi realizado através dos dados obtidos a partir de leituras feitas com o afrómetro a laser no espaço de 43 dias. Foram acompanhadas seis garrafas por modalidade de rolha e condição (conjunto gargalo-rolha não-selado, selado e interface selada), o que originou um total de 90 garrafas.

No decorrer do estudo, reparou-se que o afrómetro estaria com algum tipo de avaria ao nível do sensor ou que necessitava de calibração uma vez que, para a mesma garrafa, fornecia valores muito dispares para a pressão. Para analisar a dispersão das leituras, fizeram-se dez medições sucessivas da mesma garrafa e obteve-se um valor para o desvio padrão de 0,36 bar, que é consideravelmente superior ao normal encontrado neste tipo de aparelho. Como tal, os valores obtidos para este método foram afetados por esta variabilidade.

Nos gráficos das Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3 são apresentadas as evoluções das médias das pressões para cada tipo de vedante nas condições de conjunto gargalo-rolha não-selado, selado e interface selada, respetivamente.

Para melhor comparação da evolução das pressões em cada rolha para as três condições de selagem, os gráficos individuais encontram-se no Apêndice A.1.

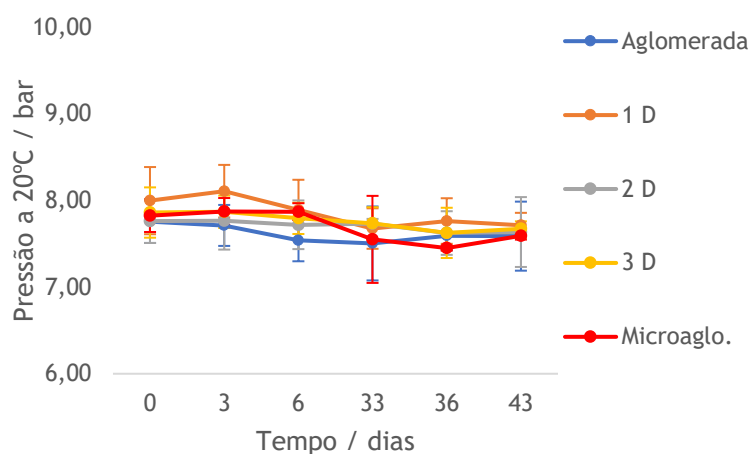


Figura 4.1 - Evolução dos valores médios de pressão total a 20°C e respectivos desvios-padrão (n=6) para os diferentes vedantes para a condição de gargalo-rolha não-selado.

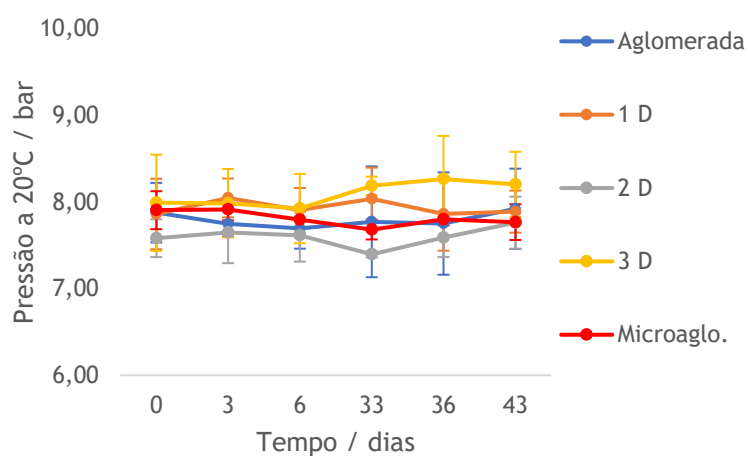


Figura 4.2 - Evolução dos valores médios de pressão total a 20°C e respectivos desvios-padrão (n=6) para os diferentes vedantes para a condição de gargalo-rolha selado.

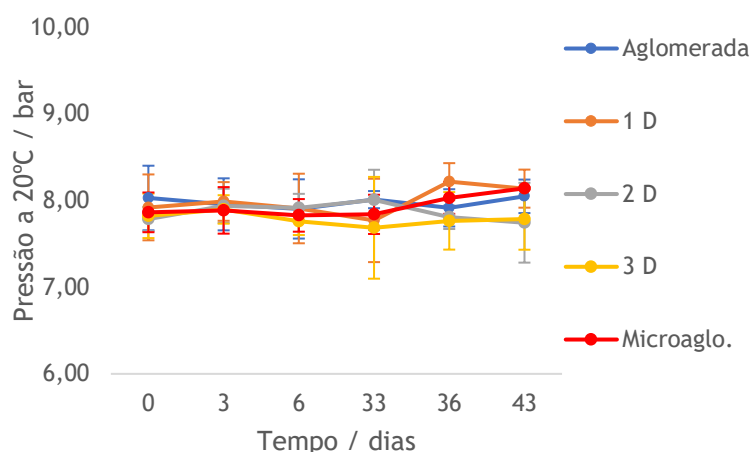


Figura 4.3 - Evolução dos valores médios de pressão total a 20°C e respectivos desvios-padrão (n=6) para os diferentes vedantes para a condição de gargalo-rolha com interface selada.

No espaço de 43 dias, não se verificaram grandes diferenças na evolução da pressão dos cinco vedantes em estudo. Porém, na condição de conjunto gargalo-rolha não-selado, existe já uma ligeira tendência no sentido decrescente da mesma. Após a análise estatística dos resultados por ANOVA confirmou-se que não existem ainda diferenças significativas entre os vedantes em estudo.

Por outro lado, quando se realizou a mesma análise estatística por condição de selagem, observou-se que, a partir dos 36 dias, há diferenças estatisticamente significativas entre os valores de pressão das garrafas como pode ser observado Tabela 4.2, com as garrafas não-seladas a apresentarem valores estatisticamente inferiores às restantes condições de selagem. Os gráficos obtidos pela análise estatística pelo teste de Kruskal-Wallis encontram-se no Apêndice A.2

Tabela 4.2 - Média das pressões na última leitura efetuada e respectivos desvios padrão. As letras em índice (A e B) representam grupos estatisticamente distintos identificados pelo teste de Kruskal-Wallis.

Condição de selagem	Pressão total a 20°C aos 36 dias	Pressão total a 20°C aos 43 dias
Não-Selado	7,64 ± 0,22 ^(A)	7,65 ± 0,23 ^(A)
Selado	7,91 ± 0,45 ^(AB)	7,91 ± 0,36 ^(B)
Interface Selada	7,97 ± 0,28 ^(B)	7,95 ± 0,32 ^(B)

Este parâmetro deverá continuar a ser acompanhado em futuras amostragens.

4.3 Estudo da Permeabilidade ao Oxigénio

4.3.1 Método Colorimétrico

Os vedantes em estudo foram também testados quanto à permeabilidade ao O_2 através do método colorimétrico baseado na mudança de cor do azul de metileno quando este passa da sua forma reduzida para a sua forma oxidada. Para esta metodologia, no estudo das vias de transmissão de gases, foram testadas apenas duas condições de selagem de modo a diminuir o número de garrafas a analisar e o volume de solução a preparar. Como tal, as condições utilizadas foram as de conjunto gargalo-rolha não-selado e a interface rolha-vidro selada. Por cada modalidade de vedante, foram acompanhadas três garrafas por condição de selagem o que originou um total de 30 garrafas.

Nos gráficos das Figura 4.4 e Figura 4.5, são apresentados os valores médios das evoluções do parâmetro L^* normalizado ao dia 7 após o engarrafamento, para as condições de selagem de não-selado e interface selada, respetivamente. Esta normalização deve-se ao facto da reação de redução do sistema ter demorado, sensivelmente, 7 dias a estar concluída.

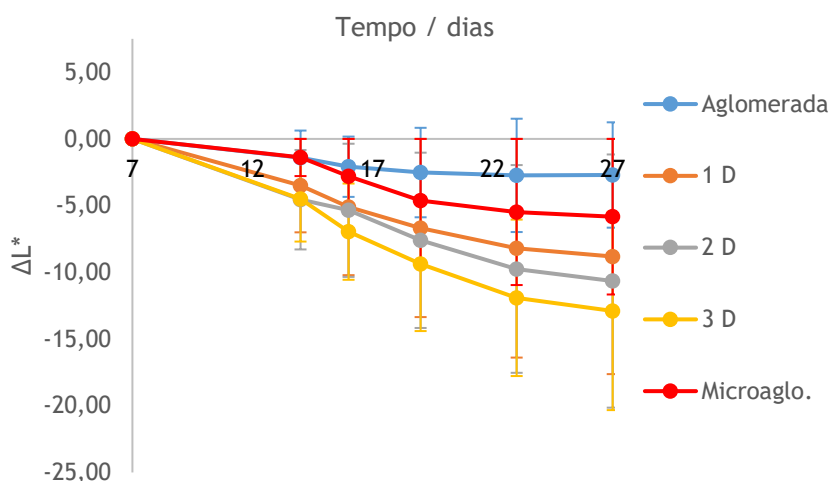


Figura 4.4 - Valores médios e desvios-padrão (n=3) da evolução do parâmetro ΔL^* ao longo do tempo para os diferentes vedantes em estudo na condição de gargalo-rolha não-selado.

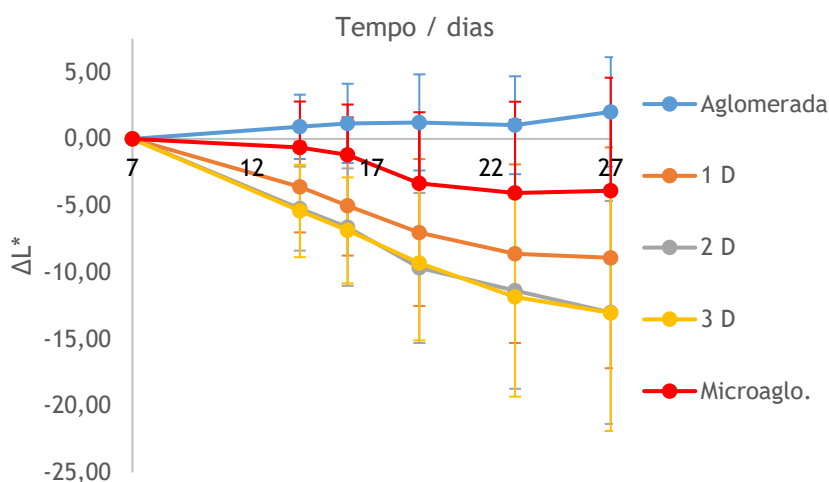


Figura 4.5 - Valores médios e desvios-padrão (n=3) da evolução do parâmetro L^* ao longo do tempo para os diferentes vedantes em estudo na condição de gargalo-rolha com interface selada.

A evolução no sentido negativo do parâmetro L^* indica que a solução está a ficar mais escura como resultado da oxidação do azul de metileno. Apesar do período de medição ter sido reduzido (apenas 20 dias), pela observação dos gráficos para ambas as condições de selagem, verifica-se um melhor desempenho em termos de prevenção da incorporação de oxigénio das rolhas aglomeradas. Observa-se que o escurecimento da solução de azul de metileno foi tanto maior quantos mais discos de cortiça natural a rolha apresente. Este facto poderá estar relacionado com a maior quantidade de ar inicialmente presente nas rolhas com discos, dado que é sabido que a quantidade de ar é superior na cortiça natural comparativamente ao aglomerado e a inclusão de uma maior quantidade de discos contribuirá também com uma maior quantidade inicial de oxigénio.

Para as rolhas com discos de cortiça natural a evolução do parâmetro L^* , foi semelhante para ambas as condições (garrafas não-seladas e seladas na interface). Para as rolhas aglomerada e microaglomerada essa evolução foi diferente, tendo sido observada uma evolução mais lenta da cor na condição de interface selada. A rolha aglomerada foi a que apresentou maiores diferenças entre as duas condições de selagem em estudo em que, na condição de interface selada, a solução não escureceu. Para melhor comparação individual de cada rolha para as duas condições de selagem, os gráficos com as evoluções individuais encontram-se no Apêndice B.

4.3.2 Acompanhamento da Evolução da Cor do Vinho

A evolução da cor do vinho espumante foi também acompanhada no decorrer desta dissertação. Para esse fim, mediram-se os parâmetros L^* , a^* , b^* de três garrafas de cada condição de selagem para cada tipo de vedante, num total de 45 garrafas. As leituras foram realizadas com recurso

ao colorímetro e num intervalo de 33 dias. Os valores foram normalizados, para melhor comparação, subtraindo os valores de cada parâmetro medidos inicialmente. O parâmetro L^* foi medido a partir do primeiro dia enquanto que os parâmetros a^* e b^* foram medidos apenas a partir do dia 13.

Nos gráficos das Figura 4.6, Figura 4.7 e Figura 4.8 são apresentadas as evoluções do parâmetro L^* para as diferentes rolhas utilizadas neste estudo nas condições de gargalo-rolha não-selado, selado e com interface selada, respetivamente.

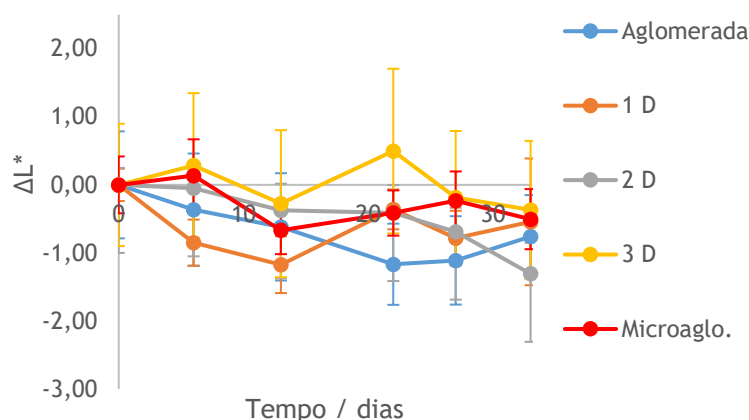


Figura 4.6 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor ΔL^* do vinho ao longo do tempo para a condição rolha-gargalo não-selado.

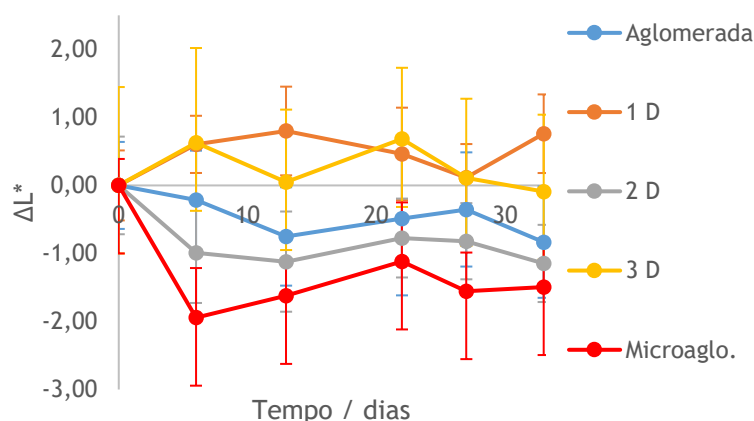


Figura 4.7 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor ΔL^* do vinho ao longo do tempo para a condição rolha-gargalo selado.

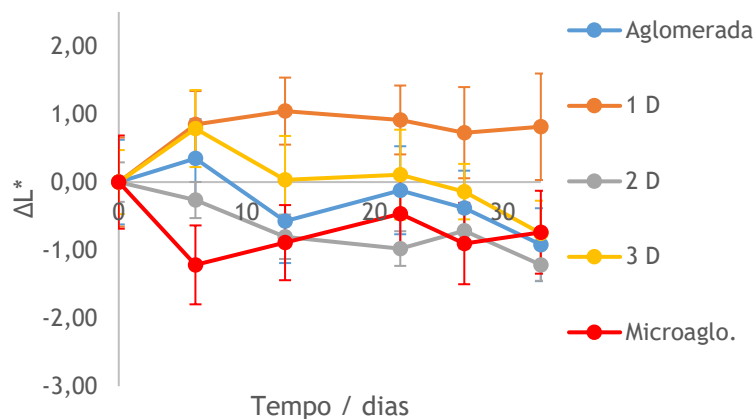


Figura 4.8 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor ΔL^* do vinho ao longo do tempo para a condição rolha-gargalo com interface selada.

Nos gráficos das Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11, são apresentadas as evoluções do parâmetro a^* para as diferentes rolhas utilizadas neste estudo nas condições de gargalo-rolha não-selado, selado e com interface selada, respectivamente.

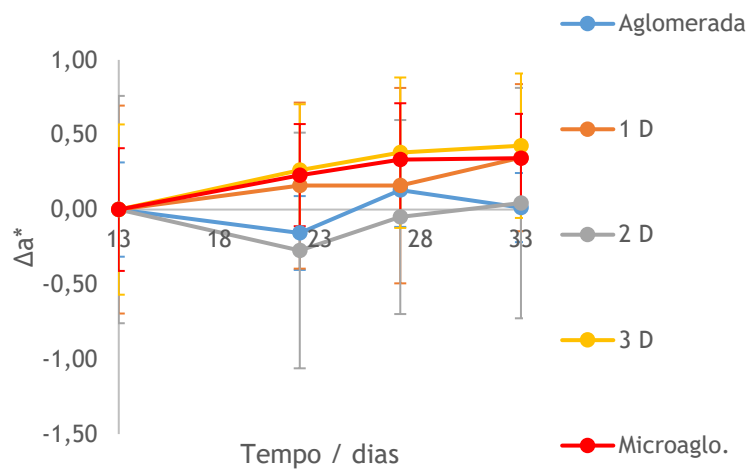


Figura 4.9 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δa^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha não-selado.

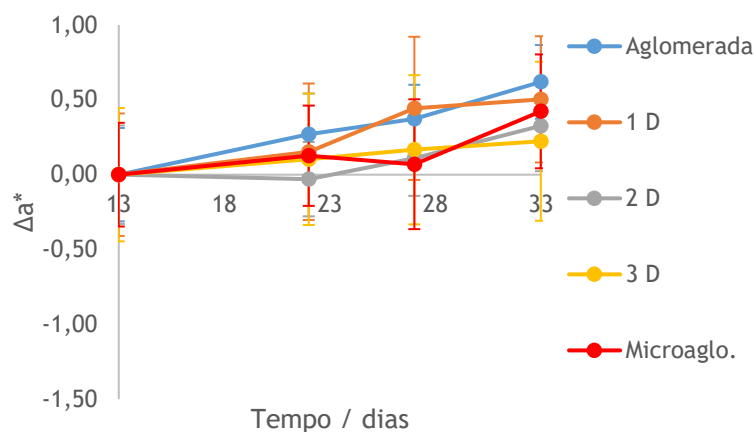


Figura 4.10 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δa^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha selado.

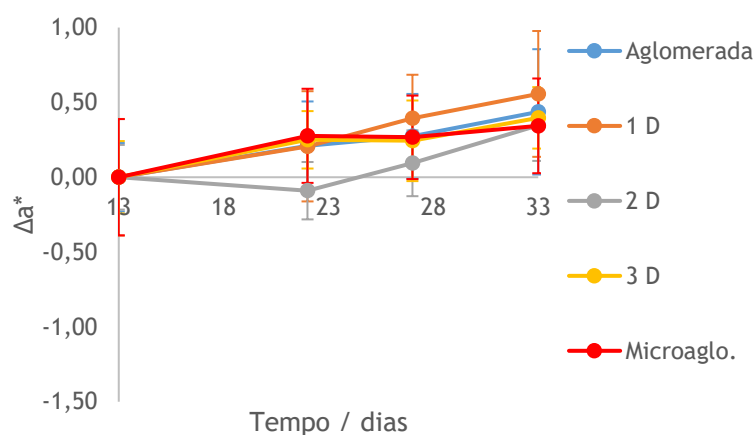


Figura 4.11 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δa^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha com interface selada.

Nos gráficos das Figura 4.12, Figura 4.13 e Figura 4.14, são apresentadas as evoluções do parâmetro b^* para as diferentes rolhas utilizadas neste estudo nas condições de gargalo-rolha não-selado, selado e com interface selada, respectivamente.

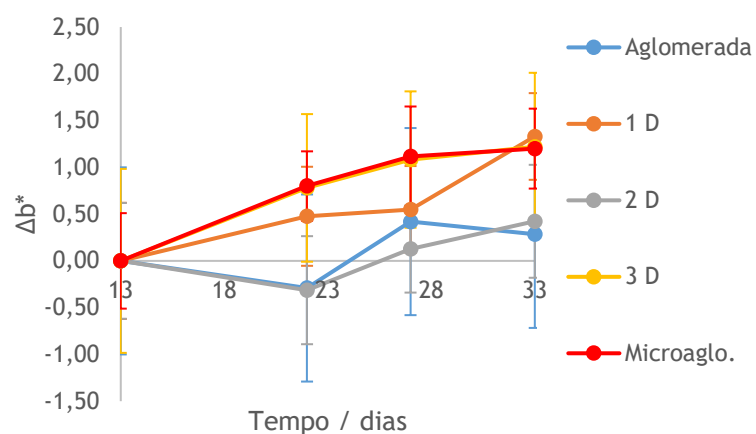


Figura 4.12 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δb^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha não-selado.

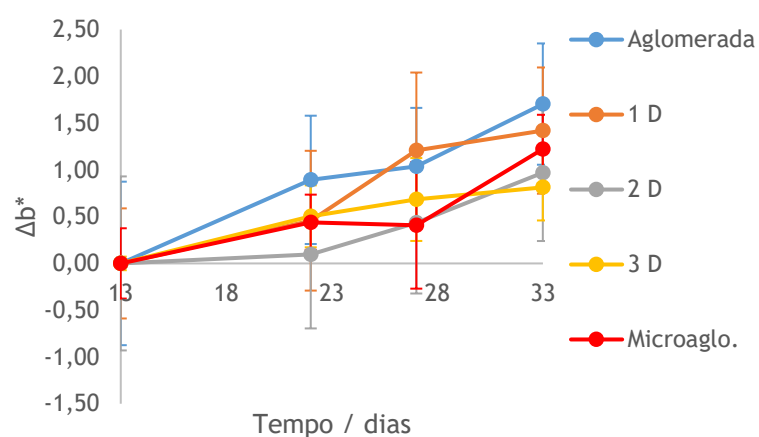


Figura 4.13 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δb^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha selado.

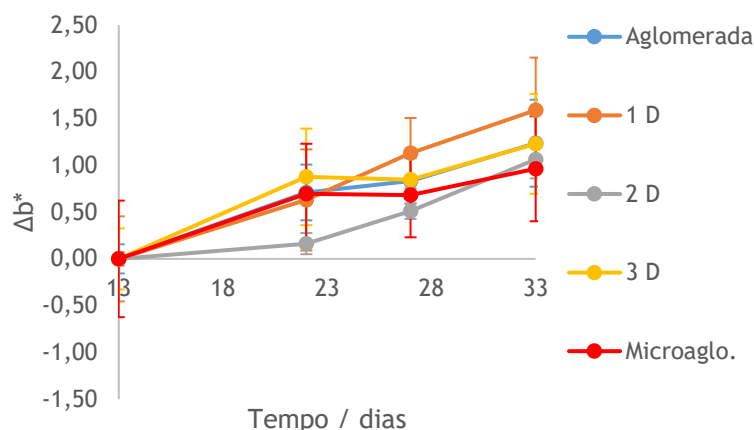


Figura 4.14 - Evolução dos valores médios e desvios-padrão (n=3) do parâmetro de cor Δb^* do vinho ao longo do tempo para a condição de gargalo-rolha com interface selada.

No período de acompanhamento do ensaio, não se verificaram grandes alterações na cor do espumante. Como tal, não foi ainda possível diferenciar os cinco vedantes em estudo por este método. Porém, existem já tendências observáveis nos três parâmetros de cor. Os parâmetros a^* e b^* apresentam uma propensão ascendente no sentido das cores vermelho e amarelo, respetivamente, enquanto que o parâmetro de luminosidade L^* demonstra uma tendência decrescente indicadora de escurecimento da cor. Essa evolução corresponde ao que seria expectável para vinhos rosé que têm tendência a adquirir uma tonalidade mais alaranjada com o envelhecimento em garrafa.

4.4 Análise Sensorial

A análise sensorial foi realizada por um painel composto por seis provadores especialistas. Os gráficos das Figura 4.15, Figura 4.16 e Figura 4.17, apresentam os resultados obtidos nesta prova para as condições de conjunto gargalo-rolha não-selado, selado e com interface selada, respetivamente.

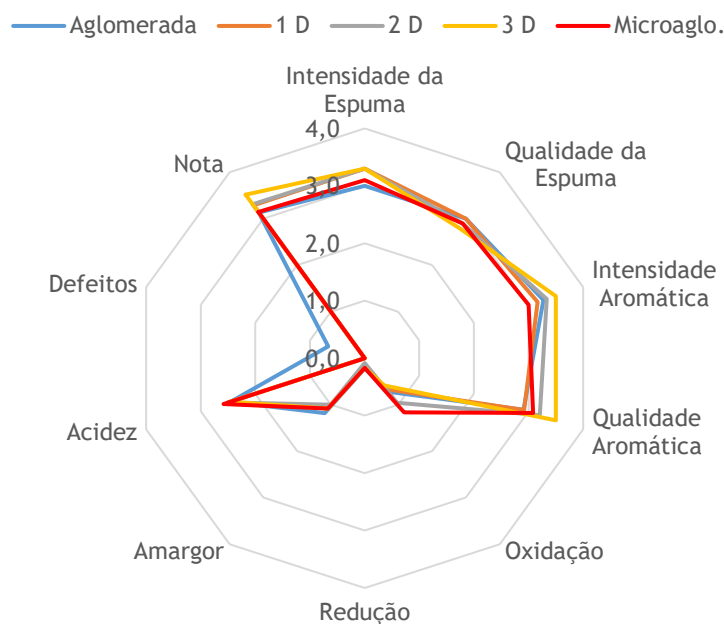


Figura 4.15 - Valor médio de cada parâmetro (n=12) analisado sensorialmente ao fim de dois meses em garrafa para a condição gargalo-rolha não-selado.

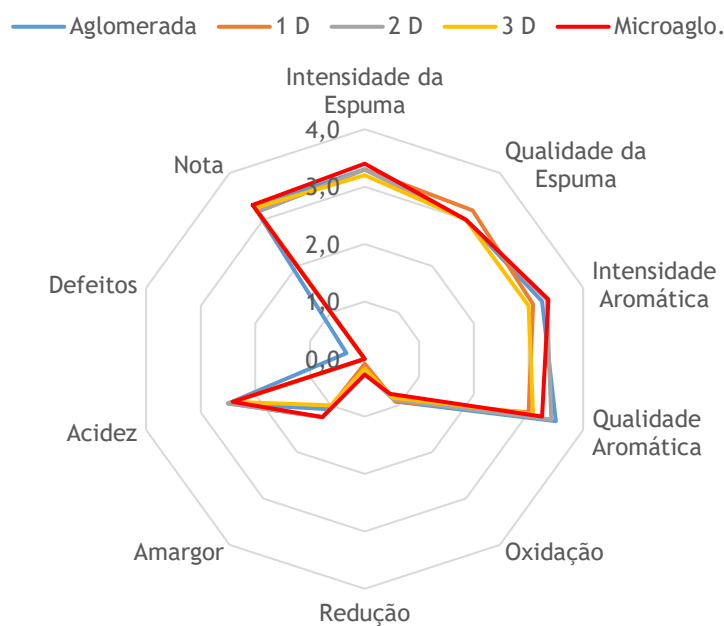


Figura 4.16 - Valor médio de cada parâmetro (n=12) analisado sensorialmente ao fim de dois meses em garrafa para a condição gargalo-rolha selado.

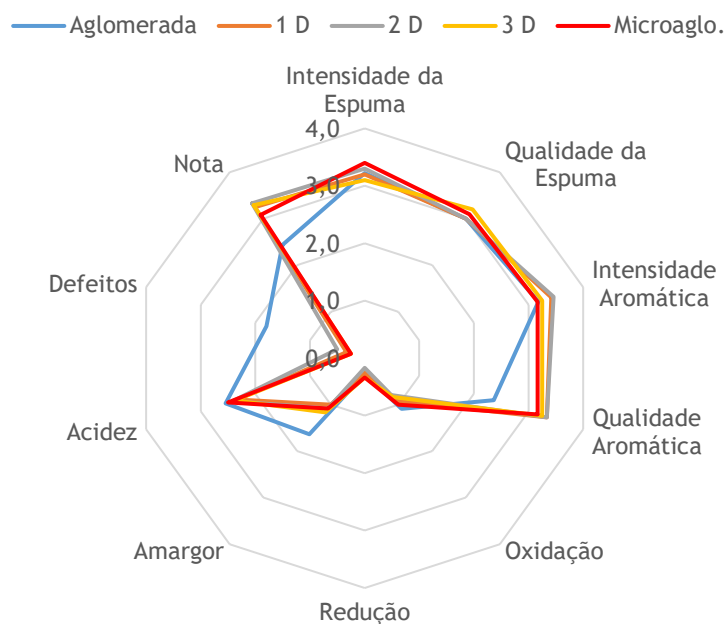


Figura 4.17 - Valor médio de cada parâmetro (n=12) analisado sensorialmente ao fim de dois meses em garrafa para a condição gargalo-rolha com interface selada.

Através do teste de Shapiro-Wilk, concluiu-se que os valores dos vários parâmetros sensoriais não seguem uma distribuição normal. Como tal, realizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, que indicou que não existiam ainda diferenças significativas entre as rolhas em estudo nem entre as condições de selagem, para um nível de significância de 95%. Contudo, é possível já nesta fase observar algumas tendências interessantes. No caso das garrafas não-seladas, observou-se que, os vinhos com rolhas 3D, seguidos dos das rolha 2D apresentaram uma maior intensidade e qualidade aromática e melhor nota global, na opinião do painel (Figura 4.15). Ainda nesta condição de selagem repara-se que a rolha microaglomerada foi a que apresentou uma menor classificação quanto à intensidade aromática. No gráfico da Figura 4.17 observa-se uma diferença da rolha aglomerada para as restantes que é motivada pela deteção de TCA no vinho cuja presença influenciou negativamente os parâmetros de qualidade aromática e nota global. Estes resultados das preferências sensoriais seguem uma ordem próxima à da que foi observada nos ensaios de medição de oxigénio com o método colorimétrico com o azul de metileno, o que sugere que podem estar relacionados com uma maior incorporação inicial deste gás (proveniente do ar contido na rolha). Tendo em conta que os vinhos têm pouco tempo em garrafa, uma maior quantidade inicial de oxigénio poderá ser benéfica para a qualidade aromática do vinho nesta fase. Estas diferenças deverão ser acompanhadas em futuros pontos de amostragem do ensaio.

4.5 Análises Químicas

A análise química inicial do vinho foi realizada sete dias após o engarrafamento. Para tal, foi recolhida uma garrafa ao acaso e foi feita uma análise completa dos parâmetros enológicos mais comuns que se encontra na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros químicos iniciais do vinho.

SO ₂ livre / mg L ⁻¹	SO ₂ total / mg L ⁻¹	DO ₄₂₀	DO ₅₂₀
14	82	0,145	0,081

Após dois meses, foram analisadas duas garrafas por modalidade para cada condição de selagem (um total de 30 garrafas). Os valores médios dos parâmetros analisados obtidos por cada modalidade e condição de selagem são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Valores médios e desvios-padrão (n=2) dos parâmetros químicos para cada modalidade e respetivas condições de selagem. LQ significa “limite de quantificação”.

Modalidade	Selagem	SO ₂ livre / mg L ⁻¹	SO ₂ total / mg L ⁻¹	DO ₄₂₀	DO ₅₂₀
Aglomerada	Não-selado	12,0 ± 0,0	77,5 ± 4,9	0,140 ± 0,006	0,078 ± 0,000
	Selada	8,0 ± 11,3	79,0 ± 2,8	0,148 ± 0,007	0,080 ± 0,003
	Interface Selada	<9 LQ	79,0 ± 2,8	0,145 ± 0,006	0,084 ± 0,004
1 D	Não-selado	<9 LQ	71,5 ± 3,5	0,147 ± 0,006	0,083 ± 0,001
	Selada	7,0 ± 9,9	67,0 ± 1,4	0,144 ± 0,004	0,085 ± 0,004
	Interface Selada	10,5 ± 2,1	82,5 ± 3,5	0,138 ± 0,004	0,079 ± 0,004
2 D	Não-selado	12,0 ± 0,0	79,0 ± 0,0	0,138 ± 0,001	0,081 ± 0,002
	Selada	<9 LQ	73,0 ± 4,2	0,143 ± 0,002	0,083 ± 0,002
	Interface Selada	11,0 ± 0,0	81,5 ± 2,1	0,139 ± 0,002	0,081 ± 0,003
3 D	Não-selado	10,0 ± 1,4	75,5 ± 0,7	0,140 ± 0,002	0,082 ± 0,004
	Selada	5,5 ± 7,8	80,0 ± 1,4	0,145 ± 0,001	0,083 ± 0,001
	Interface Selada	5,5 ± 7,8	78,0 ± 2,8	0,143 ± 0,008	0,082 ± 0,003
Microaglo.	Não-selado	5,0 ± 7,1	76,0 ± 2,8	0,140 ± 0,003	0,083 ± 0,006
	Selada	6,0 ± 8,5	79,5 ± 2,1	0,143 ± 0,004	0,080 ± 0,001
	Interface Selada	11,0 ± 2,8	82,0 ± 2,8	0,145 ± 0,005	0,081 ± 0,001

Os valores baixos de SO_2 livre observados são expectáveis dado que não foi adicionado licor de expedição no momento de engarrafamento, pelo que os níveis existentes de SO_2 correspondem aos originais do vinho após a fermentação em garrafa.

Como se pode observar na Tabela 4.4, em dois meses de evolução não se observaram grandes diferenças, apenas tendências no sentido do consumo do SO_2 existente inicialmente.

Após análise estatística dos dados através do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, verificou-se que não existiam ainda diferenças significativas entre as rolhas, nem quando se analisaram globalmente os resultados, nem por condição de selagem. Por outro lado, verificaram-se diferenças estatisticamente significativas para o parâmetro SO_2 total, quando se analisaram os dados de forma global para cada condição de selagem, tendo-se observado que, para a condição de gargalo-rolha com interface selada os valores para este parâmetro são superiores comparativamente às restantes condições. Este resultado é algo estranho e poderá estar associado à variabilidade inicial existente em cada garrafa para este parâmetro.

5 Conclusões

O projeto de comparação de vedantes quanto à retenção de pressão e permeabilidade ao oxigénio e quanto à determinação das vias de transferência dos gases, foi devidamente implementado usando várias metodologias e registando os resultados dos primeiros pontos de evolução.

Todos os resultados obtidos são relativos aos primeiros dois meses de recolha de dados por isso, as conclusões tiradas, não podem ser consideradas definitivas. Com a evolução do tempo e a realização de outros pontos de análise os dados serão naturalmente mais consolidados e então definitivos.

No estudo da retenção de pressão, não se observaram diferenças significativas entre os cinco vedantes em estudo, porém, para a determinação da transferência de gases, verificou-se que a condição de conjunto gargalo-rolha não-selado apresenta uma menor retenção de pressão em relação às restantes. As condições de conjunto gargalo-rolha selado e interface vidro-rolha selada não apresentaram diferenças entre si pelo que será necessário continuar a acompanhar esta tendência para avaliar se a perda de pressão existente do interior da garrafa para a atmosfera, acontece por via da interface da rolha-vidro.

Para a determinação da permeabilidade dos vedantes ao oxigénio, o método colorimétrico baseado na mudança de cor do azul de metileno, foi devidamente desenvolvido e implementado para este projeto. As rolhas com cortiça natural incorporada na sua estrutura revelaram uma maior entrada de oxigénio na garrafa que é motivada pela inclusão de discos de cortiça natural na sua estrutura. Dadas as semelhanças entre as evoluções do conjunto de rolhas com discos de cortiça natural para as duas condições de selagem, conclui-se que o oxigénio que entrou nas garrafas deste conjunto foi proveniente da rolha e do processo de engarrafamento.

No acompanhamento da evolução da cor do espumante como um indicador de oxidação do vinho não foi possível ainda retirar conclusões quer de modo a diferenciar os vedantes entre si, quer a diferenciar as condições de selagem utilizadas, dado que as diferenças são ainda muito pequenas.

Na análise sensorial, também não se verificaram diferenças significativas entre os vedantes em estudo, nem entre as diferentes condições de selagem utilizadas. Porém, para as rolhas 3D e 2D na condição de conjunto gargalo-rolha não-selado, verificaram-se tendências de melhor intensidade e qualidade aromática para os vinhos selados com estas rolhas o que lhes conferiu uma nota final superior aos restantes vedantes. A rolha microaglomerada foi a que apresentou a menor classificação em termos de intensidade aromática.

Não foi possível diferenciar os vedantes entre si pela análise química, uma vez que os resultados para os vários parâmetros analisados não demonstraram diferenças significativas entre si. Estes dados, quando comparados quanto às condições de selagem, providenciaram resultados inconclusivos apesar de terem existido diferenças significativas para a condição de gargal-rolha com interface selada no parâmetro de SO₂ total. Aos dois meses de engarrafamento, o vinho é ainda muito jovem pelo que são expectáveis diferenças pequenas com um período de evolução tão curto.

Todos os métodos devem continuar a ser acompanhados de modo a consolidar os dados já recolhidos e a diferenciar os desempenhos das diferentes rolhas e condições de selagem em estudo.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo central deste projeto consistia na comparação de vedantes quanto à permeabilidade a gases e quais as principais vias pelas quais se transferem entre a garrafa e a atmosfera. Após quatro meses de trabalho, as várias metodologias selecionadas para este projeto foram devidamente implementadas e desenvolveu-se um método colorimétrico, baseado na oxidação do azul de metileno, especialmente dedicado ao estudo do ingresso de oxigénio através de rolhas de espumante. O primeiro conjunto de medições foi realizado sendo os resultados obtidos ainda um pouco precoces pelo que não são suscetíveis a conclusões definitivas quanto ao desempenho dos vários vedantes em estudo e quanto à determinação das vias de transferência de gases entre a garrafa e a atmosfera.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Paralelamente ao projeto de dissertação, tive a oportunidade de colaborar com o trabalho que é desenvolvido no departamento I&D da Amorim Cork. O processo de análise e quantificação de TCA foi acompanhado por mim, desde a maceração individual das rolhas até preparação e organização das amostras para a análise cromatográfica. Envolvi-me noutros projetos que já estavam a decorrer na área de investigação com temáticas semelhantes ao projeto de dissertação nomeadamente na monitorização de projetos de comparação de vedantes em vinhos espumantes e cervejas. Desenvolvi ainda uma rolha para espumantes com um disco de cortiça natural cujas dimensões correspondem à soma da sobreposição de 3 discos. Esta rolha, apesar de apresentar um custo mais elevado na sua potencial produção, pode vir a responder à necessidade de eliminar um defeito mecânico resultante da retração dos discos de cortiça natural que causa a forma de barril na rolha, *tonneau*. Estive ainda envolvido num projeto de melhoria de eficácia do tratamento para a eliminação de TCA de granulado por tecnologia FBT. O objetivo deste estudo era determinar a eficiência do tratamento para os vários modos de operação que o equipamento possui. Para isso foram recolhidas amostras diretamente do equipamento industrial, antes e após o tratamento. As análises ao granulado seguiram também três métodos de maceração do granulado diferentes: o método de maceração expedito utilizado pela empresa para os controlos regulares do granulado, um método em que o granulado permanecia mais tempo em maceração e um outro método em que o granulado macerado foi submetido a uma trituração prévia. Percebeu-se, pela análise dos dados obtidos que apesar de o tratamento realizado pelo FBT ter uma eficiência bastante alta para os métodos de maceração

com granulado não triturado, para o método em que o granulado foi submetido a uma trituração, os valores da eficiência são menores.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Com o decorrer do projeto surgiram alguns imprevistos que interferiram com o plano inicialmente delineado o que fez com que fosse necessário proceder a alguns ajustes no sentido de colmatar as alterações ao estudo. A grande e incontornável limitação verificada na realização do projeto foi o reduzido tempo do estágio, que limita a obtenção de resultados sólidos. Apesar do projeto ter a duração de dois anos, para esta dissertação apenas foi possível o acompanhamento dos primeiros dois meses. Este fator fez com que não fosse possível tirar conclusões definitivas nesta fase. Foi, no entanto, possível de avaliar e apontar as tendências iniciais que foram obtidas em cada método.

A avaliação da retenção de CO₂ foi influenciada negativamente pela anteriormente referida avaria ou necessidade de calibração do afrómetro a laser. Na avaliação da permeabilidade ao O₂, alguns métodos inicialmente sugeridos como o espectrofotométrico e o quimioluminescente, foram inviabilizados. O método espectrofotométrico não pôde ser implementado dada a dificuldade de analisar o espumante. A libertação de dióxido de carbono deste tipo de vinho impossibilitou a inserção do líquido na ampola de medição. O método quimioluminescente, com medição continua dos valores de oxigénio dissolvido e no *headspace* através da colagem prévia de sensores no interior das garrafas de espumante, foi também descartado uma vez que as leituras obtidas eram muito dispersas, causadas pela elevada espessura do vidro e pelo facto do método de engarrafamento ter seguido um procedimento incorreto em que houve perda de pressão e possível oxigenação do espumante.

O plano experimental deste projeto, de forma a dar continuidade ao estudo e para consolidação dos dados obtidos, contempla quatro tempos de análise (3, 6, 12 e 24 meses).

O método colorimétrico desenvolvido, baseado na oxidação do azul de metileno, apresenta grande potencial principalmente para estudos com espumantes. Este método pode ser aprimorado recorrendo a uma calibração de modo a obter uma correspondência entre os valores do parâmetro L* e a concentração de oxigénio dissolvido. Pode-se, ainda, melhorar o método ao reduzir a variabilidade existente na preparação do mesmo. O sistema concebido para este método é de tal forma complexo que foi necessário recorrer a várias medições e cálculos. O grande desafio será reduzir a diferença inicial que existe entre as garrafas em estudo. Idealmente, quer o processo de redução do azul de metileno, quer o engarrafamento, devem ser o mais padronizados possível. A redução do azul de metileno por utilização de um gás de arraste (por exemplo o azoto) pode ser uma opção interessante para esta etapa.

6.4 Apreciação Final

A importância do projeto desenvolvido para esta dissertação é enaltecida pelo facto de se encontrar no plano estratégico da empresa. O desenvolvimento deste trabalho, não só me deu uma visão mais alargada e profunda da principal atividade do setor da cortiça, as rolhas, como me permitiu contactar diretamente com uma empresa líder de mercado e experienciar o ambiente por esta proporcionado. Houve ainda o contacto direto com a parte industrial da empresa que considero um dos pontos altos desta experiência.

7 Referências

- Barril, Célia, Andrew C. Clark, e Geoffrey R. Scollary. 2012. «Chemistry of ascorbic acid and sulfur dioxide as an antioxidant system relevant to white wine». *Analytica Chimica Acta* 732: 186-93.
- Chang, Raymond, e Kenneth A. Goldsby. 2013. *Chemistry*. Editado por Bookman. 11^a. Nova York: McGraw-Hill.
- Chevalier, Véronique, Alexandre Pons, e Christophe Loisel. 2019. «Impact of stoppers on the aging of wine in bottles». *Revue des oenologues*, n. Janeiro: 1-5.
- Clark, A. C., F. Pedretti, P. D. Prenzler, e G. R. Scollary. 2008. «Impact of ascorbic acid on the oxidative colouration and associated reactions of a model wine solution containing (+)-catechin, caffeic acid and iron». *Australian Journal of Grape and Wine Research* 14 (3): 238-49.
- Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A. «A Cortiça». Acedido 15 de Outubro de 2020a. <https://www.amorim.com/a-cortica/caracteristicas/>.
- Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A. «Matéria-Prima e Processo Produtivo». Acedido 19 de Outubro de 2020b. <https://www.amorimcork.com/pt/a-cortica-e-o-vinho/materia-prima-e-processo-produtivo/>.
- Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A. «Portfólio». Acedido 7 de Novembro de 2020c. <https://www.amorimcork.com/pt/portfolio/d/spark/223/>.
- Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A. «Unidades de Negócio». Acedido 10 de Outubro de 2020d. <https://www.amorim.com/unidades-de-negocio/introducao/>.
- Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A. 2020. «Relatório Anual Consolidado 2019».
- DIAM. «Wine Cork Closures». Acedido 29 de Dezembro de 2020. <https://www.diam-closures.com/wine-cork-closures-tca-free-diam-mytik-altop#al-top-diam-for-wines-and-spirits>.
- FT System. «EVO-01 CO₂».
- Gil, Luís. 2015. «Cork: Sustainability and new applications». *Frontiers in Materials* 1 (Janeiro): 2014-16.
- Liger-Belair, Gérard, Marielle Bourget, Clara Cilindre, Hervé Pron, e Guillaume Polidori. 2013. «Champagne cork popping revisited through high-speed infrared imaging: The role of temperature». *Journal of Food Engineering* 116 (1): 78-85.

- Liger-Belair, Gérard, Guillaume Polidori, e Philippe Jeandet. 2008. «Recent advances in the science of champagne bubbles». *Chemical Society Reviews* 37 (11): 2490-2511.
- Liger-Belair, Gérard, e Sandra Villaume. 2011. «Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during champagne aging: Toward a multiparameter modeling». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (8): 4051-56.
- Lopes, Paulo, Cédric Saucier, e Yves Glories. 2005. «Nondestructive Colorimetric Method To Determine the Oxygen Diffusion Rate through Closures Used in Winemaking». *Journal of agricultural and food chemistry* 53: 6967-73.
- Lopes, Paulo, Cédric Saucier, Pierre Louis Teissedre, e Yves Glories. 2007. «Main routes of oxygen ingress through different closures into wine bottles». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (13): 5167-70.
- Ly, Bao, Ethan Dyer, Jessica Feig, Anna Chien, e Sandra Bino. 2020. «Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement». *The Journal of Investigative Dermatology* 140 (1): 3-12.e1.
- Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV). 2009. «Compendium of International Methods of Analysis -OIV Chromatic Characteristics Method OIV-MA-AS2-07B: R2009». *Compendium of International Methods of Analysis-Oiv*, 1-10.
- Pessey, Christian. 2002. *The little book of Champagne*. Flammarion.
- Pozo-Bayón, María Ángeles, Adolfo Martínez-Rodríguez, Encarnación Pueyo, e M. Victoria Moreno-Arribas. 2009. «Chemical and biochemical features involved in sparkling wine production: from a traditional to an improved winemaking technology». *Trends in Food Science and Technology* 20 (6-7): 289-99.
- Robert C. Brasted. 2020. «Oxygen». *Encyclopædia Britannica*. 2020. <https://www.britannica.com/science/oxygen>.
- Scott Laboratories. 2019. *Sparkling Handbook*. Scott Labo.
- Silva, S. P., M. A. Sabino, E. M. Fernandas, V. M. Correlo, L. F. Boesel, e R. L. Reis. 2005. «Cork: Properties, capabilities and applications». *International Materials Reviews* 50 (6): 345-65.
- Silveira, Teresa, e Adriano Miranda. 2020. «Amorim planta 1750 hectares de montado e inova no descortçamento». *Público*, 30 de Julho de 2020.
- SOUDAL. «Dados Técnicos - T REX Cristal».
- The Editors of Encyclopaedia Britannica. 2020. «Carbon dioxide». *Encyclopædia Britannica*. 2020. <https://www.britannica.com/science/carbon-dioxide>.
- Vinho Nosso. 2018. «Defeitos do vinho». 2018. <https://vinhonosso.com/tag/oxidacao/>.

Workman, Daniel. 2020. «Top Cork Exporting Countries». 2020.
<http://www.worldstopexports.com/top-cork-exporting-countries/>.

Zoecklein, Bruce. 2002. «A review of the méthode Champenoise». *Virginia State University*.

Anexo A - Perfil do gargalo das garrafas utilizadas

A.1 Garrafa de espumante transparente 0,75 L

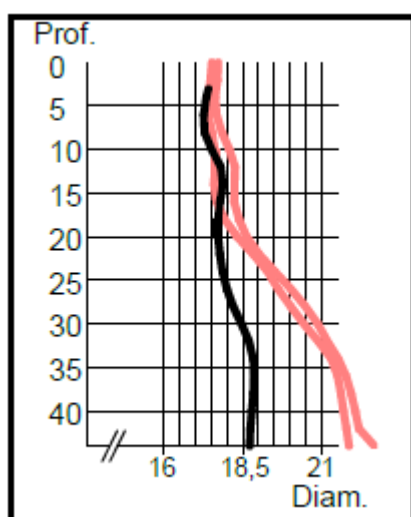
Controlo de Gargalos de Garrafas				Data: 15/01/2021	
Champcork				Página 1	
Cód. Ensaio:		03/2021		Cliente: I&D	
Garrafa:		CHAMPAGNE		Fornecedor: Desconhecido	
Marca do Molde:				Operador Luz Maia	
Profundidade: 44 (mm)		Dist. Do Topo: 3(mm)		Resolução: 2 mm	
Data:		2021-jan-15		Responsável:	
Observações:		Garrafa transparente			

Profundidade (mm)	Diâmetro (mm)	Conicidade
3,0	17,43	0,00
4,0	17,36	-0,07
6,0	17,28	-0,15
8,0	17,30	-0,13
10,0	17,53	0,10
12,0	17,81	0,38
14,0	17,88	0,45
16,0	17,79	0,36
18,0	17,73	0,30
20,0	17,73	0,30
22,0	17,78	0,35
24,0	17,86	0,43
26,0	18,00	0,57
28,0	18,20	0,77

30,0	18,46	1,03
32,0	18,70	1,27
34,0	18,84	1,41
36,0	18,86	1,43
38,0	18,84	1,41
40,0	18,79	1,36
42,0	18,74	1,31
44,0	18,72	1,29

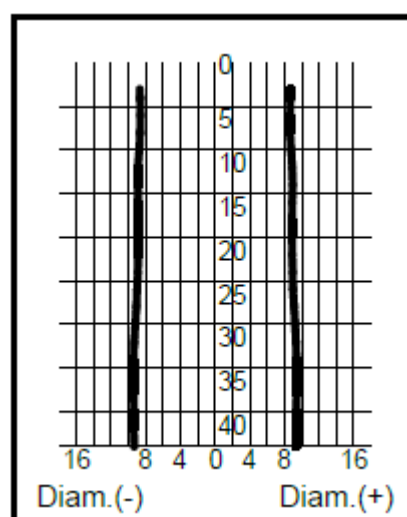
Desenho pormenorizado «0 Graus (mm)

Escala 1:1



Perfil do gargalo «0 Graus (mm)

Escala 1:1



A.2 Garrafa de espumante transparente utilizada no método colorimétrico

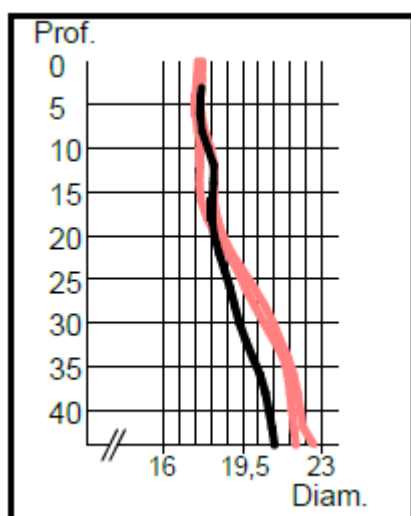
Controlo de Gargalos de Garrafas		Data: 15/01/2021	
Champcork		Página 1	
Cód. Ensaio:	04/2021	Cliente:	I&D
Garrafa:	CHAMPAGNE	Fornecedor:	SAINT GOBAIN
Marca do Molde:		Operador	Luz Maia
Profundidade: 44 (mm)	Dist. Do Topo: 3(mm)	Resolução:	2 mm
Data:	2021-jan-15	Responsável:	
Observações:	Garrafa transparente		

Profundidade (mm)	Diâmetro (mm)	Conicidade
3,0	17,69	0,00
4,0	17,64	-0,05
6,0	17,62	-0,07
8,0	17,71	0,02
10,0	17,98	0,29
12,0	18,24	0,55
14,0	18,22	0,53
16,0	18,14	0,45
18,0	18,14	0,45
20,0	18,25	0,56
22,0	18,46	0,77
24,0	18,71	1,02
26,0	18,95	1,26
28,0	19,14	1,45
30,0	19,35	1,66

32,0	19,63	1,94
34,0	19,96	2,27
36,0	20,27	2,58
38,0	20,50	2,81
40,0	20,65	2,96
42,0	20,79	3,10
44,0	20,91	3,22

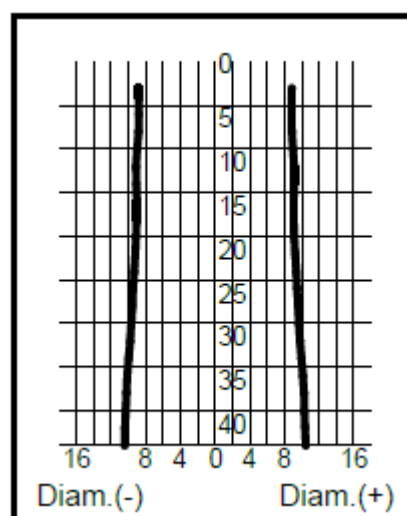
Desenho pormenorizado «0 Graus (mm)

Escala 1:1



Perfil do gargalo «0 Graus (mm)

Escala 1:1



Apêndice A - Estudo da evolução da pressão

A.1 Gráficos de comparação da evolução de pressão das condições de selagem para cada rolha em estudo

Nas figuras seguintes estão presentes os gráficos relativos à comparação da evolução de pressão das condições de selagem para cada um dos vedantes em estudo. Nos seguintes gráficos optou-se por não apresentar as barras com os respetivos erros para facilitar a visualização.

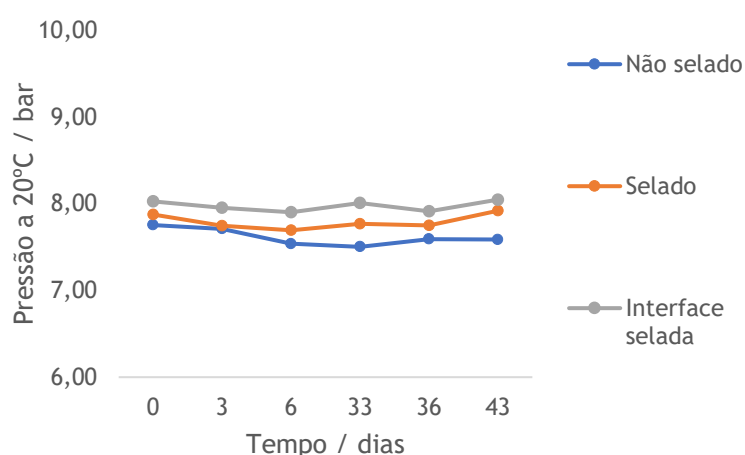


Figura A.1 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha aglomerada para as diferentes condições de selagem.

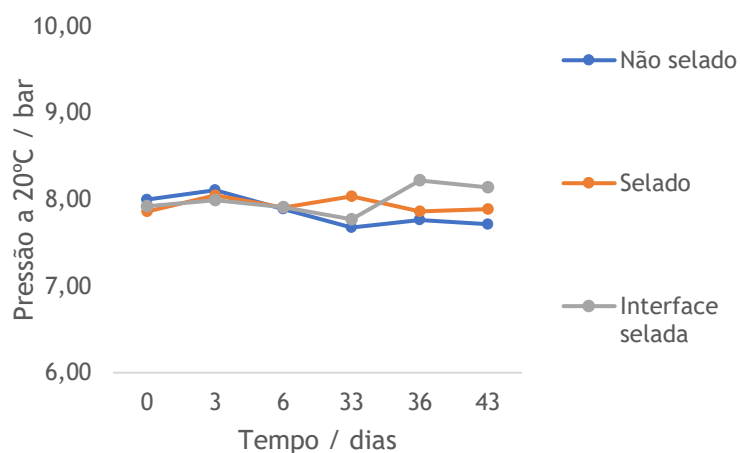


Figura A.2 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha de 1 disco para as diferentes condições de selagem.

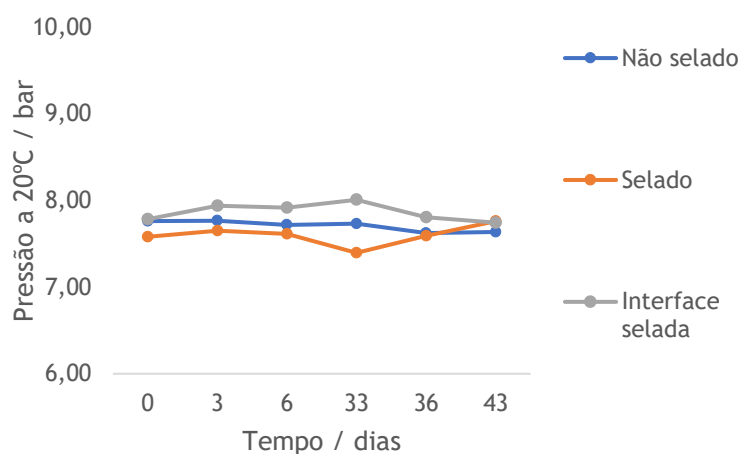


Figura A.3 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha de 2 discos para as diferentes condições de selagem.

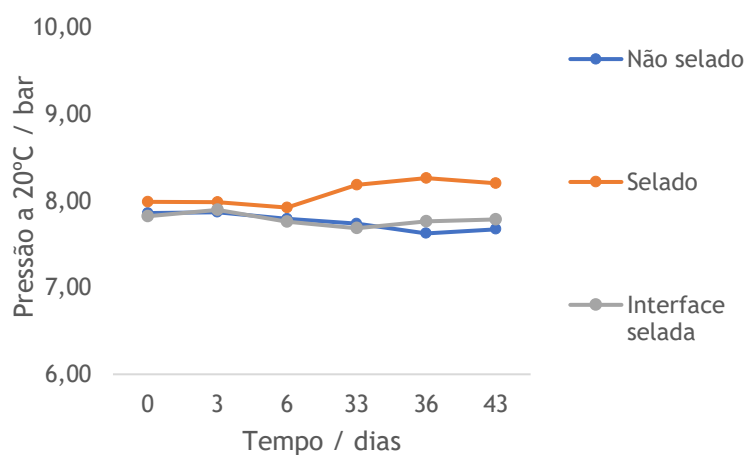


Figura A.4 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha de 3 discos para as diferentes condições de selagem.

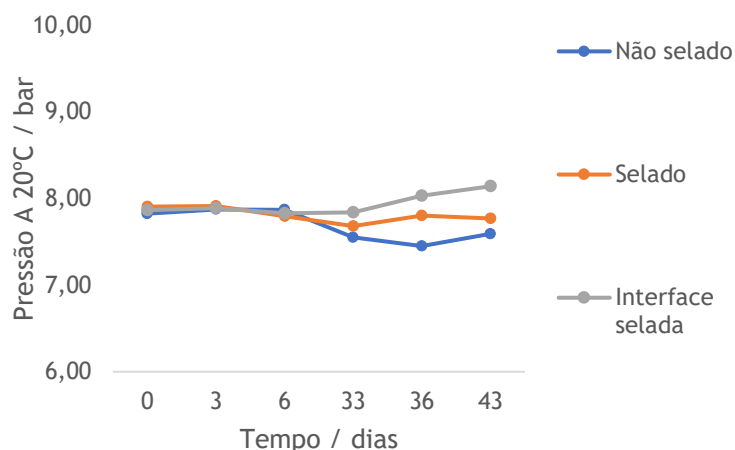


Figura A.5 - Evolução dos valores médios (n=6) de pressão total a 20°C para a rolha microaglomerada para as diferentes condições de selagem.

A.2 Gráficos referentes à análise estatística por condição de selagem

Análise estatística pelo método de Kruskal-Wallis das medições nos vários pontos de amostragem: P1 (0 dias), P2 (3 dias), P3 (6 dias), P4 (33 dias), P5 (36 dias) e P6 (43 dias), por condição de selagem. Valores de $p < 0,05$ indicam diferença estatisticamente significativa entre os grupos.

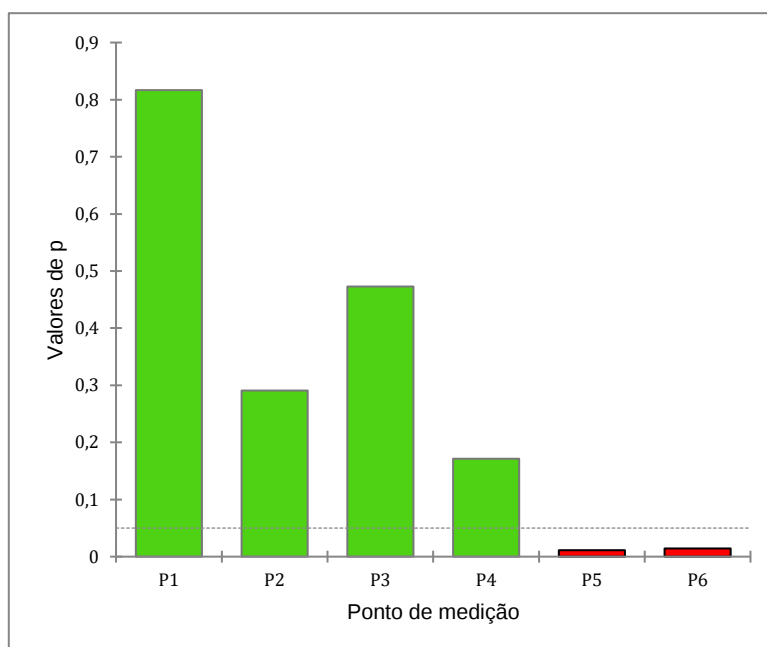


Figura A.6 - Valores de p obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis nos vários pontos de amostragem, por condição de selagem

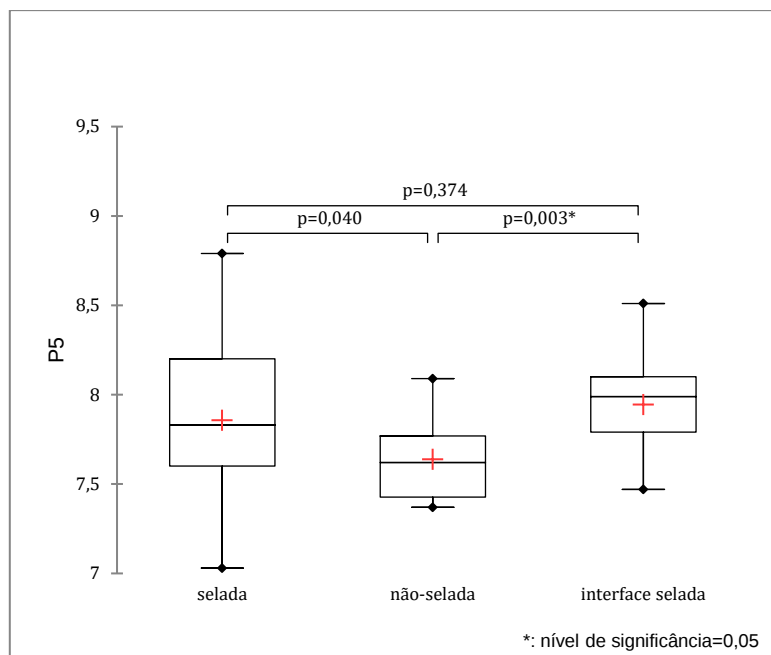


Figura A.7 - Caixa de bigodes para o tempo de amostragem P5 (36 dias).

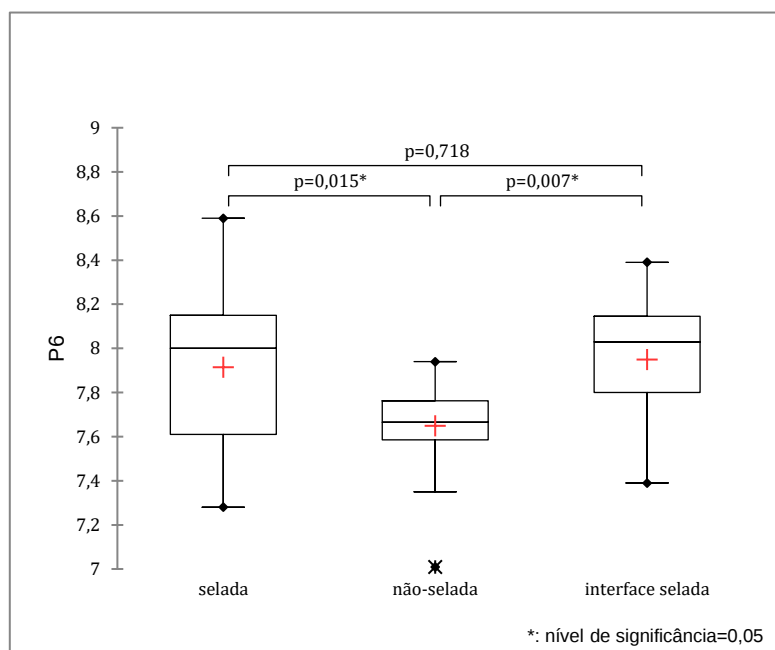


Figura A.8 - Caixa de bigodes para o tempo de amostragem P6 (43 dias).

Apêndice B - Gráficos de comparação da evolução do parâmetro L^* para o método colorimétrico das condições de selagem para cada vedante em estudo

Nas figuras seguintes estão presentes os gráficos relativos à comparação da evolução do parâmetro L^* para o método colorimétrico das condições de selagem para cada um dos vedantes em estudo. Nos seguintes gráficos optou-se por não apresentar as barras com os respectivos erros para facilitar a visualização.

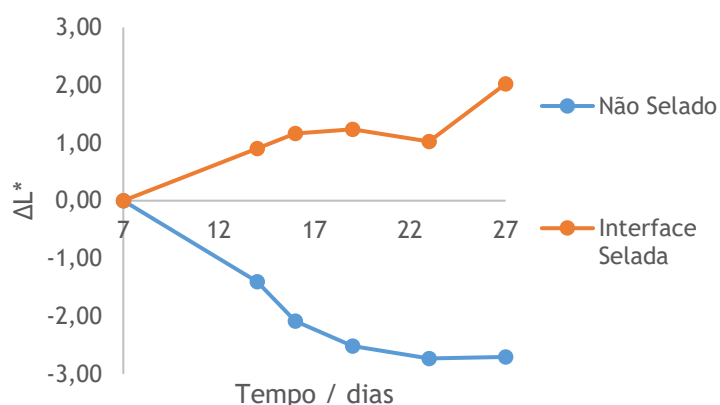


Figura B.1 - Evolução dos valores médios ($n=3$) do parâmetro ΔL^* para a rolha aglomerada para as diferentes condições de selagem.

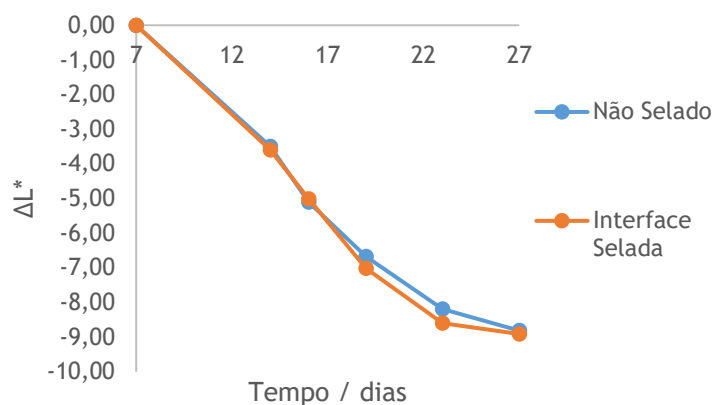


Figura B.2 - Evolução dos valores médios (n=3) do parâmetro ΔL^* para a rolha de 1 disco para as diferentes condições de selagem.

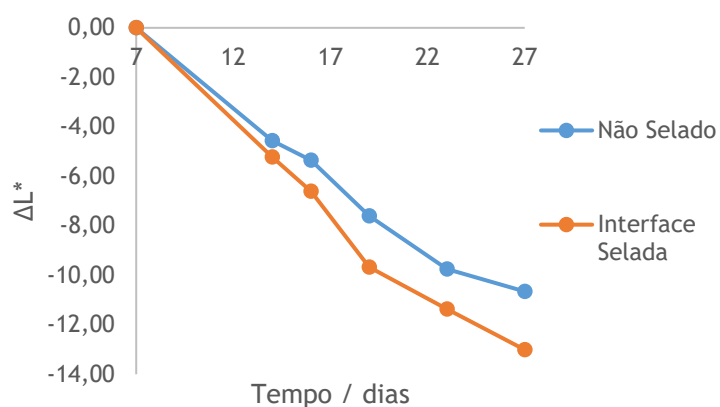


Figura B.3 - Evolução dos valores médios (n=3) do parâmetro ΔL^* para a rolha de 2 discos para as diferentes condições de selagem.

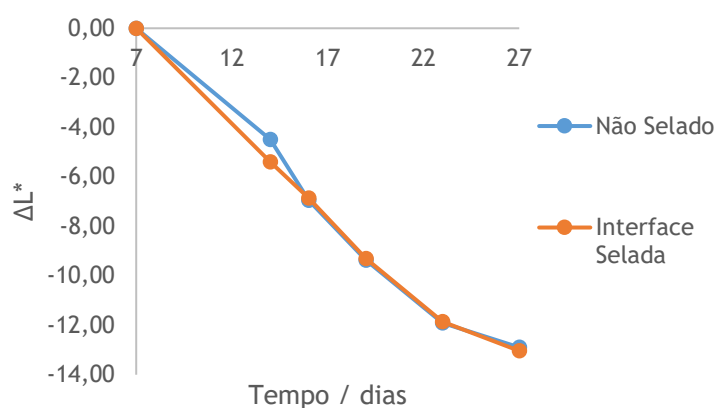


Figura B.4 - Evolução dos valores médios (n=3) do parâmetro ΔL^* para a rolha 3 discos para as diferentes condições de selagem.

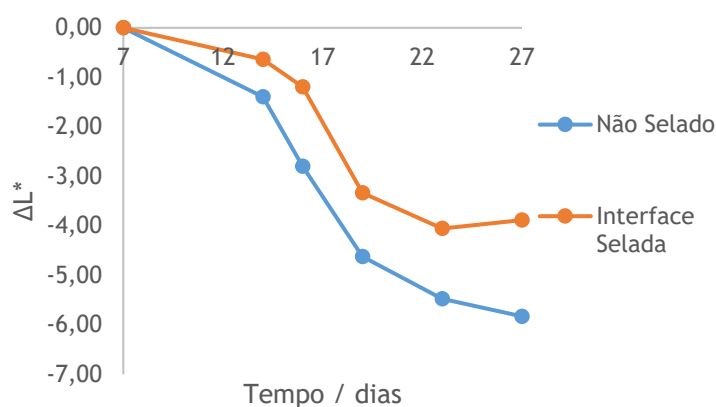


Figura B.5 - Evolução dos valores médios (n=3) do parâmetro ΔL^* para a rolha microaglomerada para as diferentes condições de selagem.

Apêndice C - Resultados da análise sensorial

Nas tabelas seguintes são apresentadas as médias e respectivos desvio-padrão dos resultados obtidos para cada modalidade em cada uma das condições de selagem. A escala varia entre 0 (nenhuma intensidade) e 5 (muita intensidade).

Tabela C.1 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores para a condição de gargalo-rolha não-selado.

Rolha		Intensidade da Espuma	Qualidade da Espuma	Intensidade Aromática	Qualidade Aromática	Oxidação	Redução	Amargor	Acidez	Defeitos	Nota
Agglomerada	μ	3,0	3,0	3,3	2,9	0,7	0,2	1,2	2,5	0,7	3,1
	σ	0,5	1,0	0,6	0,8	0,9	0,4	1,5	0,8	0,6	0,5
1 D	μ	3,3	3,0	3,2	2,9	0,7	0,2	1,1	2,5	0,0	3,3
	σ	0,5	0,9	0,8	0,8	0,8	0,4	1,1	0,8	0,0	0,5
2 D	μ	3,3	2,9	3,3	3,2	1,0	0,1	1,0	2,5	0,0	3,3
	σ	0,5	1,1	0,5	0,4	1,1	0,3	1,2	0,8	0,0	0,4
3 D	μ	3,3	2,8	3,5	3,5	0,6	0,2	1,1	2,5	0,0	3,5
	σ	0,5	1,0	0,5	0,7	0,7	0,4	1,4	0,8	0,0	0,5
Microaglo.	μ	3,1	2,9	3,0	3,1	1,2	0,2	1,1	2,6	0,0	3,1
	σ	0,5	0,9	0,7	0,6	0,8	0,4	1,1	0,8	0,0	0,5

Tabela C.2 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores para a condição de gargalo-rolha selado.

Rolha		Intensidade da Espuma	Qualidade da Espuma	Intensidade Aromática	Qualidade Aromática	Oxidação	Redução	Amargor	Acidez	Defeitos	Nota
Agglomerada	μ	3,3	3,0	3,3	3,5	0,9	0,2	1,1	2,5	0,3	3,3
	σ	0,5	0,9	0,6	0,7	0,8	0,4	1,4	0,8	0,6	0,6
1 D	μ	3,3	3,2	3,1	3,0	0,9	0,1	1,3	2,5	0,0	3,2
	σ	0,5	0,9	0,5	0,6	0,9	0,3	1,4	1,1	0,0	0,5
2 D	μ	3,3	3,0	3,3	3,4	0,9	0,3	1,3	2,5	0,0	3,2
	σ	0,5	0,9	0,5	0,5	0,8	0,5	1,4	0,8	0,0	0,5
3 D	μ	3,2	3,0	3,0	3,1	0,8	0,2	1,0	2,4	0,0	3,3
	σ	0,4	0,9	0,6	0,5	0,7	0,4	1,2	0,8	0,0	0,5
Microaglo.	μ	3,4	3,0	3,4	3,3	0,8	0,3	1,3	2,4	0,0	3,3
	σ	0,5	0,9	0,5	0,5	1,0	0,5	1,2	0,8	0,0	0,4

Tabela C.3 - Resultados referentes à análise sensorial realizada pelo painel de provadores para a condição de gargalo-rolha com interface selada.

Rolha		Intensidade da Espuma	Qualidade da Espuma	Intensidade Aromática	Qualidade Aromática	Oxidação	Redução	Amargor	Acidez	Defeitos	Nota
Agglomerada	μ	3,2	3,0	3,2	2,4	1,1	0,3	1,6	2,5	1,8	2,4
	σ	0,4	0,9	0,6	1,5	0,8	0,5	1,3	0,9	1,3	1,2
1 D	μ	3,2	3,0	3,4	3,3	0,9	0,3	1,0	2,3	0,3	3,3
	σ	0,4	0,8	0,5	0,8	0,8	0,5	1,1	1,0	0,6	0,6
2 D	μ	3,3	3,0	3,5	3,3	0,8	0,2	1,1	2,4	0,5	3,3
	σ	0,5	0,8	0,6	0,7	0,7	0,4	1,2	0,8	0,6	0,6
3 D	μ	3,1	3,2	3,3	3,3	0,8	0,3	1,2	2,4	0,3	3,3
	σ	0,3	0,8	0,6	0,6	1,1	0,5	1,4	0,8	0,5	0,4
Microaglo.	μ	3,4	3,1	3,2	3,2	1,0	0,3	1,1	2,5	0,3	3,1
	σ	0,4	0,8	0,6	0,9	0,8	0,4	1,2	0,8	1,0	0,8