

Gás libertado de uma rolha após engarrafamento

A evolução do vinho após engarrafamento é afectada pela presença de oxigénio no interior da garrafa. Neste artigo, descrevem-se as experiências que se realizaram para se medir a quantidade de gás libertado por uma rolha após a sua introdução num gargalo.

A indústria do vinho tem promovido uma crescente educação no uso de rolhas, nomeadamente nos parâmetros que afectam a qualidade do vinho até ao seu consumo. Esta aproximação resultou, até certo ponto, das estatísticas resultantes de provas internacionais de vinho (Wine & Spirit Association, 2006) que sugeriram que cerca de 25% dos vinhos com defeito estavam relacionados com problemas de oxidação. Consequentemente, surgiu um interesse crescente no controlo da exposição prolongada do vinho ao oxigénio.

Por outro lado, a competição entre as rolhas tradicionais de cortiça e os vedantes alternativos, agitaram o debate sobre a importância da entrada controlada de oxigénio através da rolha após o engarrafamento. A compreensão exata da questão tem sido promovida pelos fornecedores de rolhas com a forma de poderem fornecer produtos com melhores garantias e melhor desempenho.

A quantidade de oxigenação do vinho após o engarrafamento não é uma questão fácil de estabelecer pois depende de variáveis difíceis de definir *a priori*, em especial o tempo que estará em garrafa – será para consumo rápido ou para ser guardado durante muitos anos em caves. Ainda assim, têm sido desenvolvidos vários métodos para se medir a quantidade de oxigénio que passa através de um vedante e para se avaliar o impacto que o oxigénio poderá ter durante a evolução do vinho após o seu engarrafamento. Com base nesses resultados, é possível estimar o tempo que o vinho pode ser guardado em boas condições, sem oxidação excessiva.

Sabe-se também que não é apenas o tipo de vedante que determina o tempo de armazenamento do vinho em garrafa. Foram publicados vários estudos que discutem a importância de vários parâmetros relacionados com a preparação do vinho e práticas de engarrafamento e armazenamento; exemplos destes trabalhos são os de Vidal & Moutonet (2008) sobre o SO₂ livre após engarrafamento, de Jung (2009) sobre o oxigénio no *headspace*, de Kwiatkowski (2007) sobre o volume do *headspace* ou de Lopes (2006) sobre a posição da garrafa.

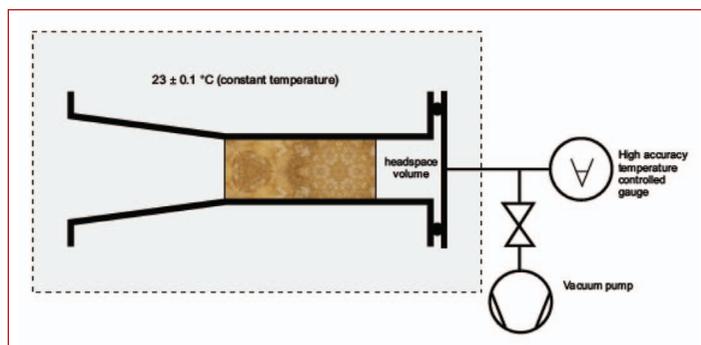


Figura 1 – Montagem experimental usada para medir a pressão no *headspace* depois do engarrafamento.

Também têm sido fornecidas orientações para um engarrafamento adequado que incluem a minimização do oxigénio dissolvido no vinho, o controlo da quantidade de oxigénio e de outros oxidantes durante o enchimento e uso cuidadoso de antioxidantes. Para controlo da qualidade, os produtores de vinho calculam a quantidade de oxigénio disponível na garrafa após engarrafamento e estimam assim de que modo o vinho pode evoluir. Alguns exemplos dos níveis de oxigénio que podem ser introduzidos por diferentes técnicas de engarrafamento são fornecidas por Jung (2009).

As medidas de permeabilidade nas rolhas de cortiça revelaram uma grande amplitude de resultados quando comparadas com outros vedantes. Os resultados obtidos mostram que a permeabilidade média é essencialmente idêntica a outros sistemas e, na maior parte das vezes, sem importância quando comparados com outras fontes de oxigénio em vinho engarrafado. Uma revisão interessante deste assunto foi recentemente publicado por Karbowski *et al.* (2010), onde se discutem os vários factores que determinam a permeação em rolhas. Lopes (2005) identificou vários padrões de passagem de oxigénio através da cortiça em função do tempo, registando uma entrada mais elevada de oxigénio durante o primeiro mês e um posterior decréscimo. Este decréscimo após o primeiro mês também foi observado por Brajkovich *et al.* (2005) através de medidas indiretas de SO₂ livre.

Essas observações sugerem que o ingresso de oxigénio mais elevado durante o primeiro mês pode estar relacionado com o oxigénio contido dentro da cortiça e que é libertado após o engarrafamento devido à compressão do material. No entanto, isso nunca foi demonstrado experimentalmente. De facto, após o engarrafamento, podem ser identificadas três fontes de oxigénio: o oxigénio inicial no vinho, o oxigénio no *headspace* e o oxigénio que ingressa pelo sistema de vedação. Esta última contribuição pode ainda ser dividida no oxigénio que vem do exterior por permeação e no oxigénio proveniente de dentro das células de cortiça da rolha.

Ainda não se tinha investigado antes quanto gás pode ser libertado de uma rolha após a sua introdução num gargalo de uma garrafa. A libertação desse gás depende não só da compressão da rolha, mas também da pressão de engarrafamento, i.e., a pressão do *headspace* após a introdução da rolha. Uma avaliação real desta questão tem de ter em conta este último factor. Os resultados obtidos, juntamente com os da permeação da cortiça, fornecem os meios para estimar a evolução da qualidade do vinho em garrafa pelo seu contacto com o oxigénio no período após o engarrafamento.

Materiais e métodos

A concepção da experiência teve em mente que a razão de compressão típica de uma rolha é de cerca de 40% (variação de volume/volume inicial). Tendo em conta que a cortiça tem um volume vazio entre 70 e 80%, a pressão dentro das células da cortiça pode atingir mais de 2 bar, tornando-se assim numa fonte de gás (pressurizado) que pode ‘vazar’ pelos dois topos da rolha ao longo de semanas.

Para avaliar a cinética destes processo, a pressão do *headspace* foi continuamente medida ao longo de vários dias após a introdução de uma rolha de cortiça numa peça especialmente construída em aço inox com a forma interior igual à de um gargalo de garrafa (Fig. 1). Esta peça foi mantida numa câmara climática a uma temperatura constante de $23 \pm 0,1$ °C. O interior da peça era ligeiramente cónico com diâmetros entre 18 e 19 mm. As rolhas foram introduzidas lentamente (10s) com a ajuda de um pistão acionado por um parafuso que depois foi removido. Todas as peças, incluindo as rolhas, estavam à temperatura do ensaio antes do início da experiência.

Realizaram-se três experiências diferentes com três pressões iniciais no *headspace*: 60 mbar, 1007 mbar e 3020 mbar (pressões absolutas) correspondentes respectivamente a engarrafamento em

vácuo, engarrafamento com pressão equilibrada e engarrafamento sem bombeamento prévio do *headspace*. Visto que a pressão de vapor do etanol é de cerca de 60 mbar à temperatura ambiente, o engarrafamento em vácuo não poder ser realizado a pressões inferiores. Nesta experiência, usou-se uma bomba de vácuo de paletas para se gerar a pressão inicial. Na experiência com pressões equilibradas, a válvula foi mantida aberta durante a introdução da rolha de modo a manter a pressão do *headspace* igual à pressão barométrica do laboratório naquele momento. A pressão inicial de

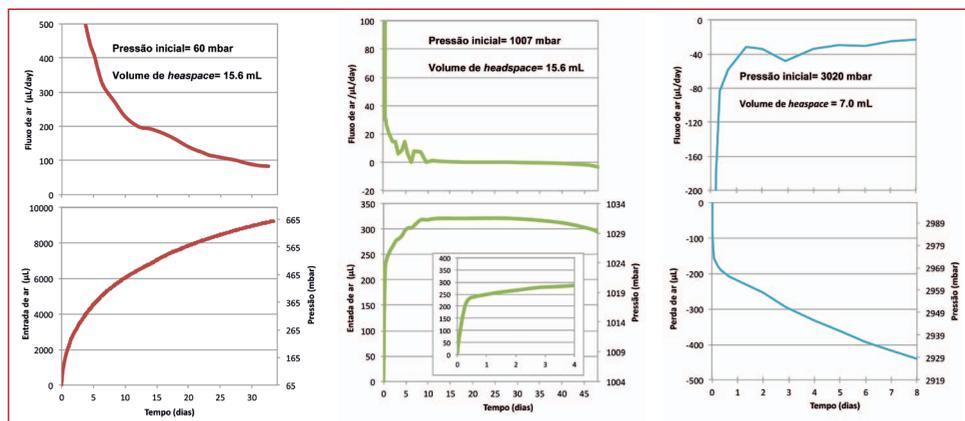


Figura 2 - Resultados experimentais para as três diferentes pressões iniciais. Repare-se na diferença na escala de tempo e no volume de *headspace*. A inserção no gráfico de 1007 mbar é uma expansão da escala do tempo para os primeiros 4 dias.

3020 mbar usada na terceira experiência, resultou diretamente da compressão produzida pela introdução da rolha no gargalo.

A pressão do *headspace* foi registada por um manómetro de elevada classe de exactidão fabricado pela MKS Instruments, EUA. Estes manómetros são aquecidos, funcionam a temperatura constante e são bem conhecidos pela qualidade da sua medida e pela boa estabilidade de longo prazo. Ademais, este tipo de manómetros também é usado no nosso laboratório acreditado de metrologia de pressão e vácuo pelo que a sua rastreabilidade e exactidão são facilmente demonstradas. As ligações no exterior da câmara climática foram desenhadas de modo a serem tão pequenas quanto possível, a fim de minimizarem os efeitos das variações de temperatura na pressão do *headspace*. A Figura 1 ilustra esquematicamente a montagem experimental. A pressão no exterior era a pressão barométrica do laboratório com as flutuações típicas associadas ao tempo. Os resultados que se apresentam mais adiante não foram corrigidos para uma pressão exterior constante. As flutuações dessa pressão poderão afectar, apenas ligeiramente, os resultados da experiência realizada com pressões equilibradas.

As experiências foram realizadas com 3 diferentes rolhas com 45 mm x 24 mm, do mesmo lote (“Superior” da Cork Supply) com uma densidade entre 160 e 190 kg/m³. Em virtude da variabilidade

Tabela 1 – Dados experimentais e das amostras

Pressão inicial (mbar)	Classificação do fabricante	Massa (g)	Dimensões (mm)	Densidade (kg/m ³)	Permeabilidade (μL/(cm.atm.dia))
60	Superior	3,3605	44 x 24	165	416
1007		3,6431		179	269
3020		3,7534		184	21

natural da cortiça, resultados obtidos com rolhas diferentes devem ser comparados com cautela.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos estão representados graficamente na Fig. 2 para as três diferentes pressões iniciais. O fluxo (ou débito) de ar bem como o volume total de ar que passou através das rolhas estão representados em função do tempo.

As diferenças entre as várias experiências é notória. A entrada de ar para o *headspace* pode ser positiva, quase nula ou negativa (perda de ar). No caso de engarrafamento em vácuo (pressão inicial de 60 mbar) o fluxo de entrada de ar tem um pico enorme nas primeiras horas a uma taxa de cerca de 10 mL/dia (não representado). Este fluxo intenso é devido principalmente à libertação do ar comprimido dentro das células da cortiça depois da inserção da rolha. Depois, o fluxo de ar diminui aproximando-se de uma variação exponencial, à medida que a pressão do *headspace* se aproxima da pressão atmosférica. Nesta situação a rolha atua como membrana permeável que separa dois volumes a pressões diferentes.

Se a rolha for inserida evitando a compressão do *headspace* (pressão inicial de 1007 mbar) observa-se uma variação de pressão muito peculiar. Primeiro, observa-se um fluxo de ar para dentro do *headspace* produzindo um aumento de pressão de cerca de 3% e mantendo depois a pressão constante por aproximadamente 2 semanas. Finalmente, o fluxo de ar é invertido e a pressão começa a descer com uma taxa muito reduzida. A entrada de ar mais intensa é de 4 mL/dia na primeira hora durante um período de tempo muito reduzido (não representado).

Se a rolha for inserida sem nenhum bombeamento inicial (pressão inicial de 3020 mbar) o ar flui sempre na direção oposta, para fora da garrafa. Neste caso, o fluxo começa por ser bastante reduzido, visto que necessita de vencer a pressão dentro da cortiça comprimida. Depois, o ar flui com uma taxa constante resultando numa lenta descida de pressão.

Uma rolha tem cerca de 20,4 cm³ de volume antes de ser inserida e cerca de 11,5 cm³ depois de inserida. Assumindo que a rolha possui 75% de volume vazio (células apenas com ar) e que o resto da cortiça é incompressível, a pressão absoluta dentro das células da rolha é cerca de 2,4 bar. Este valor corresponde a cerca de 1,4 bar acima da pressão atmosférica. A quantidade de ar comprimido aprisionado

dentro dessa rolha é de cerca de 8,9 mL (em condições normais de pressão e temperatura). Esta pressão é a principal fonte de gás durante as primeiras horas após o engarrafamento e é evidente no caso do engarrafamento em vácuo e, ainda mais evidente, no caso do engarrafamento com pressões equilibradas. Neste último caso, a pressão dentro da cortiça é a única fonte de ar. No entanto, esse gás flui através de ambos os topos da rolha, para dentro da garrafa e para fora. Na experiência realizada, apenas 0,35 mL de ar entraram para o *headspace*.

Uma observação mais detalhada do gráfico para a pressão inicial de 1007 mbar (inserção no gráfico) evidencia a existência de dois regimes durante os primeiros dois dias. Primeiro um declive acentuado certamente devido à libertação de gás dos defeitos da cortiça (canais lenticulares). Repare-se que, apesar do fluxo de ar ser bastante elevado nesta altura, o volume total de gás libertado é menor que 0,25 mL. O segundo declive, corresponde ao gás libertado das células pressurizadas, que lentamente flui em direção a pressões menores.

Os resultados apresentados na Fig. 2 também podem ser discutidos em termos da permeação da cortiça. O declive das curvas representadas permite calcular a taxa de permeação de cada rolha. Num trabalho recente, (Faria *et al.*, 2011) demonstraram que, à parte de uma enorme variabilidade, quanto maior for a densidade da cortiça, menor será a permeabilidade média. A Tabela 1 confirma esta correlação nas três rolhas usadas – a rolha com maior densidade foi a que apresentou uma menor taxa de permeação e a mais leve foi aquela que permeou mais.

Conclusões

Neste trabalho, estudou-se a quantidade de gás libertado por uma rolha após engarrafamento. O gás comprimido dentro das células da cortiça flui para o exterior até se atingir o equilíbrio de pressões. Esta fonte de ar, tem cerca de 20% de oxigénio que pode ser importante na evolução do vinho após o seu engarrafamento.

O gás é libertado durante as primeiras semanas e depois a cortiça comporta-se como uma membrana permeável. Existe um fluxo intenso nas primeiras horas, diminuindo nos dias seguintes. Mas, enquanto a pressão no *headspace* for inferior à pressão dentro das células da cortiça, o ar dentro dessas células é uma fonte adicional de oxigénio que pode ser significativa. Depois, em equilíbrio as trocas gasosas são governadas pela permeabilidade da rolha.

No caso do engarrafamento sem bombeamento prévio, o gás libertado pela rolha é em direção à atmosfera, visto que a pressão típica

do *headspace* é superior à pressão dentro da cortiça.

A quantidade total de gás libertada pela rolha parece ser inferior a 1 mL, conforme se depreende da experiência realizada com pressões equilibradas. Após um mês de engarrafamento esta contribuição passa a ser desprezável. 🍷

ORLANDO M.N.D. TEODORO ⁽¹⁾, ANA C. MESQUITA ⁽²⁾

⁽¹⁾ CEFITEC – Depart. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa, Campus de Caparica

⁽²⁾ Cork Supply Portugal, S. Paio de Oleiros

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Ana Fonseca e a Tiago Batista pela ajuda dada nas medições realizadas. O apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia também é gratamente reconhecido.

Bibliografia

- BRAJKOVICH, M., et al. **Effect of screwcap and cork closures on SO₂ levels and aromas in a Sauvignon blanc wine**, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2005, vol. 53, p. 10006-10011.
- JUNG, R., et al. **Impact of oxygen level in wine at bottling**, Practical Winery & Vineyard, Sept-Oct 2009.

- KARBOWIAK, T., et al. **Wine oxidation and the role of cork**. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2010, vol. 50, p.20-52.
- KONTOUDAKIS, N., et al. **Impact of stopper type on oxygen ingress during wine bottling when using inert gas cover**, Australian Journal of Grape and Wine Research, 2008, vol. 14, p. 116-122.
- KWIATKOWSKI, M.J., et al. **The impact of closures, including screw cap with three different headspace volumes, on the composition, colour and sensory properties of a Cabernet Sauvignon wine during two years' storage**, Australian Journal of Grape and Wine Research, 2007, vol. 13, p. 81-94.
- MACKU, C., Reed, K. **Factors affecting wine closure selection**, Practical Winery & Vineyard, Winter 2011.
- LOPES, P., et al. **Nondestructive colometric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking**, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, vol. 53, p. 6967-6973.
- LOPES, P., et al. **Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles**, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, vol. 54 No. 18, p. 6741-6746.
- VIDAL J.C., Moutounet M. **La Maîtrise des apports d'oxygène au conditionnement**, Revue Française d'oenologie, 2008, No. 229.
- FARIA D.P., Fonseca A.L., Pereira H, Teodoro O.M.N.D. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2011, vol. 59, p. 3590-3597.

ELABORAÇÃO DE VINHOS

VIBRANTES

TINTOS JOVENS COM CARÁCTER aromáticos e rosados de carácter frutal

TTA viniferm
+
ACTIMAXBIO

Viniferm TTA é a estirpe ideal para destacar o carácter frutal das produções de uvas tintas. Permite a expressão característica dos aromas varietais (frutos vermelhos: cereja, groselha, morango), proporcionando maior espectro aromático e sensações de untuosidade na boca.

A utilização de **Actimax BIO** em rehidratação, exalta ainda mais as características varietais e elimina os riscos de redução.

