

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desenvolvimento de um Método para
Envelhecimento Acelerado de um Vinho
Engarrafado com Diferentes Tipos de Vedantes***

Tese de Mestrado

Desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Joana Maria Loureiro Inácio Sampaio

Amorim & Irmãos, S.A. - Investigação & Desenvolvimento



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Orientador na empresa: Professor Miguel Cabral

Fevereiro de 2008

Agradecimentos

Na qualidade de orientanda, quero expressar o meu agradecimento ao Prof. Adélio Mendes, pela oportunidade, estímulo e ensinamentos que confiou ao longo do curso. Também ao Prof. Miguel Cabral, orientador na Empresa, agradeço as condições de trabalho que proporcionou, a disponibilidade demonstrada e as oportunidades de experiência e aprendizagem que facultou.

Aos colaboradores do I&D, Dr.^a Isabel Roseira, Dr. Stefan Dahl e Dr. Paulo Lopes, e às analistas de Laboratório, Eliana Reis, Salomé Reis e Patrícia Oliveira agradeço a integração e auxílio prestados em todas as fases do projecto.

À colega e amiga, Tânia Lopes, pela amizade e paciência com que combateu o meu pessimismo nalgumas fases do trabalho, pelo apoio incondicional, empenho e envolvimento em algumas actividades e fases do projecto.

Aos familiares e amigos mais próximos, pais, irmã, Bruno, Marta e Raquel, que me acompanharam e encorajaram ao longo destes meses e que cuidadosamente leram e criticaram este trabalho. A todos, muito obrigado.

Resumo

O conhecimento sobre o envelhecimento acelerado do vinho é ainda muito escasso. Neste sentido, foi efectuado um estudo que compara a evolução normal, à temperatura ambiente, com a evolução acelerada, em estufa e à temperatura de 25 °C. Um vinho verde vedado com diferentes vedantes (rolhas de cortiça natural, rolhas técnicas Neutrocork e cápsulas de rosca metálicas) foi submetido a uma análise aromática, por cromatografia, e cromática, por espectrofotometria, durante o tempo de conservação. Foram também analisados os valores de dióxido de enxofre e ácido ascórbico, como anti-oxidantes. Mais ainda, os vinhos foram submetidos a prova organoléptica.

Foi desenvolvida uma nova metodologia para comparação da evolução normal e acelerada de um vinho engarrafado, que permite compreender o uso de diferentes vedantes. Após dois meses de conservação do vinho, verificou-se um aumento da absorvância a 420 nm, uma diminuição da concentração de dióxido de enxofre e ácido ascórbico independentemente da temperatura de conservação e do tipo de vedante. Apesar de algumas alterações na composição aromática, os dois meses de ensaio não são suficientes para inferir conclusões. Sensorialmente, o vinho conservado sob condições extremas apresentou uma degradação ligeira do perfil aromático, principalmente no vinho vedado com rolhas de cortiça natural.

Palavras Chave: *Vinho, Envelhecimento, Vedantes, HS-SPME, Compostos Aromáticos.*

Abstract

The knowledge on accelerated ageing of wine has been very limited. Thus, a methodology has been studied to compare the straight evolution, under room temperature, with an accelerated way, in a cabinet at 25 °C. A “Verde” wine was sealed with different stoppers (natural cork stoppers and screw-caps) and it was analysed by chromatography, and by spectrometry, during the conservation time. Moreover, the wine was analysed by an organoleptic test.

After two months time, it was verified an increase in the absorption values at 420 nm, a decrease in the concentration of sulphur dioxide and ascorbic acid, irrespectively the temperature of conservation or the type of stoppers. In spite of some changes in the chromatic composition, the two months analysis were not enough to withdrawn conclusions.

Concerning the sensorial analysis, the wine preserved under more extreme conditions displayed a light degeneration of the aromatic profile, mainly with natural cork stoppers.

Keywords:

Wine, Ageing, Stoppers, HS-SPME, Aromatic compounds.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.1.1	Definição de vinho	1
1.1.2	Envelhecimento do vinho	2
1.1.3	Características de evolução do vinho.....	3
1.1.4	Objectivo do trabalho	4
1.2	Contributos do Trabalho.....	5
1.3	Organização da Tese	5
2	Estado da Arte	6
2.1	Principais compostos do vinho	6
2.2	Métodos utilizados na análise de vinho.....	7
2.3	O papel do oxigénio na evolução do vinho.....	7
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	9
3.1	Condições e metodologias.....	9
3.1.1	Parâmetros dos ensaios	9
3.1.2	Metodologias de análise.....	11
3.2	Resultados	13
3.2.1	Composição química do vinho	13
3.2.2	Resultados após dois meses de conservação	15
4	Conclusões	26
5	Avaliação do trabalho realizado.....	27
5.1	Objectivos Realizados.....	27
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	27
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	28
5.4	Apreciação final	28
	Referências	29
Anexo 1	Especificações	31

1.1	Vedantes.....	31
1.1.1	Rolhas Naturais	31
1.1.2	Rolhas técnicas Neutrocork	33
1.2	Vinho	35
1.2.1	Gazela.....	35
1.2.2	Garrafas.....	36
1.3	Análise Sensorial	39
Anexo 2	Exemplos de Cálculo.....	40
2.1	Padrão Interno.....	40
2.2	Correcção das Áreas	40
2.3	Concentração dos Padrões	41
2.4	Absorção e Migração nas Rolhas.....	42
Anexo 3	Rectas de Calibração	43
Anexo 4	Espectros Cromatográficos	48

Notação e Glossário

A	Área do pico	$m \cdot z^{-1}$
C	Concentração	$g \cdot L^{-1}$
M	Massa molar	$g \cdot mol^{-1}$
p	Valor de prova	
r^2	Coefficiente de determinação	
t_{ret}	Tempo de retenção	min
T	Temperatura	°C
V	Volume	L

Letras gregas

λ	Comprimento de onda	nm
ρ	Massa volúmica	$g \cdot mL^{-1}$

Lista de Siglas

ANOVA	Análise de variância
CVRVV	Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes
GC-MS	Gas chromatograph mass spectrometry
HS-SPME	Headspace - microextraction solid-phase
I&D	Departamento de Investigação e Desenvolvimento
p.i.	Padrão interno
TCA	2,4,6-tricloroanisol

1 Introdução

Neste capítulo é feito o enquadramento geral do projecto. É referida a motivação e indicados os principais objectivos. Espera dar-se ao leitor informação generalizada acerca da evolução do vinho e da função dos vedantes. Faz-se também uma breve referência aos contributos dados e à estrutura da dissertação.

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O problema da oxidação aleatória em vinho engarrafado tem vindo a ser relacionado com o uso de rolhas de cortiça. Para ser possível verificar esta hipótese num período de tempo razoável, é necessário o desenvolvimento de metodologias de envelhecimento acelerado do vinho e da sua relação com o desempenho do vedante.

A indústria corticeira constitui um dos sectores de transformação industrial com grande importância socio-económica em Portugal. O processamento industrial da cortiça é realizado de forma a maximizar o aproveitamento e valorização da matéria-prima, incluindo diferentes linhas de produção e produtos. O primeiro objectivo é produzir objectos de cortiça natural, onde se destacam as rolhas e discos de cortiça natural. A matéria-prima que não é adequada para tal, bem como os subprodutos do seu fabrico, são triturados e aglomerados, dando origem a produtos de cortiça aglomerada de diferentes tipos, principalmente rolhas e materiais de revestimento e isolamento (Fortes *et al.*, 2006).

Foi nesta indústria, no departamento de Investigação & Desenvolvimento da empresa Amorim & Irmãos, S.A. que o projecto em estudo foi desenvolvido.

O rolhamento com cortiça tem uma origem tão antiga quanto a conservação do vinho em garrafa. A cortiça conserva o seu prestígio por ser capaz de assegurar durante muito tempo a conservação dos vinhos de qualidade. No entanto, outros vedantes têm vindo a ser desenvolvidos e comercializados, tais como os sintéticos e as cápsulas metálicas de rosca (screw-caps).

1.1.1 Definição de vinho

A definição adoptada pela Comunidade Económica Europeia para o vinho é «Vinho é o produto obtido exclusivamente pela fermentação alcoólica, total ou parcial, de uvas frescas, esmagadas ou não, de mostos de uvas» (Peynaud, 1993). Para além desta definição, existe um

conjunto de regulamentos legais sobre a obtenção, manipulações e tratamentos autorizados, bem como os limites da composição química e aditivos. Neste projecto foi usado um vinho verde branco de 2007.

Os vinhos brancos com direito à “Denominação de Origem Vinhos Verdes” possuem características ímpares no mundo vinícola, acarretando por isso o peso de preservar a sua genuinidade e tipicidade. A qualidade global dos vinhos é determinada por um balanço complexo de todas as características perceptíveis na análise sensorial, mas é o aroma que, provavelmente, desempenha o papel mais relevante na sua aceitabilidade, satisfação e distinção. Os compostos aromáticos distribuem-se por diversas famílias químicas, tais como ésteres, álcoois, terpenos, fenóis voláteis, ácidos gordos voláteis, entre outras. Alguns destes compostos provêm da uva, outros surgem durante os processos de obtenção do mosto, sendo a maioria formada durante os processos fermentativos; parte deles só se revelam durante a conservação e envelhecimento do vinho. Os vinhos verdes brancos são vinhos jovens, com elevada acidez e médio teor alcoólico, sendo muito apreciados pelos seus aromas frutados e por vezes florais (Oliveira, 2000).

O conhecimento exaustivo da composição de um vinho possibilita a compreensão dos fenómenos que intervêm no decurso da maturação das uvas, da elaboração dos vinhos, da sua conservação, e dos seus tratamentos. É durante o período de maturação ou crescimento, que o vinho começa a desenvolver as suas qualidades gustativas e que adquire a limpidez e a estabilidade do envelhecimento propriamente dito, que se faz em garrafa e traz o vinho para a sua melhor qualidade. Nesta fase, o vinho está em contacto controlado e intermitente com o ar, durante as trasfegas e nas diversas manipulações e tratamentos.

1.1.2 Envelhecimento do vinho

Sempre se tentou envelhecer os vinhos mais rapidamente, de forma a diminuir a duração da sua armazenagem. Algumas tentativas passavam por estabelecer as melhores condições de temperatura, humidade e conservação, de modo a facilitar as transformações naturais do envelhecimento. Nos primeiros processos, provocavam oxidações fortes e grandes variações de temperatura, mantendo o vinho oxigenado. A principal ideia era a de reproduzir e repetir de forma alternada, por meios artificiais, as condições o Verão, que envelhecem o vinho, e as de Inverno que o estabilizam (Peynaud, 1993).

Em condições óptimas de humidade e temperatura, os vinhos podem ser conservados nas garrafas em função das castas, colheita e da idade ou tempo de envelhecimento. A temperatura ideal está entre 10 °C e 15 °C. Temperaturas mais elevadas aceleram o envelhecimento dos vinhos e menores retardam sua evolução. Todos os vinhos têm um limite,

a partir do qual o envelhecimento em nada os beneficia, podendo até os prejudicar. Os brancos, mesmo os particularmente aptos para o envelhecimento, atingem o pico de forma ao fim de dois ou três anos; são raros os brancos que ultrapassam 10 anos com boa qualidade. A regra, para brancos comuns, é que não passem mais de um ano na garrafeira.

1.1.3 Características de evolução do vinho

Depois de engarrafado, o vinho tem um ciclo de vida próprio que culmina no seu apogeu onde apresenta todas as suas melhores qualidades. Normalmente, no início o vinho possui aromas primários, do fruto e de frutas e, em seguida, desenvolve lentamente aromas mais finos, que em termos de gosto, faz o vinho atingir o seu esplendor. Nesta fase, há maior equilíbrio álcool-acidez-açúcar, para os vinhos brancos doces.

Um vinho branco evoluído apresenta características organolépticas específicas. Visualmente, verifica-se a oxidação dos pigmentos amarelos do vinho branco (os polifenóis), acompanhados de um escurecimento; ao nível do olfacto, distinguem-se diferentes descritores aromáticos relativamente ao grau de oxidação-redução (Tabela 1.1) e ao nível do paladar, verifica-se a tendência do sabor “oco” e seco no final (Michéa *et al.*, 2007).

Tabela 1.1 - Correlação entre os principais descritores aromáticos e a escala de oxidação-redução (Michéa *et al.*, 2007).

Principais Descritores	Escala de oxidação-redução	
Água estagnada, esgoto	1	Reduzido
Rebento de flor	2	↑
Gomo de laranja, minerais	3	
Sumo de laranja	4	Neutro
Flores brancas	5	↓
Frutos brancos frescos (pêra, líchia), frutos exóticos frescos	6	
Flores "pesadas" (madressilva, peónia), maçã fresca, xarope de frutos brancos, amêndoa torrada (<i>praliné</i>), avelã	7	
Mel, maçã cozida, compota	8	
Cera de abelha	9	
Etanal, noz, caril	10	Oxidado

Um factor muito discutido, e alvo de muitos estudos, é o papel do oxigénio na evolução do vinho. A sua forte influência repercute-se nas características organolépticas, sejam elas visuais, olfactivas e gustativas, antes e após o engarrafamento. Essa evolução oxidativa traduz-se num aumento de intensidade global da cor e de em particular, das tonalidade laranjas num vinho branco e castanhas num vinho tinto. A mudança cromática pode ser seguida pela medição de índices de cor, como DO420 (cor amarela do vinho a 420 nm), e faz-se acompanhar sobretudo pela diminuição de notas aromáticas frutadas em benefício de notas oxidadas ou evoluídas (Vidal *et.al.*, 2006).

Relativamente ao papel do dióxido de enxofre (SO₂), considera-se que o SO₂ total é a soma do SO₂ livre e do SO₂ combinado. É apenas uma parte variável do SO₂ livre que está em fase activa, e que é função do pH, temperatura e título alcoométrico volúmico do vinho. O teor de SO₂ tende a diminuir muito rapidamente após adição ao vinho, e mais lentamente nas semanas seguintes. Estas reduções de SO₂ livre e total não acontecem nas mesmas proporções para qualquer vinho; a influência a sua história, a relação com o oxigénio e a composição relativa, são factores determinantes.

No plano aromático, a difusão do oxigénio através da rolha condiciona a evolução dos vinhos segundo duas grandes vias: redutoras e oxidantes. Os sinais de redução são gerados por alguns compostos de enxofre, como os tióis e os sulfuretos, por moléculas submetidas a reacções reversíveis e que dependem do potencial redox, e pela quantidade de oxigénio dissolvido no vinho (Limmer *et al.*, 2005). O consumo acumulado de oxigénio pelo vinho acarreta a sua evolução oxidativa. São várias as marcas desta evolução, entre elas, o desaparecimento de alguns compostos varietais ou fermentativos, o aumento da concentração de moléculas que conferem notas de oxidação e a diminuição do teor em SO₂.

1.1.4 Objectivo do trabalho

Este projecto tem como objectivo o estudo do envelhecimento do vinho. Procurou desenvolver-se uma relação entre a evolução normal do vinho e a condicionada, por imposição de temperatura mais elevada. A caracterização do vinho antes e durante a sua conservação em garrafa, foi seguida por análise cromatográfica, sensorial e espectrofotométrica. Foi também objectivo, distinguir a evolução do vinho para cada tipo de vedante utilizado no ensaio.

1.2 Contributos do Trabalho

O envelhecimento acelerado do vinho é de grande importância para enólogos e viticultores, uma vez que permite diminuir o tempo de armazenagem dos seus produtos. Neste sentido, o estudo do desempenho dos vedantes, como actores determinantes no envelhecimento de um vinho, assume grande relevância.

Permitiu também a experimentação de um novo método de *headspace* - microextracção em fase sólida (*solid phase microextraction* - HS-SPME) num *cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa* (GC-MS), para a determinação de compostos aromáticos do vinho, que poderá auxiliar necessidades futuras.

A existência duma relação entre a evolução natural e a evolução condicionada de um vinho, facilitar-se-iam novos estudos, reduzindo o tempo de alguns ensaios e assegurando a capacidade e características dos vedantes, que ali se produzem.

1.3 Organização da Tese

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos.

O primeiro, a introdução, que visa enquadrar o leitor no trabalho apresentado, procurando justificar a necessidade do estudo efectuado e referindo os principais objectivos subjacentes à sua realização.

No segundo, é feita uma revisão bibliográfica sobre o tema principal do trabalho, o envelhecimento acelerado do vinho, onde se referem os métodos de análise utilizados, bem como as principais alterações que são esperadas.

O terceiro capítulo é constituído pela descrição das metodologias usadas para a realização do trabalho. Apresentam-se os resultados obtidos, primeiro com a caracterização do vinho usado, seguindo-se os resultados obtidos ao fim de dois meses de ensaio: para o vinho, os resultados da identificação e quantificação de compostos, da prova organoléptica e da análise da cor; para as rolhas, os resultados de migração e absorção. Apresenta-se ainda a discussão desses resultados.

O quarto capítulo é constituído pela apresentação generalizada dos resultados obtidos, pelas conclusões mais importantes e por sugestões para trabalhos futuros neste domínio.

Por último, dedica-se o quinto capítulo à avaliação do trabalho realizado. Incluem-se ainda outros trabalhos realizados na empresa paralelamente ao projecto e termina-se com a opinião pessoal da experiência vivida.

2 Estado da Arte

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre o envelhecimento do vinho, do ponto de vista dos i) compostos do vinho, ii) dos métodos utilizados para a sua determinação e iii) da importância do oxigénio.

2.1 Principais compostos do vinho

São as substâncias voláteis do vinho as capazes de estimular os órgãos sensoriais responsáveis pelo olfacto. São moléculas de tamanho reduzido, de hidrofobicidade média e peso molecular compreendido, geralmente, entre $30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Morrot *et al.*, 2000). Por conseguinte, a intensidade de uma sensação olfactiva não depende somente da concentração desse componente na fase líquida mas também da sua volatilidade, da sua pressão de vapor e do seu limiar de percepção olfactivo (Meilgaard *et al.*, 1999). O aroma de um vinho é um resultado extremamente complexo, devido ao elevado número de compostos intervenientes, e à grande variabilidade de concentrações, que podem oscilar desde poucos nanogramas por litro até muitos miligramas por litro. Acresce ainda o facto de cada composto apresentar o seu próprio limiar de percepção olfactivo que é muitas vezes condicionado pelo conjunto dos outros compostos presentes na solução hidroalcoólica que é o vinho.

Em condições normais, o potencial de oxidação-redução de um vinho verde é baixo e as principais substâncias voláteis que sofrem alterações são os ésteres, os compostos monoterpénicos, os norisoprenóides em C13, os fenóis voláteis, os compostos sulfurados e os derivados furfurais. Durante a conservação do vinho, a composição em ésteres sofre uma modificação (hidrólise/esterificação) bastante lenta já que as reacções entre os intervenientes (éster, água, etanol, ácido) são puramente químicas e ocorrem até que se atinja um estado de equilíbrio (Bayonove *et al.*, 1998). A velocidade das reacções depende do meio, nomeadamente do teor em reagentes, do pH e da temperatura. Os álcoois superiores evoluem pouco durante a conservação do vinho. A composição em monoterpénóis é profundamente modificada durante a conservação e armazenamento devido às reacções em meio ácido. As modificações moleculares dos compostos terpénicos da fracção livre são produzidas no meio ácido do vinho por reacções de isomerização, ciclização, hidratação, desidratação e oxigenação. Há enriquecimento em compostos terpénicos cíclicos à custa dos monoterpénóis abundantes nos vinhos jovens como o nerol, o geraniol e o linalol (Oliveira, 2000).

2.2 Métodos utilizados na análise de vinho

Os maiores progressos alcançados na identificação de compostos do vinho deveram-se à utilização de aparelhos de cromatografia em fase gasosa. Foram já desenvolvidos alguns métodos de análise de compostos voláteis em vinhos. Os mais usuais baseiam-se em análises por HS-SPME acopladas a GC-MS.

A microextracção em fase sólida aplica-se à análise de compostos voláteis directamente relacionados com o aroma dos vinhos. É uma técnica que não requer a utilização de solvente, utiliza instrumentação muito simples e evita alguns passos na preparação das amostras. Mais ainda, requer uma quantidade de amostra reduzida e é bastante rápido, em termos de análise (Guedes *et al.*, 2003). Há, no entanto, vários factores influentes no processo de extracção, tais como, o revestimento da fibra, o tempo e temperatura da extracção, o pH, a força iónica, a quantidade de etanol e também o tempo e temperatura de dessorção. Relativamente à fibra, é a de revestimento em poliacrilato a que apresenta maior selectividade e sensibilidade, aos compostos do vinho (Câmara *et al.*, 2006).

2.3 O papel do oxigénio na evolução do vinho

As trocas gasosas entre o vinho e o ar são regidas por equilíbrio de pressões parciais. A pressão constante, a concentração em oxigénio dissolvido no vinho, diminui exponencialmente com o aumento da temperatura, enquanto aumenta proporcionalmente com a pressão. Quando um gás é posto em contacto com uma fase líquida, difunde-se progressivamente, atingido um máximo que corresponde ao nível de saturação nas condições de pressão e temperaturas dadas. A velocidade de dissolução é descrita pela lei de Fick, a qual depende essencialmente da superfície de contacto gás/líquido e o teor inicial em gás, do líquido (Vidal *et al.*, 2006).

A presença do oxigénio nos vinhos, como consequência da dissolução, não é estável no tempo. O oxigénio dissolvido é progressivamente consumido pelos diferentes substratos, principalmente os polifenóis (Singleton, 1987). O desaparecimento dos aromas florais é mais rápido sob o efeito das entradas de oxigénio mesmo a 15 °C e as alterações aromáticas ocorrem antes das alterações cromáticas (Silva Ferreira *et al.*, 2002). Um vinho saturado de ar consome o oxigénio no espaço de uma a várias semanas. É admissível que um vinho branco possa consumir até 80 mg·L⁻¹ de oxigénio e um vinho tinto até 800 mg·L⁻¹, até porque as cinéticas são mais rápidas nos vinhos tintos do que nos vinhos brancos (Singleton, 1987). Ao contrário dos fenómenos de dissolução, a velocidade de consumo aumenta quando a temperatura aumenta.

No engarrafamento, logo após a obturação, a quantidade de oxigénio no *headspace* não é negligenciável. Estudos demonstram que varia entre 0,38 e 3,58 mg·garrafa⁻¹ e depende principalmente do tipo de rolha, do volume de *headspace* e da técnica de protecção contra o oxigénio utilizado na obturação (Vidal e Moutounet, 2006). Por conseguinte, uma experiência realizada mostrou que o arrolhar sem vácuo e sem gás inerte é responsável por um aumento claro desta quantidade podendo atingir até 5 mg·garrafa⁻¹. Neste caso, a sobrepressão induzida pela ausência de vácuo no arrolhamento provoca uma dissolução mais rápida do oxigénio. Durante o primeiro período, o oxigénio será consumido, e as reacções de oxidação permanecem. Pode-se supor que as velocidades destas reacções são orientadas pelo oxigénio existente na garrafa no momento do engarrafamento. A cinética destas reacções diminui com a rarefração progressiva do oxigénio. A velocidade experimental como meio de consumo do oxigénio é superior em várias dezenas de µg/garrafa/dia durante os primeiros trinta dias a 15 °C em seguida quebra a partir do segundo mês para valores inferiores a 10 µg·garrafa⁻¹·dia⁻¹. Este resultado é coerente com as velocidades de difusão através da rolha na ordem de µg ou da décima de µg·garrafa⁻¹·dia⁻¹ (Squarzoni *et al.*, 2004 e Lopes *et al.*, 2005)

Os fenómenos descritos nas garrafas são igualmente observados por outros autores (Boulet *et al.*, 2004) mas com a diferença de que, mesmo se a entrada de oxigénio no decurso do acondicionamento for mais fraca do que em garrafa, uma vez que praticamente todo o oxigénio inicial é consumido, os teores em oxigénio da fase gasosa e, sobretudo, da fase dissolvida, estabilizam-se a níveis superiores. É a difusão do oxigénio, a responsável por perdas de SO₂ livre e pela evolução de cores mais fortes.

A medição de oxigénio dissolvido e gasoso, no acondicionamento e tratamento dos vinhos, permite avaliar a entrada de oxigénio nas diferentes operações sofridas pelo vinho e propor soluções para as reduzir, a fim de limitar o emprego de antioxidantes (SO₂, ácido ascórbico) para preservar melhor os aromas e alongar a duração dos vinhos acondicionados. Todavia, estas precauções constituem apenas uma primeira resposta aos problemas colocados pelos fenómenos de oxidação. A temperatura de conservação deverá ser sempre o elemento primordial de evolução dos vinhos acondicionados (Silva Ferreira *et al.*, 2002 e Boulet *et al.*, 2004).

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Neste capítulo descrevem-se as condições e metodologias usadas no trabalho, bem como os principais resultados obtidos. Faz-se a discussão desses resultados, baseados no tratamento estatístico e em informações da literatura.

3.1 Condições e metodologias

3.1.1 Parâmetros dos ensaios

3.1.1.1 Condições e períodos de ensaios

Realizaram-se dois ensaios em paralelo, um à temperatura de 18 °C, representativo da evolução normal, outro à temperatura de 25 °C, simulando o envelhecimento acelerado (Tabela 3.1).

Os períodos de análises que se estipularam foram aos meses 0, 1, 3, 6 e 12, e eventualmente, ao 9º e 24º mês, decorrido do ensaio. Para este trabalho, só foi possível obter o primeiro ponto de análise. Em cada período, analisaram-se 5 garrafas por cada tipo de vedante e por ensaio (normal e acelerado).

Tabela 3.1 - Condições dos ensaios de evolução normal e acelerada.

Ensaio	Tempo	Data	Temperatura / °C	Humidade / %
Garrafeira	Início	21-Nov-07	18,5	69,5
	Dois meses	22-Jan-08	18,0	73,0
Estufa	Início	22-Nov-07	25,0	*
	Dois meses	22-Jan-08	25,0	

* Não está definido.

3.1.1.2 Local e equipamento de conservação

Para o ensaio de evolução normal, foi requisitada a garrafeira de uma unidade da empresa. Neste local, as garrafas foram armazenadas na posição horizontal sob uma temperatura de 18 ± 1 °C e 70 ± 3 % de humidade.

No ensaio de envelhecimento acelerado, utilizou-se uma estufa de incubação refrigerada modelo (Raypa, modelo IRE-475, gama de temperatura de 0 a $45,0 \pm 0,1$ °C).

3.1.1.3 Vedantes

Os vedantes considerados foram as rolhas de cortiça natural, Neutrocork (micro-aglomerado de cortiça) e cápsulas de rosca metálicas (screw-caps). As rolhas de cortiça natural (38 mm de comprimento e 24 mm de diâmetro) foram fornecidas pela unidade industrial Portocork (Santa Maria de Lamas, Portugal) e as rolhas Neutrocork (38 mm de comprimento e 24 mm de diâmetro) pela unidade industrial Manuel Pereira De Sousa (Paços de Brandão, Portugal). As rolhas de cortiça natural e Neutrocork foram lavadas com peróxido de hidrogénio e tratadas com óleo de silicone/parafina (50/50) e parafina, respectivamente. As cápsulas de rosca, constituídas por junta saranex, foram cedidas pela empresa vitivinícola onde foi realizado o engarrafamento. Encontram-se especificações sobre as dimensões dos vedantes de cortiça no Anexo 1.

3.1.1.4 Vinho e engarrafamento

Utilizou-se um vinho verde branco, fornecido pela empresa vitivinícola Sogrape, de marca Gazela do ano 2007. As garrafas bordalesas de 0,75 L foram cheias a 80 mm (medidos a partir do topo da garrafa) no caso de arrolhamento com cortiça, e a 63 mm na vedação com cápsulas. No total foram vedadas 180 garrafas (60 por tipo de vedante). Após o engarrafamento, as garrafas foram devidamente acondicionadas em posição horizontal, nos respectivos locais de ensaio. Na garrafeira, foram colocadas 90 garrafas, 30 de cada tipo de vedante. Informações sobre o vinho, tipo de garrafas e nível de enchimento encontram-se no Anexo 1.

3.1.2 Metodologias de análise

3.1.2.1 Análise química antes do engarrafamento

Após o engarrafamento, foi realizada a análise sumária do vinho, pela Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes (CVRVV), cujos resultados se encontram na Tabela 3.2. Os valores obtidos estão de acordo com os característicos de um vinho deste tipo: teor alcoólico reduzido, pH baixo e quantidade em anti-oxidantes (SO₂ e ácido ascórbico) elevada (ficha de características no Anexo 1).

Tabela 3.2 - Resultados da análise físico-química ao vinho.

Ensaio	Resultado	Unidade
Título alcoométrico volúmico adquirido	9,1	% vol.
Massa volúmica	0,99758	g/cm ³
Extracto seco total	30,5	g/dm ³
Extracto não redutor	18,7	g/dm ³
Açúcares redutores	11,8	g/dm ³
Acidez total	6,1	g(ácido tartárico)/dm ³
Acidez volátil	0,23	g(ácido acético)/dm ³
Acidez fixa	5,8	g(ácido tartárico)/dm ³
pH	2,99	
Dióxido de enxofre livre	29	mg/dm ³
Dióxido de enxofre total	178	mg/dm ³
Título alcoométrico volúmico total	9,8	% vol.
Ácido ascórbico	95	mg/dm ³
Relação álcool peso / Extracto não redutor	4,2	

3.1.2.2 Análise da cor

A análise de cor no vinho foi realizada por espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível. Foi usado um espectrofotómetro Jasco V- 650 e cuvetes de Quartzo com 1 cm. Fez-se um varrimento na gama de 200 nm a 800 nm, para conhecimento completo do espectro. Como não apresentava picos de absorvância máxima, reduziu-se o intervalo para 350 nm a 450 nm, e leu-se a absorvância a 420 nm (característica da cor amarela). Em cada período, analisaram-se 5 garrafas por cada tipo de vedante e por ensaio (normal e acelerado).

3.1.2.3 Análise de dióxido de enxofre e ácido ascórbico

Na CVRVV, a determinação de dióxido de enxofre e de ácido ascórbico seguem o método citado no Regulamento (CEE) 2676/90 para determinações analíticas, publicado no Jornal Oficial das Comunidades Europeias a 17/09/1990.

3.1.2.4 Caracterização aromática do vinho por cromatografia gasosa

A análise de compostos aromáticos do vinho foi realizada por HS-SPME acopladas a um GC-MS, para a determinação de alguns desses compostos. Foi usado um cromatógrafo gasoso Agilent 6890 Series, com detector de espectroscopia de massa Agilent 5973 Network. A coluna é marca J&W Scientific, 122-7032 DB-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O gás de arrasto é Hélio (Air Liquide, Portugal), a um caudal de 1,0 mL·min⁻¹ e a extracção por HS-SPME. A fibra é marca Supelco, revestimento de poliacrilato, 85 µm e temperatura máxima de 320 °C. A integração dos picos é manual, com recurso ao Enhanced ChemStation, Agilent Technologies.

Tabela 3.3 - Programa de temperaturas utilizado nas análises cromatográficas.

Forno	Injector	Linha de Transferência
40 °C (2 min)		
40 °C a 240 °C (20 °C·min ⁻¹)	250 °C	250 °C
240 °C (8 min)		

Amostras de 10 mL de vinho e 100 µL de 4-metil-2-pentanol (Anexo 2) foram introduzidas em vials com 2 g de cloreto de sódio refinado, cuja função é aumentar a volatilização dos compostos no *headspace*. Para determinar a concentração dos compostos identificados no vinho, analisaram-se padrões pelo mesmo método cromatográfico. Os padrões foram constituídos por uma mistura sintética de alguns compostos, com diferentes concentrações. Integraram-se as áreas dos picos e traçaram-se rectas de calibração (Anexo 3), para estimar a concentração dos compostos identificados, exactamente ou por equivalência à mesma família química.

Com a média aritmética das áreas obtidas para as 3 amostras, determinaram-se as concentrações, por interpolação das rectas de calibração (Anexo 2). Em cada período, analisaram-se 5 garrafas por cada tipo de vedante e por ensaio (normal e acelerado).

3.1.2.5 Análise sensorial

Em cada período de análise, foram submetidas a apreciação sensorial 30 garrafas de vinho. A prova organoléptica efectuada foi do tipo triangular, cujo objectivo é verificar se existe diferença entre duas amostras que sofreram processos de evolução diferentes. A prova decorreu na CVRVV numa sala climatizada, sendo o vinho avaliado por um painel de 9 provadores com bastante experiência neste tipo de provas. Cada prova correspondia a 5 séries de testes triangulares, em que se comparava o vinho do ensaio normal com o do ensaio em condições de envelhecimento acelerado. Foram realizadas 3 provas que correspondiam aos 3 tipos vedantes utilizados (A - naturais, B - cápsulas de rosca e C - Neutrocork). A folha de prova da análise sensorial realizada encontra-se no Anexo 1.

3.1.2.6 Tratamento estatístico dos dados

Foi realizada a análise estatística de todos os resultados, recorrendo a um programa acoplado ao Microsoft Office Excel, o XLSTAT - Statistical software. Neste programa, seleccionou-se a realização da análise de variância (ANOVA), teste de Tukey e teste de Fisher, com duas variáveis (tipo de ensaio e tipo de vedante) e com interacção entre eles.

3.2 Resultados

3.2.1 Composição química do vinho

Dos dados encontrados em literatura, distinguiu-se uma variedade de compostos presentes no vinho, tal como se observa no espectro cromatográfico obtido para uma amostra (Figura 3.1). Da determinação da concentração destes compostos (Tabela 3.4), verifica-se que de um modo geral se encontram dentro da gama que era esperada (Oliveira, 2000). À excepção dos ácidos, para os quais se obtiveram valores superiores. Estes resultados podem estar associados a processos de vinificação e acertos no vinho, ou ao facto de se ter realizado uma calibração incorrecta.

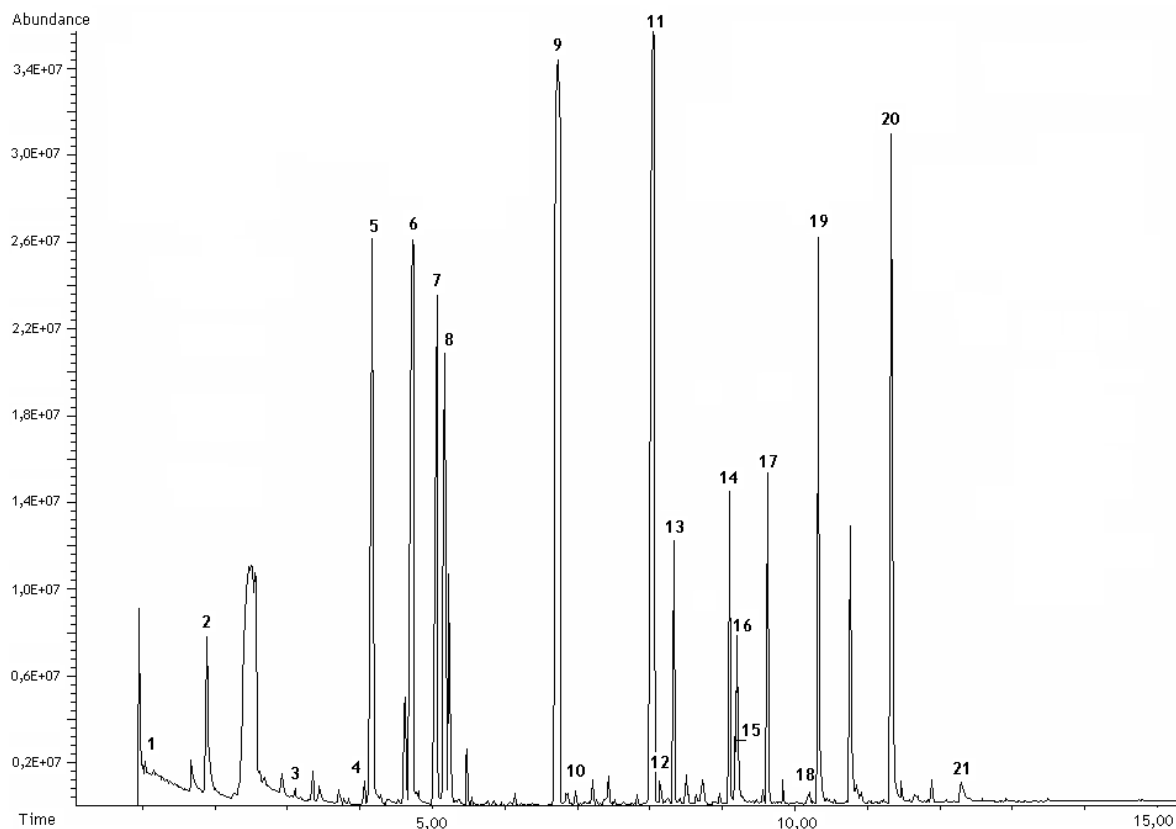


Figura 3.1 - Espectro cromatográfico obtido de uma amostra do vinho verde branco, Gazela, 2007.

Tabela 3.4 - Identificação e quantificação dos picos cromatográficos referentes à Figura 3.1.

Compostos	Legenda	t_{ret} / min	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Concentração
Aldeídos				
Acetaldeído	1	1,16	44,03	34,16 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Monoterpenos				
Nerolidol	18	10,20	222,2	7,37 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Etil ésteres				
Etil hexanoato	8	5,17	144,12	132,68
Etil octanoato	9	6,73	172,15	475,03
Etil decanoato	11	8,04	200,18	1755,45
Isoamil octanoato	12	8,14	214,19	41,83
Etil 9-decanoato	13	8,33	198,16	210,83
Etil dodecanoato	15	9,18	228,21	92,92
<i>Total</i>				2708,75 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Compostos	Legenda	t_{ret} / min	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Concentração	
Ácidos					
Ácido hexanóico	16	9,21	116,08	37,42	mg·L ⁻¹
Ácido octanóico	19	10,32	144,12	191,80	
Ácido decanóico	20	11,33	172,15	235,92	
Ácido dodecanóico	21	12,30	200,18	12,38	
<i>Total</i>				477,52	mg·L ⁻¹
Ésteres acetatos					
Etil acetato	2	1,89	88,05	23,58	mg·L ⁻¹
Isoamil acetato	5	4,17	130,1	4,92	
Octil acetato	10	6,97	172,15	1,58	
Phenetil acetato	14	9,09	164,08	0,10	
<i>Total</i>				30,18	mg·L ⁻¹
Álcoois Superiores					
1-Propanol	3	3,46	60,06	26,29	mg·L ⁻¹
Isobutil álcool	4	4,06	74,07	0,08	
Isoamil álcool	7	5,06	88,09	3,77	
Phenetil álcool	17	9,63	122,07	1,38	
<i>Total</i>				31,52	mg·L ⁻¹

3.2.2 Resultados após dois meses de conservação

3.2.2.1 Análise das rolhas

Para as rolhas de cortiça utilizadas no engarrafamento, calcularam-se as percentagens de absorção e migração de vinho pelo vedante, valores que se encontram na Tabela 3.5 (exemplo de cálculo no Anexo 2).

Tabela 3.5 - Resultados obtidos para a migração e absorção de vinho, pelas rolhas de cortiça natural e Neutrocork, ao fim de dois meses, para o ensaio de evolução normal e acelerada.

Ensaio	Rolhas	Tipo	% Absorção	% Migração
	2		11,5	56
	10		35,5	100
Garrafeira	27	Naturais	5,0	0
	39		2,9	0
	41		7,8	0

Ensaio	Rolhas	Tipo	% Absorção	% Migração
Garrafeira	9	Neutrocork	4,3	0
	31		4,0	0
	37		5,9	0
	53		4,7	5
	60		5,4	0
Estufa	3	Naturais	4,2	0
	4		13,4	47
	33		24,6	100
	52		9,1	50
	54		50,7	100
	1		5,3	5
	5		6,5	24
22	8,0	47		
	39	5,3	0	
	56	6,2	0	

Os resultados da ANOVA revelam que não há diferenças significativas (valor de prova $p=0,05$) para a absorção e para a migração, entre os tipos de ensaio. No entanto, verifica-se uma tendência para valores maiores destes parâmetros, nas rolhas de cortiça natural.

3.2.2.2 Análise química

Para os valores obtidos da concentração de SO_2 livre e total, verificou-se que houve uma redução de 45 % e 16 %, respectivamente, como é possível observar nas Figuras 3.2 e 3.3. Estes resultados mostram que a maior parte do SO_2 se combinou com outros compostos, por exemplo com o acetaldeído, suprimindo-lhes os efeitos negativos, uma vez que é uma das funções que tem para benefício do vinho.

Estas reduções são normais de sucederem após o engarrafamento, e justificam-se também pela difusão do oxigénio. O SO_2 reage com o oxigénio, sobrepondo-lhe a sua função anti-oxidante. Assim, era de prever que o valor de SO_2 livre fosse de cerca de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Godden *et al.*, 2001), abaixo da qual o vinho começa a dar sinais de oxidação, quer ao nível visual quer ao nível do paladar.

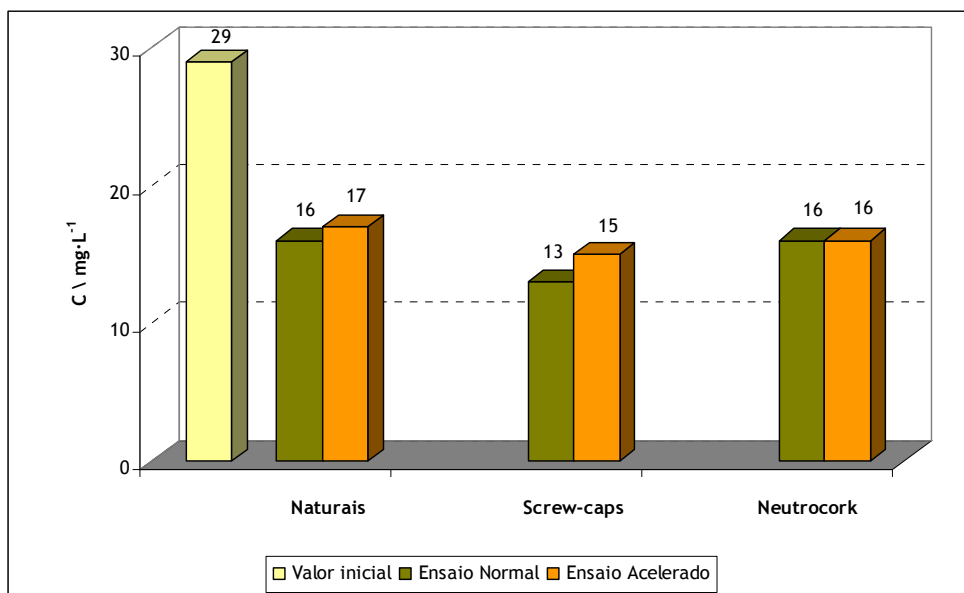


Figura 3.2 - Valores da concentração em SO₂ livre no vinho, obtidos no início e aos dois meses, para cada ensaio e tipo de vedante.

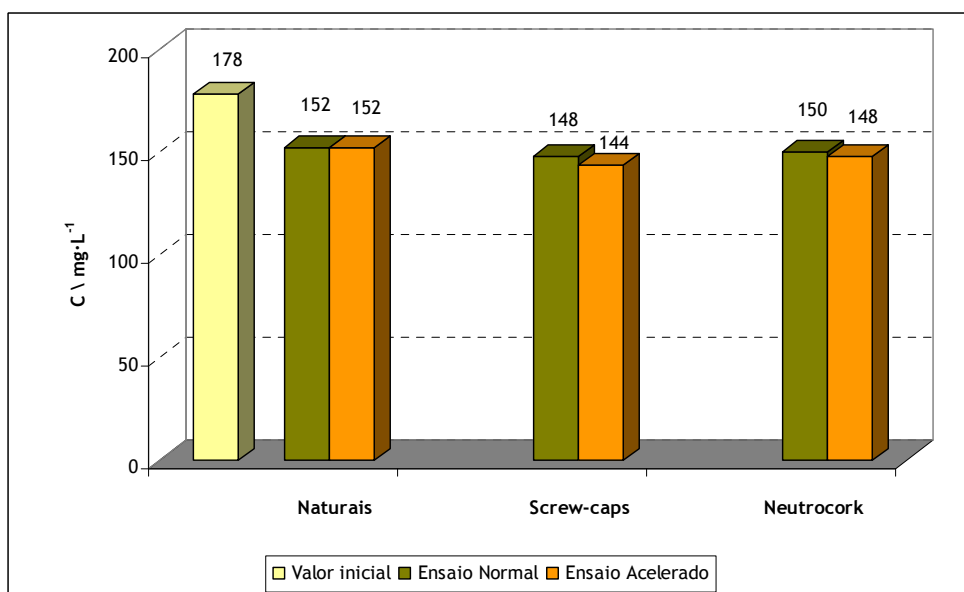


Figura 3.3 - Valores da concentração em SO₂ total no vinho, obtidos no início e aos dois meses, para cada ensaio e tipo de vedante.

A ANOVA mostrou a inexistência de diferenças significativas ($p=0,05$) na concentração de SO₂ livre e total entre o vinho submetido a condições normais e o vinho submetido a condições extremas de temperatura. Contudo, observamos que o vinho vedado com cápsulas perdeu um pouco mais de sulfuroso que o vinho vedado com rolhas de cortiça. Esta diferença poderá ser explicada pelo facto de, por um lado, ter sido o último engarrafamento a ter sido realizado, devido à mudança na linha de enchimento, e nesse sentido, o vinho ter ficado mais

tempo exposto ao ar; por outro lado, devido à diferença do nível de enchimento que se verifica na utilização de vedantes de cortiça (enchimento de 63 mm) para vedantes de rosca metálica (enchimento de 80 mm). Nesta situação, o *headspace* para as garrafas roscadas é superior, o que justifica a existência de maior quantidade de oxigénio a ser dissolvido no vinho, e a conseqüente maior diminuição da quantidade de SO₂ livre.

À semelhança dos resultados anteriores, verifica-se uma redução bastante acentuada dos valores de ácido ascórbico presentes no vinho, como mostra o gráfico da Figura 3.4. Do valor inicial, para os valores ao fim de dois meses de ensaio, verifica-se uma redução de 65 %.

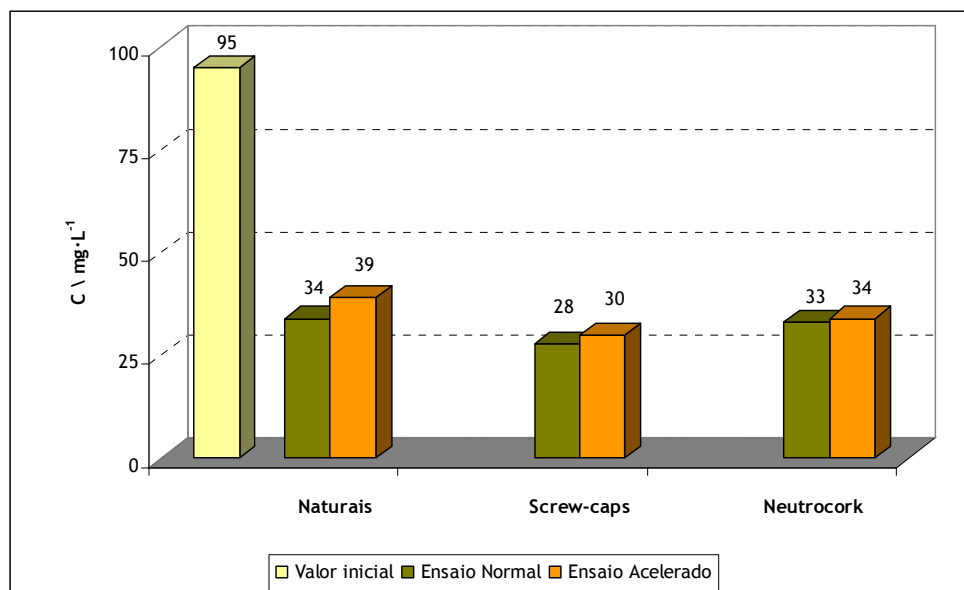


Figura 3.4 - Valores da concentração em ácido ascórbico no vinho, obtidos no início e aos dois meses, para cada ensaio e tipo de vedante.

A análise de variância mostra que os resultados são significativamente diferentes ($p < 0,05$), entre os ensaios normal e acelerado. Esta diferença ocorre sobretudo entre o tipo de vedante, pois são as cápsulas de rosca que apresentam valores mais baixos, à semelhança do sucedido na evolução da concentração em SO₂ livre e total.

A presença do ácido ascórbico no vinho partilha a mesma função anti-oxidante com o SO₂. É a reacção com os oxidantes derivados do contacto com o ar, que justifica o declínio do valor inicial. A diferença entre vedantes, ainda que reduzida, pode ser explicada pela própria diferença de permeabilidades ao oxigénio, que é característica de cada um.

A evolução cromática do vinho observa-se pelo aumento da absorvância a 420 nm, como revela a Figura 3.5.

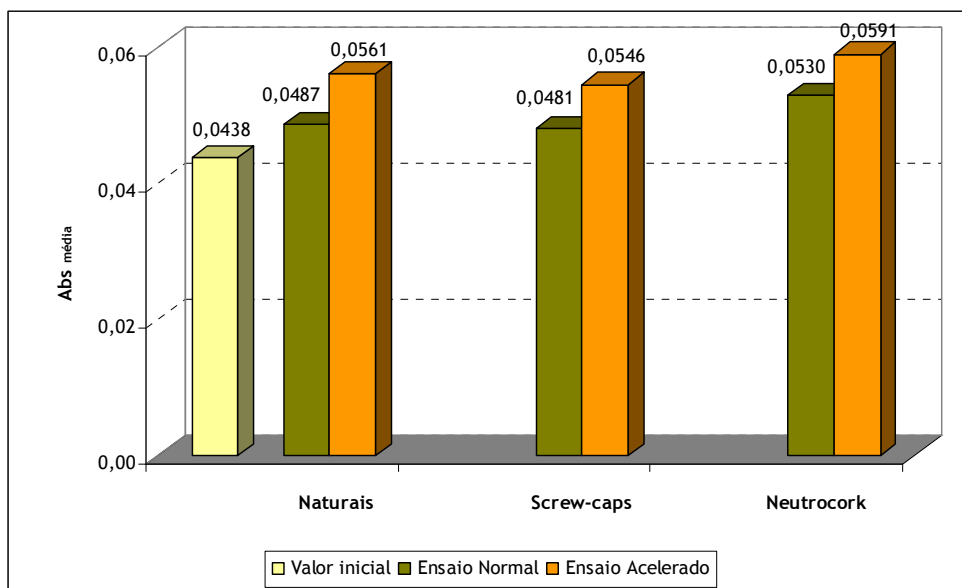


Figura 3.5 - Valores da absorvância a 420 nm observados no vinho, no início e aos dois meses, para cada ensaio e tipo de vedante.

Os resultados da análise de variância aos valores de absorvância obtidos em dois meses de ensaio, revelam que há diferenças significativas ($p < 0,05$), quer entre o tipo de ensaio, quer entre o tipo de vedante. No entanto, estas diferenças não foram visíveis a olho nu, aquando da análise sensorial. Ainda assim, era de facto de esperar uma evolução da cor, para tonalidades mais fortes (ou seja, com maior absorvância), devida à difusão do oxigénio no vinho.

Aos dois meses de ensaio, por análise cromatográfica e posterior quantificação, obtiveram-se os resultados apresentados nas Tabelas 3.6, 3.7 e 3.8, para os tipos de vedantes de cortiça natural, cápsulas de rosca metálicas e rolhas técnicas Neutrocork, respectivamente. Todos os resultados obtidos correspondem à média das amostras retiradas de 5 garrafas, por tipo de vedante e para cada ensaio. No Anexo 4 encontram-se espectros cromatográficos relativos a estes resultados. Cada um deles representa um exemplo da série de 5 amostras realizadas para cada tipo de vedante, em cada tipo de ensaio (normal e acelerado).

Tabela 3.6 - Média dos resultados obtidos para as 5 garrafas com Rolhas Naturais.

Ensaio	Concentração		Unidade
	Normal	Acelerado	
Aldeídos			
Acetaldeído	44,21	56,84	mg·L ⁻¹
Monoterpenos			
Nerolidol	7,75	6,72	μg·L ⁻¹
Etil ésteres			
Etil hexanoato	123,19	144,08	μg·L ⁻¹
Etil octanoato	356,75	519,69	
Etil decanoato	1672,08	1911,10	
Isoamil octanoato	44,36	49,31	
Etil 9-decanoato	197,96	226,21	
Etil dodecanoato	149,54	187,26	
<i>Total</i>	2543,88	3037,66	μg·L ⁻¹
Ácidos			
Ácido hexanóico	84,21	84,77	mg·L ⁻¹
Ácido octanóico	267,34	292,68	
Ácido decanóico	317,20	337,11	
Ácido dodecanóico	13,38	21,61	
<i>Total</i>	682,13	736,18	mg·L ⁻¹
Ésteres acetatos			
Etil acetato	28,51	28,87	mg·L ⁻¹
Isoamil acetato	6,74	3,20	
Octil acetato	1,13	1,58	
Phenetil acetato	0,11	0,11	
<i>Total</i>	36,50	33,76	mg·L ⁻¹
Álcoois Superiores			
1-Propanol	15,48	14,47	mg·L ⁻¹
Isobutil álcool	0,16	0,18	
Isoamil álcool	5,47	6,14	
Phenetil álcool	2,91	3,15	
<i>Total</i>	24,02	23,94	mg·L ⁻¹

Tabela 3.7 - Média dos resultados obtidos para as 5 garrafas com Screw-caps.

Ensaio	Concentração		Unidade
	Normal	Acelerado	
Aldeídos			
Acetaldeído	28,10	61,62	mg·L ⁻¹
Monoterpenos			
Nerolidol	8,22	7,81	μg·L ⁻¹
Etil ésteres			
Etil hexanoato	83,71	114,65	μg·L ⁻¹
Etil octanoato	438,42	486,90	
Etil decanoato	1845,20	2339,15	
Isoamil octanoato	46,72	55,24	
Etil 9-decanoato	191,37	268,73	
Etil dodecanoato	283,67	260,50	
<i>Total</i>	<i>2889,09</i>	<i>3525,17</i>	μg·L ⁻¹
Ácidos			
Ácido hexanóico	69,12	91,28	mg·L ⁻¹
Ácido octanóico	238,95	307,02	
Ácido decanóico	290,98	346,17	
Ácido dodecanóico	18,01	24,64	
<i>Total</i>	<i>617,07</i>	<i>769,11</i>	mg·L ⁻¹
Ésteres acetatos			
Etil acetato	25,83	23,77	mg·L ⁻¹
Isoamil acetato	3,77	3,29	
Octil acetato	1,28	3,46	
Phenetil acetato	0,10	0,11	
<i>Total</i>	<i>30,97</i>	<i>30,63</i>	mg·L ⁻¹
Álcoois Superiores			
1-Propanol	11,82	19,42	mg·L ⁻¹
Isobutil álcool	0,13	0,17	
Isoamil álcool	4,30	6,73	
Phenetil álcool	2,11	3,35	
<i>Total</i>	<i>18,36</i>	<i>29,67</i>	mg·L ⁻¹

Tabela 3.8 - Média dos resultados obtidos para as 5 garrafas com Rolhas Neutrocork.

Ensaio	Concentração		Unidade
	Normal	Acelerado	
Aldeídos			
Acetaldeído	53,15	22,46	mg·L ⁻¹
Monoterpenos			
Nerolidol	8,05	6,61	μg·L ⁻¹
Etil ésteres			
Etil hexanoato	136,30	107,10	μg·L ⁻¹
Etil octanoato	385,51	376,38	
Etil decanoato	1852,18	1105,19	
Isoamil octanoato	47,75	32,66	
Etil 9-decanoato	204,07	135,83	
Etil dodecanoato	218,92	90,01	
<i>Total</i>	<i>2844,73</i>	<i>1847,17</i>	μg·L ⁻¹
Ácidos			
Ácido hexanóico	77,26	69,60	mg·L ⁻¹
Ácido octanóico	280,55	249,08	
Ácido decanóico	260,26	269,59	
Ácido dodecanóico	13,97	11,81	
<i>Total</i>	<i>632,03</i>	<i>600,09</i>	mg·L ⁻¹
Ésteres acetatos			
Etil acetato	31,40	22,50	mg·L ⁻¹
Isoamil acetato	3,77	4,39	
Octil acetato	1,16	1,45	
Phenetil acetato	0,12	0,09	
<i>Total</i>	<i>36,45</i>	<i>28,42</i>	mg·L ⁻¹
Álcoois Superiores			
1-Propanol	15,55	15,08	mg·L ⁻¹
Isobutil álcool	0,16	0,16	
Isoamil álcool	5,43	5,72	
Phenetil álcool	2,97	2,59	
<i>Total</i>	<i>24,11</i>	<i>23,55</i>	mg·L ⁻¹

Para o acetaldeído a ANOVA mostra que os resultados não são significativamente diferentes ($p=0,05$), independentemente do tipo de ensaio e de vedante.

Para o nerolidol a ANOVA mostra que os resultados não são significativamente diferentes ($p=0,05$), independentemente do tipo de ensaio e de vedante.

Para o total de etil ésteres, a ANOVA verifica a inexistência de diferenças significativas ($p=0,05$), independentemente do tipo de ensaio e vedante. Pela análise individual, nos compostos etil hexanoato, etil octanoato e etil-9-decanoato não se observaram diferenças significativas. No etil decanoato, observou-se que há diferenças significativas ($p<0,05$), no tipo de ensaio (normal e acelerado). No isoamil octanoato, a ANOVA verifica que há diferenças significativas ($p<0,05$), quer no tipo de ensaio, quer no tipo de vedante. No etil dodecanoato, também se observam diferenças significativas ($p<0,05$), no tipo de ensaio.

Para o total de ácidos, a ANOVA verifica a inexistência de diferenças significativas ($p=0,05$), independentemente do tipo de ensaio e de vedante.

Para o total de ésteres acetatos, foram a análise de variância verifica que há diferenças significativas ($p<0,05$), no tipo de ensaio. Pela análise individual, nos compostos phenetil acetato e etil acetato não se observaram diferenças significativas ($p=0,05$). No isoamil acetato, observou-se que há diferenças significativas ($p<0,05$), no tipo de ensaio. O teste de Fisher verifica esta tendência sobretudo nas rolhas naturais. No Octil acetato, observou-se que há diferenças significativas ($p<0,05$), no tipo de ensaio. O teste de Fisher verifica esta tendência sobretudo nas rolhas Neutrocork e nas cápsulas de rosca.

Para o total de álcoois superiores, a ANOVA verifica a inexistência de diferenças significativas ($p=0,05$), independentemente do tipo de ensaio e de vedante.

O tempo de ensaio não é, de todo, suficiente para poder-se inferir acerca dos resultados obtidos para a concentração dos compostos identificados. Muitos dos compostos mantêm-se com valores praticamente constantes em ambos os ensaios.

3.2.2.3 Análise sensorial

Os resultados da análise sensorial mostram a existência de diferenças significativas ($p<0.001$), entre os tipos de vedantes utilizados, concretamente para nas garrafas vedadas com rolhas de cortiça natural (Tabela 3.9). Os números críticos para cada nível significância foram obtidos a partir do número total de respostas dadas pelos provadores.

Para estas rolhas, cerca de 25% dos provadores consideraram que o vinho conservado em condições ótimas de temperatura manteve as características aromáticas/frutadas (Tabela 3.10). Pelo contrário, 15% consideraram o vinho da estufa evoluído/oxidado (Tabela 3.11).

Tabela 3.9 - Análise de variância para aos resultados da prova organoléptica realizada por 9 provadores, em 30 amostras de diferentes garrafas.

Vedante	Respostas	Respostas certas	Número crítico $p = 0,5$	Estatística	Número crítico $p = 0,01$	Estatística	Número crítico $p = 0,001$	Estatística
Rolhas Naturais	9	7	6	*	7	**	8	ns
	9	7	6	*	7	**	8	ns
	9	3	6	ns	7	ns	8	ns
	9	4	6	ns	7	ns	8	ns
	9	7	6	*	7	**	8	ns
<i>Global</i>	45	28	21	*	24	**	26	***

Vedante	Respostas	Respostas certas	Número crítico $p = 0,5$	Estatística	Número crítico $p = 0,01$	Estatística	Número crítico $p = 0,001$	Estatística
Screw-Caps	9	2	6	ns	7	ns	8	ns
	9	5	6	ns	7	ns	8	ns
	9	4	6	ns	7	ns	8	ns
	9	3	6	ns	7	ns	8	ns
	9	2	6	ns	7	ns	8	ns
<i>Global</i>	45	16	21	ns	24	ns	26	ns

Vedante	Respostas	Respostas certas	Número crítico $p = 0,5$	Estatística	Número crítico $p = 0,01$	Estatística	Número crítico $p = 0,001$	Estatística
Rolhas Neutrocork	9	3	6	ns	7	ns	8	ns
	9	3	6	ns	7	ns	8	ns
	9	5	6	ns	7	ns	8	ns
	9	5	6	ns	7	ns	8	ns
	9	4	6	ns	7	ns	8	ns
<i>Global</i>	45	20	21	ns	24	ns	26	ns

Tabela 3.10 - Resultados da descrição aromática encontrada pelos provadores no vinho vedado com rolhas naturais, relativas ao ensaio de evolução normal.

Garrafeira	Descritores aromáticos								Resultados		
Garrafas	Reduzido	Evoluído/Oxidado	Doce	Aromático/Frutado	Sulfídrico	Ácido	Fresco	Metálico	Total	Resp.Certas	Resp.Totais
1			1	1					2	7	9
2			1	1					2	7	9
3	1			1		1			3	3	9
4		1		1				1	3	4	9
5				3	1	1	1	1	7	7	9
Total	1	1	2	7	1	2	1	2	17	28	45
% Certas	3,57	3,57	7,14	25,00	3,57	7,14	3,57	7,14	60,71		
% Total	2,22	2,22	4,44	15,56	2,22	4,44	2,22	4,44	37,78		

Tabela 3.11 - Resultados da descrição aromática encontrada pelos provadores no vinho vedado com rolhas naturais, relativas ao ensaio de envelhecimento acelerado.

Estufa	Descritores aromáticos					Resultados		
	<i>Garrafas</i>	Intenso	Evoluído/Oxidado	Doce	Limpo	<i>Total</i>	<i>Resp.Certas</i>	<i>Resp.Totais</i>
16	1	1	1			3	7	9
17	1	3			1	5	7	9
18	1					1	3	9
19						0	4	9
20						0	7	9
Total	3	4	1	1		9	28	45
% Certas	10,71	14,29	3,57	3,57		32,14		
% Total	6,67	8,89	2,22	2,22		20,00		

4 Conclusões

Foi realizado um estudo sobre o envelhecimento acelerado de um vinho engarrafado com diferentes tipos de vedantes. A metodologia desenvolvida realiza o objectivo do trabalho.

Os resultados obtidos são preliminares, pois correspondem apenas aos dois primeiros meses de duração. Dada a escassez de pontos de análise, alguns resultados não são ainda conclusivos. No entanto, já foram identificadas algumas marcas de evolução.

Sobre as características dos vedantes de cortiça utilizados, concluiu-se que há tendência a valores mais elevados no ensaio acelerado comparativamente ao normal. São as rolhas de cortiça natural que tendem a absorver e deixar migrar mais vinho, pelo vedante.

Concluiu-se também que, independentemente do ensaio ou vedante, há diminuição do teor em SO₂ livre e total, e de ácido ascórbico, do engarrafamento para os dois meses de ensaio. Relativamente à cor, verificou-se que há um aumento da absorvância a 420 nm e que os valores mais altos, indicadores de maior intensidade, se verificam no ensaio de envelhecimento acelerado.

Acerca das características aromáticas do vinho, dois meses de evolução não são conclusivos, ainda que se verifiquem algumas alterações. Na análise sensorial, concluiu-se que apenas as garrafas vedadas com rolhas de cortiça natural apresentam diferenças perceptíveis entre a evolução normal e acelerada.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

O objectivo primordial deste trabalho foi efectuar um estudo sobre o envelhecimento do vinho, tentando encontrar uma relação entre a evolução normal e a condicionada, por imposição de temperatura mais elevada. O estudo flui nesse sentido, no entanto, dada a duração do estágio, o acompanhamento só foi feito até dois meses de ensaio.

O vinho foi caracterizado antes e durante a sua conservação em garrafa, no que respeita à sua composição aromática, por avaliação química, de cor e por análise sensorial.

O comportamento dos diferentes tipos de vedantes utilizados no ensaio, e as suas contribuições no envelhecimento normal e acelerado do vinho, também foi avaliado.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Paralelamente ao projecto, houve integração na equipa do Laboratório de Controlo de Qualidade do I&D. Disponibilizou-se auxílio à rotina diária de trabalho que ali se realiza, nomeadamente na preparação de amostras para detecção de 2,4,6-tricloroanisol (TCA), e colaborou-se também em tarefas de outros projectos em curso no I&D.

Participou-se ainda em apresentações de projectos, dadas pelo Dr. Miguel Cabral, para visitantes e/ou clientes, e em visitas guiadas às instalações da Equipar e Amorim Florestal, em Coruche e às da Amorim & Irmãos e Portocork, em Santa Maria de Lamas.

Foi ainda possível conhecer a CVRVV, e participar numa análise sensorial nesta instituição, e noutras que decorreram no I&D.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

A realização do trabalho na empresa foi condicionada por factores, como a aquisição de material e a colaboração de outras entidades (Sogrape e CVRVV), que se reflectiram no tempo para a realização do projecto. O trabalho foi projectado para 2 anos de duração, contudo o tempo do estágio apenas permitiu a concretização das análises até aos dois meses de ensaio.

Relativamente a trabalhos futuros, a continuidade do projecto está assegurada. Sugere-se ainda, que se experimentem novas calibrações, para a quantificação dos compostos determinados.

5.4 Apreciação final

O trabalho desenvolvido ao longo destes 5 meses foi extremamente enriquecedor. O projecto propriamente dito, cativou desde logo o meu interesse, pelas matérias-primas constantes deste trabalho - o vinho e a cortiça. Trouxe a oportunidade de estudar e conhecer novas áreas, e verificar a constante aplicabilidade de conhecimentos adquiridos ao longo do Curso, nomeadamente das técnicas de Métodos Instrumentais de Análise, como a cromatografia e a espectrofotometria, também de Métodos Estatísticos, pela análise estatística dos resultados obtidos, de Química Geral e Orgânica, pela qualificação e quantificação de compostos aromáticos, entre outros.

Fica a crítica, de não ter passado pela área de produção de rolhas. Numa indústria corticeira tão reconhecida, seria uma mais-valia nesta etapa de integração no meio industrial. Ainda que tenha sido proposto por parte da entidade acolhedora, a condicionante do tempo para a realização de outros encargos, para o projecto em desenvolvimento, implicou que esta oportunidade ficasse em vão. No entanto, outros valores foram conseguidos, nomeadamente pela integração na equipa de Laboratório de Controlo de Qualidade, onde o acompanhamento e participação em diversas tarefas, permitiu reconhecer a vertente multifacetada que um Engenheiro deve possuir para o consequente desempenho de excelência da sua profissão.

Referências

- Câmara, J. S.; Alves, M. A.; Marques, J. C. Development of headspace solid-phase microextraction-gas-chromatography-mass spectrometry methodology for analysis of terpenoids in Madeira wines. *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 555, 191-200.
- Câmara, J. S.; Marques, J. C.; Perestrelo, R. M.; Rodrigues, F.; Oliveira, L.; Andrade, P.; Caldeira, M. Comparative study of the whisky aroma profile based on headspace solid phase microextraction using different fibre coatings. *Journal of Chromatography* **2007**, 1150, 198 - 207.
- Fortes, M. A.; Rosa, M. E.; Pereira, H. *A Cortiça*, 2^a ed.; Instituto Superior Técnico: Lisboa, Portugal, **2006**.
- Godden, P.; Francis, L.; Field, J.; Gishen, M.; Coulter, A.; Valente, P.; Hoj, P.; Robinson, E. Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine 1. Performance up to 20 months post-bottling. *Australian J. of Grape and Wine Research*. **2001**, 7, 64 - 105.
- Limmer, A. The chemistry of post-bottling sulfides in wine. *Chemistry in New Zealand*. **2005**, 2-5.
- Lopes, P.; Saucier, C.; Teissedre, P. L.; Glories, Y. Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 6741-6746.
- Lopes, P.; Saucier, C.; Teissedre, P. Main route of oxygen ingress through different closures into wine bottles. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 5167 - 5170.
- Meilgaard M.C., Civille G.V., Carr B.T. *Sensory Evaluation Techniques*, 3rd edition; CRC Press, **1999**.
- Michéa, B. et l'équipe du laboratoire A.O.C. *Contribution à l'étude de l'évolution atypique des vins blancs dans le monde*. Academie Oenologique de Conseils, **2007**.
- Morrot G., Brochet F. Ce que le nez peut dire. *La Dégustation, J. Int. Sci. Vigne et Vin, n° Hors Série*, **2000**, 15-18.
- Oliveira, J. M. *Aromas varietais e de fermentação determinantes da tipicidade das castas Loureiro e Alvarinho*. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Portugal, **2000**.

- Peynaud, E. *Conhecer e trabalhar o Vinho*, 2^a ed.; Litexa Editora, Lda.: Lisboa, Portugal, **1993**.
- *Revue de Oenologues et des Techniques Vitivinicoles et Oenologiques*, 34^e anée - trimestrielle; N.º 125, Novembre **2007**.
- Sigma Aldrich, *Handbook of Fine Chemicals*, Aldrich Advancing Science, Espanha/Portugal, **2007-2008**.
- Silva Ferreira, A. C.; Guedes de Pinho, P.; Rodrigues, P.; Hogg, T. Kinetics of oxidative degradation of white wines and how they are effected by selected technological parameters. *J. Agric.Food Chem.* **2002**, *50*, 5919-5924.
- Silva Ferreira, A. C.; Guedes de Pinho, P.; Analytical Method for determination of some aroma compounds on white wines by solid phase microextraction and gas chromatography. *Journal of Food Science* **2003**, *68*, 2817 - 2820.
- Vidal, J.C.; Moutounet, M. Monitoring of oxygen in the gas and liquide phases of bottles of wine at bottling and during storage, *Journal Int. des sciences e la vigne et du vin*, **2006**, *40*, 1151-0285.

Anexo 1 Especificações

1.1 Vedantes

1.1.1 Rolhas Naturais

Tabela A.1 - Características das rolhas naturais utilizadas no projecto, obtidas pelo Medcork.

<i>Rolhas Naturais</i>								
'Rolha'	'Compr'	Expr<3>	Expr<4>	'D MÚdio'	'Ovalid'	Corpo	Massa	'Massa Vol Apar'
1	38,19	24,17	24,21	24,19	0,04	4,3	3,33	189,7286
2	37,75	23,83	23,97	23,9	0,14	4,3	3,05	180,0931
3	37,97	24,39	24,4	24,4	0,01	4,4	3,07	172,9132
4	38,19	24,18	24,16	24,17	0,02	4,4	2,91	166,0733
5	38,14	24,32	24,06	24,19	0,26	4,5	2,73	155,7471
6	38,13	23,96	23,78	23,87	0,18	5,2	2,73	159,993
7	37,9	23,98	23,86	23,92	0,12	4,7	2,93	172,0347
8	38,16	24,23	24,16	24,2	0,07	4,4	3,04	173,1986
9	38,22	23,73	24,16	23,95	0,43	4,9	3,24	188,1713
10	38,22	24,1	24,15	24,13	0,05	4,3	2,51	143,6079
11	38	24,26	23,88	24,07	0,38	4,3	3,14	181,595
12	37,61	23,85	23,7	23,78	0,15	4,6	2,57	153,8566
13	38,19	24,02	24,2	24,11	0,18	5,1	2,76	158,2978
14	37,22	23,99	24,11	24,05	0,12	4,9	2,3	136,029
15	38,2	23,89	23,95	23,92	0,06	4,3	3,16	184,082
16	38,2	23,89	23,94	23,92	0,05	4,3	2,63	153,2075
17	38,03	24,21	24,34	24,28	0,13	4,5	2,82	160,1532
18	38,15	23,96	23,58	23,77	0,38	4,6	3,05	180,1594
19	38,15	23,98	23,7	23,84	0,28	4,4	3,13	183,8008
20	38,21	24,13	23,91	24,02	0,22	4,5	2,61	150,7396
21	37,86	23,73	23,58	23,66	0,15	4,5	2,83	170,0147
22	38,08	23,87	23,91	23,89	0,04	4,4	2,61	152,9049
23	38,23	24,18	24,25	24,22	0,07	4,3	3,06	173,7316
24	38,24	23,79	23,5	23,65	0,29	4,8	3,26	194,0651
25	38,14	24,11	24,21	24,16	0,1	4,3	3,11	177,8672
26	38,19	24,06	24,12	24,09	0,06	4,2	2,58	148,2199
27	38,02	23,87	24,17	24,02	0,3	4,3	3,43	199,0884
28	38,21	23,92	23,92	23,92	0	4,3	2,8	163,068
29	38,18	24,37	24,15	24,26	0,22	4,3	2,5	141,6552
30	38,26	24,06	24,06	24,06	0	4,5	2,95	169,5882
31	37,96	23,8	23,72	23,76	0,08	4,5	2,58	153,2889
32	38,23	24,11	24,13	24,12	0,02	4,7	2,9	166,0157
33	38,24	24,16	23,85	24,01	0,31	4,3	2,81	162,2983
34	38,16	24,15	24,2	24,18	0,05	4,2	2,54	144,9514
35	37,83	24,22	23,88	24,05	0,34	4,5	2,6	151,2923
36	37,96	24,01	24,03	24,02	0,02	4,3	3,49	202,8912
37	38,08	23,94	23,85	23,9	0,09	4,5	2,28	133,4603
38	38,22	24,16	24,34	24,25	0,18	4,4	3,23	182,9778
39	38,12	24,07	24,1	24,09	0,03	4,5	3,11	178,9962
40	38,12	24,06	24,02	24,04	0,04	4,6	2,47	142,7529
41	37,86	23,93	23,9	23,92	0,03	4,7	2,32	136,3626
42	38,02	23,88	24,5	24,19	0,62	4,3	3,04	173,9802
43	37,82	23,9	23,83	23,87	0,07	4,8	2,9	171,349
44	38,25	24,28	24,28	24,28	0	4,4	4,47	252,3996
45	38,36	24,14	24,25	24,2	0,11	4,8	3,04	172,2957
46	38,07	24,18	23,99	24,09	0,19	4,4	2,99	172,3157
47	38,12	23,96	24,12	24,04	0,16	4,2	2,99	172,8062
48	38,1	24	24,07	24,04	0,07	4,5	2,87	165,9579
49	38,15	24,09	23,73	23,91	0,36	4,4	2,62	152,9529
50	38,25	24,07	23,88	23,98	0,19	4,6	2,75	159,1889
51	38,09	24,16	24,27	24,22	0,11	4,3	2,6	148,1576
52	37,96	23,6	23,38	23,49	0,22	4,7	3,85	234,0338
53	38,16	24,09	24,08	24,09	0,01	4,3	3,05	175,359
54	38,2	24,01	24,15	24,08	0,14	4,3	2,92	167,8481

<i>Rolhas Naturais</i>

'Rolha'	'Compr'	Expr<3>	Expr<4>	'D MÚdio'	'Ovalid'	Corpo	Massa	'Massa Vol Apar'
55	38,12	24,13	23,93	24,03	0,2	4,6	2,67	154,4404
56	38,07	24,12	23,76	23,94	0,36	4,5	3,29	191,9882
57	38,05	23,92	24,13	24,03	0,21	4,6	3,7	214,4123
58	38,26	24,19	24,1	24,15	0,09	4,3	3,3	188,2976
59	38,15	24,13	23,98	24,06	0,15	4,5	2,79	160,8527
60	38,04	24,14	24,07	24,11	0,07	4,4	2,65	152,5882
61	37,95	24,05	24,2	24,13	0,15	4,4	2,73	157,3063
62	37,88	23,94	23,68	23,81	0,26	4,3	2,63	155,9326
63	38,14	24,24	23,86	24,05	0,38	4,4	3,48	200,853
64	40,05	23,97	24,07	24,02	0,1	4,4	2,74	150,9774
65	37,93	24,09	23,89	23,99	0,2	5	2,51	146,3998
66	38,08	23,99	23,98	23,99	0,01	4,4	3,03	176,0334
67	37,93	23,87	24,3	24,09	0,43	4,6	2,8	161,9614
68	37,79	23,55	23,71	23,63	0,16	4,4	2,46	148,4366
69	38,21	24,19	24,25	24,22	0,06	4,3	3,06	173,8225
70	38,19	24,16	23,7	23,93	0,46	4,5	3,17	184,5585

<i>Legenda</i>

	Colocadas na Garrafeira (Champcork) a cerca de 18°C
	Colocadas na Estufa (I&D) a cerca de 25°C
	Sairam das garrafas colocadas inicialmente na Estufa (I&D) a cerca de 30°C

1.1.2 Rolhas técnicas Neutrocork

Tabela A.2 - Características das rolhas Neutrocork utilizadas no projecto, obtidas pelo Medcork.

<i>Rolhas Neutrocork</i>								
'Rolha'	'Compr'	Expr<3>	Expr<4>	'D MÚdio'	'Ovalid'	Corpo	Massa	'Massa Vol Apar'
1	37,82	23,94	23,89	23,92	0,05	5,2	4,56	268,3063
2	38,14	23,89	23,88	23,89	0,01	5,7	5,06	295,9699
3	37,74	23,86	23,78	23,82	0,08	5,7	4,75	282,4348
4	37,95	23,91	23,91	23,91	0	5,5	4,79	281,1089
5	37,77	23,91	23,9	23,91	0,01	5,1	4,79	282,4486
6	37,81	23,79	23,79	23,79	0	5,2	4,89	290,9533
7	38,07	23,93	24	23,97	0,07	5,6	4,86	282,8964
8	37,83	23,75	23,72	23,74	0,03	5,1	5,03	300,3864
9	38,13	23,98	23,97	23,98	0,01	6,1	4,89	283,9578
10	38,14	24	24	24	0	5,8	4,73	274,1373
11	37,73	23,9	23,89	23,9	0,01	5,2	4,67	275,8953
12	37,81	23,79	23,77	23,78	0,02	5,8	4,91	292,389
13	37,98	23,89	23,89	23,89	0	5,1	4,97	291,9303
14	37,86	23,86	23,84	23,85	0,02	5,1	4,82	284,9704
15	38,14	24,07	24,11	24,09	0,04	5,6	4,75	273,2432
16	37,92	23,87	23,85	23,86	0,02	5,8	5,08	299,6157
17	37,77	23,95	23,9	23,93	0,05	5,3	4,99	293,7502
18	38,09	23,99	23,98	23,99	0,01	5,1	4,51	261,948
19	37,89	23,92	23,84	23,88	0,08	5,3	4,61	271,655
20	37,81	23,78	23,79	23,79	0,01	5,2	4,62	274,8885
21	37,81	23,85	23,86	23,86	0,01	5,1	4,77	282,1505
22	37,94	23,96	23,97	23,97	0,01	5,2	4,63	270,4318
23	37,62	23,75	23,75	23,75	0	5,5	4,56	273,608
24	38,11	24,06	24,05	24,06	0,01	5,8	4,78	275,872
25	37,85	23,83	23,8	23,82	0,03	5,4	4,75	281,614
26	37,92	23,89	23,89	23,89	0	5,6	4,86	285,9207
27	37,95	23,89	23,88	23,89	0,01	5,6	4,25	249,836
28	37,98	23,87	23,88	23,88	0,01	5,3	4,35	255,7265
29	37,9	23,82	23,82	23,82	0	5,3	4,9	290,1238
30	37,9	23,87	23,88	23,88	0,01	5,4	4,86	286,3112
31	38,05	24	24,02	24,01	0,02	5,1	4,81	279,2004
32	38,13	24,01	24,01	24,01	0	5,7	4,65	269,3468
33	38,21	24,11	24,11	24,11	0	5,2	4,93	282,6086
34	38,07	23,88	23,88	23,88	0	5,2	4,93	289,1382
35	38,03	23,99	23,99	23,99	0	5,5	4,92	286,2123
36	38,15	23,97	23,97	23,97	0	5,1	4,9	284,6266
37	37,75	23,73	23,74	23,74	0,01	5,1	4,91	293,8415
38	37,92	23,89	23,89	23,89	0	5,6	4,33	254,7401
39	37,86	23,88	23,88	23,88	0	5,7	4,56	268,9216
40	37,93	23,9	23,9	23,9	0	5,2	5,02	295,0088
41	37,86	23,86	23,86	23,86	0	5,7	4,67	275,8706
42	37,96	23,84	23,85	23,85	0,01	5,5	4,84	285,3989
43	37,78	23,88	23,87	23,88	0,01	5,1	4,55	268,9
44	37,93	23,92	23,92	23,92	0	5,3	4,31	252,8612
45	38,04	23,99	23,99	23,99	0	5,6	4,79	278,5765
46	38,13	23,97	23,98	23,98	0,01	5,5	5,43	315,3151
47	37,73	23,77	23,77	23,77	0	5,7	4,78	285,4912
48	38,03	23,96	23,96	23,96	0	5,8	4,77	278,1816
49	37,81	23,91	23,88	23,9	0,03	5,1	4,82	284,1545
50	37,68	23,77	23,74	23,76	0,03	5,2	4,76	284,9136
51	37,91	23,99	23,98	23,99	0,01	5,1	4,59	267,8603
52	38,05	24,02	24,03	24,03	0,01	5,7	4,7	272,3615
53	37,91	23,84	23,82	23,83	0,02	5,5	5,06	299,2669
54	37,69	23,82	23,84	23,83	0,02	5,5	4,86	289,1159

<i>Rolhas Neutrocork</i>

'Rolha'	'Compr'	Expr<3>	Expr<4>	'D MÚdio'	'Ovalid'	Corpo	Massa	'Massa Vol Apar'
55	37,96	23,81	23,9	23,86	0,09	5,1	5,11	301,0674
56	37,89	23,91	23,9	23,91	0,01	5,1	4,99	293,31
57	38,26	24,05	24,04	24,05	0,01	5,5	4,91	282,4986
58	37,66	23,74	23,75	23,75	0,01	5,3	4,61	276,3144
59	37,91	23,95	23,92	23,94	0,03	5,1	4,97	291,249
60	37,72	23,86	23,84	23,85	0,02	5,1	4,65	275,9399
61	37,98	23,89	23,97	23,93	0,08	5,5	4,83	282,7593
62	38,13	24,05	23,99	24,02	0,06	5,5	5,06	292,8517
63	37,66	23,78	23,77	23,78	0,01	5,1	4,75	283,9878
64	38,24	24,08	24,04	24,06	0,04	5,5	5,43	312,3207
65	37,74	23,84	23,76	23,8	0,08	5,3	4,93	293,6304
66	37,73	23,82	23,77	23,8	0,05	5,6	4,91	292,5167
67	38,13	24,07	24,04	24,06	0,03	5,8	4,61	265,9212
68	38,04	23,93	23,91	23,92	0,02	5,2	4,95	289,5692
69	38,01	23,93	23,93	23,93	0	5,8	4,48	262,0625
70	37,79	23,89	23,87	23,88	0,02	6	4,44	262,3297

<i>Legenda</i>	
----------------	--

	Colocadas na Garrafeira (Champcork) a cerca de 18°C
	Colocadas na Estufa (I&D) a cerca de 25°C
	Garrafas que sobraram e foram aproveitadas para análise do vinho ao "tempo zero"

1.2 Vinho

1.2.1 Gazela



SOGRAPE VINHOS
GAZELA
Branco

Vinho Verde DOC | Portugal

O Vinho
Gazela é um Vinho Verde de sabor suave, leve e refrescante, que sabe bem com a vida. Gazela é um vinho descomprometido, um clássico renovado, que confirma todo o potencial da região para criar vinhos leves e cativantes, ideais para o dia-a-dia.

Notas de Prova
Gazela tem uma cor amarelo citrino muito leve, com um ligeiro desprendimento de gás que realça os aromas, sabores e frescura do vinho. Aromático e cativante, Gazela alia às notas de citrinos e frutos tropicais uma acidez viva e estimulante, muito bem equilibrada pelo ligeiro sabor adomado. O resultado é um vinho simples, versátil e muito atractivo. Dada a sua frescura, Gazela é um vinho que ganha em ser consumido de imediato.

Sugestões de Consumo
Gazela é ideal para acompanhar saladas, pratos leves de peixe ou marisco, ou simples como aperitivo. Gazela deve ser servido bem fresco, em copo de vinho branco, a uma temperatura entre os 6^o-8^o C.

Castas
Gazela é um vinho de lote, produzido a partir de uvas seleccionadas das castas tradicionais do Vinho Verde, próprias e de lavradores privados. A casta predominante é o Loureiro, sendo utilizado em menor percentagem Arinto, Trajadura e Azal.

Vindima e Vinificação
Gazela é produzido na adega da Quinta de Azevedo, magnífica propriedade pertença da Sogrape junto a Barcelos, região dos Vinhos Verdes. As uvas colhidas à mão são desengaçadas e esmagadas suavemente. O mosto resultante é separado das películas em prensas pneumáticas e sujeito a decantação estática durante +/-24 horas, devidamente protegido de oxidações, até atingir o grau de limpidez desejado. Segue-se a fermentação em cubas de aço inox, sob uma temperatura controlada de aproximadamente 16^o C.

Maturação e Guarda
Gazela é engarrafado imediatamente após a fermentação e lote, por forma a garantir toda a sua frescura inicial. Apesar de utilizar uma rolha longa, a garrafa de Gazela pode ser mantida de pé (devido ao seu ligeiro gaz), em local seco e fresco.


Detalhes Técnicos

Álcool: 9%	Acidez Total: c. 7,5 gr / lt. (ácido tartárico)	Açúcar: < 12 gr / lt.	pH: 3,1
------------	---	-----------------------	---------

SOGRAPE VINHOS
"Di si un grande vino nasce grande vinho"
"Wine of passion"

Figura A.1 - Informações Vinho Verde Branco, de marca Gazela.

1.2.2 Garrafas

		Controlo de Gargalos de Garrafas		Data: 23-11-2007
		Champcork		Página 1
Cód. Ensaio:	042/07	Cliente:	I & D	
Garrafa:	Bordalesa	Fornecedor:	Barbosa & Almeida	
Marca do Molde:		Operador:	LUZ MAIA	
Profundidade:	44 (mm) Dist. do Topo: 0 (mm)	Resolução:	2 mm	
Data :	2007-Nov-23	Responsável:	_____	
Observações:	Garrafas Lilases			

Média das medidas a 0 e 90 Graus (mm)

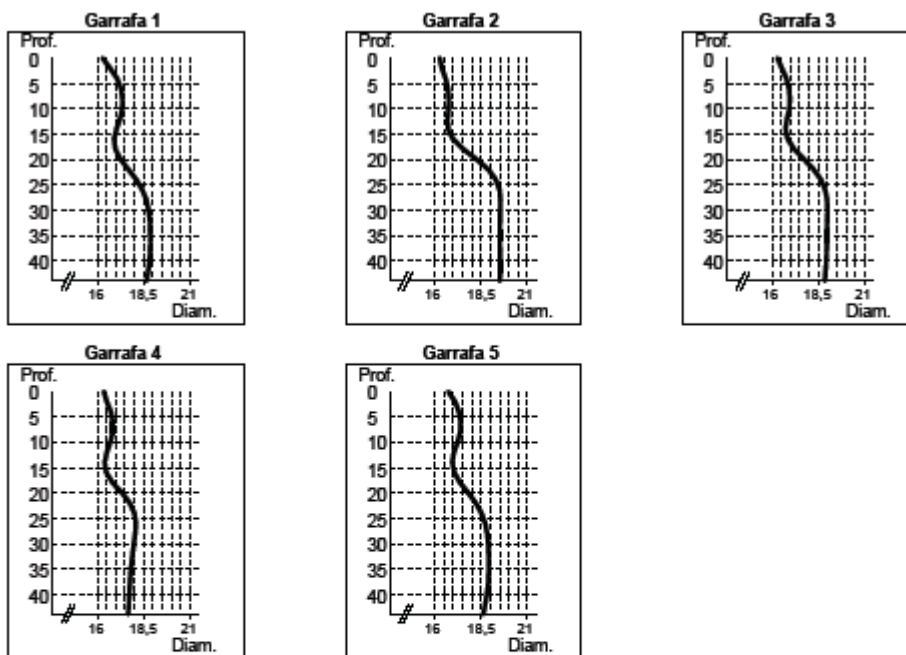
Prof.	G1	G2	G3	G4	G5
0,0	16,29	16,28	16,30	16,35	16,74
2,0	16,69	16,39	16,54	16,51	17,11
4,0	17,07	16,59	16,77	16,73	17,31
6,0	17,28	16,71	16,91	16,83	17,40
8,0	17,36	16,76	16,97	16,83	17,38
10,0	17,35	16,75	16,93	16,71	17,24
12,0	17,23	16,70	16,81	16,52	17,04
14,0	17,04	16,73	16,73	16,40	16,95
16,0	16,91	16,98	16,84	16,48	17,06
18,0	16,98	17,54	17,20	16,83	17,37
20,0	17,25	18,26	17,73	17,33	17,81
22,0	17,68	18,90	18,25	17,75	18,22
24,0	18,11	19,30	18,64	18,00	18,53
26,0	18,43	19,50	18,87	18,08	18,73
28,0	18,65	19,55	18,98	18,05	18,84
30,0	18,77	19,54	19,00	17,98	18,89
32,0	18,83	19,53	18,99	17,91	18,92
34,0	18,86	19,52	18,97	17,84	18,93
36,0	18,87	19,52	18,96	17,80	18,92
38,0	18,86	19,53	18,95	17,76	18,89
40,0	18,82	19,54	18,93	17,73	18,82
42,0	18,75	19,54	18,90	17,70	18,73
44,0	18,66	19,52	18,85	17,67	18,63

Tabela Estatística «Média» (mm)

Prof.	Média	Conicidade	D. Padrão	Mínimo	Máximo
0,0	16,39	0,00	0,19	16,26	16,78
2,0	16,65	0,26	0,27	16,36	17,18
4,0	16,89	0,50	0,28	16,57	17,40
6,0	17,02	0,63	0,29	16,71	17,51
8,0	17,06	0,67	0,29	16,76	17,50
10,0	17,00	0,61	0,28	16,67	17,46
12,0	16,86	0,47	0,28	16,45	17,35
14,0	16,77	0,38	0,26	16,34	17,17
16,0	16,85	0,46	0,26	16,44	17,21
18,0	17,18	0,79	0,32	16,79	17,56
20,0	17,68	1,29	0,42	17,04	18,31
22,0	18,16	1,77	0,49	17,48	19,03
24,0	18,52	2,13	0,51	17,93	19,48
26,0	18,72	2,33	0,52	17,98	19,72
28,0	18,81	2,42	0,53	17,94	19,78
30,0	18,84	2,45	0,55	17,85	19,77
32,0	18,83	2,44	0,57	17,76	19,74
34,0	18,82	2,43	0,59	17,68	19,72
36,0	18,81	2,42	0,60	17,63	19,71
38,0	18,79	2,40	0,62	17,58	19,72
40,0	18,77	2,38	0,63	17,55	19,73
42,0	18,72	2,33	0,64	17,52	19,74
44,0	18,66	2,27	0,64	17,49	19,73

Figura A.2 - Medidas dos perfis das garrafas utilizadas no projecto, obtidas pelo PerfiLab.

Desenho pormenorizado «Média» (mm) - Escala 1:1



Perfil do Gargalo «Média» (mm) - Escala 1:1

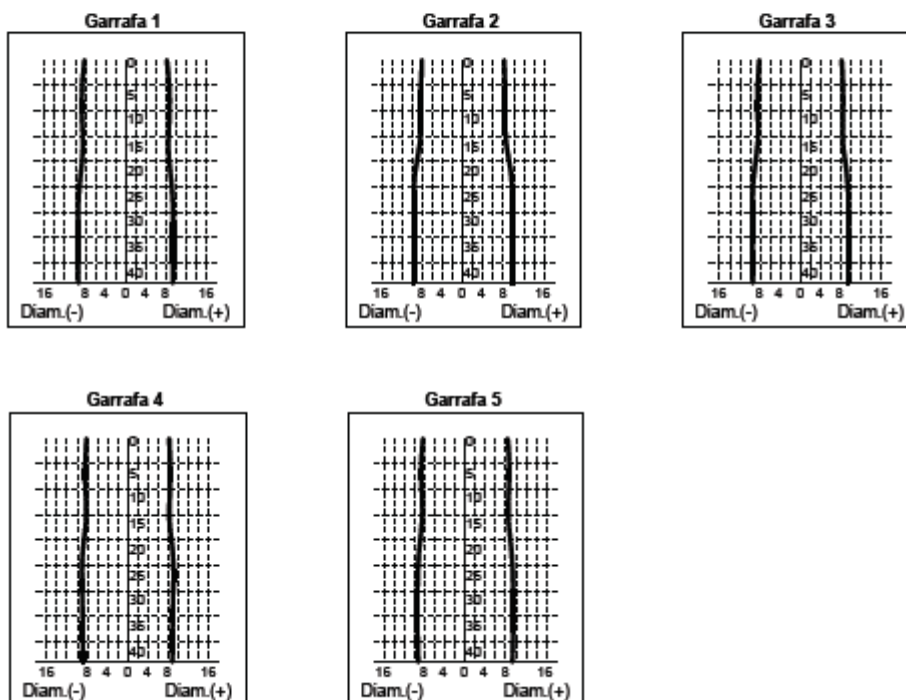


Figura A.3 - Perfis das garrafas utilizadas no projecto, obtidas pelo PerfiLab.

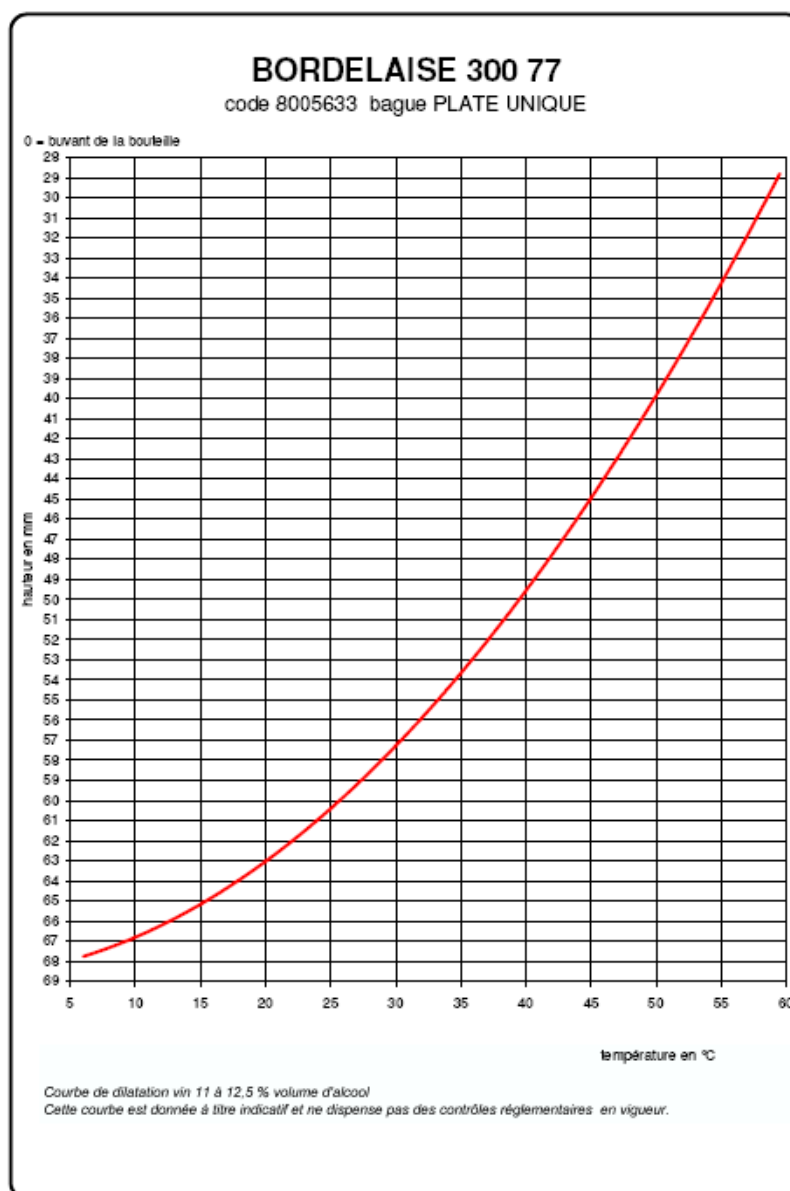


Figura A.4 - Curva de dilatação para de garrafa bordalesa (nível de enchimento vs. Temperatura).

1.3 Análise Sensorial

Prova A

Nome: _____ Data: _____

Apresentam-se três copos, numerados.
Dois são idênticos, o outro diferente. Identifique o diferente.

Série 1

1	2	3
---	---	---

Qual lhe parece ser a diferença?

Série 2

4	5	6
---	---	---

Qual lhe parece ser a diferença?

Série 3

7	8	9
---	---	---

Qual lhe parece ser a diferença?

Série 4

10	11	12
----	----	----

Qual lhe parece ser a diferença?

Série 5

13	14	15
----	----	----

Qual lhe parece ser a diferença?

Figura A.6 - Folha de prova da análise sensorial triangular realizada no ensaio aos dois meses.

Anexo 2 Exemplos de Cálculo

2.1 Padrão Interno

Preparação da solução de Padrão Interno:

Solução 1:

Etanol: %V/V = 96% - $V_{\text{etanol}} = 10000 \mu\text{L}$

4-metil-2-pentanol: $\rho_{\text{oi}} = 0,808 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ - $C_{\text{Sol.1}} = 10000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

$$C_{\text{Sol.1}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{\rho_{\text{pi}} (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) \times V_{\text{pi}} (\mu\text{L})}{V_{\text{etanol}} (\mu\text{L})} \times 1 \times 10^6 \quad (\text{A.1})$$

$$10000 = \frac{0,808 \times V_{\text{pi}}}{10000} \times 10^6 \Leftrightarrow V_{\text{pi}} = 123,8 \mu\text{L}$$

Solução 2:

Etanol: %V/V = 9% - $V_{\text{etanol}} = 10000 \mu\text{L}$

Solução 1: $C_{\text{Sol.1}} = 0,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ - $V_{\text{Sol.1}} = 100 \mu\text{L}$

$$C_{\text{pi}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{C_{\text{Sol.1}} (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) \times V_{\text{Sol.1}} (\mu\text{L})}{V_{\text{etanol}} (\mu\text{L})} \times 1 \times 10^{-3} \quad (\text{A.2})$$

$$C_{\text{pi}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0,01 \times 100}{10000} \times 1 \text{E} + 06 = 100 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.2 Correção das Áreas

Cada amostra contém $100 \mu\text{L}$ de 4-metil-2-pentanol a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que corresponde a uma área do pico média de $804,40 \times 10^6$. Para obter resultados com maior exactidão, as áreas obtidas do espectro para cada composto, foram corrigidas pela área de padrão interno.

Exemplo de cálculo da área corrigida, para o composto Acetaldeído, numa amostra de vinho, no tempo inicial:

$$A_{\text{corrigida}}^1(\text{acetaldeído}) = \frac{A_{\text{média}}(pi)}{A^1(pi)} \times A^1(\text{acetaldeído}) \quad (\text{A.3})$$

$$A_{\text{corrigida}}^1(\text{acetaldeído}) = \frac{804,40 \times 10^6}{851,00 \times 10^6} \times 6,12 \times 10^6 = 5,78 \times 10^6$$

2.3 Concentração dos Padrões

Exemplo de cálculo da concentração do composto Acetaldeído no padrão com 10 µL de cada composto e em 100 mL de etanol a 9% v/v:

$$C_{\text{acetaldeído}}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{\rho_{\text{acetaldeído}}(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}) \times V_{\text{Padrão}}(\mu\text{L})}{V_{\text{amostra}}(\mu\text{L}) + V_{\text{Padrão}}(\mu\text{L})} \times 1 \times 10^6 \quad (\text{A.4})$$

$$C_{\text{acetaldeído}} = \frac{0,785 \times 10}{100000 + 10} \times 1 \times 10^6 = 78,492 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Tabela A.3 - Massas volúmicas dos compostos utilizados (Sigma Aldrich, 2007).

Compostos	$\rho / \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Acetaldeído	0,785
Etil acetato	0,902
1-Propanol	0,804
Isoamil álcool	0,809
Isoamil acetato	0,876
4-metil-2-Pentanol (p.i.)	0,808
Etil octanoato	0,867
Etil decanoato	0,862
Linalool	0,862
Phenetil acetato	1,032
Ácido hexanóico	0,927
Benzaldeído	1,045

Para todos os padrões, integraram-se manualmente dos espectros, as áreas respectivas a cada composto. Com os valores da área e concentração, foi possível traçar a recta de

calibração de cada composto, seleccionando os pontos, por um lado que davam melhor ajuste à recta, e por outro, consoante era de esperar aproximadamente a respectiva concentração presente no vinho.

A recta de calibração obtida para o Acetaldeído foi:

$$A_{\text{corrigida}}^1 \text{ média}(\text{acetaldeído})(10^6) = 1,092 \times 10^{-1} \times C_{\text{acetaldeído}}^1 \text{ média} + 2,344 \times 10^{-1} \quad (\text{A.5})$$

$$3,96 = 1,092 \times 10^{-1} \times C_{\text{acetaldeído}}^1 \text{ média} + 2,344 \times 10^{-1} \Leftrightarrow C_{\text{acetaldeído}}^1 \text{ média} = 34,16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.4 Absorção e Migração nas Rolhas

Tomando como exemplo uma rolha de cortiça natural, marcada com o n.º 4,

$$\% \text{ Absorção} = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{A.6})$$

$$\% \text{ Absorção}(\text{Natural}_4) = \frac{3,3 - 2,91}{2,91} \times 100 = 13,4\%$$

$$\% \text{ Migração} = \frac{C_{\text{migração}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{A.7})$$

$$\% \text{ Migração}(\text{Natural}_4) = \frac{18}{38,18} \times 100 = 47\%$$

Anexo 3 Rectas de Calibração

Tabela A.4 - Associação de compostos por grupos químicos, para a quantificação.

Grupos	Compostos	Calibração
Etil ésteres	Etil octanoato	Etil octanoato
	Etil hexanoato	
	Etil 9-decanoato	Etil decanoato
	Etil dodecanoato	
	Etil decanoato	
	Isoamil octanoato	
Ácidos	Ácido hexanóico	Ácido hexanóico
	Ácido octanóico	
	Ácido decanóico	
	Ácido dodecanóico	
Ésteres acetatos	Etil acetato	Etil acetato
	Octil acetato	
	Phenetil acetato	Phenetil acetato
	Isoamil acetato	Isoamil acetato
Álcoois superiores	1-Propanol	1-Propanol
	Isoamil álcool	Isoamil álcool
	Isobutil álcool	
	Phenetil álcool	Benzaldeído
Aldeídos	Acetaldeído	Acetaldeído
Monoterpenos	Nerolidol	Linalool

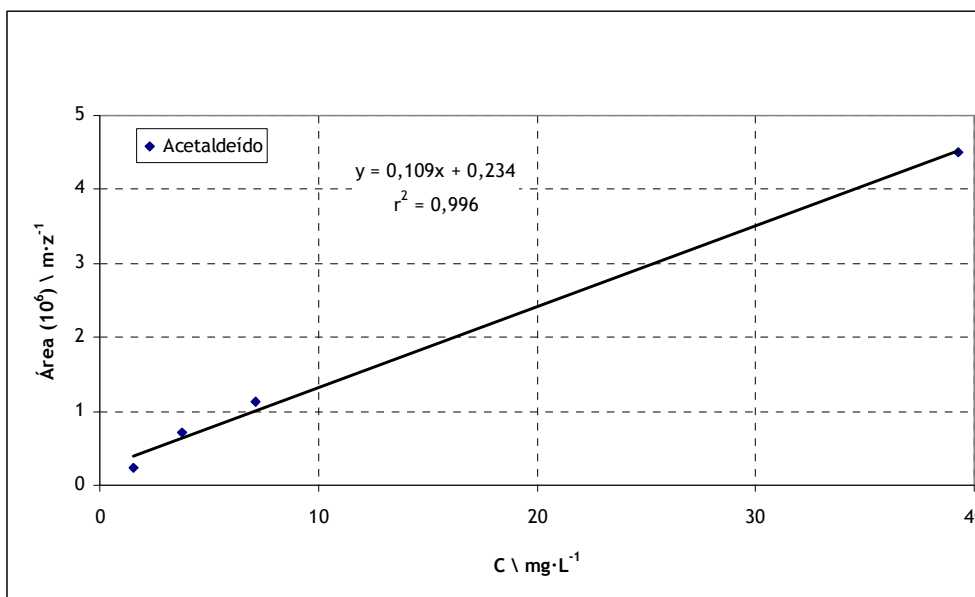


Figura A.6 - Gráfico com a recta de calibração do composto Acetaldeído.

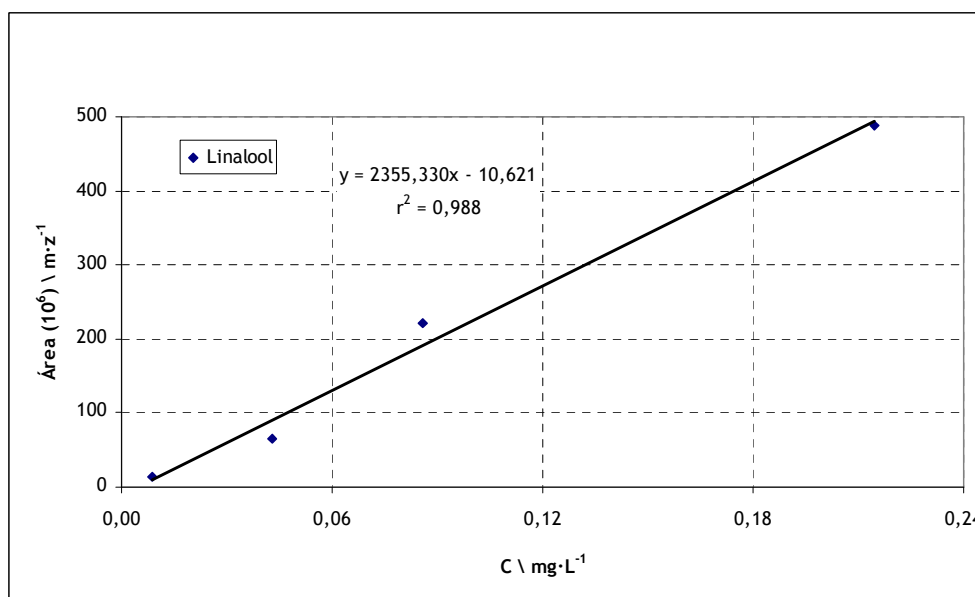


Figura A.7 - Gráfico com a recta de calibração do composto Linalool.

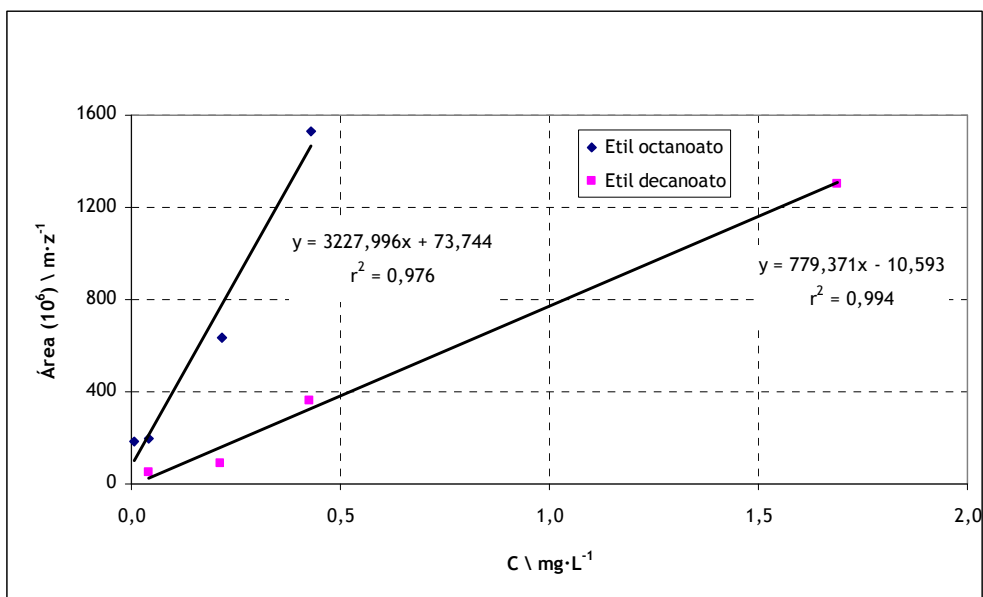


Figura A.8 - Gráfico com as rectas de calibração dos compostos Etil octanoato e Etil decanoato.

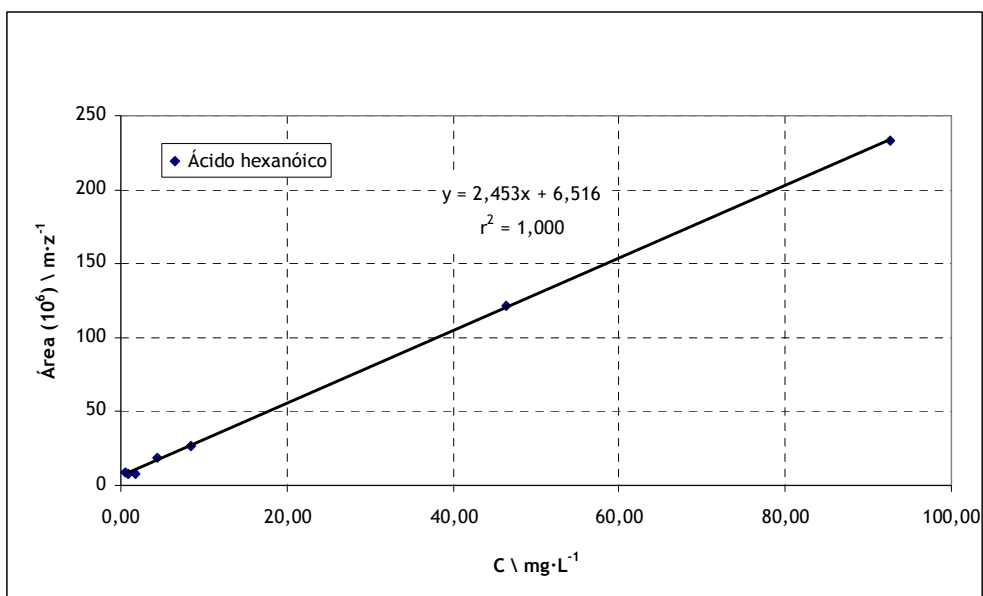


Figura A.9 - Gráfico com a recta de calibração do composto Ácido hexanóico.

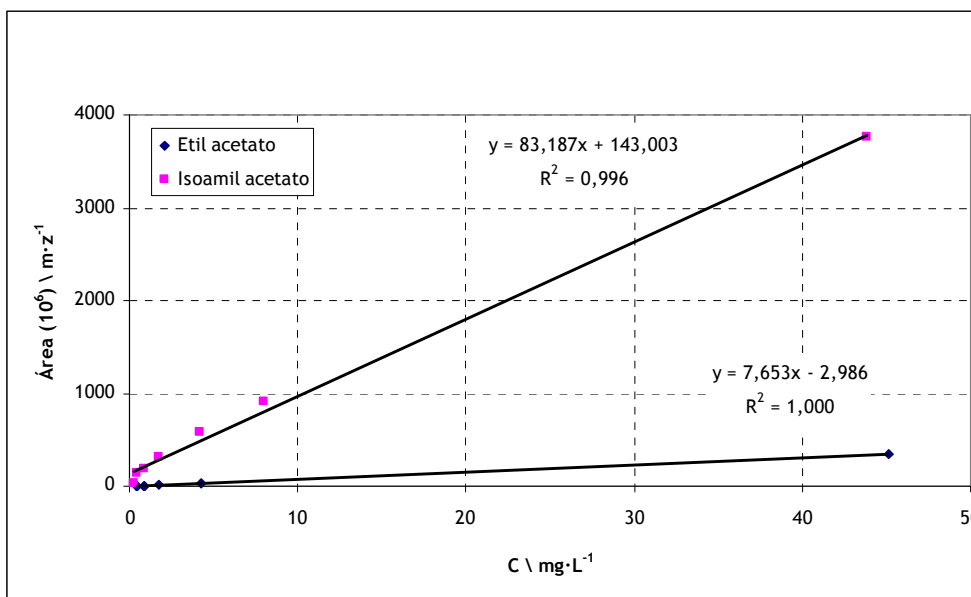


Figura A.10 - Gráfico com as rectas de calibração dos compostos Etil acetato e Isoamil acetato.

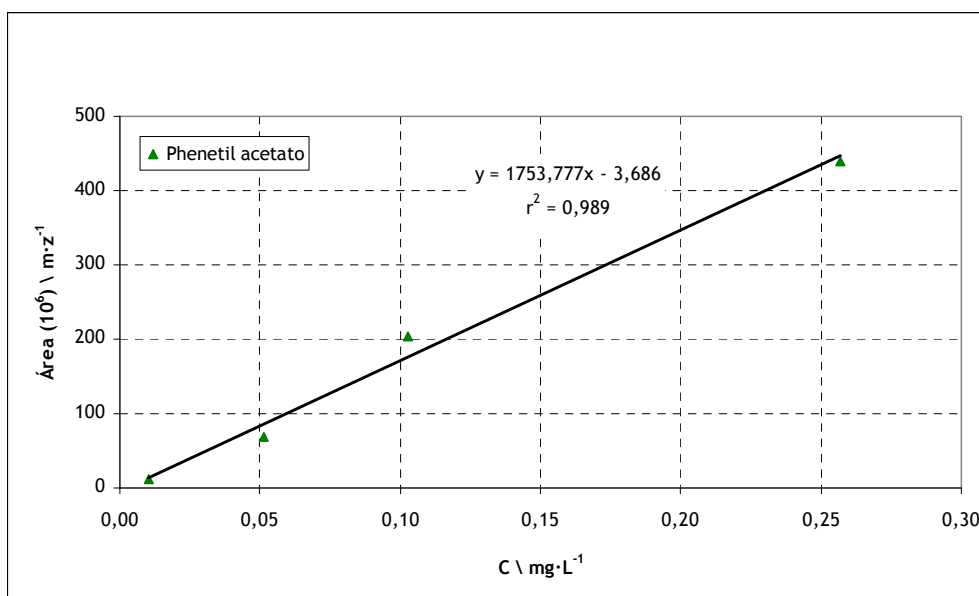


Figura A.11 - Gráfico com a recta de calibração do composto Phenetil acetato.

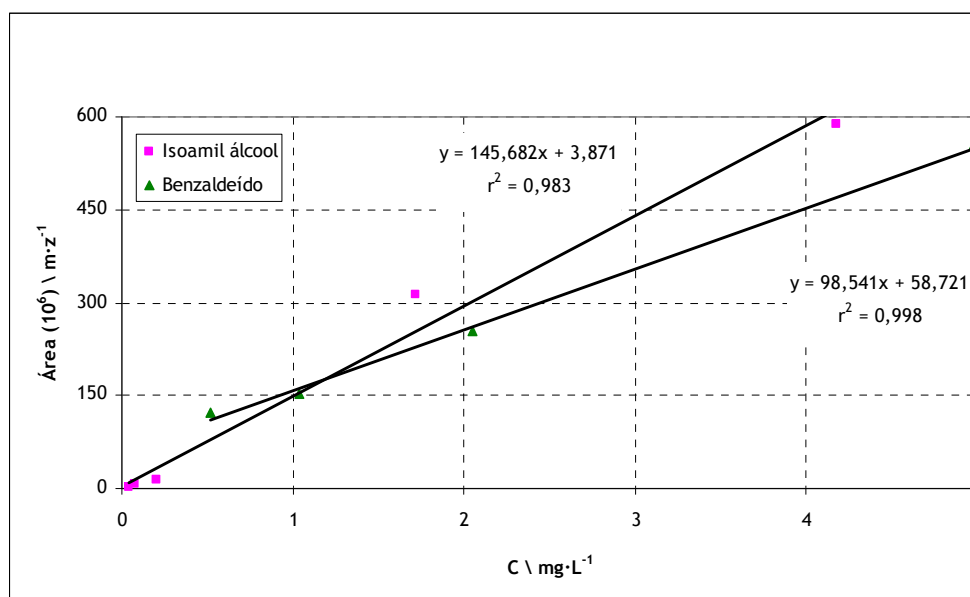


Figura A.12 - Gráfico com as rectas de calibração dos compostos Isoamil álcool e Benzaldeído.

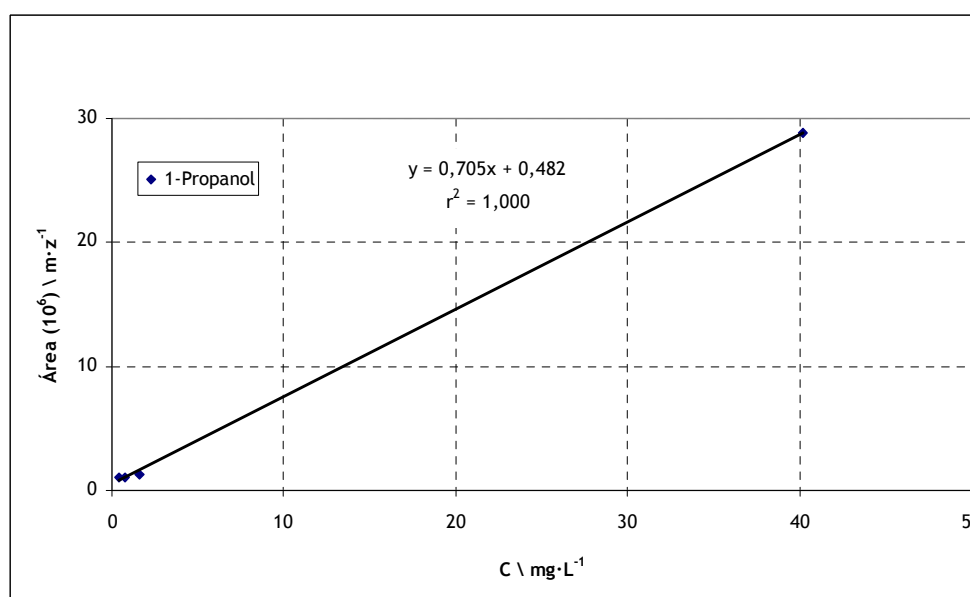


Figura A.13 - Gráfico com a recta de calibração do composto 1-Propanol.

Anexo 4 Espectros Cromatográficos

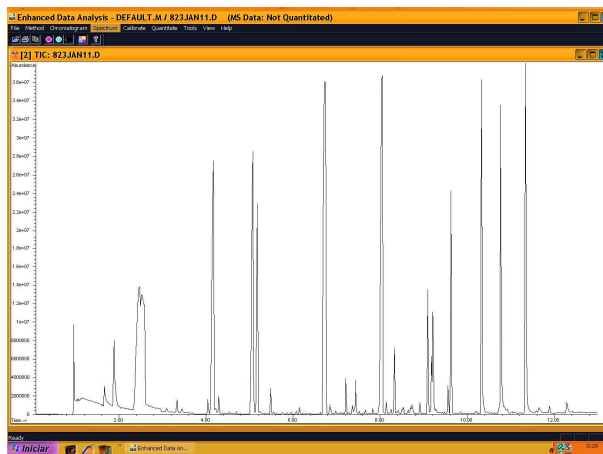


Figura A.14 - Espectro do vinho, no ensaio em evolução normal, com rolhade cortiça natural.

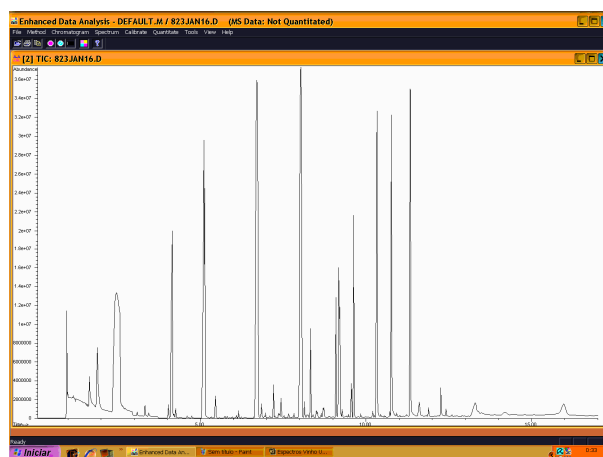


Figura A.15 - Espectro do vinho, no ensaio em evolução normal, com cápsula de rosca.

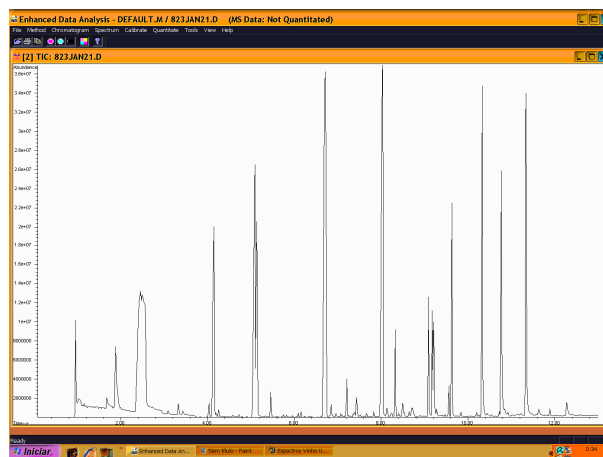


Figura A.16 - Espectro do vinho, no ensaio em evolução normal, com rolha técnica Neutrocork.

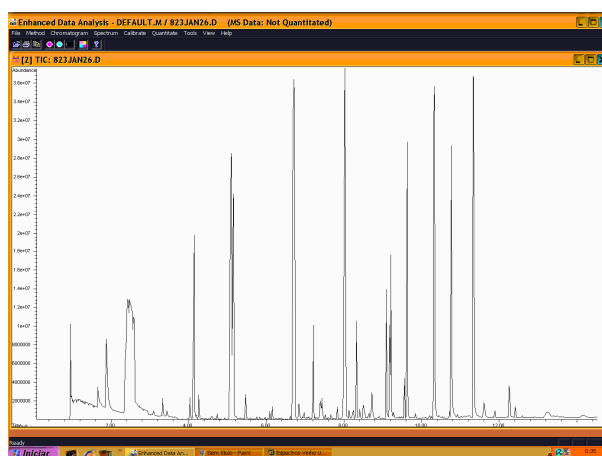


Figura A.17 - Espectro do vinho, no ensaio em evolução acelerada, com rolha de cortiça natural.

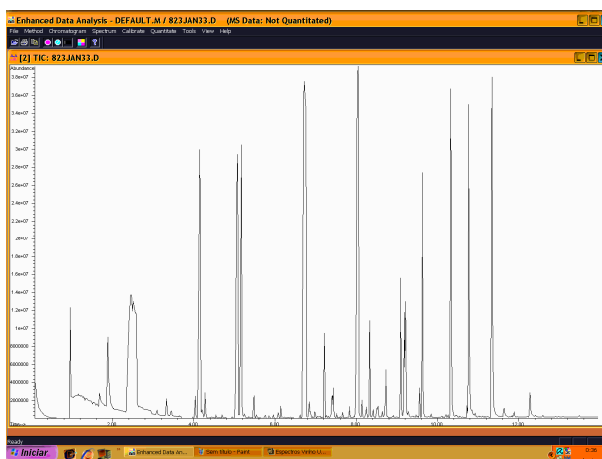


Figura A.18 - Espectro do vinho, no ensaio em evolução acelerada, com cápsula de rosca.

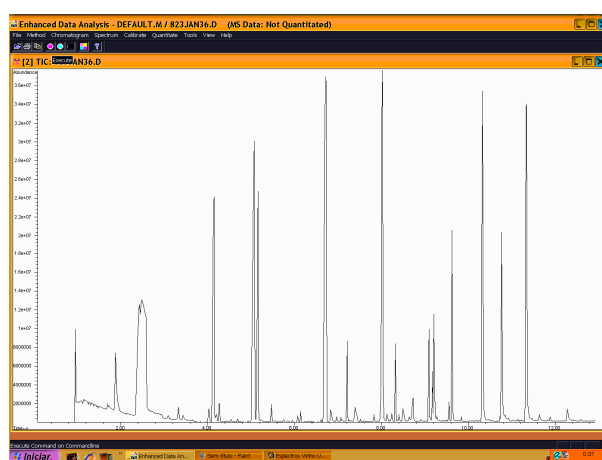


Figura A.19 - Espectro do vinho, no ensaio em evolução acelerada, com rolha técnica Neutrocork.