



Manual

de boas práticas para a
gestão do O₂ na adega

Coordenadores: María del Álamo Sanza e Ignacio Nevares Domínguez



INSTITUTO
TECNOLÓGICO
AGRARIO



Universidad de Valladolid



Parque Científico
Universidad de Valladolid



Junta de
Castilla y León



CARBUROS
METALICOS
Grupo Air Products



ivg colbachini spa

Manual

de boas práticas para
a gestão do O₂ na adega

Serie: CIENCIAS, nº 38

Manual de boas prácticas para a gestão do O₂ na adega / María del Álamo Sanza, Ignacio Nevares Domínguez, coords. ; autores, María del Álamo Sanza ... [et al.]. – Valladolid : Ediciones Universidad de Valladolid, 2024

250 p. ; 27 cm. – (Ciencias ; 38)
ISBN 978-84-1320-303-4

1. Vinos y vinificación 2. Bodegas – Ventilación 3. Oxígeno I. Álamo Sanza, María del, coord. y coaut. II. Nevares Domínguez, Ignacio, coord. y coaut. III. Universidad de Valladolid, ed. IV. Serie

663.285

Coordenadores

MARÍA DEL ALAMO SANZA

IGNACIO NEVARES DOMÍNGUEZ

Autores

María del Alamo Sanza

Marioli Alejandra Carrasco Quiroz

María Asensio Cuadrado

Jordi Mallen Pomes

Rubén del Barrio Galán

Ana María Martínez Gil

Marta Bueno-Herrera

Ignacio Nevares Domínguez

Luis Miguel Cárcel Cárcel

Silvia Pérez-Magariño

Manual

de boas prácticas para
a gestão do O₂ na adega



EDICIONES
Universidad
Valladolid



Este livro está licenciado ao abrigo de uma licença Creative Commons Attribution-NonCommercial Commons Attribution- NonCommercial No Derivative Works* (CCby- nc-nd).

OS AUTORES, VALLADOLID, 2024

Primeira edição: setembro de 2024

ISBN: 978-84-1320-303-4

Editado por: Grupo UVaMOX

Tradução: Ana Cristina Lopes Cardoso (CorkSupply)

Desenho e paginação: Capitán Quimera

Fotografia da capa: Imagem cortesia de IVG Colbachini spa.

Coordenadores

María del Álamo Sanza

Professor titular
Química Analítica
UVaMOX Group -E.T.S. Engenharia Agrícola
Universidad de Valladolid
maria.alamo.sanza@uva.es

Ignacio Nevares Domínguez

Professor titular
Engenharia Agrícola e Florestal
UVaMOX Group -E.T.S. Engenharia Agrícola
Universidad de Valladolid
ignacio.nevares@uva.es

Lista de autores que contribuíram para este trabalho

María del Álamo Sanza

Professor titular
Química Analítica
UVaMOX Group - E.T.S. Engenharia Agrícola
Universidad de Valladolid
maria.alamo.sanza@uva.es
<https://orcid.org/0000-0002-0833-6081>

María Asensio Cuadrado

Investigador
UVaMOX Group -E.T.S. Engenharia Agrícola
Universidad de Valladolid
maria.asensio.cuadrado@uva.es
[linkedin.com/in/maría-asensio-cuadrado-9b5324151](https://www.linkedin.com/in/maría-asensio-cuadrado-9b5324151)

Rubén del Barrio Galán

Professor adjunto
Química Analítica
UVaMOX Group -E.T.S. Engenharia Agrícola
Universidad de Valladolid ruben.barrio@uva.es <https://orcid.org/0000-0002-0054-728X>

Marta Bueno-Herrera

Técnico
Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León
Department of Agriculture and Livestock
bueherma@itacyl.es
<https://orcid.org/0000-0002-8711-534X>

Luis Miguel Cárcel Cárcel

Professor associado
Engenharia Agrícola e Florestal
UVaMOX Group -E.T.S. Engenharia Agrícola
Universidad de Valladolid
luismiguel.carcel@uva.es
<https://orcid.org/0000-0002-2872-0961>

Marioli Alejandra Carrasco Quiroz

Engenheiro Agrônomo - Candidato a Doutoramento
UVaMOX Group -E.T.S. Engenharia Agrícola
Universidad de Valladolid
mariolialejandra.carrasco@estudiantes.uva.es <https://orcid.org/0000-0002-1573-1821>

Jordi Mallen Pomes

Product Manager food & Leisure
Carburos Metálicos, S.A
MALLENJ@carburos.com

Ana María Martínez Gil

Professor associado
Química Analítica
UVaMOX Group -E.T.S. Engenharia Agrícola
Universidad de Valladolid
anamaria.martinez.gil@uva.es
<https://orcid.org/0000-0002-2193-3956>

Ignacio Nevares Domínguez

Professor titular
Engenharia Agrícola e Florestal
UVaMOX Group -E.T.S. Engenharia Agrícola
Universidad de Valladolid
ignacio.nevares@uva.es
<https://orcid.org/0000-0002-9057-255X>

Silvia Pérez-Magariño

Cientista
Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León
Departamento de Agricultura e Pecuária
permagsi@itacyl.es
<https://orcid.org/0000-0002-0880-7154>

CONTENUTI

CAPÍTULO 1.- Oxigénio dissolvido e sua medição	21
1.1.- Oxigénio atmosférico na indústria.....	22
1.2.- Descrição físico-química do oxigénio gasoso.....	23
1.3.- A medição do oxigénio	23
1.3.1.- A lei dos gases ideais.....	24
1.3.2.- Lei de Dalton das pressões parciais.....	25
1.3.3.- Lei de Henry para gases dissolvidos em líquidos.....	32
1.3.4.- Solubilidade do oxigénio no vinho.....	33
1.3.5.- Unidades de medida da concentração de oxigénio num fluido	35
1.3.6.- Sistemas de medição.....	39
1.3.7.- Factores que afectam a medição.....	41
1.3.8.- Calibração do equipamento de medição do oxigénio dissolvido.....	44
1.3.8.1.- Ajuste do zero	45
1.3.8.2.- Calibração do declive ou da resposta do sensor	45
1.4.- Referências	47
CAPÍTULO 2.- Efeito do oxigénio nos mostos e nos vinhos.....	49
2.1.- Introdução	50
2.2.- Reactividade do oxigénio.....	51
2.3.- Substratos susceptíveis à oxidação	51
2.4.- Mosto (oxidação enzimática e hiperoxidação).....	56
2.5.- Fermentação (alcoólica e maloláctica)	57
2.6.- Maturação dos vinhos	58
2.6.1.- Efeito do oxigénio no aroma do vinho	58
2.6.2.- Efeito do oxigénio na cor do vinho.....	62
2.7.- Conclusões	64
2.8.- Referências.....	65
CAPÍTULO 3.- Gases de substituição do oxigénio em enologia	69
3.1.- Introdução	70
3.2.- Tipos de gases utilizados em enologia para remover o oxigénio.....	71
A. Dióxido de carbono (CO ₂).....	71
B. Azoto (N ₂).....	71
C. Árgon (Ar).....	71
D. Misturas gasosas	73
Mistura de CO ₂ em N ₂	73
Mistura de CO ₂ em Ar.....	73
3.3.- A importância destes gases na enologia.....	74
3.4.- Métodos de aplicação de gases para remover o oxigénio.....	75
3.5.- Considerações e regulamentos de segurança	77

3.6.- Conclusões.....	79
3.7.- Referências	79

CAPÍTULO 4.- Oxigenação dos vinhos nas operações de vinificação 81

4.1.- Introdução	82
4.2.- Incorporação de oxigénio no vinho nas diferentes operações da adega	83
4.2.1.- Esmagamento e prensagem das uvas.....	83
4.2.2.- Bombagem.....	83
4.2.3.- Filtração.....	84
4.2.4.- Centrifugação.....	85
4.2.5.- Estabilização tartárica.....	85
4.2.6.- Conservação do vinho.....	86
4.2.7.- Transporte de vinho em camiões-cisterna	87
4.2.8.- Engarrafamento.....	87
4.3.- Conclusões.....	88
4.4.- Referências.....	88

CAPÍTULO 5.- Importância dos materiais usados nos meios de trasfega do vinho na adega, para o controlo da oxigenação 91

5.1.- Introdução	93
5.2.- Materiais e métodos.....	93
5.3.- Resultados.....	97
5.3.1.- Efeito das ligações no consumo de oxigénio no vinho.....	97
5.3.2.- Efeito do tipo de mangueira.....	99
5.3.3.- Inertização das mangueiras.....	100
5.4.- Conclusões.....	104
5.5.- Referências.....	105

CAPÍTULO 6.- Racking: aplicação de gases inertes para evitar a incorporação de oxigénio no vinho.....107

6.1.- Introdução	108
6.2.- Materiais e métodos.....	109
6.3.- Resultados.....	111
6.3.1.- Uso de gases para a inertização de uma cisterna vazia antes da trasfega (<i>purging ou flushing</i>).....	111
6.3.2.- Determinação do volume de gás para a inertização total de um reservatório vazio (relação custo-benefício).....	113
6.3.3.- Otimização do processo de inertização	114
6.3.4.- Eficiência da cobertura de gás no reservatório de origem com diferentes gases e diferentes volumes de gás adicionado.....	116
6.4.- Conclusões.....	118
6.5.- Referências.....	119

CAPÍTULO 7.- Remoção de oxigénio por varrimento de gás	121
7.1.- Introdução.....	122
7.2.- Métodos de eliminação do oxigénio dissolvido no vinho por borbulhamento com gás inerte	123
7.3.- Experiências para remoção de oxigénio no vinho modelo	125
7.3.1.- Otimização do caudal de N ₂ para remoção de oxigénio e utilização de outros gases	125
7.3.2.- <i>Scale-up</i> da utilização do N ₂ para a eliminação do oxigénio no vinho modelo	126
7.4.- Ensaio na remoção de oxigénio em vinhos branco e tinto	127
7.5.- Conclusões.....	130
7.6.- Referências	131
CAPÍTULO 8.- Persistência da manta de gás inerte durante o armazenamento do vinho.....	133
8.1.- Introdução	134
8.2.- Estudo da persistência da inertização de depósitos	135
8.2.1.- Forma de aplicação do gás inerte	136
8.2.2.- Otimização do volume de gás inerte utilizado	138
8.2.3.- Persistência a médio prazo	139
8.2.4.- Tratamento do espaço vazio com SO ₂	140
8.3.- Conclusões.....	141
8.4.- Referências.....	142
CAPÍTULO 9.- O oxigénio no engarrafamento.....	143
9.1.- Introdução	144
9.2.- Oxigénio na garrafa	145
9.3.- Equipamentos de engarrafamento.....	146
9.3.1.- Fundamentos dos sistemas de engarrafamento	146
9.3.1.1.- Enxaguamento e sopro das garrafas.....	146
9.3.1.2.- Enchimento.....	146
9.3.1.3.- Rolhamento.....	147
9.4.- Fontes de oxigénio no engarrafamento.....	148
9.4.1.- Reservatório pulmão.....	149
9.4.2.- Bomba de alimentação.....	149
9.4.3.- Inertização de garrafas.....	150
9.4.4.- Operação de enchimento	150
9.4.5.- Rolhamento.....	151
9.5.- Tecnologia disponível para a reduzir a incorporação de oxigénio	151
9.5.1.- Inertização de garrafas.....	152
9.5.2.- Enchimento	152
9.5.3.- Rolhamento.....	155
9.6.- Conclusões.....	156
9.7.- Referências	156

CAPÍTULO 10.- Teor de oxigénio do vinho engarrafado.....	159
10.1.- Introdução.....	160
10.2.- Oxigénio dissolvido (OD) do vinho engarrafado	161
10.3.- Oxigénio no espaço de cabeça (HSO).....	162
10.4.- Ingresso de oxigénio através do vedante.....	167
10.5.- Medição do oxigénio no vinho engarrafado.....	168
10.5.1.- Medição do oxigénio dissolvido no vinho	169
10.5.2.- Medição do espaço de cabeça.....	169
10.6.- Boas práticas de engarrafamento	170
10.7.- Referências.....	171
CAPÍTULO 11.- Diagnóstico em adegas de Castilla y León (Espanha)	173
11.1.- Introdução.....	175
11.2.- Estudos de casos: A- TRASFEGAS.....	176
A.1.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega prolongada de vinho Verdejo	176
A.2.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega de vinho Verdejo para 7 cubas com diferentes níveis de enchimento.....	177
A.3.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega e a filtração sob azoto	180
A.4.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega de vinho Tempranillo com diferentes gases de inertização.....	183
A.5.- Incorporação de oxigénio durante uma trasfega com inertização total.....	185
A.6.- Incorporação de oxigénio durante o esvaziamento de barricas com e sem inertização.....	187
A.7.- Incorporação de oxigénio durante um racking com diferentes configurações e gases de inertização.....	189
A.8.- Comparação do nível de inertização durante trasfega de vinho Tinta de Touro.....	192
A.9.- Incorporação de oxigénio durante uma trasfega com um transporte em cisterna entre adegas.....	194
11.3.- Estudos de caso: B- ENGARRAFAMENTO.....	197
B.1.- Incorporação de oxigénio num vinho Verdejo durante a trasfega e o engarrafamento com injeção de CO ₂	197
B.2.- Incorporação de oxigénio durante decantação trasfega com injeção de N ₂ e filtração sob vácuo no engarrafamento de vinho Verdejo I	200
B.3.- Incorporação de oxigénio durante decantação trasfega com injeção de N ₂ e filtração sob vácuo no engarrafamento em vácuo de vinho Verdejo II.....	202
B.4.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega com cobertura de N ₂ e o engarrafamento sob vácuo e injeção de N ₂ de vinho Verdejo.....	205
B.5.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega e o engarrafamento por injeção de CO ₂ de vinho Verdejo.....	207
B.6.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega com cobertura de N ₂ com bombagem e gravidade para o engarrafamento com injeção de N ₂ de vinho Tinta de Toro.....	207
B.7.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega inertizada e engarrafamento de Vinho tinto Tempranillo.....	214

B.8.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega sem inertização e engarrafamento de vinho tinto Tempranillo	216
B.9.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega e engarrafamento com injeção de N ₂ de vinho tinto Tempranillo	219
11.4.- Casos práticos: C- OUTROS ENSAIOS.....	222
C.1.- Inertização e caraterização de OTR de um depósito em aço inoxidável	222

CAPÍTULO 12.- Efeito do oxigénio originado no engarrafamento na qualidade do vinho..... 225

12.1.- Introdução	226
12.2.- Análises em vinhos engarrafados	226
12.3.- Efeito do oxigénio nos vinhos	227
12.3.1.- Vinhos brancos	227
12.3.2.- Vinhos tintos	234
12.4.- Conclusões.....	237
12.5.- Referências.....	237

CAPÍTULO 13.- Recomendações e protocolos para o manuseamento de gases na adega..... 239

13.1.- Introdução	240
13.2.- Materiais e sistemas.....	240
13.3.- A medição do volume do gás doseado.....	241
13.4.- A inertização das mangueiras.....	243
13.5.- A inertização de depósitos vazios.....	245
13.6.- Cobertura de depósitos cheios: <i>blanketing</i>	246
13.7.- Cobertura no armazenamento de vinhos	248
13.8.- Eliminação do oxigénio dissolvido por borbulhamento de gases inertes nos vinhos.....	248
13.9.- A unidade de engarrafamento	249
13.10.- Gestão do engarrafamento para minimizar a incorporação de oxigénio	249

AGRADECIMIENTOS

Este livro foi possível graças à participação de muitas pessoas e entidades que, direta ou indiretamente, facilitaram a sua produção:

- Graças ao financiamento da Junta de Castilla y León no âmbito do Convénio entre o Instituto Tecnológico Agrário de Castilla y León, a Universidade de Valladolid e a Fundação Parque Científico da Universidade de Valladolid para a realização de Actividades de Investigação, Promoção da Inovação e Transferência de Conhecimento sobre produtos alimentares e otimização de processos produtivos em Sectores Estratégicos de Castilla y León: Setor Vitivinícola.
- Graças à colaboração de diferentes adegas de Castilla y León que generosamente cederam as suas instalações e nos acolheram para levar a cabo as acções apresentadas nos casos de estudo.
- Obrigado às entidades colaboradoras que financiaram as experiências e este manual:
 - » Carbueros Metálicos S.A (Gruppo Air Products)
 - » IVG Colbachini spa
- Um agradecimento especial a todos os enólogos do grupo UVaMOX que participaram no desenvolvimento das experiências apresentadas:
 - » Ainara Fernández Díaz
 - » Roberto Francia Sendino
 - » Isaac Daniel Bartolomé de la Fuente
 - » Paloma Franch Uso
 - » Elena Pérez Cardo
 - » Adrián Espinosa Hernández

PRÓLOGO À EDIÇÃO PORTUGUESA

O prólogo da versão espanhola deste Manual extraordinário, pelo Senhor Professor Fernando Zamora, Catedrático da Universidad Facultad de Enología de Tarragona e Presidente da Comissão de Enologia da OIV, começa por referir o grande privilégio em poder introduzir o livro que aborda temáticas tão importantes como esta da gestão do oxigénio nas adegas. Na qualidade de representante de fornecedores da indústria do vinho e exterior à academia, imagine-se quanto maior é o privilégio de fazer referência a este Manual! É portanto com enorme entusiasmo, e um sentido agradecimento, que apresentamos o documento que propusemos patrocinar nesta versão em português.

O oxigénio está no cerne da discussão. Trata-se de um dos elementos químicos que mais participa nos processos relacionados com a vida e especificamente na evolução qualitativa de muitos materiais, comidas e bebidas. A sua presença é essencial para muitos processos e, no entanto, quando a sua ação é descontrolada podem gerar-se prejuízos avultados e irreversíveis. No caso específico dos vinhos, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos e apresentados versando o uso de oxigénio na sua elaboração e na sua conservação, mas raramente numa forma tão abrangente como a desta publicação.

Mas na realidade, a gestão eficaz de oxigénio só pode ser alcançada de forma consequente com o envolvimento de produtores, engarrafadores, provedores de materiais enológicos e de equipamento de enologia, fornecedores e fabricantes dos materiais de embalagem, os de garrafas e os de vedantes para as mesmas.

É neste contexto que se afirma a relevância do presente Manual. A problemática é abordada de forma holística não se cingindo aos processos exclusivamente enológicos, estudados por muitos investigadores e sempre motivo do maior interesse. Pelo contrário, este Manual levanta questões e processos muitas vezes esquecidos, mas cujo impacto não é desprezável na qualidade dos vinhos.

A redação de boas práticas de conservação dos vinhos desde a sua elaboração até ao ponto em que estão disponíveis para a distribuição, é exposta de forma sistemática, com evidências técnicas e científicas das possíveis consequências na cadeia de produção. De tal forma que este Manual se torna uma verdadeira 'caixa de ferramentas' de grande utilidade tanto para o enólogo como para as restantes partes envolvidas, com referência especial para os fornecedores e prestadores do setor vitivinícola. O presente documento constitui também um instrumento de estudo para a compreensão dos fenómenos químicos associados ao uso de oxigénio e desmistifica a eficácia de práticas tradicionais que não permitem mitigar riscos de exposição ao oxigénio.

No entorno atual de sustentabilidade dos negócios, os aspetos económicos não podem deixar de ser analisados, antes pelo contrário reforçados promovendo atitudes conscientes e responsáveis que a todos favoreçam, não bastando o uso correto de práticas eficientes e de proteção do meio ambiente. A vertente económica está também proposta nas soluções apresentadas!

Reconhecemos o trabalho de excelência e desejamos ampliar colaboração com o Grupo UVaMOX, em benefício da Academia e dos stakeholders a jusante.

Recomendamos vivamente a consulta deste Manual! Nele está expresso o conhecimento de peritos do maior gabarito, com detalhes de extraordinária relevância para a gestão de qualquer adega, em qualquer parte do Mundo.

Ana Cristina Lopes Cardoso
*R&D Director- Europe
Cork Supply*

PREÂMBULO

É para mim um verdadeiro privilégio poder prefaciá-lo este livro, que trata de um dos temas mais importantes e talvez mais negligenciados da enologia. Vivemos numa atmosfera que contém 21% de oxigénio e, portanto, este elemento químico é omnipresente e participa num número infinito de processos sem que, por vezes, nos apercebamos disso. De facto, é evidente que o vinho evolui graças ao oxigénio. Já em 1866, o grande Louis Pasteur escreveu no seu famoso livro "Estudos sobre o vinho" as seguintes frases: "É o oxigénio que faz o vinho; é através da sua influência que ele envelhece". Como se pode ver, Louis Pasteur já tinha consciência da grande importância do oxigénio na vida do vinho.

Sempre que o vinho entra em contacto com o ar, é incorporado algum oxigénio, que será consumido mais tarde, gerando pequenas alterações na sua composição química, que podem ter consequências no seu aroma, cor e textura. Estas consequências podem ser positivas ou negativas consoante o tipo de vinho e/ou o momento da sua produção.

Assim, para além de favorecer a extração da matéria corante, a remontagem durante a vinificação em tinto tem como objetivo proporcionar uma certa oxigenação que favoreça a multiplicação das leveduras e evite o aparecimento de odores de redução. Através da trasfega, o objetivo é eliminar as borras e introduzir algum oxigénio, evitando também o aparecimento de notas de redução. E, evidentemente, através do envelhecimento em

e a micro-oxigenação são utilizadas para estabilizar a cor dos vinhos tintos e suavizar a sua adstringência. No entanto, um excesso de oxigénio ou a sua aplicação em determinados momentos do processo de vinificação pode ser negativo para a qualidade do vinho, razão pela qual o enólogo deve proteger o vinho da oxidação.

É por todas estas razões que o presente livro é muito necessário, pois desenvolve de uma forma extensa, profunda e clara tudo o que os enólogos precisam de saber sobre a intensa relação entre o vinho e o oxigénio.

Os autores deste livro, membros do grupo de investigação UVaMOX da Universidade de Valladolid, com algumas colaborações externas, trabalham há anos sobre o tema e são verdadeiros especialistas na matéria. O resultado da sua grande experiência é este livro, no qual abordam temas como a medição do oxigénio, as leis que regem o seu comportamento, o efeito do oxigénio nos mostos e nos vinhos, como as diferentes operações e materiais na adega afectam a contribuição do oxigénio para o vinho e como podemos aumentá-la ou minimizá-la, qual é a contribuição do oxigénio durante o engarrafamento e quais são as suas possíveis consequências na evolução do vinho, qual é a permeabilidade das rolhas ao oxigénio, ... E, sobretudo, formulam várias recomendações e protocolos para a manipulação dos gases na adega que serão muito úteis para os enólogos.

Por todas estas razões, penso que este manual deveria estar presente em todas as adegas, pois será, sem dúvida, de grande utilidade para melhorar os processos de vinificação e conservação do vinho.

Fernando Zamora

Professor titular

Facultad de Enología de Tarragona (Universidad Rovira i Virgili)

Presidente da Comissão de Enologia da OIV

APRESENTAÇÃO

É para mim um grande prazer participar na apresentação deste livro por várias razões, tanto pela minha trajetória como chefe da Estação Enológica de Castela e Leão como pelo meu trabalho docente no Departamento de Química Analítica da Universidade de Valladolid e no âmbito dos estudos de Enologia. Em primeiro lugar, trata-se do primeiro texto dirigido ao sector sobre um aspeto muito importante da vinificação, a saber, a oxigenação descontrolada do mosto e do vinho durante as diferentes fases da vinificação. Por outro lado, conheço os autores há mais de 25 anos e sei que o seu empenho em compreender as implicações da gestão do oxigénio na adega vem de longe, como o provam os numerosos trabalhos de investigação, artigos, teses... desenvolvidos sobre diferentes aspectos deste tema, e também o seu nome, UVaMOX, um jogo de letras que reúne não só a uva e a nossa casa, a Universidade de Valladolid, mas também o oxigénio.

O papel do oxigénio nos processos enológicos é um fator muito importante na qualidade do vinho final, razão pela qual este manual transfere aspectos teóricos essenciais para o sector enológico a partir de uma perspetiva muito prática, que permite compreender os pontos críticos na incorporação de oxigénio no vinho na adega e na expressão do oxigénio no vinho. Além disso, inclui também casos reais que reflectem as repercussões das práticas levadas a cabo nas adegas de Castela e Leão sobre a oxigenação do vinho durante a vinificação. Outros capítulos centram-se na descrição dos gases em enologia, os efeitos do oxigénio no vinho e a importância dos equipamentos utilizados, com uma parte importante dedicada à otimização dos processos de controlo da oxigenação Finalmente, no último capítulo, oferece recomendações e acções a realizar na adega de forma simples e eficaz para evitar a incorporação indesejada de oxigénio.

É por isso que considero este tratado como uma ferramenta de referência essencial para o enólogo conhecer os processos e decidir o que fazer em cada momento para melhorar e manter o seu bom trabalho na produção de vinhos de qualidade.

José Antonio Fernández Escudero

*Antigo diretor da Estação Enológica de Castela e Leão
Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León
Colaborador Honorário da Universidad de Valladolid*



Capítulo 1

Oxigénio dissolvido e sua medição

Ignacio Nevares Domínguez e María del Álamo Sanza
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid



1.1.- Oxigénio atmosférico na indústria

1.2.- Descrição físico-química do oxigénio gasoso

1.3.- A medição do oxigénio

1.3.1.- A lei dos gases ideais

1.3.2.- Lei de Dalton das pressões parciais

1.3.3.- Lei de Henry para gases dissolvidos em líquidos

1.3.4.- Solubilidade do oxigénio no vinho

1.3.5.- Unidades de medida da concentração de oxigénio num fluido

1.3.6.- Sistemas de medição

1.3.7.- Factores que afectam a medição

1.3.8.- Calibração do equipamento de medição do oxigénio dissolvido

1.3.8.1.- Ajuste do zero

1.3.8.2.- Calibração do declive ou da resposta do sensor

1.3.- Referências

1.1.- O oxigénio atmosférico na indústria

O oxigénio (O_2) é um gás essencial para a vida na Terra, é um dos principais componentes da atmosfera terrestre e é utilizado pelos organismos aeróbicos para a respiração celular. No entanto, apesar da sua importância para a vida, o oxigénio também pode ser prejudicial em alguns casos, especialmente na indústria alimentar e vinícola.

A presença de oxigénio nos alimentos e bebidas pode levar à oxidação dos seus componentes, resultando na degradação dos nutrientes, do sabor, da cor e da textura do produto final. Na indústria vinícola, o oxigénio pode contribuir para a formação de compostos indesejáveis no vinho, que podem afetar negativamente o sabor e a qualidade do vinho (ver [Capítulo 2](#)). Além disso, a presença de oxigénio no vinho pode também favorecer o crescimento de microrganismos indesejáveis, como as

bactérias acéticas, que podem levar à degradação do vinho.

Por conseguinte, é crucial controlar a quantidade de oxigénio presente nos alimentos e bebidas durante todo o processo de produção. Neste contexto, a medição e o controlo do oxigénio na produção de vinho é da maior importância para garantir a qualidade e a segurança dos produtos. Na indústria vinícola, existem vários métodos para medir o oxigénio, cada um com as suas vantagens e desvantagens. Este capítulo irá rever os princípios básicos da medição do oxigénio em enologia, incluindo as suas aplicações e limitações, e irá fornecer uma revisão abrangente da metodologia de medição do oxigénio e descrever as melhores práticas para o controlo do oxigénio na indústria vitivinícola, com o objetivo de ajudar os viticultores a melhorar os seus processos e produtos.

1.2.- Descrição físico-química do oxigénio gasoso

O oxigénio possui uma vasta gama de propriedades físicas e químicas que o tornam único. Nesta secção, serão exploradas as principais propriedades do oxigénio, abrangendo as suas características físicas e químicas.

A. Propriedades físicas

Estado físico e densidade: O oxigénio é um gás à temperatura e pressão normais (PTN). Encontra-se em estado gasoso na atmosfera terrestre e constitui cerca de 21% da sua composição. Em termos de densidade, o oxigénio gasoso tem uma densidade de aproximadamente $1,43 \text{ kg/m}^3$ a 0°C e à pressão atmosférica (1 atmosfera).

Pontos de ebulição e de congelação: O oxigénio tem um ponto de ebulição de -183°C e um ponto de congelação de -219°C . Isto significa que a temperaturas superiores a -183°C , o oxigénio evapora-se e torna-se um gás, enquanto a temperaturas inferiores a -219°C , solidifica na forma de gelo de oxigénio.

Solubilidade em água e outros líquidos: O oxigénio é moderadamente solúvel em água e em muitos outros líquidos. A solubilidade do oxigénio na água depende da temperatura e da pressão parcial de oxigénio. A baixas temperaturas e a altas pressões de oxigénio, a solubilidade aumenta. Esta propriedade é de particular importância nos sistemas aquáticos e na respiração dos organismos aquáticos, o que pode ser extrapolado para a gestão do oxigénio nas adegas.

B. Propriedades químicas

Reatividade e estabilidade: O oxigénio é um elemento altamente reativo. É capaz de reagir com a maioria dos elementos e compostos, o que faz dele um agente oxidante. No entanto, o oxigénio em si é relativamente estável devido à configuração eletrónica da sua camada de valência, que é composta por seis electrões.

Afinidade eletrónica e eletronegatividade: O oxigénio tem uma afinidade eletrónica elevada, o que significa que tem tendência para receber electrões e formar iões negativos. Também tem uma elevada eletronegatividade, o que indica que atrai fortemente os electrões numa ligação química. Estas propriedades fazem do oxigénio um elemento crucial nas reacções de oxidação e redução.

Oxidação e redução: O oxigénio é um poderoso agente oxidante e está envolvido em muitas reacções de oxidação na natureza e na indústria. Durante estas reacções, o oxigénio ganha electrões e é reduzido. Por outro lado, o oxigénio também pode atuar como agente redutor em determinadas condições, especialmente na presença de substâncias altamente reactivas.

1.3.- Medição do oxigénio

A medição do oxigénio dissolvido no vinho requer uma série de reflexões para compreender a importância da medição em diferentes situações. Em primeiro lugar, quando existe um volume com meio gasoso num tanque que não está completamente cheio de vinho, através da **lei do gás ideal** conhecemos o teor de oxigénio neste espaço gasoso e em condições normais, cheio de ar à pressão atmosférica. A situação é diferente quando o espaço gasoso está a uma pressão superior à pressão atmosférica, por exemplo, 2 bar. Para calcular a pressão parcial do oxigénio, é necessário considerar a contribuição de outros gases presentes utilizando a **Lei de Dalton**, que estabelece que a pressão parcial de um gás numa mistura é igual à pressão total da mistura multiplicada pela fração molar do gás. No entanto, quando queremos saber a quantidade de oxigénio dissolvido num vinho que está em equilíbrio com o espaço livre da cuba, consideramos a **Lei de Henry**, que diz que a quantidade de oxigénio dissolvido é diretamente proporcional à pressão parcial do oxigénio em equilíbrio com o vinho.

1.3.1.- A lei dos gases ideais

A lei dos gases ideais é uma relação matemática que descreve o comportamento dos gases em condições ideais. **Esta lei estabelece que, a uma temperatura e volume constantes, a pressão de um gás é diretamente proporcional ao número de moles de gás presente.** Matematicamente, é expressa da seguinte forma:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Onde:

- P é a pressão do gás em unidades de pressão (por exemplo, atmosferas, quilopascal).
- V é o volume do gás em unidades de volume (por exemplo, litros).
- n é o número de moles do gás.
- R é a constante dos gases ideais (0,0821 atm·L/mol·K o 8,314 J/mol·K).
- T é a temperatura absoluta em unidades de temperatura (por exemplo, Kelvin).

Esta equação mostra que, a temperatura e volume constantes, se o número de moles de gás aumentar, a pressão também aumentará.

Exemplo 1

Para ilustrar a utilização da lei dos gases ideais na produção de vinho, considere um tanque contendo 500 litros de gás. Se a temperatura do tanque for mantida constante a 25°C (298 K) e o número de moles de oxigénio presente for 2 moles, a pressão do oxigénio pode ser calculada utilizando a lei dos gases ideais.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot 500 \text{ L} = 2 \text{ mol} \cdot 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} \cdot 298 \text{ K}$$

Limpar P:

$$P = (2 \text{ mol} \cdot 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} \cdot 298 \text{ K}) / 500 \text{ L}$$

Calculando o resultado, obtém-se:

$$P = 0,098 \text{ atm}$$

Para converter a pressão do oxigénio de 0,098 atm para hPa, lembre-se que 1 atmosfera é igual a 1013,25 hPa. Utilizando esta conversão, o cálculo pode ser efectuado:

$$\text{Pressão em hPa} = \text{Pressão em atm} \cdot 1013,25 \text{ hPa/atm}$$

$$\text{Pressão em hPa} = 0,098 \text{ atm} \cdot 1013,25 \text{ hPa/atm}$$

$$\text{Pressão em hPa} = 99,25 \text{ hPa}$$

Por conseguinte, a pressão parcial de oxigénio no tanque é aproximadamente igual a 99,25 hPa.

A lei dos gases ideais é uma ferramenta fundamental para compreender o comportamento dos gases na produção de vinho e noutras aplicações industriais. Permite estimar a pressão dos gases e a sua relação com o número de moles presentes, o que é crucial para controlar e regular a concentração de oxigénio durante a vinificação e outros processos alimentares e de bebidas.

1.3.2.- Lei das pressões parciais de Dalton

A lei das pressões parciais de Dalton estabelece que a pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais individuais de cada gás presente. Esta lei é aplicável quando os gases não reagem quimicamente uns com os outros e ocupam o mesmo volume.

Matematicamente, a lei de Dalton é expressa da seguinte forma:

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

Onde:

- P_{total} é a pressão total da mistura de gases.
- $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ são as pressões parciais de cada um dos gases presentes na mistura.

A lei de Dalton é útil na produção de vinho para calcular a pressão parcial de oxigénio numa cuba ou no espaço livre de uma garrafa de vinho, tendo em conta a contribuição de outros gases presentes, como o dióxido de carbono produzido durante a fermentação.

Exemplo 2

Um exemplo de como utilizar a lei de Dalton na vinificação. Supondo que uma mistura gasosa constituída por 0,9 atmosferas de dióxido de carbono (CO_2) e 0,1 atmosferas de oxigénio (O_2) se encontra num tanque de fermentação, determina-se a pressão total no tanque.

Para converter atmosferas em hPa, é utilizado o rácio de conversão 1 atm = 1013,25 hPa.

Por conseguinte, o cálculo é efectuado:

Pressão do CO_2 em hPa = Pressão em atm · 1013,25 hPa/atm = 0,9 atm · 1013,25 hPa/atm = 912,93 hPa

Pressão em hPa de O_2 = Pressão em atm · 1013,25 hPa/atm = 0,1 atm · 1013,25 hPa/atm = 101,325 hPa

Aplicando a lei de Dalton, as pressões parciais de CO_2 e O_2 são somadas:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2} = 912,93 \text{ hPa} + 101,325 \text{ hPa} = 1014,25 \text{ atm}$$

Por conseguinte, a pressão total no tanque de fermentação seria de cerca de 1,0 atmosfera.

A lei de Dalton também pode ser aplicada no engarrafamento para calcular a pressão parcial de oxigénio no espaço livre de uma garrafa de vinho arrolhada. Se conhecermos as pressões parciais dos gases presentes no espaço livre, podemos determinar a pressão parcial do oxigénio utilizando a lei de Dalton.

Exemplo 3

Para determinar a pressão parcial de oxigénio em equilíbrio num tanque parcialmente cheio de vinho com um volume de ar à pressão de 2 bar, é necessário considerar a lei de Dalton, que estabelece que a pressão parcial de um gás numa mistura é igual à pressão total da mistura multiplicada pela fração molar do gás.

Neste caso, o ar do headspace contém vários gases, entre os quais o oxigénio. Partindo do princípio de que o oxigénio é o único gás relevante enquanto presença e solubilidade no vinho, a sua pressão parcial pode ser calculada. Sendo a pressão total na cuba de 2 bar, a pressão parcial do oxigénio (P_{O_2}) pode ser expressa por

$$P_{O_2} = \text{Pressão total} \cdot \text{Fração molar de oxigénio}$$

Para obter a fração molar de oxigénio, é necessário conhecer a composição exacta do ar no espaço livre, o que pode variar. No entanto, como referência, estima-se que o oxigénio constitui aproximadamente 21% do ar atmosférico.

Considerando uma composição do ar no espaço livre semelhante à da atmosfera (21% de oxigénio), a pressão parcial de oxigénio pode ser calculada:

$$P_{O_2} = 2 \text{ bar} \cdot 0,21 = 0,42 \text{ bar} = 425,46 \text{ hPa}$$

Assim, neste cenário, a pressão parcial de oxigénio em equilíbrio com o vinho seria de cerca de 0,42 bar.

Assim, a pressão do gás no espaço livre de um tanque ou de uma garrafa fechada desempenha um papel fundamental na determinação do oxigénio dissolvido no líquido (no nosso caso, o vinho), uma vez que a pressão parcial do gás no líquido será a mesma que a do espaço gasoso com o qual está em equilíbrio (*Figura 11*).



Fig 11- Pressão parcial de oxigénio em condições de pressão total diferentes da pressão atmosférica

É importante notar que a lei de Dalton pressupõe que os gases não reagem quimicamente uns com os outros e que ocupam o mesmo volume. Em condições reais, pode haver interações entre os gases e pode haver diferenças de solubilidade que afectam as pressões parciais. No entanto, para fins práticos, a lei de Dalton é uma ferramenta útil na vinificação para estimar as pressões parciais dos gases presentes e para avaliar o seu impacto no processo e nas propriedades do vinho.

Exemplo 4

Numa cuba de fermentação encontra-se uma mistura gasosa constituída por 900 hPa de dióxido de carbono (CO₂) e 10 hPa de oxigénio (O₂), sendo a humidade relativa do ar na cuba de 80%. A pressão parcial do oxigénio deve ser determinada tendo em conta o efeito da pressão parcial do vapor de água. Assume-se que a temperatura no tanque é de 25°C.

A pressão parcial do vapor de água pode ser calculada através do rácio entre a humidade relativa e a pressão de vapor saturado de água a uma dada temperatura.

A pressão de vapor saturado de água a 25°C é de aproximadamente 238 hPa. Uma humidade relativa de 80% indica que o ar contém 80% da quantidade máxima de vapor de água que poderia conter a essa temperatura.

Por conseguinte, a pressão parcial do vapor de água seria: $P_{vH_2O} = 0,80 \cdot 238 \text{ hPa} = 190,4 \text{ hPa}$.

Agora, para determinar a pressão parcial do oxigénio, pode ser utilizada a lei das pressões parciais de Dalton:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{vH}_2\text{O}} = 900 \text{ hPa} + 10 \text{ hPa} + 190,4 \text{ hPa} = 1100,4 \text{ hPa}$$

Assim, considerando o efeito da humidade relativa do ar e a pressão parcial do vapor de água, a quantidade de oxigénio na cuba de fermentação seria de aproximadamente

$$\%O_2 = (10 \text{ hPa} / 1100,4 \text{ hPa}) \cdot 100 = 0,91\%$$

Este exemplo ilustra como a humidade relativa do ar e a pressão parcial do vapor de água podem afetar as pressões parciais dos gases numa mistura. É importante considerar estes factores na produção de vinho, uma vez que a pressão parcial de oxigénio pode influenciar a atividade microbiana, a cinética da fermentação e as propriedades do vinho. Controlar a humidade relativa e ter em conta as interações entre os gases e o vapor de água é essencial para conseguir um controlo preciso do ambiente no processo de vinificação.

A pressão parcial do vapor de água na atmosfera pode ser calculada através da relação entre a humidade relativa e a pressão de vapor saturado de água a uma determinada temperatura. Existem várias equações utilizadas para este cálculo, sendo a equação de Magnus-Tetens uma das mais utilizadas.

A pressão de vapor da água para uma determinada humidade relativa é calculada a partir da pressão de saturação da água para uma determinada temperatura, do seguinte modo:

$$P_{\text{vH}_2\text{O}} = P_{\text{saturação}} \cdot RH / 100$$

Onde:

- $P_{\text{vH}_2\text{O}}$ é a pressão parcial do vapor de água em hPa ou mbar (hectoPascal ou milibar).
- $P_{\text{saturação}}$ é a pressão de vapor saturado da água a uma dada temperatura.
- RH é a humidade relativa do ar expressa em percentagem.

O exemplo 5 ilustra como utilizar a equação de Magnus-Tetens para calcular a pressão parcial do vapor de água:

Exemplo 5

A temperatura numa área é de 25°C e a humidade relativa é de 70%. Pretende-se calcular a pressão parcial do vapor de água na atmosfera.

Em primeiro lugar, é necessário determinar a pressão de vapor saturado da água a 25°C. Utilizando tabelas ou equações específicas, verifica-se que a pressão de vapor saturado a 25°C é de aproximadamente 23,8 hPa ou 23,8 mbar.

Utilizando a equação de Magnus-Tetens, calcula-se a pressão parcial do vapor de água:

$$P_{\text{vH}_2\text{O}} = 23,8 \text{ hPa} \cdot 70 / 100 = 16,66 \text{ hPa}$$

É importante notar que a equação de Magnus-Tetens é uma aproximação e que podem existir outras equações mais exactas, dependendo da gama de temperaturas considerada. Além disso, a pressão parcial do vapor de água pode variar com a altitude e as condições locais.

Para determinar a pressão de vapor da água, é necessário calcular a pressão de vapor saturado da água, que é uma função da temperatura. Além da equação de Magnus-Tetens, existem várias outras equações, sendo algumas das mais utilizadas as seguintes:

- **Equação de Antoine:**

A equação de Antoine é uma equação empírica que relaciona a pressão de vapor saturado da água com a temperatura. Tem a seguinte forma:

$$\log(P) = A - \left(\frac{B}{T+C} \right)$$

Onde:

- P é a pressão de vapor saturado em unidades de pressão (geralmente hPa).
- T é a temperatura em graus Celsius.
- A, B e C são constantes específicas da substância. Para a água: A = 8,07131; B = 1730,63 e C = 233,426; Para o etanol: A = 7,96681; B = 1668,21 e C = 228,1

As constantes A, B e C variam consoante a escala de temperatura utilizada. Existem diferentes conjuntos de constantes que se adaptam a diferentes gamas de temperatura. Alguns conjuntos de constantes amplamente utilizados são o conjunto de Antoine para a temperatura em °C, o conjunto de Antoine para a temperatura em °F e o conjunto de Antoine para a temperatura em K.

- **Equação de Clausius-Clapeyron:**

A equação de Clausius-Clapeyron é uma equação que relaciona a pressão de vapor com a temperatura e a entalpia de vaporização. Em forma logarítmica, pode ser expressa da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Onde:

- P_1 e P_2 são as pressões de vapor (na unidade de pressão em que se exprime a entalpia de vaporização) às duas temperaturas T_1 e T_2 , em Kelvin.
- ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização da água.
- R é a constante dos gases ideais.

A entalpia de vaporização (ΔH_{vap}) é uma propriedade termodinâmica que representa a energia necessária para converter uma substância líquida em vapor a uma determinada temperatura e pressão.

Estas equações, como a equação de Antoine e a equação de Clausius-Clapeyron, são apenas dois exemplos de equações utilizadas para calcular a pressão de vapor saturado da água em função da temperatura. Existem outras equações específicas que se adaptam a diferentes gamas de temperatura e oferecem diferentes níveis de precisão.

Na prática, são utilizadas tabelas ou programas informáticos especializados que já contêm os valores calculados para facilitar a obtenção da pressão de vapor saturado a uma determinada temperatura.

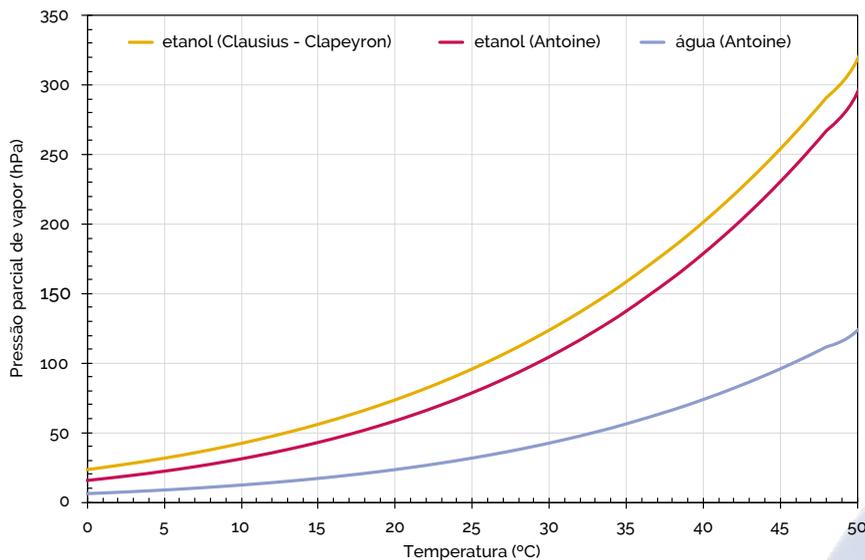


Fig 12.- Variação da pressão de vapor da água e da pressão do etanol calculada com ambas as equações em função da temperatura

Exemplo 6

Água. Usando a equação de Antoine e o conjunto de constantes para a temperatura em °C, a pressão de vapor saturado da água a 15°C pode ser calculada:

$$\log(P) = 8,07131 - \left(\frac{1730,63}{233,426 + 15} \right) = 1,10025$$

Aplicando a função exponencial, obtém-se: $P = 10^{1,10025} \approx 12,64$ hPa

Por conseguinte, a pressão de vapor saturado da água a 15°C é de aproximadamente 12,64 hPa.

Exemplo 7

Etanol. Novamente usando a equação de Antoine e as constantes específicas para o etanol:

$$\log(P) = 7,96681 - \left(\frac{1668,21}{228,1 + 15} \right) = 1,04097$$

Aplicando a função exponencial, obtém-se: $P = 10^{1,04097} \approx 11,32$ hPa

Por conseguinte, a pressão de vapor saturado do etanol a 15°C é de aproximadamente 11,32 hPa.

Exemplo 8

Calcular a pressão de vapor saturado da mistura de etanol e água a 15°C com uma composição de 14,5% de etanol e o restante de água. Para este cálculo, é utilizada a equação de Raoult.

Em primeiro lugar, as pressões de vapor saturadas do etanol e da água a 15°C devem ser conhecidas. Utilizando a equação de Antoine para o etanol e a água, podem ser utilizados os valores calculados nos exemplos anteriores.

Agora, a pressão de vapor saturado da mistura pode ser calculada utilizando a equação de Raoult:

$$P_{\text{mix}} = X_{\text{etanol}} \times P_{\text{etanol}} + X_{\text{agua}} \times P_{\text{agua}}$$

Onde:

- X_{etanol} é a fração molar de etanol na mistura (0,145 neste caso).
- X_{agua} é a fração molar da água na mistura (1 - 0,145 = 0,855 neste caso).
- P_{etanol} e P_{agua} são as pressões de vapor saturadas do etanol e da água, respetivamente.

Calcular a pressão de vapor saturado da mistura resulta em:

$$P_{\text{mix}} = 0,145 \cdot 11,32 \text{ hPa} + 0,855 \cdot 12,64 \text{ hPa}; \quad P_{\text{mix}} \approx 12,25 \text{ hPa}$$

Assim, a pressão de vapor saturada da mistura etanol-água com uma composição de 14,5% de etanol e o restante de água a 15°C seria de aproximadamente 12,25 hPa.

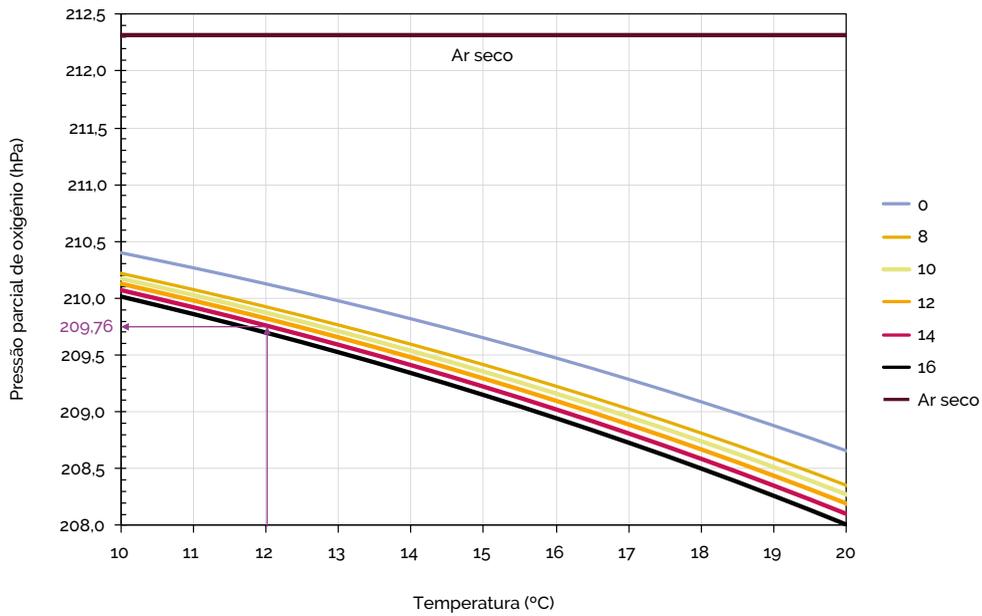


Fig 13.- Variação da pressão parcial de oxigênio do ar seco e do ar saturado com vapor de água e etanol com a temperatura, para diferentes títulos alcoométricos (8-16 % V/V) à pressão de 1 atmosfera (1013 mbar)

Considerando o efeito descrito na *Figura. 13* um vinho com 14% V/V de grau alcoólico armazenado numa cuba fechada, parcialmente cheia e armazenada a uma temperatura de 12°C (*Figura 1.4*), com um volume livre (no topo) cuja pressão parcial de oxigênio é de 209,76 hPa, terá esse vinho também essa pressão parcial de oxigênio numa situação de equilíbrio e sem consumo de oxigênio.

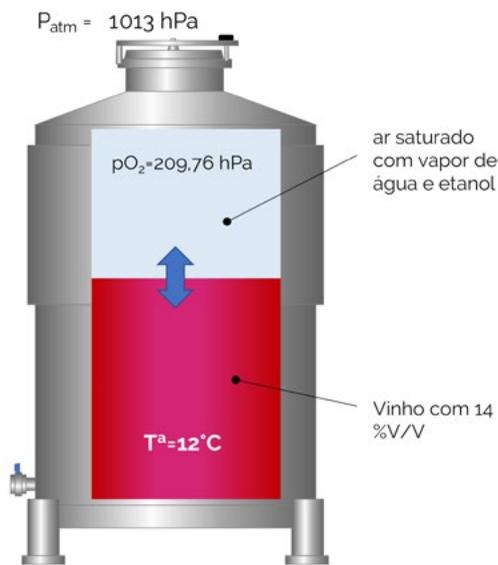


Fig 14.- Exemplo de um tanque com espaço de gás pressurizado

1.3.3.- Lei de Henry para gases dissolvidos em líquidos

A Lei de Henry estabelece que a quantidade de gás dissolvido num líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás e em equilíbrio com o líquido. Matematicamente, é expressa da seguinte forma:

$$C = k \cdot P$$

Onde:

- C é a concentração do gás dissolvido no líquido.
- k é a constante de Henry.
- P é a pressão parcial do gás em contacto com o líquido.

A constante de Henry é específica para cada gás e líquido, bem como dependente da temperatura, da pressão total do sistema e da composição da mistura. No caso do oxigénio dissolvido no vinho ou numa mistura etanol/água, a Lei de Henry pode ser utilizada para calcular a sua concentração em mg/L em função da pressão parcial de oxigénio. Para um cálculo preciso e específico, são necessárias informações adicionais sobre a composição exacta da mistura e as constantes de Henry específicas para o tipo de vinho ou para essa mistura em particular. Além disso, a constante de Henry nos vinhos pode ser influenciada por factores como a casta de uva utilizada, o processo de vinificação, o teor alcoólico, a acidez e a temperatura de armazenamento, entre outros.

Um exemplo simplificado é apresentado abaixo para ilustrar a utilização da Lei de Henry para calcular o oxigénio dissolvido numa mistura de 14% V/V de etanol em água a 15°C.

Exemplo 9

Assumamos que a pressão parcial de oxigénio em contacto com a mistura é de 1 atm (1013,25 hPa) a uma dada temperatura. Pretende-se calcular a concentração de oxigénio dissolvido na mistura utilizando a Lei de Henry.

Em primeiro lugar, é necessário conhecer a constante de Henry (k) para o oxigénio na mistura etanol-água à temperatura específica. Esta constante depende da temperatura e da composição do líquido.

Uma vez conhecida a constante de Henry, a Lei de Henry pode ser utilizada para calcular a concentração de oxigénio dissolvido (C) em função da pressão parcial de oxigénio (P):

$$C = k \cdot P$$

Neste caso, P seria a pressão parcial do oxigénio (1 atm ou 1013,25 hPa) e k seria a constante de Henry para a mistura de etanol e água à temperatura indicada.

Infelizmente, não foram encontradas referências específicas que forneçam a constante de Henry para uma mistura de 14% V/V de etanol e 86% de água a 15°C. A maioria das fontes científicas tende a indicar constantes de Henry para misturas com proporções mais comuns, como 10%, 20%, 30%, etc. No entanto, é possível obter uma estimativa utilizando os valores disponíveis mais próximos.

Com base nos dados disponíveis, pode-se inferir que a constante de Henry para uma mistura de 14% V/V de etanol e 86% de água a 15°C se situa entre 0,0338 a 0,0349 mol/Latm (1,067 a 1,102 mg/LhPa). Estes valores correspondem a misturas com proporções semelhantes e temperaturas próximas.

A constante de Henry nos vinhos, especificamente para o oxigénio dissolvido no vinho, pode variar dependendo de diversos factores dentro do mesmo tipo de vinho, tais como a composição do vinho, a temperatura e a pressão. No entanto, em geral, a constante de Henry para o oxigénio no vinho é da ordem de 0,015 a 0,040 mol/Latm (0,474 a 1,263 mg/LhPa). É de notar que a determinação exacta da constante de Henry nos vinhos pode exigir técnicas e equipamentos especializados, como a cromatografia gasosa ou a espectroscopia. Além disso, a constante de Henry nos vinhos pode variar consoante o tipo de vinho, como o branco, o tinto, o espumante, etc.

A constante de Henry e a solubilidade estão relacionadas no contexto da solubilidade de um gás num líquido. A constante de Henry é uma constante de proporcionalidade que relaciona a pressão parcial de um gás na fase gasosa com a sua concentração no líquido quando a solubilidade é baixa.

1.3.4.- Solubilidade do oxigénio no vinho

A solubilidade de um gás num líquido refere-se à quantidade absoluta de gás que se pode dissolver num líquido. É uma medida da quantidade de gás que se pode dissolver numa dada quantidade de líquido a uma dada temperatura e pressão. A solubilidade é normalmente expressa como a quantidade de gás dissolvido por unidade de volume de líquido. No entanto, a constante de Henry fornece uma relação quantitativa entre a pressão parcial do gás e a sua concentração na fase líquida. A constante de Henry é útil para descrever a capacidade de um líquido reter um gás específico e é utilizada para calcular a concentração do gás dissolvido em função da sua pressão parcial. O conhecimento da solubilidade do oxigénio no vinho é necessário para expressar o teor de oxigénio dissolvido em mg/L, pelo que é necessário rever alguns conceitos importantes descritos abaixo.

Existem diferentes formas de expressar a solubilidade de um gás num líquido:

- *Solubilidade molar*: Refere-se ao número de moles de gás dissolvido num litro (ou outra unidade de volume) de líquido. É expressa em moles por litro (mol/L) ou noutras unidades de concentração molar.
- *Solubilidade em massa*: Refere-se à quantidade mássica de gás dissolvida numa determinada quantidade de líquido. É expressa em gramas por litro (g/L) ou noutras unidades de concentração de massa.
- *Fração molar*: Trata-se de uma forma de expressar a solubilidade em termos da fração do gás na fase líquida em comparação com a fase gasosa. É calculada dividindo o número de moles do gás dissolvido pela soma dos moles do gás dissolvido e dos moles do gás na fase gasosa.
- *Coefficiente de solubilidade*: Consiste numa medida da solubilidade relativa de um gás num líquido. É definido como a razão entre a concentração do gás dissolvido no líquido e a pressão parcial do gás na fase gasosa. É normalmente expresso em unidades como mol/Latm, mol/LkPa ou g/Latm, dependendo das unidades utilizadas para a solubilidade e pressão parcial.

A solubilidade de um gás num líquido depende de vários factores, tais como a natureza do gás e do líquido, a temperatura e a pressão. Estes factores influenciam a interação entre as moléculas do gás e as moléculas do líquido, afectando a capacidade do gás para se dissolver no líquido.

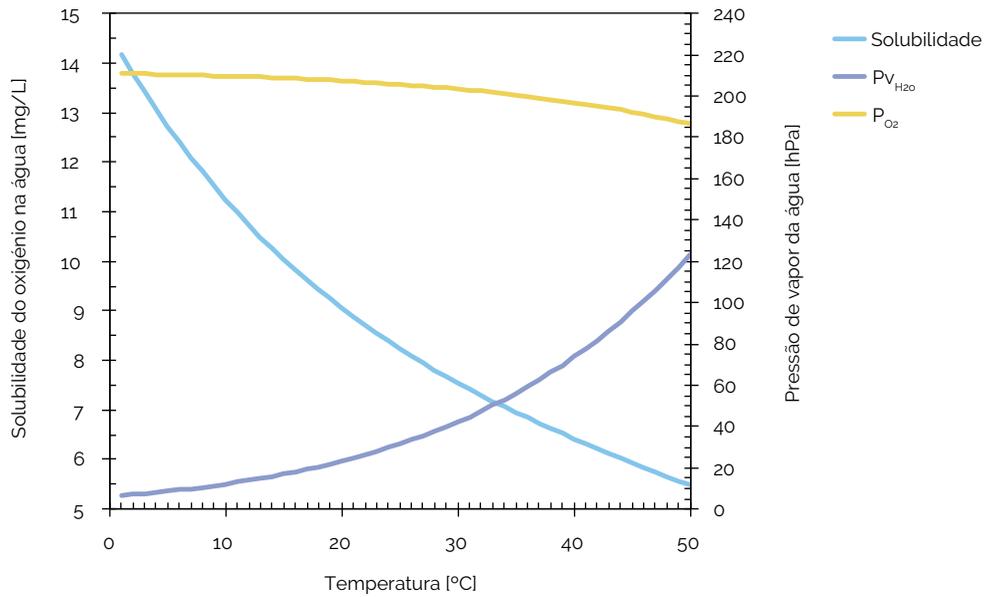


Fig 15.- Variação da solubilidade do oxigênio na água, da pressão de vapor da água a 100% HR e da pressão parcial de oxigênio com a temperatura

A solubilidade do oxigênio na água depende da temperatura e pode ser descrita utilizando o coeficiente de absorção de Bunsen $\alpha(T^a)$ e a pressão parcial de oxigênio P_{O_2} de acordo com a equação:

$$C_s = \frac{P_{O_2} - P_{v,H_2O}}{P_N} \cdot \alpha$$

Onde:

- C_s é o coeficiente de solubilidade do oxigênio na água, expresso em $\text{cm}^3 \text{O}_2 / \text{cm}^3$, que depende da temperatura.
- P_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio
- P_N é a pressão normal (1013 mbar)
- P_{v,H_2O} é a pressão de vapor da água
- α é o coeficiente de absorção de Bunsen expresso em $\text{cm}^3 \text{O}_2 / \text{cm}^3$

Com o aumento da temperatura, a solubilidade do oxigênio na água diminui. Esta dependência da temperatura pode ser expressa no coeficiente de absorção de Bunsen através da adaptação de um modelo geral de uma série de potências [1]

$$\alpha(T) \cdot 10^3 = 48,998 - 1,335 \cdot T + 2,755 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 3,220 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 1,598 \cdot 10^{-6} \cdot T^4$$

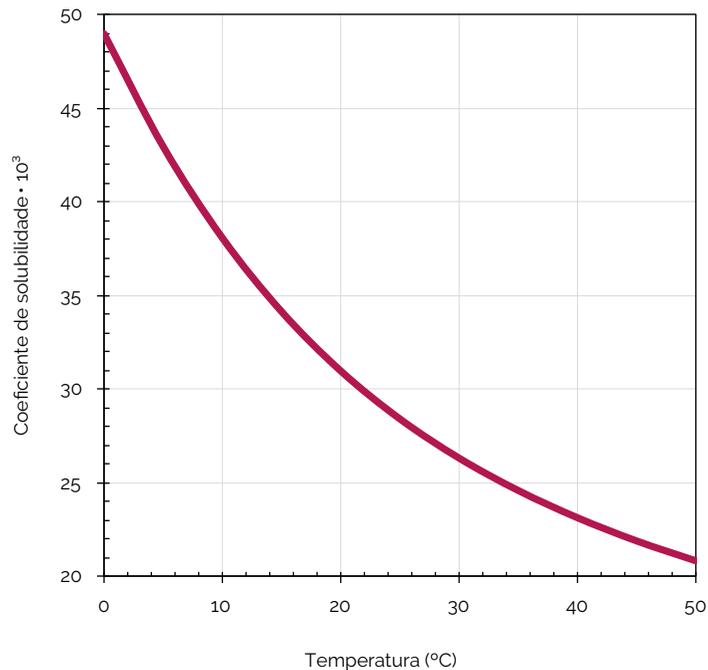


Fig 16.- Variação do coeficiente de solubilidade de Bunsen α para o oxigênio em água

Não existe um coeficiente de solubilidade para o oxigênio no vinho, possivelmente devido à sua variabilidade, pelo que todos os sistemas de medição de oxigênio que oferecem a unidade mg/L especificam que a medição é feita com base na solubilidade do oxigênio na água.

1.3.5.- Unidades de medida da concentração de oxigênio num fluido

A escolha da unidade depende do contexto e das convenções específicas utilizadas em cada domínio de aplicação. As unidades de medida comuns para o oxigênio na sua forma gasosa são as seguintes

- *Oxigênio %*: Refere-se à percentagem de oxigênio presente numa mistura gasosa em relação ao total de gases presentes nessa mistura. É uma medida que indica a proporção de oxigênio em comparação com outros componentes gasosos numa determinada amostra.
- *Saturação % ar*: Medida que indica a percentagem de oxigênio presente num gás em relação à sua capacidade máxima de saturação a uma determinada pressão e temperatura.
- *hectopascal (hPa)*: Equivalente a 100 pascal (Pa). O pascal é a unidade do Sistema Internacional (SI) para a pressão. Um pascal é igual a um newton por metro quadrado (N/m²). É uma unidade de pressão mais pequena do que a atmosfera e é normalmente utilizada em aplicações científicas e técnicas.

- *Milibares (mbar)*: O milibar é uma unidade de pressão equivalente a 0,1 quilopascal ou 1 hectopascal. É normalmente utilizado para medir a pressão atmosférica.
- *Atmosferas (atm)*: A pressão parcial de oxigénio num gás pode ser expressa em atmosferas, que é uma unidade de pressão. Uma atmosfera é aproximadamente igual à pressão atmosférica ao nível do mar, que é de aproximadamente 1013,25 milibares ou hPa.
- *Torr (Torr)*: O torr é uma unidade de pressão utilizada em algumas aplicações científicas e médicas. É igual a 1/760 de uma atmosfera e aproximadamente igual a 1,333 milibares.
- *Partes por milhão (ppm) de O₂*: significa partes por milhão e é utilizado para expressar concentrações de substâncias numa mistura. Uma ppm de O₂ no ar indica que, por cada milhão de partes de ar, existe uma parte de oxigénio. Também é utilizado para exprimir 1 mg/kg ou 1 µL/L.

É importante saber como alternar entre unidades, o que, embora pareça complicado, é fácil e pode ser muito rápido.

Para fazer a troca entre a percentagem de oxigénio (%O₂) e a percentagem de ar saturado (% ar saturado), é necessário recordar a composição do ar e a sua relação com a quantidade de oxigénio presente.

O ar é constituído principalmente por azoto (N₂) e oxigénio (O₂), com vestígios de outros gases. A fração de oxigénio no ar pode ser expressa como a percentagem volumétrica de O₂ no ar seco.

A equação básica para converter entre %O₂ e % de ar saturado é a seguinte:

$$\% \text{ de ar saturado} = \left(\frac{\% \text{O}_2}{20,95} \right) \cdot 100$$

Em que 20,95 é a percentagem de oxigénio por volume no ar seco.

Exemplo 10

Com uma percentagem de oxigénio de 16% (%O₂), a percentagem equivalente de ar saturado pode ser calculada do seguinte modo

$$\% \text{ de ar saturado} = \left(\frac{16}{20,95} \right) \cdot 100 = 76,37\%$$

Isto significa que 16% de oxigénio por volume é equivalente a 76,37% de ar saturado.

É importante notar que esta equação assume que a concentração de outros gases no ar não varia. No entanto, na realidade, a presença de outros gases no ar pode afetar ligeiramente os resultados. Por conseguinte, recomenda-se a utilização desta conversão como uma estimativa aproximada devendo ter em considera-

ção as condições ambientais específicas. Esta equação é válida para a conversão entre %O₂ e % de saturação do ar em condições normais. Se estiver a trabalhar em condições diferentes, como alta pressão ou temperatura, poderão ser necessárias equações ou correcções adicionais.

Para converter a % O₂ gasoso (em massa) para ppm O₂, aproximadamente 21% em volume equivalem a 210.000 ppm O₂. Isto significa que por cada milhão de partes de ar, aproximadamente 210.000 partes são oxigénio.

$$\text{ppm O}_2 = \frac{\% \text{O}_2}{10000} = \% \text{ ar saturado} \cdot \left(\frac{20,95}{100} \right) \cdot \left(\frac{1}{10000} \right)$$

A medida mais comum para expressar a pressão parcial de oxigénio (PO₂) é o hPa, e a sua derivação em %O₂ ou % de saturação do ar é calculada para uma dada temperatura, que determina a pressão de vapor da água (P_{vH₂O}):

$$P_{\text{O}_2} [\text{hPa}] = (P_{\text{atm}} - P_{\text{vH}_2\text{O}}) \cdot \% \text{O}_2 = (P_{\text{atm}} - P_{\text{vH}_2\text{O}}) \cdot \left(\frac{\% \text{ ar saturado}}{100} \right) \cdot 20,95$$

As unidades de medida mais frequentemente utilizadas para o oxigénio dissolvido num líquido são as seguintes

- *Miligramas por litro (mg/L)*: Medida da concentração de oxigénio dissolvido num líquido, expressa em miligramas de oxigénio por litro de líquido. Esta unidade é geralmente utilizada na análise e no controlo da qualidade da água e é, portanto, a mais desejável em enologia. Em alguns casos, utiliza-se µg/L (microgramas por litro) para medir quantidades vestigiais de oxigénio dissolvido.
- *Partes por milhão (ppm)*: Uma unidade de medida que indica a quantidade de oxigénio dissolvido num milhão de partes de líquido. Por exemplo, 1 ppm de oxigénio significa que existe um grama de oxigénio dissolvido em um milhão de gramas (ou um litro) de líquido. Tal como anteriormente, o oxigénio dissolvido vestigial é expresso em ppb (partes por bilião).
- *Miliequivalentes por litro (meq/L)*: Esta unidade é utilizada para expressar a concentração de oxigénio dissolvido sob a forma de equivalentes químicos. Um equivalente de oxigénio é a quantidade de oxigénio que tem a capacidade de reagir com uma quantidade específica de outra substância.
- *Porcentagem de saturação (%)*: Esta medida indica o grau de saturação de oxigénio em relação à capacidade máxima de dissolução do líquido a uma dada temperatura e pressão. Por exemplo, 100% de saturação significa que o líquido atingiu a sua capacidade máxima de dissolução de oxigénio.

Para calcular a concentração de oxigénio dissolvido num vinho a partir da pressão parcial do gás no líquido, pode utilizar-se a Lei de Henry como descrita nas secções anteriores, que estabelece que a concentração de um gás dissolvido num líquido é diretamente proporcional à sua pressão parcial. A equação da Lei de Henry é a seguinte:

$$C = k \cdot P$$

Onde: C: concentração de oxigénio dissolvido no vinho; k: Constante de Henry para o oxigénio no vinho e P: Pressão parcial do oxigénio no vinho.

Exemplo 11

Um vinho está a uma temperatura de 15°C, num ambiente com uma humidade relativa (HR) de 80% sob pressão atmosférica de 1013 hPa.

Etapa 1: Calcular a pressão parcial de oxigénio no vinho. Para tal, a humidade relativa é utilizada para determinar a pressão parcial do vapor de água no ambiente e, em seguida, esta pressão é subtraída do valor da pressão atmosférica.

Pressão de vapor da água à temperatura ambiente: Utilizando a equação de Antoine ou dados tabelados específicos para a água a 15°C, a pressão de vapor da água na saturação é obtida do seguinte modo

$$P_{\text{vH}_2\text{O}} = 13,54 \cdot \exp(16,342 - 3830,183 / (15 + 273,15))$$

Pressão de vapor da água no ambiente = $P_{\text{vH}_2\text{O}} \cdot \text{RH} / 100$

Etapa 2: Calcular a pressão parcial de oxigénio no vinho. Subtrair a pressão de vapor de água ao valor da pressão atmosférica:

$$P_{\text{O}_2, \text{vinho}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{vH}_2\text{O}}$$

Etapa 3: Calcular a concentração de oxigénio dissolvido no vinho. É utilizada a equação da Lei de Henry, considerando a constante de Henry específica para o oxigénio no vinho:

$$C = k \cdot P_{\text{O}_2, \text{vinho}}$$

O valor da constante de Henry (k) dependerá das condições específicas do vinho e pode variar como explicado anteriormente. Pode ser obtido em fontes bibliográficas ou através de estudos específicos para o vinho em causa.

Uma vez conhecido o valor de k, é possível calcular a concentração de oxigénio dissolvido no vinho.

O valor da constante de Henry do oxigénio no vinho nem sempre está disponível, pelo que se utiliza o coeficiente de solubilidade. O mais utilizado é o coeficiente de solubilidade de Bunsen, que permite descrever a solubilidade do oxigénio na água a uma dada temperatura e pressão.

As tecnologias portáteis de medição do oxigénio dissolvido utilizadas atualmente nas adegas, registam a pressão parcial do oxigénio no líquido a medir. Estes sistemas são capazes de converter a pressão parcial de vapor em mg/L de oxigénio dissolvido utilizando o valor do coeficiente de solubilidade do oxigénio na água mediante:

$$c_{\text{O}_2} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] = \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{N}}} \right) \cdot \alpha(T) \cdot 1000 \cdot \frac{M_{\text{O}_2}}{V_{\text{O}_2}}$$

Esta equação pode ser utilizada em conjunto com as equações anteriores e a concentração pode ser determinada a partir da % de saturação do ar:

$$c_{O_2} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] = \left(\frac{P_{\text{atm}} - P_{\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}}}{P_{\text{N}}} \right) \cdot \left(\frac{\% \text{ di aria satura}}{100} \right) \cdot 0.2095 \cdot \alpha(T) \cdot 1000 \cdot \frac{M_{O_2}}{V_{O_2}}$$

Em ambas as equações:

- P_{atm} : pressão atmosférica atual
- P_{N} : pressão normal (1013 mbar)
- 0,2095: teor volumétrico de oxigénio no ar
- $P_{\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}}$: pressão de vapor da água à temperatura T, expressa em Kelvin.
- $\alpha(T)$: coeficiente de absorção de Bunsen à temperatura T; dado em $\text{cm}^3 (\text{O}_2)/\text{cm}^3$
- M_{O_2} : massa molecular do oxigénio (32 g/mol)
- V_{O_2} : volume molar (22,414 L/mol)

1.3.6.- Sistemas de medição

Existem vários sistemas e métodos para medir o oxigénio dissolvido em meios diversos como a água, os alimentos ou os processos industriais. Alguns dos principais sistemas de medição de oxigénio dissolvido em líquidos são apresentados a seguir:

- *Método de Winkler*: O método de Winkler é uma técnica clássica utilizada para medir o oxigénio dissolvido na água. Este método baseia-se na reação química entre o oxigénio dissolvido e uma solução de iodeto de manganês (Mn^{2+}) na presença de álcali e ácido clorídrico. A reação forma um precipitado de óxido de manganês (MnO_2), cuja quantidade é determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio.
- *Eléctrodos de oxigénio*: Os eléctrodos de oxigénio são dispositivos normalmente utilizados para medir o oxigénio dissolvido em líquidos. Estes eléctrodos são constituídos por uma célula eletroquímica que gera uma corrente proporcional à concentração de oxigénio presente. A medição baseia-se na reação química que ocorre no eléctrodo na presença de oxigénio. Os eléctrodos de oxigénio podem ser utilizados tanto em laboratórios como em sistemas de monitorização contínua na produção de vinho em adegas.
- *Método de polarografia*: A polarografia é uma técnica eletroquímica utilizada para medir a concentração de oxigénio dissolvido. Baseia-se na redução do oxigénio num eléctrodo polarizado a um potencial constante. A corrente resultante é medida e utilizada para determinar a concentração de oxigénio dissolvido. Este método é particularmente útil em aplicações industriais e laboratoriais em que é necessária uma monitorização contínua.

- *Medidores ópticos de oxigénio:* Os medidores ópticos de oxigénio ('optrodes') utilizam sensores fluorescentes que emitem um sinal ótico em função da quantidade de oxigénio presente. Estes sensores contêm uma substância luminescente sensível ao oxigénio que emite luz fluorescente em resposta à presença de oxigénio. A intensidade ou o atraso do sinal fluorescente recebido está relacionado com a concentração de oxigénio dissolvido e pode ser medido por um detetor ótico.

Estes são apenas alguns exemplos dos principais sistemas de medição de oxigénio dissolvido. Cada método tem as suas próprias vantagens, limitações e aplicações específicas. A escolha do sistema de medição dependerá das necessidades e das características do ambiente em que a medição é efectuada. Em enologia, os sistemas mais utilizados são os sistemas ópticos porque têm muitas vantagens de utilização, como a possibilidade de utilizar diferentes sondas e sensores.

Os sistemas ópticos baseiam-se no amortecimento dinâmico da fluorescência o que é causado pelo oxigénio gasoso ou dissolvido em vários meios. A equação de Stern-Volmer é uma relação matemática que descreve este amortecimento e permite determinar a concentração de oxigénio a partir de medições de fluorescência.

A equação de Stern-Volmer é expressa da seguinte forma:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV} \cdot [O_2]$$

Onde:

- I: Intensidade da luminescência na presença de oxigénio
- I_0 : Intensidade da luminescência na ausência de oxigénio
- τ : Tempo de decaimento da luminescência na presença de oxigénio
- τ_0 : Tempo de decaimento da luminescência na ausência de oxigénio
- K_{SV} : constante de Stern-Volmer (quantifica a eficiência de extinção e, por conseguinte, a sensibilidade do sensor)
- $[O_2]$: concentração de oxigénio

A equação de Stern-Volmer baseia-se no princípio de que a presença de oxigénio dissolvido no meio provoca uma diminuição da intensidade da fluorescência. Isto deve-se ao facto de o oxigénio interagir com o luminífero e diminuir o tempo de vida do estado excitado, resultando numa redução da intensidade e num atraso da fluorescência observada.

Ao medir a concentração de oxigénio utilizando técnicas de fluorescência, tanto a intensidade como o atraso do sinal podem ser utilizados como parâmetros para determinar a quantidade de oxigénio presente no meio. As principais diferenças entre as duas abordagens são apresentadas a seguir:

- *Intensidade do sinal:* A intensidade da fluorescência refere-se à quantidade de luz emitida pelo luminífero quando excitado num determinado comprimento de onda. Na técnica de medição do oxigénio, a intensidade da fluorescência é medida na presença e na ausência de oxigénio, e a razão entre as duas é utilizada para calcular a concentração de oxigénio dissolvido utilizando a equação de Stern-Volmer.

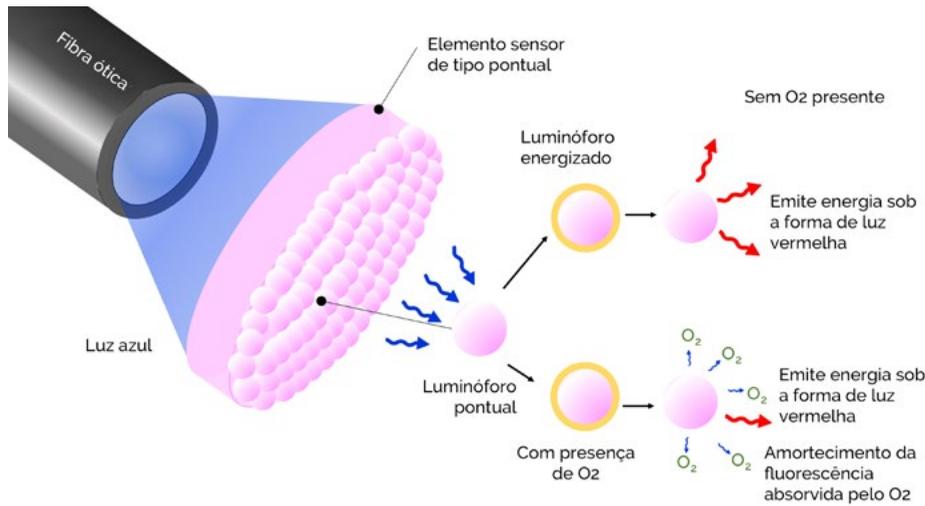


Fig. 17- Supressão dinâmica da fluorescência pelo oxigênio

A vantagem da utilização da intensidade do sinal relaciona-se com o facto de se tratar de uma medida relativamente simples e direta da quantidade de luz emitida pelo luminífero. No entanto, pode estar sujeita a possíveis interferências e alterações na intensidade da fonte de excitação, bem como a variações na geometria de medição e deteção.

- *Atraso do sinal:* O atraso do sinal, também conhecido como tempo de vida da fluorescência ou decaimento da fluorescência, refere-se ao tempo que o luminífero demora a regressar ao estado basal após ter sido excitado. Na presença de oxigénio, a interação entre o oxigénio e o luminífero provoca um encurtamento do tempo de vida da fluorescência.

A utilização do atraso do sinal como parâmetro de medição tem a vantagem de ser menos suscetível a interferências relacionadas com a intensidade da fonte de excitação e da deteção, bem como de ser independente da inconsistência natural no fabrico do sensor (diferenças de espessura e de concentração da substância detectora do luminífero). Atualmente, a grande maioria dos sistemas utiliza o atraso de sinal para a medição do amortecimento da luminescência pelo oxigénio.

É importante notar que a equação de Stern-Volmer pressupõe que o amortecimento da fluorescência é causado exclusivamente pelo oxigénio dissolvido e que nenhum outro fator pode afetar a intensidade da fluorescência. Em aplicações práticas, é necessário ter em conta possíveis interferências e efetuar correcções adicionais, se necessário ².

1.3.7.- Factores que afectam a medição

A medição do oxigénio dissolvido utilizando sistemas como eléctrodos de oxigénio, medidores ópticos ou sensores de fibra ótica pode ser afetada por vários factores. Seguem-se alguns dos factores mais comuns que podem influenciar a precisão e exatidão das medições:

- *Temperatura:* A temperatura do meio pode afetar a solubilidade do oxigénio e, conseqüentemente, a medição. Os sistemas de medição são normalmente calibrados para uma temperatura específica, pelo que é importante ter em conta as variações de temperatura e aplicar as correcções necessárias. Alguns sistemas têm sensores de temperatura incorporados para efetuar estas correcções automaticamente.

- **Pressão:** A pressão do sistema pode afetar a solubilidade do oxigénio. Os sistemas de medição têm geralmente uma medida da pressão atmosférica para corrigir a leitura do sistema, mas é necessário ter em conta que, se estiver a ser medido o teor de oxigénio dissolvido de um sistema fechado (tanque, garrafa) com uma atmosfera de pressão diferente, é essa pressão que deve ser utilizada para corrigir a medição efectuada pelo equipamento. Alguns equipamentos permitem esta correção através de software ou incorporam a capacidade de incluir um sinal de um manómetro exterior ao próprio equipamento.

Um exemplo prático pode ser visto na *Figura 18* durante o rolhamento de uma garrafa de vinho sem alterar a composição do gás que ocupa o topo da garrafa cheia de líquido. Se a pressão atmosférica for assumida como 1 atm = 1013 mbar ou hPa, o oxigénio representa inicialmente 21% dos gases no espaço livre, ou seja, com uma pressão parcial de 212 hPa.

Na fase 2 do rolhamento, quando a rolha tiver sido introduzida o suficiente para vedar o gargalo da garrafa e reduzir o volume livre em um terço, por aplicação da Lei de Boyle determina-se o aumento da pressão do gás no interior para 3/2 com conseqüente aumento da pressão de gás para 1519,5 hPa. Portanto, com 21% de oxigénio a pressão parcial deste será de 319 hPa. Se o líquido na garrafa não consumir o oxigénio dissolvido e este estiver em equilíbrio com a atmosfera, então, de acordo com a Lei de Henry, o líquido terá a mesma pressão parcial de oxigénio que o gás com o qual estava em equilíbrio.

Se observarmos a fase 3, em que os dois fluidos ainda não atingiram o equilíbrio, a rolha entrou completamente no gargalo, reduzindo o volume do espaço livre a um terço do volume inicial. Nesta situação, a pressão do espaço vazio é três vezes superior à pressão inicial e, por conseguinte, a pressão parcial de oxigénio triplica, atingindo 638 hPa.

A fase 4 mostra como as pressões parciais dos dois fluidos foram equilibradas, o que levou a um aumento da pressão parcial de oxigénio no líquido e, conseqüentemente, a uma maior concentração de oxigénio dissolvido.

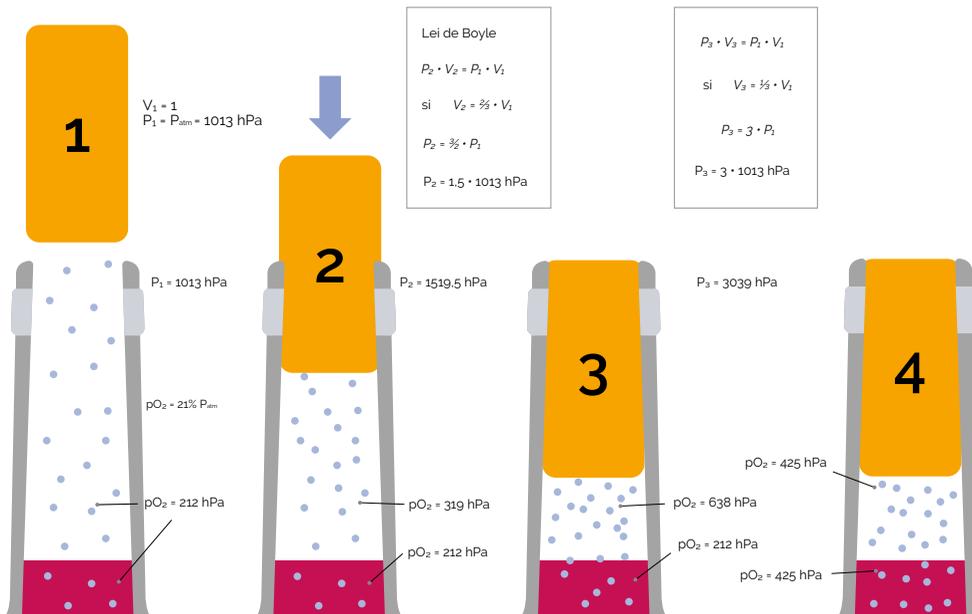


Fig. 18.- Análise da variação do volume do espaço vazio (headspace) durante o rolhamento e sua influência na pressão parcial de oxigénio no headspace e no líquido

- *pH*: O pH do meio também pode influenciar a medição do oxigénio dissolvido. Alguns sistemas podem exigir correcções ou ajustes específicos para diferentes gamas de pH.
- O teor alcoólico do vinho pode afetar a solubilidade do oxigénio. À medida que o teor alcoólico do vinho aumenta, observa-se geralmente uma diminuição da solubilidade do oxigénio. Isto deve-se a vários factores:
 - *Interações moleculares*: O álcool e o oxigénio têm propriedades moleculares diferentes e podem interagir entre si. À medida que a concentração de álcool no vinho aumenta, ocorrem interações moleculares que podem dificultar a solubilidade do oxigénio. Estas interações podem incluir a formação de agregados moleculares ou a competição entre o álcool e o oxigénio pelos locais de solvatação na solução.
 - *Efeito da viscosidade*: O aumento do teor de álcool no vinho pode levar a um aumento da viscosidade do líquido. Uma maior viscosidade pode dificultar a difusão do oxigénio através da solução, o que reduz a sua solubilidade. A viscosidade pode estar relacionada com o teor alcoólico e com outros componentes presentes no vinho, como os açúcares e os polifenóis.
 - *Alterações na estrutura da solução*: À medida que o teor de álcool aumenta, ocorrem alterações na estrutura da solução do vinho. Estas alterações podem afetar a capacidade do oxigénio para se dissolver e interagir com outros componentes presentes no vinho, tais como ácidos, açúcares e polifenóis. As mudanças na estrutura podem alterar as propriedades físico-químicas da solução e, conseqüentemente, a solubilidade do oxigénio.

É importante notar que a influência do teor alcoólico na solubilidade do oxigénio pode depender de outros factores presentes no vinho, como a acidez, o pH, os açúcares e os compostos fenólicos. Além disso, os diferentes tipos de vinho (branco, tinto, espumante, etc.) podem ter perfis de composição diferentes, o que pode afetar a relação entre o teor alcoólico e a solubilidade do oxigénio.

- Os fenóis no vinho podem influenciar a solubilidade do oxigénio de várias formas. Os fenóis são compostos químicos encontrados nas películas e nas sementes das uvas, Estes compostos são conhecidos pela sua capacidade de interagir com o oxigénio e afetar o seu comportamento no vinho. Algumas das formas pelas quais os fenóis podem afetar a solubilidade do oxigénio são explicadas abaixo:
 - *Absorção direta de oxigénio*: Os fenóis, como os taninos, podem ter uma afinidade com o oxigénio e absorvê-lo diretamente no vinho. Isto reduz a quantidade de oxigénio livre disponível na fase líquida, o que, por sua vez, pode diminuir a solubilidade do oxigénio. Os polifenóis com grupos funcionais catecol e galato são particularmente eficazes na eliminação direta do oxigénio.
 - *Formação de complexos*: Os fenóis podem formar complexos com o oxigénio dissolvido no vinho. Estes complexos podem diminuir a disponibilidade de oxigénio para reagir com outros componentes do vinho e assim reduzir a solubilidade do oxigénio. A formação de complexos entre os fenóis e o oxigénio pode também ser responsável pela estabilização da cor e pela prevenção da oxidação indesejável em alguns vinhos.
 - *Modificação das propriedades do meio*: Os fenóis podem afetar as propriedades físico-químicas do vinho, como a viscosidade, o pH e a capacidade antioxidante. Estas alterações podem influenciar a solubilidade do oxigénio. Por exemplo, os fenóis podem aumentar a viscosidade do vinho, o que dificulta a difusão do oxigénio através do líquido e reduz a sua solubilidade.

Em resumo, os compostos fenólicos presentes no vinho podem afetar a solubilidade do oxigénio através da absorção direta de oxigénio, da formação de complexos e da modificação das propriedades do meio. Estes efeitos podem ter implicações na estabilidade e na qualidade do vinho, bem como na sua capacidade de envelhecimento e no desenvolvimento do aroma.

- *Manutenção e calibração:* A manutenção adequada dos sistemas de medição, incluindo a limpeza e calibração regulares, é essencial para medições precisas e fiáveis do oxigénio dissolvido. Os eléctrodos de oxigénio, por exemplo, podem exigir uma limpeza e calibração regulares com soluções padrão.

1.3.8.- Calibração do equipamento de medição do oxigénio dissolvido

A calibração dos sensores de oxigénio constitui um processo importante para garantir medições precisas e fiáveis. Normalmente, o zero do sensor é estabelecido e o declive é definido para determinar o valor dentro do intervalo de medição do sensor.

O procedimento geral de calibração para este tipo de sensor é descrito aqui:

- *Preparação de soluções de referência:* São preparadas soluções de referência com concentrações conhecidas de oxigénio dissolvido. Estas soluções podem ser obtidas a partir de misturas gasosas de oxigénio e água desgaseificada, ou através de métodos químicos para gerar soluções com concentrações conhecidas de oxigénio. É importante assegurar que as soluções de referência estejam bem preparadas e estáveis.
- *Definição das condições de calibração:* As condições de calibração, como a temperatura e o pH, são definidas de acordo com as condições em que serão efectuadas as medições subsequentes.
- *Imersão do sensor na solução de referência:* O sensor é imerso na solução de referência preparada e aguarda-se a estabilidade do sinal do sensor na solução. Isto pode demorar alguns minutos para permitir que a resposta do sensor atinja uma leitura constante.
- *Ajuste da leitura do sensor:* A leitura do sensor é ajustada para corresponder à concentração conhecida de oxigénio dissolvido na solução de referência. Isto pode envolver a calibração da leitura para zero (para a solução sem oxigénio) e para um ponto de regulação conhecido (para a solução com uma concentração específica de oxigénio).
- *Verificação e ajustamento adicionais:* A precisão da calibração é verificada através da realização de medições adicionais em uma ou duas soluções de referência adicionais com concentrações conhecidas de oxigénio dissolvido. Se necessário, é efectuado um ajustamento adicional para melhorar a precisão da calibração.
- *Registo de dados de calibração:* Os valores de calibração, incluindo leituras do sensor nas concentrações conhecidas de oxigénio dissolvido das soluções de referência, são registados. Estes dados de calibração são depois utilizados para corrigir as medições efectuadas com o sensor durante a utilização normal.

É importante efetuar a calibração com regularidade, seguindo as recomendações do fabricante do sensor e tendo em conta as condições específicas de utilização. A frequência da calibração pode variar em função de factores como a estabilidade (o desvio da medição ao longo do tempo é normalmente publicado pelos fabricantes de sensores) e a precisão do sensor, bem como as condições ambientais e a aplicação específica.

Além disso, é aconselhável efetuar verificações de calibração durante a utilização do sensor através de medições em soluções de referência conhecidas ou em amostras controlo. Isto permite detetar possíveis desvios e efetuar os ajustes necessários para manter a precisão das medições de oxigénio dissolvido.

1.3.8.1.- Ajuste do zero

O ajuste do zero em sistemas de medição de oxigénio dissolvido é um passo importante para garantir medições precisas e fiáveis. Existem várias opções para este ajuste, dependendo do tipo de sensor e do equipamento utilizado. Algumas das opções mais comuns são descritas abaixo:

- *Ajuste em gás:* Esta opção envolve a imersão do sensor em gás, no qual se assume que o oxigénio dissolvido (N_2 , Ar, CO_2) está ausente. Esta é uma opção rápida e fácil, uma vez que não requer a preparação de soluções de referência. A leitura do sensor é fixada em zero na presença do gás de referência para calibração e na ausência de vapor de água no mesmo (humidade).
- *Ajuste em água desgaseificada:* Nesta opção, o sensor é imerso em água previamente tratada para remoção de qualquer oxigénio dissolvido. A água desgaseificada pode ser preparada fervendo a água para remover vestígios de oxigénio e arrefecendo-a em seguida, ou borbulhando azoto puro na água, o que pode demorar algum tempo. A leitura do sensor é definida para zero nesta solução, assumindo que não está presente qualquer oxigénio dissolvido.
- *Ajuste em solução química desoxigenada:* Esta opção envolve a preparação de uma solução química desoxigenada contendo um agente redutor para remover o oxigénio dissolvido. O sensor é imerso nesta solução e a leitura é ajustada para zero. Este método oferece maior precisão do que as opções anteriores, uma vez que o oxigénio dissolvido é ativamente removido. Uma alternativa envolve a utilização de uma solução de bissulfito a 2% recentemente preparada. Uma outra possibilidade, recomendada por um dos principais fabricantes (Presens GmbH), consiste em adicionar a um balão 1 g de sulfito de sódio (Na_2SO_3) e 50 μ L de solução-padrão de nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$) (concentração em massa (Co) = 1000 mg/L; em ácido nítrico 0,5 mol/L). Dissolve-se a mistura salina em 100 mL de água. O oxigénio é removido da água devido a reação química do oxigénio com Na_2SO_3 . O oxigénio adicional, que se difunde do ar para a água, é removido pelo excesso de Na_2SO_3 . O cobalto é utilizado como catalisador para acelerar e completar a reação do sulfito com o oxigénio. Em seguida, fecha-se o frasco com uma tampa de rosca e agita-se durante cerca de um minuto para dissolver o Na_2SO_3 e para assegurar que a água está isenta de oxigénio. O recipiente deve ser mantido fechado com uma tampa de rosca após uso para minimizar a incorporação de oxigénio. O prazo de validade da solução é de cerca de 96 horas, desde que o recipiente esteja fechado com a tampa de rosca.

Recomenda-se que o ajuste do zero seja efectuado regularmente, seguindo as instruções do fabricante e tendo em conta as condições específicas de utilização. Isto ajuda a manter a exatidão da medição e a compensar qualquer possível desvio ou variação do sensor.

1.3.8.2.- Calibração do declive ou da resposta do sensor

A calibração do declive em sistemas de medição de oxigénio dissolvido refere-se ao ajuste da resposta do sensor para corresponder à concentração conhecida de oxigénio numa solução de referência, ou seja à relação entre o sinal de saída do sensor e a concentração de oxigénio dissolvido.

A calibração do declive é necessária para garantir medições precisas e lineares ao longo da gama de trabalho das concentrações de oxigénio dissolvido. Descrevem-se em seguida algumas opções comuns para a calibração do declive:

- *Soluções de referência com diferentes concentrações conhecidas:* São utilizadas soluções de referência com diferentes concentrações conhecidas de oxigénio dissolvido para estabelecer uma relação linear entre o sinal do sensor e a concentração de oxigénio. As respostas do sensor são medidas para cada solução de referência e é criada uma curva de calibração utilizando os dados obtidos. Esta curva é então utilizada para converter as leituras do sensor em concentrações de oxigénio dissolvido.

- *Geradores de oxigénio controlados:* Os geradores ou misturadores de gás são utilizados para gerar diferentes concentrações conhecidas de oxigénio dissolvido numa solução de referência. Estes geradores de oxigénio são ajustados para gerar níveis específicos de oxigénio e a resposta do sensor é medida para cada nível. Os dados obtidos são utilizados para criar uma curva de calibração e efetuar uma correção correspondente às medições do sensor.
- *Padrões certificados:* São utilizados padrões certificados de concentrações conhecidas e certificadas de oxigénio dissolvido. Estes padrões são produzidos por organizações reconhecidas e são rastreáveis a um sistema de referência internacional. A resposta do sensor é medida para cada padrão e a informação é utilizada para estabelecer uma relação linear entre o sinal do sensor e a concentração de oxigénio dissolvido.

Na prática, o declive pode ser obtido em água ou em gás. Quando a gama do sensor permite efetuar medições dos níveis de oxigénio no ar a calibrar, a calibração é efectuada no ar. Para uma calibração de ar 100% saturado ou 21% de O₂ é necessário conhecer a humidade relativa do ar. Como a leitura da HR não é geralmente muito exacta, o ideal é realizá-la em ar seco ou saturado de água.

A calibração com 100% de ar saturado de água é utilizada como referência para estabelecer a leitura máxima do sensor de oxigénio dissolvido. O processo geral de calibração de 100% de ar saturado de água é descrito abaixo:

- *Preparação do sistema:* Certificar-se de que o sensor e o equipamento de medição estão limpos e em boas condições de funcionamento. Limpar o sensor de acordo com as instruções do fabricante para evitar qualquer interferência com a medição.
- *Imersão do sensor em água desgaseificada:* Imergir o sensor numa amostra de água desgaseificada. A água desgaseificada pode ser obtida fervendo água destilada e depois arrefecendo-a para remover qualquer oxigénio dissolvido. Isto assegura que a amostra de água não contém oxigénio adicional que possa interferir com a medição.
- *Estabelecimento das condições de calibração:* Certificar-se que a amostra de água e o sensor estão à mesma temperatura e estabilizá-los durante o tempo que permita que atinjam a mesma temperatura. Isto é importante porque a solubilidade do oxigénio na água varia com a temperatura.
- *Preparação de ar saturado:* Utilizar um gerador de ar ou uma fonte de ar comprimido para gerar ar saturado com água. O ar saturado contém a quantidade máxima de oxigénio dissolvido que pode existir a uma determinada temperatura e pressão.
- *Ligação de ar saturado ao sensor:* Ligue a fonte de ar saturado ao sensor, certificando-se de que não existem fugas e de que o fluxo de ar é constante.
- *Estabilização e registo da leitura do sensor:* Permite que o sensor estabilize no ar saturado durante tempo suficiente para obter uma leitura estável. Registar a leitura do sensor, que deve ser a leitura máxima ou próxima de 100% de saturação.

É importante seguir as instruções do fabricante do sensor e do equipamento utilizado para efetuar corretamente a calibração com ar saturado de água a 100%. A calibração deve ser efectuada em condições controladas e repetida periodicamente para garantir medições precisas e fiáveis.

É importante seguir as instruções do fabricante do sensor e do equipamento utilizado para efetuar corretamente a calibração do declive. Além disso, é aconselhável efetuar a calibração do declive com regularidade,

seguinto as recomendações do fabricante e tendo em conta as condições específicas de utilização. Isto ajuda a manter a precisão e a linearidade das medições de oxigénio dissolvido.

1.4.- Referências

1. Hitchman, M. L. Measurement of dissolved oxygen. In *Chemical analysis* **1978** (Issue 49). Wiley.
2. del Alamo-Sanza, M., Pando, V., & Nevares, I. Investigation and correction of the interference of ethanol, sugar and phenols on dissolved oxygen measurement in wine. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 809, 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.11.053>



Capítulo 2

Efeito do oxigénio nos mostos e nos vinhos

Ana María Martínez Gil
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid

2.1.- Introdução

2.2.- Reactividade do oxigénio

2.3.- Substratos susceptíveis à oxidação

2.4.- Mosto (oxidação enzimática e hiperoxidação)

2.5.- Fermentação (alcoólica e maloláctica)

2.6.- Maturação dos vinhos

2.6. 1.- Efeito do oxigénio no aroma do vinho

2.6.1.2.- O aroma dos vinhos brancos

2.6.1.3.- O aroma dos vinhos tintos

2.6. 2.- Efeito do oxigénio na cor do vinho

2.6.2.1.- A cor dos vinhos brancos

2.6.2.2.- A cor dos vinhos tintos

2.7.- Conclusões

2.8.- Referências

2.1.- Introdução

O oxigénio (aproximadamente 21% do ar) desempenha um papel crucial em muitas reacções metabólicas e químicas, pelo que é de grande importância no processo de vinificação, desde a colheita da uva até ao engarrafamento do vinho e mesmo no momento do consumo. É praticamente impossível evitar completamente o contacto oxigénio-vinho, pois este é um elemento chave na produção de vinhos de qualidade, que influencia drasticamente a composição do vinho, sendo objeto de estudo e controlo por parte de investigadores e enólogos especializados.

O oxigénio é muitas vezes conhecido como um "inimigo" do vinho porque é responsável pela oxidação, acastanhamento e aromas relacionados com a oxidação, etc., mas por vezes é considerado um "aliado" porque

melhora a viabilidade das leveduras, melhora e estabiliza a cor dos vinhos tintos, melhora o aroma do vinho, elimina os aromas redutores indesejáveis e equilibra as sensações de adstringência e amargor. O oxigénio está presente durante todo o processo de vinificação e a sua influência positiva ou negativa no vinho depende principalmente da quantidade de oxigénio a que é exposto, da quantidade de oxigénio dissolvido, do tempo de incorporação, do tempo de dissolução e das características do vinho. Devido a todos os factores envolvidos, não é fácil determinar a quantidade de oxigénio necessária para produzir um vinho, minimizando todos os efeitos negativos e maximizando a qualidade. Por conseguinte, a exposição do vinho a oxigénio ou o contacto não controlado com o oxigénio requer uma compreensão clara dos seus efeitos, tanto a curto como a longo prazo.

2.2.- Reactividade do oxigénio

O oxigénio é o principal responsável pelo processo de oxidação através do qual ocorre a transferência de electrões. O estado fundamental em que se encontra o oxigénio molecular é designado por configuração triplete, o que significa que tem dois electrões não emparelhados. Esta configuração limita a reatividade do oxigénio, impedindo-o de reagir diretamente com compostos de vinho susceptíveis de oxidação, uma vez que todos os seus electrões estão emparelhados. No entanto, a adição de um único eletrão dos metais de transição e dos radicais ultrapassa esta limitação, levando à formação de radicais livres de superóxido (O_2^-) e de peróxido (O_2^{2-})^{1,2,3} (Figura 2.1). Este fenómeno faz com que o oxigénio esteja envolvido em várias reacções no vinho e indica o papel importante dos metais de transição como catalisadores ou iniciadores de reacções de oxidação, sendo o ferro e o cobre particularmente importantes⁴⁻⁵ (Figura 2.2). Os metais no vinho podem complexar-se com compostos do vinho, como as proteínas, as pectinas, o ácido tartárico e os fenóis, pelo que a disponibilidade dos metais pode mudar com o passar do tempo assim como e o seu estado de polimerização, alterando a suscetibilidade do vinho à oxidação. Uma vez que o metal é oxidado, o estado reduzido é regenerado através do ciclo redox pelos fenóis, permitindo que o mecanismo de oxidação continue (Figura 2.2). A redução do oxigénio molecular ao pH do vinho conduz à formação de vários compostos intermédios, o radical hidroperoxilo (HO_2^\cdot), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e o radical hidroxilo (HO^\cdot), dando finalmente origem à água (H_2O), o que requer o ganho de quatro electrões^{1,2} (Figura 2.1).

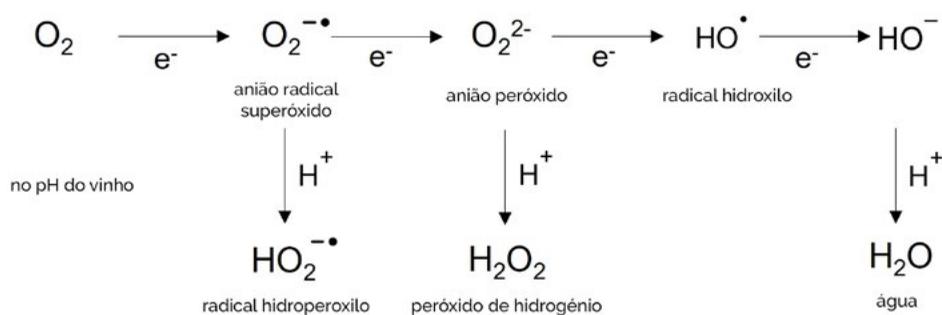


Fig 2.1.- Reacções de redução do oxigénio e principais radicais envolvidos no ciclo de oxidação^{1,2,3}

2.3.- Substratos susceptíveis à oxidação

A oxidação ocorre devido à reacção entre o oxigénio e os compostos antioxidantes que podem ser encontrados nas uvas, formados durante a fermentação ou adicionados durante o processo⁶. Entre os principais substratos oxidáveis do vinho encontram-se os compostos fenólicos, mas também o etanol, o ácido tartárico, os tióis e o ácido ascórbico^{1-2,5,7}. Entre os aditivos, o dióxido de enxofre (SO_2) é o principal composto adicionado ao vinho devido às suas características antioxidantes e anti-sépticas.

O radical hidroperoxilo desempenha um papel importante na oxidação do vinho porque é responsável pela oxidação dos orto-difenóis em quinonas, gerando peróxido de hidrogénio que é extremamente reativo e pode interagir com todos os substratos susceptíveis de oxidação, reage com o ião bissulfito e é responsável pelo início da reacção de Fenton⁸⁻⁹ (Figura 2.2). O radical hidroxilo reage com as espécies oxidáveis independentemente da sua concentração e reage assim com os principais compostos do vinho⁹ (Figura 2.2).

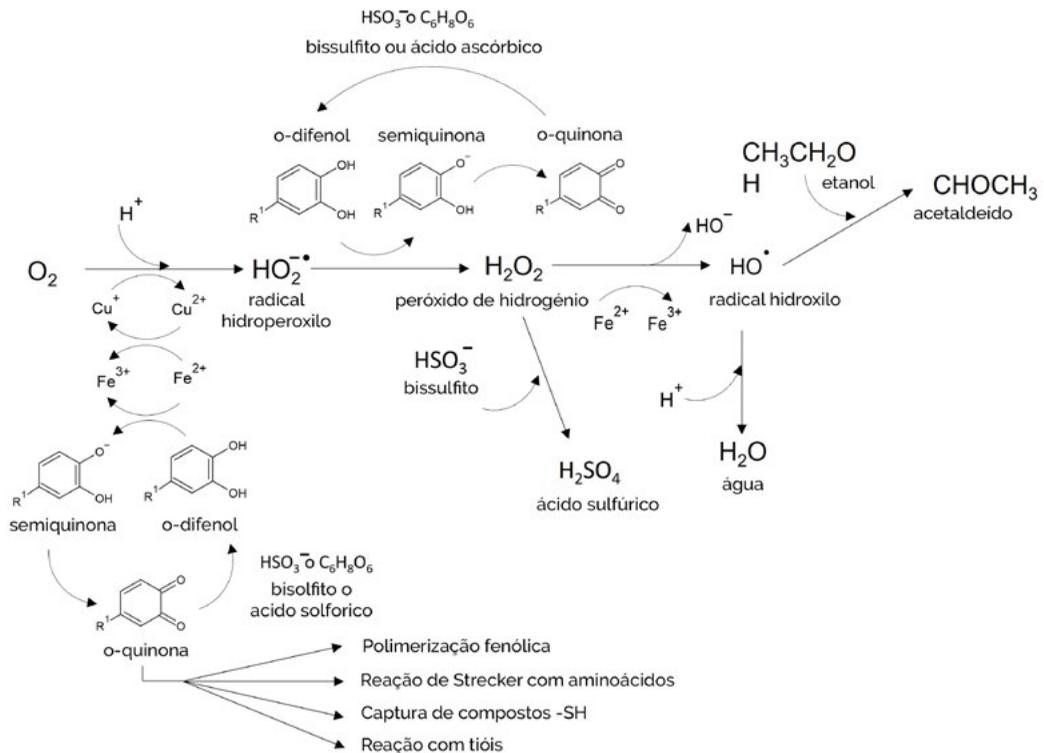


Fig. 2.2.- Reações de redução do oxigénio no vinho e principais radicais envolvidos ^{3,7,10}

Os compostos fenólicos são importantes na qualidade de um vinho, pois são responsáveis por características sensoriais, como a cor, a estrutura, o corpo e a adstringência. As reações dos compostos fenólicos que ocorrem na presença de oxigénio alteram o perfil químico e sensorial dos vinhos ⁷, dando início a uma cascata de transformações químicas que terminam com uma diminuição da qualidade ou deterioração do vinho. Estes compostos têm origem nas uvas ou no envelhecimento do vinho em madeira, caracterizam-se por terem pelo menos um anel benzénico e um ou mais grupos hidroxilo e classificam-se, de acordo com o seu tamanho e complexidade, em dois grupos principais: flavonóides e não-flavonóides (Figura 2.3). Os não-flavonóides são compostos pequenos e simples que agrupam várias famílias, como os ácidos fenólicos (cinâmico e benzoico) e os estilbenos. Em contrapartida, os flavonóides têm uma estrutura mais complexa e, consoante os diferentes estados de oxidação e os substituintes do heterociclo, são classificados em flavanóis, flavonóis e antocianinas ³ (Figura 2.3). A quantidade de compostos fenólicos nos vinhos tintos é consideravelmente mais elevada do que nos vinhos brancos, estimada entre

1000 e 5000 mg/L nos vinhos tintos e entre 200 e 500 mg/L nos vinhos brancos ³. Por conseguinte, o contacto com o oxigénio no caso dos vinhos tintos não é tão crítico como no caso dos vinhos brancos, posto que a sensibilidade destes à oxidação se deve à baixa concentração de compostos fenólicos. O radical hidroperoxilo não é suficientemente reativo para remover hidrogénio de muitos substratos, exceto os fenóis devido às suas boas propriedades doadoras de hidrogénio ⁷ (Figura 2.2), o que os coloca entre os compostos mais redutores no vinho, sendo os principais substratos para a oxidação. A reatividade entre os compostos fenólicos e as espécies reactivas de oxigénio depende da capacidade de cada composto fenólico em formar um produto estável. Quase todos os fenóis do vinho têm grupos funcionais muito reactivos ao radical hidroperoxilo, como o ácido cafeico, a catequina, a epicatequina, o galato de epicatequina, o ácido gálico, as proantocianidinas, os taninos hidrolisáveis e a quercetina ⁷. No entanto, outros fenóis, como os monofenóis e os seus equivalentes meta-di-fenol, os fenóis com derivados especialmente metoxi ou o malvidina-3-glicosídeo (antocianina principal) não são tão facilmente oxidáveis ⁷.

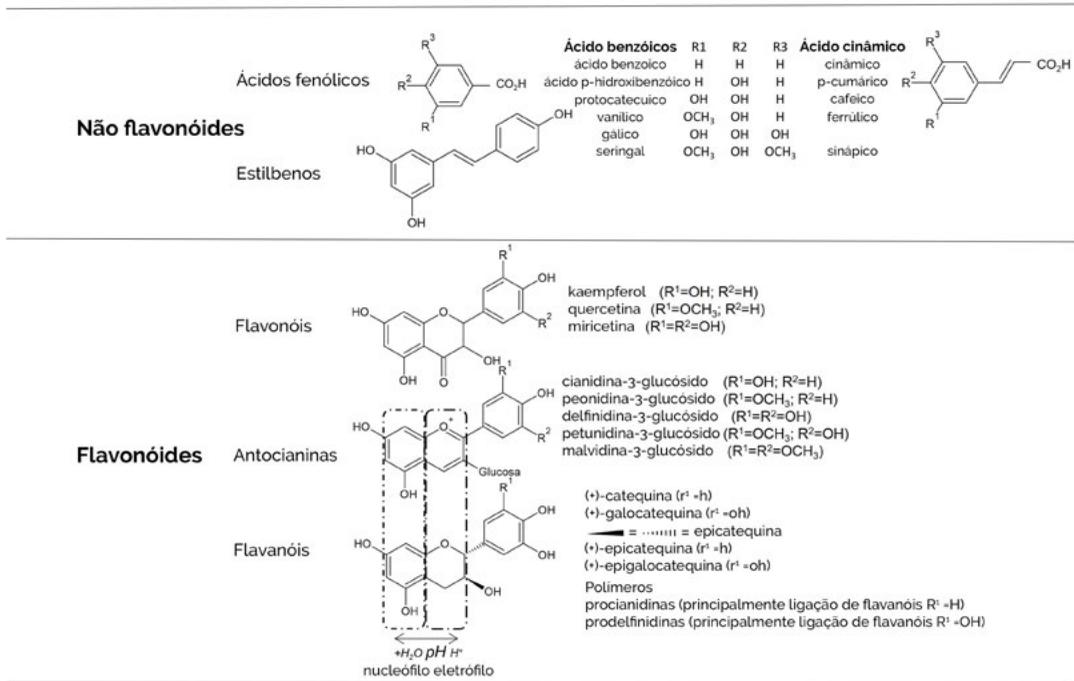


Fig. 23.- Compostos não flavonóides e flavonóides mais comuns no vinho ^{3,11}

O **ácido tartárico** é o principal ácido das uvas e dos vinhos, encontrando-se normalmente entre 1-6 g/L, e o **etanol** é o principal álcool dos vinhos, 9-15 %v/v. Estes dois compostos são significativos, tanto pela sua concentração como pela importância dos produtos obtidos pela sua oxidação, o ácido glicóxico e o acetaldeído, respetivamente (Figura 2.4). O ácido glicóxico pode reagir com os flavanóis para dar origem a compostos incolores que desidratam para formar xantenos que, por oxidação, dão origem a sais de xantano, de cor castanha-amarelada. Uma antocianina pode ser ligada ao intermediário catequina para formar uma estrutura vermelha estável ao longo do tempo ^{3,13}. O acetaldeído reage com muitos componentes do vinho (Figura 2.4), influenciando as suas características sensoriais ¹⁴ que serão discutidas ao longo do capítulo.

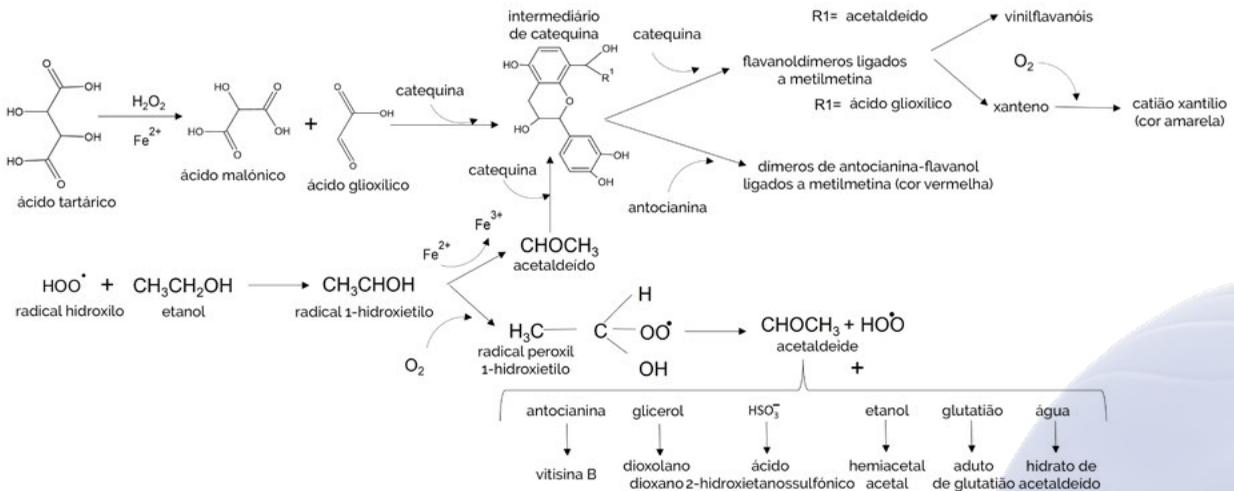


Fig. 2.4.- Oxidação do ácido tartárico e do etanol ^{3,9,12,14}

Os tióis reagem muito rapidamente com as quinonas regenerando os orto-difenóis, impedindo a sua polimerização e, conseqüentemente, o acastanhamento do vinho. A glutatona é o tiol que se encontra em maior concentração nos vinhos e pode reduzir as o-quinonas para formar o ácido 2-S-glutationil caftárico incolor, também conhecido como grape reaction product (GRP) ^{3,15} (Figura 2.5). A glutatona reage com as quinonas de oxidação protegendo os restantes tióis ou outros compostos voláteis de reagir com eles, deste modo preservando os aromas do vinho ^{9,16,17,18}. A glutatona também reduz o impacto do aroma devido à presença de sotolon formado durante o envelhecimento oxidativo ¹⁶. Para além disso, pode ter um efeito positivo na cor do vinho branco, prevenindo nuances na cor durante o envelhecimento ^{16,1}.

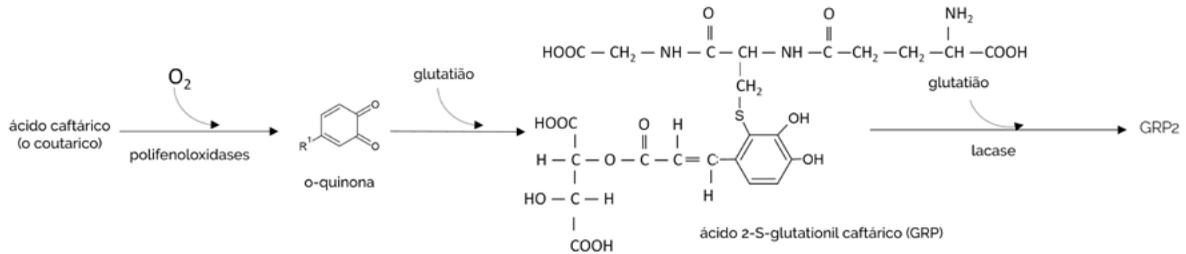


Fig 2.5.- Grape reaction product (GRP) ^{3,15}

O ácido ascórbico, que se encontra naturalmente nas uvas ou pode ser adicionado, desaparece praticamente durante a vinificação porque reage com o oxigénio e as quinonas. O ácido ascórbico não é um antioxidante tão forte quanto o ácido sulfuroso, mas pode também reverter as quinonas em fenóis (Figura 2), embora possa também ter o efeito inverso, dependendo da sua concentração ⁷. Sob condições ricas em oxigénio, é rapidamente oxidado em ácido dehidroascórbico, produzindo peróxido de hidrogénio ³ (Figura 2.6) que pode iniciar a reação de Fenton, actuando como um pró-oxidante em vez de um antioxidante nos vinhos, em determinadas condições. Além disso, o ácido dehidroascórbico degrada-se rapidamente produzindo ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos que podem afetar o aroma e acelerar o acastanhamento dos vinhos brancos ^{3,20}. Este ácido dehidroascórbico pode sofrer adição nucleofílica pelo enxofre (Figura 2.6). Por isso, normalmente só é adicionado como antioxidante aos vinhos brancos antes do engarrafamento e misturado com dióxido de enxofre. Foi também observado que os produtos de degradação do ácido ascórbico podem reagir com (+) catequinas para formar catiões de xantano coloridos que contribuem para o acastanhamento do vinho ^{3,21} (Figura 2.6).

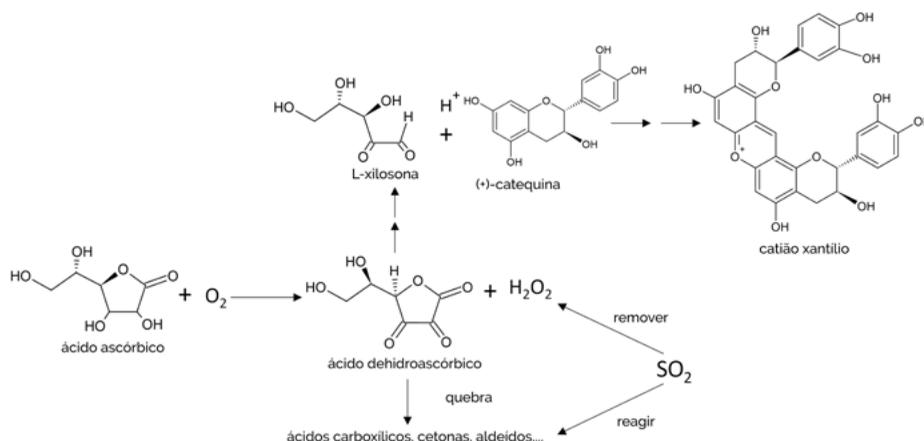


Fig. 2.6.- Oxidação do ácido ascórbico ^{3,20}

A adição de **dióxido de enxofre (SO₂)** é comum para evitar a deterioração antimicrobiana e a oxidação química dos vinhos, uma vez que impede a oxidação enzimática e não enzimática ⁶. Nas condições de pH do vinho o íão bissulfito (HSO₃⁻) é a forma mais abundante representando 94-99%. No vinho pode ligar-se ao acetaldeído, às antocianinas, ao ácido pirúvico, ao ácido glutárico, à glucose ou a compostos fenólicos como o ácido cafeico e o ácido p-cumárico, a compostos voláteis como os ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, -damascenona, -ionona, entre outros compostos ⁶. A adição de 50 mg/L de SO₂ provoca uma redução da atividade da polifenol oxidase em 75-90% ², mas é necessária uma dose mais elevada para inibir eficazmente a atividade da lacase ¹. O SO₂ pode limitar as reacções de oxidação química, mas ao pH do vinho a reação do O₂ com o SO₂ é muito lenta e desprezável sendo a auto-oxidação do SO₂ bloqueada pelos fenóis ^{2,22}. No entanto, um dos efeitos mais importantes do SO₂ no vinho é reagir com o H₂O₂ ^{2,22-24} (*Figura 2.7*) formado durante a oxidação dos fenóis, o que reduz o potencial de oxidação e limita a reação de Fenton, inibindo a formação de acetaldeído (*Figura 2.2*).

Os efeitos antioxidantes do SO₂ e dos fenóis são complementares: o SO₂ é necessário para eliminar o produto de oxidação dos fenóis (H₂O₂) e os fenóis são responsáveis pela eliminação dos radicais oxidantes do SO₂. Em suma, a presença de ambos é necessária para evitar a oxidação do vinho. Além disso, o SO₂ tem a capacidade de reduzir as o-quinonas oxidadas à sua forma reduzida, acelerando assim o consumo de oxigénio no vinho ^{2,6,22} (*Figuras 2.2 e 2.7*). Outra função importante do SO₂ na oxidação química é a de se ligar, de forma reversível, a acetaldeído, a outros aldeídos e a cetonas ⁷ (*Figura 2.7*). Estas reacções são muito importantes a nível sensorial, uma vez que, quando os aldeídos formam adutos com o SO₂, não serão detetados. À medida que o vinho oxida, o SO₂ livre é consumido do meio e o equilíbrio pode deslocar-se para as formas livres dos aldeídos. A interação entre o SO₂ e o O₂ é bastante complexa e os metais como o ferro e o cobre têm um forte efeito nos mecanismos oxidativos que envolvem o SO₂, o O₂ e os fenóis ²². Além disso, o enxofre aumenta a solubilidade das moléculas fenólicas ^{1,2}.

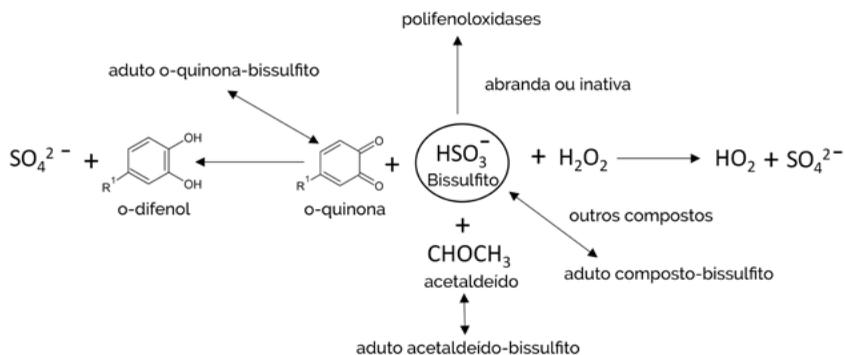


Fig. 2.7.- Interação do enxofre SO₂ com os diferentes compostos do vinho ^{2,22,23}

Segue-se uma breve descrição dos efeitos mais importantes do oxigénio no processo de vinificação, desde a entrada das uvas na adega até ao engarrafamento do vinho.

2.4.- Mosto (oxidação enzimática e hiperoxidação)

O oxigénio entra em contacto com o mosto durante o processamento da uva, provocando a oxidação dos compostos fenólicos, devido a oxidações enzimáticas e não enzimáticas que levam à formação de o-quinonas, sendo que nas fases iniciais as enzimas desempenham o papel mais importante ² dado que a reação química é lenta. Essas oxidações enzimáticas são muito rápidas na presença da enzima, do O_2 e do substrato fenólico, podendo ocorrer em minutos ou horas, pelo que se deve ter extremo cuidado, especialmente nas castas de uva muito sensíveis à oxidação, como algumas variedades brancas.

As enzimas mais relevantes na oxidação dos compostos fenólicos e, portanto, no seu acastanhamento, são as polifenoloxidases, como a tirosinase que, através da atividade da cresolase, oxida os monofenóis em orto-difenóis e, através da atividade da catecolase, oxida os orto-difenóis em o-quinonas ²⁴ (Figura 2.8). No caso

das uvas infectadas pelo fungo *Botrytis cinerea*, acresce a presença de lacase ²⁵. Esta última enzima é mais perigosa, pois pode oxidar uma vasta gama de compostos fenólicos e outros substratos, é mais resistente ao SO_2 , sendo mais ativa em condições de pH baixo e a níveis de álcool do vinho ^{1,25}. Apesar disso, observou-se que o escurecimento e o consumo de oxigénio entre mostos de uvas sãs e infectadas não são muito diferentes ^{1,25}. O papel de outras enzimas, como as peroxidases, no acastanhamento dos mostos é negligenciável, sendo apenas importante quando coexistem com as polifenol oxidases, porque aumentam a degradação dos fenóis ²⁻³. A atividade enzimática pode ser diminuída ou inibida pela adição de SO_2 (descrita acima), pela sedimentação (uma vez que esta atividade está associada a componentes sólidos), pela clarificação com bentonite (diminui em 30%, mas também remove a glutatona), pelo aquecimento (temperaturas na gama 45-65°C destroem as enzimas) ^{1,26}.

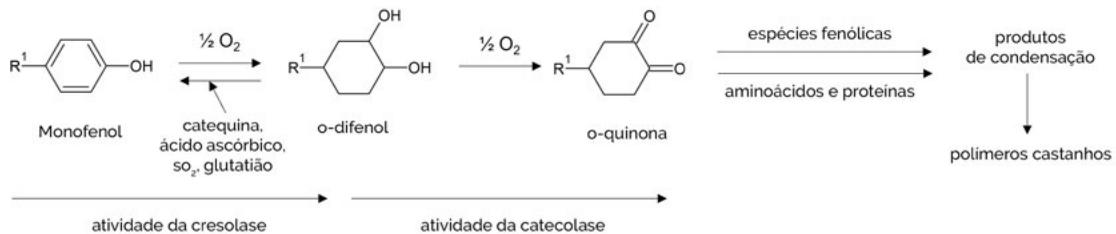


Fig. 2.8.- Atividades oxidativas da tirosinase ^{3,12,25}

Os principais substratos para estas enzimas de oxidação são os derivados do ácido cinâmico, o ácido caftárico e o ácido coutárico, presentes principalmente na polpa das uvas, e os flavonóides (catequina e taninos condensados) localizados no engaço, peles e grainhas ^{1,26}. O ácido cafeico desempenha um papel importante na oxidação devido à sua concentração e ao facto de poder ser oxidado pela tirosinase formando a quinona correspondente (Figura 2.5). Esta quinona, forma o GRP com o glutatião, um substrato não oxidável pelas polifenol oxidases mas sim pela lacase. Quanto mais elevado for o teor de ácido hidroxicinâmico e mais baixo o teor de glutatião, mais o mosto sofrerá oxidação e escurecimento, pelo que a relação entre os dois é um indicador da suscetibilidade a este fenómeno. A diminuição do glutatião leva à oxidação das o-quinonas em compostos com menor potencial redox, como as catequinas, os taninos, as antocianinas, o SO_2 , sendo reduzidos ao fenol original, que, por sua vez, pode ser re-oxidado por enzimas (Figuras 2.2 e 2.8). As quinonas formadas podem também polimerizar-se e condensar-se com muitos outros compostos, levando à formação de pigmentos castanhos, especialmente a pH elevado ²⁻³ (Figura 2.8). Deste modo, outra estratégia a considerar para evitar a oxidação é limitar os substratos fenólicos acessíveis à oxidação, especialmente o teor de flavonóides. Isto pode ser conseguido através de uma prensagem suave, sem contacto com peles, ou podem ser utilizados agentes de colagem como o PVPP, a gelatina ou o carvão ativado ¹⁻³.

O oxigénio nesta fase pode ter efeitos negativos na qualidade do futuro vinho, especialmente nos brancos. A polimerização progressiva dos compostos fenólicos no mosto leva à formação de pigmentos, alterando a cor dos vinhos brancos jovens, de amarelo claro para amarelo escuro, ou mesmo para um castanho inaceitável. Além disso, pequenas quantidades de oxigénio durante a produção de mostos brancos podem levar à perda de aromas, especialmente os aromas frutados. Um dos métodos para evitar esse acastanhamento desfavorável nos vinhos brancos é a técnica de **hiperoxidação**. Esta técnica incorpora grandes quantidades de O_2 no mosto, o que leva à oxidação dos fenóis, que precipitam podendo ser removidos por trasfega antes do início da fermentação¹. Durante a fermentação, as condições redutoras e a adsorção pelas leveduras também minimizam o acastanhamento. A *Figura 2.9* mostra a evolução da cor de um mosto hiper-oxidado, com cores castanhas que diminuem à medida que a fermentação progride, sem diferença na cor do vinho obtido pelo sistema tradicional ou pela hiper-oxidação no final da fermentação e com cor idêntica após 3 meses em garrafa²⁷. Verificou-se que os vinhos após esta técnica podem sofrer uma diminuição da sensação de acidez, amargor e adstringência associada à eliminação de flavonóides (como a catequina, epicatequina e procianidinas B2 e B3). No que diz respeito ao aroma, em algumas variedades como Chardonnay, Riesling, Faberrebe, Moscatel e Parellada, foram observados aromas mais intensos, especialmente quando há contacto com as películas antes da hiperoxidação, o que se deve a um aumento de álcoois superiores, ácidos gordos e seus acetatos e ésteres etílicos, bem como terpenos voláteis livres^{1,2,28}. No entanto, outros estudos mostram vinhos com uma diminuição da qualidade aromática devido a uma maior formação de acetaldeído, acetatos e aldeídos superiores (C3-C10) e uma diminuição dos álcoois superiores, resultando em vinhos com notas mais vegetais e menos frutadas^{1,2,28}.



Fig. 2.9- Imagem dos mostos de Riesling submetidos a hiperoxidação. Fotografia de cada bloco, à esquerda: vinho-mosto obtido de forma tradicional - sulfitado; à direita: vinho-mosto hiperoxidado sem sulfitação²⁶

No caso dos mostos tintos, a oxidação enzimática também é indesejável e pode desenvolver precipitados que levariam a uma diminuição do teor fenólico do vinho². No entanto, em alguns casos, a adição controlada de oxigénio pode ter efeitos favoráveis, facilitando uma maior extração de compostos fenólicos das películas durante a maceração, o que resulta em vinhos com menor acidez, menor adstringência e maior intensidade de cor e ainda diminuição de aromas de redução (bolor, fungos, trapo sujo, ovos podres, alho ou couve-flor), reflectindo-se em vinhos mais equilibrados².

2.5.- Fermentação (alcoólica e maloláctica)

As leveduras necessitam de O_2 para a síntese de lípidos (esteróis e ácidos gordos insaturados), que desempenham um papel fundamental na fluência e atividade enzimática, na tolerância ao etanol, na taxa de glicólise, na capacidade fermentativa e na viabilidade da levedura^{1,29}. Após o início da fermentação alcoólica, o O_2 esgota-se entre 2,75 e 4,25 horas, consoante o mosto¹. A falta de O_2 no início da fermentação leva a uma diminuição da atividade da desaturase dos ácidos gordos, resultando na carência de compostos essenciais para o crescimento e desenvolvimento da levedura² e na acumulação destes ácidos gordos, especialmente os ácidos acético, hexanóico, octanóico e decanóico na mesma com possibilidade de sua transferência para o vinho¹ facultando aromas

a ranço e queijo ². O enólogo, para assegurar uma fermentação completa, pode adoptar a adição de O₂. A adição controlada de O₂ produz vinhos com melhores características sensoriais, uma vez que pode realçar e melhorar a sua cor e aroma. Durante esta fase, o principal aroma dos vinhos, o aroma secundário ou fermentativo, é formado por ésteres, álcoois superiores, ácidos gordos de cadeia média, ácidos ramificados, aldeídos e cetonas ³⁰ sendo que a extração reforçada de cor e oxigénio promove a sua presença. fornecimento exposição controlada ao oxigénio também melhora o aroma dos vinhos, diminuindo os aromas reductores e promovendo a concentração de aromas varietais, como os de tióis voláteis, devido à libertação dos seus precursores, aumentando as notas de toranja, goiaba e frutos tropicais ². O momento e a quantidade de O₂ adicionado é um fator importante. Assim, a adição de O₂ antes da fermentação e nas primeiras horas conduz a fermentações mais curtas e a uma melhor viabilidade da levedura mesmo sob teores elevados de etanol, enquanto a adição de O₂ (5-20 mg/L) no final do crescimento da levedura evita fermentações bloqueadas ². Não se sabe se a quantidade de O₂ é absorvida pela levedura, reage com polifenóis ou é simplesmente arrastada com o CO₂ produzido durante a fermentação ¹.

Na fermentação maloláctica, também foi descrito que a adição de O₂ influi acelerando a conversão do ácido málico em ácido láctico ¹⁻². Além disso, a presença de O₂ nesta fase pode também influenciar as características sensoriais do vinho, especialmente na casta Chardonnay, uma vez que acelera a conversão do -acetato em diacetilo, composto que contribui para o aroma amanteigado característico do Chardonnay.

2.6.- Maturação dos vinhos

Quando o vinho está acabado, persistem reacções químicas de oxidação alterando o aroma, a cor e o sabor dos vinhos, e podendo ser positivas ou negativas consoante as condições e o estilo de vinho. Em geral, nesta fase a oxidação é considerada desfavorável aos vinhos brancos, pois contribui para o acastanhamento e alterações negativas no aroma, no entanto, no caso dos vinhos tintos pode permitir um aumento e estabilidade da cor, bem como uma melhoria aromática e gustativa, desde que a quantidade de oxigénio que entra em contacto com o vinho permita transformações num tempo relativamente longo ¹⁻³. Como descrito acima, a oxidação química não envolve diretamente o oxigénio, mas sim o radical hidroperóxido que provoca a oxidação dos compostos fenólicos em quinonas, reduzindo-as a H₂O₂ (*Figura 2.2*).

Os vinhos tintos são tradicionalmente envelhecidos em barrica, o que permite a transformação dos seus compostos fenólicos por efeito do oxigénio e pela reacção com compostos presentes na madeira, como os elagitaninos e os compostos de baixo peso molecular. Nos últimos anos, a utilização da técnica de micro-oxigenação (MOX), que consiste na aplicação de pequenas doses de oxigénio de forma controlada, tem vindo a aumentar. A MOX tem sido utilizada na

maturação de vinhos, juntamente com produtos de madeira alternativos, também noutras fases da vinificação, uma vez que, com uma gestão adequada, pode induzir alterações nas características sensoriais dos vinhos, evitando os problemas da anóxia ou de fornecimento descontrolado de oxigénio.

2.6.1.- Efeito do oxigénio no aroma do vinho

A maturação do vinho é a fase mais longa do processo de vinificação e os compostos voláteis sofrem muitas transformações, sendo o papel do O₂ crucial. A exposição moderada e controlada ao O₂ realça os aromas frutados, integra os aromas amadeirados, diminui os aromas verdes e vegetais e diminui os aromas de redução relacionados com enxofre, ovo, alho podre e Camembert, couve-flor e odores a espargos. Esta diminuição deve-se ao facto de o oxigénio deslocar o equilíbrio para as formas oxidadas, que não são voláteis (*Figura 2.10*). Além disso, o sulfureto de hidrogénio e o metanotiol podem ligar-se às o-quinonas produzidas durante a oxidação, formando aductos não voláteis ³¹. Por outro lado, a diminuição

da notas verdes nos vinhos expostos à oxidação deve-se também à ligação das quinonas aos tióis, conduzindo a uma diminuição do aroma varietal típico de algumas castas³². No entanto, a exposição excessiva ao O₂ pode ter uma influência negativa pela acumula-

ção de aldeídos de Strecker e acetaldeído, moléculas com um aroma muito diverso e com um papel muito relevante na qualidade do vinho (Figura 2.11). A degradação oxidativa do aroma de um vinho manifesta-se antes da degradação da cor^{1,3,33}.

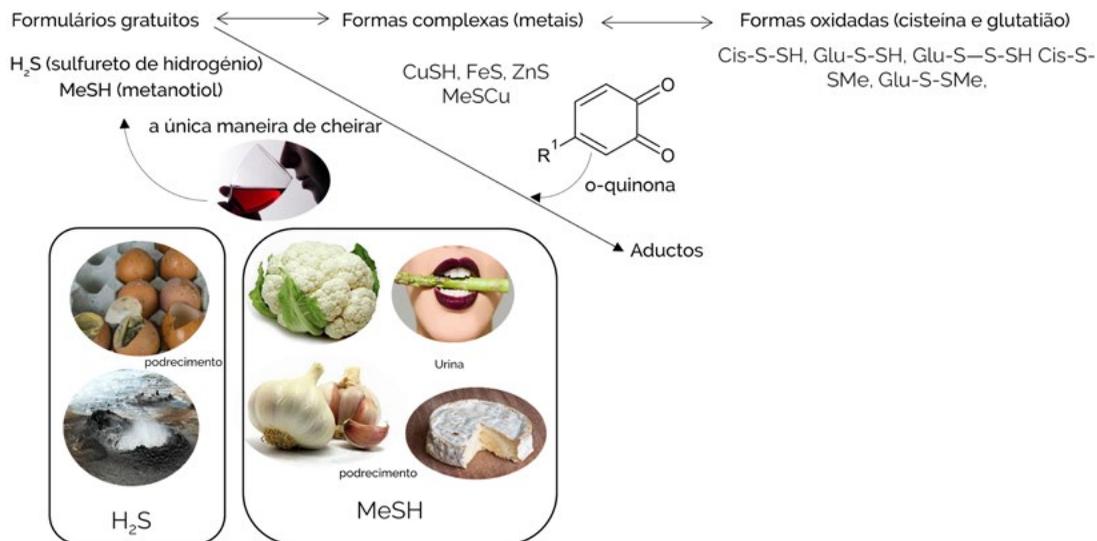


Fig. 2.10.- Diminuição dos aromas reduzidos

Aldeídos têm geralmente um baixo limiar de percepção e, em pequenas quantidades, podem piorar significativamente o aroma do vinho. O mais conhecido é o acetaldeído, no entanto, os mais relevantes no envelhecimento prematuro e na degeneração aromática dos vinhos são o metional e o fenilacetaldéido²³. Estes dois compostos são considerados compostos de impacto²³, ou seja, se a sua concentração nos vinhos for superior ao limiar de percepção olfactiva, afectarão significativamente o aroma do vinho. A formação dos aldeídos de Strecker, incluindo o metional e o fenilacetaldéido, ocorre por várias vias: a via de Ehrlich, principalmente durante a fermentação alcoólica; a reação de Maillard, no caso de tratamentos térmicos; a reação de Fenton, por oxidação direta dos seus precursores, mas, como já foi descrito, esta via oxida os componentes principais, sendo a via mais relevante de formação do acetaldeído, mas não dos restantes aldeídos; e, finalmente, pela via de degradação de Strecker, assim chamada por ser a principal via de formação (Figura 2.11).

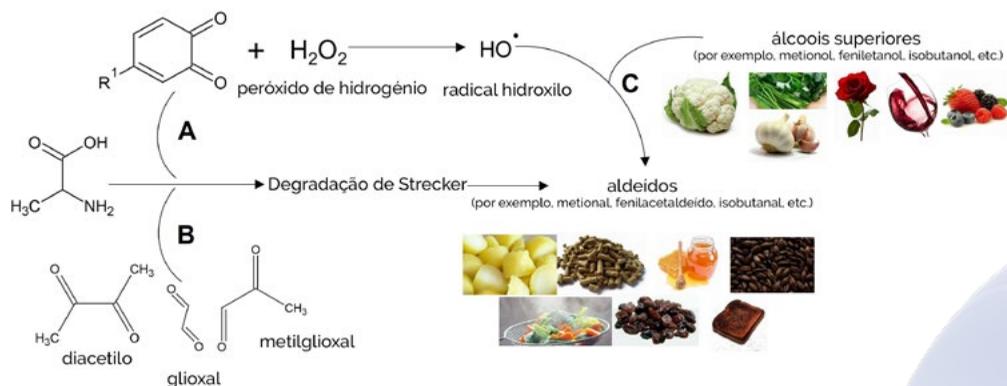


Fig. 2.11.- Degradação de Strecker a partir de uma o-quinona que actua como -dicarbonilo (A), degradação de Strecker envolvendo compostos dicarbonílicos de origem microbiana (B), oxidação de álcoois superiores por radical hidroxilo (C)¹⁰

A via de degradação de Strecker consiste na desaminação oxidativa e na descarboxilação de um α -aminoácido na presença de um composto α -dicarbonílico. O O_2 tem um papel direto e importante nesta via, pois ao oxidar os o-difenóis em o-quinonas, estaria a enriquecer o vinho em α -dicarbonilos, favorecendo a formação de aldeídos de Strecker ³⁴. Esta formação é favorecida em vinhos com pH baixo, alto teor de aldeídos e fenóis com grupos OH em posição para e orto ³⁵. Por conseguinte, a acumulação de aldeídos de Strecker é favorecida pela quantidade do aminoácido precursor, pela quantidade de metais que actuam como catalisadores e impedida pelos fenóis reactivos com os aldeídos. Estes fenóis reactivos são principalmente antocianinas e pequenos taninos, o que explica a razão pela qual os vinhos jovens acumulam muito pouco acetaldeído e metional, enquanto a menor quantidade de fenóis reactivos nos vinhos envelhecidos permite a sua acumulação. Os aldeídos, sendo espécies electrofílicas, podem reagir com outros compostos nucleófilos do vinho, como o SO_2 e os tióis (sulfureto de hidrogénio, glutatião, cisteína). Os aldeídos formam aductos estáveis com o SO_2 , espécies não voláteis e inodoras que à medida que o SO_2 desaparece por oxidação ou por reacção com outras moléculas, passam a forma livre odorífera, contribuindo para o aparecimento de notas oxidadas. Os aldeídos formam hemiacetais com o etanol e posteriormente acetais, e com o glicerol formam dioxolanos e dioxanos, conferindo o carácter frutado e doce dos vinhos fortificados e generosos.

2.6.1.1.- O aroma dos vinhos brancos

Como mencionado acima, o contacto com O_2 em alguns vinhos brancos pode levar à perda do aroma frutado, enquanto que noutros pode aumentar a complexidade aromática ¹. A degradação do aroma devido à deterioração oxidativa está associada a notas de caramelo, fruta demasiado madura, maçã esmagada, acetaldeído, madeira, feno, raço, alimentos para animais, mel, legumes cozinhados e aromas de madeira ¹³. Os compostos responsáveis por estas notas são o furfural, o eugenol, o 5-metilfurfural e o benzaldeído, compostos que conferem aromas amadeirados e a vegetais cozinhados, o (E)-2-nonenal, o (E)-2-hexenal, o (E)-2-octanal responsáveis por notas farináceas, de papel e pó, o metional responsável pelos odores a batata cozida e a alimentos para animais de quinta, o fenilacetaldéido, com notas de mel e sultanas, o TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno), responsável pelos odores a parafina, gasolina e especiarias, o sotolon, com odores a nozes, especiarias, caril ou xarope de ácer, açúcar queimado e caramelo, consoante a concentração, e o vitispirano, com odores a cânfora e eucalipto (*Figura 2.12*), bem como outros compostos que podem ser responsáveis pelas nuances aromáticas observadas nestes vinhos, mas que ainda não foram identificados ^{13,33}. Muitos destes compostos são característicos e, portanto, desejáveis em alguns vinhos, como os Riesling, os vinhos do Porto e os vinhos Sherry, mas têm um efeito geralmente adverso noutros vinhos brancos ².

A formação do aroma oxidativo de um vinho branco depende de vários factores, como a concentração de O_2 , o pH, as condições de armazenamento, a concentração de SO_2 , a composição fenólica e o teor em ácido ascórbico. Os vinhos armazenados a temperaturas elevadas e com níveis elevados de oxigénio dissolvido sofrem uma deterioração oxidativa rápida e acentuada.

- O acetaldeído, composto normalmente associado aos vinhos submetidos a um longo envelhecimento oxidativo, não parece desempenhar um papel importante no aroma de um vinho branco jovem em oxidação, uma vez que a sua concentração não varia significativamente ³³.
- O sotolon é formado como resultado da oxidação do ácido ascórbico ².
- O TDN e o vitispirano são fortemente afectados pelo pH baixo ¹. Também a temperaturas elevadas e pH baixo, se observa a maior formação de óxido de linalol e especialmente de 2,2-dimetil-5-(1-metilpropenil)-tetrahidrofurano, estando este último composto relacionado com um aroma a alimentos podres ¹.
- A concentração de fenilacetaldéido e metilaldeído é mais elevada nos vinhos oxigenados a temperaturas mais elevadas.

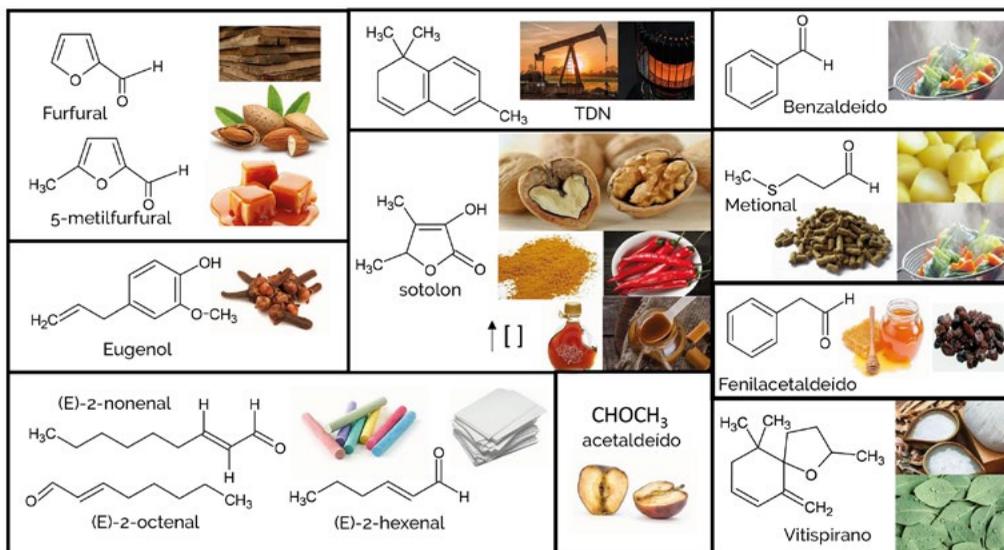


Fig. 2.12.- Compostos e aroma dos vinhos em contacto com o oxigénio

- A degradação dos aromas florais é diminuída pela adição de SO_2 ¹.
- Os monoterpénos, especialmente o geraniol, o linalol e o -terpineol, que proporcionam notas florais, frutadas e cítricas, são reduzidos.
- O 4-vinilguaiacol, com agradáveis notas florais de cravo, desaparece completamente para formar os seus correspondentes etoxietilfenóis, enquanto o fenol e o 4-etilfenol, com aromas desagradáveis, o último especialmente relacionado com suor de cavalo e transpiração, aumentam inicialmente, mas depois diminuem, ou o eugenol, com aromas de cravinho, que aumenta durante todo o processo de oxidação ³⁶.

2.6.1.2.- O aroma dos vinhos tintos

O aroma dos vinhos tintos também modifica ao longo do processo de oxidação, embora com efeitos atenuados devido à maior presença de fenóis que reagem com os aldeídos. Nos vinhos rosés e tintos de Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Merlot e Garnacha, o 3-mercaptohexanol diminui com o aumento do H_2O_2 e das catequinas, dando assim origem a vinhos menos frutados ^{1,37}. Este mecanismo é parcialmente inibido pela adição de SO_2 , além disso, foi observado um efeito sinérgico de SO_2 e antocianinas na estabilização de 3MH ^{1,37}. A oxidação dos vinhos tintos leva a um aumento de certas notas aromáticas devido a um aumento de aldeídos, como mencionado acima, e de outros compostos, tais como metionina, (Z)-2-nonenal, (E)-2-octenal, furaneol, dodecanal, (Z)-whisky lactona e o-aminoacetofenona e uma diminuição de alguns voláteis com descritores herbáceos, frutados e florais, como o (Z)-3-hexenol, o hexanoato de etilo e o isoeugenol ³⁸. A oxidação excessiva dos vinhos tintos conduz a uma perda dos aromas a café, fruta e banana, com um aumento inicial dos aromas a batata e depois aroma semelhante ao acetaldeído, ou seja, de maçã oxidada, descrito como pungente ². O excesso de O_2 leva também à diminuição da presença de TDN, composto típico de vinhos do Porto, e à degradação da β -ionona e da β -damascenona, que têm aromas favoráveis a violeta e a frutos maduros que podem ser evitados ou prevenidos pela adição de SO_2 , embora concentrações elevadas deste antioxidante possam também degradá-los.

Durante a permanência do vinho na garrafa, ocorre uma pequena incorporação de oxigénio (nano-oxigenação), que leva a um aumento dos aromas a frutos do bosque e frutos vermelhos associados à formação

de compostos aromáticos como o furaneol^{38,39}. Com o ingresso de O₂, os compostos sulfurados voláteis responsáveis por aromas de redução³⁹ diminuem (*Figura 2.10*). Assim, em função do sistema de fecho com permeabilidade diferente, obtêm-se vinhos com perfis olfactivos diferentes.

2.6.2. Efeito do oxigénio na cor do vinho

A cor do vinho constitui um dos aspectos sensoriais mais importantes de um vinho, devido ao imediatismo da sua apreciação, e está também relacionada com a sua qualidade, pois é um indicador de características relacionadas com a idade, o aroma e o sabor.

2.6.2.1.- A cor dos vinhos brancos

Os vinhos brancos jovens têm geralmente uma cor amarela-clara ou esverdeada, enquanto os que foram fermentados ou envelhecidos em barris atingem uma cor amarela mais profunda ou dourada (*Figura 2.13*). O aparecimento de tons acastanhados indica uma oxidação enzimática ou química do vinho. A oxidação enzimática pode ser limitada pela inibição da atividade enzimática, pela precipitação de matéria fenólica, pela presença de etanol, pelo que o acastanhamento destes vinhos está normalmente mais associado à oxidação química. No caso dos vinhos envelhecidos sobre as borras, observa-se uma redução do acastanhamento do vinho branco^{1.40} em virtude das leveduras impedirem a degradação principalmente dos flavanóis ((+)-catequina) e reduzirem os derivados dos ácidos vanílico, siringico e coutárico. Além disso, as paredes celulares são a zona de absorção ativa, o que pode explicar a prevenção da cor acastanhada nos vinhos com leveduras flors^{1.40}.

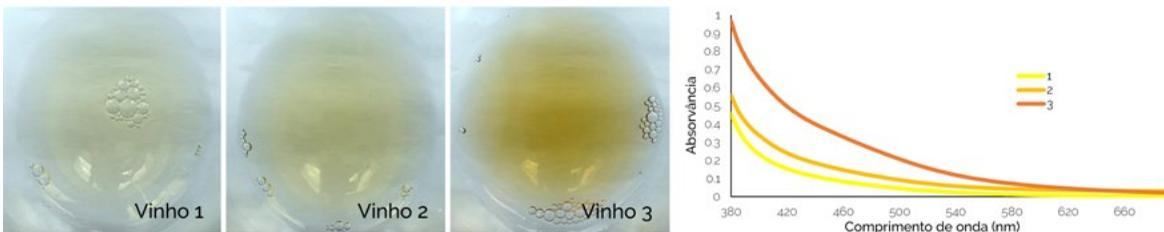


Fig. 2.13.- Alteração da cor do vinho branco em contacto com o oxigénio

Os três mecanismos que justificam a cor acastanhada de um vinho branco são

- Oxidação das moléculas fenólicas nas quinonas correspondentes. Os principais compostos fenólicos de um vinho branco que não tenha tido um contacto prolongado com as películas ou que não tenha estado em contacto com a madeira são os ácidos hidroxicinâmicos. Estes compostos não parecem desempenhar um papel direto no acastanhamento do vinho branco. Os flavanóis, nomeadamente a (+)-catequina, a (-)-epicatequina e as procianidinas diméricas B1-B4, são particularmente sensíveis à oxidação, influenciada pelo grau de polimerização e pelos substituintes que os constituem; por exemplo, as (-)-epigalocatequinas, predominantes na película, degradam-se antes das (-)-epicatequinas, que são predominantes nas grainhas. Por conseguinte, as técnicas de vinificação que influenciam o teor de procianidinas afectam a sensibilidade ao escurecimento. Os ácidos hidroxicinâmicos desempenham um papel nesta oxidação quando associados aos flavanóis.
- Oxidação do ácido tartárico em sais de xantano de cor castanha amarelada (*Figura 2.4*).
- O acetaldeído forma pontes de etilo entre as moléculas de (+)-catequina e também entre os dímeros resultantes da oxidação do ácido tartárico. Note-se que a estrutura da catequina influencia a cor, pelo que o produto de degradação da (+)-catequina tem uma tonalidade mais avermelhada do que a (-)-epicatequina.

No vinho branco, pode aparecer uma cor vermelha salmão, denominada pinking, que é considerada indesejável pelos consumidores. Há castas mais susceptíveis a este problema, como a Chardonnay, a Chenin Blanc, a Palomino, a Riesling ou a Sauvignon Blanc ⁴¹, e observa-se principalmente em vinhos acabados que foram produzidos em ambientes redutores ⁴¹. Esta cor rosada é devida a alterações oxidativas nos vinhos brancos quando expostos ao oxigénio e, embora os compostos responsáveis sejam desconhecidos, acredita-se que seja o resultado da rápida hidrólise das leucoantocianinas nos correspondentes sais vermelhos de flavilium ². Esta coloração pode também ser causada por outros compostos, como o ácido 2-S-glutationil-cafeico, formado a partir da reacção do glutatião com as o-quinonas ². A susceptibilidade ao pinking é eficazmente diminuída através da manutenção de níveis adequados de SO₂ livre, especialmente quando se utiliza ácido ascórbico.

2.6.2.2.- A cor dos vinhos tintos

A cor dos vinhos tintos é modificada pela transformação das antocianinas e dos taninos, enquanto as alterações do gosto, da adstringência e do corpo do vinho se devem principalmente aos flavanóis. A polimerização das procianidinas com a ponte de acetaldeído dá origem a moléculas menos reactivas com as proteínas na boca, tornando o vinho mais suave e menos adstringente, enquanto as reacções de polimerização direta entre as procianidinas dão origem a produtos mais reactivos com as proteínas, tornando o vinho mais adstringente ¹, daí a importância do oxigénio nesta polimerização.

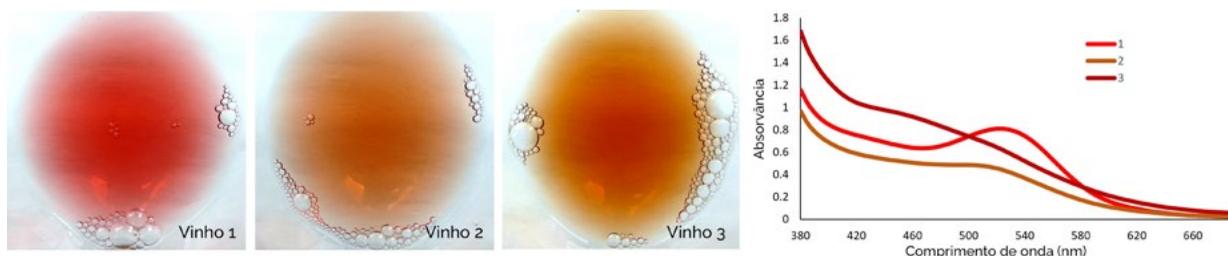


Fig. 2.14.- Alteração da cor do vinho rosé em contacto com o oxigénio

A cor vermelha dos vinhos rosés e tintos deve-se às antocianinas, compostos extraídos das películas das uvas durante a maceração e a fermentação alcoólica. Cada antocianina tem uma tonalidade diferente e altera-se em função do pH ou da sua interação com outros fenóis ou outras moléculas, pelo que a cor vermelho-violeta dos vinhos jovens evolui com o tempo para cores cada vez mais acastanhadas, dando origem a vinhos vermelho-avermelhados ou mesmo vermelho-alaranjados (Figuras 2.14-2.15). Muitas das reacções que produzem a mudança de cor são fortemente influenciadas pelo O₂ e baseiam-se na redução do teor de antocianinas livres.

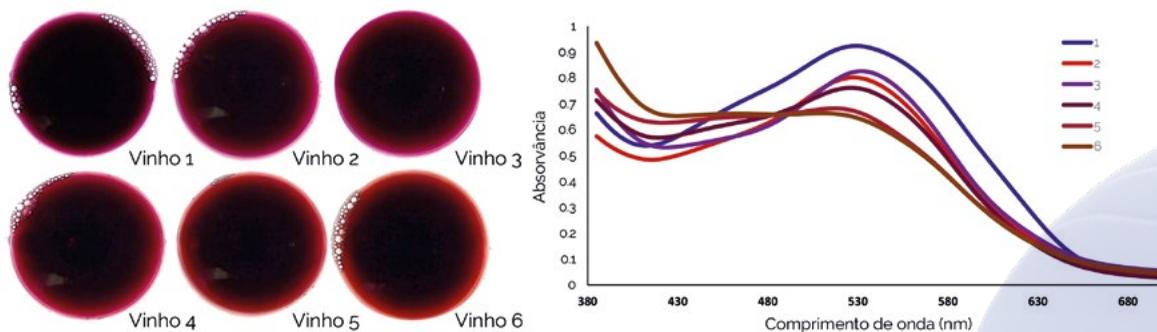


Fig. 2.15.- Alteração da cor do vinho tinto em contacto com o oxigénio

O oxigénio está envolvido em várias reacções que afectam a cor do vinho tinto^{1-3,42}.

- *Degradação das antocianinas*: uma forte oxigenação ou a ação da luz ou da temperatura provocam a perda irreparável da cor do vinho.
- *Degradação dos taninos*: uma concentração elevada de O₂ e temperaturas elevadas provocam a decomposição dos taninos, o que se reflecte num aumento da cor amarela dos vinhos.
- *Polimerização dos flavanóis* (união dos flavanóis monoméricos e dos seus polímeros), o oxigénio participa indiretamente na formação de acetaldeído que participa na polimerização ou diretamente na formação de uma semiquinona que aumenta as tonalidades amarelas.
- *Condensação antocianina-tanino*: o oxigénio intervém nas reacções directas de condensação entre antocianinas e flavanóis, oxidando o composto incolor formado na sua forma flavílio, de cor vermelha intensa, o que aumenta a intensidade da cor, que estará em equilíbrio, em função do pH, com a forma incolor do carbinol ou com a forma malva da quinona. O oxigénio intervém igualmente oxidando o etanol em acetaldeído, que intervém na condensação do flavanol e da antocianina para formar complexos que, em função do pH, apresentam tonalidades vermelhas, violetas ou incolores.
- *Condensação de antocianinas e flavanóis com a participação de acetaldeído*: levando à formação de um pigmento púrpura.
- *Condensação das antocianinas*: a condensação das antocianinas pode ser mediada pelo acetaldeído resultante da oxidação do etanol, formando antocianinas ligadas, que conservam a sua cor vermelha.
- *Ligação dos flavanóis ao ácido glioxílico (proveniente da oxidação do ácido tartárico)*: leva à formação de sais de xantano amarelo-alaranjados (*Figura 2.3*).
- *Formação de piranoantocianidinas*: são compostos formados por reacções entre as antocianinas e outros constituintes do vinho⁴². Apresentam geralmente uma tonalidade alaranjada, com exceção das portisinas e dos dímeros de piranoantocianídeos, que dão cores azuis e turquesas. A oxigenação moderada beneficia a formação de piranoantocianidinas, uma vez que muitas delas não se formariam na ausência de oxigénio⁴³.

A diminuição da concentração de antocianinas monoméricas observada pela oxigenação controlada resulta num aumento dos compostos polimerizados, numa maior proporção de pigmentos vermelhos e na estabilidade da cor, uma vez que são mais resistentes às alterações de pH, influenciam o SO₂ e a decomposição. A adição de oxigénio deve ser feita de forma controlada e não em quantidades excessivas, uma vez que isto pode levar à formação excessiva de acetaldeído, polimerização excessiva e precipitação da matéria corante. Uma quantidade demasiado elevada de oxigénio combinada com uma temperatura elevada pode, por sua vez, provocar a desintegração dos taninos e das antocianinas, levando a uma perda de intensidade da cor, diminuindo os vermelhos e aumentando os tons amarelos.

2.7.- Conclusões

O padrão de exposição do vinho ao oxigénio limita a sua oxidação; é a presença dos metais, nomeadamente o ferro e o cobre, que facilita a oxidação, permitindo que o oxigénio reaja com os substratos oxidáveis. O impacto do oxigénio no vinho depende do teor de substratos oxidantes, do pH e da temperatura, pelo que

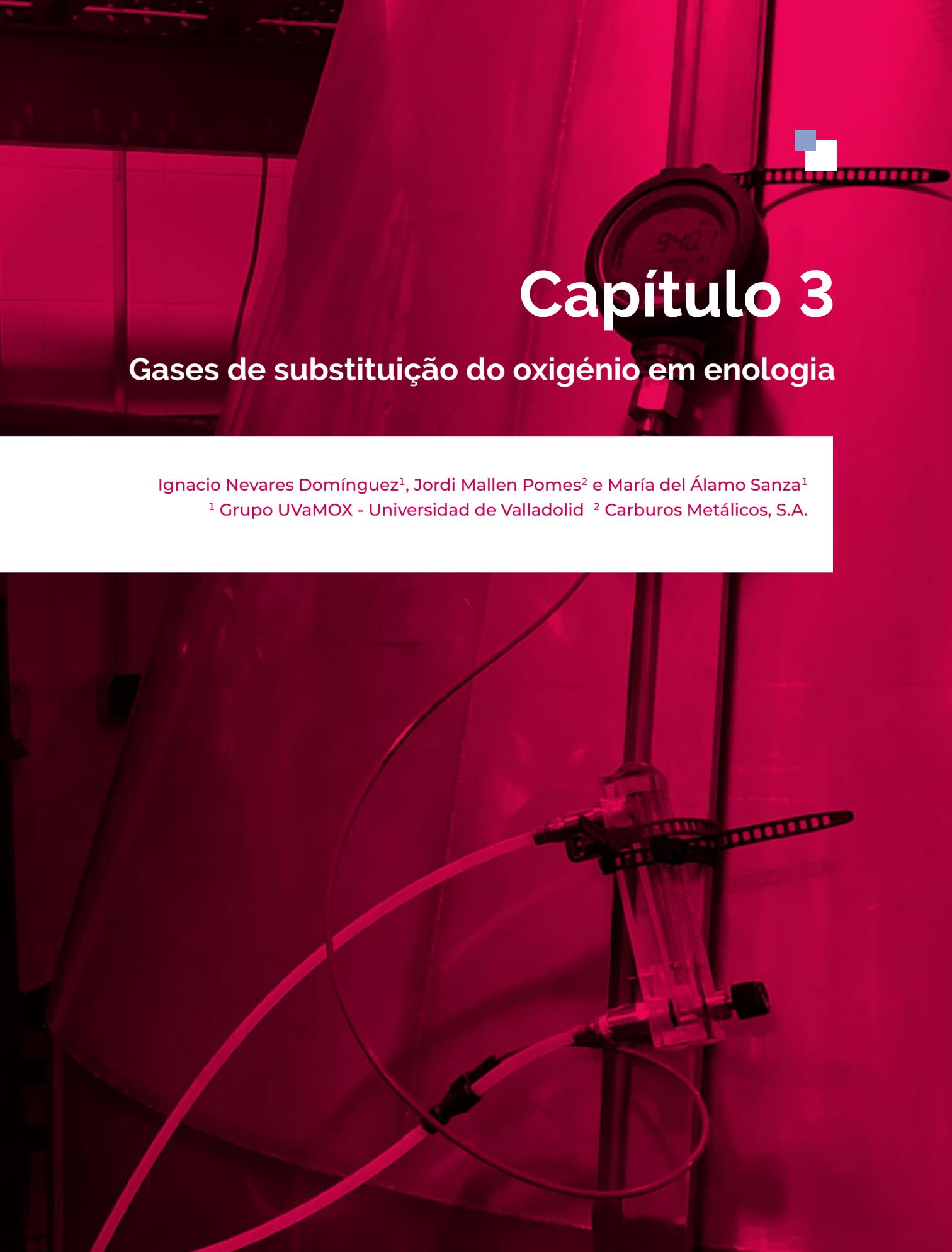
as técnicas de vinificação devem visar o seu incremento ou diminuição em função do vinho que se pretende obter. Os compostos fenólicos são os compostos mais redutores, embora o papel de outros substratos oxidáveis, como o ácido tartárico, o ácido ascórbico e o etanol, não deva ser subestimado devido à sua importância nas características finais do vinho. O dióxido de enxofre é o principal composto adicionado ao vinho para prevenir a deterioração devida ao contacto com o oxigénio, evitando tanto a oxidação enzimática como a química, e os seus efeitos antioxidantes são complementados pelos dos fenóis. A formação de quinonas nos mostos em contacto com o oxigénio deve-se principalmente à ação das enzimas. Na fase de fermentação, o oxigénio desempenha um papel fundamental, pois é necessário para as leveduras, e uma adição controlada de oxigénio melhora as características sensoriais. Uma vez terminado o vinho, é o radical hidroperóxido que provoca a oxidação dos compostos fenólicos em quinonas, formando peróxido de hidrogénio. Em geral, esta oxidação química é adversa nos vinhos brancos, pois contribui para o acastanhamento e para alterações negativas do aroma e do sabor, mas positiva nos vinhos tintos, quando ocorre durante um período de tempo relativamente longo, devido a uma melhoria aromática que realça os aromas frutados, integrando os aromas de madeira, mitigando os aromas de redução, verdes e vegetais. Nos atributos gustativos, tal oxidação reduz o amargor e a adstringência e atribui corpo ao vinho, enquanto nos atributos visuais permite estabilidade da cor, devido à maior proporção de pigmentos vermelhos. A exposição excessiva ao oxigénio influencia negativamente o aroma dos vinhos devido à acumulação de aldeídos de Strecker e acetaldeído e outros compostos relacionados com a oxidação, embora seja mais atenuada nos vinhos tintos o que se deve à presença de fenóis em maior concentração os quais podem reagir com os aldeídos. Além disso, esta exposição descontrolada ao oxigénio provoca alterações muito rápidas nos aromas e nas cores, especialmente alterações nos flavanóis e, nos vinhos tintos, também nas antocianinas, com formação excessiva de acetaldeído. Em qualquer caso, o controlo do O₂ durante o processo de vinificação é fundamental porque afecta as características sensoriais do vinho, uma vez que a exposição no momento errado com a incorporação de quantidades indesejáveis pode levar à sua deterioração. Por esta razão, os capítulos seguintes descrevem a incorporação de oxigénio nas diferentes etapas, bem como as medidas a tomar para gerir o oxigénio na adega.

2.8.- Referências

1. du Toit, W.; Marais, J.; Pretorius, I.S.; du Toit, M. , Oxygen in must and wine: A review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **2006**, 27, 76–94.
2. Tarko, T.; Duda-Chodak, A.; Sroka, P.; Siuta, M. The impact of oxygen at various stages of vinification on the chemical composition and the antioxidant and sensory properties of white and red wines. *Int. J. Food Sci.*, 2020, 7902974.
3. Oliveira C.M.; Silva Ferreira, A.C.; De Freitas, V.; Silva, A.M.S. Oxidation mechanisms occurring in wines. *Food Res. Int.* **2011**, 44, 1115–1126.
4. Danilewicz, J.C.; Chemistry of manganese and interaction with iron and copper in wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **2016**, 67(4), 377–384.
5. Kreitman, G.; Cantu, A.; Waterhouse, A. Effect of metal chelators on the oxidative stability of model wine. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61 (39), 9480–9487.
6. Fracassetti, D.; Coetzee, C.; Vanzo, A.; Ballabio, D.; du Toit W.J. Oxygen consumption in south african sauvignon blanc wines: role of glutathione, sulphur dioxide and certain phenolics. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **2013**, 34 (2), 156–169.
7. Waterhouse, A. L.; Laurie, F. V. Oxidation of wine phenolics: a critical evaluation and hypotheses. *Am J Enol Vitic.* **2006**, 57, 306–313.
8. Danilewicz, J.C. Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper. *Am J Enol Vitic.* **2003**, 54 (2), 73–85.
9. Elias, R.J., Andersen, M.L.; Skibsted, L.H.; Waterhouse, A.L. Identification of free radical intermediates in oxidized wine using electron paramagnetic resonance spin trapping. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, 57 (10), 4359–4365.
10. Coetzee, C.; du Toit, W.J. Sauvignon blanc wine: contribution of ageing and oxygen on aromatic and non-aromatic compounds and sensory composition: A review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **2015**, 36 (3), 347–365.

11. Fulcrand, H.; Dueñas, M.; Salas, E.; Cheynier, V. Phenolic reactions during winemaking and aging. *Am. J. Enol. Vitic.* **2006**, *57* (3), 289–297.
12. Li, H.; Guo, A.; Wang, H. Revier: Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chem.* **2008**, *108*, 1–13 .
13. Atanasova, V.; Fulcrand, H.; Le Guernevé, C.; Cheynier, V.; Moutounet, M. Structure of a new dimeric acetaldehyde malvidin 3-glucoside condensation product. *Tetrahedron Lett.* **20022**, *43*, 6151–6153.
14. Marrufo Curtido, A. Formación, reacción y acumulación de acetaldehído y aldehídos de Strecker durante la oxidación del vino. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, **2023**, ISSN 2254-7606.
15. Singleton, V.L.; Salgues, M.; Zaya, J.; Trousdale, E. Caftaric acid disappearance and conversion to products of enzymic oxidation in grape must and wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **1985**, *36* (1), 50–56.
16. Lavigne, V.; Dubourdieu, D. Affinamento sulle fecce e freschezza dei vinbianchi. *VigneVini*, **2004**, *31*, 58–66.(16)
17. Ugliano, M.; Kwiatkowski, M.; Vidal, S.; Capone, D.; Siebert, T.; Dieval, J.; Aagaard, O.; Waters, E.J. Evolution of 3-mercaptohexanol, hydrogen sulfide, and methyl mercaptan during bottle storage of Sauvignon blanc wines. Effect of glutathione, copper, oxygen exposure, and closure-derived oxygen. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 2564–2572.
18. Roussis, I.G.; Sergianitis, S. Protection of some aroma volatiles in a model wine medium by sulphur dioxide and mixtures of glutathione with caffeic acid or gallic acid. *Flav. Frag. J.* **2008**, *23*, 35–39.
19. Hosry, L.E.; Auezova, L.; Sakr, A.; Hajj-Moussa, E. Browning susceptibility of white wine and antioxidant effect of glutathione. *Intern. J. Food Sci. Techn.* **2009**, *44*, 2459–2463.
20. Bradshaw, M.P.; Prenzler, P.D.; Scollary, G.R. Ascorbic acid-induced browning of (+)-catechin in a model wine system. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*(2), 934–93.
21. Barril, C.; Clark, A.C.; Prenzler, P.D.; Karuso, P.; Scollary, G. Formation of pigment precursor (+)-1'-methylene-6"-hydroxy-2H-furan-5"-one-catechin isomers from (+)-catechin and a degradation product of ascorbic acid in a model wine system. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 9539–9546.
22. Danilewicz, J.C.; Secombe, J.T.; Whelan, J. Mechanism of interaction of polyphenols, oxygen, and sulphur dioxide in model wine and wine. *Am. J. Enol. Vitic.* **2008**, *59*, 128–136.
23. Bueno, M.; Marrufo-Curtido, A.; Carrascón, V.; Fernández-Zurbano, P.; Escudero, A.; Ferreira, V. Formation and accumulation of acetaldehyde and strecker aldehydes during red wine oxidation. *Front Chem.* **2018**, *6*, artículo 20.
24. Cejudo Bastante, M.J. Nuevas tecnologías de vinificación basadas en la aplicación del oxígeno y uso de sustitutos del anhídrido sulfuroso. Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha, **2009**. Ediciones de la UCLM. I.S.B.N. 978-84-8427-790-3.
25. Zimdars, S.; Hitschler, J.; Schieber, A.; Weber F. Oxidation of wine polyphenols by secretomes of wild botrytis cinerea strains from white and red grape varieties and determination of their specific laccase activity. *J. Agric. Food Chem.* **2017**, *65*, 48, 10582–10590.
26. Ribéreau-Gayon, P.; Dubourdieu, D.; Doneche, B.; Lonvaud, A. Handbook of Enology, Volume 1: The microbiology of winemaking and vinifications. Ed. Ribéreau-Gayon P., Wiley, Chichester, England, **2000**.
27. Haibach, R. Hyperoxidation. https://winemakermag.com/technique/hyperoxidation?fbclid=IwAROPUZ3JQuHL7H-JHwmeOf_dUmAlfCk9e2eDqZB-jsQZlX86eyArjktJSNE. Consultado en junio de **2023**.
28. Schneider, V. Must hyperoxidation: A review. *Am. J. Enol. Vitic.* **1998**, *49* (1), 65–73.
29. Valero, E.; Millan, C.; Ortega, J. M. Influence of oxygen addition during growth phase on the biosynthesis of lipids in *Saccharomyces cerevisiae* (M330-9) in enological fermentations. *J. Biosc. Bioeng.* **2001**, *92*, 33–38.
30. Varela, C.; Torrea, D.; Schmidt, S.A.; Ancin-Azpilicueta, C.; Henschke, P.A. Effect of oxygen and lipid supplementation on the volatile composition of chemically defined medium and Chardonnay wine fermented with *Saccharomyces cerevisiae*. *Food Chem.* **2012**, *135* (4), 2863–2871.
31. Ugliano, M. Oxygen contribution to wine aroma evolution during bottle aging. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61* (26), 6125–6136.
32. Waterhouse, A.L.; Sacks, G.L.; Jeffery D.W. Understanding Wine Chemistry. Ediciones: Wiley. **2016**. ISBN:9781118627808.
33. Escudero, A.; Asensio, E.; Cacho, J.; Ferreira, V. Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants. *Food Chem.* **2002**, *77* (3), 325–331.
34. Rizzi, G. Formation of strecker aldehydes from polyphenol-derived quinones and amino acids in a nonenzymic model system. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (5), 1893–1897.

35. Delgado, R.R.; Hidalgo, F.J. Contribution of phenolic compounds to food flavors: strecker-type degradation of amines and amino acids produced by o- and p-diphenols. *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *63* (1), 312–318.
36. Ferreira, V.; Escudero, A.; Fernández P.; Cacho J.F. Changes in the profile of volatile compounds in wines stored under oxygen and their relationship with the browning process. *Z Lebensm Unters Forsch A.* **1997**, *205*, 392–396.
37. Blanchard, L.; Darriet, P.; Dubourdieu D. Reactivity of 3-Mercaptohexanol in red wine: impact of oxygen, phenolic fractions, and sulfur dioxide. *Am J Enol Vitic.* 2004, *55*, 115–120.
38. Balboa-Lagunero, T Arroyo, T.; Cabellos, J.M.; Aznar, M. Sensory and olfactometric profiles of red wines after natural and forced oxidation processes. *Am. J. Enol. Vitic.* **2011**, *62* (4), 527–535.
39. Gambuti, A.; Siani, T.; Picariello, L.; Rinaldi, A.; Lisanti, M.T.; Ugliano, M.; Dieval, J.B.; Moio, L. Oxygen exposure of tannins rich red wines during bottle aging. Influence on phenolics and color, astringency markers and sensory attributes. *Eur. Food Res. Technol.* **2017**, *243*, 669–680.
40. Bonilla, F.; Mayen, M.; Merida, J.; Medina, M. Yeasts used as fining treatment to correct browning in white wines. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49* (4), 1928–1933.
41. Cosme, J.; Andrea-Silva, J.; Filipe-Ribeiro, L.; Moreira, A.S.P.; Malheiro, A.C.; Coimbra, M.A.; Domingues, M.R.M.; Nunes, F.M. The origin of pinkening phenomena in white wines: An update. *BIO Web Conf.* **2019**, *13*, 02013.
42. Waterhouse, A.L.; Zhu, J. A quarter century of wine pigment discovery. *J. Sci. Food Agric.* **2020**, *100* (14), 5093–5101.
43. Zhang, X.K.; Zhao, X.; Ying, S.; Duan, C.Q. The formation mechanism of pinotin A in model wine: Experimental and theoretical investigation. *Food Chem.* **2022**, *280*, 132196.



Capítulo 3

Gases de substituição do oxigénio em enologia

Ignacio Nevares Domínguez¹, Jordi Mallen Pomes² e María del Álamo Sanza¹

¹ Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid ² Carburos Metálicos, S.A.

3.1.- Introdução

3.2.- Tipos de gases utilizados em enologia para remover o oxigénio

3.3.- A importância destes gases na enologia

3.4.- Métodos de aplicação de gases para remover o oxigénio

3.5.- Considerações e regulamentos de segurança

3.6.- Conclusões

3.7.- Referências

3.1.- Introdução

A utilização de gases capazes de deslocar o oxigénio em enologia desempenha um papel crucial na proteção e preservação da qualidade do vinho. O dióxido de carbono (CO_2) e o azoto (N_2), presentes na atmosfera, podem ser utilizados para arrastar o oxigénio, actuando como uma barreira protetora contra a oxidação. O árgon (Ar) é um gás inerte que não reage quimicamente com outras substâncias à temperatura ambiente e, portanto, não altera as propriedades do vinho.

O principal objetivo da utilização de gases que arrastem ou substituam o oxigénio em enologia é o de minimizar a exposição do vinho ao oxigénio atmosférico e manter um ambiente controlado durante as diferentes fases do processo de produção e armazenamento do vinho. Como foi discutido no **Capítulo 2**, a exposição excessiva ao oxigénio pode causar a oxidação do vinho, resultando na perda de aromas e atributos que realçam frescura, no aparecimento de defeitos organolépticos e na redução da vida útil do vinho.

O CO_2 é um dos gases mais utilizados em enologia devido à sua disponibilidade e às suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas. É utilizado para

proteger o mosto durante a fermentação e o vinho durante a trasfega, o engarrafamento e a armazenagem. Além disso, o CO_2 é naturalmente produzido durante a fermentação alcoólica e pode ser utilizado para controlar e regular esta fermentação. O N_2 e o Ar são também utilizados como gases protetores contra o oxigénio atmosférico em enologia, principalmente para proteger o vinho no engarrafamento e evitar a oxidação. O N_2 , sendo um gás inerte e estável à temperatura ambiente, é eficaz para minimizar a exposição ao oxigénio durante o engarrafamento. O Ar, por outro lado, é utilizado especialmente em vinhos de alta gama devido à sua densidade e capacidade de formar uma camada protetora sobre o vinho, evitando o contacto com o oxigénio e preservando os atributos do vinho.

A aplicação de gases em enologia requer técnicas e equipamentos adequados, desde sistemas de injeção direta de gás em tanques e barris, gerando camadas ou mantas de gás protetor para cobrir a superfície do vinho, até sistemas para controlar a pressão e a concentração do gás utilizado. É essencial seguir as boas práticas enológicas e cumprir os regulamentos de segurança e ambientais quando se trabalha com gases para remoção de oxigénio¹⁻⁵.

3.2.- Tipos de gases utilizados em enologia para remover o oxigénio

A. Dióxido de carbono (CO₂)

O dióxido de carbono é um gás incolor e inodoro que existe naturalmente no ar e é produzido durante a fermentação alcoólica. Em enologia, o CO₂ é amplamente utilizado devido às suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas.

Características e propriedades do CO₂:

- *Peso molecular:* O CO₂ tem um peso molecular de 44 g/mol, o que significa que é mais pesado do que o ar e tende a depositar-se e a acumular-se no fundo dos recipientes.
- *Solubilidade em água:* O CO₂ é muito solúvel em água, o que facilita a sua dissolução no mosto e no vinho.

Utilização na proteção contra a oxidação e na fermentação controlada:

- *Efeito antioxidante do CO₂:* O CO₂ ajuda a prevenir a oxidação do vinho, formando uma barreira protetora na superfície do líquido, evitando o contacto direto com o oxigénio do ar.
- *Inibição da atividade microbiana:* o CO₂ tem propriedades antimicrobianas que ajudam a controlar o crescimento de microrganismos indesejáveis, como bactérias e leveduras.

Métodos de aplicação do CO₂:

- *Injeção direta em tanques e barris:* O CO₂ pode ser injetado diretamente em tanques de fermentação, barris ou recipientes de armazenamento para remoção do ar, gerando uma atmosfera rica em CO₂.
- *Produção no local por fermentação controlada:* Ao controlar a temperatura e o fluxo de ar durante a fermentação alcoólica, o CO₂ pode ser gerado de forma controlada, o que ajuda a manter um ambiente sem oxigénio.

B. Azoto (N₂)

O azoto é um gás incolor e inodoro que constitui aproximadamente 78% do ar atmosférico. É utilizado em enologia devido à sua natureza inerte à temperatura ambiente e à sua capacidade de minimizar a exposição ao oxigénio.

Características e propriedades de N₂:

- *Inércia e estabilidade:* O azoto é um gás inerte e estável à temperatura ambiente, o que significa que não reage quimicamente com outras substâncias e não afecta as características do vinho.

Utilização na proteção contra a oxidação e na estabilização do vinho:

- *Minimização da exposição ao oxigénio:* O azoto é utilizado para reduzir a quantidade de oxigénio por diluição nos espaços vazios das cubas, barris ou garrafas, reduzindo assim a possibilidade de oxidação do vinho.
- *Prevenção da atividade microbiana:* Ao criar uma atmosfera rica em azoto e pobre em oxigénio, a presença de microrganismos indesejáveis no vinho é reduzida.

Métodos de aplicação de N₂:

- *Injeção direta:* O azoto pode ser injetado diretamente nos recipientes de armazenagem para deslocar o ar e criar uma atmosfera pobre em oxigénio.
- A utilização de mantas de gás protectoras, que consistem numa camada de azoto que cobre a superfície do vinho em cubas ou barris, ajuda a evitar o contacto com o oxigénio do ar.

C. Árgon (Ar)

O árgon é um gás nobre e inerte que se encontra em quantidades vestigiais na atmosfera. Devido à sua densidade e estabilidade, o árgon é utilizado em enologia para a proteção de vinhos de qualidade superior.

Características e propriedades do Ar:

- *Peso molecular:* O árgon tem um peso molecular de 40 g/mol, o que o torna mais pesado do que o ar e lhe permite formar uma camada protetora na superfície do vinho.
- *Estabilidade e não reatividade:* O árgon, sendo um gás inerte, não reage quimicamente com outras substâncias e não altera as características do vinho.

Utilização na proteção contra a oxidação e na conservação a longo prazo:

- *Formação de uma camada protetora:* O árgon é utilizado para formar uma camada densa e estável na superfície do vinho, impedindo a exposição ao oxigénio e protegendo os aromas e sabores.

Métodos de aplicação do Ar:

- *Injeção direta:* O árgon pode ser injetado diretamente em tanques ou barris para criar uma atmosfera protetora.
- *Utilização de coberturas de gás inerte:* Tal como no caso do azoto, são utilizadas coberturas de árgon para cobrir a superfície do vinho e evitar a oxidação.

Tabela 1. Propriedades físicas dos gases utilizados em enologia para deslocação e proteção contra o oxigénio

Fórmula química	N ₂	CO ₂	Ar
Peso molecular	28,013 g/mol	44,011 g/mol	39,948 g/mol
Temperatura de ebulição (1 atm)	-195,8 °C	-78,4 °C	-185,9 °C
Temperatura crítica	-146,9 °C	-56,57 °C	-122,3 °C
Pressão crítica	33,9 bar	73,82 bar	48,98 bar
Densidade do gás (0°C, 1 atm)	1,251 g/L		1,784 g/L
Densidade do gás (15°C, 1 atm)	1,185 g/L	1,848 g/L	1,690 g/L
Densidade do líquido (por exemplo, 1 atm)	0,805 g/mL	1,032 g/mL (-20 °C, 20 bar)	1,404 g/mL
Peso específico (ar=1)	0,967	1,539	1,38
Solubilidade em água (15°C, 1 atm)	0,0216 g N ₂ /l H ₂ O	101,1 cm ³ CO ₂ /100 cm ³ H ₂ O	0,0671 g Ar/l H ₂ O
Capacidade térmica a pressão constante (0°C)	0,249 cal/g.°C		
Calor latente de vaporização (1 atm)	47,6 cal/g		38,53 cal/g
Primeiro potencial de ionização	15,581 eV		15,750 eV
Calor latente de sublimação (1 atm)		137 cal/g	

D. Misturas gasosas

As misturas destes gases usados na remoção de oxigénio, como as de $N_2:CO_2$ (azoto e dióxido de carbono) e de $Ar:CO_2$ (árgon e dióxido de carbono), são utilizadas em vários sectores, incluindo a indústria vitivinícola, para diferentes fins.

Mistura de CO_2 em N_2

A mistura de $N_2:CO_2$ é normalmente utilizada na indústria vinícola para substituir o oxigénio no espaço vazio dos recipientes para proteger o vinho contra a oxidação. Esta mistura caracteriza-se por propriedades de protecção por deslocamento do oxigénio, o que impede a interação deste com os componentes do vinho e minimiza a degradação oxidativa. O dióxido de carbono (CO_2) é um gás que ajuda a reduzir a concentração de oxigénio no headspace, formando uma barreira protetora sobre o vinho. Por outro lado, o azoto (N_2) é utilizado para fornecer uma camada adicional de protecção e aumentar a eficácia do CO_2 , deslocando o oxigénio presente.

Propriedades físicas da mistura de $N_2:CO_2$ (80%:20%):

- Ponto de ebulição: Aproximadamente $-64,5\text{ }^\circ\text{C}$.
- Densidade: Cerca de $1,277\text{ kg/m}^3$.
- Solubilidade em água: A solubilidade do CO_2 na mistura de $N_2:CO_2$ a $15\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm é ser de aproximadamente $1,84\text{ g/100 mL}$.

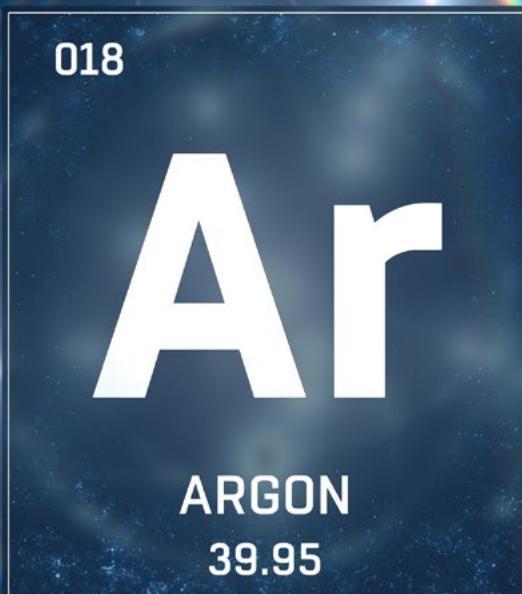
Mistura de CO_2 em Ar:

A mistura $Ar:CO_2$ é também utilizada na indústria vinícola, embora em menor escala. Tal como a mistura $N_2:CO_2$, esta combinação de gases é utilizada para proteger o vinho contra a oxidação. O dióxido de carbono (CO_2) nesta mistura actua como um agente protetor, enquanto o árgon (Ar) é utilizado para substituir o oxigénio e criar uma barreira inerte sobre o vinho.

O árgon é um gás nobre que não interage com o vinho e tem uma densidade superior à do oxigénio, o que facilita a deslocação deste. Isto contribui para uma melhor protecção contra a oxidação e ajuda a preservar as características organolépticas do vinho durante o armazenamento e o acondicionamento.

Propriedades físicas da mistura $Ar:CO_2$ (80%:20%):

- Ponto de ebulição: Aproximadamente $-67\text{ }^\circ\text{C}$.
- Densidade: Aproximadamente $1,540\text{ kg/m}^3$.
- Solubilidade em água: A solubilidade do CO_2 na mistura $Ar:CO_2$ a $15\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm é de aproximadamente $0,96\text{ g/100 mL}$.



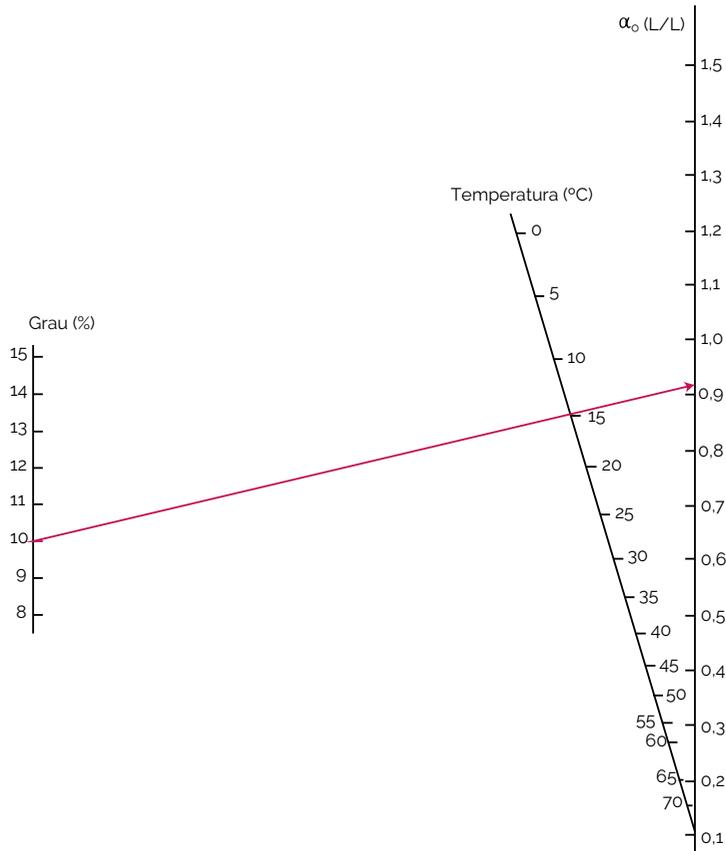


Fig 3.1.- Ábaco para determinar a solubilidade do CO_2 no vinho seco (Exemplo: título alcoométrico 10° GL, temperatura 15 °C, $\alpha_o = 0,92 \text{ L/L}$) 6

3.3.- A importância destes gases na enologia

A. Prevenção da oxidação

A oxidação do vinho é um dos principais factores que podem afetar negativamente a sua qualidade. Quando o vinho é exposto ao oxigénio, ocorrem reacções químicas que podem alterar os seus componentes e características organolépticas. A oxidação pode resultar em perda de aromas, degradação da cor e envelhecimento acelerado.

Os gases usados para a remoção de oxigénio desempenham um papel crucial na protecção contra a oxidação do vinho. Ao introduzir estes gases nos volumes vazios de cubas, barris ou garrafas, é criada uma barreira entre o vinho e o oxigénio do ar. Isto ajuda a minimizar a exposição ao oxigénio e a reduzir os efeitos negativos da oxidação. Gases como o azoto (N_2) e o árgon (Ar) são particularmente eficazes nesta função devido à sua natureza não reactiva com o vinho à temperatura ambiente.

B. Controlo da fermentação

A fermentação alcoólica não controlada pode ter consequências negativas na qualidade do vinho, pois pode levar à produção excessiva de dióxido de carbono, resultando em pressões perigosas nos recipientes e po-

tenciais explosões. Além disso, a fermentação não controlada pode levar à proliferação de microrganismos indesejáveis, como bactérias e leveduras, que podem alterar o perfil sensorial do vinho.

A fermentação maloláctica é uma fermentação secundária que pode ocorrer após a fermentação alcoólica. Se não for devidamente controlada, pode causar alterações indesejáveis no vinho, como a formação de sabores amargos ou desequilibrados. Os gases são utilizados para evitar a fermentação maloláctica indesejada, criando uma atmosfera pobre em oxigénio, atmosfera essa que inibe o crescimento das bactérias lácticas responsáveis por tal fermentação.

C. Proteção durante o engarrafamento e a armazenagem

Durante o processo de engarrafamento, é essencial minimizar a exposição do vinho ao oxigénio. O oxigénio incorporado nesta fase pode ter um efeito prejudicial na qualidade e estabilidade do vinho durante o seu tempo em garrafa, causando oxidação e alterações sensoriais. É, portanto, essencial tomar medidas para assegurar que o vinho seja protegido da exposição ao oxigénio durante o engarrafamento.

Os gases usados para remoção do oxigénio durante o engarrafamento servem para proteger o vinho da

oxidação. Antes de as garrafas serem seladas, pode ser aplicado um jato de um desses gases, como o azoto ou o dióxido de carbono, para deslocar o oxigénio presente no topo da garrafa. Isto cria uma atmosfera protetora na rolha que ajuda a preservar a qualidade do vinho durante o armazenamento e evita a oxidação prematura.

D. Melhorar a estabilidade e a conservação do vinho

Estes gases desempenham um papel importante na melhoria da estabilidade do vinho. Ao reduzir a exposição ao oxigénio, ajudam a preservar os aromas, o sabor e a cor do vinho, mantendo a sua frescura e características organolépticas durante um período mais longo. Além disso, os gases que deslocam o oxigénio podem inibir o crescimento de microrganismos indesejáveis, como bactérias e leveduras, que poderiam causar a deterioração do vinho.

A conservação do vinho a longo prazo é crucial para garantir a sua qualidade e evolução correctas. Os gases usados para remover oxigénio desempenham um papel significativo na preservação do vinho, ajudando a manter uma atmosfera pobre em oxigénio ou mesmo sem oxigénio, evitando a oxidação e a alteração do vinho ao longo do tempo. Isto é especialmente relevante em vinhos envelhecidos e de qualidade superior, onde se procura uma evolução lenta e controlada do produto.

3.4.- Métodos de aplicação de gases para remover o oxigénio

A. Injeção direta no reservatório ou no tambor

O método de injeção direta consiste em introduzir o gás diretamente no depósito ou no barril que contém o vinho, por meio de um sistema de injeção que fornece o gás através de um bocal ou de um tubo. O gás é introduzido lentamente para deslocar o ar presente no recipiente e criar uma atmosfera protetora (*Figura 3.2*).

Ao utilizar a injeção direta, é importante ter em conta algumas considerações de segurança, seguindo as regras e regulamentos relacionados com o manuseamento e armazenamento de gases. Além disso, é necessário assegurar uma distribuição adequada do gás no recipiente para conseguir uma proteção uniforme do vinho. A eficiência da injeção direta depende da velocidade de injeção, da duração do processo e da capacidade do sistema no fornecimento de gás.

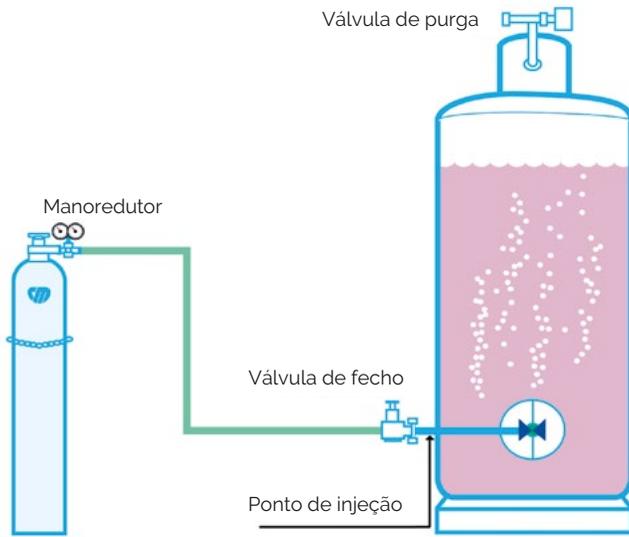


Fig 3.2.- Sistema de inertização e/ou injeção por ponto de injeção (Carburos Metálicos S.A. – Air Products)

B. Utilização de sistemas de gás para a deslocação do oxigénio

Os sistemas de gás são dispositivos especificamente concebidos para fornecer e controlar a quantidade de gás para deslocar o oxigénio utilizado no processo enológico. Estes sistemas podem ser automáticos ou manuais e são compostos por reguladores de pressão, medidores de caudal e válvulas de controlo (Figura 3.3). Permitem uma aplicação mais precisa e controlada dos gases do que a injeção direta.

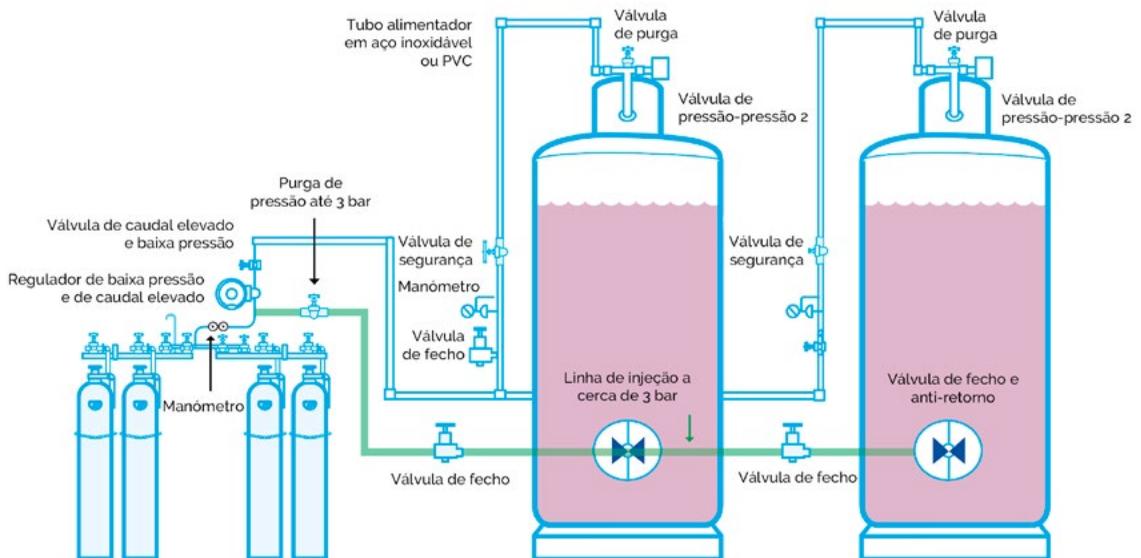


Fig 3.3.- Sistema fixo de inertização e injeção com kit de 2+2 cilindros (Carburos Metálicos S.A. – Air Products)

A utilização de sistemas de gás oferece várias vantagens, uma vez que permite um controlo mais preciso da quantidade de gás utilizada, garantindo uma proteção óptima do vinho. Além disso, alguns sistemas permitem a regulação da pressão e do caudal do gás, o que facilita a adaptação a diferentes tipos de vinho e processos enológicos diversos. No entanto, os sistemas de gás podem ser mais dispendiosos e requerem uma manutenção adequada para garantir um funcionamento correto.

C. Cobertura de tanques e barris com gás inerte

A cobertura com gás de proteção consiste na aplicação de uma camada de gás inerte ou de gás que desloca o oxigénio da superfície do vinho armazenado em cubas ou barris (*Figura 3.4*). É criada uma atmosfera protetora que impede o vinho de entrar em contacto com o ar e, portanto, com o oxigénio. Esta técnica é utilizada especialmente durante o envelhecimento do vinho, quando o objetivo é preservar a sua qualidade e evitar a sua oxidação.

A cobertura protetora do gás oferece várias vantagens. Em primeiro lugar, ajuda a proteger o vinho da oxidação durante tanto o armazenamento como o envelhecimento, ajudando também a manter os aromas e sabores do vinho, evitando alterações indesejadas. Além disso, a manta de gás pobre em oxigénio pode ajudar a evitar o crescimento de microrganismos indesejáveis na superfície do vinho, o que contribui para a sua estabilidade e preservação.

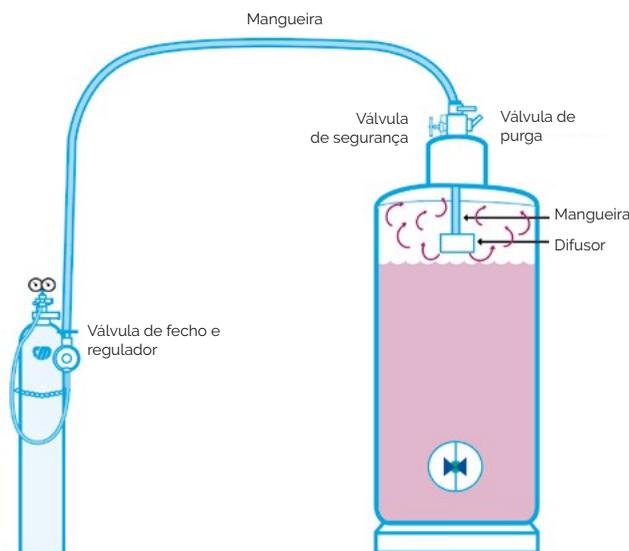


Fig 3.4.- Sistema de inertização por cobertura (Carbuos Metálicos S.A. – Air Products)

3.5.- Considerações e regras de segurança

A. Manuseamento e armazenamento de gases

O manuseamento de gases exige precauções específicas para garantir a segurança do pessoal e evitar quaisquer riscos potenciais. Algumas das precauções de segurança incluem:

- *Formação adequada:* É essencial que o pessoal receba formação sobre o manuseamento seguro de gases, incluindo o conhecimento dos riscos associados e das medidas de segurança necessárias.
- *Utilização de equipamento de proteção individual (EPI):* Devem ser utilizados EPI como luvas, óculos de segurança e vestuário de proteção para minimizar o risco de exposição ao gás.
- *Manuseamento correto das garrafas:* As garrafas de gás devem ser manuseadas com cuidado para evitar quedas, choques ou danos que possam causar fugas ou rupturas.
- *Ventilação adequada:* É importante trabalhar em áreas bem ventiladas para evitar a acumulação de gases e para garantir uma concentração segura no ambiente.
- *Prevenção da ignição:* Os gases utilizados na inertização e remoção de oxigénio não são inflamáveis, mas devem ser tomadas medidas para evitar a ignição de outros materiais inflamáveis

presentes no ambiente de trabalho.

O armazenamento de gases deve ser efectuado de acordo com as recomendações do fabricante e as normas de segurança. Algumas considerações importantes são:

- *Armazenamento em áreas designadas:* As garrafas de gás devem ser armazenadas em áreas específicas, longe de fontes de calor, chamas vivas ou substâncias inflamáveis.
- *Sistemas de retenção adequados:* As garrafas devem ser corretamente fixadas para evitar quedas e danos.
- *Identificação clara:* Cada garrafa deve ser claramente identificada com o rótulo do gás que contém, mantendo-se ainda visíveis outros dados relevantes, como o prazo de validade.
- *Inspecção regular:* Devem ser efectuadas inspeções regulares para detetar quaisquer sinais de danos ou deterioração das garrafas e tomar as medidas adequadas sempre que necessário.

B. Normas e regulamentos conexos

A utilização de gases na indústria vinícola está sujeita a normas e regulamentos de segurança e de proteção do ambiente. Estes regulamentos variam de região para região sendo da responsabilidade das adegas cumprir os requisitos. Algumas áreas de regulamentação incluem:

- *Manuseamento e armazenamento seguros de gases:* Existem regulamentos específicos que estabelecem os requisitos de segurança para o manuseamento e armazenamento seguros de gases na indústria.
- *Gestão de resíduos:* A gestão adequada dos resíduos gerados durante a utilização dos gases deve respeitar a regulamentação estabelecida para a gestão de resíduos perigosos ou poluentes.
- *Prevenção da poluição do ar e da água:* As adegas devem respeitar a regulamentação que limita as emissões de gases para a atmosfera e garantir que os resíduos líquidos não contaminam a água.

É importante consultar as leis e regulamentos locais, bem como as directrizes específicas da indústria vinícola, para determinar os requisitos legais relacionados com a utilização de gases. Estes requisitos podem abranger aspectos como:

- *Registo de instalações e equipamentos:* Algumas jurisdições podem exigir que as adegas registem as suas instalações e equipamentos relacionados com a utilização de gases.
- *Certificações e licenças:* Dependendo do país e dos regulamentos específicos, podem ser necessárias certificações ou licenças para o manuseamento e utilização de gases.
- *Monitorização e documentação:* As adegas podem ser obrigadas a manter registos e documentação relacionados com a utilização de gases, tais como registos de formação, inspeções e controlos de qualidade.

3.6.- Conclusões

Em suma, os gases utilizados para inertização e remoção de oxigénio em enologia desempenham um papel fundamental na produção de vinho, proporcionando uma série de benefícios importantes. Alguns destes benefícios incluem:

- *Prevenção da oxidação:* Os gases ajudam a proteger o vinho contra a oxidação, preservando as suas características organolépticas e evitando o aparecimento de aromas e sabores indesejáveis.
 - *Controlo da fermentação:* Os gases podem ser utilizados para evitar fermentações indesejadas, como a fermentação maloláctica, que pode alterar as características do vinho.
 - *Proteção durante o engarrafamento e a armazenagem:* Os gases são utilizados para proteger o vinho engarrafado da exposição ao oxigénio, o que contribui para a sua estabilidade e conservação a longo prazo.
 - *Melhoria da estabilidade e da conservação do vinho:* Os gases ajudam a manter a estabilidade do vinho, evitando a oxidação e protegendo-o da ação de microrganismos indesejáveis.
- Conhecer e cumprir as regras e regulamentos locais relacionados com a utilização de gases na indústria vitivinícola.
 - Formar adequadamente o pessoal para o manuseamento seguro dos gases, incluindo a utilização de equipamento de proteção individual e o manuseamento correto das garrafas.
 - Utilizar os métodos de aplicação de gás mais adequados a cada etapa do processo enológico, quer se trate de injeção direta, de sistemas de gás ou de cobertura de gás de proteção.
 - Controlar regularmente os níveis de oxigénio nos tanques, barris e garrafas para garantir uma proteção adequada contra a oxidação.
 - Armazenar as garrafas de gás em segurança, seguindo as recomendações do fabricante e os regulamentos de segurança.
 - Monitorização e documentação das operações relacionadas com a utilização de gases, incluindo registos de formação, inspeções e controlos da qualidade.

Para maximizar os benefícios dos gases que protegem contra o oxigénio atmosférico na produção de vinho, recomenda-se que se sigam algumas orientações e boas práticas:

Seguindo estas recomendações, as adegas podem otimizar a utilização dos gases adoptados para a remoção de oxigénio e assegurar a proteção e a qualidade do vinho em todas as fases do processo enológico.

3.7.- Referências

1. Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B., & Lonvaud, A. Handbook of Enology, Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinifications. Wiley, **2006**.
2. Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine. Stabilization and Treatments. Wiley, **2006**.
3. Zoecklein, B., Fugelsang, K., Gump, B., & Nury, F. **2014**. Wine Analysis and Production. Springer Science & Business Media.
4. Jackson, R. S. **2014**. Wine Science: Principles and Applications (4th ed.). Academic Press.
5. Boulton, R. **2019**. The Oxford Companion to Wine. Oxford University Press.
6. Lonvaud-Funel, A.; Matsumoto, M. Le coefficient de solubilité du gaz carbonique dans les vins. VITIS–J. Grapevine Res. **1979**, 18 (2), 137–137. <https://doi.org/10.5073/VITIS.1979.18.137-147>.



Capítulo 4

Oxigenação dos vinhos nas operações de vinificação

Marioli Alejandra Carrasco Quiroz
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid



4.1.- Introdução

4.2.- Incorporação de oxigénio no vinho nas diferentes operações da adega

4.2.1.- Esmagamento e prensagem das uvas

4.2.2.- Bombagem

4.2.3.- Filtração

4.2.4.- Centrifugação

4.2.5.- Estabilização tartárica

4.2.6.- Conservação do vinho

4.2.7.- Transporte de vinho em camiões-cisterna

4.2.8.- Engarrafamento

4.3.- Conclusões

4.4.- Referências

4.1.- Introdução

O oxigénio está presente em todas as fases da vinificação e, como vimos no **Capítulo 2**, tem um grande impacto nas características finais do vinho. Conhecer a presença de oxigénio durante as operações de produção do vinho permitir-nos-á identificar os momentos de maior incorporação de oxigénio e, assim, determinar os pontos críticos durante as diferentes fases do processo. Este conhecimento permitirá intervir nas operações de maior incorporação e assim controlar e reduzir a exposição do vinho ao oxigénio atmosférico durante toda a operação da adega.

Os ingressos não intencionais de oxigénio podem ser de dois tipos, os relacionados com o equipamento utilizado, ou seja, a tecnologia, e os de carácter operacional, relacionados com os diferentes

procedimentos, como a utilização de gases para inertização, o volume e a temperatura.¹

Para além das operações habituais da adega, a adição voluntária e controlada de pequenas quantidades de oxigénio pode melhorar certos atributos do vinho. Esta adição pode ser feita através da técnica de micro-oxigenação (MOX), desenvolvida por Patrick Ducournau, em França, em 1991, com o objetivo de modificar ou acelerar as várias reacções em que os compostos fenólicos estão envolvidos.

Os estudos relacionados com a exposição do vinho a oxigénio nas diferentes operações da adega são escassos, o que se deve à dificuldade de medir adequadamente os respetivos valores, uma vez que são necessários equipamentos que permitam

a monitorização contínua de oxigénio dissolvido no vinho ao longo dos diferentes procedimentos. As investigações realizadas mostraram que as exposições ao oxigénio, devido à utilização da maior parte dos equipamentos e à realização das operações na adega, incorporam normalmente quantidades moderadas ou baixas de oxigénio dissolvido, inferiores a 0,45 mg/L, com exceção da filtração rotativa em vácuo e da estabilização tartárica contínua

que incorporam 2,25 mg/L e 2,71 mg/L de oxigénio dissolvido no vinho, respetivamente 2. Estes resultados são semelhantes aos descritos por Vidal et al. 3, com uma incorporação de 2,38 mg/L durante a estabilização tartárica contínua.

Os resultados dos diferentes estudos em que a incorporação de oxigénio nas operações vinícolas foi medida são apresentados a seguir.

4.2.- Incorporação de oxigénio no vinho nas diferentes operações da adega

Os níveis de oxigénio dissolvido (OD) medidos na adega durante as diferentes fases do processo de vinificação são descritos abaixo. Após a vindima, as uvas são transportadas em reboques ou camiões-cisterna para a adega, onde se iniciam as diferentes fases do processo de vinificação, como a descarga, a maceração, o desengace e o esmagamento. Durante o transporte das uvas, em alguns casos, são realizados procedimentos para reduzir o contacto com o oxigénio e evitar o início dos fenómenos de oxidação, como a adição de neve carbónica. Posteriormente, todos os manuseamentos do mosto e do vinho, bem como a utilização dos equipamentos necessários para realizar todas as operações, implicam uma incorporação de oxigénio geralmente desconhecida. As medições de oxigénio dissolvido no vinho reflectem o teor no momento da medição, mas não todo o oxigénio incorporado. O vinho tem uma grande avidéz no consumo de oxigénio e, por isso, quando se realiza uma operação, o consumo de oxigénio pelo vinho é quase imediato. Ou seja, quando a medição é efectuada, uma parte do oxigénio incorporado já foi consumida, portanto as leituras obtidas reflectem o oxigénio presente e que não foi consumido pelo vinho.

4.2.1.- Esmagamento e prensagem das uvas

Durante esta operação, o mosto é exposto ao ar portanto a uma elevada concentração de oxigénio. À medida que o mosto chega ao tanque vazio, os jac-

tos de líquido aumentam ainda o contacto do mosto com o oxigénio do ar, com conseqüente aumento do OD que pode chegar de 5 a 8 mg/L 4,5. O número de ciclos de prensagem também aumenta o nível de OD, com valores mais elevados nas últimas fases.

4.2.2.- Bombagem

O movimento ou a trasfega do vinho, sempre presente durante e após a vinificação, recorre geralmente à utilização de bombas e mangueiras cuja manutenção deve ser cuidada para reduzir a incorporação de oxigénio (ver **Capítulo 5**). A literatura relata a incorporação de diferentes quantidades de OD, dependendo da bomba usada para mover o vinho (*Figura 4.1*). A utilização de uma bomba centrífuga em vinhos tintos pode incorporar 0,05 mg/L (com valores entre 0,03 e 0,10 mg/L ²), valores estes inferiores aos referidos por Vidal et al. 1 com 0,18 mg/L. A utilização de uma bomba peristáltica pode incorporar 0,12 mg/L e se for uma bomba de pistão, 0,20 mg/L de OD ¹. Estes valores dependem principalmente das condições de arejamento no início e no fim da operação, uma vez que em funcionamento contínuo e sem falhas mecânicas, o ar estará ausente do circuito. Em estações de bombagem fechadas, têm sido reportados valores entre 0,03 e 0,07 mg/L, enquanto em estações de bombagem abertas, os valores de incorporação de oxigénio podem atingir entre 0,88 e 1,92 mg/L ⁶. Uma bombagem com Venturi pode incorporar entre 1,70 e 4,30 mg/L ⁶, enquanto uma bombagem tan-

que-tanque pode incorporar 1,81 mg/L⁷. Outros autores referem, pelo contrário, valores que vão de 0,15 mg/L OD a 6 mg/L^{8,9}. Outro procedimento que envolve a movimentação do vinho e, portanto, a incorporação de oxigénio relaciona-se com o enchimento e despejo de barris, durante a qual o vinho de diferentes outros barris é misturado no final da maturação; nesta operação podem incorporar-se cerca de 1,75 mg/L de OD⁹.

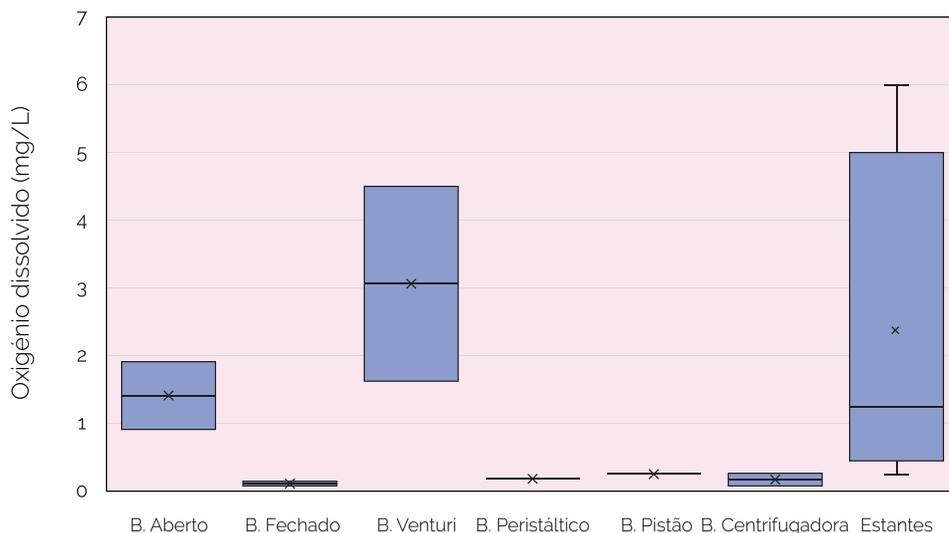


Fig 4.1- Teor de OD (mg/L) no vinho após diferentes operações de bombagem

4.2.3.- Filtração

Existem diferentes processos de filtração, que podem implicar a incorporação de até 7 mg/L de oxigénio no vinho (Figura 4.2). Durante o processo de microfiltração tangencial, podem ser incorporados entre 0,60 mg/L e 2,20 mg/L de oxigénio. Numa filtração tangencial, foram referidos valores médios de 0,21 mg/L, na gama de 0,18 a 0,23 mg/L de OD², outros autores referem cerca de 0,26 ± 0,30 mg/L⁸, enquanto durante a filtração com terra de diatomáceas, podem ser incorporados entre 0,10 mg/L e 1,70 mg/L de oxigénio¹ a uma temperatura de 23°C. A nível mundial, alguns autores referem valores de 0,3 mg/L OD⁹ e outros investigadores descrevem valores entre 4 e 7 mg/L¹⁰. A utilização de um filtro rotativo de vácuo pode incorporar uma média de 2,25 mg/L, com valores obtidos entre 1,99 e 2,56 mg/L OD². Durante a filtração em placa, os níveis de oxigénio dissolvido situam-se entre 0,219 e 0,43

mg/L, com uma média de 0,33 mg/L, semelhante ao reportado por Castellari et al.⁹ com 0,30 mg/L.

Durante a filtração com cartucho podem ser incorporados entre 0,13 e 0,17 mg/L OD², outros investigadores reportaram valores entre 0,32 e 0,68 mg/L OD num total de 29 situações analisadas⁸. Quando a filtração é efectuada com terra de diatomáceas, são atingidos valores médios de 0,16 mg/L (entre 0,14 e 0,18 mg/L OD no vinho²), enquanto Aziz et al.⁷ reportaram valores mais elevados, atingindo 1,80 mg/L, possivelmente devido ao ar existente nas tubagens, ao corpo da bomba, ao comprimento e diâmetro da tubagem e também ao regime de fluxo, em especial se este for turbulento. O filtro de caudal pode incorporar 0,60 mg/L⁷, o que, como referido anteriormente, pode estar relacionado com o equipamento utilizado.

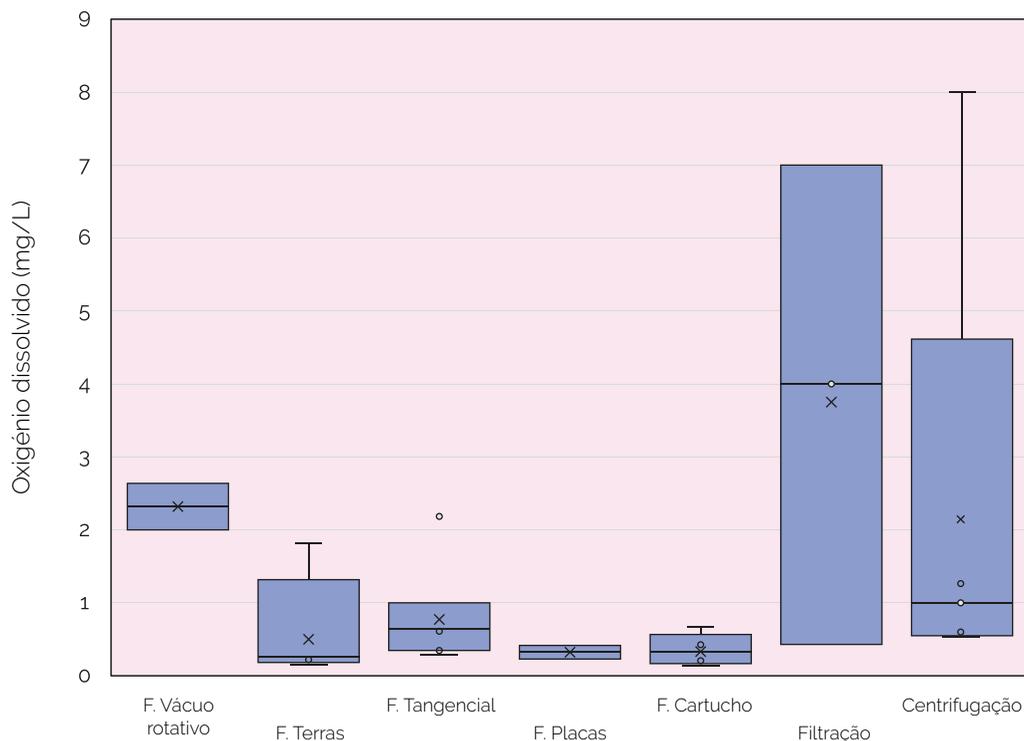


Fig. 4.2.- Incorporação de OD em mg/L nas diferentes operações de filtração e centrifugação

4.2.4.- Centrifugação

A utilização de centrifugadoras aumenta a exposição do vinho ao oxigénio, provocando reacções de oxidação significativas. Foram relatados valores médios de oxigénio de até 1,20 mg/L para vinhos tintos (medidos a uma temperatura entre 15 e 20°C)⁹. Outros autores relatam valores de 0,95 mg/L quando o vinho é centrifugado continuamente a uma temperatura de 22°C¹, outros trabalhos ainda descrevem níveis médios de 0,37 mg/L a uma temperatura entre 11,1 e 12,5°C², e um estudo relatou mesmo valores que quase atingem a saturação do vinho com oxigénio, 8 mg/L¹⁰ (Figura 4.2).

4.2.5.- Estabilização tartárica

Esta operação pode incorporar uma média de 2,71 mg/L, com valores entre 2,67 e 2,76 mg/L², resultados semelhantes aos encontrados por Vidal et al.³ com uma média de 2,43 mg/L de oxigénio nos vinhos tintos, por Catarino et al.⁸ entre 0,51 e 4,07 mg/L, e mais de 4 mg/L⁹. Após o arrefecimento do vinho a -5°C para a estabilização tartárica, o nível de oxigénio dissolvido no vinho pode aumentar até 1,26 mg/L⁹. Operações como a estabilização proteica podem incorporar entre 0,08 e 0,18 mg/L de OD⁸, enquanto a eletrodialise pode incorporar cerca de 0,29 mg/L de OD⁹.

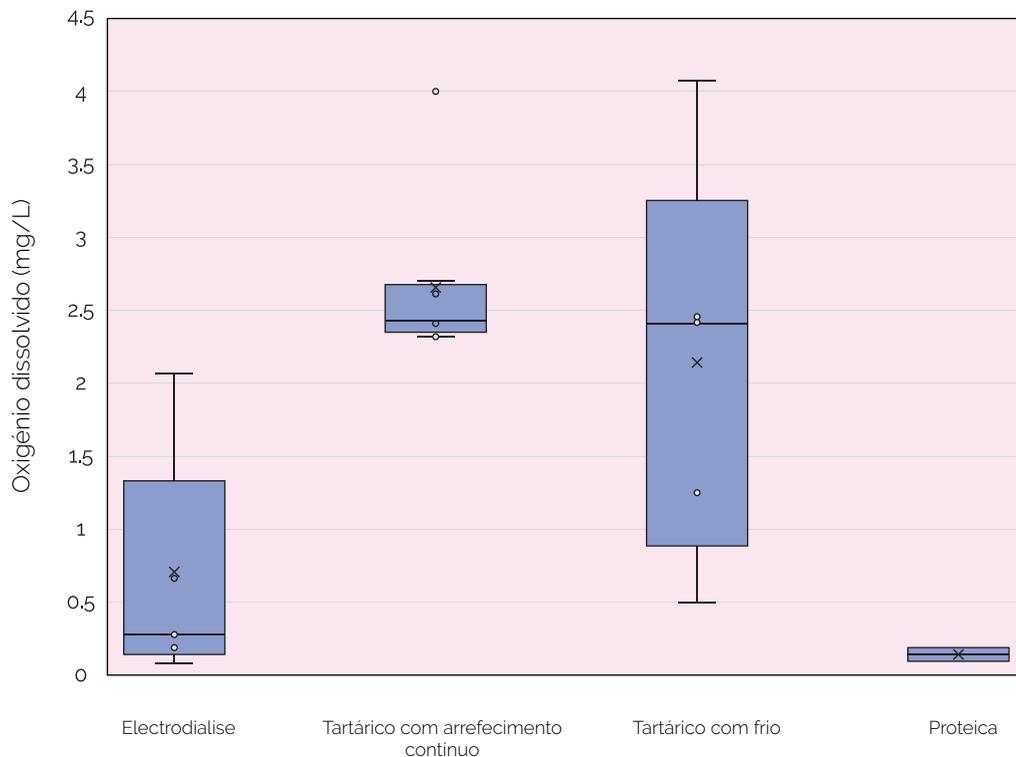


Fig. 4.3.- Incorporação de OD em mg/L durante as operações de estabilização

4.2.6.- Conservação do vinho

Durante o envelhecimento do vinho em barris, a entrada de oxigénio do ar no vinho foi referida como estando entre 20 e 45 mg O₂/Lano¹⁰, mas outros autores referem quantidades de 1,70 e 2,50 ml/Lmês^{11,12}. Outras medições mais recentes indicam que a entrada de oxigénio do ar nas barricas varia em função do tipo de carvalho de que a mesma é feita, entrando tanto pelas juntas entre as aduelas como pela própria madeira. No caso dos barris de carvalho americano, a entrada através das aduelas varia entre 14 mg/L.ano e 18 mg/L.ano e é praticamente igual à entrada através das juntas entre aduelas 16 ± 3,50 mg/L.ano. As barricas de carvalho francês permitem a entrada de mais oxigénio através das aduelas, 21 ± 2,50 mg/L.ano, o que é significativamente superior à entrada de oxigénio através das juntas das aduelas, que é de 6 ± 2,20 mg/Lano.

Outros tipos de tanques, como os tanques de polietileno de alta densidade (HDPE) mostraram diferentes OTR variando de 9 a 21,71 mg/L.ano¹³. À entrada de oxigénio produzida no processo de armazenamento do vinho em barris, acrescem outras quantidades de oxigénio adicionadas quando o vinho é periodicamente agitado ("batonnage"), sendo que dependem do processo realizado, enquanto a mistura de vinhos de diferentes barris representa um aumento significativo, 1,75 mg/L^{9,14,15}.

4.2.7.- O transporte de vinho em camiões-cisterna,

No transporte em camião-cisterna, verificou-se que o nível de oxigénio dissolvido no vinho é tanto mais baixo quanto mais cheio estiver o camião-cisterna. Assim, no caso dos vinhos tintos, pode atingir valores de 3,30 mg/L quando a cisterna está 70% cheia de vinho tinto ou 1,40 mg/L com 80% para o transporte de vinhos brancos. Foram medidos níveis de oxigénio dissolvido de 0,70 mg/L ou 0,22 mg/L quando a cuba está cheia com vinho tinto ² e 0,40 mg/L ¹ ou 0,13 mg/L ² para vinho branco. Portanto, de acordo com os dados encontrados, o enchimento completo do tanque reduz significativamente a incorporação de oxigénio no transporte do vinho (Figura 4.4).

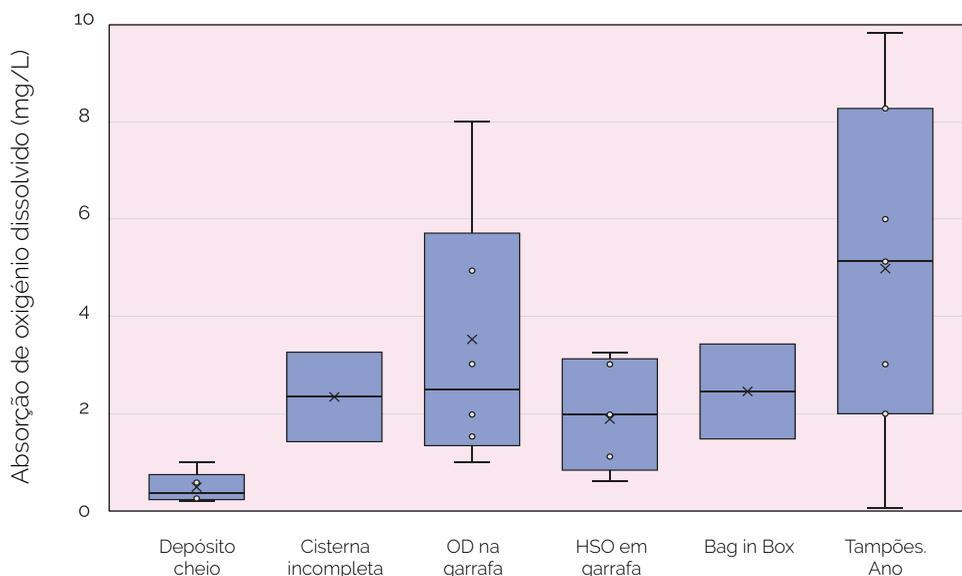


Fig. 4.4.- Incorporação de OD em mg/L no transporte de vinho em camiões cisterna

4.2.8.- Engarrafamento

Esta operação é um processo crucial na vida do vinho, pois implica a incorporação de oxigénio no vinho, que permanecerá na garrafa até chegar ao consumidor. Durante este período, o vinho vai adquirir as características finais com que será apresentado ao consumidor, características essas que dependerão também do processo de vinificação que foi adoptado. Os trabalhos consultados, bem como os dados apresentados no [Capítulo 11](#), mostram a grande variabilidade na incorporação de oxigénio no vinho recém-engarrafado. Por exemplo, Catarino et al. ⁸, após analisarem um total de 147 amostras, verificaram que 1,38 mg/L de OD foi incorporado no vinho engarrafado, enquanto Castellari et al. ⁹ descreveram valores de 0,83 mg/L de oxigénio e os resultados descritos no [Capítulo 11](#) indicam níveis de 2 mg/L a 8 mg/L de OD em garrafa, (Figura 4.4). Ao oxigénio dissolvido, que reflecte o oxigénio contido no vinho devido ao movimento desde o tanque de origem até à instalação de engarrafamento, é adicionado o oxigénio que pode ser incorporado no enchimento e no fecho da garrafa, que será o oxigénio contido no espaço vazio da garrafa. Os resultados obtidos mostram que, no engarrafamento de vinhos brancos e tintos, são atingidos valores que variam entre 0,50 mg/L e 3,20 mg/L (Figura 4.4).

Posteriormente, o vinho recebe oxigénio do ar através da rolha da garrafa, e a quantidade de oxigénio depende do tipo de rolha. A quantidade de oxigénio que entra pela rolha não é fácil de indicar, uma vez que, na maioria dos casos, a empresa comercial não indica a dose de oxigénio e, se existir, não é indicado como

é que esta taxa foi obtida. Acresce que a mesma é expressa de forma diferente de uma empresa comercial para outra, o que não permite a comparação entre rolhas diferentes.

Smith et al.¹² indicam que a cortiça natural permeia entre 0,01 e 5 mg/Lano, em comparação com os 5,90 e 8,30 mg/L descritos por Lisjak¹⁶ e Silva et al.¹⁷. A utilização de rolhas sintéticas permite a entrada de 9,80 mg/L, tendo as rolhas de aglomerado valores inferiores a 3 mg/L^{16,17}.

Quando os vinhos são acondicionados em sistemas diferentes das garrafas de vidro, como no caso do acondicionamento em bag-in-box, é incorporado mais oxigénio, podendo atingir $2,47 \pm 0,93$ mg/L de OD num estdo com dados obtidos num total de 26 amostras analisadas⁸.

4.3.- Conclusões

As diferentes operações realizadas numa adega incorporam diferentes quantidades de oxigénio no vinho. Deve ter-se em conta que as medições efectuadas nos diferentes trabalhos foram realizadas com equipamentos de medição diferentes, o que pode influenciar o resultado indicado, bem como as condições de pressão e temperatura.

Reduzir a concentração de oxigénio dissolvido no vinho nas diferentes operações da adega sempre foi e será um desafio para os enólogos. Poucos estudos foram realizados sobre a quantidade de oxigénio que pode ser incorporada nas diferentes operações e nos diferentes equipamentos ao longo do processo de vinificação, pelo que os dados descritos neste manual são de grande interesse para a melhoria da gestão do oxigénio na adega.

Outro aspeto sobre o qual há pouca informação disponível é a absorção de oxigénio por contacto com o ar durante o enchimento e esvaziamento do tanque, momentos em que são comuns os redemoinhos, as cavições da bomba e os salpicos. Como mostra a *Figura 4.1*, o movimento do vinho podem constituir uma das maiores fontes ocultas de oxigénio se não forem tomadas medidas concretas de inertização. A quantificação do consumo de oxigénio durante estas operações foi desenvolvida nos capítulos seguintes deste manual.

4.4.- Referências

1. Vidal, J.C.; Dufourcq, T.; Boulet, J.C.; Moutounet, M. Les apports d'oxygène au cours des traitements des vins. Bilan des observations sur site. 1ère partie. Rev. Française Oenol. **2001**, 190, 24–31.
2. Calderón, J. F.; del Alamo-Sanza, M.; Nevares, I.; Laurie, V. F. The Influence of Selected Winemaking Equipment and Operations on the Concentration of Dissolved Oxygen in Wines. Cienc. Investig. Agrar. **2014**, 41 (2), 27–28. <https://doi.org/10.4067/s0718-16202014000200014>.
3. Vidal, J. C.; Boulet, J. C.; Moutounet, M. Les apports d'oxygène au cours des traitements des vins. Bilan des observations sur site. 2ème partie. Rev Franç d'oenologie, **2003**, 201, 32–34,36–38.
4. Day, M.P.; Aagaard, O.; Waters, E.J. Dissolved oxygen measurements during processing in the winery. Blair, R.J., Lee, T.H. and Pretorius, I.S., eds. Proceedings of the 14th Australian wine industry technical conference; 3–8 July **2010**, Adelaide, SA, Australia (The Australian Wine Industry Technical Conference: Urrbrae, SA, Australia) pp. 379–380.
5. Day, M. P.; Schmidt, S. A.; Smith, P. A.; Wilkes, E. N. Use and Impact of Oxygen during Winemaking: Use and Impact of Oxygen during Winemaking. Aust. J. Grape Wine Res. **2015**, 21, 693–704. <https://doi.org/10.1111/ajgw.12199>.
6. Moenne, M. I.; Saa, P.; Laurie, V. F.; Pérez-Correa, J. R.; Agosin, E. Oxygen Incorporation and Dissolution during Industrial-Scale Red Wine Fermentations. Food Bioproc. Tech. **2014**, 7 (9), 2627–2636. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1257-2>.



7. Aziz, M. Ben; M'Barek, H. N.; Douieb, H.; Hajjaj, H. Influence of Enological Treatments on Dissolved Oxygen Content of Moroccan Red Wine. *International J Adv Res*, **2016** 4(3), 156–160.
8. Catarino, A.; Alves, S.; Mira, H. Influence of Technological Operations in the Dissolved Oxygen Content of Wines. *J. Chem. Eng.* **2014**, 8 (4). <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.04.010>
9. Castellari, M.; Simonato B.; Torielli G.B.; Spinelli P.; Ferrarini R. Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines. *It J Food Sci.* **2004**, 16:387-396.
10. Du Toit W. J.; Marais J.; Pretorius I. S.; Du Toit M. "Oxygen in must and wine: a review," *South African J Enol & Vitic.* **2006**, vol. 27, no. 1, pp. 76–94.
11. Cano-López, M.; Pardo-Minguez, F.; Schmauch, G.; Saucier, C.; Teissedre, P.-L.; López-Roca, J. M.; Gómez-Plaza, E. Effect of Micro-Oxygenation on Color and Anthocyanin-Related Compounds of Wines with Different Phenolic Contents. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56 (14), 5932–5941. <https://doi.org/10.1021/jf8006147>.
12. Smith, P. A.; McRae, J. M.; Bindon, K. A. Impact of Winemaking Practices on the Concentration and Composition of Tannins in Red Wine: Impact of Winemaking Practices on Tannins. *Aust. J. Grape Wine Res.* **2015**, 21, 601–614. <https://doi.org/10.1111/ajgw.12188>.
13. Del Alamo-Sanza, M.; Nevares, I. Recent Advances in the Evaluation of the Oxygen Transfer Rate in Oak Barrels. *J. Agric. Food Chem.* **2014**, 62 (35), 8892–8899. <https://doi.org/10.1021/jf502333d>.
14. Nevares Domínguez, I.; del Alamo-Sanza, M. Oxygène et barriques: Actualisation des connaissances Quantité et voies de pénétration de l'oxygène dans la barrique. *Rev. des oenologues des Tech. Vitivinic. oenol* **2014**, 41 (153), 41–44.
15. Prat-García, S.; Nevares, I.; Martínez-Martínez, V.; del Alamo-Sanza, M. Customized Oxygenation Barrels as a New Strategy for Controlled Wine Aging. *Food Res. Int.* **2020**, 131 (May), 108982. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.108982>
16. K. Lisjak, *The Role of Oxygen in New Vinification Technologies of White and Red Wines*, University of Ljubljana, **2007**.
17. Silva, M. A.; Julien, M.; Jourdes, M.; Teissedre, P.-L. Impact of Closures on Wine Post-Bottling Development: A Review. *Eur. Food Res. Technol.* **2011**, 233 (6), 905–914. <https://doi.org/10.1007/s00217-011-1603-9>.



Capítulo 5

Importância dos materiais usados nos meios de trasfega do vinho na adega, para o controlo da oxigenação

María del Álamo Sanza e Ignacio Nevares Domínguez
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid

Este capítulo baseia-se no anteriormente publicado por Nevares, I.; Fernández-Díaz, A.; del Álamo-Sanza, M. Characterization and Control of Hidden Micro-Oxygenation in the Winery: Wine Racking. Foods 2021, 10 (2), 386.

5.1.- Introdução

5.2.- Materiais e métodos

5.2.1.- Materiais

Vinho modelo

Mangueiras

Ligações

Articulações

Gases inertizantes

5.2.2.- Protocolos de medição

Medição do oxigénio dissolvido

Medição da permeabilidade ao oxigénio de tubos e conectores

Inertização das mangueiras com gás inertizante.

5.3.- Resultados

5.3.1.- Efeito das ligações no consumo de oxigénio no vinho

5.3.2.- Efeito do tipo de mangueira

5.3.3.- Inertização das mangueiras

5.4.- Conclusões

5.5.- Referências

A trasfega de vinho é uma operação comum na maioria das adegas do mundo e a incorporação de oxigénio depende principalmente do equipamento e dos materiais utilizados. O conhecimento destes factores de produção é importante para o controlo do processo de vinificação. Este capítulo apresenta dados sobre a presença de oxigénio relacionada com a **utilização de mangueiras de diferentes materiais**: borracha butílica (IIR), borracha nitrílica butadieno (NBR), borracha de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMW) e borracha natural (NR), nas dimensões DN32, DN50 e DN80, **com conectores** DIN 11851 e Tri-CLAMP e **com vedantes de diferentes materiais**: NBR, EPDM, fluorocarbono (FKM/FPM), borracha de si-

licone (Q/VMQ), politetrafluoroetileno (PTFE). É também apresentada a utilização de diferentes gases inertizantes (N_2 , CO_2 , Ar, $N_2:CO_2$ e $Ar:CO_2$) para a **inertização de mangueiras** com avaliação do seu impacto económico.

As entradas de oxigénio mais baixas são conseguidas através da utilização de mangueiras IIR com conectores Tri-CLAMP e vedantes FKM. Para a inertização, o CO_2 é o gás inertizante mais económico, desde que compatível com o tipo de vinho em processo, sendo o N_2 o mais recomendado em qualquer caso. Quando todas estas recomendações são utilizadas em conjunto, a incorporação de oxigénio durante a transferência de cuba para cuba é drasticamente reduzida.

5. 1.- Introdução

O processo de vinificação inclui diferentes fases em que o oxigénio pode ser incorporado no vinho, quer pelos tratamentos efectuados, quer pela utilização de diferentes equipamentos¹⁻⁴, como se viu no **Capítulo 4**. A incorporação incontrolada de oxigénio dissolvido durante a trasfega do vinho é uma das contribuições mais notáveis e varia entre 0,37 e 1,81 mg/L^{3,5}, dependendo de muitos factores. A velocidade de transferência do vinho é um deles, sendo que a velocidades de fluxo elevadas podem ser adicionados até 3 mg/L de oxigénio dissolvido⁶. A bomba utilizada é outro fator importante: com uma bomba peristáltica foram registados 0,12 mg/L, com uma bomba de pistão 0,2 mg/L e com uma bomba centrífuga foram medidos até 0,7 mg/L de oxigénio dissolvido⁶. No entanto, não existem estudos sobre a contribuição devida aos diferentes materiais das mangueiras e tipos de conectores, todos eles exigindo a utilização de juntas de diferentes elastómeros que garantem uma vedação hidráulica correcta mas não prestam atenção suficiente à sua estanquidade ao oxigénio. Estas juntas de diferentes materiais po-

dem ser encontradas no mercado, mas não existem recomendações claras por parte dos fabricantes sobre quais os materiais mais adequados para evitar a incorporação de oxigénio atmosférico no vinho.

Este capítulo apresenta dados sobre o fornecimento de oxigénio ao vinho devido à utilização de mangueiras feitas de diferentes materiais: Borracha Butílica (IIR), Borracha Nitrílica Butadieno (NBR), Borracha de Etileno Propileno Dieno Monómero (EPDM), Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMW) e Borracha Natural (NR), conectores (DIN 11851 e Tri-CLAMP) das dimensões mais comuns (DN32, DN50 e DN80), com vedantes de diferentes materiais: NBR, EPDM, fluorocarbono (FKM/FPM), borracha de silicone (Q/VMQ), politetrafluoroetileno (PTFE). É também apresentada a utilização de diferentes gases inertizantes (N₂, CO₂, Ar, N₂:CO₂ e Ar:CO₂) para eliminação de ar das mangueiras com respetiva avaliação económica. Por último, foram estabelecidas recomendações para garantir que a incorporação de oxigénio é mantida a um nível mínimo.

5. 2.- Desenho experimental

5.2.1.- Materiais

Foi utilizado um vinho modelo (solução hidroalcoólica a 12,5% v/v e pH^{3,5}) para garantir a ausência de compostos que consomem oxigénio. O vinho modelo foi desgaseificado a baixos níveis de oxigénio por meio de dois contactores de membrana, Liqui-Cel® 4×13 Extraflow modules (3M, Maplewood, Minnesota, EUA), em série, funcionando com vácuo e azoto.

Os **conectores** rápidos mais utilizados em enologia em Espanha são os conectores roscados, que consistem num macho roscado e numa fêmea com uma porca roscada no seu interior que possui uma junta para garantir a estanquidade (DIN 11851, SMS, juntas tipo macho, etc.). Também são utilizados conectores rápidos sem rosca que incorporam uma junta para garantir a estanquidade a líquidos (CLAMP, juntas

de tipo esférico, etc.). São apresentados os resultados da utilização da conexão DIN 11851 com rosca e das conexões de pressão CLAMP (ISO 2852, DIN 32.676 e BS 4825-3) com engate rápido, também conhecidas como Tri-CLAMP ou Tri-clover.

As **vedações mais comuns** para ambos os tipos de conexões são de NBR, borracha nitrílica (copolímero de acrilonitrila-butadieno), embora estejam também disponíveis em EPDM, Fluoro-carbono (FKM/FPM) também conhecido como Viton®, borracha de silicone (Q/VMQ) e Politetrafluoretileno conhecido como Teflon (PTFE) (*Figura 5.1 e Tabela 5.1*). Os diâmetros dos conectores e vedantes estudados foram DN32 (32 mm), DN50 (50 mm) e DN80 (80 mm).



a)



b)

Fig. 5.1- (a) Grande plano da ligação CLAMP (Tri-clover-Tri-CLAMP) à esquerda contra a DIN 11851 à direita; (b) Vedantes para a ligação DIN 11851 DN50 em diferentes materiais: Q/VMQ, NBR, PTFE, FKM/FPM e EPDM (da esquerda para a direita)

Tabela 5.1. Compatibilidade dos materiais utilizados no fabrico de mangueiras e vedantes com diferentes fluidos

Fluido	EPDM	NBR	Q/VMQ	FKM/FPM	PTFE	NR	UHMW	IIR
Vinhos e leveduras	4	3	4	2-3	3-4	4	4	4
Sumos de fruta concentrados	1	1	1	3	3-4	4	4	4
Cervejaria	3-4	3	1-2	2-3	3-4	4	4	4
Álcoois	2-3	1-3	3-4	3-4	3-4	4	4	4
Ozono e condições atmosféricas	4	1-2	4	3-4	3-4	4	3	4

1 - Não adequado, 2 - Nivel de adequação limitado, 3 - Nivel de adequação normal, 4 - Nivel de adequação elevado (Fonte: Alfa Laval). EPDM: Borracha de etileno-propileno-dieno-monómero; NBR: Borracha de nitrilo-butadieno; Q/VMQ: Borracha de silicone; FKM/FPM: Fluorocarbono; PTFE: Politetrafluoroetileno; NR: Borracha natural; UHMW: Polietileno de peso molecular ultra-elevado e IIR: Borracha butilica.

As mangueiras de borracha butilica (IIR) são as mais recomendadas para a circulação do vinho nas adegas, pelo que foram utilizadas como referência. Em colaboração com a **IVG colbachini spa**, foram estudados os diâmetros DN32 e DN50 (os mais comuns nas pequenas e médias adegas, respetivamente, para a transferência de vinho) e o efeito do comprimento da mangueira deste material. Foram também analisadas mangueiras de outros materiais como a borracha de nitrilo butadieno (NBR), o monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), o polietileno de peso molecular ultra elevado (UHMW) e a borracha natural (NR) (Tabela 5.1).

- **Borracha butilica - IIR** - É um copolímero elastomérico de isobutileno com pequenas quantidades de isopreno (1-2,5% em moles). A sua propriedade mais importante é a muito baixa

permeabilidade a gases e líquidos. Foi estudado o Vinoflex easy (IVG Colbachini, Padova, Itália), adequado para géneros alimentícios líquidos não gordurosos nos diâmetros DN32 e DN50.

- **Borracha de nitrilo butadieno - NBR** - A mangueira DN32 utilizada no estudo foi a Igienoil-HF 10 S7B (Tubi Thor, Lesmo, Itália). É utilizada com leite, iogurte, produtos lácteos, alimentos gordos de origem vegetal, sumos de fruta e bebidas com baixo teor alcoólico. O interior da mangueira consiste num tubo de borracha NBR branco, de qualidade alimentar, completamente inodoro, insípido e de aspeto de superfície espelhado. A mangueira DN50 testada foi a Millenium easy (IVG Colbachini, Pádua, Itália): trata-se de uma mangueira corrugada de parede dura para produtos alimentares como azeite, vinho, cerveja,



a)

Fig. 5.2.- (a) Grande plano das mangueiras com conetor DIN 11851; (b) Vista do anel de caracterização das mangueiras de diferentes materiais

sumos de fruta, alimentos gordos, leite e álcool até 96°. É uma mangueira de borracha sintética branca, lisa, de qualidade alimentar, insípida e inodora.

- A borracha de monómero de etileno-propileno-dieno - EPDM - é um elastómero termoendurecível vulcanizável que contém enxofre, produzido a partir de etileno, propileno e uma pequena quantidade de dieno não conjugado, como o hexadieno. A mangueira DN32 testada foi a Roiman AM410E, atualmente LM1S (Sem-perit, Wimpassing, Áustria). Trata-se de uma mangueira flexível, de sucção e descarga, para utilização em fábricas de cerveja e indústrias alimentares e de bebidas, sendo adequada para álcool (máx. 40%), refrigerantes, alimentos gordos (máx. 36%) e não gordos. A mangueira DN50 estudada foi a Milk Service (IVG Colbachini, Padova, Itália).
- O polietileno de peso molecular ultra-elevado - UHMW - é um polímero termoplástico linear de etileno com



b)



Fig. 5.3.- Detalhe dos três tamanhos de conectores CLAMP testados (DN32, DN50 e DN80) com ambas as tampas cegas e onde o OTR foi testado para duas juntas.

um peso molecular na ordem dos milhões. Tem uma boa resistência ao desgaste e aos produtos químicos, dureza e propriedades anti-fricção, mas uma fraca capacidade de processamento. Fabricada por moldagem por compressão e extrusão por cilindro, a mangueira de 32 mm testada foi a Superior-HF SBB Blue (Tubi Thor, Lesmo, Itália). A mangueira DN50 testada foi a Shetland (IVG Colbachini, Pádua, Itália): uma mangueira de paredes duras para a aspiração e distribuição de álcoois até 96° sem alterar o seu odor e sabor.

- *A borracha natural - NR* - é o poli-isopreno. A resistência química e ambiental e as propriedades mecânicas são melhoradas através da reticulação (vulcanização), geralmente por tratamento com enxofre. A permeabilidade ao ar varia entre $11,8 \times 10^{-8}$ a 40 °C e $43,9 \times 10^{-8}$ a 80 °C, expressa em $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}$. Em estudos com azoto, a permeabilidade a 21,1°C é de $6,12 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{atm}$. A mangueira DN50 testada foi a Vinoflex NR (IVG Colbachini, Pádua, Itália), de borracha natural, disponível apenas com 50 mm de diâmetro. É a mesma que a mangueira de butilo, mas o material é NR, borracha natural.
- Foram utilizados gases inertizantes fornecidos pela **Carburos Metálicos S.A.** (Air Products Group), cujas principais características são detalhadas no **Capítulo 3**. Foram utilizados o azoto (N_2), o dióxido de carbono (CO_2), o árgon (Ar) e misturas 80:20 de azoto e dióxido de carbono ($\text{N}_2:\text{CO}_2$) e árgon e dióxido de carbono (Ar: CO_2).

5.2.2.- Protocolos de medição

Medição do oxigénio dissolvido TROXROB10 (Pyro-Science GmbH, Alemanha) Gama de vestígios Sondas de oxigénio robustas (gama de medição: 0-10% O_2 ; limite de deteção: 0,004% O_2) foram utilizadas num dispositivo de medição ótica de oxigénio FireSting O_2 (Pyro-Science GmbH, Alemanha). Além disso, foram utilizadas sondas de imersão de oxigénio DP-Pst6 com 10 m de comprimento e uma precisão de ± 1 ppb ligadas ao equipamento de medição de vestígios OXY-4 (PreSens GmbH, Alemanha). Todo o equipamento foi calibrado periodicamente em dois pontos, de acordo com as instruções do fabricante, utilizando um misturador de gás GM-3 (Sensor Sense, Nijmegen, Países Baixos).

Medição da permeabilidade ao oxigénio das mangueiras e dos acessórios. Para medir a permeabilidade ao oxigénio das mangueiras, foram utilizados em todos os casos acessórios DIN 11851 com juntas NBR. Com este tipo de conector, foi feito um coletor com uma válvula para evacuar o oxigénio através de ciclos de CO_2 e N_2 , servindo também para controlar a pressão e a temperatura. Para garantir a ausência de oxigénio, foi injetado CO_2 através de um tubo no centro da mangueira e, posteriormente N_2 com o encaixe virado para baixo para garantir a remoção de CO_2 .

Os tubos foram testados numa secção de três metros, o que equivale a um volume de fluido de 2,41 L em DN32 e 5,89 L em DN50 (Figura 5.2). Foram estudadas mangueiras IIR, EPDM, UHMW e NBR de diferentes produtores para DN32, e para DN50 foram estudadas mangueiras IIR, EPDM, NR e NBR do mesmo produtor (IGV Golbachini Spa, Padova, Itália). Os resultados da taxa de transmissão de oxigénio (OTR) das mangueiras de diferentes materiais tiveram em conta a taxa devida ao duplo encaixe.

O mesmo procedimento foi utilizado para medir as juntas de diferentes materiais, mas substituindo a secção da mangueira por dois tampões cegos (Figura 5.3), o que permitiu medir a infiltração de oxigénio atmosférico nos dois tipos de ligações CLAMP e DIN, em três tamanhos (DN32, DN50 e DN80), com juntas de diferentes materiais (Q/VMQ, NBR, PTFE, FKM/FPM e EPDM).

Inertização da mangueira. Foi utilizado um caudalímetro de área variável, calibrado para ar numa gama de 2 a 25 L/min, modelo Rate-MasterR série RM-22 (Dwyer Instruments, Inc. Michigan, IN, EUA). Para comparar o caudal volumétrico real de cada gás em relação ao caudal de ar medido, foi utilizada a constante específica de cada gás de acordo com (1): q_{air} (L/min) e R_{gas} (J/kg-K): ar = 287,042; N_2 = 296,786; CO_2 = 188,920; Ar = 208,130; $N_2:CO_2$ = 275,213 e $Ar:CO_2$ = 204,288. Com estas correcções, o fator de conversão de fluxo para cada gás foi: N_2 = 1,01683; CO_2 = 0,81127; Ar = 0,85152; $N_2:CO_2$ = 0,97918 e $Ar:CO_2$ = 0,84362.

5.3.- Resultados

5.3.1.- Efeito na exposição do vinho ao oxigénio em função do tipo de ligação e de junta

A entrada de oxigénio foi estudada com os diferentes conectores e respectivas juntas, sendo o OTR expresso como a variação da pressão parcial de O_2 com o tempo (hPa/h). É importante notar que as diferentes marcas utilizam cores diferentes para as juntas de cada material, pelo que a cor não deve ser tomada como uma indicação do material da junta. A Tabela 5.2 mostra os resultados para os dois tipos de conectores, nos três diâmetros mais comuns nas caves e com as juntas dos cinco materiais normalmente disponíveis. A última coluna do Tabela indica que, **em todos os casos, existem diferenças estatisticamente significativas entre a utilização de um ou outro tipo de junta quando se utilizam mangueiras de um determinado diâmetro e ligação.**

Tabela 5.2. Permeabilidade ao oxigénio ($\times 10^{-3}$ hPa/h) de vedantes feitos de diferentes elastómeros em diferentes conectores e diâmetros (n = 3)

Ligação	Diâmetro (mm)	Materiais das juntas					p livello
		NBR	FKM/FPM	Q/VMQ	EPDM	PTFE	
DIN 11851	DN32	3,50 ± 0,57 c	0,93 ± 0,39 a	179,08 ± 4,13 b	4,94 ± 0,83 a	3046,83 ± 893,96 b	0,0102 *
	DN50	1,50 ± 0,10 b	0,73 ± 0,06 a	1093,15 ± 21,02 c	3,40 ± 0,56 a	2366,80 ± 251,10 a	0,0001 ***
	DN80	0,82 ± 0,08 a	4,20 ± 0,66 b	18,68 ± 0,48 a	2,90 ± 0,26 a	6194,63 ± 400,80 c	0,0000 ***
TRICLÂM-PADA	DN32	1,28 ± 0,56 a	0,70 ± 0,08 a	76,70 ± 1,64 c	3,06 ± 0,68 a	105,25 ± 28,26 a	0,005 **
	DN50	0,92 ± 0,18 b	0,68 ± 0,16 b	57,40 ± 1,02 b	2,10 ± 0,10 a	487,97 ± 67,26 b	0,0003 ***
	DN80	2,08 ± 0,55 c	1,72 ± 0,24 c	8,53 ± 0,14 a	1,88 ± 0,33 a	3459 ± 41,21 c	0,0000 ***

< 0,05 ou ** p < 0,01 ou *** p < 0,001 nas linhas indicam diferenças entre os diferentes materiais para cada ligação e diâmetro. Nas colunas, letras diferentes indicam diferenças significativas entre diâmetros para a mesma conexão e material. NBR: borracha de nitrilo-butadieno; FKM/FPM: fluorocarbono; Q/VMQ: borracha de silicone; EPDM: borracha de monómero de etileno-propileno-dieno e PTFE: politetrafluoroetileno.

O Viton (FKM/FPM) foi o material que permitiu a ligação mais estanque ao oxigénio, independentemente do diâmetro da mangueira e para ambos os tipos de acessórios, estes resultados confirmaram o que estava descrito na literatura ^{4,7-12}. Seguiram-se as vedações em NBR, EPDM e Q/VMQ, sendo a maior entrada de oxigénio com as vedações em PTFE. A *Tabela 5.3* apresenta a comparação da absorção de oxigénio (OTR) com a utilização dos diferentes materiais, para cada diâmetro e para cada tipo de ligação, relativamente à utilização de Viton (FKM/FPM), obtendo-se um índice relativo para cada caso.

Os vedantes de Viton (FKM/FPM) permitiram uma ligação mais estanque ao oxigénio, independentemente do diâmetro da mangueira e para ambos os tipos de acessórios (DIN 11851, Tri-CLAMP).

Tabela 5.3 Índice relativo de comparação dos níveis de OTR dos diferentes materiais de juntas em relação ao viton (FKM/FPM), para os dois tipos de conectores e para cada um dos diâmetros estudados

	DIN 11851			Tri-CLAMP		
	DN32	DN50	DN80	DN32	DN50	DN80
PTFE	3294	3227	1475	150	718	2011
NBR	4	2	0.2	2	1	1
FKM/FPM	1	1	1	1	1	1
Q/VMQ	194	1491	4	110	84	5
EPDM	5	5	1	4	3	1

Os resultados indicaram que para a DN80, a utilização de vedantes de FKM/FPM e EPDM é semelhante, sendo o NBR ainda melhor. No entanto, a DN32 ou DN50, as juntas de NBR e EPDM permearam entre 3 e 5 vezes mais oxigénio do que as juntas de silicone FKM/FPM e Q/VMQ permearam entre 80 e 1500. Por último, foram observadas elevadas absorções de oxigénio com as juntas de Teflon (PTFE), provavelmente porque a sua maior dureza torna mais difícil a união perfeita metal-polímero-metal, o que constitui um inconveniente.

A *Figura 5.4a* mostra a taxa de ingresso de oxigénio tendo em conta o efeito de todos os factores estudados (material da junta, diâmetro e tipo de conector), os resultados foram expressos em mg/Lh para comparar o comportamento global dos materiais. Como indicado acima, para a maioria dos diâmetros, a utilização de FKM/FPM proporcionou a vedação mais estanque, seguida de NBR e EPDM. Embora o PTFE seja o material com a menor permeabilidade ao oxigénio, não é muito adequado para este tipo de vedação ^{13,14}. Tal deve-se ao facto de, com montagem e desmontagem contínuas no armazém, a sua baixa elasticidade o impedir de funcionar corretamente numa base permanente. Uma comparação global do desempenho de ambos os conectores mostra que, em geral, o conector Tri-CLAMP permite juntas mais apertadas do que o conector DIN 11851, independentemente do diâmetro ou do material da junta (*Figura 5.4b*).

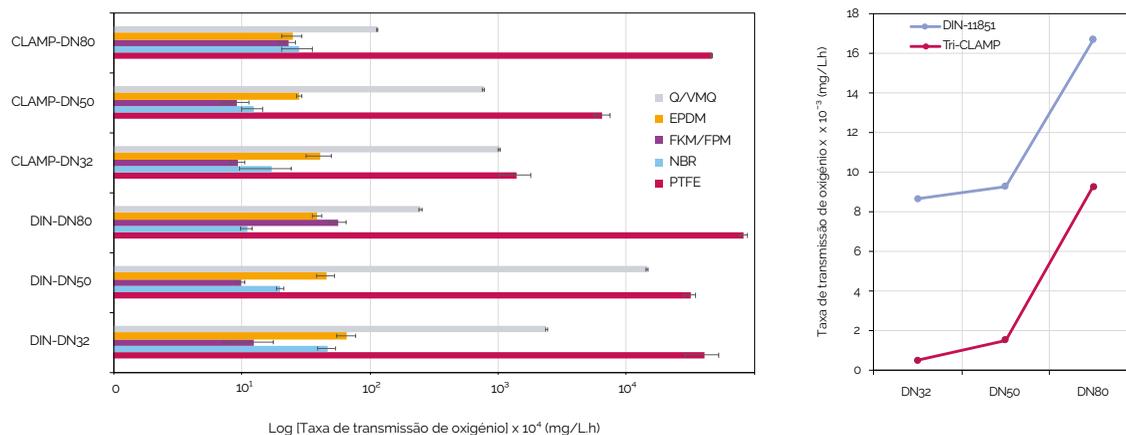


Fig. 5.4.- (a) Taxa de transmissão de oxigênio (mg/L.h) nos diferentes conectores, de acordo com o diâmetro e o material da junta em relação ao volume do conector; (b) Comparação da OTR média corrigida em função do volume para ambos os conectores, de acordo com o diâmetro

5.3.2.- Efeito do tipo de mangueira

A análise da permeabilidade ao oxigênio das mangueiras foi efectuada em mangueiras de 3 m de comprimento e 5 materiais diferentes, com conectores DIN 11851: borracha butílica (IIR), borracha de nitrilo-butadieno (NBR), borracha de etileno-propileno-dieno-monómero (EPDM), polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMW) e borracha natural (NR). A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos expressos por metro de mangueira, previamente corrigidos para o efeito dos conectores, e por litro, de modo a comparar os resultados independentemente do diâmetro da mangueira. Os dados obtidos com os diferentes materiais foram convertidos em mg/L.h considerando a pressão do gás de medição e a temperatura de ensaio para cada metro de mangueira (Figura 5.5). A comparação da utilização de mangueiras de 32 mm ou 50 mm de diâmetro nas mangueiras de IIR, EPDM ou NBR indicou que, em todos os casos, foi incorporado significativamente mais oxigênio (mg/L.h) com a mangueira de 32 mm do que com a mangueira de 50 mm.

Tabela 5.4. Taxa de transmissão de oxigênio (hPa/h) obtida em mangueiras de diferentes materiais nos dois diâmetros testados (n = 3)

Diâmetro (mm)	Material	OTR Medido (hPa/h)	Mangueira OTR ^(1,2) (hPa/h)	Mangueira OTR ^(1,2) (hPa/h-m)
DN32	IIR	0,0291 ± 0,0003 a	0,0268 ± 0,00001 a	0,0089 ± 0,00001 a
	EPDM	0,1125 ± 0,0098 b	0,1102 ± 0,0095 b	0,0367 ± 0,0095 a
	UHMW	0,0852 ± 0,0136 b	0,0829 ± 0,0133 b	0,0276 ± 0,0133 a
	NBR	0,0493 ± 0,0060 a	0,0470 ± 0,0057 a	0,0157 ± 0,0057 a
	nível p	0,0093 **	0,0084 **	0,2508
DN50	IIR	0,0200 ± 0,0041 a	0,0107 ± 0,0015 a	0,0036 ± 0,0025 a
	EPDM	0,0958 ± 0,0090 b	0,0865 ± 0,0074 c	0,0288 ± 0,0074 c
	NR	0,0742 ± 0,0064 b	0,0650 ± 0,0048 b	0,0217 ± 0,0048 bc
	NBR	0,0230 ± 0,0018 a	0,0137 ± 0,0002 a	0,0046 ± 0,0002 ab
	nível p	0,0019 **	0,0007 ***	0,0405 *

¹: o ingresso pela ligação dupla DN32 foi eliminada; ²: o ingresso pela ligação dupla DN50 foi eliminada. * p < 0,05 ou ** p < 0,01 ou *** p < 0,001 nas linhas indica diferenças entre os diferentes materiais para cada diâmetro, nas colunas letras diferentes indicam diferenças significativas entre materiais para o mesmo diâmetro IIR: borracha butílica; EPDM: borracha de monómero de etileno-propileno-dieno; UHMW: polietileno de peso molecular ultra elevado e NBR: borracha de nitrilo-butadieno

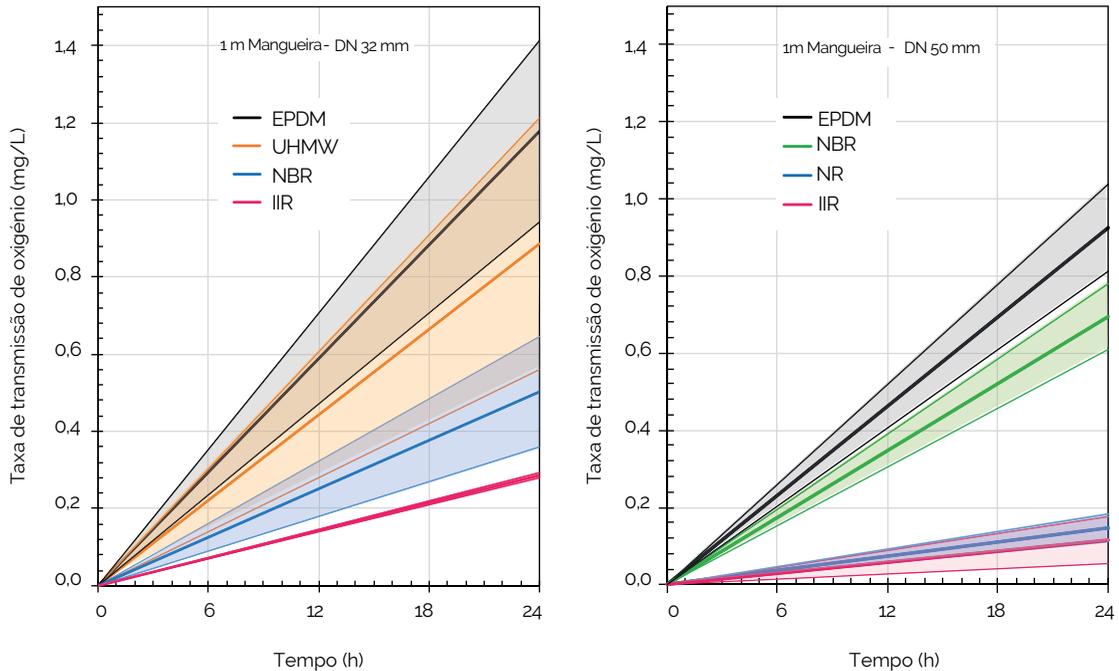


Fig. 5.5.- Comparação da OTR (mg/L.h) corrigida para o volume da mangueira para ambos os diâmetros. (a) DN 32 e (b) DN50; e para os diferentes materiais testados. A cor da linha sombreada representa o desvio padrão da média para cada material

5.3.3.- Inertização das mangueiras

Para além de utilizar uma mangueira feita de um material que impede o ingresso de oxigénio, é também importante assegurar que o ar contido na mangueira é removido imediatamente antes da utilização. Foram estudados diferentes gases inertizantes com diferentes caudais para obter um nível de oxigénio muito baixo (menos de 0,5% O₂ ou 5hPa ou 2,5% Ar sat). A *Tabela 5.5* mostra o tempo necessário (minutos) para a inertização de 10 m de mangueira DN32 com um volume interno de 8,04 L e para 30 m de mangueira DN50 com um volume interno de 58,90 L. O tempo necessário para inertizar cada uma das mangueiras com cada um dos gases pode ser calculado. Para caudais diferentes, verifica-se que o tempo necessário é diferente quando se utiliza um ou outro gás, situando-se em média entre 1,5 e 6 minutos para todos os casos testados. Assim, para inertizar 10m de mangueira DN32, são necessários em média 2 minutos se for utilizado CO₂ ou Ar:CO₂, um pouco menos com N₂:CO₂ e um pouco mais se for utilizado N₂ ou Ar. No caso de 30m de mangueira DN50, são necessários quase 5 minutos com N₂ ou N₂:CO₂ e um pouco mais com os outros gases. Para comparar o custo de cada gás necessário para inertizar mangueiras de diferentes materiais e diâmetros, os resultados foram corrigidos com os caudais volumétricos reais tendo sido ainda considerado o custo de cada gás. Nestes casos, é frequentemente utilizado o **índice de volume de gás ($I_{va/vg}$)**, que é o rácio entre o volume de ar purgado e o volume de gás inertizante utilizado para deslocar esse ar. Para a inertização completa com gás inertizante, recomenda-se um volume mínimo igual a 1,5 vezes o volume da tubagem¹⁵. Neste estudo, este rácio foi calculado com base em dados de mais de 400 ensaios, permitindo a comparação de tubos de diferentes diâmetros e comprimentos.

Tabela 5.5. Tempo necessário (min) para inertizar as mangueiras com os diferentes gases inertizantes e caudais (n=3).

Diâmetro	Material	Caudal	CO ₂	N ₂	Ar	Ar:CO ₂	N ₂ :CO ₂	plevel
DN32 10 m	IIR	10	1.433±0.076 a	1.000±0.050 a	1.050±0.000 a	1.200±0.000 a	0.950±0.000 a	0.0000***
		5	2.533±0.029 b	1.830±0.156 b	2.300±0.100 b	2.067±0.115 b	1.617±0.029 b	0.0000***
		2.5	3.233±0.076 c	3.450±0.132 c	3.333±0.058 c	3.000±0.150 c	2.150±0.050 c	0.0000***
	NBR	10	1.283±0.029 a	1.117±0.058 a	0.767±0.664 a	1.200±0.000 a	1.000±0.000 a	0.0000***
		5	2.083±0.029 b	1.810±0.053 b	2.517±0.029 b	2.217±0.076 b	1.700±0.000 b	0.0000***
		2.5	3.150±0.087 c	2.383±0.029 c	4.017±0.176 c	3.067±0.029 c	1.883±0.029 c	0.3146
	UHMW	10	1.317±0.029 a	1.067±0.029 a	1.250±0.000 a	1.050±0.000 a	0.950±0.000 a	0.0000***
		5	2.053±0.046 b	1.667±0.029 b	2.083±0.029 b	2.067±0.029 b	1.633±0.029 b	0.0000***
		2.5	3.300±0.050 c	2.467±0.029 c	3.100±0.087 c	2.983±0.029 c	2.200±0.000 c	0.0000***
	EPDM	10	1.417±0.029 a	1.133±0.029 a	1.167±0.029 a	1.150±0.000 a	1.050±0.000 a	0.0000***
		5	2.313±0.129 b	1.890±0.052 b	2.367±0.029 b	2.400±0.050 b	1.717±0.029 b	0.0000***
		2.5	3.317±0.076 c	3.167±0.275 c	3.167±0.029 c	3.183±0.076 c	2.217±0.029 c	0.0000***
DN50 30 m	IIR	20	3.633±0.029 a	3.150±0.087 a	3.950±0.050 a	3.800±0.132 a	3.117±0.076 a	0.5211
		10	4.917±4.258 b	6.483±0.176 b	7.067±0.416 b	7.450±0.300 b	5.700±0.050 b	0.0000***
	NBR	20	3.683±0.275 a	3.117±0.116 a	3.700±0.132 a	3.650±0.132 a	3.000±0.265 a	0.0535
		10	6.883±1.358 b	6.050±0.218 b	7.567±0.202 b	7.717±0.633 b	6.367±0.104 b	0.0023**
	UHMW	20	3.867±0.076 a	2.650±0.000 a	4.017±0.076 a	3.917±0.104 a	3.150±0.050 a	0.0000***
		10	8.217±0.189 b	6.083±0.058 b	7.867±0.058 b	8.033±0.176 b	6.783±0.104 b	0.0000***
	EPDM	20	3.450±0.132 a	2.917±0.116 a	3.550±0.050 a	3.767±0.144 a	3.267±0.362 a	0.0031**
		10	6.983±0.765 b	5.833±0.318 b	7.550±0.087 b	7.750±0.278 b	6.650±0.520 b	0.0032**
	NR	20	3.883±0.340 a	3.117±0.231 a	3.750±0.218 a	3.633±0.104 a	3.367±0.116 a	0.0001***
		10	8.300±0.755 b	5.783±0.116 b	7.600±0.328 b	7.283±0.202 b	6.650±0.132 b	0.0105**

p<0,01 ou *p<0,001 nas linhas indicam diferenças entre os diferentes materiais para cada diâmetro, nas colunas letras diferentes indicam diferenças significativas entre os caudais para o mesmo gás e material

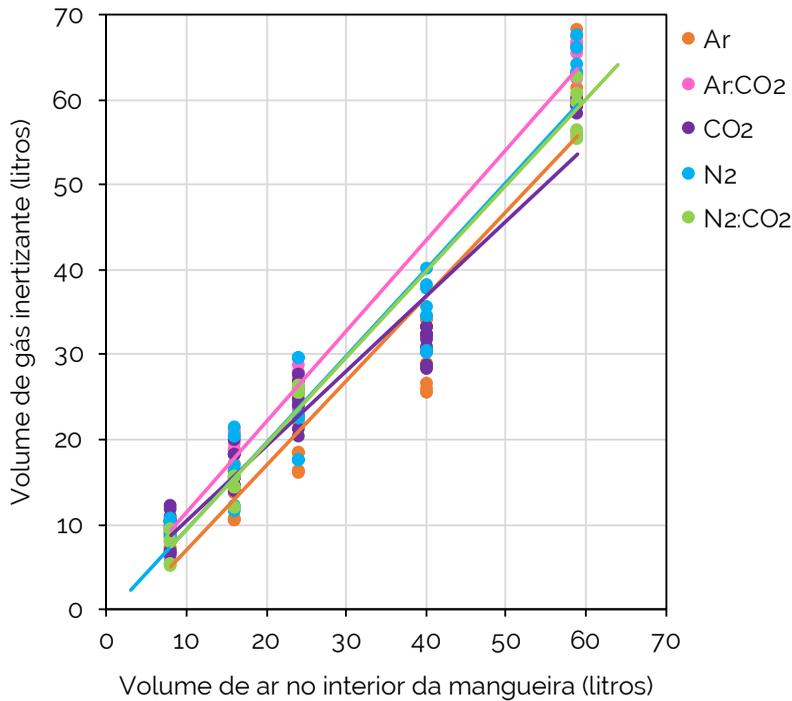


Fig. 5.6.- Volume de gás inertizante necessário para inertizar completamente as mangueiras IIR com os diferentes gases

A Figura 5.6 mostra a relação entre o volume de ar deslocado e o volume de gás inertizante necessário no caso de mangueiras feitas de IIR de diferentes comprimentos (10, 20, 30 e 50 m) e diâmetros (DN32, DN50). A Tabela 5.6 mostra o índice $I_{va/vg}$ para cada um dos gases durante a inertização de mangueiras feitas de diferentes materiais. Uma inertização perfeita deve ser aquela em que a substituição do ar na mangueira por um gás inertizante é feita inteiramente por deslocamento de um volume de gás estritamente necessário. A diluição ou mistura do gás inertizante com o ar na mangueira aumenta a quantidade de gás inertizante necessária ¹⁶.

Observa-se que os gases com uma gravidade específica mais elevada (CO₂, Ar) oferecem um $I_{va/vg}$ mais baixo, uma vez que são capazes de efetuar a inertização por movimento quase sem mistura com o ar existente no interior da mangueira. No entanto, na utilização de gases com uma densidade mais baixa, foi necessário um maior volume de gás inertizante para expelir todo o ar da mangueira. Além disso, a quantidade necessária de cada um dos gases dependia do material de que era feita a camada interior da mangueira, sendo o N₂ o gás mais importante para inertizar mangueiras de EPDM e UHMW com $I_{va/vg} \leq 1$. Obviamente, o volume de gás necessário é importante, mas o valor económico do gás é igualmente relevante. A Tabela 5.6 também inclui o preço (€/L) dos principais gases inertizantes para uso enológico em Espanha (Carburos Metálicos S.A., Air Products, Barcelona, Espanha) e mostra que para inertizar todas as mangueiras o gás mais económico foi o CO₂. Apesar de, devido à sua elevada solubilidade, nem sempre ser um gás recomendado para cobrir o vinho na cuba, no caso da sua utilização para inertizar mangueiras, a sua utilização justifica-se dado o pequeno volume de vinho em contacto com o gás. O N₂ é o segundo gás inertizante mais económico para eliminar o ar das mangueiras, embora, na maioria dos casos, a inertização custe o dobro da que se obtém utilizando o CO₂.

Tabela 5.6. Comparação do volume de gás inertizante para uma purga completa, bem como o custo dos gases inertizantes testados nos diferentes tubos estudados.

		Gás				
	Propriedades dos gases	CO ₂	Ar	N ₂ :CO ₂	N ₂	Ar:CO ₂
	Densidade (g/L)	1,84	1,669	1,3	1,169	1,41
	Gravidade específica*	1,502	1,362	1,061	0,955	1,151
	Custo do gás €/L	0,004	0,0116	0,0109	0,0065	0,013
Material	Dados de inertização	CO ₂	Ar	N ₂ :CO ₂	N ₂	Ar:CO ₂
IIR	$I_{va/vg}$	0,8857	1	1,0128	1,0225	1,0678
	Custo (10 ⁻³ €/L)	3,54	11,59	11	6,67	13,87
	R ²	0,9314	0,8984	0,9852	0,9275	0,9899
NBR	$I_{va/vg}$	0,8872	1,0501	1,0062	1,0534	1,1099
	Custo (10 ⁻³ €/L)	3,54	12,17	10,92	6,87	14,42
	R ²	0,9833	0,9967	0,9889	0,9957	0,993
EPDM	$I_{va/vg}$	0,9583	1,0496	1,1751	0,9433	1,0839
	Custo (10 ⁻³ €/L)	3,83	12,16	12,76	6,16	14,08
	R ²	0,9912	0,9949	0,9969	0,9976	0,9975
UHMW	$I_{va/vg}$	1,1035	1,1615	1,1107	0,9702	1,1594
	Custo (10 ⁻³ €/L)	4,41	13,46	12,06	6,33	15,06
	R ²	0,9952	0,9972	0,9947	0,9857	0,9978

* Com base na densidade do ar = 1,225 g/L; $I_{va/vg}$: relação entre o volume de ar purgado e o volume de gás inertizante utilizado para deslocar o ar; R²: coeficiente de correlação

Os outros gases custam três a quatro vezes mais do que o CO₂ e só seriam recomendados para operações especiais, tal como a cobertura de tanques com vinhos contendo dióxido de carbono dissolvido. Neste caso, seria necessário determinar a mistura de gases adequada para não alterar a sua concentração em CO₂ utilizando as curvas Lonvaud-Funel do CO₂ dissolvido² versus a concentração de CO₂ no headspace¹⁷.

Pode pensar-se que quanto maior for o caudal de gás, menor será o tempo de inertização necessário e, portanto, menor será o custo de inertização da mangueira. No entanto, deve ter-se em conta que a velocidade do gás pode causar turbulência em secções de reduzida dimensão como as das mangueiras. Os gases com CO₂ e, portanto, com maior peso específico, são os que permitem a inertização por deslocamento a baixas velocidades de gás, enquanto o N₂, ao inertizar por diluição do oxigénio do ar até à sua eliminação, necessita de maior caudal para gerar maior turbulência e compensar o seu baixo peso específico. Um caso distinto é o do Ar, que se comporta de forma semelhante ao N₂, apesar da sua gravidade específica.

A Figura 5.7 mostra o custo da inertização de um tubo flexível IIR DN32 com cada um dos gases estudados a diferentes caudais: 2,5, 5, 10 e 20 L/min. Pode ver-se que, a qualquer caudal, o mais económico é inertizar com CO₂ e o mais dispendioso com Ar:CO₂. É interessante notar que o custo mais baixo com a utilização dos gases CO₂, Ar:CO₂ ou N₂:CO₂ ocorreu com um caudal de 2,5 L/min devido à baixa turbulência produzida ao injetar o gás na mangueira, sendo diferente para cada gás em função da sua densidade e capacidade de mistura (inertização por diluição) ou deslocamento de ar (inertização por deslocamento ou arraste). Quando se utilizam caudais mais elevados, observa-se um aumento significativo do custo, não havendo diferença significativa entre a utilização de 5, 10 ou 20 L/min. A vantagem de utilizar caudais muito baixos é a de evitar a turbulência, o que realça a vantagem do CO₂ no arraste de Ar. Quando a mangueira foi purgada com N₂ ou Ar, o custo mais baixo foi obtido utilizando um caudal de 5 L/min, não havendo diferença significativa no custo associado à utilização de outros caudais.

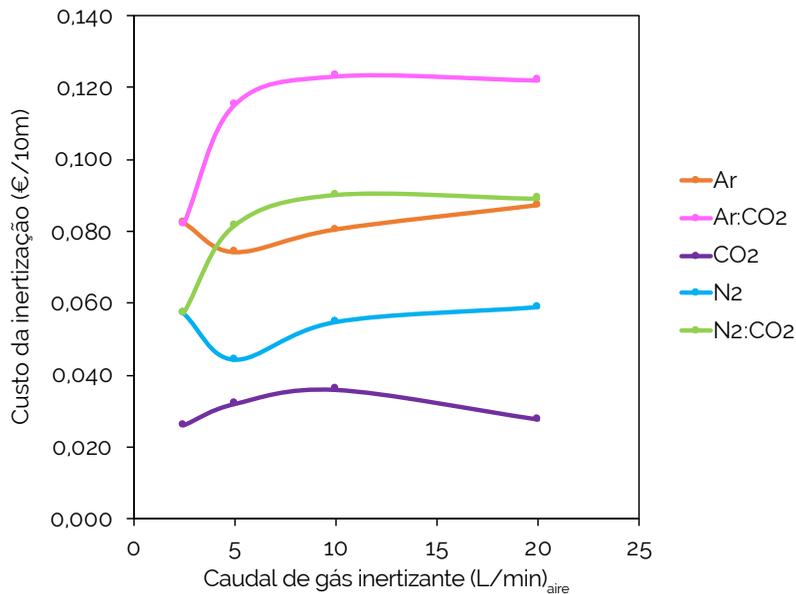


Fig. 5.7.- Comparação do custo de inertização (€) para uma mangueira IIR de 10 m de comprimento com os gases de inertização testados a diferentes caudais

5.4.- Conclusões

- Entre os conectores estudados, o sistema Tri-CLAMP teve um melhor desempenho do que o sistema DIN 11851, independentemente do diâmetro e do material do vedante.
- As juntas FKM/FPM são as melhores vedações contra a entrada de oxigénio em ambos os tipos de conectores. As juntas NBR e EPDM são aceitáveis, enquanto as juntas Q/VMQ e PTFE não são recomendadas.
- As mangueiras IIR e NBR foram consideradas as mais impermeáveis ao O₂, os outros materiais não garantem baixos níveis de incorporação de O₂. As mangueiras DN50 incorporam uma menor quantidade de oxigénio em comparação com as mangueiras DN32.

- Inertização de mangueiras
 - » O CO₂ foi o gás mais eficaz para a inertização das mangueiras, pois apresentam o menor lva/vg, exigindo a menor quantidade de gás, e é recomendado por ser mais económico, desde que o processo de vinificação o permita.
 - » O gás recomendado em segunda opção é o N₂, embora o seu custo unitário seja o dobro, a utilização de Ar não é recomendada, uma vez que o seu custo económico é duas vezes superior ao do N₂ e quatro vezes superior ao do CO₂.
 - » A inertização mais eficaz da mangueira foi por deslocamento, com pequenos caudais que asseguram uma baixa turbulência.

5.5.- Referências

1. Calderón, J. F.; Alamo-Sanza, M. del; Nevares, I.; Laurie, F. The Influence of Selected Winemaking Equipment and Operations on the Concentration of Dissolved Oxygen in Wines. *Cienc. e Investig. Agrar.* **2014**, *41* (2), 273–280. <https://doi.org/10.4067/rcia.v41i2.1340>
2. Vidal, J. C.; Boulet, J. C.; Moutounet, M. Les Apports d'oxygène Au Cours Des Traitements Des Vins. Bilan Des Observations Sur Site. 2ème Partie. *Rev. française d'oenologie* **2003**, No. 201, 32–34,36–38.
3. Aziz, M. Ben; M'barek, H. N.; Douieb, H.; Hajjaj, H. Influence of Enological Treatments on Dissolved Oxygen Content of Moroccan Red Wine. *Int. J. Adv. Res.* **2016**, *4* (3), 156–160.
4. Catarino, A.; Alves, S.; Mira, H. Influence of Technological Operations in the Dissolved Oxygen Content of Wines. *J. Chem. Chem. Eng.* **2014**, *8*, 390–394. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.04.010>.
5. Castellari, M.; Simonato, B.; Torielli, G. B.; Spinelli, P.; Ferrarini, R. Effects of Different Enological Treatments on Dissolved Oxygen in Wines. *Ital. J. Food Sci.* **2004**, *16* (3), 387–396.
6. Vidal, J. C.; Dufourcq, T.; Boulet, J. C.; Moutounet, M. Les Apports d'oxygène Au Cours Des Traitements Des Vins. Bilan Des Observations Sur Site. 1ère Partie. *Rev. française d'oenologie* **2001**, No. 190, 24–31.
7. Ma, C.; Shero, E.; Verma, N.; Gilbert, S.; Shadman, F. Permeation of Moisture and Oxygen Through Polymeric O-Rings. *J. IEST* **1995**, *38* (2), 43–46. <https://doi.org/10.17764/jiet.2.38.2.k6491358g0l83691>.
8. Laurenson, L.; Dennis, N. T. M. Permeability of Common Elastomers for Gases over a Range of Temperatures. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **1985**, *3* (3), 1707–1710. <https://doi.org/10.1116/1573005>.
9. Peacock, R. N. Practical Selection of Elastomer Materials for Vacuum Seals. *J. Vac. Sci. Technol.* **1979**, *17* (1), 330–336. <https://doi.org/10.1116/1570380>.
10. Sturm, P.; Leuenberger, M.; Sirignano, C.; Neubert, R. E. M.; Meijer, H. A. J.; Langenfelds, R.; Brand, W. A.; Tohjima, Y. Permeation of Atmospheric Gases through Polymer O-Rings Used in Flasks for Air Sampling. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2004**, *109* (4). <https://doi.org/10.1029/2003jd004073>.
11. Holland, L.; Steckelmacher, W.; Yarwood, J. *Vacuum Manual*; Holland, L., Steckelmacher, W., Yarwood, J., Eds.; E. & F. N. Spon Ltd.: London, England, 1974. [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(08\)60100-X](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)60100-X).
12. Zhang, H.; Cloud, A. The Permeability Characteristics of Silicone Rubber. In *Proceedings of the SAMPE Fall Technical Conference: Global Advances in Materials and Process Engineering*; Society for the Advancement of Material and Process Engineering: November 6 – 9, Dallas, TX, USA, 2006; p paper no 15.
13. Zhang, D.; Deen, N. G.; Kuipers, J. A. M. Numerical Simulation of the Dynamic Flow Behavior in a Bubble Column: A Study of Closures for Turbulence and Interface Forces. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61* (23), 7593–7608.
14. Massey, L. K.; *Plastics Design Library*; Knovel (Firm). Permeability Properties of Plastics and Elastomers a Guide to Packaging and Barrier Materials. *PDL handbook series*. 2nd ed. Plastics Design Library : William Andrew Pub.: Norwich, N.Y. 2003.
15. Maolin, C.; Changchun, W. Principles of and Tips for Nitrogen Displacement in Gas Pipeline Commissioning. *Nat. Gas Ind. B* **2015**, *2* (2–3), 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2015.07.020>.
16. Johnson, J. E.; Svedeman, S. J.; Kuhl, C. A.; Gregor, J. G.; Lambeth, A. K. Pipeline Purging Principles and Practice. In *Volume 2: Design, Construction, and Operation Innovations; Compression and Pump Technology; SCADA, Automation, and Measurement; System Simulation; Geotechnical and Environmental*; American Society of Mechanical Engineers, **1996**. Vol. 2, pp 765–775. <https://doi.org/10.1115/IPC1996-1882>.
17. Lonvaud-Funel, A.; Matsumoto, M. Le Coefficient de Solubilité Du Gaz Carbonique Dans Les Vins. *VITIS - J. Grapevine Res.* **1979**, *18* (2), 137–137. <https://doi.org/10.5073/VITIS.1979.18.137-147>.



Capítulo 6

***Racking*: aplicação de gases inertes para evitar a incorporação de oxigénio no vinho**

Rubén del Barrio Galán, María del Álamo Sanza e Ignacio Nevares Domínguez
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid

Este capítulo baseia-se no anteriormente publicado por del Barrio-Galán, R.; Nevares, I.; del Alamo-Sanza, M. Characterization and Control of Oxygen Uptake in the Blanketing and Purging of Tanks with Inert Gases in the Winery. Beverages 2023, 9(1), 19.



6.1.- introdução

6.2.- Materiais e métodos

6.3.- Resultados

6.3.1 Uso de gases para a inertização de uma cisterna vazia antes da trasfega (purging ou flushing)

6.3.2 Determinação do volume de gás para a inertização total de um reservatório vazio (relação custo-benefício)

6.3.3 Otimização do processo de inertização

6.3.4 Eficiência da cobertura de gás no reservatório de origem com diferentes gases e diferentes volumes de gás adicionado

6.4.- Conclusões

6.5.- Referências

6.1.- Introdução

A presença de oxigénio atmosférico gera fenómenos de oxidação no vinho que afectam a sua evolução química e sensorial. Durante o processo de vinificação, existem múltiplas fases em que a concentração de oxigénio dissolvido aumenta, intencionalmente ou não, nos processamentos ou por via dos equipamentos utilizados, desde o esmagamento das uvas até ao engarrafamento ou embalagem do vinho final¹⁻⁴. Em geral, esta contribuição é considerada negativa principalmente para as características sensoriais dos vinhos brancos e rosés^{1,5-7}. De todas as etapas, a trasfega é das fases mais na incorporação de oxigénio, devido à dificuldade em criar uma camada eficaz de gás inerte na grande superfície do vinho exposta ao ar, o que leva a uma grande incorporação de oxigénio no vinho^{1,5-7}. O resultado desta fase é um aumento do oxigénio dissolvido no vinho, que pode ir de 0,37 mg/L a valores superiores a 4 mg/L, sendo que este aumento depende da técnica e da tecnologia utilizadas^{4,8-11}. Durante a trasfega, há três fatores principais a ter em

conta para evitar a oxidação do vinho: o esvaziamento da cuba, o enchimento da cuba e as manguelras e bombas utilizadas para movimentar o vinho¹².

O nível de proteção do vinho é comprometido devido à incorporação de oxigénio que conduz ao consumo de dióxido de enxofre (SO_2). Nesta operação a presença de SO_2 , é reduzida, situando-se entre 10 e 20 mg/L de SO_2 livre de um vinho¹³. Nos últimos anos, a procura de vinhos mais leves, mais frutados e mais aromáticos obrigou a indústria vinícola a fazer grandes esforços para produzir vinhos de maior qualidade. É por isso que são utilizados diferentes gases inertes, como o azoto (N_2), o dióxido de carbono (CO_2) e o árgon (Ar), bem como misturas destes gases em diferentes proporções, para minimizar os problemas potenciais de instabilidade química, física e sensorial do vinho relacionados com a elevada incorporação de oxigénio durante a trasfega. Um estudo realizado por Schenk et al.¹⁴ em vinho branco já mencionava a importância da utilização

de gases inertes, tais como N_2 , CO_2 e Ar, bem como a mistura de Ar e CO_2 para deslocar o oxigénio que permanece no espaço livre à superfície do vinho e no topo do recipiente onde foi armazenado. No entanto, tem sido dada menos importância à inertização dos tanques antes de os encher com vinho. Com efeito, sempre que se procede a uma trasfega, é importante proteger o vinho com gás inerte tanto no reservatório original que contém o vinho como no reservatório a encher, e também nas mangueiras e na bomba utilizadas. Idealmente, para deslocar o ar contido numa cuba vazia, o gás inerte deve ser introduzido a partir do fundo da cuba e o seu fluxo deve ser lento para minimizar turbulência evitando mistura com o ar à medida que a cuba é inertizada e deslocando de forma eficiente o ar ¹⁵.

Até à data, não foi gerada informação suficiente sobre processos de controlo da incorporação de oxigénio no vinho durante a transferência entre cubas, operação sempre presente no processo de vinificação. O vinho da cuba de origem, que está a ser esvaziada, está em contacto com o ar que ocupa o espaço entre a superfície do vinho e o topo da cuba. A quantidade de ar que pode entrar em contacto com o vinho será tanto maior quanto maior for o volume de vinho que foi trasfegado, com conseqüente maior risco de incorporação de oxigénio no vinho. Por outro lado, a cuba de destino, a encher com vinho, está repleta de ar e, portanto, a probabilidade de uma incorporação

descontrolada de oxigénio neste ponto é muito elevada. Uma prática comum, para inertizar tanto a cuba de origem como a de destino, consiste em introduzir uma quantidade indeterminada de um gás inerte comum, geralmente N_2 ou CO_2 , até ao momento que uma chama colocada na saída (por exemplo um isqueiro ou um fósforo) se apague. No entanto, sabe-se que a concentração mínima de oxigénio abaixo da qual a combustão não é possível se situa entre 11,5-17% quando se utiliza N_2 e entre 14,5-17% quando se utiliza CO_2 ¹⁶. Isto cria inevitavelmente uma falsa sensação de proteção contra o oxigénio, uma vez que ainda existe oxigénio presente no ambiente. Outras práticas comuns consistem em queimar uma mecha de enxofre com a falsa ideia de inertizar o espaço gasoso (ver **Capítulo 8**), ou simplesmente não fazer nada.

No sector enológico, há uma lacuna no conhecimento objetivo dos pontos críticos de incorporação de oxigénio durante a trasfega sem a utilização de gases inertes. Por todas estas razões, este capítulo detalha os diferentes ensaios realizados para quantificar a quantidade de oxigénio que é incorporada num vinho durante a operação de trasfega, comparando-a com o que acontece quando se aplicam diferentes gases inertes tanto na cuba de destino como na cuba de origem. Além disso, durante os ensaios, o objetivo foi o de minimizar os custos económicos através da otimização dos volumes de gás a aplicar.

6.2.- Desenvolvimento experimental

Durante os ensaios, foi utilizada uma mistura hidroalcoólica a 12,5% v/v e pH = 3,5 (denominada vinho modelo), que não consome oxigénio e permite quantificar a incorporação de oxigénio durante os processos de trasfega. Antes de cada trasfega, o vinho modelo foi desgaseificado com N_2 aplicado a um caudal de 10 L/min por meio de um difusor poroso até que o teor de oxigénio fosse < 1 hPa.

Os estudos foram efectuados na adega experimental da Universidade de Valladolid (Campus La Yufera, Palencia) utilizando dois tanques de 1800 L. Para as ligações foram utilizadas duas mangueiras de borracha butílica DN32, uma de 7 m e outra de 3

m, todas as ligações eram DIN 11851 com juntas de Viton. Estes materiais foram seleccionados entre os que obtiveram melhores resultados num trabalho anterior publicado pelo nosso grupo ¹⁰ e detalhado no **Capítulo 5**. Foi utilizada uma bomba de impulsor flexível (Volumex 30/40, BCM Enología s.r.l., Pádua, Itália) com um caudal de 6000 L/h.

Os gases inertizantes utilizados foram os habitualmente indicados para utilização na adega: N_2 , CO_2 , Ar, e as misturas $N_2:CO_2$ (80:20) e $Ar:CO_2$ (80:20), cujas propriedades foram descritas no **Capítulo 3** deste manual, fornecidas pela **Carbueros Metálicos S.A.** (Air Products Group, Barcelona, Espanha).

Para medir o oxigénio dissolvido, foram utilizadas oito sondas de imersão DP-PSt6 com 10 m de comprimento, ligadas a dois aparelhos de medição OXY-4 SMA (PreSens GmbH, Regensburg, Alemanha). Todo o equipamento foi calibrado periodicamente de acordo com as instruções do fabricante.

Para a inertização do reservatório-alvo e das mangueiras, foram colocadas 4 sondas para monitorizar a inertização do reservatório-alvo (Figura 6.1). A inertização de todo o volume do reservatório com os diferentes gases foi monitorizada com a sonda colocada no topo do reservatório a 1,7 m (Figura 6.1, número 4). O processo de otimização das condições no depósito foi realizado através da formação de camadas de diferentes espessuras com os diferentes gases de inertização seleccionados, monitorizando concentrações no interior do depósito com as sondas colocadas a 0,04 m, 0,4 m e 1 m do fundo, e introduzidas através de um conector situado no topo do depósito (Figura 6.1). Cada gás foi injetado através de uma válvula situada no fundo do reservatório. A garrafa de gás de inertização foi aberta e a pressão ajustada com manómetro absoluto para 1013 mba (pressão atmosférica normal), regulando o caudal de gás desejado. A inertização é considerada concluída quando as diferentes sondas nas diferentes alturas, atingem um valor de pressão parcial de oxigénio (pO_2) inferior a 1 hPa (Figura 6.1).

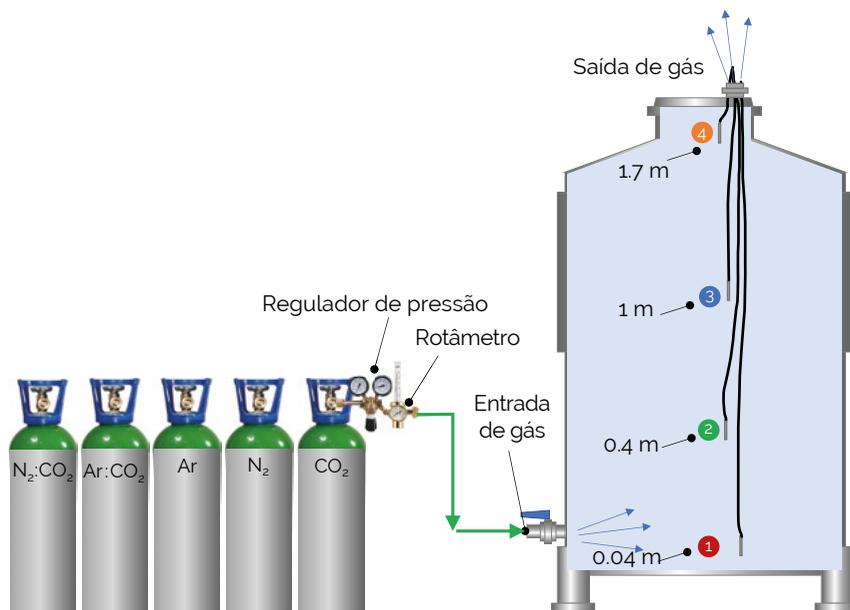


Fig. 6.1 - Esquema da ligação dos gases de inertização a um tanque vazio para inertização e colocação das sondas para monitorização do processo

As sondas foram então cuidadosamente removidas e o conector, através do qual as mesmas foram inseridas, fechado para impedir a entrada de oxigénio. Uma vez evacuado o oxigénio do interior da cuba alvo, e antes de iniciar a trasfega do vinho, as mangueiras foram também inertizadas até se atingirem valores de pO_2 inferiores a 1 hPa. Para a inertização das mangueiras, foi seguido o protocolo estabelecido no trabalho publicado anteriormente¹⁰ e o processo foi monitorizado com as sondas localizadas nas válvulas de entrada e saída, como mostra a Figura 6.2.

Foi desenvolvido um sistema dinâmico para monitorizar os diferentes níveis de oxigénio no vinho, na interface vinho-ar e na camada de gás acima da superfície do vinho, níveis que variavam à medida que cada tanque monitorizado era enchido ou esvaziado. Foram utilizados dois sistemas dinâmicos (flutuadores), um para a cuba de origem e outro para a cuba de destino. As sondas de medição do O_2 foram inseridas nesses sistemas (Figura 6.2).

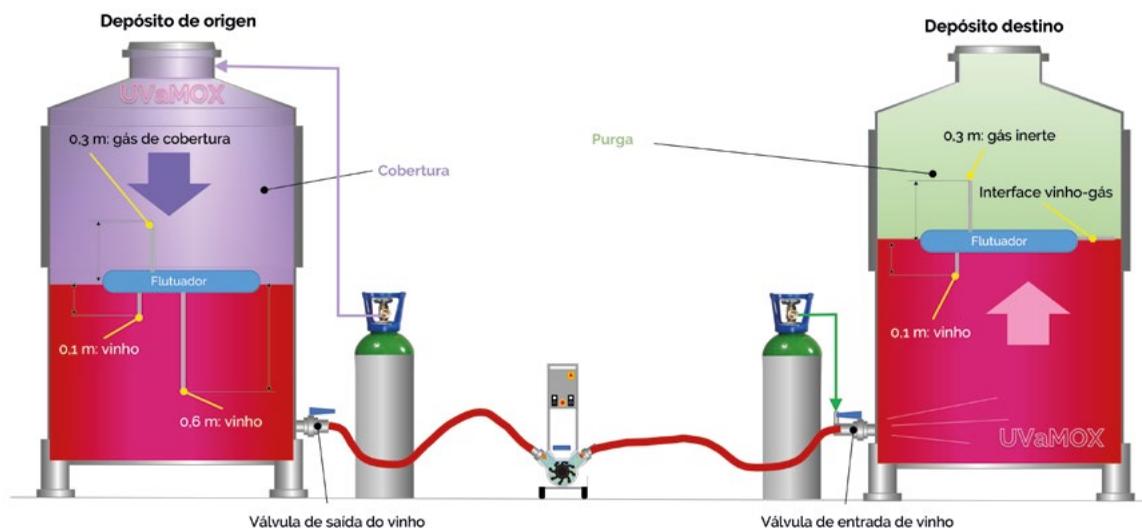


Fig. 6.2.- Configuração dos dois sistemas para a monitorização dinâmica do teor de oxigénio no vinho e na camada gasosa acima da superfície do vinho na cuba com prateleiras e na cuba de destino

O protocolo de protecção do vinho com uma manta de gás inerte na cisterna de origem (designado por *blanketing*) consistiu em criar uma manta de gás inerte por cima do vinho, acompanhando a concentração de oxigénio do vinho durante o esvaziamento e simultaneamente protegendo-o do oxigénio do ar que entra pela abertura superior da cisterna. Os volumes de cada gás inerte aplicados durante o esvaziamento da cuba foram de $1, \frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$ do volume da cuba. O objetivo era encontrar o volume mínimo de gás inerte que permitisse acompanhar o vinho de modo a protegê-lo do oxigénio do ar que entra pela parte superior da cuba durante o esvaziamento. Para injetar cada gás, as vedações das cubas foram adaptadas com conectores rápidos que permitem introduzir o gás inerte de uma forma simples, mantendo a tampa fechada, impedindo assim a entrada de ar.

No início da operação, a cuba encontrava-se completamente cheia de vinho, deixando um espaço mínimo entre a superfície do vinho e o topo da cuba. Nos ensaios, foi assegurado que este pequeno espaço gasoso estava praticamente isento de oxigénio ($pO_2 < 10$ hPa) antes da trasfega, para o que o gás inerte deve ser primeiro injetado para deslocar o ar que permanece neste espaço. Em seguida, a trasfega foi iniciada activando a bomba e injectando o volume de gás correspondente ao volume de vinho a trasfegar para a cuba de destino. Uma vez injetado o volume de gás a ensaiar, a entrada de gás é fechada e, nos casos de $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$ do volume da cuba, é permitida a entrada de ar até ao fim da trasfega (Figura 6.2).

6.3.- Resultados

6.3.1.- Aplicação de gases para a inertização de um depósito vazia antes da trasfega (purging ou flushing)

Atualmente, são conhecidos diversos métodos para realizar a inertização de um depósito-destino vazio que contenha ar no seu interior, de que são exemplo o deslocamento ou arraste, a diluição, a mudança de pressão e a purga a vácuo, sendo os dois primeiros os mais comuns na adega. O objetivo de todos eles é reduzir ou eliminar completamente o teor de oxigénio ou qualquer gás indesejável num determinado sistema,

através da introdução de um gás inerte¹⁷⁻²¹. A inertização pode ser total ou parcial, sendo esta última aquela em que a concentração de oxigénio é reduzida até ao nível considerado aceitável para cada aplicação. Em enologia, estabelece-se que um recipiente está totalmente inertizado quando a concentração de oxigénio no ar é inferior a 0,5% (2,5% de ar saturado ou 5 hPa)^{3,17-22}. A inertização exige que o gás inerte seja utilizado a um caudal baixo para evitar turbulências e que o gás inerte tenha, de preferência, uma densidade superior à do gás a deslocar, neste caso o ar.

A *Figura 6.3* mostra um ensaio em que foi monitorizado o teor de oxigénio dissolvido do vinho modelo que tinha sido desoxigenado antes da trasfega e sem aplicação de qualquer gás inerte. Verificou-se que o vinho modelo chegou à válvula de entrada da cuba de destino (inicialmente vazia) praticamente sem oxigénio, mas durante os primeiros 2 minutos de trasfega o vinho atingiu o nível de saturação de oxigénio ($pO_2 > 200$ hPa; aproximadamente > 9 mg/L) dentro da cuba. Este aumento deveu-se provavelmente à entrada violenta do vinho na cuba-destino, à formação de turbulência e a uma grande superfície de líquido em contacto com o ar existente na cuba. No curso do enchimento desta, a concentração de oxigénio dissolvido no vinho modelo diminuiu. Tendo em conta o oxigénio incorporado durante o enchimento e o volume de vinho calculado a partir do caudal, a oxigenação equivalente média recebida por este vinho foi estimada em 1,39 mg/L. Ou seja, esta incorporação de oxigénio afectaria a protecção de um vinho real por perda potencial de 5,6 mg/L de SO_2 , isto é, consumo do dióxido de enxofre presente¹². Uma incorporação contínua de O_2 pode ser observada à medida que a trasfega é efectuada, e após 12 minutos de trasfega, o vinho chega à válvula de entrada do depósito-destino com níveis de oxigénio que só poderiam ter sido adquiridos no depósito de origem (*Figura 6.3*). Isto pode ter sido devido à incorporação de oxigénio do ar do headspace durante o esvaziamento da cuba de origem, uma vez que não foi aplicada qualquer cobertura neste ensaio. Por conseguinte, pode verificar-se que a quantidade de oxigénio que entra em contacto com o vinho modelo é diferente em cada momento da trasfega, sendo maior no início e menor no final, com um valor médio estimado igual a 1,39 mg/L.

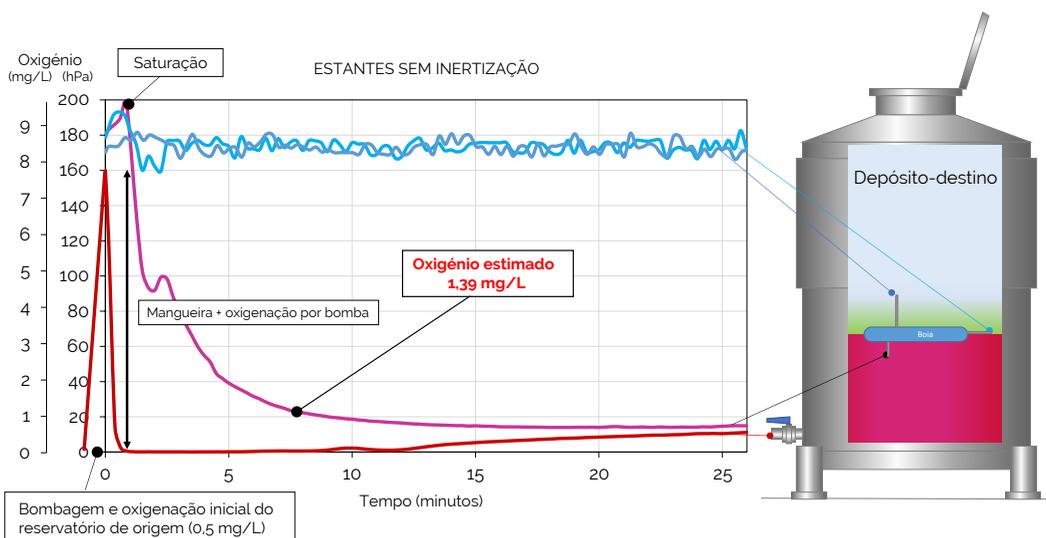


Fig. 6.3.- Evolução dos níveis de oxigénio dissolvido e de oxigénio gasoso numa cuba vazia, não inertizada, durante o enchimento com vinho e o sistema de monitorização dinâmica desenvolvido

6.3.2.- Determinação do volume de gás para a inertização total de um reservatório vazio (avaliação custo-benefício)

O azoto tem sido historicamente o gás de eleição para a inertização. Isto deveu-se à pureza extraordinária com que pode ser obtido, à sua elevada capacidade de inertização e à sua produção ilimitada. Atualmente, com as novas tendências de elaboração de vinhos mais leves e frutados, o azoto, por si só, está longe de ser o gás ideal para este processo. Com efeito, considera-se geralmente que uma cuba está totalmente inertizada quando os valores de oxigénio são inferiores a 2,5% do ar saturado, o que equivale a uma pressão parcial de oxigénio de 5 hPa, tal exige a adição de 3 a 7 equivalentes do volume da cuba a inertizar, com N_2 ¹⁹⁻²¹. A disponibilidade no mercado de outros gases inertizantes de maior densidade leva a considerar que podem ser mais eficazes na remoção do O_2 por substituição do volume deste contido numa cuba. Por este motivo, é necessário fornecer informações sobre o volume necessário em função do gás inerte utilizado, para que a inertização de uma cuba-destino vazia seja total. Assim, o grupo UVaMOX efectuou diferentes experiências para controlar o processo de inertização total e sequencial de uma cuba vazia, aplicando diferentes gases inertizantes (ver Figura 6.2).

Figura 6.4 mostra a evolução do teor de O_2 em relação com a injeção dos diferentes gases até serem atingidos valores de $pO_2 < 5$ hPa, equivalentes a um teor de oxigénio inferior a 0,5%. Cada um dos gases estudados formou progressivamente uma cobertura no fundo do depósito destino, cobertura essa cuja altura aumentou com o volume de gás injetado. Este ensaio conduziu a estabelecer o volume necessário de cada gás em teste para formar uma camada protetora de gás inerte com espessuras de 0,04 m (correspondente a 3% do volume do tanque), 0,4 m (correspondente a 25%) e 1 m (correspondente a 60%) e que permitisse manter valores de oxigénio na camada protetora inferiores a 2,5% do ar saturado. Assim, verificou-se que é possível obter diferentes espessuras de cobertura com cada gás inerte e que estas se mantêm na parte inferior do tanque-destino. Como esperado, o volume de gás necessário aumenta à medida que aumenta a camada pretendida de gás a (0,04 m (3%), 0,4 m (25%), 1 m (60%) e 1,7 metros (100%)). Para a inertização completa do depósito (1,7 m), o menor volume de gás inerte utilizado foi obtido para a mistura Ar+ CO_2 (80:20) utilizando 0,7 depósitos. Seguiram-se, por ordem crescente, a mistura N_2 : CO_2 (80:20) com 1 cuba, CO_2 , Ar com 1,25 volume de cuba e, finalmente, N_2 com 2,7 volumes. Portanto, o menor consumo de gás inerte foi obtido utilizando a mistura Ar: CO_2 , que se revela claramente a mais eficaz. Estes resultados seriam expectáveis uma vez que o CO_2 e o Ar são os gases mais densos e pesados podendo, assim, efetuar a purga por deslocamento mais rápido^{25,26}. Em contrapartida, o N_2 tende a dissolver-se com o O_2 comprometendo a eliminação deste^{10,13}.

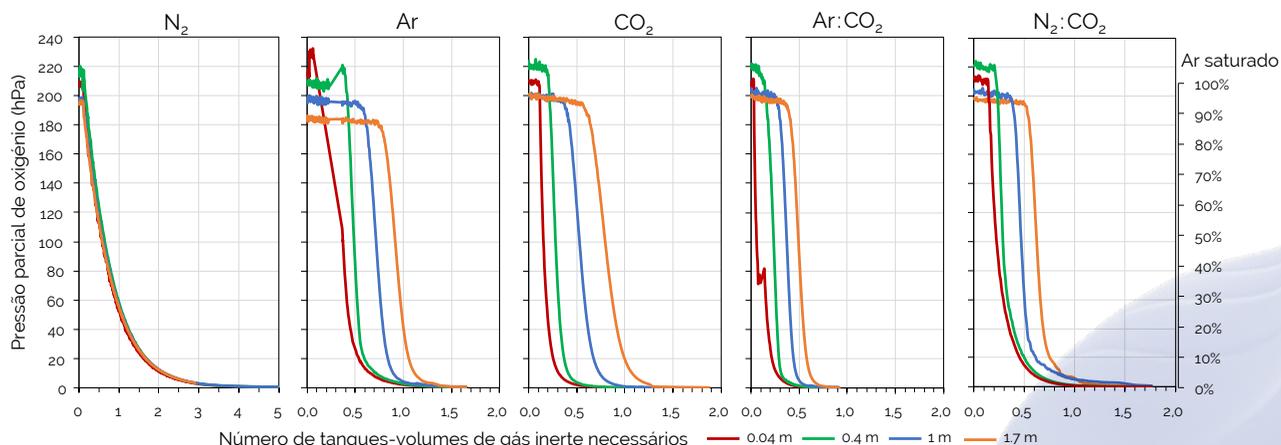


Fig. 6.4.- Evolução dos níveis de oxigénio a quatro alturas no processo completo de inertização de um tanque vazio com os diferentes gases de inertização utilizados

Para além da eficácia de cada gás utilizado na inertização, é importante ter em conta o custo económico da sua aplicação nas adegas. Assim, em termos de valor económico (€/m³ de capacidade da cuba), a inertização com CO₂ foi claramente a mais recomendável, enquanto a inertização com Ar e N₂ implica um custo mais elevado para a inertização completa da cuba-destino (Figura 6.5).

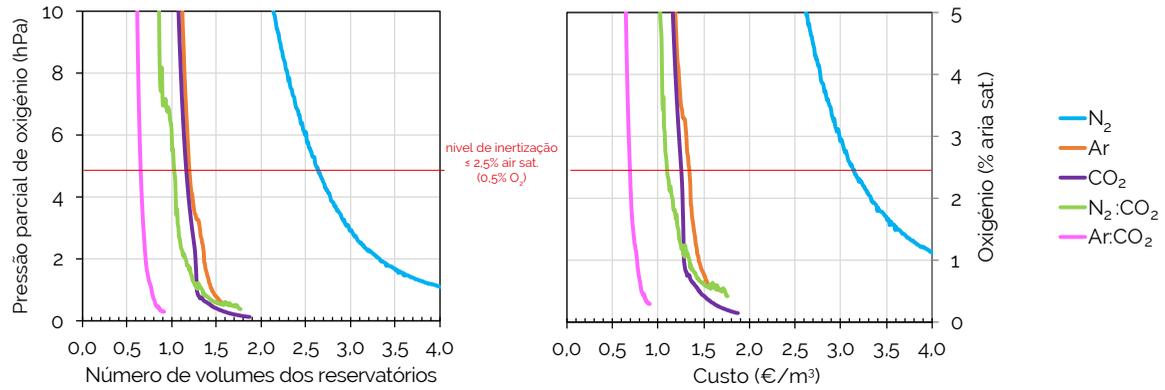


Fig. 6.5.- Pormenor do rácio volumétrico (número de volumes de gás por volume do reservatório) e do custo (€/m³) durante a inertização completa de um reservatório vazio com os cinco gases de inertização ensaiados

6.3.3.- Otimização do processo de inertização

Os resultados obtidos nos ensaios de inertização total mostraram uma clara estratificação por camadas de cobertura de cada gás inerte, camadas de espessura proporcional ao volume de gás incorporado e que se acumulavam na parte inferior da cuba de destino. Com base nisto, o objetivo seguinte era estabelecer a espessura mínima que garantiria uma boa proteção do vinho durante a transferência para a cuba de destino. Para este efeito, foram efectuadas experiências com diferentes espessuras de cobertura de cada gás, a fim de otimizar tanto a quantidade de gás como o tempo necessário para a inertização completa de uma cuba. Especificamente, foram aplicados diferentes volumes de cada gás na cuba de destino (3%, 25% e 60% do voume da cuba, antes da trasfega) (ver Figura 6.6).

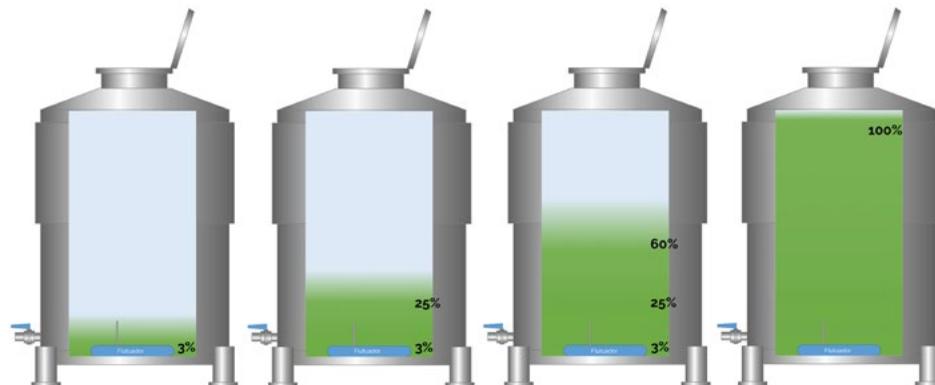


Fig. 6.6.- Esquema do processo de otimização da inertização com os diferentes gases de inertização para gerar uma camada correspondente a 3% (4 cm de altura), 25% (40 cm de altura) e 60% (1 m de altura)

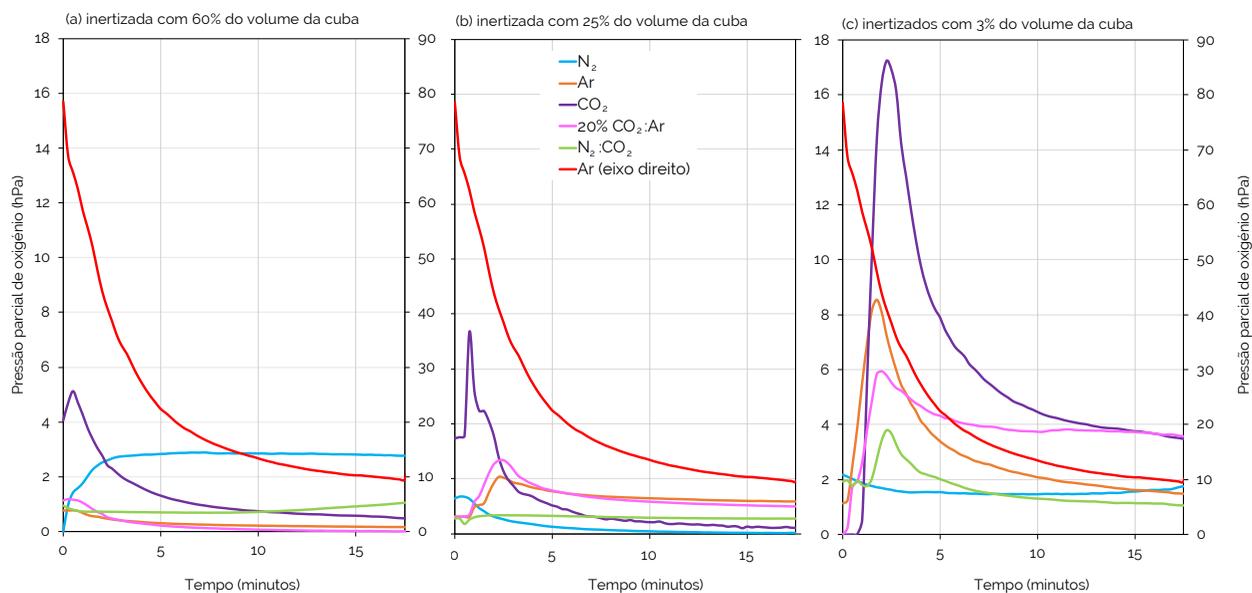


Fig. 6.7.- Evolução dos valores de oxigénio no headspace durante uma transferência para o ar e com os cinco gases inertes testados em três intensidades diferentes

Como era de esperar, os valores de oxigénio no headspace quando o vinho foi trasfegado sem inertização foram sempre mais elevados do que quando foi aplicado um dos gases inertes, mesmo no volume mais pequeno (3%) (Figura 6.7). Quando os diferentes gases foram usados, observou-se que, em geral, à medida que a espessura da camada de cobertura diminuía, o nível de proteção diminuía também com um aumento do teor de oxigénio dissolvido no vinho. De um modo geral, observou-se que, durante os primeiros minutos de trasfega, o CO₂ foi o gás que ofereceu a menor proteção contra a incorporação de oxigénio no vinho, nos diferentes volumes aplicados (3%, 25% e 60%). Por outro lado, quando o vinho foi trasfegado após a inertização com N₂ e com N₂:CO₂ (80:20), os valores de incorporação de oxigénio no vinho foram mais baixos.

Quando a medição do oxigénio começa a ser mais estável (a partir do meio da trasfega até final da operação), pode observar-se que o nível de proteção ao aplicar 60% e 25% do volume era muito semelhante. Assim sendo, **pode dizer-se que a aplicação de 25% do volume da cuba seria suficiente para manter um teor de oxigénio reduzido no vinho**. Por outro lado, o nível de proteção com a aplicação de 3% do volume da cuba foi muito inferior, sendo que a presença de oxigénio aumentou em todos os casos estudados. A incorporação de 25% do volume da cuba de cada gás na cuba vazia antes da trasfega permitiu formar uma camada e manter os níveis de oxigénio no espaço entre a superfície do vinho e o topo da cuba em níveis inferiores aos mínimos definidos para inertização total (Figura 6.8a), com Ar mostrando os níveis mais baixos de oxigénio, muito provavelmente devido à sua elevada densidade. Além disso, o aumento em mg/L de oxigénio no vinho quando este entra na cuba-destino foi bastante baixo quando usados 25% de cada gás (Figura 6.8b). No entanto, como discutido anteriormente, de um ponto de vista de custo-benefício, o CO₂ é mais aconselhável para deslocar o oxigénio do tanque vazio.

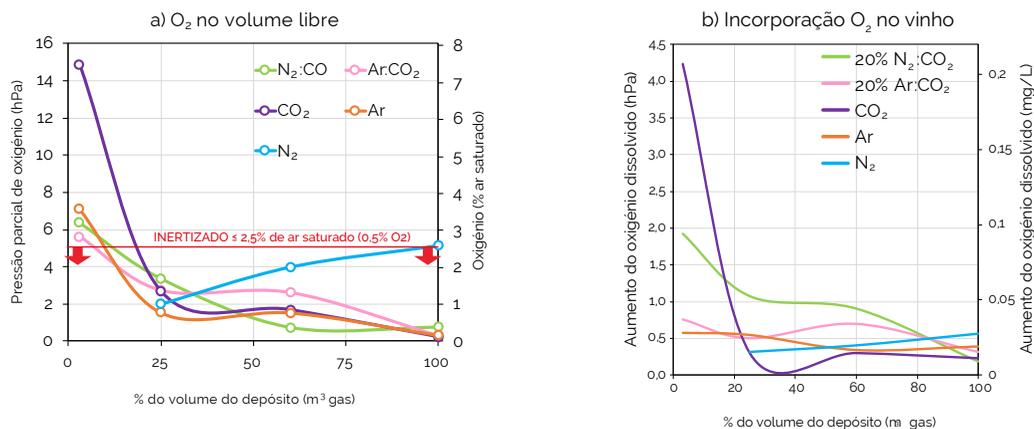


Fig. 6.8.- Variação na cuba de destino vazia da a) percentagem volumétrica da cuba de gás inerte necessária para assegurar a inertização ($p_{O_2} \leq 2,5\%$ de ar saturado) do espaço de gás acima do vinho, e b) impacto na incorporação de oxigênio dissolvido no vinho em rack aquando do enchimento da cuba

6.3.4.- Eficiência do uso de diferentes gases a diferentes volumes, na cobertura do reservatório de origem

Após os efeitos favoráveis com a inertização da cuba-destino vazia, era previsível que a incorporação de um certo volume de gás inerte para formar uma camada de cobertura na cuba original durante o seu esvaziamento (cobertura) contribuiria significativamente para evitar a incorporação de oxigênio no vinho e, portanto, para o proteger do ar que entra pela tampa durante o esvaziamento da cuba. Assim, foram realizados diferentes ensaios com vinho modelo para monitorizar os valores de oxigênio no espaço livre acima da superfície do vinho durante o vazamento, utilizando diferentes gases de cobertura.

De acordo com a literatura, Schenk et al.,¹⁴ foram os primeiros a aplicar uma manta de gás aos vinhos armazenados em cubas de 50L parcialmente cheias, para os proteger do oxigênio. No entanto, não se conhecem estudos que apliquem gases inertes que acompanhem o vinho enquanto este é transportado para outra cuba. Assim, para além de estudar a eficácia dos diferentes gases, foram também realizados ensaios com diferentes volumes de cada gás para otimizar e estabelecer o volume mínimo que manteria o vinho protegido contra oxigenação durante a trasfega. Foram aplicados volumes de gás correspondentes a 1, ½ e ¼ de cuba e observou-se que quanto maior fosse o volume de gás adicionado à cuba com vinho durante a trasfega, maior seria o nível de proteção do espaço livre entre o vinho e o topo da cuba original, com exceção do uso de N₂:CO₂ (80:20) (Figura 6.9). Em geral, verificou-se que quando o gás inerte deixou de ser injetado nos testes com ½ e ¼ do volume da cuba, o nível de proteção do headspace diminuiu, e este efeito protetor foi muito menor nos testes realizados com N₂ e N₂:CO₂ (80:20). Com base nestes resultados, pode afirmar-se que, aplicando ½ do volume do depósito de Ar, CO₂ e Ar:CO₂ (80:20), o espaço livre do depósito de origem pode ser adequadamente protegido durante todo o processo de trasfega.

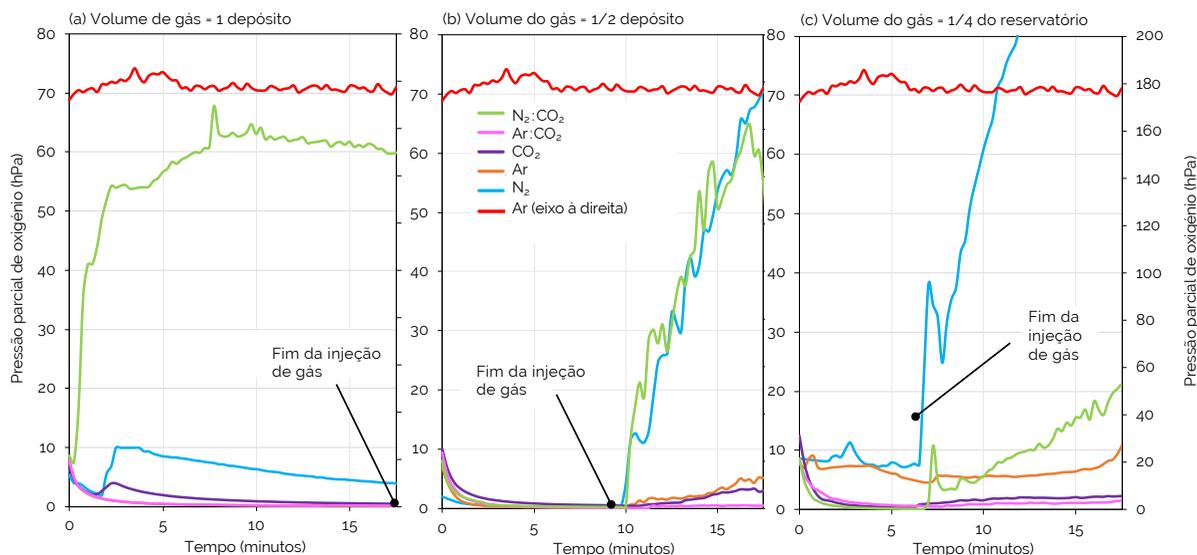


Fig. 6.9.- Evolução dos valores de oxigênio no headspace entre superfície do vinho e topo da cuba durante uma trasfega exposta ao ar e com os cinco gases inertes testados com três níveis diferentes de gases de cobertura

O oxigênio dissolvido no vinho à saída da cuba de origem foi também medido, permitindo medir a quantidade de oxigênio incorporado no vinho quando não se aplicou qualquer cobertura de gás e quando se aplicaram diferentes volumes de cada um dos gases estudados (Figura 6.10). O efeito foi semelhante ao que ocorreu no espaço de cabeça entre o vinho e o topo da cuba. No caso da trasfega com a cuba meio cheia e sem cobertura de gás inerte (linha vermelha), a incorporação do ar na cuba durante o esvaziamento foi claramente visível. Por outro lado, quando o gás inerte é injetado enquanto se realiza a trasfega e com o mesmo caudal de esvaziamento (Figura 6.10a), todos os gases injectados minimizaram a incorporação de oxigênio no vinho, exceto o N_2 e a mistura $N_2:CO_2$, que mostram pior desempenho que os restantes gases. A utilização do N_2 , um gás não recomendado para a inertização pela criação de cobertura¹⁶, foi responsável pelos piores resultados. A figura 6.10b mostra a evolução do oxigênio dissolvido no vinho junto da válvula de saída da cuba de trasfega quando se injectou $\frac{1}{2}$ do volume da cuba e se deixou a seguir entrar ar. Neste caso, o comportamento da evolução do teor de oxigênio dissolvido no vinho armazenado permaneceu relativamente constante, o que demonstra que não houve praticamente nenhuma incorporação a partir do headspace, o mesmo se observando nos ensaios com injeção de $\frac{1}{4}$ do volume (Figura 6.10c). Em geral, o N_2 e a sua mistura com o CO_2 apresentaram um comportamento mais irregular. Em todos os ensaios realizados, o vinho modelo mostrou valores muito baixos de oxigênio dissolvido na válvula de saída do tanque de origem, sendo mais baixos quanto maior o volume de cobertura de gás aplicado.

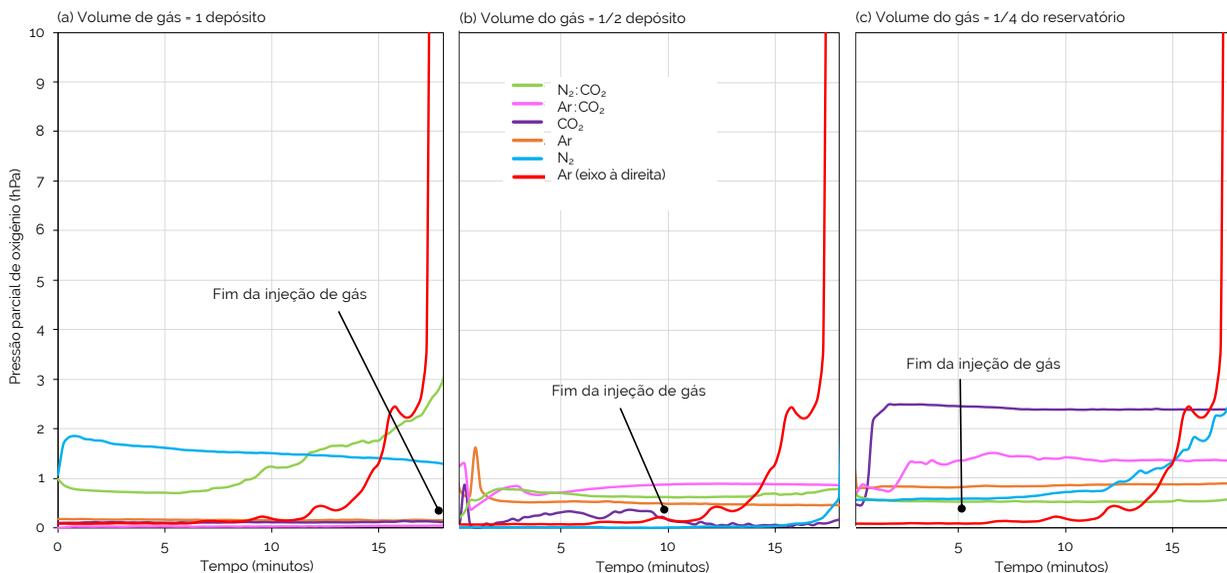


Fig. 6.10.- Evolução dos valores de oxigénio dissolvido no vinho na válvula de saída de uma cuba em rack durante trasfega ao ar e sob os cinco gases inertes de cobertura testados em três intensidades diferentes

6.4.- Conclusões

A inertização de um tanque vazio com diferentes gases é eficaz por deslocamento do oxigénio presente no tanque, sendo a mistura Ar:CO₂ (80:20) a mais eficaz, exigindo menos volume de gás para remover o oxigénio. Em contrapartida, a utilização de N₂ requer mais volume e tem um efeito de diluição do oxigénio, em vez de o deslocar como os outros gases testados, e, portanto, é o gás menos recomendável. Por outro lado, de um ponto de vista económico, o gás mais aconselhado é o CO₂.

O nível de proteção do vinho trasfegado e o espaço livre na cuba -destino (vazia) varia consoante o gás utilizado e a espessura da camada de gás (% do volume da cuba) formada. Recomenda-se a inertização de 25% do volume da cuba a encher com cada gás inerte para proteger o vinho trasfegado, de modo a obter bons resultados custo-benefício durante a trasfega.

Para a cobertura de gás no tanque de origem, é recomendada a adição de ½ tanque de Ar ou CO₂ e uma mistura de ambos para manter inerte o espaço entre a superfície do vinho e o topo do tanque durante a trasfega. A adição deste volume também mantém baixos níveis de oxigénio dissolvido no vinho trasfegado.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram otimizar a inertização das cubas com diferentes gases, minimizando assim o volume necessário para evitar a absorção de oxigénio durante a trasfega.

6.5.- Referências

1. Calderón, J.F.; del Alamo-Sanza, M.; Nevares, I.; Laurie, F. The influence of selected winemaking equipment and operations on the concentration of dissolved oxygen in wines. *Cienc. Investig. Agrar.* **2014**, *41*, 273–280.
2. Catarino, A.; Alves, S.; Mira, H. Influence of technological operations in the dissolved oxygen content of wines. *J. Chem. Chem. Eng.* **2014**, *8*, 390–394.
3. Masella, P.; Angeloni, A.; Guerrini, L.; Spadi, A.; Maioli, F.; Calamai, L.; Parenti, A. A deeper understanding of the qualitative consequences of food pumping: A case study of wine. *Food Bioprod. Process.* **2022**, *131*, 13–21.
4. Day, M.P.; Schmidt, S.A.; Smith, P.A.; Wilkes, E.N. Use and impact of oxygen during winemaking. *Aust. J. Grape Wine Re.* **2015**, *21*, 693–704.
5. Moutounet, M.; Mazauric, J.P. L'oxygène dissous dans les vins. *Rev. Fr. Oenol.* **2001**, *186*, 12–15.
6. Castellari, M.; Simonato, B.; Torielli, G.B.; Spinelli, P.; Ferrarini, R. Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines. *Ital. J. Food Sci.* **2004**, *16*, 387–396.
7. Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Duboudieu, D. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments, Volume 1. In *Handbook of Enology*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, UK, **2021**; p. 519. ISBN 9781119587668-1.
8. Vivas, N.; Glories, Y. Les phénomènes d'Oxydoreduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges: Aspects technologiques. *Rev. Fr. Oenol.* **1993**, *142*, 33–38.
9. Available online: https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/storage-and-packaging/pre-packaging-preparation/gas-adjustment/ (acceso en noviembre de **2022**).
10. Aziz, M.B.; M'Barek, H.N.; Douieb, H.; Hajjaj, H. Influence of Enological Treatments on Dissolved Oxygen Content of Moroccan Red Wine. *Int. J. Adv. Res.* **2016**, *4*, 156–160.
11. del Barrio-Galán, R.; Nevares, I.; del Alamo-Sanza, M. Characterization and Control of Oxygen Uptake in the Blanketing and Purging of Tanks with Inert Gases in the Winery. *Beverages* **2023**, *9*, 19. <https://doi.org/10.3390/beverages9010019>
12. Wilson, D.L. Wine transfer using inert gas for prevention of oxidation. *Aust. Grapegrow. Winemak.* **1985**, *256*, 110–111.
13. Goode, J. Oxygen & Wine. Research Gets Specific about Oxygen, Closures, Bottling and Aging. *Wines & Vines, August 2009*. pp. 26–32. Available online: https://winesvinesanalytics.com/sections/printout_article.cfm?content=66003&article-feature
14. Schenk, W.; Bach, H.P.; Nobis, P. Ein Versuch zur Prüfung verschiedener Gasüberlagerungs-Methoden in Wein-Anbruchgebunden. *Zeitschrift für Weinbau und Kellerwirtschaft.* **1977**, *24(2)*, 65–81.
15. Iowa State University **2022**. Use of inert gases. <https://store.extension.iastate.edu/product/16405>
16. Green, D.W.; Robert, H.P. Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Professional, 8th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, **2007**; Chapter 23; ISBN 978-0-07-142294-9.
17. Girardon, P. Gases in Enology. In *Gases in Agro-Food Processes*, 1st ed.; Cachon, R., Girardon, P., Voilley, A., Eds.; Academic Press: London, UK, **2019**; pp. 433–449. ISBN 9780128124659.
18. American Gas Association. Purging Principles and Practices, 3rd ed.; American Gas Association: Washington, DC, USA, **2001**. Available online: <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/001/aga.purging.2001.pdf>
19. Dharmadhikari, M. Use of Inert Gases. Midwest Grape and Wine Industry Institute. Available online: <https://www.extension.iastate.edu/wine/use-inert-gases> (access **2022**).
20. Moroney, M. Use of Inert Gases. Available online: <https://www.extension.iastate.edu/wine/publications/use-of-inert-gases-2> (acceso en diciembre de **2022**).
21. Reinhardt, H.J.; Himmen, H.R.; Kaltenecker, J. Inerting in the Chemical Industry, Ed. Linde Gases Division. Available online: https://www.lindegas.com/en/processes/inerting_purging_and_blanketing/index.html# (Access **2022**).



Capítulo 7

Remoção de oxigénio por varrimento de gás

Rubén del Barrio Galán
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid

Este capítulo baseia-se no anteriormente publicado por del Barrio-Galán, R.; Nevares, I.; Pérez-Magariño, S.; del Alamo-Sanza. Dissolved Oxygen Removal in Wines by Gas Sparging, Its Optimization and Chemical Impact. Beverages 2024, 10(1), 3.

7.1.- Introdução**7.2.- Métodos de eliminação do oxigénio dissolvido no vinho por borbulhamento com gás inerte****7.3.- Experiências para remoção de oxigénio no vinho modelo**

7.3.1.- Otimização do caudal de N_2 para remoção de oxigénio e utilização de outros gases

7.3.2.- *Scale-up* da utilização do N_2 para a eliminação do oxigénio no vinho modelo

7.4.- Ensaio na remoção de oxigénio em vinhos branco e tinto**7.5.- Conclusões****7.1.- Introdução**

Como foi discutido nos capítulos anteriores, é bem conhecido no sector enológico que uma alta concentração de oxigénio dissolvido pode causar a oxidação do vinho, especialmente nos vinhos brancos ¹. O oxigénio é incorporado no vinho ao longo do processo de vinificação, sempre que o mesmo entra em contacto com o ar. Muitas vezes, a incorporação total de oxigénio no final do processo pode ser maior do que o desejado. A concentração desejada deve ser, por norma, inferior a 1,25 mg/L, mas dependerá do enólogo e do estilo de vinho a ser produzido ². O momento em que se remove o oxigénio dissolvido do vinho acontece habitualmente no final do processo de vinificação. Isto é realizado para minimizar a incorporação de oxigénio no vinho tanto quanto possível antes do engarrafamento. A remoção do excesso de oxigénio dissolvido do vinho é geralmente feita através do borbulhamento contínuo de gás inerte no vinho, principalmente azoto (N_2). Esta técnica é conhecida como "*sparging*" e começou a ser utilizada na indústria vinícola em 1960 ³. Para além do N_2 , podem ser utilizados outros gases inertes mais ou menos frequentes no sector enológico, como o argón (Ar), o dióxido de carbono

(CO_2) ou uma mistura de N_2 e CO_2 . Do ponto de vista económico, o N_2 é preferível ao Ar por ser mais económico. É também frequente o uso de mistura de N_2 e CO_2 para controlar os níveis de dióxido de carbono dissolvido no vinho, mas é menos eficiente ⁴ do que o N_2 .

A técnica de *sparging* baseia-se na lei de Henry (**Capítulo 1**), que estabelece que a solubilidade de um gás num líquido é proporcional à sua concentração na atmosfera acima do líquido ⁵. Assim, se o N_2 estiver abundantemente dissolvido num vinho, os restantes gases dissolvidos no vinho, tais como o oxigénio (O_2) ou o CO_2 , tendem a movimentar-se com o N_2 para que o equilíbrio do sistema se restabeleça, sendo portanto, eliminados por arrastamento com o N_2 em excesso (acima da sua solubilidade) no vinho ⁵. Este sistema foi considerado eficaz na remoção destes gases do vinho e também na redução do excesso de SO_2 e de certos aromas de enxofre provenientes de processos redutores ^{5,6}. No entanto, é incerto o modo como a prática pode afetar a composição do vinho, bem como os factores físico-químicos e operacionais que podem

influenciar a eficácia do borbulhamento ⁶. Este procedimento também foi considerado muito eficaz na remoção de CO₂ ^{5,6}. Por outro lado, o processo de desgaseificação com N₂ ou outros gases inertes pode variar consoante o tipo de vinho ⁷. No caso dos vinhos brancos, por exemplo, o azoto pode ser utilizado para remover o oxigénio dissolvido; no entanto, este processo também pode conduzir a doses de CO₂ abaixo do nível ideal, potencialmente afetando a frescura e o sabor do vinho. Para evitar este cenário, é geralmente recomendado usar CO₂ sozinho ou uma mistura de CO₂ e N₂. Com vinhos tintos, N₂ é geralmente a escolha ideal para o varrimento. No entanto, frequentemente alguns vinhos tintos também requerem uma pequena quantidade de CO₂ dissolvido, pelo que uma mistura de 2 partes de N₂ e 1 parte de CO₂ pode, por vezes, produzir resultados mais interessantes ⁷.

Por outro lado, os efeitos potenciais da aspersão na concentração de compostos aromáticos permanecem relativamente desconhecidos, e especula-se sobre o efeito desta técnica nos compostos aromáticos de interesse para a qualidade do vinho. De acordo com alguns autores ⁸ a aspersão, a menos que seja cuidadosamente aplicada, pode arrastar certos compostos favoráveis ao sabor e ao aroma do vinho. No entanto, um trabalho recente de Walls et al. ⁶ sobre um vinho branco descreve que não houve modificação significativa dos compostos voláteis estudados após a desgaseificação do vinho sob determinadas condições.

Sempre que a aspersão for necessária, deve ser efetuada com uma relação gás/líquido tão baixa quanto

possível. O tamanho da bolha de gás, a relação entre o caudal de gás inerte e o caudal de vinho (se a operação for realizada durante a trasfega do vinho), o tempo de aplicação (duração do contacto entre o gás inerte e o vinho), a temperatura do vinho, a pressão a que o gás inerte é aplicado, o número de vezes que o gás é aplicado, a quantidade inicial de oxigénio no vinho, a concepção de toda a instalação de vinificação e a seleção do equipamento para a realizar são aspectos a ter em conta ⁸⁻¹². De acordo com Girardon ⁸, a eficiência deste processo pode ser melhorada através da aplicação de turbulência em espiral com um vórtice em linha e pode aumentar a eficiência em cerca de 90%. Outros autores utilizaram um misturador-agitador para realizar a técnica no vinho modelo, para a remição de oxigénio ⁶. No entanto, deve notar-se que uma agitação elevada pode favorecer um regime heterogéneo de bolhas em vez de um homogéneo que ocorre a taxas de fluxo de gás mais baixas, caracterizando-se este por bolhas mais pequenas que sobem uniformemente a partir do difusor de gás para a superfície do vinho ¹³. A eficácia da aspersão dependerá também da matriz do vinho aplicada tratar. O momento mais adequado para a aspersão é geralmente o final do processo de vinificação, uma vez que é nessa altura que o vinho tem um teor mais baixo de proteínas, um parâmetro que parece ter uma importância relevante no processo de dessorção de oxigénio no vinho quando o N₂ é aplicado. Além disso, os níveis de etanol, glicerol, açúcar e extrato seco podem afetar a viscosidade do vinho, com conseqüente impacto potencial no processo de dessorção de oxigénio. Em geral, em soluções aquosas como o vinho, a presença de fenóis, ácidos, álcoois, surfactantes e iões também influenciam este processo ¹⁴.

7.2.- Métodos de eliminação do oxigénio dissolvido no vinho por borbulhamento com gás inerte

Os dois métodos mais comuns para remover o oxigénio dissolvido de um vinho consistem em borbulhar o gás inerte num tanque com o vinho, formando uma coluna de bolhas do gás inerte e/ou borbulhar o gás em linha durante o movimento do vinho ^{3,4,14,15}.

- **Coluna borbulhante em cuba cilíndrica:** recipiente cilíndrico que contém o vinho, normalmente uma cuba de altura e diâmetro variáveis, através do qual o gás a borbulhar é introduzido por um difusor poroso. A subida do gás através do vinho gera uma coluna de bolhas que se pode observar na superfície

quando iniciado o processo. Este tipo de recipiente é o mais eficaz para a eliminação do oxigénio dissolvido, pois tem uma maior relação entre a altura e o diâmetro, o que permite um maior tempo de contacto entre o gás e o vinho, favorecendo a eliminação do oxigénio (Figura 7.1).

- **Borbulhamento em linha:** O gás é introduzido diretamente numa corrente de vinho que flui através de um tubo ou mangueira (Figura 7.1). O número de pontos onde o gás é aplicado pode ser 1 ou vários, dependendo da distância que o vinho vai percorrer desde o ponto inicial até ao final. Esta técnica permite igualmente eliminar o oxigénio incorporado num processo, por exemplo, na filtração a que o vinho seja submetido.

Estima-se que para um vinho saturado de oxigénio, uma única passagem através de uma coluna de borbulhamento reduz a concentração de oxigénio dissolvido mais do que através de borbulhamento em linha³. Em contrapartida, para um vinho com níveis mais baixos de oxigénio dissolvido, ambos os métodos são eficazes. No entanto, estes resultados não são necessariamente indicativos de que um método seja mais eficaz do que o outro, uma vez que existem muitos outros factores não contabilizados que influem na eficiência de cada processo. Por outro lado, Cant³ também avaliou a eficácia do borbulhamento de um determinado volume de N² para remover o oxigénio de um vinho, uma ou duas vezes, sendo a última a mais eficaz.

Existem outros métodos para remoção do oxigénio dissolvido na água, como a ebulição à pressão atmosférica ou a ebulição a pressão reduzida¹⁶. No entanto, este processo consome muito mais energia do que a aspersão e é prejudicial para a qualidade do vinho devido à destruição de componentes aromáticos positivos e à perda de etanol¹⁷.

Recentemente, os contactores de membrana¹⁸⁻²¹ começaram a ser utilizados na indústria vinícola e são considerados menos invasivos, uma vez que a sua utilização não envolve a remoção de compostos aromáticos do vinho. No entanto, para além do custo deste equipamento, a sua utilização exige que o vinho seja bem filtrado antes de entrar em contacto com a membrana e é necessária uma limpeza regular da membrana¹⁸⁻²¹.

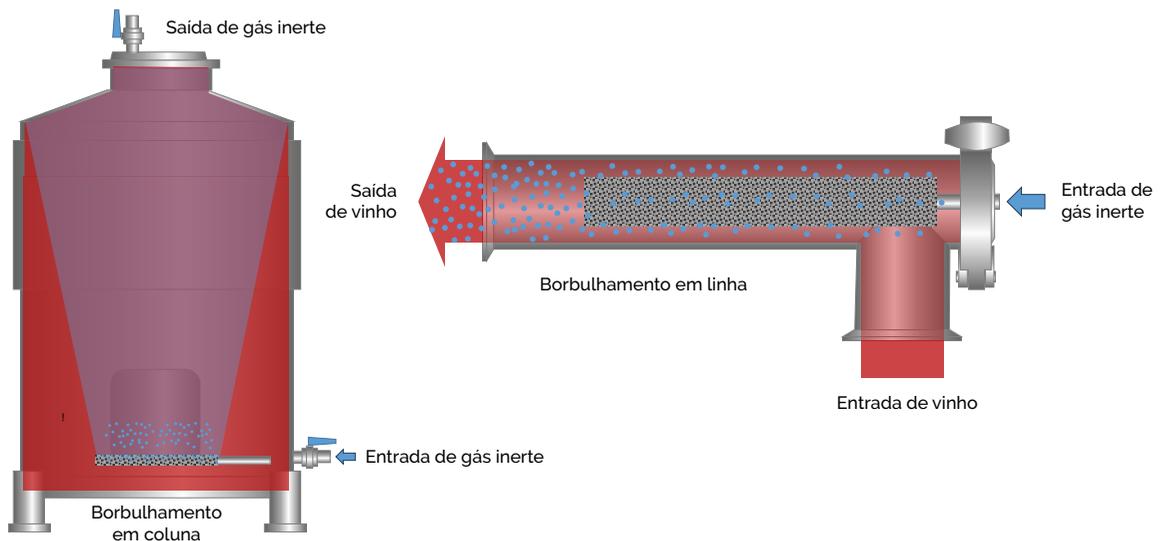


Fig. 7.1- Métodos para remover o oxigénio dissolvido de um vinho, a) borbulhamento de gás inerte num tanque com vinho e b) borbulhamento de gás em linha durante o movimento do vinho

7.3.- Ensaios de remoção de oxigénio do vinho modelo

Trabalhámos com um modelo de vinho constituído por uma solução hidroalcoólica com um teor alcoólico de 12,6% V/V de álcool, sem adição de outros compostos consumidores de oxigénio existentes na matriz de um vinho real e com um pH de 3,5. Todas as experiências de eliminação de oxigénio por aspersão foram realizadas na adega experimental do campus de La Yutera (Palencia) da Universidade de Valladolid. A metodologia desenvolvida por Walls et al. ⁶ foi seguida com algumas modificações. Assim, a mesma taxa de transferência de N₂ foi utilizada para desoxigenar o vinho modelo. O vinho foi colocado num tubo de Plexiglas com uma capacidade máxima de 4 L, formando uma coluna de 1,5 m de altura e 5 cm de diâmetro. A temperatura de trabalho foi de 15,5 °C. O teor de oxigénio foi medido com 2 sondas de imersão DP-PSt6 ligadas a um dispositivo de

medição (PreSens GmbH, Regensburg, Alemanha). Todo o equipamento foi calibrado periodicamente de acordo com as instruções do fabricante. A metodologia consistiu em adicionar oxigénio ao vinho modelo até atingir valores de 3 mg/L de oxigénio dissolvido (pO₂ = 63,33 hPa na água de referência), valores que podem ser facilmente atingidos durante as diferentes operações a que o vinho é submetido no seu processo de elaboração. O N₂ foi então borbulhado a um caudal de 250 mL/minuto até se atingir um teor de oxigénio de 0,3 mg/L (pO₂ > 6,33 hPa na água de referência), altura em que o borbulhamento foi interrompido. Foi utilizado um difusor com uma superfície de contacto com o vinho de 11,9 cm², pelo que a relação da superfície de contacto por L de vinho foi de 4,75 cm²/L.

7.3.1.- Otimização do caudal de N₂ para a eliminação do oxigénio do vinho e utilização de outros gases.

Uma vez testadas estas condições com 2,5 L de vinho modelo, verificou-se que se gerava um ambiente muito turbulento para o vinho, observado no tamanho das bolhas e na quantidade de espuma formada. Assim, foram testados diferentes caudais de incorporação de N₂, inferiores ao inicialmente proposto, para obter resultados otimizados na relação volume de N₂ e tempo necessário para eliminar o oxigénio do vinho. Assim, foi estabelecido que o caudal mais adequado para eliminar o oxigénio dissolvido na coluna de vinho modelo era de 30 mL/min. Comparando os caudais de 250 e 30 mL/min, observou-se que, apesar de ser necessário mais tempo, o caudal de 30 mL/min reduziu o volume de N₂ por litro de vinho ($L_{\text{gas}}/L_{\text{vinho}}$) necessário para desoxigenar o vinho (*Tabela 7.1*).

Tabela 7.1. Comparação do consumo de N₂ com diferentes caudais

Caudal	Vol N ₂ gasto (L)	$L_{\text{gas}}/L_{\text{vinho}}$	Tempo (min)
250	0,310	0,12	1,25
30	0,25	0,10	7,64

A eficácia de outros gases inertes, como o CO₂ e o Ar, foi então avaliada com o mesmo volume de vinho modelo e sob as mesmas condições de temperatura e caudal de gás incorporado. A *Figura 7.2* mostra a cinética da remoção de oxigénio do vinho modelo com cada um dos gases utilizados e o volume que teve de ser aplicado para cada litro de vinho em cada ensaio. Como se pode observar, o gás mais eficaz na eliminação do oxigénio no vinho modelo, atingindo valores de 0,3 mg/L (pO₂ = 6,3 hPa), foi o N₂. A eficácia do Ar foi muito semelhante à do N₂ e, por outro lado, o CO₂ apresentou os piores resultados porque foi necessário

incorporar este gás durante mais tempo levando a um maior consumo volumétrico para eliminar o oxigênio do vinho. O N_2 é o menos denso dos três gases, o que pode explicar a sua maior eficácia na eliminação do oxigênio do vinho. Por outro lado, o Ar e o CO_2 são gases mais densos e formam bolhas maiores do que o N_2 , pelo que são menos capazes na remoção do oxigênio do vinho. Além disso, o CO_2 tem a particularidade de ser altamente solúvel no vinho, fator que pode afetar a sua eficácia no arraste do oxigênio.

Uma vez que a grande maioria das adegas possui geradores de N_2 , a forma mais rentável de remover o oxigênio do vinho é utilizar este gás.

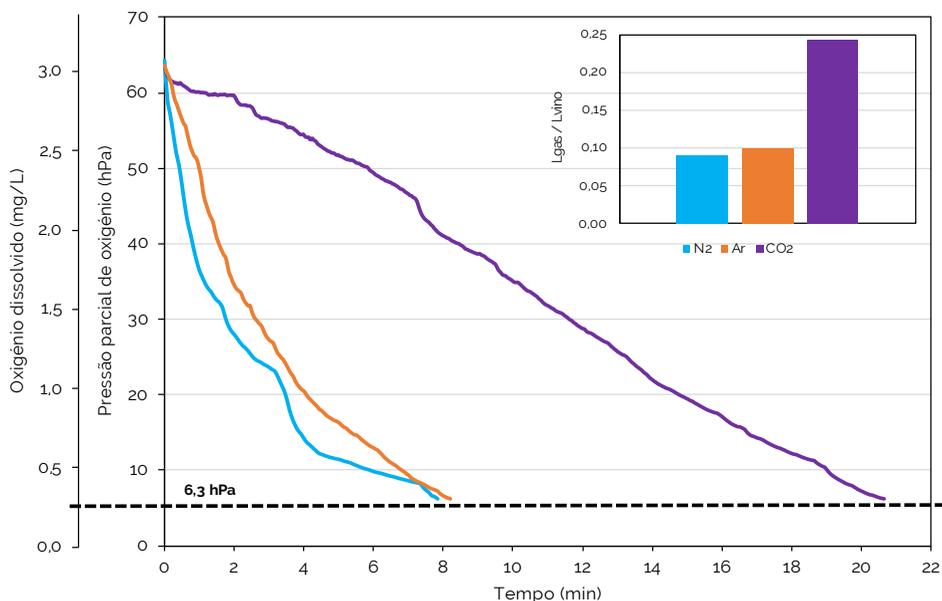


Fig. 7.2.- Evolução da remoção de oxigênio no vinho modelo com cada um dos gases utilizados e o volume que teve de ser aplicado por litro de vinho em cada ensaio

7.3.2.- Aumento da utilização do N_2 para a eliminação do oxigênio no vinho modelo

Uma vez otimizado o caudal no tubo de 2,5 L, e confirmado que o N_2 é o gás que permite melhores resultados, foram efectuados ensaios de scale-up, em volumes maiores de vinho modelo (40, 100, 500, 1000 e 1800 L) utilizando o N_2 nas mesmas condições de temperatura. O caudal de trabalho foi ajustado proporcionalmente ao volume de vinho utilizado. Além disso, foram utilizados difusores de diferentes tamanhos, dependendo do volume de vinho (ver Tabela 7.2). A Figura 7.3 mostra a quantidade de N_2 que teve de ser incorporada por litro de vinho modelo, bem como o volume total de N_2 . Como esperado, quanto maior o volume de vinho, maior a quantidade total de N_2 a incorporar para remover o oxigênio, até valores de 0,3 mg/L. Por outro lado, observando o índice L_{gas}/L_{vinho} verificou-se que, em função do volume de vinho do qual se pretendia retirar o oxigênio, a quantidade de N_2 a incorporar variava entre 0,09 L e 0,29 L por litro de vinho modelo. Em geral, verificou-se que, até um volume de 100 L de vinho, a quantidade de gás necessária para eliminar o oxigênio do vinho aumentava à medida que o volume de vinho aumentava. Em contrapartida, para volumes maiores de vinho, a taxa L_{gas}/L_{vinho} a aplicar era semelhante.

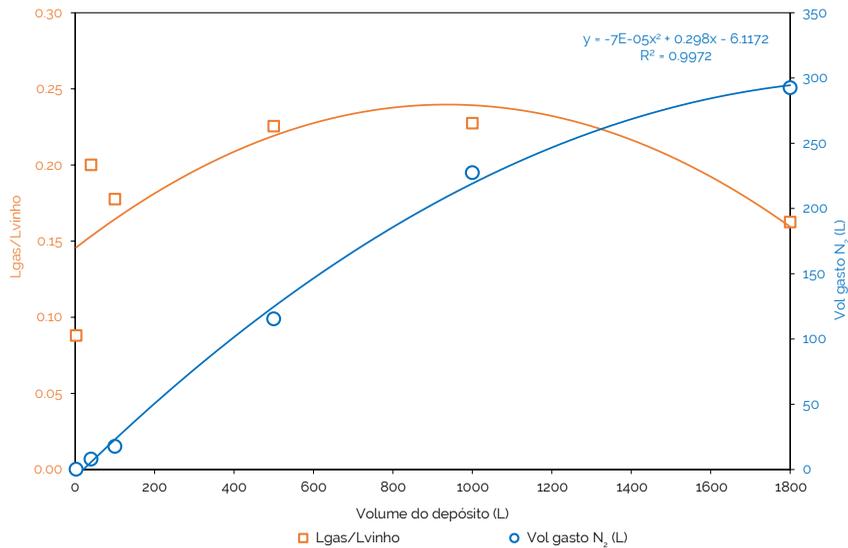


Fig. 7.3.- Variação da quantidade de N₂ necessária por litro de vinho modelo e do volume total de N₂

Tabela 7.2. Comparação da produção de N₂ utilizando diferentes difusores

Volume do depósito (L)	Superfície de difusão (cm ²)	Caudal (L/min)	Relação superfície porosa/Volume vinho
2,5	11,9	0,03	4,75
40	24,5	0,48	0,61
100	25,9	1,2	0,12
500	58,1	6	0,12
1000	268,8	12	0,27
1800	268,8	21,6	0,15

7.4.- Ensaios de eliminação do oxigénio em vinhos branco e tinto

Uma vez realizadas as experiências com o vinho modelo, os ensaios de eliminação do oxigénio foram realizados com vinho real. Foram utilizados um vinho branco e um vinho tinto das castas Verdejo e Tempranillo, respetivamente (controlo). O vinho branco tinha um teor alcoólico de 13,00%, um pH de 3,29, e o vinho tinto tinha um título alcoométrico de 13,70%, pH 3,77. Como no caso do vinho modelo, o oxigénio foi adicionado a ambos os vinhos até 3 mg/L, chamado "saturado", e depois removido pela aplicação de diferentes gases inertes (N₂, CO₂ e Ar) até 0,3 mg/L a um caudal de 30 mL/min. Todos os ensaios

foram efectuados em duplicado num tubo de Plexiglass, com um volume de 2,5 L de vinho formando uma coluna de 1,5 m e um diâmetro de 5 cm.

A Figura 7.4 mostra os resultados obtidos em termos de tempo necessário para remover o oxigénio no vinho branco e no vinho tinto, bem como o gasto de cada gás por litro de vinho. Os resultados de desoxigenação obtidos em ambos os vinhos foram muito semelhantes aos obtidos e descritos acima no vinho modelo. O N₂ foi o gás mais eficaz e o CO₂ apresentou os piores resultados.

Os poucos estudos científicos realizados com vinho real indicam que o borbulhamento de um gás inerte para remover o oxigénio de um vinho não afecta significativamente a composição físico-química do vinho⁶. Uma vez que o borbulhamento de gás inerte resulta geralmente numa perda ou evaporação de álcool do vinho, é possível que outros

compostos que influenciam as características de cor e sabor do vinho estejam também a ser modificados. Por esta razão, os parâmetros enológicos clássicos, a cor e o índice de polifenóis totais (IPT) dos vinhos resultantes das experiências foram analisados (Tabela 7.3).

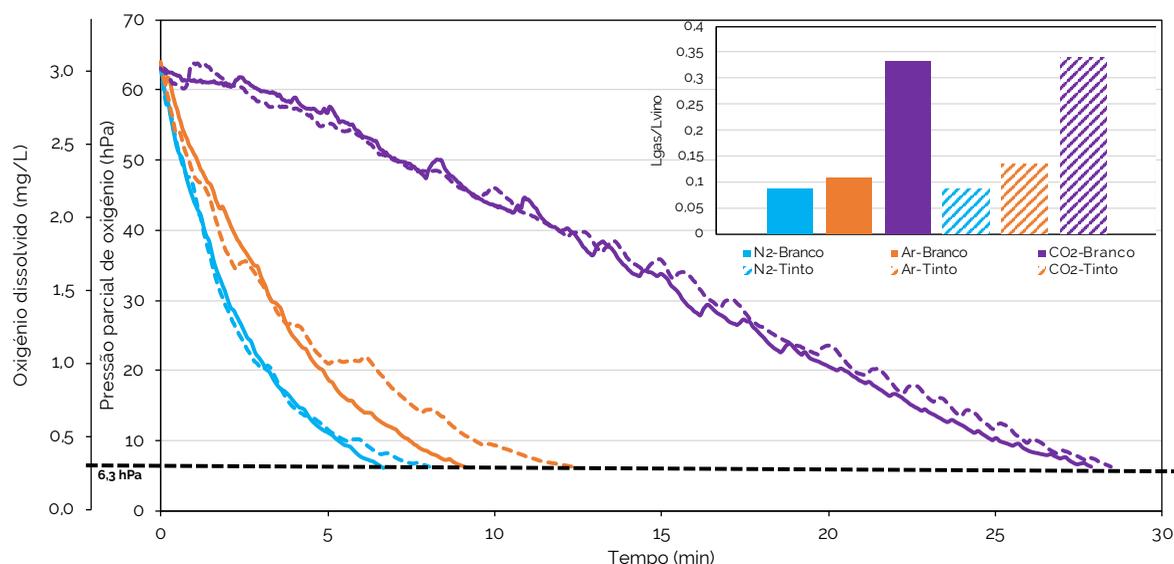


Fig. 7.4.- Evolução da remoção de oxigénio no vinho modelo com cada um dos gases utilizados e o volume que teve de ser aplicado para cada litro de vinho branco ou tinto em cada ensaio.

Tabela 7.3. Comparação dos parâmetros enológicos, da cor e do índice de polifenóis totais dos vinhos com diferentes tratamentos de desoxigenação.

Parâmetro	Vinho branco					Vinho tinto				
	Controlo	Saturado	N ₂	CO ₂	Ar	Controlo	Saturado	N ₂	CO ₂	Ar
Título alcoométrico (% vol)	12,98 ± 0,00	12,93 ± 0,00	12,99 ± 0,01	12,95 ± 0,04	12,91 ± 0,01	13,69 ± 0,00	13,56 ± 0,00	13,40 ± 0,04	13,63 ± 0,01	13,57 ± 0,16
Acidez total (g/L)	5,1 ± 0,0	5,1 ± 0,0	5,1 ± 0,0	5,2 ± 0,1	5,1 ± 0,0	5,5 ± 0,0	5,5 ± 0,0	5,4 ± 0,0	5,6 ± 0,1	5,5 ± 0,0
pH	3,29 ± 0,00	3,29 ± 0,00	3,28 ± 0,00	3,29 ± 0,01	3,29 ± 0,01	3,77 ± 0,0	3,76 ± 0,0	3,77 ± 0,01	3,76 ± 0,01	3,78 ± 0,01
Enxofre livre (mg/L)	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6	<6
Enxofre total (mg/L)	113 ± 0	117 ± 0	111 ± 1	113 ± 2	110 ± 0	83 ± 0	92 ± 0	86 ± 1	88 ± 1	81 ± 0

Parametro	Vinho branco					Vinho tinto				
	Controlo	Saturado	N ₂	CO ₂	Ar	Controlo	Saturado	N ₂	CO ₂	Ar
Metanol (mg/L)	67 ± 0	74 ± 0	70 ± 3	63 ± 3	70 ± 1	193 ± 0	189 ± 0	187 ± 1	183 ± 12	186 ± 6
1-Propanol (mg/L)	46 ± 0	46 ± 0	46 ± 1	47 ± 1	46 ± 0	30 ± 0	30 ± 0	30 ± 1	31 ± 1	30 ± 1
Isobutanol (mg/L)	15 ± 0	16 ± 0	16 ± 1	16 ± 1	15 ± 0	60 ± 0	63 ± 0	60 ± 0	64 ± 2	60 ± 3
2-Metil-1-Butanol (mg/L)	20 ± 0	20 ± 0	21 ± 1	20 ± 1	21 ± 1	49 ± 0	48 ± 0	48 ± 0	50 ± 2	49 ± 2
3-Metil-1-Butanol (mg/L)	125 ± 0	128 ± 0	126 ± 1	126 ± 4	127 ± 1	208 ± 0	199 ± 0	202 ± 2	206 ± 6	207 ± 10
Álcoois superiores (mg/L)	206 ± 0	210 ± 0	208 ± 4	208 ± 7	208 ± 1	347 ± 0	340 ± 0	339 ± 3	349 ± 10	345 ± 16
Índice de polifenóis totais	4 ± 0,03	4 ± 0,16	4 ± 0,03	4 ± 0,04	4 ± 0,04	62 ± 0,34	61 ± 0,62	58 ± 0,93	61 ± 1,02	54 ± 1,02
Intensidade da cor (420+520+620)	0,121 ± 0,000	0,113 ± 0,000	0,113 ± 0,002	0,115 ± 0,005	0,118 ± 0,000	16,0 ± 0,04	14,7 ± 0,02	14,3 ± 0,28	14,0 ± 0,14	14,2 ± 0,04
Sombra (420/520)						0,761 ± 0,002	0,746 ± 0,002	0,739 ± 0,004	0,736 ± 0,004	0,734 ± 0,002

No caso dos vinhos brancos, foram observadas diferenças em alguns dos parâmetros analisados: o vinho de controlo apresentou a intensidade de cor (IC) mais elevada e os vinhos saturados e tratados com Ar a mais baixa. A *Figura 7.5a* apresenta a média do varrimento espectral do vinho branco submetido às diferentes condições, mostrando que, tanto no caso do vinho branco como no do vinho tinto, a saturação com ar provocou uma perda de absorvância, mais acentuada no caso dos vinhos tintos. Por outro lado, o vinho branco tratado com CO₂ apresentou um valor de acidez total mais elevado do que os restantes vinhos, devido à possível dissolução do CO₂, com potencial impacto na perceção sensorial deste vinho. Quanto aos compostos voláteis maioritários, tanto o vinho saturado com oxigénio como os que foram saturados e depois tratados com gases inertes apresentaram um teor mais elevado de acetaldeído. Não foram observadas diferenças no teor de álcoois superiores, ou seja, os diferentes tratamentos não afectaram a sua composição em voláteis maioritários.

No caso dos vinhos tintos, os vinhos desoxigenados com CO₂ e Ar apresentaram um teor de IPT inferior ao dos restantes vinhos. Além disso, os vinhos desoxigenados com os 3 gases inertes apresentam uma intensidade de cor e uma tonalidade inferiores às do controlo e do vinho saturado. A *Figura 7.5b* mostra o varrimento espectral realizado nos vinhos tintos, sendo notório que em todos os casos o vinho recentemente saturado com ar manteve uma absorvância mais elevada do que quando posteriormente borbulhado com um gás inerte. Dos vinhos tratados com gás inerte o que apresenta a menor absorvância é o vinho tratado com Ar. Portanto, tanto a dosagem de oxigénio (saturação) como os tratamentos subsequentes com gases inertes têm uma certa influência no espectro dos vinhos, com redução da absorvância o que reflecte a perda dos respectivos compostos, possivelmente devido a oxidação inicial e subsequente perda por polimerização e precipitação.

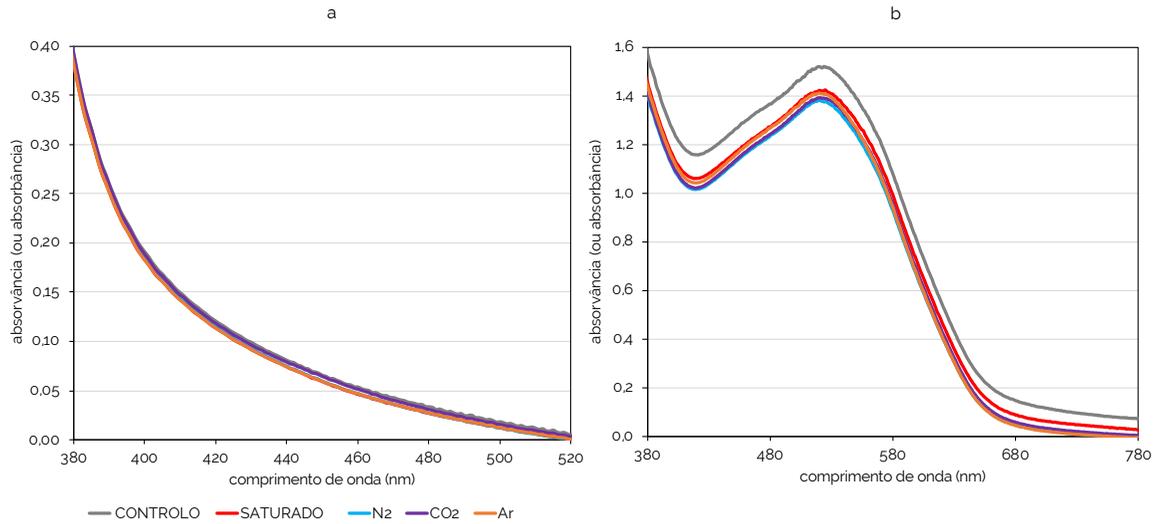


Fig. 7.5.- Varrimento espectral de a) vinhos brancos e b) vinhos tintos após borbulhagem com os diferentes gases inertes testados.

7.5.- Conclusões

N_2 provou ser o gás mais eficaz para desoxigenar o vinho modelo em comparação com outros gases inertes como o CO_2 e o Ar.

A otimização do caudal de N_2 para desoxigenar o vinho modelo permitiu reduzir o volume de gás necessário por litro de vinho, embora o tempo investido tenha sido mais longo.

O scale-up do varrimento no vinho modelo até um volume de 1800L permitiu estabelecer uma taxa (L_{gas}/V_{inho}) que varia entre 0,09 e 0,29L de gás por litro de vinho, em função do volume de vinho a desoxigenar.

Os testes efectuados com vinho branco e tinto mostraram resultados semelhantes aos obtidos com o vinho modelo, sendo o N_2 o gás mais eficaz e o CO_2 o que apresentou os piores resultados.

A utilização de gases inertes para a eliminação do oxigénio dissolvido nos vinhos teve um efeito sobre a composição físico-química dos vinhos. O vinho oxigenado e a desoxigenação posterior com os gases inertes tiveram uma influência no espectro dos vinhos, principalmente nos vinhos tintos, diminuindo a sua absorvância.

7.6.- Referências

1. Coetzee, C.; du Toit, W.J. A comprehensive review on Sauvignon Blanc aroma with a focus on certain positive volatile thiols. *Food Res. Int.* **2012**, *45*, 287-298.
2. Steiner, T. Wines & Vines - Strategies to Manage Dissolved Oxygen. **2013**. <https://winesvinesanalytics.com/features/article/119752/Strategies-to-ManageDissolved-Oxygen> (Acesso a maggio 2023).
3. Cant, R.R. The Effect of Nitrogen and Carbon Dioxide Treatment of Wines on Dissolved Oxygen Levels. *Am. J. Enol. Vitic.* **1960**, *11*, 164-169.
4. Vidal, J.C.; Moutounet, M. Control of the Oxygen Supply During the Conditioning Part 1: Principles And Wine Preparation. *Rev. Fr. Oenol.* **2008**, *229*.
5. Hidalgo Tогores, J. Empleo de gases inertes. En Tratado de enología, 2a ed.; Mundiprensa, Ed.; Madrid, Spain, **2011**; Vol. 2, pp 1267-1286. ISBN 9788484767527
6. Walls, J., Sutton, S., Coetzee, C. and du Toit, W.J. Sparging of white wine. *Australian J. Grape Wine Res.* **2022**, *28*, 450-458.
7. Nitrogen Gas Sparging. **2014**. <https://www.southteksystems.com/es/nitrogen-gas-sparging/>
8. Girardon, P. Gases in Enology. In Gases in Agro-Food Processes, 1st ed.; Cachon, R., Girardon, P., Voilley, A., Eds.; Academic Press: London, UK, **2019**; pp. 433-449. ISBN 9780128124659.
9. Farkaš, J. Biotechnológia vína. **1983**, ALFA Bratislava. p 984.
10. Grainger, K.; Tattersall, H. Wine Production: Vine to Bottle. Blackwell Publishing Ltd Ed.; Oxford, UK, **2005**. ISBN 978-14051-1365-6
11. Jung, R. Impact of oxygen level in wine at bottling. *Practical Wine Vine J.* **2009**.
12. Bálaš, V.; Furman, D.; Timár, P.; Ševčík, M. Oxygen Removal from the White Wine in Winery. *Acta Chim. Pharm. Indica.* **2017**, *7*, 107
13. Besagni, G.; Gallazzini, L.; Inzoli, F. On the scale-up criteria for bubble columns. *Petroleum*, **2019**, *5(2)*, 114-122.
14. Sutton, S.; Pott, R. W. M.; Du Toit, W. Desorption of oxygen from wine and model wine solutions in a bubble column. *Chem. Eng. Sci.* **2022**, *255*, 117648.
15. Butler, I.B.; Schoonen, M. A. A.; Rickard, D.T. Removal of dissolved oxygen from water: A comparison of four common techniques. *Talanta*. **1994**, *41(2)*, 211-215.
16. Schenk, W.; Bach, H.P.; Nobis, P. Ein Versuch zur Prüfung verschiedener Gasüberlagerungs-Methoden in Wein-Anbruchgebunden. *Zeitschrift für Weinbau und Kellerwirtschaft.* **1977**, *24(2)*, 65-81.
17. Sutton, S. Evaluating the desorption of oxygen from wine. Thesis presented for the degree of Master of Agricultural Sciences. Stellenbosch University. **2022**.
18. Nordestgaard, S. Gains in speed, labour and gas consumption for winemakers. *Australian New Zealand Grape Wine.* **2018**, *648*, 61-67.
19. Vidal, J.C.; Vidal, V.M.; Waidelich G. Exact Management of Dissolved Gases of Wines by Membrane Contactor. *Bulletin de l'OIV.* **2011**, 962-963-964(84), 179-187.
20. Blank, A.; Vidal J.C. Utilisation d'un contacteur membranaire pour la gestion exacte des gaz dissous. *Revue Française d'œnologie*, **2013**, *261*, 7-12.
21. Waidelich, G.; Vidal, J.C. Eight years of experiences in gas management in wine with membrane contactors. Mempro 5, Apr 2014, Toulouse, France. **2014**.



Capítulo 8

Persistência da manta de gás inerte durante o armazenamento do vinho

María Asensio Cuadrado
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid



8.1.- Introdução

8.2.- Estudo da persistência da inertização de depósitos

8.2.1.- Forma de aplicação do gás inerte

8.2.2.- Otimização do volume de gás inerte utilizado

8.2.3.- Persistência a médio prazo

8.2.4.- Tratamento do espaço vazio com so₂

8.3.- Conclusões

8.4.- Referências

8.1.- Introdução

O manuseamento do vinho na adega conduz a situações em que o vinho é deixado desprotegido numa cuba, por exemplo, durante a transferência de parte do vinho de uma cuba para outra de menor volume ou numa operação de engarrafamento com interrupções de várias horas ou mesmo dias, situações em que as cubas permanecem incompletas, deixando um volume de ar ¹ na superfície do vinho (espaço de cabeça). Nesta situação, o vinho deixado na cuba meio-cheia fica desprotegido contra o oxigénio tornando-se aconselhável utilizar algum tipo de proteção para o vinho, normalmente substituindo o ar do espaço vazio por um gás inerte, impedindo a entrada de oxigénio no vinho e evitando assim o crescimento microbiano aeróbio e a oxidação do vinho ².

Há mais de 40 anos, em 1981, Peynaud ¹, afirmou que um vinho conservado em recipientes incompletos está em contacto com o ar e, por conseguinte, o oxigénio entra em solução na superfície e difunde-se na massa líquida. A quantidade que se dissolve numa hora numa superfície de 100 cm² é de 1,5 mL/L, e em quatro horas toda a superfície do

vinho estará saturada de oxigénio ². Portanto, o enólogo deve determinar um limite de oxigénio aceitável para a preservação do seu vinho, uma vez que, de uma forma simplificada, podemos assumir que 1 mg/L de O₂ dissolvido no vinho pode consumir 4 mg/L de SO₂, sendo ainda aconselhável manter a concentração de oxigénio no headspace abaixo de 0,5% ².

A inertização do volume de ar no tanque que se encontra sobre o vinho pode ser feita de três maneiras: por deslocamento, por diluição e por mudança de pressão (mais informações no [Capítulo 3](#)). Em enologia, verificou-se que o método mais utilizado, e o que requer menos gás inerte, é a inertização por deslocamento. O gás inerte introduzido desloca o gás existente na câmara ou espaço a purgar e o volume de gás necessário é o volume da câmara a inertizar. No caso de um depósito incompleto no qual se pretende efetuar a inertização, existem duas formas de proceder sem necessidade de efetuar qualquer modificação no depósito. A primeira consiste em introduzir o gás inerte através de um encaixe ou de uma válvula na tampa, onde se pode ligar o abastecimen-

to de gás (Figura 8.1a), e a segunda consiste em fazer passar o gás através de um tubo até à superfície do vinho (Figura 8.1b). Os gases inertes mais utilizados na indústria vinícola são o N_2 , o Ar e o CO_2 , pois têm pouca ou nenhuma reatividade com o vinho, e podem ser utilizados individualmente ou em mistura em proporções variáveis¹, tendo em conta que estes gases e as suas misturas (exceto N_2) são mais pesados que o ar a ser evacuado (Capítulo 2), a incorporação do gás inerte no ponto exacto do nível do vinho, na sua superfície, poderá ser mais efectiva (Figura 8.1b). Também deve ser notado que se o gás inerte incorporado tiver uma densidade mais alta do que o gás a ser deslocado, o espaço acima do ponto de injeção pode não ficar inertizado¹.

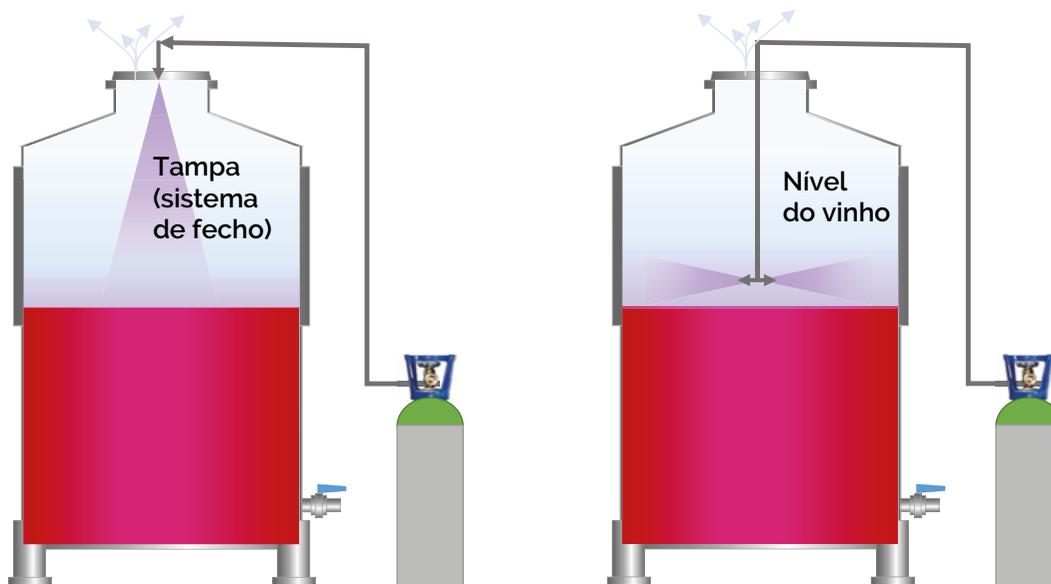


Fig. 8.1- Introdução de um gás inerte numa cuba incompleta através (a) da tampa superior ou (b) ao nível da superfície do vinho.

8.2.- Estudo da persistência da inertização dos depósitos

Foram realizados diferentes ensaios com o objetivo de determinar quais os gases inertes utilizados em enologia que serão mais eficazes para a proteção, face à incorporação de oxigénio atmosférico ao longo do tempo, do vinho que se encontra numa cuba incompleta. Os ensaios experimentais foram realizados nas instalações da Universidade de Valladolid, Campus La Yutera, simultaneamente em duplicado, em duas cubas de 1100 litros de volume com 550 litros de mistura hidroalcoólica a 12,5% V/V de título alcoólico, e pH=3,5, que a partir de agora se designará por vinho modelo porque tem características semelhantes às do vinho, mas não consome oxigénio, assim permitindo acompanhar a acumulação de oxigénio incorporada sob diferentes situações.

Antes de iniciar cada ensaio, este modelo de vinho foi desoxigenado por borbulhamento com N_2 , pois se tinha revelado o gás com os melhores resultados para este fim (Capítulo 7). As condições de degaseificação foram 6 L/min de N_2 (1 atm. e 15°C) durante 3 horas. Para evitar interferências na degaseificação com N_2 , o vinho modelo desoxigenado foi deixado em repouso durante 30 minutos e o gás no espaço vazio da cuba foi substituído por ar atmosférico por sopro, para simular uma situação real.

Os cinco gases inertes estudados foram N_2 , CO_2 , Ar, Ar: CO_2 (80:20) e N_2 : CO_2 (80:20) fornecidos pela Carbueros Metálicos S.A..

8.2.1.- Forma de aplicação do gás inerte

A aplicação do gás inerte no *headspace* da cuba parcialmente vazia foi efectuada nas duas maneiras diferentes descritas acima. Após repouso do vinho modelo das duas cubas, foi introduzido o gás inerte escolhido para cada experiência. Para inertizar todo o *headspace* disponível, foram introduzidos 550 litros (condições normais a 1 atm. e 15°C) de gás em cada cuba através de uma válvula de conexão rápida de gás, localizada na tampa (Figura 8.2). Este mesmo volume de gás foi introduzido exactamente sobre a superfície do vinho, por meio de um tubo colocado desde a conexão rápida da tampa até uma extremidade em T que introduzia o gás paralelamente à superfície do vinho (Figura 8.1).

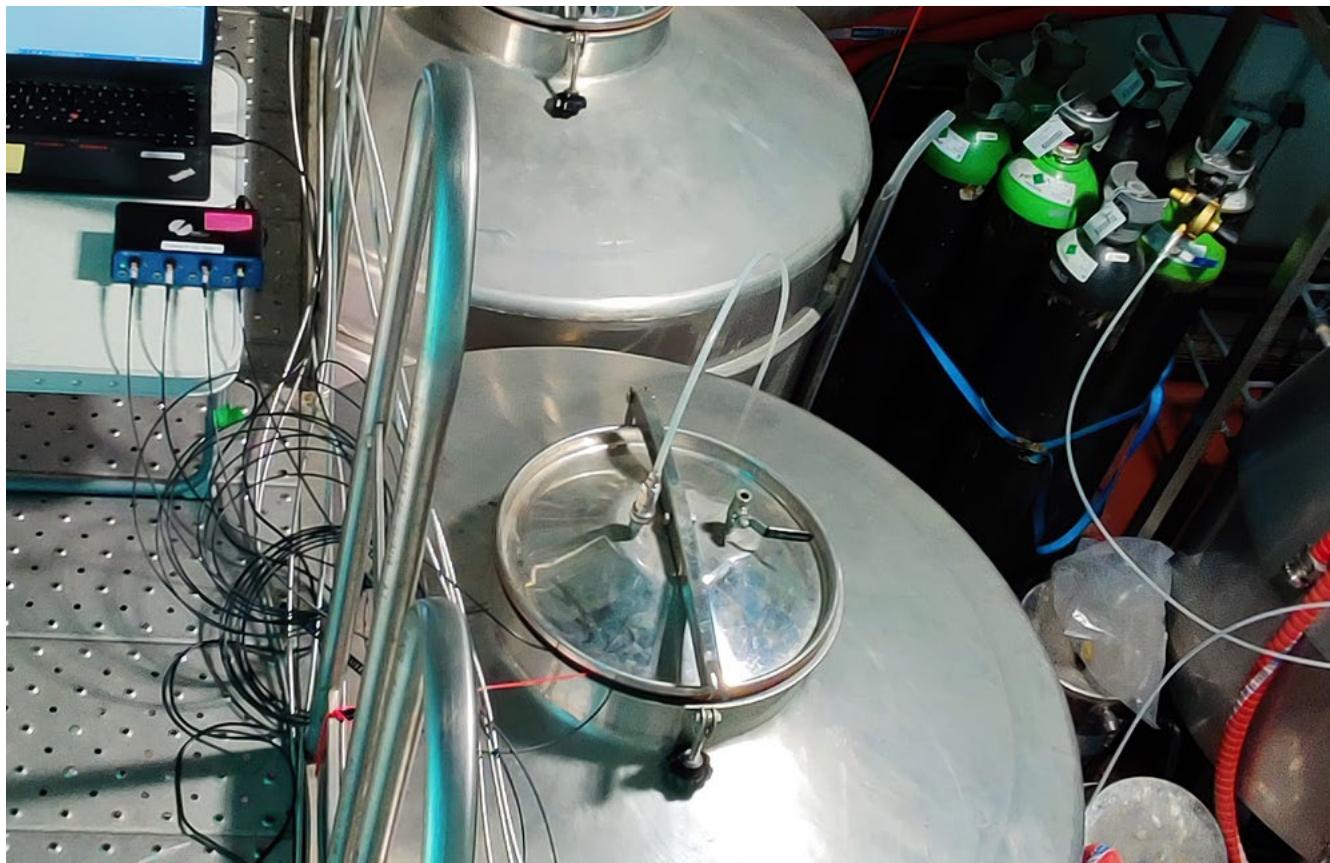


Fig. 8.2- Vista das cubas com cobertura de gás inerte para estudo da persistência da inertização, em pormenor pode ver-se a injeção do gás através da tampa

Foi analisada a modificação da composição do gás do *headspace*, ou seja, a persistência do gás inerte incorporado foi avaliada durante um periodo de 50 horas, representando o tempo que corresponde a um fim de semana (dois dias). Além disso, foi também monitorizado um conjunto sob situação distinta, deixando o mesmo volume de vinho modelo desgaseificado, mas deixando o espaço vazio da cuba exposto ao ar, sem a utilização de um gás inerte. As medições realizadas no vinho mostraram que após dois dias, quando o o espaço vazio ficou exposto ao ar, se obtiveram 39,8 hPa (1,916 mg/L; expresso em água a 15°C e 965 hPa) de oxigénio dissolvido incorporado. Pelo contrário, em todos os ensaios com a utilização de gases inertes, a incorporação de O₂ no vinho foi muito reduzida, atingindo 17,5 hPa (0,84 mg/L) no pior dos casos.

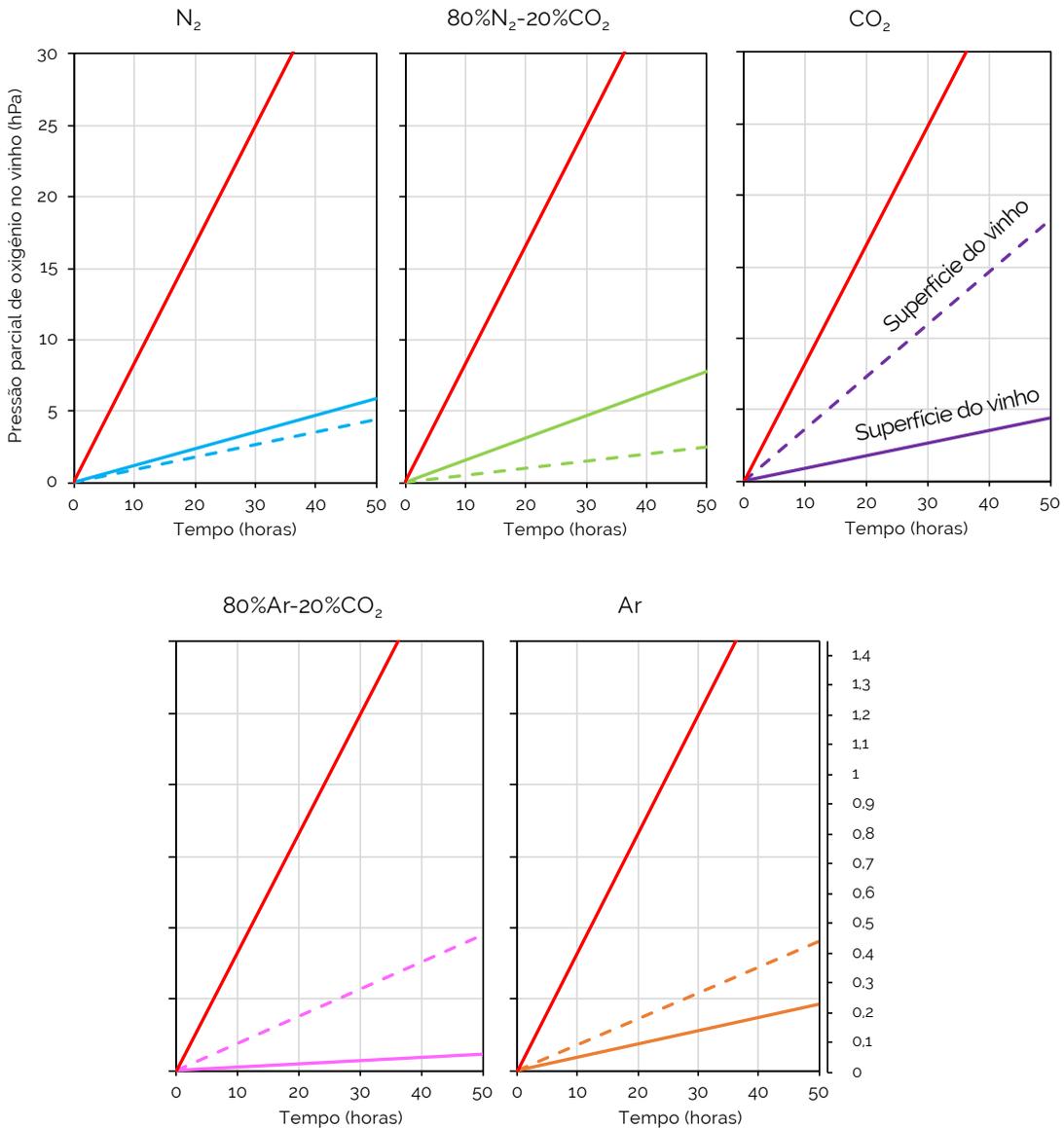


Fig. 8.3- Comparação da persistência da protecção ao O₂ atmosférico promovida pelos diferentes gases inertes com o ar (linha vermelha). A linha sólida corresponde à incorporação através da tampa e a linha descontinua na superfície do vinho.

Comparando a forma de incorporação do gás de inertização, observa-se que, em geral, é mais eficaz aplicar os gases mais densos paralelamente à superfície do vinho, com exceção do N₂:CO₂, para o qual foi mais eficaz a introdução através da tampa (Figura 8.3). Quanto ao N₂, não há diferenças significativas na incorporação do gás através da tampa ou acima da superfície do vinho, o que é de esperar tendo em conta a tipologia de inertização efectuada pelo azoto, isto é inertização por diluição. Um ponto a favor é que, em ambos os casos, o N₂ apresenta um nível de persistência da cobertura inerte suficiente para garantir incorporação inferior a 0,25 mg/L de oxigénio no vinho.

Nos ensaios efectuados em ambas as formas, verificou-se que o gás com melhor persistência na proteção contra o O_2 atmosférico foi a mistura $Ar:CO_2$, tendo o CO_2 apresentado os piores resultados. Este resultado está longe de ser o esperado dada a densidade do CO_2 , e a sua actuação por deslocamento (*Figura 8.3*), mas pode ser justificado pela sua elevada solubilidade. Assim, o desaparecimento progressivo da cobertura de CO_2 (por dissolução) diminui a sua capacidade barreira perante o oxigénio atmosférico. Foram efectuadas medições de acidez e de pH na superfície do vinho antes e dois dias após a formação da camada de CO_2 , não tendo sido observadas variações significativas.

8.2.2.- Otimização do volume de gás inerte utilizado

Com base nos resultados descritos acima, que mostraram que, para a maioria dos gases estudados, a maior persistência da cobertura de gás inerte ao longo do tempo ocorreu quando o gás foi introduzido através da tampa, o método foi otimizado reduzindo o volume de gás inerte para metade do volume vazio da cuba. Assim, uma vez acondicionado o volume de vinho sem oxigénio dissolvido (metade da cuba), procedeu-se à introdução, através da válvula da tampa, do volume do gás inerte escolhido para cada experiência, assegurando o devido fator de correção volumétrica de cada gás no caudalímetro. Para inertizar metade do espaço vazio, foram introduzidos em cada tanque 255 litros de gás em condições normais (1 atm, e $15^\circ C$, a um caudal de $1 m^3/h$ medido no caudalímetro) através de uma válvula com um conector rápido na tampa (*Figura 8.2*).

Quando se compara se é melhor encher o depósito vazio com gasolina ou enchê-lo até meio (*Figura 8.4*), observa-se que, em todos os casos, metade do volume mantém o nível de proteção (*Figura 8.5*).

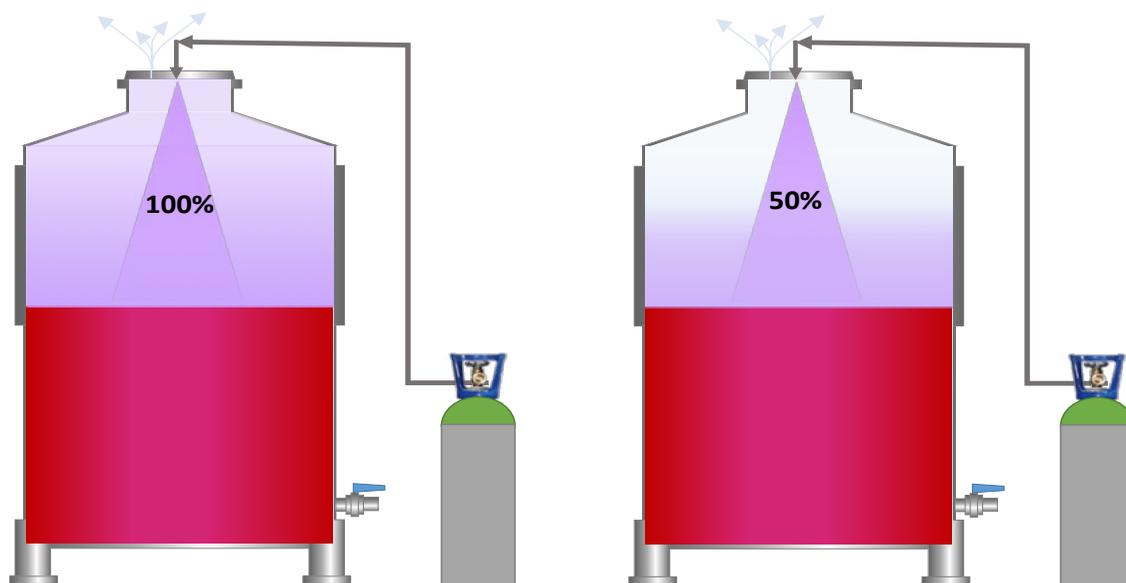


Fig. 8.4.- Incorporação do volume total de gás inerte ou de metade do volume do reservatório vazio...

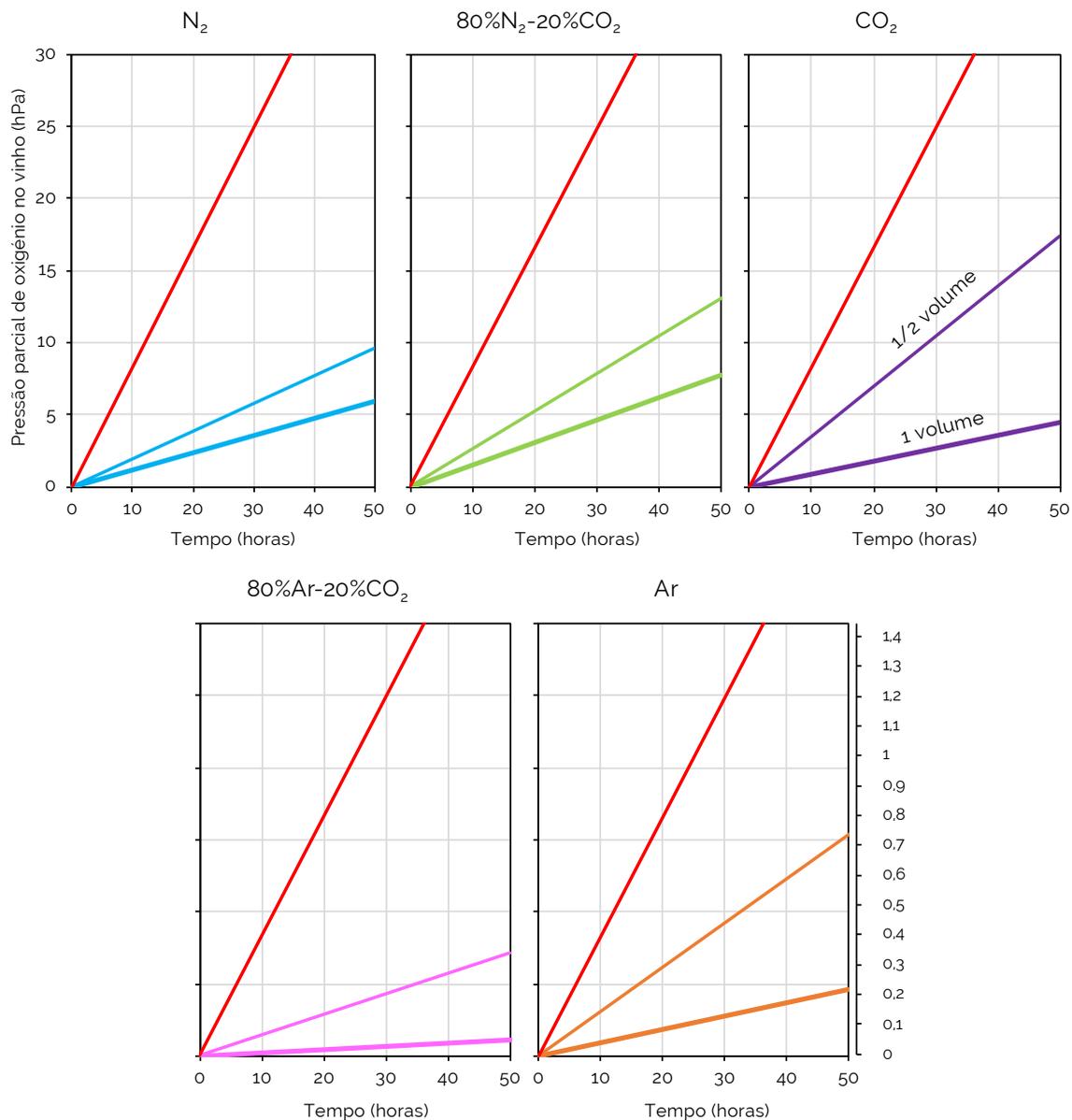


Fig. 8.5.- Comparação da persistência da protecção contra O₂ atmosférico dos diferentes gases inertes relativamente ao ar (linha vermelha). A linha fina corresponde à incorporação de um volume de gás de 50% do volume da cuba vazia e a linha grossa de um volume de gás semelhante ao volume da cuba vazia

8.2.3.- Persistência a médio prazo

A prática habitual na maioria das adegas reside em encher completamente as cubas com vinho, evitando deixar espaços vazios, mas nalgumas ocasiões é necessário ou prático continuar a utilizar a cuba original/ inicial para operações que se prolongam por vários dias e não foram concluídas. Como vimos em secções anteriores, esta situação implica a incorporação de oxigénio atmosférico no vinho de forma apreciável, o

que provoca modificações no vinho, oxidação, combinação com o enxofre livre no vinho, reduzindo a sua proteção

Como descrito acima, quando se utilizam gases inertes no headspace, é possível minimizar substancialmente a dissolução do oxigénio no vinho, ainda que possa ocorrer uma incorporação constante de oxigénio durante os dois dias após realizada a inertização, observando-se uma redução de 1,916 mg/L (quando não são utilizados gases inertes) para 0,055 mg/L (1,145 hPa = 0,055 mg/L; água a 15°C e 965 hPa) quando usada a mistura Ar:CO₂. A fim de testar a capacidade de minimizar a dissolução do oxigénio atmosférico de forma mais duradoura, as medições nos dois reservatórios foram prolongadas durante uma semana utilizando o mesmo volume desta mistura (o gás com melhor desempenho) nel espaço vazio no reservatório (Figura 8.5).

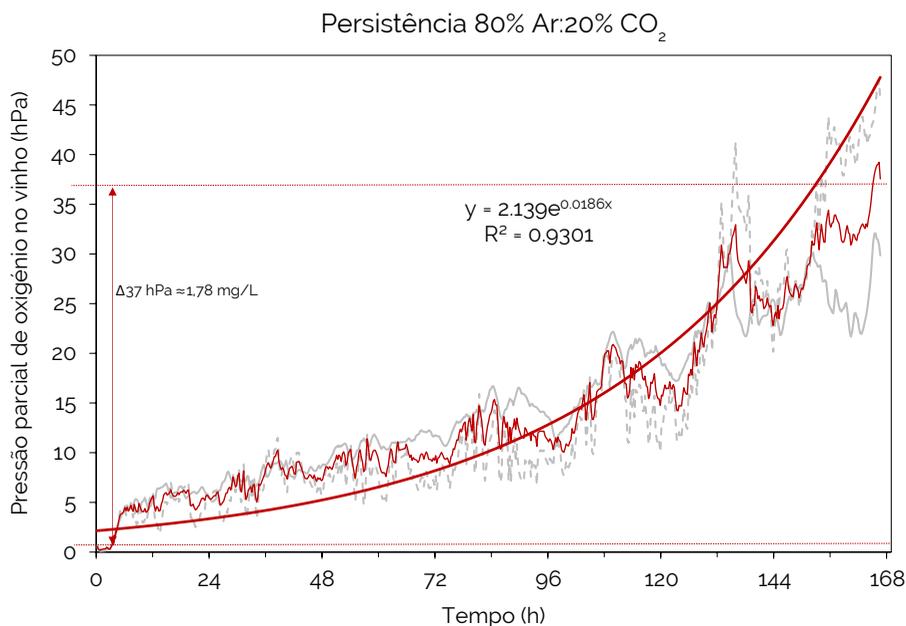


Fig. 8.6.- Evolução do oxigênio dissolvido no vinho com cobertura Ar:CO₂ igual ao volume vazio da cuba durante uma semana

A Figura 8.6 mostra a evolução da incorporação de oxigénio dissolvido no vinho ao longo do tempo, que não seguindo uma evolução linear, como seria de esperar (Figura 8.3), mostra tendência exponencial. Se a incorporação de oxigénio seguisse uma tendência linear, seriam incorporados 3,85 hPa (equivalente a 0,185 mg/L em água a 15°C e 965 hPa), no entanto, de acordo com a Figura 8.3, tratando-se de uma tendência exponencial, é atingido um nível de oxigénio dissolvido equivalente a 1,78 mg/L (37 hPa, 15°C e 965 hPa). Assim, é de notar **que enquanto a melhor cobertura com gás inerte para uma cuba vazia permite manter um vinho relativamente intacto durante alguns dias**, após o terceiro dia a linearidade perde-se e o efeito é progressivamente mais acentuado.

8.2.4.- Tratamento do espaço vazio com SO₂

Foi também analisada a incorporação de oxigénio atmosférico no vinho quando o depósito meio cheio é tratado com dióxido de enxofre gasoso. Para o efeito, foi utilizada uma pastilha (mecha) de enxofre para produzir SO₂ por combustão, uma prática comum nas adegas para a inertização de barris ou tanques. Ao analisar os resultados (Figura 8.6), verifica-se que essa prática não tem qualquer efeito na redução da incorporação de oxigénio no vinho, mantendo-se o nível de oxigénio dissolvido no vinho praticamente o mesmo quando comparado com o vinho deixado exposto ao ar. Foi demonstrado assim que não cria qualquer tipo de barreira contra a dissolução do oxigénio do ar para o vinho.

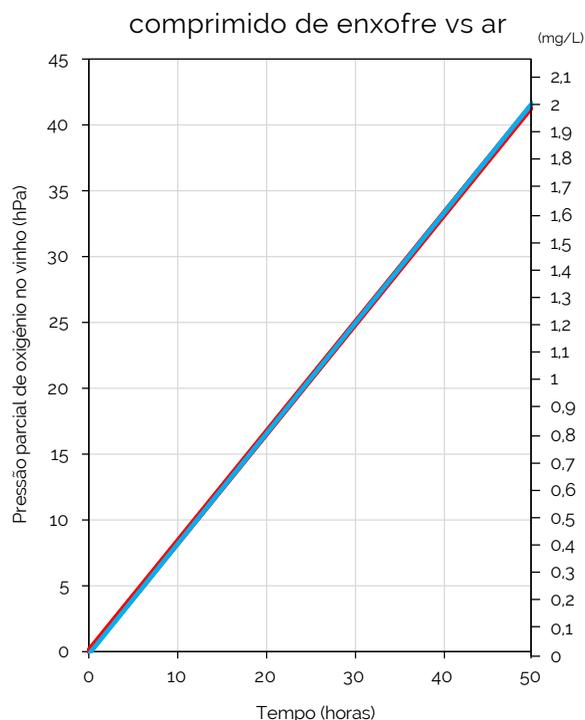


Fig. 8.7. Comparação da incorporação de oxigénio atmosférico no vinho quando o espaço vazio do depósito é preenchido com ar (vermelho) ou quando se queima uma pastilha de enxofre (azul).

8.3.- Conclusões

O espaço vazio (ar) num tanque com vinho afecta de forma relevante a dissolução do oxigénio atmosférico no vinho. A aplicação de qualquer gás inerte melhora significativamente esta incorporação, reduzindo-a para níveis que são aceitáveis na maioria dos casos. É aconselhável cobrir o espaço vazio com gás inerte em volume equivalente, ou seja, substituir completamente o volume de ar por um gás inerte. No caso de gases mais densos que o ar, é preferível injetá-los através da tampa, o que pode realizar-se em qualquer adega sem necessidade de instalação adicional para além do gás inerte necessário. No caso do N₂ é praticamente indiferente injectá-lo pelo topo da cuba ou ao nível da superfície do vinho. Apenas a mistura N₂:CO₂

apresentou resultados opostos. A otimização no sentido da redução do volume de gás utilizado, para gases de densidade superior à do ar, não se revelou adequada. A formação de uma cobertura para isolar o vinho, utilizando metade do volume de gás relativamente ao volume de ar no topo da cuba, embora tenha melhores resultados em comparação com a não utilização de gases inertes, é claramente pior do que a opção de utilizar o mesmo volume de gás equivalente ao do espaço vazio na cuba meio cheia.

A sensação profilática proporcionada pela queima das pastilhas de enxofre não deve ser confundida com a inertização efetiva do volume vazio de vinho. Os testes realizados indicaram que a incorporação de oxigénio atmosférico é semelhante à que se verifica quando não se faz a queima dos comprimidos de enxofre, provando assim que esta prática não inertiza o espaço vazio da cuba.

A persistência da cobertura de gás inerte no vinho protege da incorporação de oxigénio no vinho mantendo níveis aceitáveis deste e por períodos de dois a três dias, mas a partir do terceiro dia, se a situação da cuba se mantiver sem renovação da cobertura, os níveis de incorporação aumentam geometricamente até atingir valores inaceitáveis de incorporação de oxigénio.

8.4.- Referências

1. Blouin J. & Peynaud E. Enología práctica: conocimiento y elaboración del vino **2013** (4a ed.). Mundi-Prensa.
2. Dharmadhikari, M. Use of inert gases. **2022** Midwest Grape and Wine Industry Institute, Iowa State University. <https://store.extension.iastate.edu/product/16405-pdf>
3. Cachon R. Girardon P. & Voilley Andrée. Gases in agro-food processes. Academic Press. **2019** Retrieved June 28 **2023** from <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812465-9.00018-9>



Capítulo 9

O oxigénio no engarrafamento

Luis Miguel Cárcel Cárcel
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid

9.1.- Introdução

9.2.- Oxigénio na garrafa

9.3.- Equipamentos de engarrafamento

9.3.1.- Fundamentos dos sistemas de engarrafamento

9.3.1.1.- Enxaguamento e sopro das garrafas

9.3.1.2.- Enchimento.

9.3.1.3.- Rolhamento

9.4.- Fontes de oxigénio no engarrafamento

9.4.1.- Reservatório pulmão

9.4.2.- Bomba de alimentação

9.4.3.- Inertização de garrafas

9.4.4.- Operação de enchimento

9.4.5.- Rolhamento

9.5.- Tecnologia disponível para a reduzir a incorporação de oxigénio

9.5.1.- Inertização de garrafas

9.5.2.- Enchimento

9.5.3.- Rolhamento

9.6.- Conclusões

9.7.- Referências

9.1.- Introdução

O engarrafamento é uma das fases que mais contribui para a incorporação de oxigénio nos vinhos, nomeadamente as fases de enchimento e rolhamento das garrafas, sendo a contribuição desta operação uma das mais importantes se não for realizada corretamente. Uma vez engarrafado o vinho, a sua evolução na garrafa dependerá tanto do oxigénio incorporado ao longo do processo como do oxigénio que contém no headspace e do que será introduzido através do vedante utilizado para o fecho. Existem numerosos estudos sobre o efeito do oxigénio no vinho, mas não tantos relacio-

nados com o equipamento específico utilizado nas diferentes fases de engarrafamento, lavagem de garrafas, enchimento e rolhamento. A maioria dos equipamentos existentes no mercado permite a implementação de sistemas que ajudam a realização do processo com recurso a gases que reduzem a contribuição do oxigénio no processo de engarrafamento, embora seja também importante ter em conta a correcta manutenção do equipamento de engarrafamento e seguir uma série de boas práticas na sua utilização.

9.2.- Oxigénio na garrafa

Na elaboração do vinho tem-se por objetivo assegurar que o produto evolui e chega ao consumidor nas melhores condições organolépticas possíveis, de modo que, no momento da prova, a sensação seja a de um produto de boa qualidade. Por esta razão, é muito importante controlar o oxigénio fornecido ao longo do processo de elaboração, uma vez que tanto o excesso como a falta de oxigénio podem conduzir a um produto indesejável.

O oxigénio total dentro da garrafa de vinho (TPO) será a soma do oxigénio dissolvido no vinho (OD) e do oxigénio no headspace da garrafa (HSO), e a evolução do vinho até que seja consumido dependerá desses teores de oxigénio, juntamente com o oxigénio introduzido através do vedante da garrafa durante o seu período de armazenamento. Os valores de oxigénio total na garrafa (TPO) podem variar entre 0,6 e 3,3 mg/L¹, embora outros autores apresentem valores até 9 mg/L², sendo o oxigénio dissolvido entre 0,2 e 1,6 mg/L e o oxigénio do headspace entre 0,3 e 2,3 mg/L. Em geral, recomenda-se que se atinja um TPO máximo de 1,0 mg/L após o engarrafamento, especialmente nos vinhos brancos, mas com a tecnologia habitual das adegas este nível é difícil de atingir. Níveis superiores a 2,5 mg/L podem causar problemas de efeito considerável no tempo de conservação do vinho e no seu perfil sensorial¹. Valores de OD da ordem de 0,5 mg/L ou inferiores antes do engarrafamento são recomendados para garantir a qualidade dos vinhos brancos³⁻⁴.

As reacções do oxigénio, tanto com os diferentes compostos do vinho como com o enxofre existente (como regra geral, são necessários 4 mg de SO₂ livre para remover 1 mg de oxigénio dissolvido), descritas noutros capítulos desta publicação, farão com que o conteúdo da garrafa evolua de diferentes formas, tanto no aroma e sabor, como na cor, pelo que os processos na adega devem ser realizados de modo a que, uma vez no recipiente final, o teor total de oxigénio seja o desejado para a longevidade pretendida na garrafa.

O efeito do oxigénio sobre os diferentes tipos de vinho varia em função destes, com impactos distintos consoante se trate de vinhos tranquilos ou não, de vinhos tintos, brancos ou rosés, como se mostra no **Capítulo 2**, e pode ter efeitos favoráveis e desfavoráveis, como a estabilização da cor, a redução da adstringência ou a evolução dos aromas do vinho^{2,4}. Nos vinhos brancos ou rosés, que não serão mantidos em garrafa durante períodos tão longos, a oxidação pode levar à perda de aromas florais e frutados, bem como a uma evolução indesejável da cor e ao aparecimento de aromas secundários inadequados.

9.3.- Equipamento de engarrafamento

Atualmente, a maioria dos fabricantes produz equipamentos modulares aos quais podem ser adicionados acessórios para trabalhar com gases inertes contra o oxigénio atmosférico, deste modo a configuração básica de enchimento "tradicional" pode ser realizada com o complemento de diferentes sistemas para reduzir a contribuição do oxigénio para o vinho, em cada etapa. Os equipamentos podem ser comercializados para cada operação separadamente, ou em linhas compactas que apresentam os diferentes elementos reunidos numa única máquina (*Figura 9.1*), normalmente enxaguamento, enchimento e rolhamento, para além dos sistemas de capsulagem e rotulagem. A capacidade de produção dos sistemas de engarrafamento varia muito, desde algumas centenas de garrafas por hora em sistemas altamente manuais até vários milhares em sistemas totalmente automatizados. Esta secção descreve os sistemas mais comuns atualmente utilizados para o engarrafamento de vinhos.

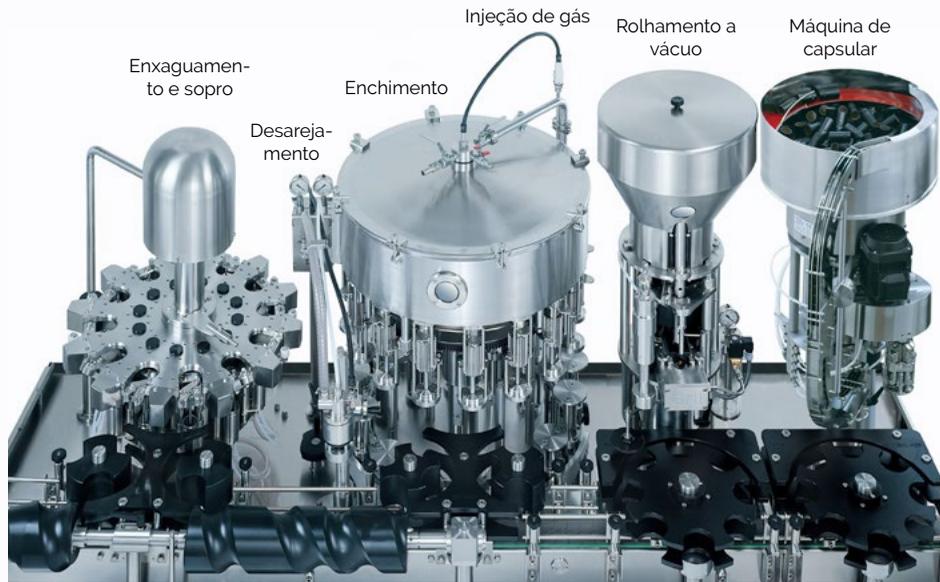


Fig. 9.1.- Composição de uma unidade de engarrafamento GAI (Cortesia de DIREMA)

9.3.1.- Noções básicas de sistemas de engarrafamento

Uma máquina de engarrafamento base é constituída por um enxaguador de garrafas, um enchedor, um capsulador e uma máquina de capsulagem, geralmente complementados por uma rotuladora, que obviamente não tem qualquer influência no teor de oxigénio do vinho, para além das alterações que podem ocorrer devido ao movimento da garrafa durante a rotulagem.

9.3.1.1.- Enxaguamento e sopro das garrafas

Na adega, são normalmente utilizadas garrafas de vidro novas, provenientes da fábrica, garrafas de uso único, que vêm paletizadas imediatamente após fabrico, pelo que, em geral, apenas apresentam impurezas ou poeiras relacionadas com o período de armazenamento. Os principais sistemas de enxaguamento utilizam água quente ou fria, que deve ser previamente tratada para garantir a sua qualidade e esterilidade, de modo a evitar contaminações durante esta operação.

Existem diferentes configurações de enxaguamento, mas as mais comuns utilizam um sistema de injeção de água pressurizada (2 a 3 bar), seguido de drenagem ou, preferencialmente, sopro com ar limpo a uma pressão de 2 a 4 bar. Nos sistemas de enxaguamento, o sopro com gás, normalmente azoto, dióxido de carbono ou misturas destes, pode ser implementado para diminuir o teor de oxigénio no interior da garrafa vazia, como se pode ver abaixo.

9.3.1.2.- Enchimento

Na operação de enchimento, o vinho é introduzido nos recipientes, em volume correto para a sua comercialização. O vinho proveniente do depósito-pulmão de engarrafamento é introduzido num depósito situado na máquina de enchimento, que alimenta os bicos, bicas ou torneiras que constituem a cabeça de enchimento. A disposição destes bicos pode ser linear ou em sistema de carrossel circular.

Existem diferentes tipos de enchedoras consoante a sua construção e funcionamento, mas as mais utilizadas a nível industrial são as enchedoras por gravidade, as isobáricas e as de vácuo.

- *Enchedores volumétricos* As máquinas de enchimento volumétrico introduzem um volume constante de líquido na garrafa. Tradicionalmen-

te, utilizando recipientes com o volume desejado e, atualmente, através de sistemas de medição de volume em linha.

- *Enchimento isobárico.* Os enchimentos isobáricos asseguram a mesma pressão no reservatório doseador e na garrafa.
- *Enchimento por gravidade.* O líquido entra por gravidade e o ar no interior da garrafa é simultaneamente eliminado.
- *Enchimento isobárico por depressão.* A pressão no depósito e, por conseguinte, na garrafa, é ligeiramente inferior à pressão atmosférica, cerca de 0,5 bar, pelo que a velocidade de enchimento é superior à da gravidade.
- *Enchimento isobárico por sobrepressão.* No depósito, a pressão é ligeiramente superior à pressão atmosférica, sendo mais adequada para o engarrafamento de vinhos que contenham dióxido de carbono.
- *Enchimento a vácuo.* Antes de encher as garrafas, é gerado um vácuo de até 0,9 bar nas garrafas, aproveitando o momento para introduzir gás de inertização face ao oxigénio (N_2 ou CO_2) no interior das garrafas. O enchimento é efectuado

a uma velocidade mais elevada e pode formar-se espuma se o sistema não for bem regulado.

Existem diferentes modelos de cabeças de enchimento e bicos, mas, em geral, todos têm um design higiénico que permite o posicionamento correto da garrafa, evitando possíveis problemas de escoamento ou gotejamento de vinho na garrafa. As cabeças têm juntas que asseguram a estanquicidade necessária no enchimento e no sistema de injeção do vinho e, se for caso, do gás, bem como a evacuação do ar ou do gás no interior da garrafa.

As enchedoras podem ter diferentes comprimentos de tubo de injeção de vinho, as de enchimento de tubo longo introduzem-se quase até ao fundo da garrafa, enchendo o recipiente desde o fundo até ao gargalo, são ligeiramente mais lentas e permitem menor exposição ao oxigénio no processo de enchimento. Nas máquinas de enchimento de tubo curto, este introduz-se até uns 70 - 75 milímetros na garrafa, normalmente distribuindo o vinho sob a forma de uma película que escorre pelas paredes. É muito importante que o vinho não seja introduzido de forma turbulenta, especialmente se não se usa uma atmosfera inerte para reduzir a exposição ao oxigénio durante o processo de enchimento e evitar a formação de espuma.

9.3.1.3.- Rolhamento

A rolhadora de garrafas deve efetuar a sua operação o mais rapidamente possível após a operação de enchimento. O rolhamento com rolhas compressíveis e elásticas (diferentes tipos de rolhas de cortiça ou elastómeros sintéticos) é normalmente composto por uma moega de acumulação e distribuição de rolhas, um sistema de alimentação de rolhas, uma maxila de compressão e um punção para empurrar a rolha para dentro da garrafa. A máquina de rolhar pode ter uma ou mais cabeças, consoante a sua capacidade. Existem diferentes tipos de maxilas, que devem comprimir a rolha o mais uniformemente possível sem a danificar, de modo a assegurar a correcta recuperação elástica posterior. O diâmetro das rolhas deve estar correlacionado com o diâmetro do gargalo para garantir a pressão sobre as suas paredes devido à recuperação elástica do material. Os diâmetros mais comuns rondam os 24 milímetros, devendo ser verificado o diâmetro do gargalo da garrafa (normalmente 18,5 mm) para conseguir uma vedação adequada.

Deve ter-se em conta que a introdução da rolha na garrafa produz uma diminuição do espaço livre no gargalo, o que produzirá uma sobrepressão no espaço de cabeça, que pode ser reduzida utilizando dióxido de carbono na máquina de arrolhamento antes da introdução da rolha, pois devido à sua solubilidade no vinho o dióxido de carbono permitirá reduzir a sobrepressão, ficando incorporado no vinho, ou criando um vácuo no gargalo antes de inserir a rolha. O espaço de cabeça é regulado de acordo com o comprimento da rolha, geralmente de 30 a 90 mm a partir da boca da garrafa.

Os sistemas de fecho com tampa de rosca estão a tornar-se cada vez mais comuns, especialmente no caso dos vinhos jovens para consumo a curto prazo e em certos mercados. Existem diferentes sistemas de fecho

de rosca, que consistem numa cápsula de alumínio com um elastómero, geralmente polietileno expandido revestido com outro polímero de grau alimentar (PVDC ou PET), que é comprimido no ponto de contacto com o topo da garrafa. A cápsula pode ter uma rosca pré-formada, pode ser formada na garrafa pela cabeça de capsulagem ou pode ter uma parte interna de plástico com uma rosca pré-formada.

O fecho das garrafas por meio de uma rolha de vidro foi incorporado nos últimos tempos, o fecho é em forma de T com um anel de silicone que assegura a vedação entre a rolha e a garrafa.

9.4.- Fontes de oxigénio no engarrafamento

A quantidade de oxigénio aportada nas diferentes operações na adega não é consensual na bibliografia consultada, como se pode verificar no **Capítulo 4**, estimando-se que na produção de um vinho tinto crianza sem a adoção de medidas de controlo da incorporação de oxigénio, o processo de produção possa finalizar com um teor de oxigénio até 3 vezes superior ao de um vinho produzido com inertização ⁶. Considerando a estimativa de incorporação de oxigénio nas diferentes operações do processo de vinificação, a operação de engarrafamento está entre as que envolvem uma maior incorporação de oxigénio no produto final, situando-se na ordem dos 18 a 20%, se for realizada sem controlo do processo de engarrafamento (*Figura 9.2*). As operações mais importantes em termos de fornecimento de oxigénio no engarrafamento são o enchimento e o rolhamento, pois podem ser responsáveis por até 70% do ingresso de oxigénio no processo de engarrafamento.

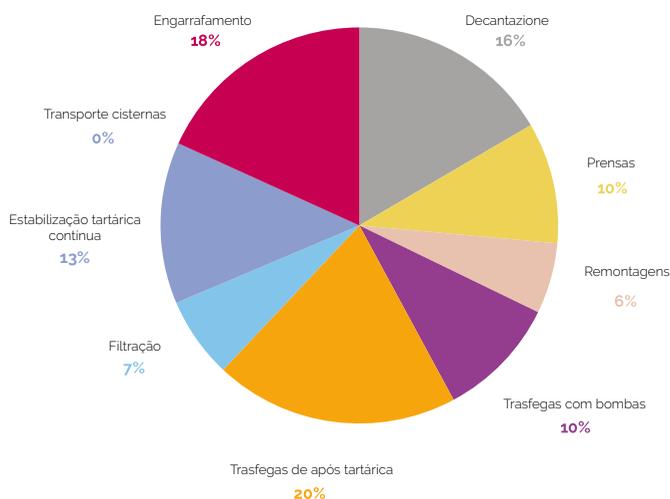


Fig. 9.2.- Contribuições relativas de oxigénio nas principais operações da adega, elaborado a partir de Zaldivar et al. ⁶

A incorporação de oxigénio no processo de engarrafamento dependerá diretamente da tecnologia utilizada para o enchimento, fundamentalmente de parâmetros como o traçado da linha de alimentação, diâmetro e comprimento, o volume do tanque pulmão, a velocidade da linha e o número de bicos de enchimento, a utilização de gases inertizantes no processo, e o sistema de rolhamento, tipo de fecho e utilização de gases ou vácuo no rolhamento.

Tabela 9.1. Oxigénio dissolvido após a operação de engarrafamento

Oxigénio dissolvido (mg/L)	Tipo de vinho	Utilização de gás de inertização	Fonte	Observações
0,6	tinto	Sim	Letaief ¹	
3,3	Branco	Não	Letaief ¹	
2,25 - 2,44	Solução SM	Sim	Kontoudakis et al. ⁵	
5	tinto	Não	Zaldivar et al. ⁶	(TPO incorporado)
1,5	tinto	Sim	Zaldivar et al. ⁶	(TPO incorporado)
2 - 7	Espumante		Valade et al. ¹¹	
0,94 - 2,8	tinto	Sim	Catarino et al. ¹⁰	
1,36 - 2,2	Branco	Sim	Catarino et al. ¹⁰	
4,1 - 5,1	Branco	Não	Blackford et al. ⁹	
0,9 - 2	Branco	Sim	Blackford et al. ⁹	
1,4 - 1,6			Vidal et al. ⁷	
2,99 - 4,12			Kulhankova et al. ¹⁷	

A utilização de gases inertes no engarrafamento é uma prática cada vez mais generalizada, que permite uma redução significativa da incorporação de oxigénio no processo, e a tecnologia atual de engarrafamento centra-se principalmente neste aspeto.

9.4.1.- Tanque-pulmão

Na operação de engarrafamento, iniciando a partir do depósito-pulmão onde se encontra o vinho antes da sua passagem pela máquina de engarrafamento, reveste-se da maior importância o controlo deste depósito inicial, a sua disposição em relação à linha, a distância, a disposição das tubagens e a bomba utilizada para bombear o vinho, dada a sua contribuição que pode oscilar entre 30 e 70% da contribuição global ^{7,8}. No tanque-pulmão, principalmente no início e no fim do enchimento, há um maior enriquecimento em oxigénio, pelo que, para o evitar, é necessário inertizar previamente a cuba, bem como mantê-la em atmosfera controlada. A presença de ar deve ser evitada durante as fases de enchimento e esvaziamento do depósito.

9.4.2.- Bomba de alimentação

Outro parâmetro importante é evitar a utilização de bombas centrífugas, uma vez que, devido ao seu sistema de funcionamento, configuração do rotor e velocidade de rotação, incorporam mais oxigénio no vinho. Em todo o caso, deve ser concebida uma tubagem com o menor comprimento de aspiração possível e com o menor número possível de acidentes, cotovelos, válvulas, etc., evitando assim a possibilidade de cavitação, que pode introduzir oxigénio no sistema, e a perda de compostos aromáticos devido à vaporização parcial que co-ocorre com este fenómeno ^{6,9}.

9.4.3.- Inertização das garrafas

Para controlar o oxigénio no processo de engarrafamento, a primeira fase a considerar é a inertização das garrafas vazias após o enxaguamento, utilizando azoto, dióxido de carbono, uma mistura destes gases ou árgon. Devido à solubilidade do CO₂ no vinho, a utilização de CO₂ nem sempre é adequada às características do produto, principalmente para vinhos tintos ou brancos onde a sua presença não é desejada.

O gás de inertização mais comum é o azoto puro insuflado no interior da garrafa a uma pressão que pode variar entre 1 e 2,5 bar⁹, sendo recomendada a utilização de volumes de gás de 7 a 8 vezes o volume da garrafa¹. O consumo de gás é variável, uma vez que os resultados diferem em função da velocidade da linha e da pressão de alimentação, sendo necessária uma maior pressão e, por conseguinte, uma maior quantidade de gás, quanto maior for a velocidade de inertização, com a natural repercussão nos custos do processo.

9.4.4.- Operação de enchimento

Ao encher as garrafas, o tipo de cabeça de enchimento, o bocal e o sistema de injeção são de particular importância. A garrafa vazia de 750 mL contém cerca de 200 mg de oxigénio que pode misturar-se com o vinho durante a operação de enchimento se o vinho for introduzido incorretamente, pelo que é essencial utilizar um sistema adequado e fazer a sua manutenção correcta.

A exposição do vinho ao oxigénio durante o enchimento dependerá da cabeça de enchimento utilizada, dos bicos e sua adequada manutenção; o mau estado de uma junta ou um defeito no bico pode aumentar a oxigenação do vinho. Ao longo de um lote de engarrafamento, tem-se observado um maior teor de oxigénio nas garrafas no início e no final¹⁶⁻⁷, pelo que deve ser dada especial atenção a estas fases, inertizando previamente o circuito e evitando a incorporação de ar no sistema no final do processo, por exemplo, "arrastando" o final com gás de inertização⁵. É também importante minimizar as interrupções no processo de engarrafamento, de forma a minimizar as fases de arranque e paragem.

Os principais dados obtidos sobre a incorporação de oxigénio no engarrafamento baseiam-se na utilização de máquinas de engarrafamento isobáricas, com enchimento por gravidade ou com uma ligeira depressão. No enchimento isobárico por gravidade, observaram-se valores de incorporação de oxigénio de cerca de 0,7 mg/L⁷, com valores de 1,7 mg/L para as primeiras 150 garrafas e de 1,3 mg/L para as últimas 250 garrafas.

Sem a utilização de sistemas de inertização, o oxigénio total da garrafa (TPO) foi aproximadamente 20% mais baixo no enchimento por gravidade (4,1 mg/L) do que no enchimento por gravidade com ligeira depressão (5,1 mg/L)⁸.

No enchimento de garrafas, o tipo de cabeça de engarrafamento, o bocal e o sistema de injeção são de particular importância. A garrafa vazia de 750 ml contém cerca de 200 mg de oxigénio que pode misturar-se com o vinho durante a operação de enchimento se o vinho for introduzido incorretamente, pelo que um sistema adequado e a sua boa manutenção são essenciais.

O fornecimento de oxigénio ao vinho durante o enchimento dependerá da cabeça de enchimento utilizada, dos bicos, bem como da sua manutenção adequada; o mau estado de um vedante ou um defeito no bico pode aumentar a oxigenação do vinho. Ao longo de um lote de engarrafamento, tem sido observado um maior teor de oxigénio nas garrafas no início e no final¹⁶⁻⁷, pelo que deve ser dada especial atenção a estas fases, inertizando previamente o circuito e impedindo a entrada de ar no sistema no final do processo, por exemplo, "empurrando" a extremidade com gás inerte⁵. É também importante minimizar as interrupções no processo de engarrafamento, de forma a reduzir as fases de arranque e paragem.

Os principais dados obtidos sobre a incorporação de oxigénio no engarrafamento baseiam-se na utilização de máquinas de engarrafamento isobáricas, com enchimento por gravidade ou ligeira depressão. No enchimento isobárico por gravidade, observaram-se valores de incorporação de oxigénio de cerca de 0,7 mg/L⁷, com valores de 1,7 mg/L para as primeiras 150 garrafas e 1,3 mg/L para as últimas 250 garrafas.

Sem a utilização de sistemas de inertização, o oxigénio total na garrafa (TPO) foi cerca de 20% inferior no enchimento por gravidade (4,1 mg/L) do que no enchimento por gravidade com ligeira depressão (5,1 mg/L)⁸.

9.4.5.- Rolhamento

Durante o rolhamento da garrafa, a contribuição do oxigénio pode aumentar significativamente, principalmente no espaço de cabeça, dependendo do tipo de vedante utilizado e da máquina de arrolhar, pelo que deve controlar-se esta operação. Quando se utiliza uma enchedora com gás inerte, a quantidade acrescentada no rolhamento será menor, especialmente se o sistema de enchimento mantiver o gás na superfície do vinho, no entanto, a introdução da rolha em condições ambientais pode aumentar o aporte de oxigénio e, portanto, o teor de oxigénio no espaço de cabeça. É importante ter em conta que o volume do vinho aumenta, em média, 0,2 mL por cada aumento de °C, pelo que a pressão no headspace varia de acordo com a temperatura, sendo muito importante a definição correcta do headspace na garrafa, de modo a controlar as trocas gasosas através da rolha, e ainda a temperatura do vinho durante o enchimento e posterior armazenamento. As diferentes taxas de transmissão de oxigénio (OTR) dos vedantes utilizados também influenciarão o oxigénio incorporado no *headspace*⁵; uma vez decidido o tipo de vedante, é muito importante prestar atenção às condições da rolhadora e ao seu funcionamento, para evitar possíveis defeitos mecânicos que afectem o vedante e assegurar um espaço de cabeça regular e adequado, já que um volume excessivo ou escasso pode resultar numa maior troca gasosa devido ao efeito de "pistão", e mesmo em fugas de vinho através do vedante.

Para reduzir a quantidade de oxigénio no headspace da garrafa, uma das práticas mais comuns é a utilização de um rolhador a vácuo, podendo ser suficiente trabalhar com um ligeiro vácuo de 0,2 bar, embora as recomendações variem, com um vácuo de -0,5 a -0,9 bar no rolhador, e 0 a -0,3 bar no headspace¹¹.

Na utilização da tampa de rosca, a permeabilidade ao oxigénio é muito baixa, variando entre 0,0005 a 0,002 mL/dia e garrafa¹³, no entanto, a utilização deste tipo de tampa sem a utilização de gás inerte no processo pode aumentar consideravelmente o oxigénio no headspace¹.

9.5.- Tecnologia disponível para a redução da incorporação de oxigénio

Nos últimos anos, a tecnologia de engarrafamento tem vindo a orientar-se para sistemas cada vez mais automatizados, tanto em equipamentos compactos ou monoblocos como em linhas de engarrafamento modulares, mais facilmente configuráveis de acordo com as necessidades das adegas, podendo implementar sistemas de limpeza CIP ou COP, mudança de sistemas de fecho e adaptação a diferentes formatos de forma simples.

Atualmente, as linhas básicas de engarrafamento podem ser complementadas com diferentes sistemas desenvolvidos pelos fabricantes para reduzir a entrada de oxigénio nas operações, principalmente um siste-

ma de desarejamento a vácuo após o enxaguamento para eliminar parte do ar contido na garrafa vazia, um sistema de sopro com gás inerte para substituir o ar no interior, um sistema de injeção de gás e de inertização durante e após o enchimento, bem como sistemas de injeção de vácuo e/ou gás durante o fecho ou a colocação da tampa na garrafa. Alguns equipamentos permitem a criação de vácuo na garrafa ao mesmo tempo que o azoto é injetado, reduzindo assim a incorporação de oxigénio.

Para além do controlo das fases anteriores ao engarrafamento, abordadas noutros capítulos, desde o início do processo, as fases de inertização da garrafa vazia, de controlo do enchimento e de colocação da tampa são de extrema importância, existindo no mercado diferentes soluções e patentes em contínuo desenvolvimento.

9.5.1.- Inertização das garrafas

Na inertização das garrafas, o ar contido no recipiente deve ser substituído por um gás que desloca o oxigénio, para que no início da fase de enchimento, o vinho não entre em contacto com esse ar, mas esteja protegido pelo gás. A tecnologia atual baseia-se em dois sistemas diferentes: o varrimento com gás que desloca diretamente o oxigénio de todo o volume da garrafa, e a utilização de um sistema de vácuo antes da inertização, que reduz o conteúdo de ar da garrafa, diminuindo também o consumo de gás.

O varrimento da garrafa com gás antes do enchimento requer um volume de gás de 4 a 8 vezes o da garrafa, dependendo da tecnologia utilizada e da pressão de alimentação do N_2 e, segundo alguns autores, por vezes não é eficiente¹ devido à turbulência e à velocidade de sopro do gás. A maioria dos fabricantes dispõe de equipamentos de enchimento com sistemas de gás inerte antes do enchimento da garrafa (N_2 , CO_2), de modo a efetuar um varrimento com o gás que teoricamente desloca o ar e, portanto, o oxigénio.

O desarejamento da garrafa vazia reduz o consumo de gás de 4 volumes de azoto por volume de ar para 1 volume de ar por volume de azoto, com resultados semelhantes em termos de fornecimento de oxigénio¹⁴, o que a torna uma técnica altamente recomendada devido à poupança de gás. A tecnologia desenvolvida pela GAI utiliza um sistema de duas electroválvulas independentes para a aspiração e a insuflação prévias do gás, conseguindo uma redução de 75% no consumo de N_2 .

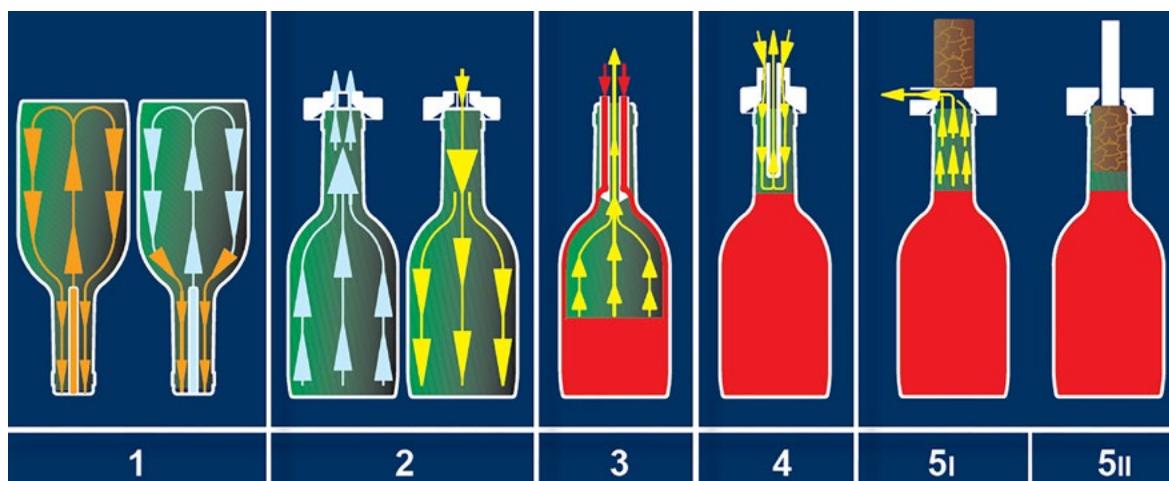


Fig. 9.3.- Operações nas linhas de engarrafamento GAI (Cortesia de DIREMA). 1 Enxaguamento e sopro. 2 Desarejamento e injeção de gás inerte. 3 Enchimento da garrafa. 4 Injeção de gás inerte antes da colocação da rolha. 5I Aspiração 5II Rolhamento

9.5.2.- Enchimento

Os fabricantes de máquinas desenvolveram diferentes sistemas para reduzir a incorporação de oxigénio no vinho durante o enchimento da garrafa. O design das cabeças de enchimento, juntamente com os injectores de vinho, evoluíram em patentes que garantem estanquicidade no gargalo, evitando turbulências na introdução do vinho e possibilitando a utilização de gases inertes com diferentes sistemas de distribuição.

Tanto as enchedoras de tubo longo ou de injetor longo como as enchedoras de tubo curto permitem a utilização de gás durante o enchimento. Existem diferentes concepções consoante o fabricante, enchimento por gravidade ou enchimento isobarométrico com uma ligeira depressão na maioria dos casos.

O fabricante GAI implementa nos seus equipamentos um sistema em que, antes do enchimento, o ar é aspirado da garrafa através de uma bomba de vácuo (-0,9 kg/cm²), sincronizada com a insuflação de gás, durante o enchimento, de forma isobarométrica por gravidade ou com ligeira depressão, sendo o vinho introduzido tangencialmente ao recipiente para evitar a turbulência, permitindo a saída do gás pelo centro do bocal em direcção ao depósito, que se mantém sob atmosfera inerte. Este sistema realiza uma injeção de gás antes da operação de rolhamento, de modo a que o espaço vazio permaneça isento de oxigénio, aplicando vácuo antes da inserção da rolha. Os resultados obtidos por este fabricante podem ser observados na *Tabela 9.2*, na qual os processos habituais de exaguamento, enchimento e rolhamento são complementados com desarejamento antes do enchimento, com injeção de gás após o enchimento e com vácuo antes do rolhamento (*Figura 9.3*).

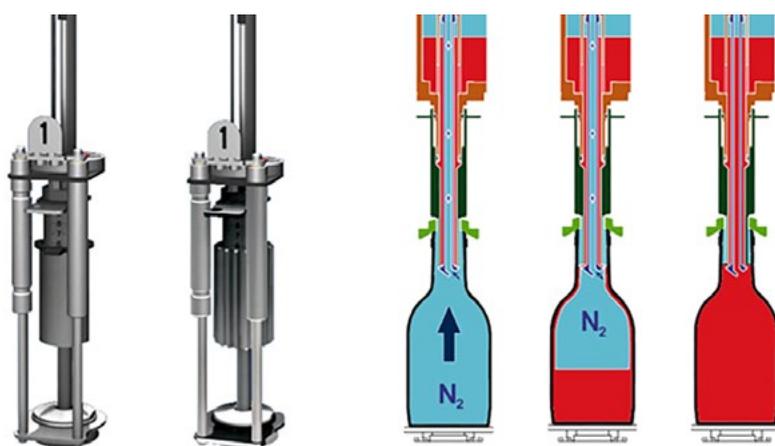


Fig. 9.4.- Válvulas de enchimento em atmosfera inerte GAI, com controlo de nível individual (i) e centralizado (d). 1 Enxaguamento e sopro. 2 Desarejamento e injeção de gás inerte. 3 Enchimento da garrafa. 4 Injeção de gás inerte antes da colocação da rolha. 5I Aplicação de vácuo 5II Rolhamento

O enchimento nos engarrafadores GAI é efectuado isobarometricamente por gravidade ou por uma ligeira depressão, através de uma válvula de enchimento patenteada que fecha tanto a saída do vinho como a entrada do gás e impede que o vinho entre em contacto com o ar (*Figura 9.4*).

Como se pode ver no *Tabela 9.2*, os sistemas combinados de vácuo na rolhadora com a utilização de gás inerte podem reduzir consideravelmente o teor total de oxigénio na garrafa ou o TPO, principalmente quando o enchimento numa atmosfera inerte é combinado com a manutenção dessa atmosfera na operação de rolhamento.

Tabela 9.2. Oxigénio no engarrafamento com diferentes combinações de tecnologias (Adaptado de GAI) ¹⁴

SOPRO	DESAREJAMENTO	INJEÇÃO DE GÁS	MÁQUINA DE ROLHAMENTO A VÁCUO	OD (mg/L)	HSO (mg/L)	TPO (mg/L)
	HSO			0,60	1,40	2,00
	TPO	X		0,60	0,25	0,85
		X	X	0,60	0,10	0,70
	X	X	X	0,09	0,08	0,17
X		X	X	0,07	0,07	0,14
X	X	X	X	0,06	0,06	0,12

Um sistema de engarrafamento recentemente desenvolvido em Itália, com financiamento da UE, denominado RICAMO *Innovative oxygen-free wine bottling process* ^{15,16}, apresentou uma nova tecnologia de engarrafamento baseada na utilização de bicos longos de enchimento, os quais depositam uma bolha de gás inerte (CO_2 , N_2) no fundo da garrafa, na qual o vinho é introduzido, movimentando o gás em direção ao gargalo à medida que o enchimento é completado (Figura 9.5). De acordo com o relatório de resultados da investigação ¹⁵, a redução obtida no oxigénio dissolvido é de 73,2 a 92,2%, com um baixo consumo de gás inerte.

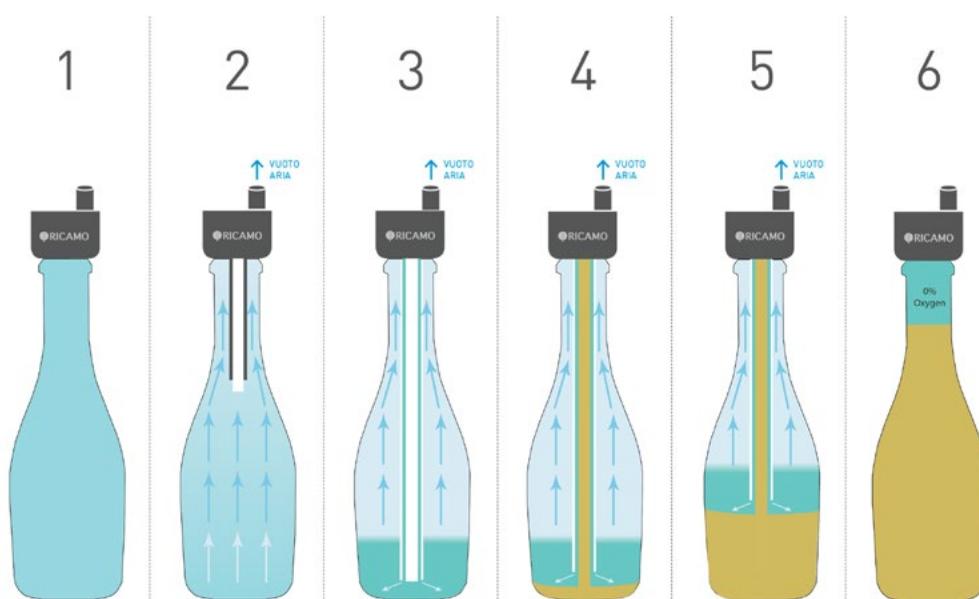


Fig. 9.5.- Funcionamento do sistema RICAMO (<https://www.ricamosystem.com/>). 1 Garrafa em posição. 2 Realização do vácuo. 3 Injeção de gás de inertização. 4 Início do enchimento. 5 Enchimento e saída de gás. 6 Fim do enchimento

Alguns fabricantes de máquinas de engarrafamento, como a FIMER¹⁹, possuem cabeças que podem ser acopladas ao equipamento de engarrafamento, para que antes do enchimento se substitua o ar no interior da garrafa por um gás inerte, no curso do processo de enchimento, o gás inerte sobranete passa para o tanque de enchimento inertizando-o (Figura 9.6).



Fig. 9.6 - Máquina de engarrafamento FIMER com cabeça ANTIOX DEOX para injeção de gás inerte (Intecpro Solutions - Solutions in Wine and Sparkling Wine Production)¹⁹

O sistema ANTIOX DEOX patenteado pela Alfatek²⁰ executa o enchimento utilizando um sistema hiperbárico com uma ligeira sobrepressão de gás inerte (0,1 - 0,3 bar). Segundo este fabricante, a sobrepressão durante o enchimento ajuda a preservar os aromas do vinho (Figura 9.7). Este equipamento oferece a possibilidade de criar um vácuo na garrafa antes do enchimento, após o qual a garrafa pode ser transportada num túnel com gás inerte para evitar o contacto com o oxigénio²⁰.

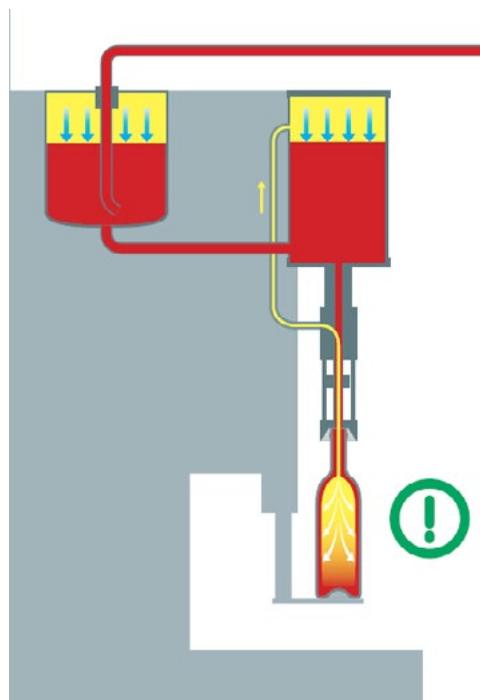


Fig. 9.7.- Esquema do sistema de enchimento hiperbárico Alfatek (Cortesia de ALFATEK BOTTLING PLANTS).

9.5.3.- Rolhamento

Na operação de rolhamento, tal como mencionado na secção anterior, a maioria dos sistemas preconiza a injeção de gás inerte imediatamente antes do rolhamento, a fim de reduzir o teor de oxigénio do headspace, quer por meio de um varrimento de gás azoto, quer depositando uma gota de azoto no vinho^{3,18}, de modo que o headspace é ocupado por um gás inerte que impede o contacto entre o oxigénio e o vinho.

É muito importante ajustar o volume do headspace de acordo com o sistema de rolhamento, uma vez que a introdução da rolha resulta numa sobrepressão no headspace que acabará por se equilibrar no tempo, entre o vinho e o conteúdo de gás, dependendo da porosidade da rolha, daí os benefícios mencionados na secção anterior, observados na utilização de vácuo antes do rolhamento. A combinação de ambas as técnicas, vácuo com gás inerte no processo de arolhamento, seria a melhor prática possível para reduzir o teor de oxigénio no espaço de cabeça da garrafa.

É interessante considerar a possibilidade de manter os vedantes numa atmosfera inerte antes da utilização, especialmente os mais porosos, como as rolhas de cortiça ou alguns vedantes sintéticos, mas também não é negligenciável para os vedantes roscados.

9.6.- Conclusões

A título de conclusões sobre a maquinaria disponível para o engarrafamento e o seu impacto no teor de oxigénio na garrafa de vinho, podem ser destacados os seguintes aspectos:

- Nas máquinas de engarrafamento simples, sem a possibilidade de utilizar gás inerte, deve ser efectuada uma manutenção cuidadosa do equipamento, dos vedantes, das cabeças, dos centralizadores, etc. É essencial ajustar o espaço livre e o bom funcionamento dos injectores de vinho.
- Avaliar a possibilidade de acoplar um sistema de injeção de gás inerte, mas sempre com um ajuste técnico adequado, pois os resultados desejados na redução do fornecimento de oxigénio no processo de engarrafamento podem não ser atingidos.
- Efetuar a inertização adequada das garrafas antes do enchimento, bem como durante a fase de enchimento e de colocação da rolha.
- Ajustar a rolha para evitar a sobrepressão no espaço vazio.
- A combinação de uma inertização prévia, com uma atmosfera inerte na máquina de enchimento e no rolhamento, será a opção que oferece a melhor proteção do vinho contra o oxigénio, otimizando a utilização do gás de inertização sempre com máquinas em bom estado.

9.7.- Referências

1. Letaief, H. Key Points of the Bottling Process. *Wines & Vines*. Mayo **2016**, pp. 36-46
2. Tarko, T.; Duda-Chodak, A.; Sroka, P.; Siuta, M. The impact of oxygen at various stages of vinification on the chemical composition and the antioxidant and sensory properties of white and red wines. *Int. J. Food Sci.* , **2020**, 7902974. <https://doi.org/10.1155/2020/7902974> .
3. Strobl, M. Red Wine Bottling and Packaging. In *Red Wine Technology*. Elsevier, **2019**, pp 323-339. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814399-5.00022-0>.
4. Westrick, M. Managing oxygen in White wine production. *Prac.Winery Vineyard*. **1996**. May-June. pp 49-52.
5. Kontoudakis, P.; Biosca, R.; Canals, R.; Fort, F.; Canals, J.M.; Zamora, F. Impact of stopper type on oxygen ingress during wine bottling when using an inert gas cover. *Aust. J. Grape Wine Res.* **2008**, 14, 116-122. <https://doi.org/10.1111/j.17550238.2008.00013.x>.
6. Zaldivar, E.; Rodríguez, F.; Carrillo, D.; Palacios, A. Proyecto VIN-O2. Gestión del oxígeno, manual de buenas prácticas en bodega. <http://www.gruporioja.es/es/i-d-i/item/173-gestion-del-oxigeno-manual-de-buenas-practicas-en-bodega>.
7. Vidal, J.C.; Boulet, J.C.; Moutounet, M. Les apports d'oxygène au cours des traitements des vins. Bilan des observations sur site. 3ème partie. *Rev. Française Oenol.* **2004**, 205, 25-33.
8. Karbowiak, T.; Gougeon, R.D.; Alinc, J.B.; Brachais, L.; Debeaufort, F.; Voilley, A.; Chassagne, D. Wine Oxidation and the role of cork. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2010**, 50: 20-52. <https://doi.org/10.1080/10408390802248585>
9. Blackford, M.; Koestel, C.; Beldame, G.; Amiet, L.; Bach, L.; Bourdin, G.; Rösti, J. Sulphite dioxide reduction in wine: Management and control of oxygen added during bottling. *BIO Web of Conferences*, 15, 0213. **2019**. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20191502013>.
10. Catarino, A.; Alves, S.; Mira, H. Influence of Technological Operations in the Dissolved Oxygen Content of Wines. *J. Chem. Chem. Eng.* **2014**, 8 (4). <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.04.010>



Capítulo 10

Teor de oxigénio do vinho engarrafado

María del Álamo Sanza e Ignacio Nevares Domínguez
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid

10.1.- Introdução

10.2.- Oxigénio dissolvido (OD) do vinho engarrafado

10.3.- Oxigénio no espaço de cabeça (HSO)

10.4.- Ingresso de oxigénio através do vedante

10.5.- Medição do oxigénio no vinho engarrafado

10.5.1.- Medição do oxigénio dissolvido no vinho

10.5.2.- Medição do espaço de cabeça

10.6.- Boas práticas de engarrafamento

10.7.- Referências

10.1.- Introdução

Como mencionado nos capítulos anteriores, o oxigénio é incorporado no vinho ao longo do processo de vinificação, favorecendo a atividade das leveduras durante a fermentação ou, em alguns casos, causando a oxidação prematura dos vinhos ou modificando as propriedades sensoriais, cor, aroma... dos vinhos ao longo do processo, incluindo o tempo de permanência em garrafa. Após o engarrafamento, o oxigénio também tem um papel ativo na conservação dos vinhos, desempenhando acção decisiva nas reacções que determinam a evolução do vinho na garrafa, uma vez que afecta os níveis de dióxido de enxofre livre, além do facto de níveis elevados de oxigénio provocarem a oxidação e a perda de aromas nos vinhos, e níveis baixos provocam a sua reduções¹. Diferentes autores recomendam níveis de oxigénio total no engarrafamento inferiores a 1,25 mg/L para os vinhos tintos e inferiores a 0,6 mg/L para os vinhos brancos e rosés. Em suma, a gestão do oxigénio durante o engarrafamento e o posterior envelhecimento em garrafa é essencial para garantir que o vinho produzido evolui corretamente e chega ao consumidor em condições ideais. O objetivo deve

ser o de minimizar a incorporação de oxigénio tanto quanto possível e reduzir a sua variabilidade entre garrafas para garantir a continuidade da qualidade do mesmo tipo de vinho para o consumidor.

O oxigénio que o vinho recebe de uma garrafa recentemente engarrafada é definido pelo nível de oxigénio dissolvido no vinho quando a garrafa é cheia e pelo oxigénio no espaço de cabeça disponível quando o vedante é introduzido, conhecido como Oxigénio Total da Embalagem (TPO). Esta incorporação de oxigénio, se não for corretamente gerida, pode ser mais significativa do que o oxigénio que o vinho recebe através do vedante durante o seu tempo na garrafa, o que inclui o oxigénio proveniente da degaseificação da rolha e que é libertado nas primeiras semanas após o rolhamento e, mais tarde, o oxigénio que entra através da rolha (Taxa de Transmissão de Oxigénio: OTR). No caso de recipientes que não sejam garrafas, como bag-in-box ou latas de alumínio, o oxigénio total é semelhante ao definido acima. A *Figura 10.1* mostra um esquema das fontes potenciais de oxigénio disponível para o vinho engarrafado.

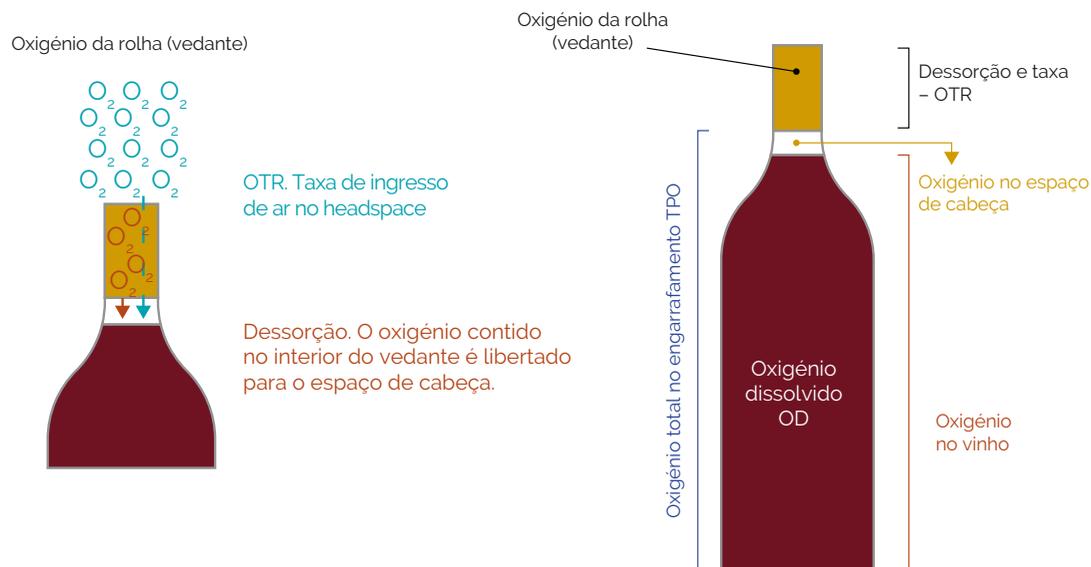


Fig. 10.1- Fontes de incorporação de oxigénio no vinho engarrafado

10.2.- Oxigénio dissolvido (OD) do vinho engarrafado

O OD reflecte o oxigénio que foi incorporado no vinho desde a cuba de origem até à garrafa e varia em função das operações intermédias efectuadas, da temperatura, das paragens... podendo atingir níveis próximos da saturação em alguns casos (8-9 mg/L) ^{2,3}. Os **Capítulos 4 e 5** fornecem informações sobre o oxigénio recebido pelos vinhos devido a diferentes operações e à utilização de diferentes materiais antes ou durante o engarrafamento.

Outro aspeto importante é o tempo dedicado ao engarrafamento de uma cuba, uma vez que no início do engarrafamento o vinho passa por tubagens que, se não tiverem sido inertizadas, estão cheias de ar, cujo oxigénio se incorpora no vinho com níveis potencialmente elevados de oxigénio dissolvido e que diminuem quando todas as tubagens já estão cheias de vinho, mas que voltam a aumentar quando a cuba original é esvaziada e o ar entra na aspiração, se não tiver sido efectuada a respectiva cobertura inertizante. A *Figura 10.2* mostra um exemplo desta situação durante o engarrafamento de uma cuba durante uma semana. As medições do OD do oxigénio dissolvido no vinho nas garrafas foram feitas em 24 momentos diferentes durante o engarrafamento ao longo de 5 dias. Observa-se que, em média, o vinho engarrafado tem 3 mg/L, dos quais 0,9 mg/L já tinham sido incorporados até à máquina de engarrafamento e 2,1 mg/L são adicionados na máquina de engarrafamento. Os resultados elevados obtidos nas medições no início dos dias de engarrafamento são notáveis, provavelmente devido à ausência de inertização da mangueira. O vinho das primeiras garrafas de cada dia apresenta um teor de oxigénio significativamente mais elevado, entre 4 e 5 mg/L, em comparação com o vinho das garrafas das últimas horas de engarrafamento, que apresenta valores inferiores a 3 mg/L.

Os dados publicados por diferentes autores, bem como os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste projeto, indicam que o nível de oxigénio dissolvido nos vinhos engarrafados em diferentes adegas

pode variar entre 1-6 mg/L, dependendo do tipo de vinho, da máquina de engarrafamento, dos movimentos efectuados... bem como das condições de temperatura e pressão do processo de engarrafamento. No caso da enchedora, quando se utilizam tubos de enchimento longos, a incorporação de oxigénio baixa para níveis inferiores a 1 mg/L, devido à redução da turbulência e, portanto, menor contribuição do oxigénio do ar atmosférico. Além disso, a deslocação com CO₂, N₂, Ar do ar contido na garrafa vazia antes do enchimento também reduz a incorporação de oxigénio no vinho ⁴.

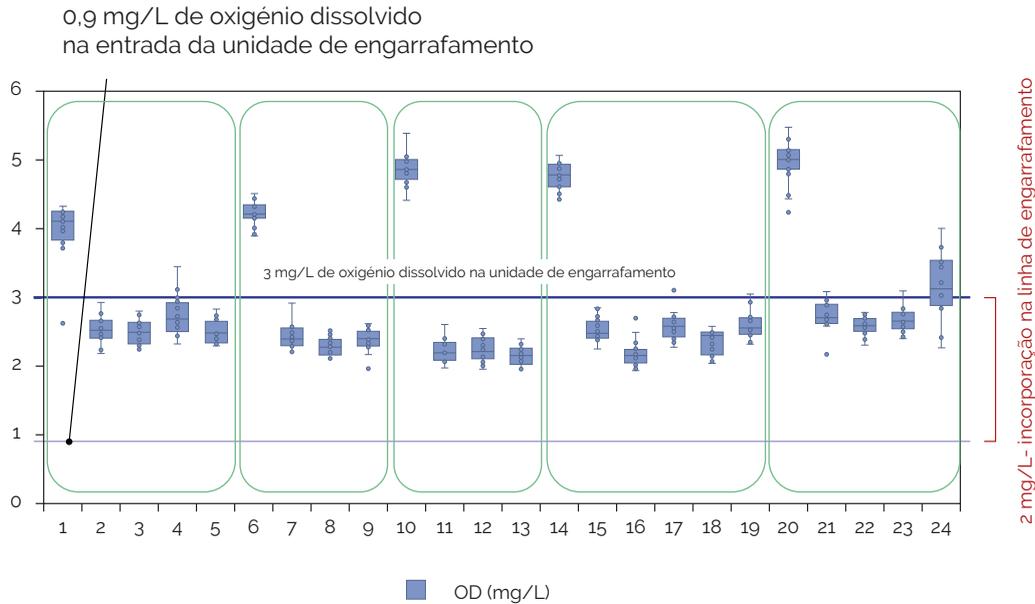


Fig. 10.2.- Estudo da variação do teor de OD nos vinhos engarrafados numa adega de Castilla y León, ao longo de em 24 momentos diferentes

10.3.- Oxigénio no espaço livre (HSO)

Aquando do engarrafamento, é habitual deixar um volume de gás entre a superfície do vinho e o vedante, um volume denominado Head Space (HS) que varia entre 3 e 15 ml, consoante o vedante escolhido seja uma rolha de cortiça ou sintética (2-7 ml) ou uma tampa de rosca (até 15 ml) ¹. Este volume de gás, se não for devidamente inertizado, será ar com 21% de oxigénio e pode conter entre 1-5 mg/L de oxigénio³. Esta situação faz com que o oxigénio do ar seja transferido para o vinho, uma vez que, como explicado no [Capítulo 1](#), pela Lei de Henry, a solubilidade de um gás num líquido é proporcional à pressão parcial desse gás na atmosfera gasosa em contacto com esse líquido. A [Tabela 10.1](#) apresenta um cálculo da incorporação de oxigénio no vinho de acordo com o volume do headspace quando o vinho não está inertizado e, portanto, todo o volume é ar com 21% de oxigénio, considerando garrafas de 750 mL com um diâmetro médio de 20 mm durante um engarrafamento a 10°C, 15°C ou 20°C. As tampas de rosca podem introduzir um volume significativo de oxigénio no espaço livre, a menos que um gás inerte, como o azoto, tenha sido doseado nesse volume imediatamente antes da sua utilização.

Tabela 10.1. Incorporação de oxigénio (mg/L equivalentes) a partir do volume de ar do headspace não inertizado no engarrafamento a diferentes temperaturas a Patm em garrafas de 750 mL

Temperatura de engarrafamento (°C)	Altura do espaço livre (mm)	Volume do espaço de cabeça (mL)	Absorção de oxigénio (mg/L)
10°	10	3,15	1,21
	15	4,73	1,82
	20	6,30	2,43
	25	7,88	3,03
	30	9,45	3,64
15°	10	3,15	1,19
	15	4,73	1,79
	20	6,30	2,38
	25	7,88	2,98
	30	9,45	3,58
20°	10	3,15	1,17
	15	4,73	1,76
	20	6,30	2,34
	25	7,88	2,93
	30	9,45	3,51

A Figura 10.3 apresenta os resultados das medições de HSO efectuadas nas garrafas descritas na secção anterior, provenientes de uma adega de Castilla y León. Em primeiro lugar, pode observar-se que, neste caso, a incorporação de oxigénio através do headspace é significativamente mais baixa do que a proveniente do movimento do vinho para a unidade de engarrafamento, cerca de 1,7 mg/L em média. No que diz respeito ao oxigénio total, a maioria das garrafas apresenta um nível de oxigénio dissolvido entre 2 e 3 mg/L.

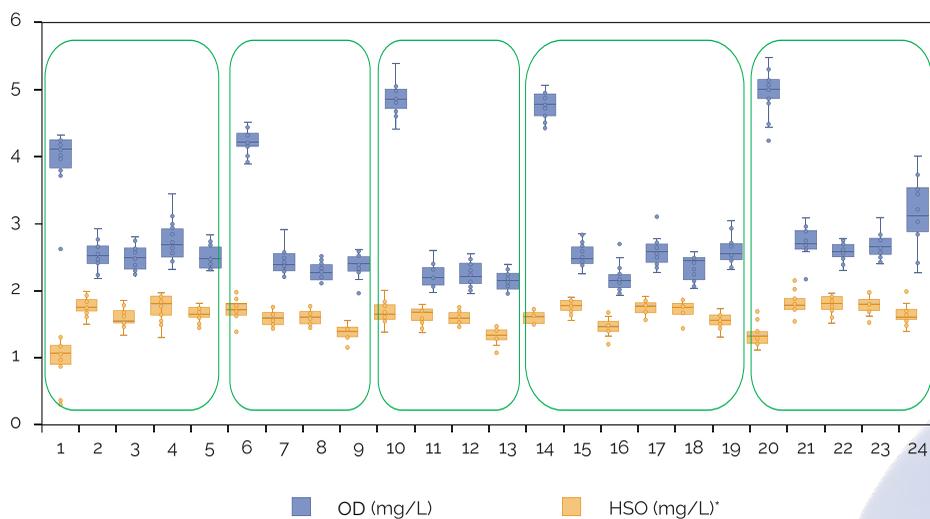


Fig. 10.3 - Estudo em 24 momentos diferentes de engarrafamento do vinho branco numa adega de Castilla y León, variação do teor de oxigénio dissolvido (mg/L) e do oxigénio no headspace (mg/L) * Equivalente a mg/L, supondo que todo o oxigénio está dissolvido no vinho

O cálculo da quantidade de oxigénio no volume do headspace entre o vinho e a rolha, assumindo que é ar e a 1 atm, é realizado com base na equação da Lei dos Gases Ideais descrita no **Capítulo 1**. No caso dos primeiros dados da *Tabela 10.1*, a altura do headspace é de 10 mm e o diâmetro da garrafa é de 20 mm, dados que permitem o cálculo do volume do headspace.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

P= pressão de oxigénio no espaço de cabeça (atm).

Neste caso, 21% do volume de ar a 1 atm é oxigénio = 0,21 atm.

V= volume do espaço de cabeça (L)

Este volume é o volume do cilindro com uma altura de 10 mm e um raio de 10 mm = 0,0031 L

n= moles de oxigénio

Conhecendo os moles de oxigénio no headspace, a massa é apurada em g sabendo que 1 mole de oxigénio tem 32 g.

R = constante 0,0821 atm · L/mol · K

T= temperatura (K)

Neste caso, a temperatura de engarraamento é de 10°C = 283 K.

$$0,21 \text{ atm} \cdot 0,0031 \text{ L} = n \text{ (mol)} \cdot 0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 283 \text{ K}$$

a resolução da equação para n (mol):

$$n \text{ (mol)} = \frac{0,21 \text{ atm} \cdot 0,0031 \text{ L}}{0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 283 \text{ K}} = 0,02802 \cdot 10^{-3} \text{ moles} = 0,02802 \text{ mmoles}$$

Os miligramas de oxigénio nesse volume de espaço livre são:

$$[\text{O}_2] = 0,02802 \text{ mmoli} \cdot 32 = 0,8966 \text{ mg}$$

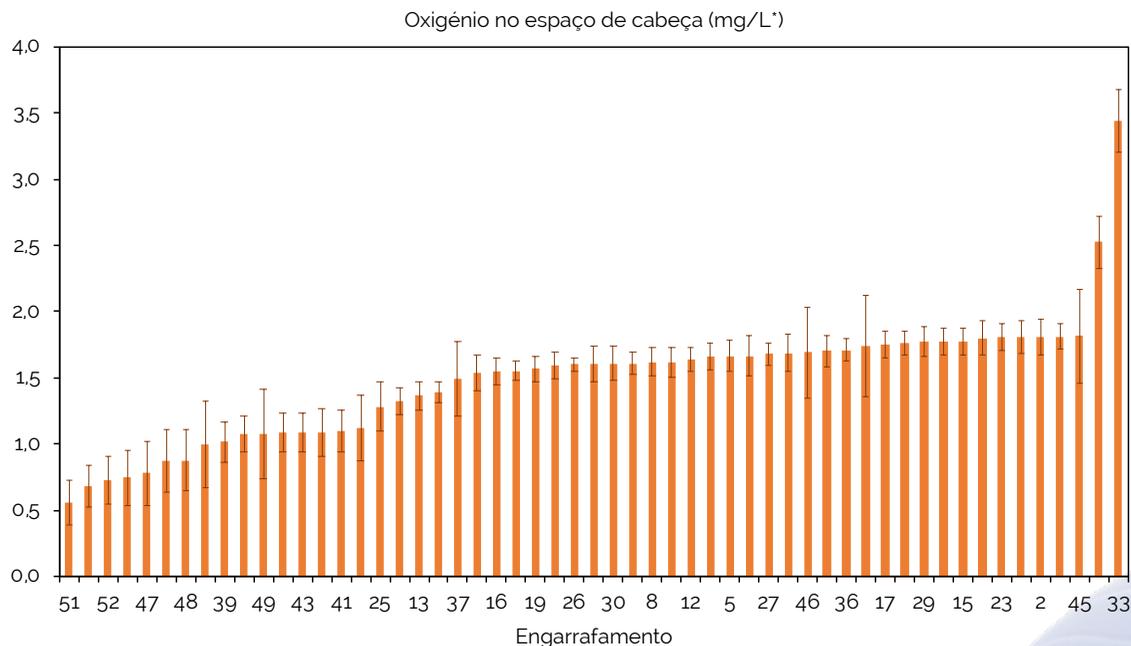
Estes miligramas de oxigénio no headspace serão transferidos para o vinho que está em equilíbrio com este volume de gás, pois o vinho consumirá o oxigénio disponível promovendo esta transferência até ser totalmente consumido. Se a garrafa contiver 750 mL de vinho, os 0,9097 mg serão transferidos para os 750 mL de vinho na garrafa, o que, expresso em mg/L, será:

$$\frac{0,8966 \text{ mg}}{0,750 \text{ L}} = 1,195 \text{ mg/L}$$

Além disso, o nível de oxigénio no headspace é também determinado principalmente pela eficiência da inertização (se efectuada) das garrafas vazias antes do enchimento ou pela adição de gás inerte antes do rolhamento. Todo este oxigénio será transferido para o vinho, pois quando em contacto com o vinho move-se em ambas as direcções até que a sua pressão parcial nas duas fases seja igualada. Isto significa que o oxigénio do headspace (HSO) se dissolverá lentamente no vinho, aumentando o oxigénio dissolvido (OD). Deve notar-se que é comum usar vácuo para evitar a sobrepressão que ocorre quando se arrolha, no entanto, em alguns casos é produzida sobrepressão que naturalmente produz um erro na medição do nível de oxigénio no headspace. Diferentes autores encontraram sobrepressões entre 17 e 140 kPa (0,17 - 1,4 bar) ^{1,3} o que poderia significar uma adição de 3,3 mg/L de oxigénio ao vinho numa garrafa de 750 mL.

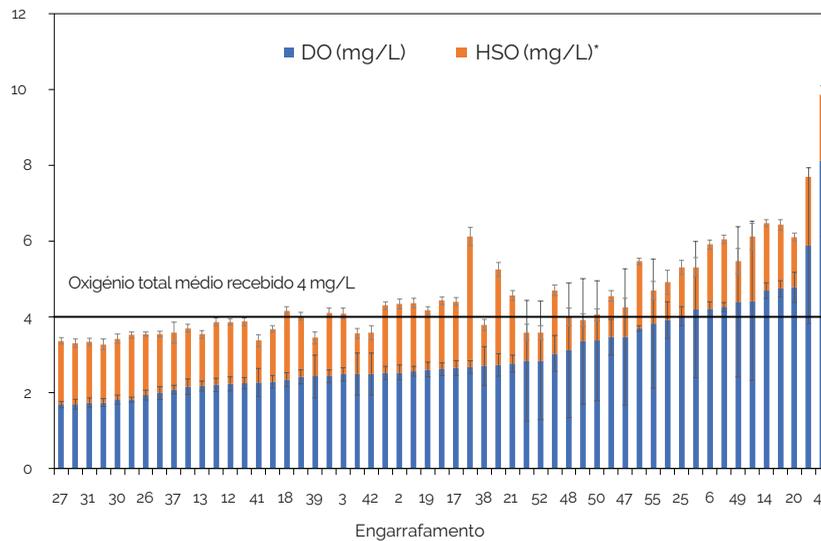
É igualmente importante assegurar que a linha de engarrafamento se encontre em perfeitas condi-

ções de manutenção, em particular os vedantes das cabeças de enchimento, que as bombas e as ligações sejam corretamente usadas e que não é permitida a entrada de ar. A utilização de gases inertes para substituir o ar no headspace pode reduzir significativamente o nível de oxigénio dissolvido para 0,2% O₂ ou 0,08 mg/L, mas esta prática é válida desde que a inertização seja correcta. A maioria das linhas de engarrafamento é capaz de eliminar cerca de 60-80% do oxigénio no headspace, até níveis de 0,8-1,5 mg/L. A avaliação do oxigénio do espaço livre em garrafas provenientes de engarrafamentos diversos é apresentada na *Figura 10.4*. Cada coluna reflecte o valor médio do oxigénio do espaço de cabeça no momento do engarrafamento e o desvio padrão indica a variabilidade devida à utilização de diferentes linhas de engarrafamento. Observa-se que a incorporação de oxigénio por esta via varia de acordo com o processo de engarrafamento, apresentando na maioria dos casos valores inferiores a 2 mg/L equivalentes, exceto em dois casos com valores superiores a 2,5 mg/L.

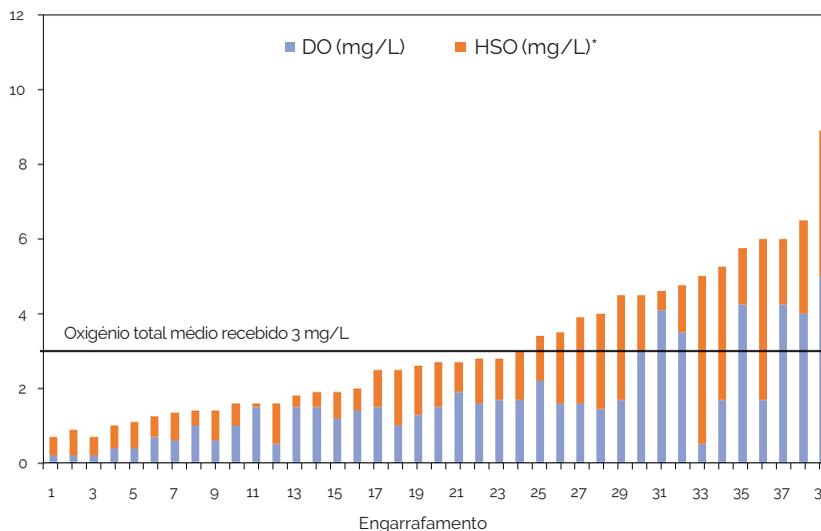


*Fig. 10.4.- Nível de oxigénio no espaço de cabeça em garrafas de diferentes engarrafamentos, * equivalente a mg/L, assumindo que todo o oxigénio está dissolvido no vinho*

O resultado da soma do oxigénio dissolvido e do oxigénio no espaço de cabeça indica o oxigénio total disponível na garrafa para o vinho recém-engarrafado TPO. Os resultados das medições obtidas em diferentes engarrafamentos realizados em adegas de Castilla y León em comparação com adegas de toda a Europa ⁵ e dos Estados Unidos ⁶ apresentam-se na *Figura 10.5*. **Evidencia-se que a média do oxigénio total disponível (TPO) na garrafa para o vinho acabado de engarrafar é de 4 mg/L** e que a maior parte provém do oxigénio dissolvido, que é em média de 2,4 mg/L, representando 60% do total. Foram encontrados níveis de 2,5 - 3,0 mg/L em 65% dos engarrafamentos, acima de 3 mg/L em 12% dos casos e abaixo de 1 mg/L em 23% dos engarrafamentos, o que reflecte a importância de controlar a entrada de oxigénio nas operações de pré-engarrafamento. O oxigénio no headspace representa 40% do oxigénio total, com um valor médio de 1,6 mg/L, atingindo em alguns casos valores superiores a 3 mg/L, mas variando geralmente entre 1-2 mg/L (*Figura 10.5a*). Em comparação com a situação na Europa (*Figura 10.5b*) ou nos EUA (*Figura 10.5c*), nas adegas de Castela e Leão os valores são mais elevados e em todos os casos a maior contribuição de oxigénio vem do oxigénio dissolvido que chega ao vinho durante o engarrafamento.



*Fig. 10.5a.- Nível de oxigénio recebido pelo vinho engarrafado nas adegas de Castilla y León, * equivalente a mg/L, assumindo que todo o oxigénio está dissolvido no vinho*



*Fig. 10.5b.- Nível de oxigénio recebido pelo vinho engarrafado nas adegas da Europa (modificado de Vinventions 5), * equivalentes a mg/L, assumindo que todo o oxigénio está dissolvido no vinho*

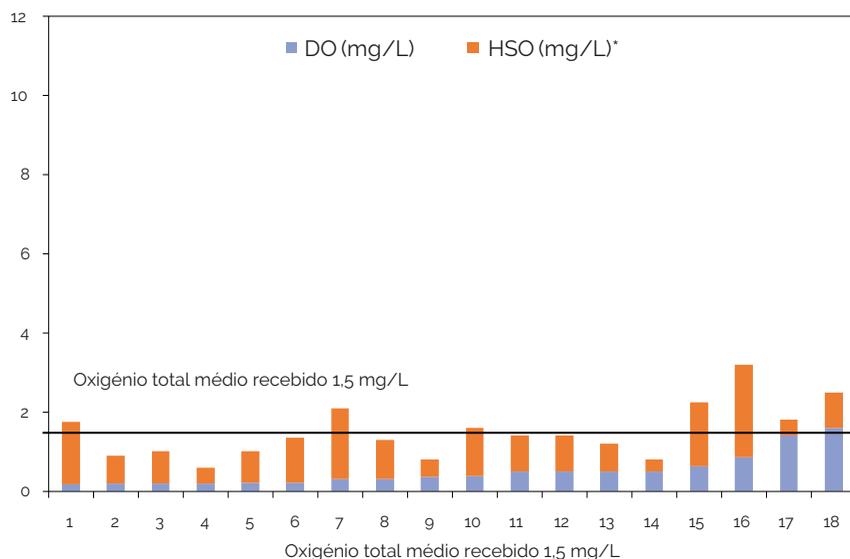


Fig. 10.5c.- Nível de oxigênio recebido pelo vinho engarrafado nas adegas dos EUA (adaptado de *Vinventions*) 5 * Equivalente a mg/L, assumindo que todo o oxigênio está dissolvido no vinho

10.4.- Entrada de oxigênio através do vedante

Aquando do engarrafamento, para além do oxigênio dissolvido no vinho e do oxigênio incorporado durante o enchimento (OD) e do oxigênio no volume do headspace (HSO), é necessário ter em conta o oxigênio presente na estrutura da rolha. Este oxigênio aprisionado nas lenticelas da cortiça das rolhas ou na estrutura das rolhas de outros materiais difunde-se, nas primeiras semanas após o engarrafamento, para o headspace, se a garrafa estiver em posição vertical, ou para o vinho, se a garrafa estiver em posição horizontal. Os mecanismos que regulam esta difusão não são claros, mas sabe-se que esta difusão se deve ao gradiente de pressão parcial de oxigênio nos dois lados da rolha ^{7B}.

Inicialmente, quando se utiliza uma rolha de cortiça ou um vedante sintético, a principal fonte de oxigênio será a desgaseificação da rolha e não a transferência através da rolha. Posteriormente, devido à diferença de concentração em ambos os lados da rolha, o oxigênio continuará a difundir-se através da rolha para o *headspace* (garrafas na posição vertical), porque o oxigênio no HSO é continuamente dissolvido e consumido pelo vinho, atingindo assim uma situação estável que define a taxa de entrada de oxigênio através da rolha. Esta quantidade de oxigênio depende do OTR da rolha, ou seja, a quantidade de oxigênio do ar que, por unidade de tempo, passa através da rolha para chegar ao vinho, e é expressa em mg/L.ano, mL/L.ano, cm³/L.ano...⁹. A soma desta contribuição de oxigênio durante um certo período de tempo com as contribuições descritas acima será a quantidade de oxigênio a que o vinho foi exposto durante esse tempo e determinará as reações que definem as características do vinho ao longo do tempo.

A soma de todas estas entradas resulta no oxigênio total recebido pelo vinho engarrafado durante o seu tempo em garrafa, e segue uma tendência como a apresentada na *Figura 10.6*, definida por Skouroumounis e Waters ¹⁰ em três etapas que reflectem as diferentes fases de entrada de oxigênio através e a partir do vedante, bem como a contribuição do HSO (*Figura 10.6*).

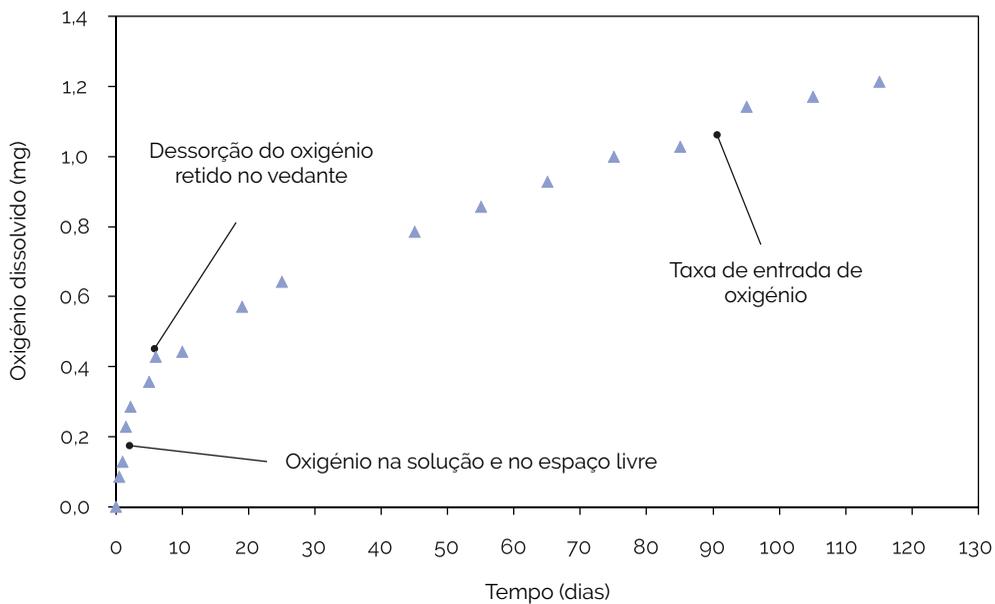


Fig. 10.6.- Entrada de oxigénio numa garrafa de 375 mL de vinho selada com uma rolha sintética durante o armazenamento a 18°C (Adaptado de Skouroumounis¹⁰)

A taxa de ingresso de oxigénio através do vedante para o vinho (OTR) é um aspeto de grande interesse, no entanto, a maioria dos fabricantes de vedantes não inclui esta informação e a documentação existente não é comparável, pois para além de utilizarem unidades diferentes para expressar a OTR dos vedantes, os sistemas e procedimentos de medição utilizados também são diferentes, o que dificulta a comparação entre os dados publicados.

Quando a garrafa é armazenada na vertical, o oxigénio do ar passa através da rolha para o espaço livre e depois dissolve-se no vinho, ao passo que, se a garrafa for armazenada na horizontal, o oxigénio que passa através da rolha contacta o vinho de imediato. Por conseguinte, é importante notar que o oxigénio que chega ao vinho varia com a posição de armazenamento da garrafa, na horizontal ou na vertical, uma vez que, se o vinho penetrar alguns milímetros da rolha, a difusão do oxigénio do ar será significativamente reduzida. A difusividade do oxigénio no ar é quatro ordens de grandeza superior à da água, o que explica a redução da taxa de entrada de oxigénio nas rolhas de cortiça quando as garrafas são mantidas na posição horizontal¹¹. Dependendo do caso, esta redução atinge 20% na cortiça natural e quase 100% nas rolhas técnicas de cortiça.

10.5.- Medição do oxigénio no vinho engarrafado

A medida do oxigénio disponível para o vinho na garrafa é a soma do oxigénio dissolvido (OD) e do oxigénio no *headspace* (HSO) que passará para o vinho. Como mencionado no [Capítulo 1](#), existem diferentes métodos para medir o oxigénio, sendo o método de luminescência o mais recomendado para medir a evolução do oxigénio no vinho engarrafado, uma vez que permite que as medições sejam feitas sem alterar o vinho ou abrir a garrafa.

Existem várias soluções no mercado para medir o oxigénio tanto no *headspace* como no vinho, para o que é necessário colocar os sensores adequados no interior da garrafa antes de a encher com vinho¹²⁻¹⁴. Estes sistemas de medição fotoluminescentes exploram o princípio do decaimento da luminescência de alguns

materiais na presença de oxigénio. Dependendo do material luminescente, é utilizado um determinado feixe de luz que, ao atingir o sensor, provocará uma resposta que será reduzida e retardada, na presença de oxigénio. Diferentes fabricantes oferecem diferentes sensores para medir o oxigénio em diferentes gamas de concentração. A *Figura 10.7* mostra um esquema da disposição do sensor para medição do oxigénio dissolvido e do *headspace*.

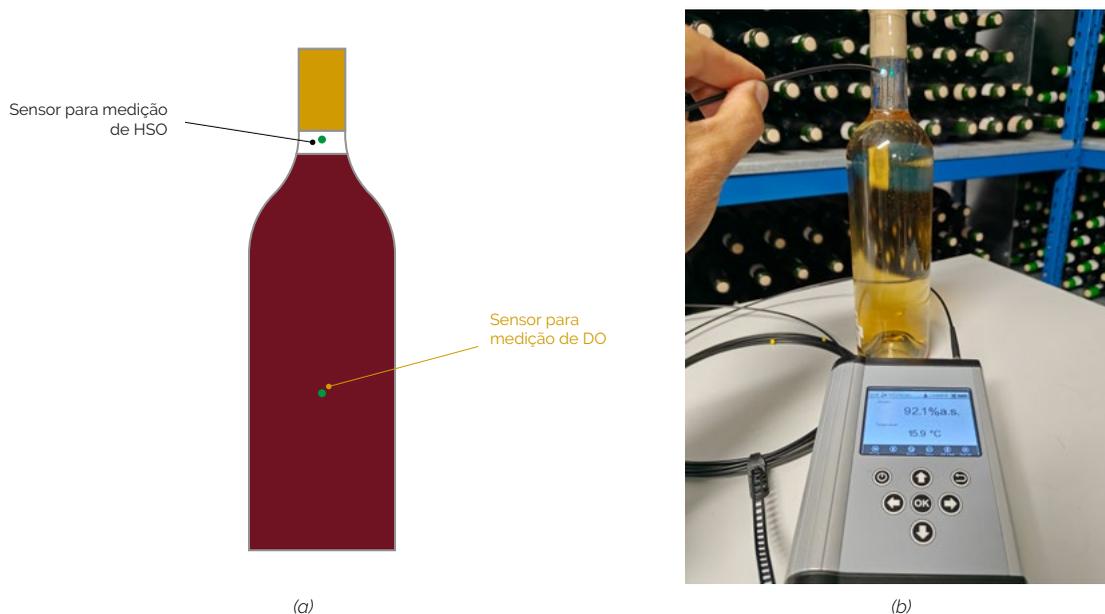


Fig. 10.7- Detalhe da posição de dois sensores para medir o oxigénio dissolvido no espaço vazio e no vinho na garrafa (a) e detalhe da medição do oxigénio dissolvido no vinho (b)

10.5.1.- Medição do oxigénio dissolvido no vinho

O oxigénio dissolvido no vinho em garrafa é medido diretamente, uma vez que os equipamentos disponíveis permitem obter a medição em mg/L. No entanto, é muito importante lembrar que a medição direta é feita em pressão parcial de oxigénio (hPa) e que cada aparelho a transforma em mg/L, tendo em conta a temperatura e a pressão atmosférica, e admitindo que a solubilidade do oxigénio no vinho é a mesma que na água, algo que, como descrito no [Capítulo 1](#), é conhecido como incorreto. Além disso, alguns aparelhos têm em conta a presença de interferências, como fenóis, álcool, açúcares, etc., para fazer a correção necessária e fornecer diretamente a medição do oxigénio dissolvido em mg/L (mais informações no [Capítulo 1](#)).

10.5.2.- Medição no espaço vazio

A medição do oxigénio no headspace corresponde à pressão parcial (hPa) de oxigénio nesse volume a uma dada temperatura e pressão. A transformação desta medição em mg/L é efectuada tendo em conta que o oxigénio se comporta como um gás ideal e que o oxigénio no headspace estará completamente dissolvido num volume de vinho (por exemplo, uma garrafa de 750 mL), incorporando uma quantidade de oxigénio expressa em mg/L.

A lei dos gases ideais $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, permite conhecer a massa (mg) no espaço vazio:

P = pressão parcial de oxigénio no espaço vazio, em atm

V = volume do espaço livre em dm^3 ou litros

n = quantidade de oxigénio em moles (1 mole de oxigénio é 32 g)

R = constante 0,0821 atm L/mol K

T = temperatura absoluta em K ($^{\circ}\text{C} + 273,15$)

Por exemplo, a *Tabela 10.2* mostra alguns dados de um engarrafamento a diferentes temperaturas em garrafas de 750 mL com um diâmetro de 20 mm, com diferentes espaços vazios, indicando as medições de pressão parcial obtidas considerando que as garrafas não estão pressurizadas (acima da pressão atmosférica). A última coluna indica o resultado em mg/L tendo em conta todos os factores e efectuando o cálculo descrito na *Tabela 10.1*.

Tabela 10.2. Cálculo da incorporação de oxigénio (mg/L) no headspace

Garrafa não	Diâmetro do gargalo da garrafa (mm)	Altura do espaço vazio (mm)	Volume do espaço vazio (L)	Temperatura de engarrafamento ($^{\circ}\text{C}$)	Volume de vinho na garrafa (L)	Medição do oxigénio no espaço vazio (hPa)	Oxigénio no espaço livre que passará para o vinho (mg/L)
1	20	20	0,00628	16	0,75	15	0,168
2	20	30	0,00942	16	0,75	15	0,251
3	20	40	0,01257	16	0,75	15	0,335

10.6.- Boas práticas de engarrafamento

A passagem do vinho da cuba de origem para a cuba de engarrafamento deve ser efectuada com as seguintes precauções:

- Inertizar a cuba de destino e acompanhar o vinho na cuba de origem com uma camada de gás inerte (ver [Capítulo 6](#)).
- Reduzir o número de uniões no percurso do vinho até à unidade de engarrafamento
- Redução da turbulência e de utilização de bombas centrífugas
- Utilização de manguelras e vedantes em bom estado
- Verificar e apertar corretamente as ligações dos acessórios para eliminar fugas, especialmente no lado da aspiração, onde o vinho não sai, mas entra ar.

Reduzir o aumento do oxigénio dissolvido no vinho na instalação de engarrafamento

- Verificar todos os vedantes da linha de engarrafamento.
- Manter uma velocidade suficiente na linha de engarrafamento, evitando paragens.
- Colocar uma camada de gás inerte sobre o vinho no depósito de enchimento.
- Inertização da linha de engarrafamento
- Utilizar vácuo
- Inertização das garrafas
- Encher as garrafas com vinho a um caudal rápido, mas não turbulento.



Para reduzir a incorporação de oxigénio no espaço livre da garrafa

- Otimizar as condições de vedação fecho, a garrafa, a velocidade, a altura de enchimento, o vácuo e as condições de inertização
- Ajuste correto da rolha
- Injetar gás inerte no espaço vazio, evitando a turbulência.
- Aplicar vácuo no rolhamento
- Evitar uma pressão elevada sob a rolha, regulando a temperatura e o nível de enchimento.
- Aplicar gás inerte na tampa de rosca antes da utilização.
- Permitir a evaporação completa do azoto líquido antes de colocar a tampa de rosca.

10.7.- Referências

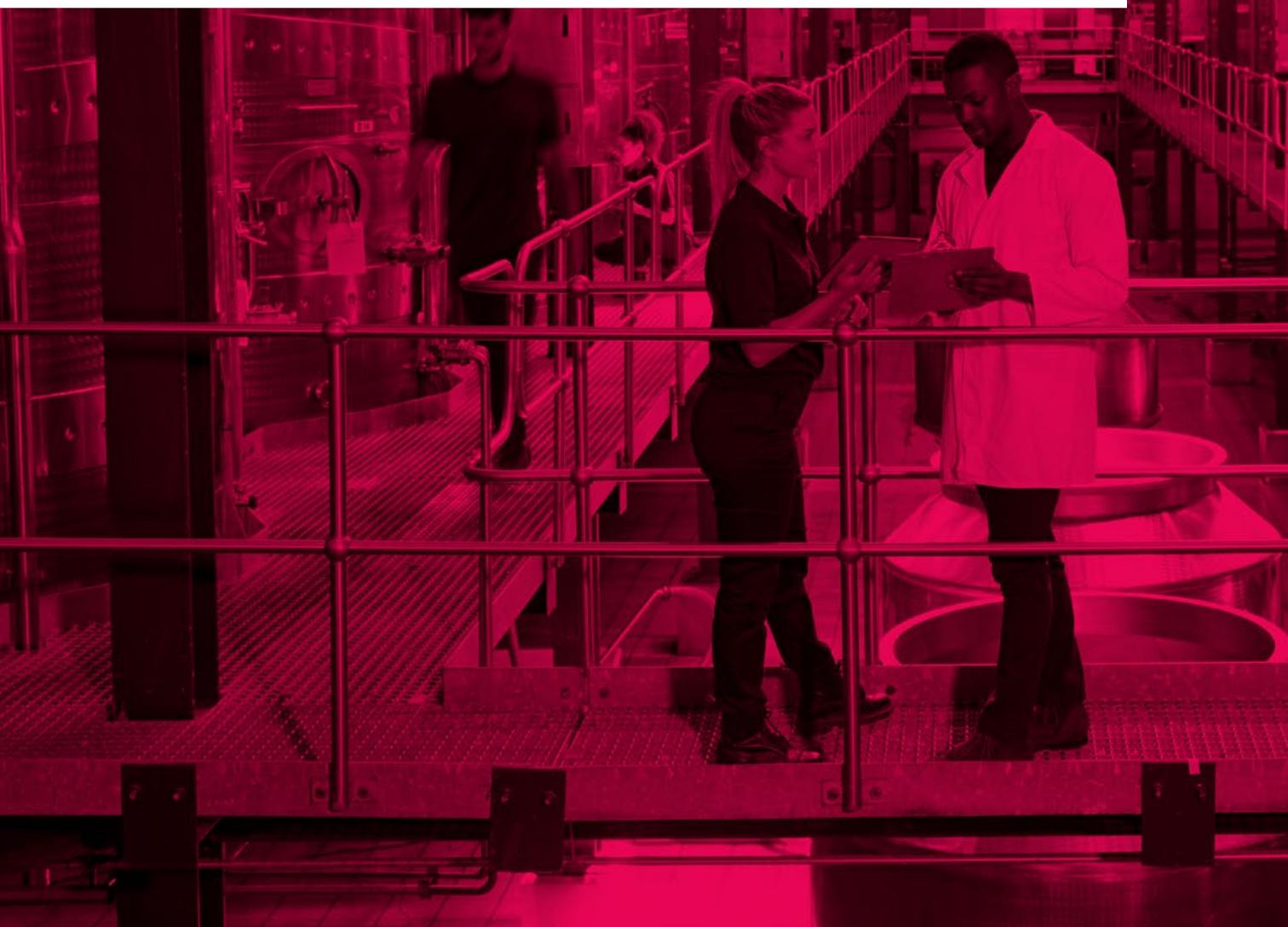
1. Reeves, M. J. Food Packaging and Shelf: Life A Practical Guide, 1st Editio.; Gordon L. Robertson, Ed.; **2009**.
2. O'Brien, V.; Nygaard, M. Managing Oxygen Ingress at Bottling. *Pract. Winer. Vineyard* **2009**, No. July/August, 23–28.
3. Kontoudakis, N.; Biosca, P.; Canals, R.; Fort, F.; Canals, J. M.; Zamora, F. Impact of Stopper Type on Oxygen Ingress during Wine Bottling When Using an Inert Gas Cover. *Aust. J. Grape Wine Res.* **2008**, 14 (2), 116–122.
4. Levreau, R.; Lefebvre, A.; Serrano, M.; Ribéreau-Gayon, P. Etude Du Bouchage Liège. 1. Rôle Des Surpressions Dans l'apparition Des « bouteilles Couleuses ». *Bouchage Sous Gaz Carbonique. OENO One* **1977**, 11 (4), 351. <https://doi.org/10.20870/oeno-one.1977.11.4.1453>.
5. Vinventions. Average Bottling Performance in Europe. <https://view.publitas.com/vinventions/book-de-presentation>.
6. Hend Letaief. Key Points of the Bottling Process. *Wines&Vines* **2016**, No. May.
7. Gordon, J. New Study Measures the Dramatic Release of O₂ from Stoppers Post-Bottling. *Wine Bus. Mon.* **2019**, No. May, 42–46.
8. Lagorce-Tachon, A.; Karbowiak, T.; Simon, J.-M.; Gougeon, R.; Bellat, J.-P. Diffusion of Oxygen through Cork Stopper: Is It a Knudsen or a Fickian Mechanism? *J. Agric. Food Chem.* **2014**, 62 (37), 9180–9185. <https://doi.org/10.1021/jf501918n>.
9. Crouvisier-Urien, K.; Bellat, J. P.; Gougeon, R. D.; Karbowiak, T. Gas Transfer through Wine Closures: A Critical Review. *Trends Food Sci. Technol.* **2018**, 78 (March), 255–269. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.021>.
10. Skouroumounis, G.; Waters, E. Oxygen Ingress into Bottled Wine. *Pract. Winer. Vineyard* **2008**, No. July/August, 1–4.
11. Lopes, P.; Saucier, C.; Glories, Y. Nondestructive Colorimetric Method To Determine the Oxygen Diffusion Rate through Closures Used in Winemaking. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53 (18), 6967–6973. <https://doi.org/10.1021/jf0404849>.
12. Pyroscience. Laboratory oxygen meters. <https://www.pyroscience.com/en/>
13. Presens. Oxygen meter <https://www.presens.de/>
14. Vinventions. Wine quality solutions <https://www.winequalitysolutions.com/es-es/analyzeurs>.



Capítulo 11

Diagnóstico em adegas de Castilla y León (Espanha)

María Asensio Cuadrado, María del Álamo Sanza,
Rubén del Barrio Galán e Ignacio Nevares Domínguez
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid



Introdução

Estudos de casos: A- TRASFEGAS

- A.1.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega prolongada de vinho Verdejo
- A.2.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega de vinho Verdejo para 7 cubas com diferentes níveis de enchimento
- A.3.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega e a filtração sob azoto
- A.4.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega de vinho Tempranillo com diferentes gases de inertização
- A.5.- Incorporação de oxigénio durante uma trasfega com inertização total
- A.6.- Incorporação de oxigénio durante o esvaziamento de barricas com e sem inertização
- A.7.- Incorporação de oxigénio durante um racking com diferentes configurações e gases de inertização
- A.8.- Comparação do nível de inertização durante trasfega de vinho Tinta de Touro
- A.9.- Incorporação de oxigénio durante uma trasfega com um transporte em cisterna entre adegas entre adegas

Estudos de caso: B- ENGARRAFAMENTO

- B.1.- Incorporação de oxigénio num vinho Verdejo durante a trasfega e o engarrafamento com injeção de CO₂

B.2.- Incorporação de oxigénio durante decantação trasfega com injeção de N₂ e filtração sob vácuo no engarrafamento de vinho Verdejo I

B.3.- Incorporação de oxigénio durante decantação trasfega com injeção de N₂ e filtração sob vácuo no engarrafamento em vácuo de vinho Verdejo II

B.4.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega com cobertura de N₂ e o engarrafamento sob vácuo e injeção de N₂ nde vinho Verdejo

B.5.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega e o engarrafamento por injeção de CO₂ de vinho Verdejo

B.6.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega com cobertura de N₂ com bombagem e gravidade para o engarrafamento com injeção de N₂ de vinho Tinta de Toro

B.7.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega inertizada e engarrafamento de Vinho tinto Tempranillo

B.8.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega sem inertização e engarrafamento de vinho tinto Tempranillo

B.9.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega e engarrafamento com injeção de N₂ de vinho tinto Tempranillo

Casos práticos: C- OUTROS ENSAIOS

- C.1.- Inertização e caracterização de OTR de um depósito em aço inoxidável

11.1.- Introdução

Este capítulo apresenta resultados obtidos em medições efectuadas em adegas de Castilla y León no desenrolar de diferentes operações de movimentação e/ou engarrafamento do vinho.

O seguimento da variação dos níveis de oxigénio dissolvido ou da eficácia dos diferentes tratamentos com gases inertes foi efectuado por meio dos sistemas de flutuadores descritos no **Capítulo 6** e resumidos na **Figura 11.1**. Estes sistemas foram utilizados para monitorizar as transferências entre cubas ou o movimento do vinho para a unidade de engarrafamento (**secção A**), a fim de conhecer as contribuições de oxigénio resultantes da utilização dos diferentes equipamentos ou da realização das diferentes operações.

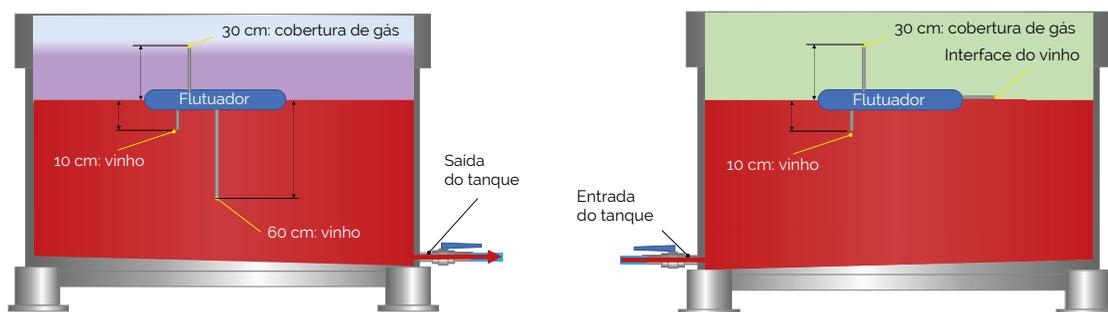


Fig. 11.1. Pormenor dos flutuadores utilizados, bem como dos pontos de medição no vinho e na camada de gás acima do vinho

Em todos os casos de diagnóstico de engarrafamento, são apresentados os resultados da quantidade de oxigénio recebida pelos vinhos nas diferentes situações de engarrafamento (**secção B**). Para tal, foram utilizadas garrafas com as mesmas características que as normalmente em uso em cada adega em estudo, mas transparentes e equipadas com sensores para a medição do oxigénio. A pressão parcial de oxigénio (hPa) foi medida tanto no vinho (oxigénio dissolvido, OD) como no *headspace* (HSO). Tendo em conta as condições de pressão, temperatura e considerando a solubilidade do oxigénio na água, os dados foram transformados em mg/L de oxigénio dissolvido no vinho (OD) e mg/L de HSO, que indicam o teor de oxigénio que passaria para o vinho se todo o oxigénio *headspace* fosse dissolvido no mesmo. A soma dos teores de oxigénio das duas partes indica o oxigénio total recebido pelo vinho no engarrafamento (TPO) (ver **Capítulo 1** e **9**).

O estudo de cada engarrafamento foi realizado incluindo um número de garrafas igual ou superior ao número de bicos da máquina de enchimento,

a fim de avaliar a variabilidade da incorporação de oxigénio dissolvido devido aos mesmos bicos. Além disso, quando havia vários pontos de rolamento, a avaliação foi realizada da mesma forma, para conhecer a variabilidade do nível de oxigénio dissolvido no espaço de cabeça devido à utilização de sees diferentes pontos de rolamento. Para avaliar o efeito do esvaziamento da cuba original na maior ou menor incorporação de oxigénio no vinho, foram efectuadas medições em diferentes momentos ao longo de cada dia de engarrafamento.

Finalmente, com a informação horária para as garrafas e com o conhecimento da incorporação de oxigénio em diferentes momentos, foi estimado o oxigénio total médio recebido pelo vinho engarrafado em cada caso.

A última parte do capítulo (**secção C**) trata da inertização de um tanque de aço inoxidável e da caracterização da entrada de oxigénio. Neste caso, foram utilizadas 8 sondas colocadas em posições fixas que permitiram visualizar as entradas de oxigénio atmosférico.

Estudos de caso: A- TRASFEGAS

A.1. - Incorporação de oxigénio durante a trasfega de vinho Verdejo

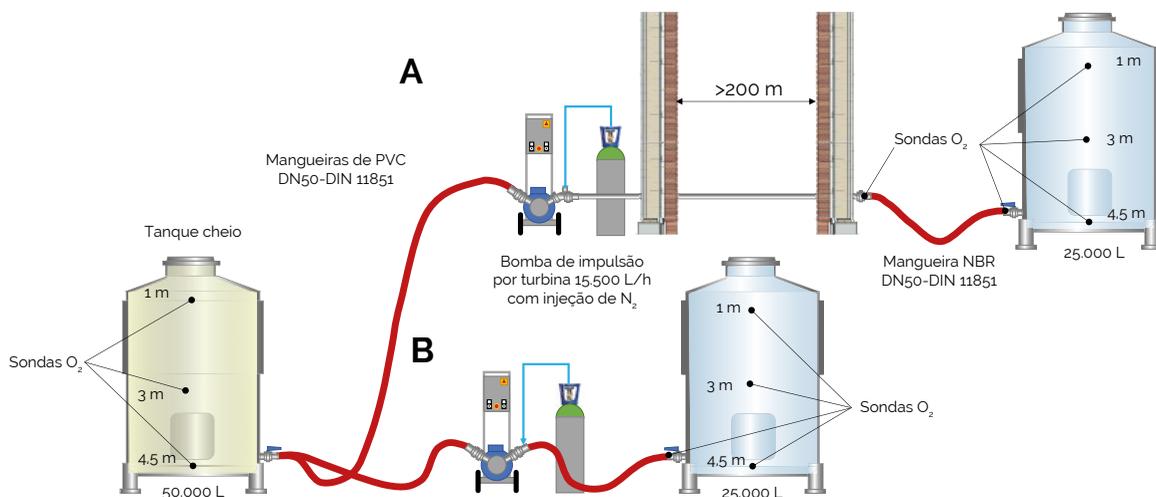


Fig. A.11.- Esquema da situação inicial da trasfega de 50 000 litros de vinho Verdejo para duas cubas diferentes sob situações e condições distintas. Esta trasfega teve a duração de 1 dia, em condições de trabalho de 15,2 °C e 926 mbar de pressão atmosférica

Foi efectuada o acompanhamento da trasfega de 50 000 litros de vinho Verdejo para duas cubas de 25 000 litros. A primeira trasfega foi efectuada para uma cuba situada na sala de engarrafamento, localizada num edifício diferente, sendo o vinho engarrafado à medida que era trasfegado (Figura A.11.A). A segunda trasfega foi efectuada para uma cuba situada na mesma sala de tanques a partir da qual decorria a trasfega (Figura A.11.B). As sondas de oxigénio estavam localizadas a diferentes alturas fixas nos tanques.

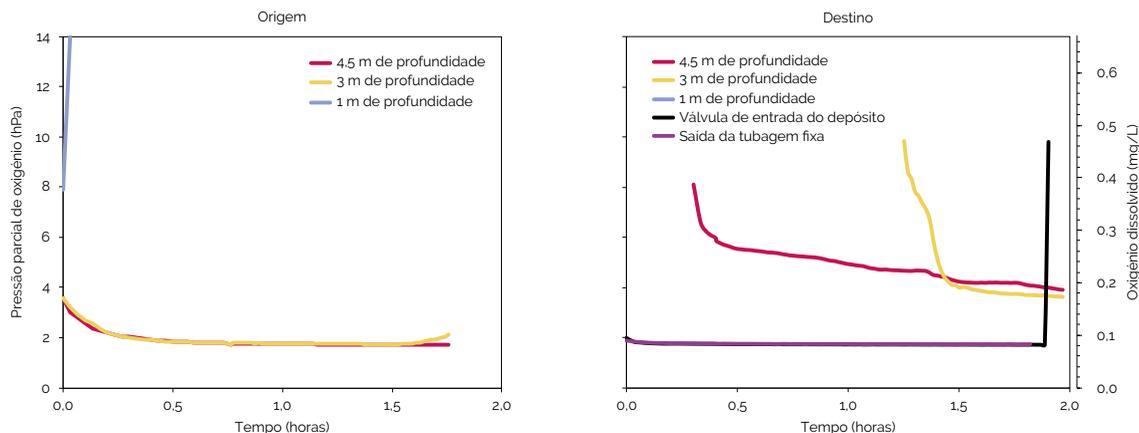


Fig. A.12.- Evolução do oxigénio dissolvido em diferentes pontos dos tanques de origem e de destino durante o primeiro racking (Fig. A.11.A)

Na primeira trasfega, a média da concentração de oxigénio dissolvido na cuba de origem de 50 000 litros foi de 0,1 mg/L, atingindo valores médios ligeiramente superiores na segunda trasfega, devido ao facto de o vinho ter estado em contacto com o ar atmosférico no espaço vazio acima do vinho durante um período mais longo. Observa-se que, à medida que o nível do vinho desce, a sonda a 1 m fica fora do vinho (Figura A.12). O vinho trasfegado chega à saída através de tubagem fixa e entra no tanque destino sem incorporar uma quantidade significativa de oxigénio.

Observa-se como a sonda no fundo da cuba de destino (4,5 m) entra em contacto com o vinho após 0,3 h apresentando valores até 0,3 mg/L. Este aumento deve-se à incorporação de oxigénio proveniente do ar que enche a cuba vazia, o que teria sido minimizado com a utilização de um gás de inertização. Ao longo da trasfega, este nível de oxigénio do vinho trasfegado desce para 0,2 mg/L, nível em que se mantém até ao final (Figura A.12).

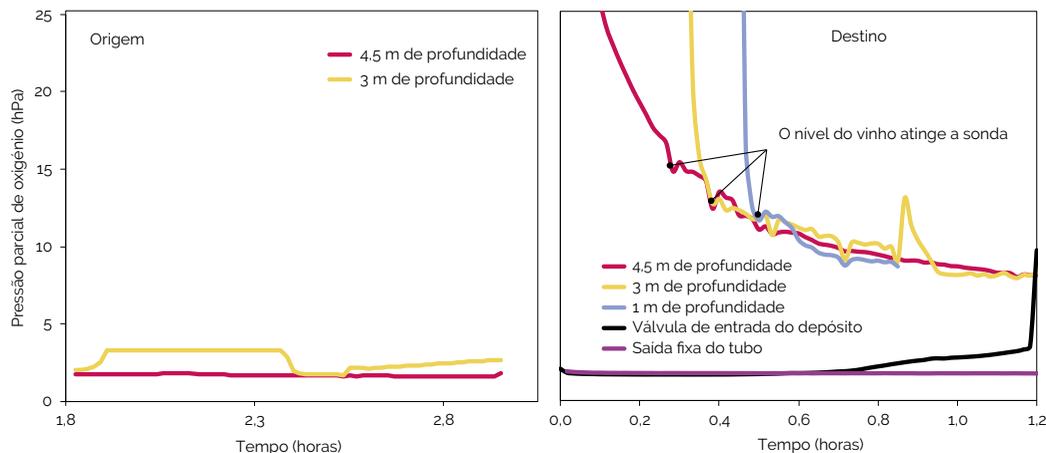


Fig. A.13.- Evolução do oxigénio dissolvido em diferentes pontos dos tanques de origem e de destino durante a segunda trasfega (Fig. A.11.B)

Na trasfega dos últimos 25 000 litros de vinho, observa-se que, na válvula de entrada da cuba, o OD é de 0,1 mg/L (Figura A.1.3), no entanto, o OD médio no interior da cuba de origem atingiu valores de 0,6 a 0,4 mg/L. Por conseguinte, o aumento do oxigénio dissolvido numa base média foi de 0,4 mg/L, ou seja, um pouco mais do dobro do que no primeiro enchimento. Os níveis de incorporação de oxigénio na segunda trasfega são parcialmente explicados por uma maior incorporação de oxigénio na cuba de origem, devido à maior permanência da camada de ar sobre o vinho.

A.2.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega de vinho Verdejo para 7 cubas com diferentes níveis de enchimento.

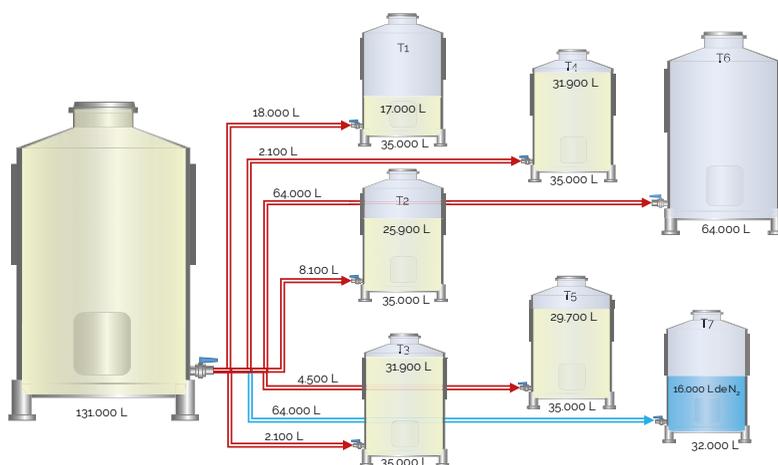


Fig. A.2.1.- Esquema da situação inicial da trasfega de 131 000 litros de vinho Verdejo para sete cubas diferentes sob situações distintas. Esta trasfega durou 2 dias, em condições de trabalho de 18,5 °C e 931 mbar de pressão atmosférica

A Figura A.2.1 apresenta em pormenor as condições de enchimento das diferentes cubas de destino. Os primeiros 5 movimentos de vinho (T1 a T5) foram efectuados para cubas de 35.000 litros que já continham vinho em diferentes níveis de enchimento. As trasfegas T6 e T7 foram efectuadas para cubas vazias de 64 000 e 32 000 litros respetivamente. Em T6, a cuba alvo não foi inertizada, enquanto para T7, metade do volume da cuba foi injetado com azoto para inertização por cobertura, através do seu fundo (Capítulo 6).

Na cuba de origem e na cuba de destino de cada trasfega, foram registados os níveis de oxigénio dissolvido (OD) em diferentes pontos do vinho e no espaço gasoso acima da superfície do vinho, neste caso o ar, utilizando os dispositivos flutuantes com sondas descritas na introdução deste capítulo.

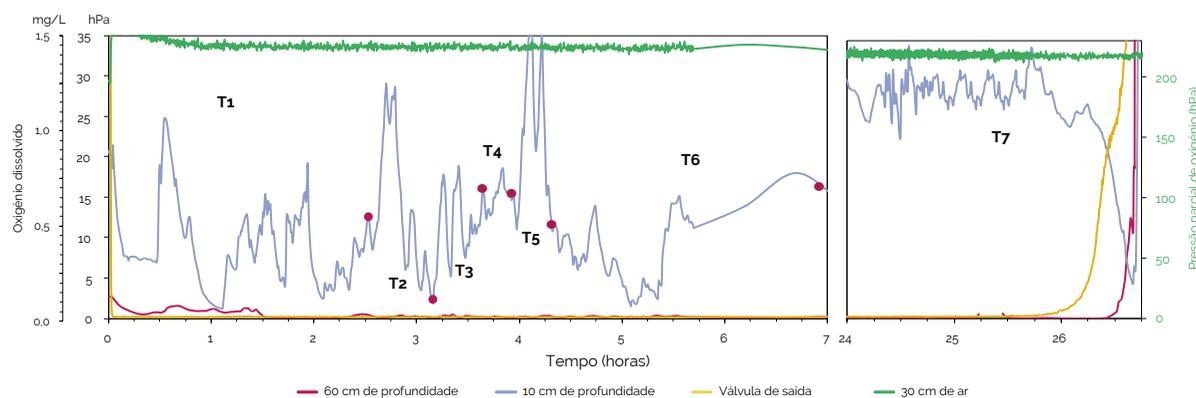


Fig. A.2.2.- Evolução do oxigénio medido no vinho Verdejo da cuba de origem de 131.000 litros (cada ponto vermelho indica o fim da trasfega correspondente e a escala do eixo da direita refere-se a pressão (hPa) a 30 cm da superfície do vinho)

Na Figura A.2.2 observa-se como a sonda a 10 cm abaixo da superfície do vinho mostra um incremento de 0,05 a 2 mg/L de oxigénio dissolvido, à medida que a trasfega ocorre para as diferentes cubas. Isto deve-se ao facto de o espaço vazio com ar atmosférico aumentar à medida que a cuba se esvazia. Quando a bomba é ligada no início da trasfega seguinte, uma porção de ar é adicionada ao vinho; algo que seria minimizado recorrendo a um manto de gás inerte que acompanhasse o vinho durante toda a trasfega (Capítulo 6). Durante o período de inatividade entre os dois dias de trabalho do vinho na cuba original, devido ao *headspace* de ar, há uma lenta incorporação de oxigénio atmosférico, o que está patente nas leituras da sonda imersa 10 cm no vinho.

A Figura A.2.3 mostra a evolução do oxigénio dissolvido nos diferentes depósitos de destino parcialmente cheios de 35.000 litros. Os níveis de oxigénio no vinho, medidos na válvula de entrada de cada cuba em cada trasfega, mostram níveis de OD muito baixos, ou seja, o vinho chega a cada cuba com pouco oxigénio, menos de 3 hPa. No entanto, o oxigénio indicado pela sonda situada logo abaixo da superfície do vinho apresenta valores até 25 hPa, o que indica a incorporação de oxigénio durante o enchimento de todas as cubas de destino. Observa-se que, em T1, a cuba menos cheia inicialmente, o vinho registou valores médios de 0,5 mg/L. Por outro lado, na trasfega 4, foram obtidos os valores mais baixos de oxigénio dissolvido de 0,2 mg/L no vinho.

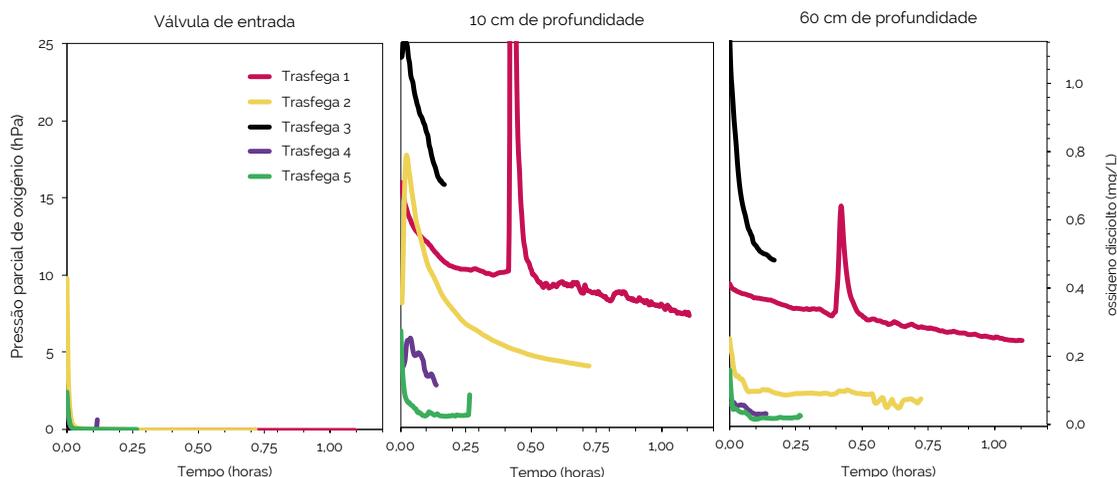


Fig. A.2.3.- Evolução do oxigênio medido no vinho a diferentes profundidades nas cubas de 35 000 litros com diferentes níveis de enchimento

A Figura A.2.4 representa a evolução do OD nos tanques-destino que estavam inicialmente vazios. Nesta figura é visível a diferença entre a situação que comportou a inertização da cuba de destino (T7) face à situação na qual se manteve ar (T6). Os valores de oxigênio dissolvido no vinho na cuba não inertizada atingiram quase 1 mg/L durante a trasfega, cerca de duas a três vezes mais do que em T7, na qual mal se ultrapassaram 0,3 mg/L.

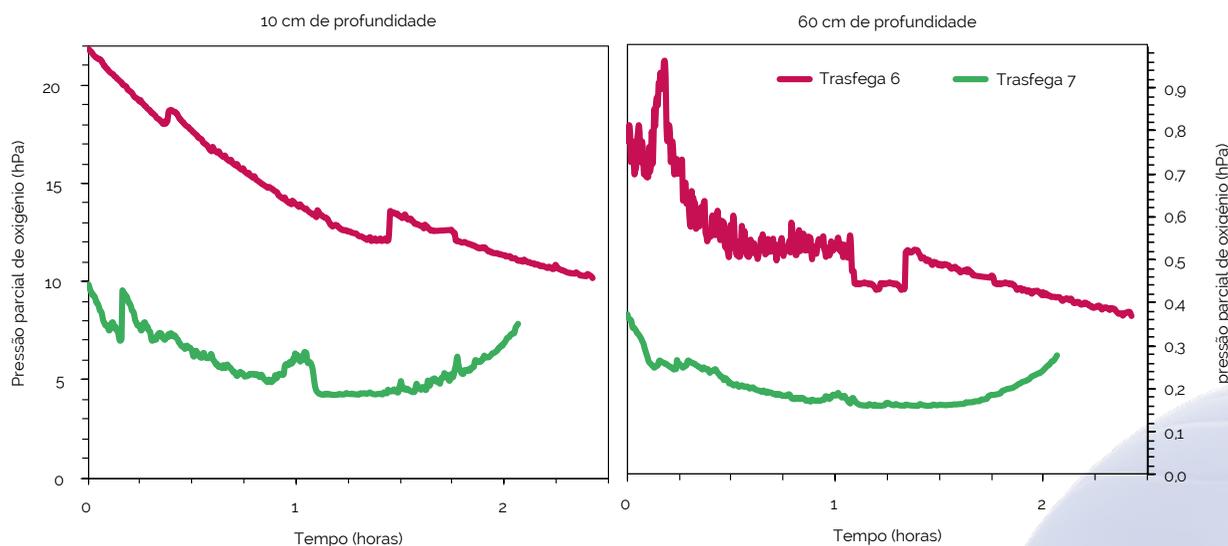


Fig. A.2.4.- Evolução do oxigênio medido no vinho a diferentes profundidades nas cubas vazias de 64 000 litros com diferentes níveis de enchimento

A.3. - Incorporação de oxigénio durante a trasfega e a filtração sob azoto

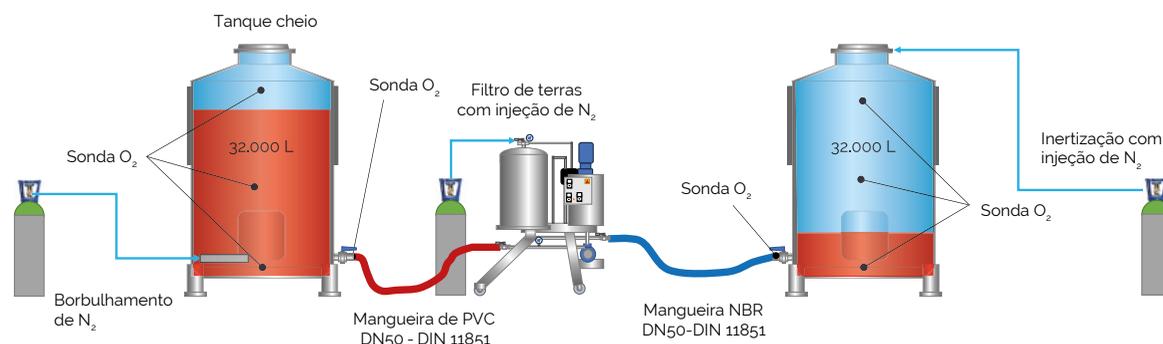


Fig. A.3.1- Esquema geral das quatro operações de trasfega com filtrado sob azoto

A Figura A.3.1 mostra a disposição dos diferentes elementos utilizados nas quatro trasfegas com um vinho Tempranillo entre cubas de 32.000 litros. As duas primeiras trasfegas (T1 e T2) foram efectuadas sem qualquer tipo de inertização. A trasfega T3 realizou-se injectando N₂ durante 10 minutos através da tampa superior e sem controlar o caudal e a pressão, na cuba de destino antes do enchimento. Na trasfega T4, o N₂ foi borbulhado no vinho da cuba de origem e a cuba de destino foi inertizada com N₂, injetado através do fundo da cuba a um caudal de 4 m³/h e a uma pressão de 2,7 bar durante 20 minutos, o que significou a incorporação de 3.600 litros de N₂ para a inertização da cuba de destino. Em todas as trasfegas, o vinho foi filtrado entre as cubas de origem e de destino. O sistema de filtração incorporou N₂ de forma descontínua. As condições de pressão e de temperatura de trabalho em cada trasfega são indicadas no Tabela A.3.1.

Tabela A.3.1 Condições ambientais de trabalho em cada uma das operações de trasfega efectuadas

Trasfega	Pressão atmosférica (mbar)	Temperatura do vinho (°C)
1	926	13,8
2	926	15,0
3	923	14,0
4	926	14,0

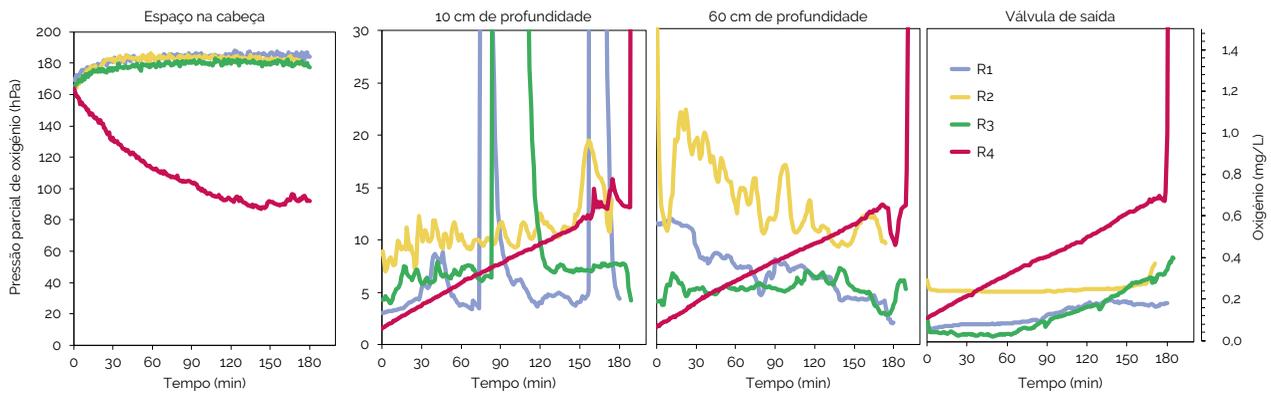


Fig. A.3.2. Evolução do oxigénio medido no vinho Tempranillo em cada cuba de origem de 32.000 litros nas diferentes trasfegas

A Figura A.3.2. mostra a comparação do teor de oxigénio no *headspace* e no vinho, nas diferentes trasfegas, tanto no interior da cuba (a 10 e 60 cm de profundidade) como na válvula de saída de cada cuba de origem. Nas trasfegas T1, T2 e T3, os valores de oxigénio no *headspace* foram muito semelhantes em virtude de não ter sido efectuada qualquer inertização, portanto valores encontrados no ar.

No entanto, o borbulhamento de N_2 vinho durante T4 reduziu o teor de oxigénio no *headspace* para valores inferiores a 100 hPa (50% de ar saturado). A utilização de N_2 borbulhado no vinho permitiu reduzir o oxigénio no *headspace*, embora não tenha sido possível gerar uma cobertura completamente inerte sobre o vinho, uma vez que este gás actuar por diluição.

Os valores de OD no vinho a 10 e 60 cm de profundidade foram muito semelhantes em todas as trasfegas. É de notar que nas trasfegas T1 e T3, foram observados aumentos significativos a 10 cm de profundidade em diferentes momentos da trasfega. Isto deveu-se ao facto de o flutuador onde foram colocadas as sondas de medição do oxigénio, ter ficado preso numa parte da cuba, permitindo que a sonda de oxigénio a 10 cm de profundidade ficasse exposta. Na trasfega T4, todas as sondas de controlo do OD (10 e 60 cm de profundidade e válvula de saída) mostraram um aumento gradual do OD à medida que a trasfega avançava. Isto pode justificar-se pelo facto do N_2 usado no borbulhamento (proveniente de um gerador) não ter pureza suficiente, com conseqüente incorporação de oxigénio no vinho até 7 vezes maior do que o valor inicial (Tabela A.3.2). Por esta razão, quando esta prática é adoptada, é importante verificar se a pureza do N_2 usado é próxima de 100%. Notar que utilizar o N_2 para deslocar 21% do oxigénio do ar, ou para borbulhamento num vinho com níveis de OD muito baixos, não apresenta os mesmos desafios.

Tabela A.3.2. Tabela comparativo do OD inicial e final do vinho contido na cuba de origem de cada trasfega

Trasfega	OD inicial (mg/L)	OD final (mg/L)	OD Média (mg/L)
T1	0,02	0,2	0,13
T2	0,29	0,37	0,25
T3	0,05	0,4	0,13
T4	0,1	0,7	0,42

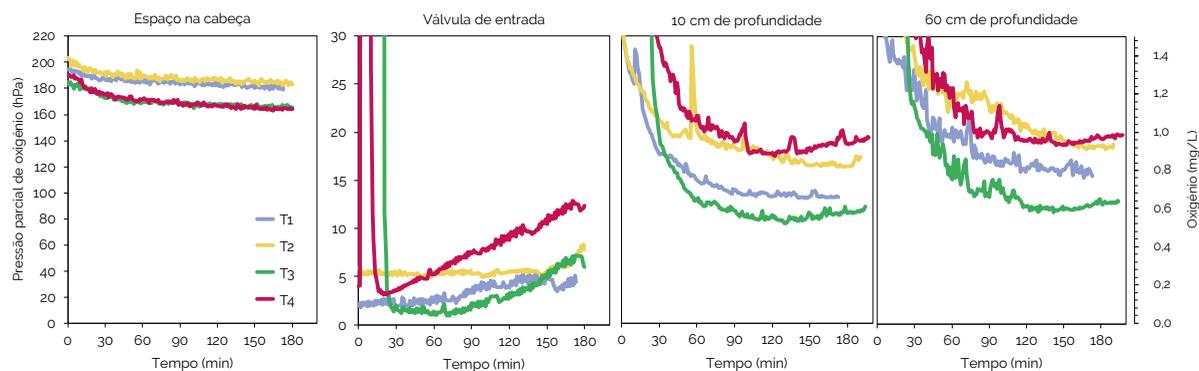


Fig. A.3.3- Evolução do oxigénio dissolvido em vinho Tempranillo em cada cuba-destino de 32 000 litros em diferentes trasfegas

A Figura A.3.3. mostra os valores de oxigénio no *headspace* e no vinho das cubas--destino de cada uma das trasfegas monitorizadas. No *headspace* das trasfegas T1 e T2, como não foi efectuado qualquer processo de inertização, os valores de oxigénio encontrados foram os valores habituais no ar. Por outro lado, nas trasfegas T3 e T4 os valores foram ligeiramente inferiores, embora muito pequenas revelam a influência da incorporação de N_2 . Portanto, a quantidade de N_2 utilizada em ambas as trasfegas não permitiu a formação de uma cobertura gasosa que mantivesse o *headspace* livre de oxigénio. Recordar que o N_2 actua diluindo o oxigénio ao misturar-se com o ar, em vez de o deslocar, como acontece com os outros gases utilizados para deslocar o oxigénio (Capítulo 6).

A evolução do OD na cuba de destino foi muito semelhante nas 4 trasfegas. O teor de OD no vinho naválvula de entrada da cuba-destino revela a incorporação de oxigénio proveniente das mangueiras e, eventualmente, do filtro nos primeiros minutos das trasfegas T3 e, sobretudo, na T4. As sondas submersas a 10 e 60 cm registaram os valores mais elevados durante a trasfega, revelando o efeito da enorme incorporação de oxigénio do ar nas cubas vazias. No caso da trasfega T4, a inertização parcial com N_2 não teve qualquer efeito protetor no vinho. Portanto, o enchimento da cuba de destino foi o ponto mais crítico para a incorporação de oxigénio no vinho, com valores médios entre 0,6 e 1,19 mg/L, dependendo da trasfega (Tabela A.3.3).

Tabela A.3.3. Comparação entre o OD inicial e o OD final na cisterna de destino para cada estante

Trasfega	OD inicial (mg/L)	OD final (mg/L)	OD médio (mg/L)	Ganho de OD (mg/L)
1	0,1	0,24	0,76	0,22
2	0,29	0,41	0,92	0,12
3	0,05	0,53	0,6	0,48
4	0,2	1	1,19	0,9

O ganho total de OD no vinho em cada trasfega é apresentado na *Tabela A.3.3*. É calculado como a diferença entre o OD final na cuba-destino e o OD inicial na cuba de origem. Estes dados mostram, mais uma vez, que o borbullamento de N_2 no vinho realizado na trasfega T4 foi prejudicial, provocando um aumento progressivo do teor de OD, em comparação com as outras trasfegas.

A.4. - Incorporação de oxigénio durante a trasfega do vinho Tempranillo com diferentes gases de inertização

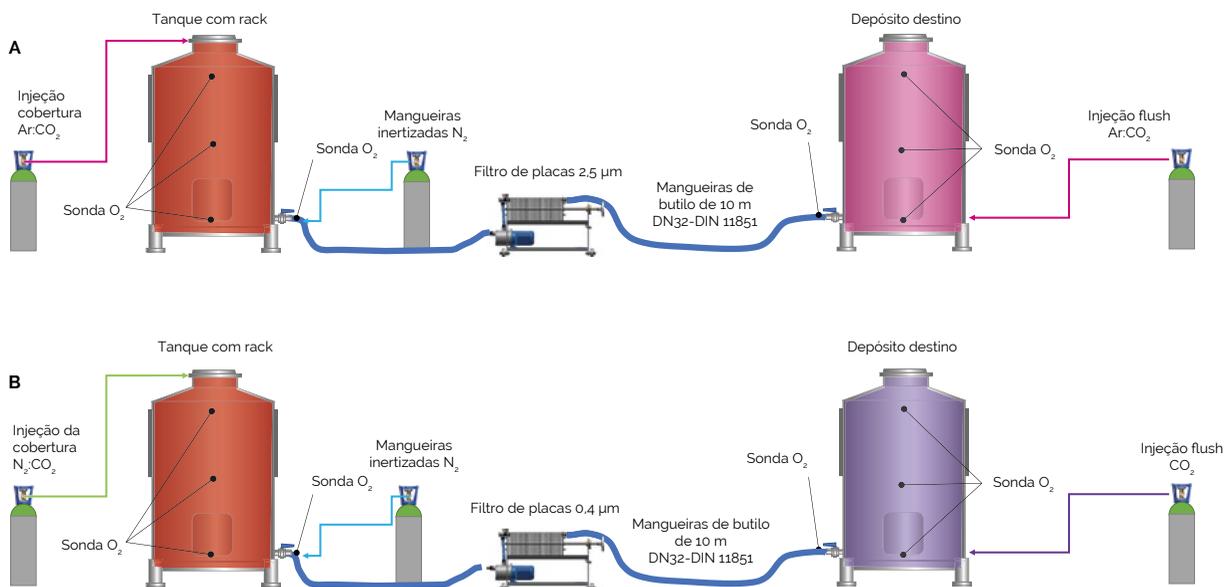


Fig. A.4.1.- Esquema da situação inicial da trasfega com filtração de 1800 litros de um vinho Tempranillo com diferentes gases inertes. Esta trasfega durou 1 dia, com condições de trabalho a 11,3°C e 940 mbar de pressão atmosférica

Foram efectuadas duas trasfegas para filtrar o mesmo vinho, utilizando dois filtros de placa com diferentes porosidades. O objetivo foi o de analisar o impacto de cada tipo de filtração quando são utilizadas medidas correctivas para evitar a incorporação de oxigénio no vinho.

As mangueiras, em ambos os racks, foram inertizadas com N_2 , durante 3 minutos com um caudal de 10 L/min. e à pressão atmosférica. No primeiro racking, foi efectuada uma cobertura gasosa (*blanketing*) na parte superior do tanque com $Ar:CO_2$ e durante todo o racking, com o mesmo caudal da bombagem, ou seja utilizados 1800 litros. Anteriormente, a cuba destino foi inertizada através da sua válvula inferior, seguindo as recomendações da *Figura 6.4* do **Capítulo 6** para determinar o volume de gás necessário para a inertização completa. Neste caso, e para o $Ar:CO_2$, para calcular o V_{gas} de inertização necessário, multiplicou-se 0,9 pelo V_{tank} , o que determinou a injeção de 1.620 litros de $Ar:CO_2$. No segundo racking, introduziu-se $N_2:CO_2$ no depósito durante toda a operação e o depósito de destino foi inertizado com CO_2 . Para calcular o V_{gas} de inertização necessário multiplicou-se 1,3 pelo V_{tank} , determinando desta vez a injeção de 2.340 litros de CO_2 .

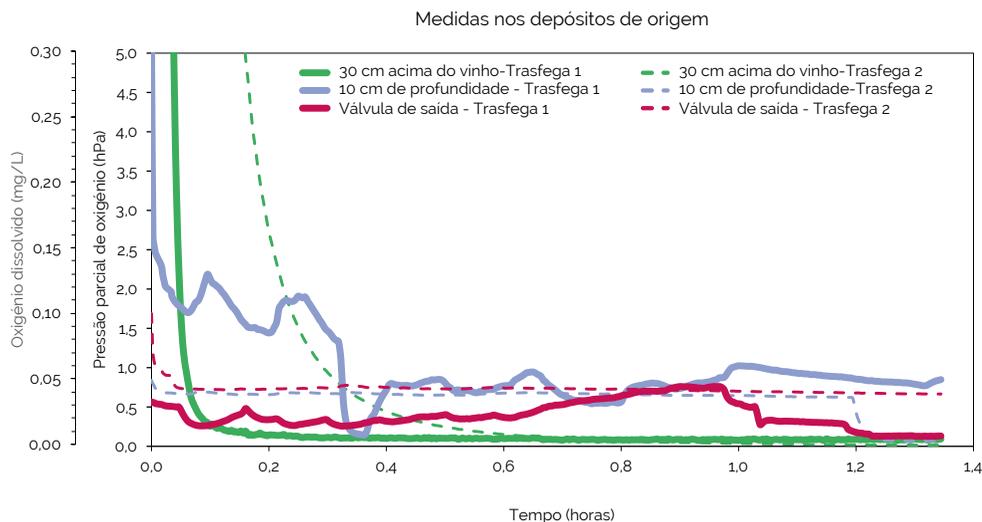


Fig. A.4.2.- Medições de oxigênio nos tanques trasfegados

A sonda situada a 30 cm acima do vinho controla o estado da cobertura gasosa da cuba em trasfega (Figura A.4.2). Observa-se que a cobertura feita com $\text{Ar}:\text{CO}_2$ desloca o oxigênio mais rapidamente, mas quando se utiliza $\text{N}_2:\text{CO}_2$ pode ser mantida com níveis de oxigênio mais baixos. Os níveis de oxigênio dissolvido registados com a sonda a 10 cm de profundidade são de 0,04 mg/L para o racking 1 e de 0,025 mg/L para o segundo racking.

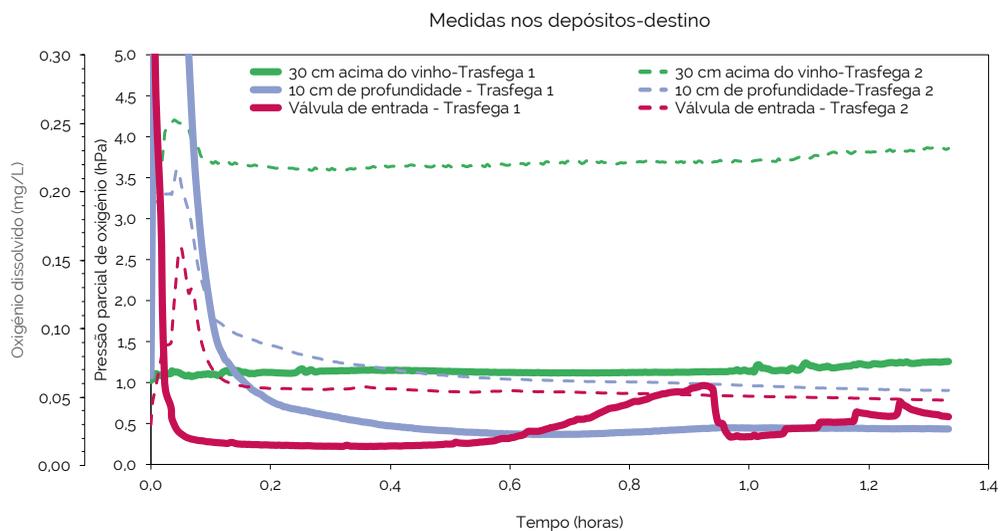


Fig. A.4.3.- Medições de oxigênio nos tanques-destino

Na cuba destino de inertização, as sondas posicionadas a 30 cm acima do vinho mostram como a inertização com $\text{Ar}:\text{CO}_2$ é mais eficaz do que o CO_2 no deslocamento do oxigênio da cuba e na persistência de níveis de oxigênio mais baixos ao longo da trasfega.

Para as cubas de destino, verifica-se que este vinho atingiu 0,03 mg/L na primeira trasfega após filtrado a 0,4 μm , depois de filtrado por filtro de 2,5 μm , atinge valores de oxigénio de 0,06 mg/L na segunda trasfega.

Verifica-se que, ao fazer passar o vinho através de um tamanho de poro mais pequeno, há uma maior incorporação de oxigénio tanto devido ao maior tempo de permanência do vinho no filtro como ao esforço da bomba para fazer passar o mesmo volume de vinho. Deve-se também notar que na trasfega 1, a inertização com $\text{Ar}:\text{CO}_2$ da cuba destino foi mais eficiente do que a inertização com CO_2 da trasfega 2, o que também pode ser visto na sonda nos valores registados pela 10 cm na *Figura A.4.3*.

A.5. - Incorporação de oxigénio durante uma trasfega com inertização total

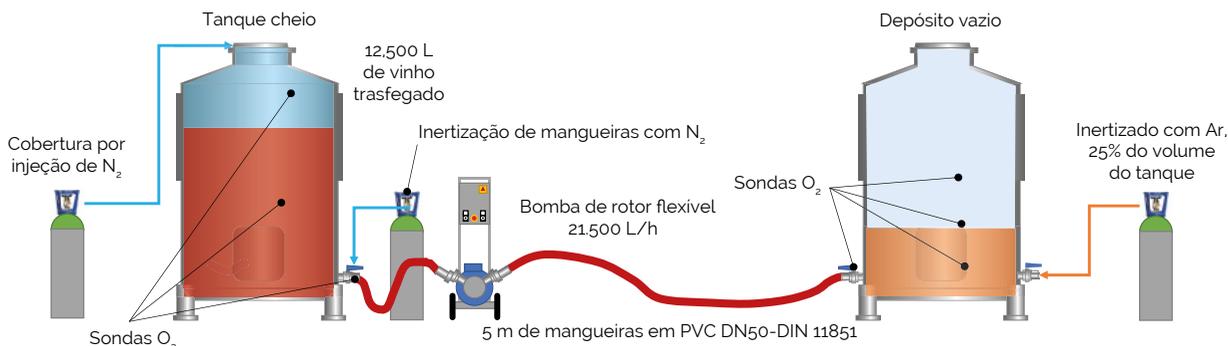


Fig. A.5.1- Diagrama geral da trasfega realizada com lantetung de N_2 no depósito de origem e purga por Ar no depósito de destino

A *Figura A.5.1* mostra as condições em que foi efectuada esta trasfega, que consistiu em transferir 12.500 litros de vinho tinto Tempranillo contidos numa cuba de 15.000 litros para outra cuba com capacidade de 15.000 litros. A temperatura era de 20,6°C e a pressão atmosférica de 926 mbar. Foi utilizada uma bomba de rotor flexível com um caudal de 21.500 L/h e 5 m de mangueiras spiroflex de 50 mm de diâmetro.

A cuba destino foi inertizada com Árgon (Ar) através da injeção do gás pela parte inferior da cuba, antes do enchimento. Foi injetado um volume de Ar equivalente a 25% da capacidade da cuba (3.750 litros) seguindo as recomendações estabelecidas no [Capítulo 6](#). Esta quantidade de Ar assegura a completa inertização da cuba destino para o processo de trasfega sem produzir grandes quantidades de oxigénio dissolvido no vinho. Os 5 m de mangueira foram inertizados com N_2 assim como a bomba, durante 5 minutos até que a pressão parcial de oxigénio ($p\text{O}_2$) descesse abaixo de 10 hPa. No reservatório de origem, o N_2 foi injetado através do topo do reservatório a uma pressão de 1.100 mbar durante toda a transferência. O registo do teor de oxigénio foi realizado de forma semelhante à dos ensaios anteriores, com algumas adaptações, nomeadamente a sonda situada a 60 cm de profundidade no vinho da cuba de destino não foi utilizada, tendo sido substituída por uma sonda situada na interface entre o vinho e a parte gasosa.

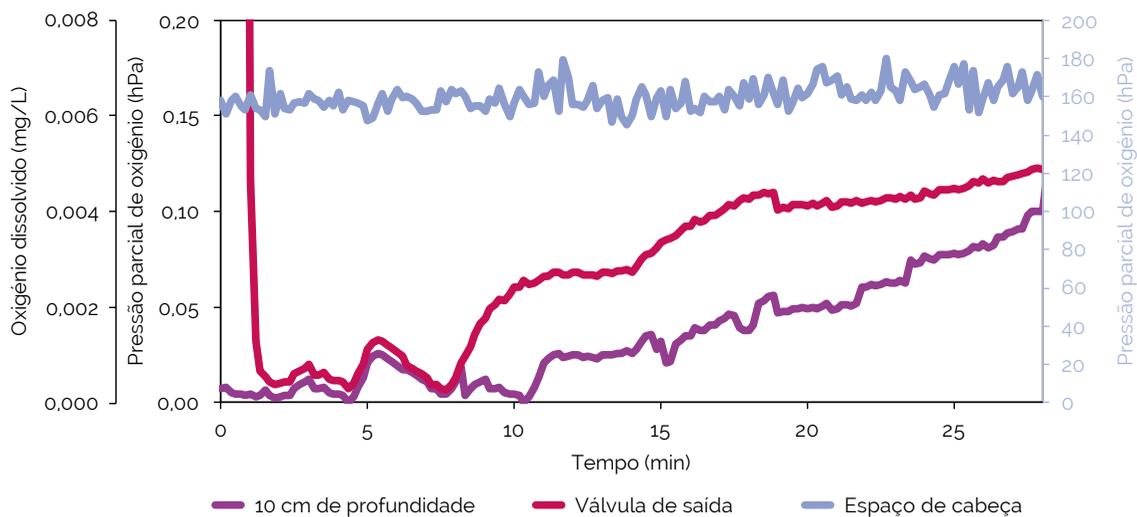


Fig. A.5.2.- Evolução do teor de OD e do headspace no tanque-fonte (no eixo Y direito, o hPa de oxigênio no headspace)

A Figura A.5.2. mostra o teor de oxigênio nos diferentes pontos monitorizados na cuba-origem. Consta-se que a injeção de N_2 a partir do topo da cuba enquanto se esvazia de vinho não foi muito eficaz, uma vez que pO_2 não baixou além de 160 hPa (valores próximos da saturação de oxigênio no ar) durante toda a trasfega, como se infere pelas leituras da sonda que monitorizou o teor de oxigênio no *headspace*. O valor de OD do vinho no interior da cuba e na válvula de saída foi semelhante no início da trasfega (0,001 mg/L). Por outro lado, à medida que a cuba vazou, o teor de OD nos dois pontos aumenta, provavelmente devido ao volume de ar que vai entrando na cuba. Assim, no final do processo de trasfega, o vinho saiu da cuba com um OD de 0,12 mg/L.

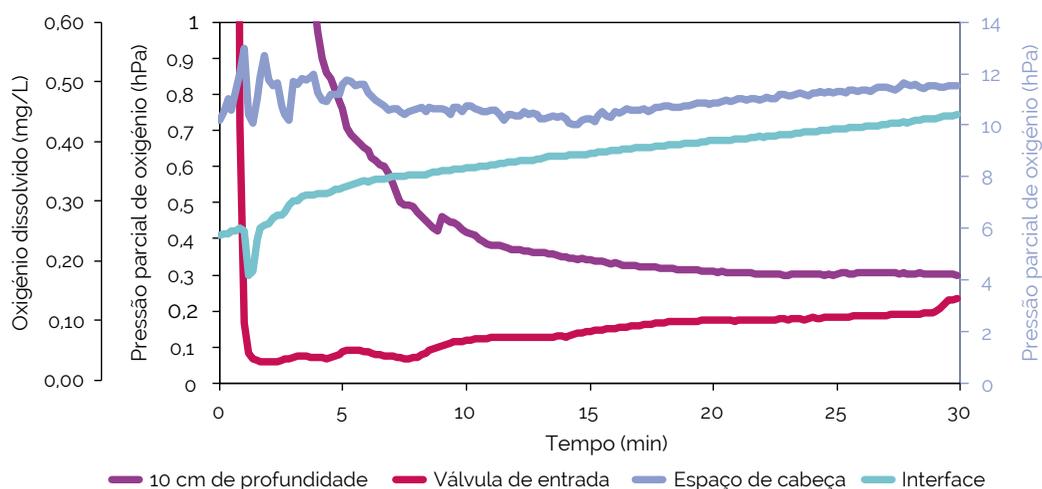


Fig. A.5.3 - Evolução do teor de oxigênio e do espaço vazio na cuba-destino. O eixo da esquerda representa o teor de oxigênio a 10 cm de profundidade do vinho e da válvula de saída. O eixo da direita representa o teor de oxigênio na interface e no headspace

A *Figura A.5.3* mostra o teor de oxigénio na cuba -destino para a qual o vinho foi trasfegado. Pode ver-se que a inertização com Ar antes do enchimento permitiu baixar os valores no espaço vazio para 12 hPa, e entre 7 e 10 hPa na interface. Isto mostra que se gerou uma cobertura protetora para o vinho à medida que este foi entrando na cuba. Assim, verificou-se que o OD no vinho durante os primeiros 10 minutos de trasfega era mais elevado, devido à formação de turbulência no interior da cuba. Por outro lado, a partir de meia trasfega e até ao fim da mesma, o valor de OD foi de 0,3 mg/L. Assim, de um modo geral, pode dizer-se que o vinho teve um ligeiro aumento de OD de 0,18 mg/L.

A.6.- Incorporação de oxigénio durante o esvaziamento de barricas com e sem inertização

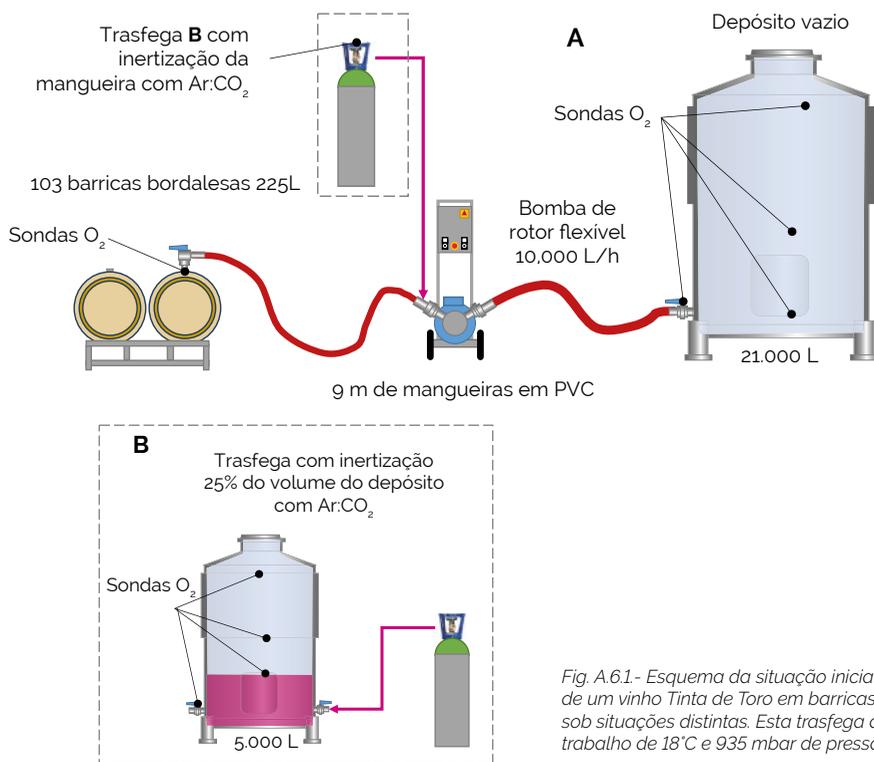


Fig. A.6.1.- Esquema da situação inicial de trasfega de 26.000 litros de um vinho Tinta de Toro em barricas para duas cubas diferentes sob situações distintas. Esta trasfega durou 1 dia, em condições de trabalho de 18°C e 935 mbar de pressão atmosférica

Neste estudo de caso, foi estudada a trasfega de um vinho Tinta de Toro de 103 barricas bordalesas de 225L para duas cubas diferentes. Na primeira trasfega, 21.000 litros foram colocados numa cuba sem utilização de gases inertes. Na segunda trasfega, 5.000 litros de vinho foram transferidos para um tanque inertizando tanto os 9 metros de mangueira como a bomba com N₂, sendo o tanque-destino vazio também inertizado cobrindo 25% do volume do tanque com Ar:CO₂ (*Figura A.6.1*), de acordo com o explicado no [Capítulo 6](#).

Mediu-se o oxigénio dissolvido no vinho no interior dos barris com uma sonda submersível ligada a um medidor de oxigénio portátil. O ponto de controlo seguinte e para as duas trasfegas 1 e 2, foi efectuada da forma descrita anteriormente. Na *Figura A.6.2* e na *Figura A.6.3* é possível observar como o ar entra na cuba através da válvula de entrada cada vez que o barril esvazia e o seguinte vai ser trasfegado, apesar da paragem da bomba na ausência de vinho. O oxigénio dissolvido no vinho começa inicialmente com valores de saturação devido à incorporação de ar proveniente da barrica, dos tubos, da bomba de rotor e da cuba. Finalmente, consegue estabilizar-se em valores de 1,7 mg/L, apesar de o OD no vinho nas barricas ser muito baixo.

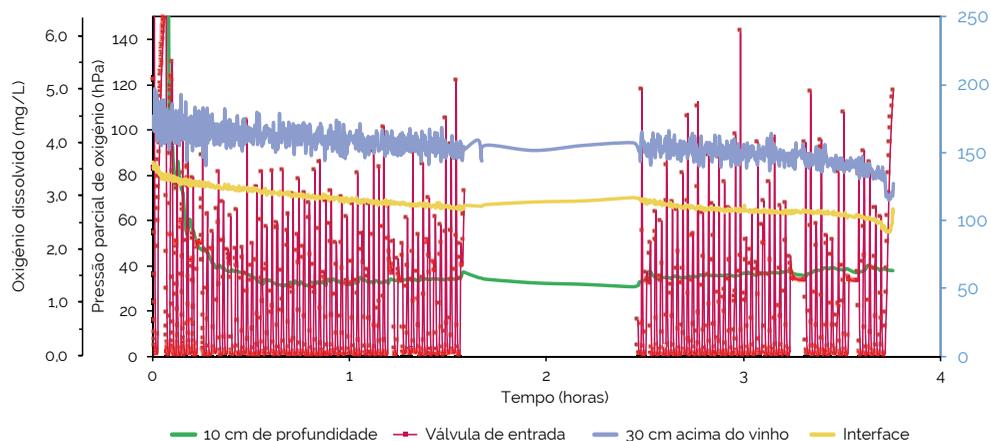


Fig. A.6.2.- Evolução dos níveis de oxigênio no tanque destino durante o primeiro racking sem a utilização de gases inertes

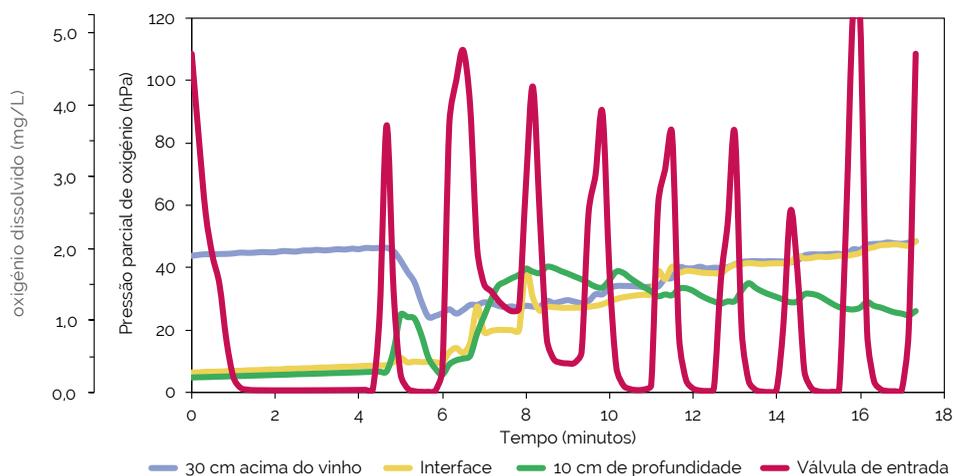


Fig. A.6.3.- Evolução dos níveis de oxigênio no tanque alvo durante a segunda trasfega com a utilização de Ar:CO₂

A Figura A.6.3 mostra os valores dos mesmos pontos de medição quando, na trasfega 2, tanto as mangueiras e a bomba foram inertizadas como foi aplicada uma inertização com Ar:CO₂, cobrindo com uma camada de 25% do volume da cuba vazia. Verifica-se que os níveis iniciais de oxigênio dissolvido no vinho são de 0,3 mg/L. Ao longo do esvaziamento dos barris, os níveis de oxigênio no espaço vazio acima do vinho permanecem muito mais baixos do que no caso anterior, constatando-se como a cobertura é mantida apesar da exposição sucessiva a ar devida à paragem e arranque da bomba na alternância de um barril para outro. Graças à inertização e cobertura iniciais, o nível de OD no vinho (a 10 cm) no início permanece muito baixo até à primeira mudança de barril, altura em que o ar é incorporado no momento em que a bomba é parada/ligada. Na válvula de entrada da cuba, o nível de OD é muito elevado, embora sem atingir a saturação como na primeira trasfega.

A Figura A.6.4 mostra uma comparação do oxigênio dissolvido inicial, que é em média de 0,1 mg/L. Quando se procede à trasfega para a cuba sem inertização (Figura A.6.1A), os níveis finais de OD são de - 1,7 mg/L, e quando se aplica a inertização inicial (Figura A.6.1B), pode ver-se como a evolução do OD no vinho da cuba tem a mesma tendência, mas cerca de 1 mg/L inferior. Apesar das mudanças frequentes entre barris e da aspiração de ar, um processo de inertização inicial permite reduzir a incorporação de oxigênio atmosférico consideravelmente, atingindo 1,1 mg/L, valor muito inferior à situação sem inertização.

Comparação de OD entre trasfegas

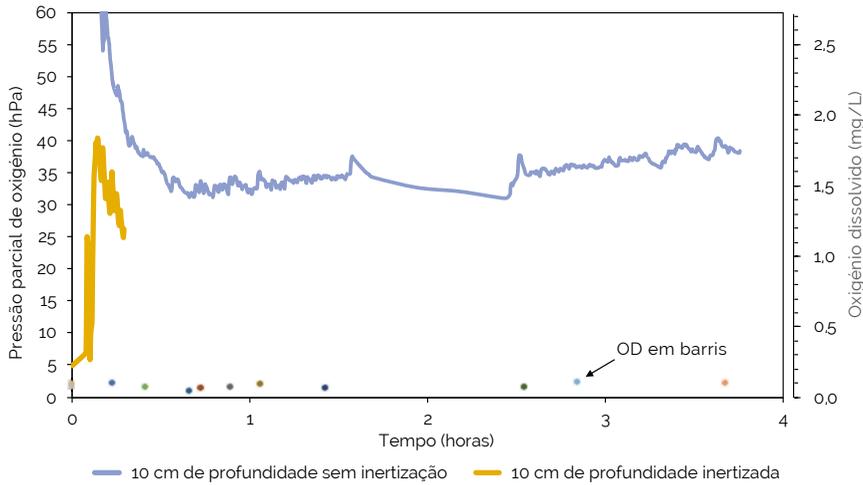


Fig. A.6.4.- Comparação dos níveis de oxigênio à entrada do reservatório sem e com inertização Ar:CO₂

A.7.- Incorporação de oxigênio durante um racking com diferentes configurações e gases de inertização

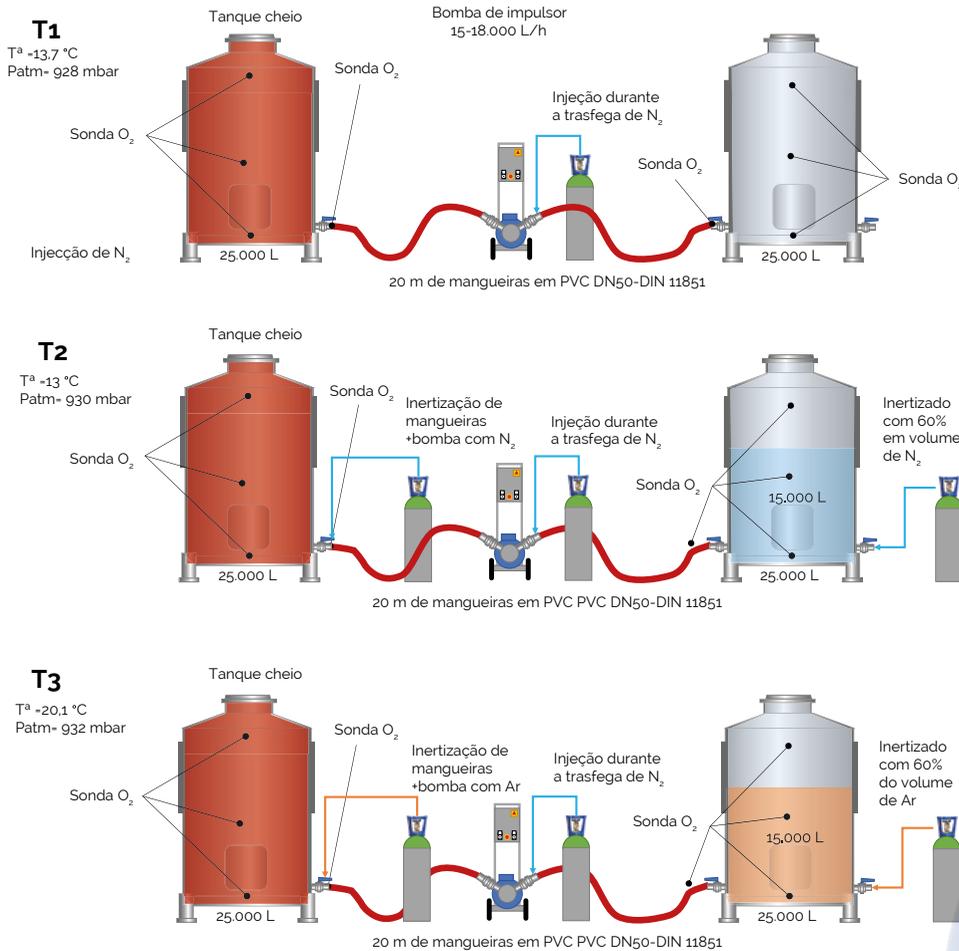


Fig. A.7.1 Esquema de três trasfegas de 25.000 litros de um vinho Verdejo em três dias diferentes, em todos os casos com uma bomba de rotor flexível e um caudal de trabalho que varia entre 15.000 e 18.000 L/h

A Figura A.72A mostra a evolução do teor de oxigénio à medida que as mangueiras foram inertizadas com N_2 ou Ar e até uma medição de oxigénio estável. A Figura A.72B mostra o teor de oxigénio na cuba -destino vazia à medida da adição de N_2 e Ar na mesma, para as trasfegas T2 e T3, respetivamente (Figura A.71). O uso de N_2 foi quase tão eficaz como o de Ar na inertização das mangueiras. Isto deveu-se ao facto de a relação comprimento/diâmetro ser muito elevada, o que permitiu que o ar fosse deslocado das mangueiras por uma massa gasosa de azoto, que não manifestou o efeito de diluição característico (Capítulo 5). Em contrapartida, para a inertização da cuba-destino, o Ar foi claramente mais eficaz do que o N_2 , dada a menor relação altura/diâmetro que contribuiu para o efeito diluidor do N_2 que não se observa com o uso de Ar com uma intervenção no deslocamento de oxigénio. O Ar, sendo um gás mais denso e mais pesado, pode deslocar mais eficazmente o oxigénio no tanque destino não se misturando com o ar presente, enquanto o N_2 actua por diluição, misturando-se sucessivamente com o ar com consequente diminuição da concentração de oxigénio.

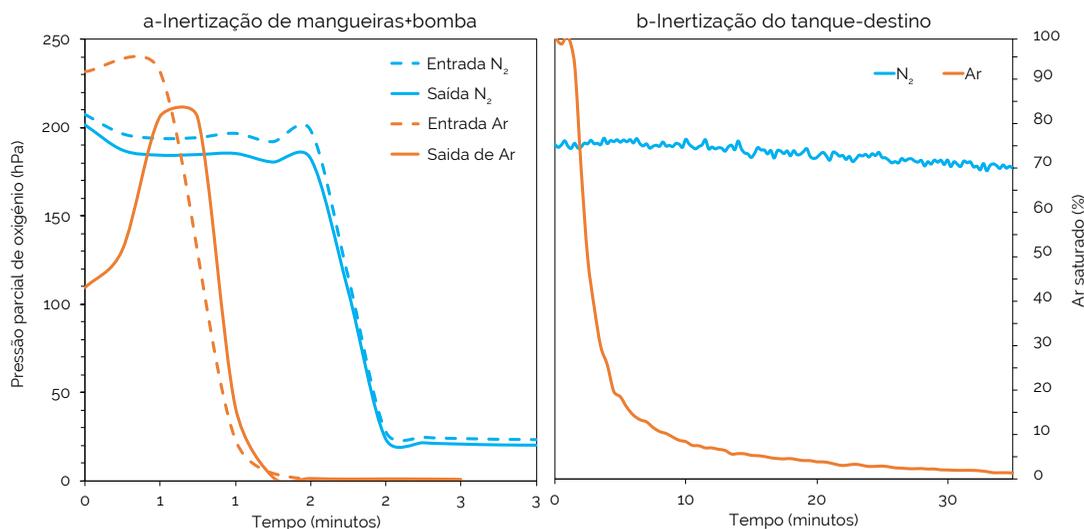


Fig. A.72.- Evolução do teor de oxigénio durante (a) a inertização de mangueira-bomba e (b) o tanque de destino nas trasfegas T2 e T3 (Figura A.71)

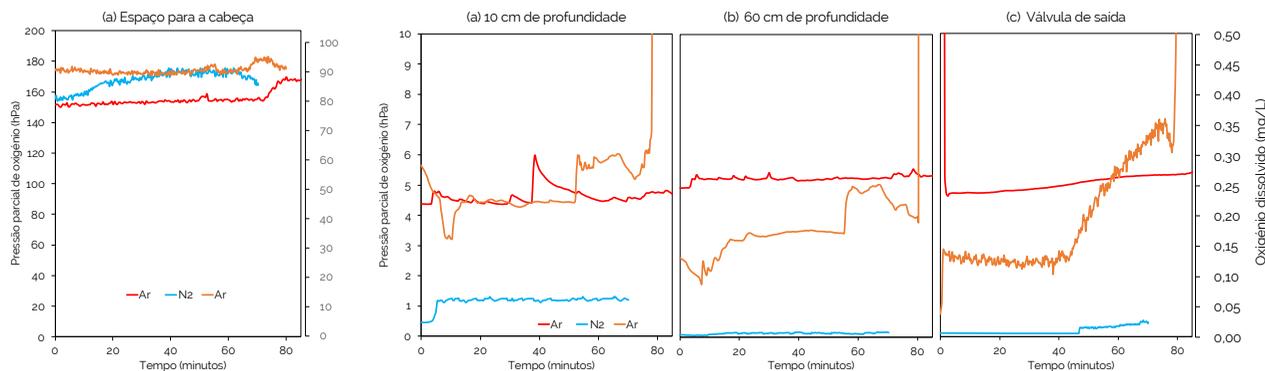


Fig. A.73.- Evolução do teor de oxigénio no vinho (a) e (b) na válvula de saída (c) na cuba de origem nas trasfegas T1, T2 e T3 (Figura A.71)

A Figura A.7.3 mostra o teor de OD do vinho na cuba de origem, à qual não foi aplicado qualquer gás de cobertura nas três modalidades de trasfega para a cuba de destino. No início da trasfega, a sonda submersa cm no vinho a 10 cm revelou valores de 1 hPa (0,05 mg/L) na cuba T1 a 5 hPa (0,22 mg/L) nas cubas T2 e T3 (Figura A.7.3a). A 60 cm o vinho continha entre 0,5 e 5 hPa (0,026 e 0,20 mg/L) de oxigénio dissolvido (Figura A.7.3b). Na cuba-destino, o nível de oxigénio dissolvido variou entre 0,05 e 5 hPa (Figura A.7.3c). Estas diferenças devem ser consideradas tendo em perspectiva o uso ou não de gases inertes, uma vez que os vinhos das diferentes trasfegas não eram exatamente os mesmos e encontravam-se a temperaturas diferentes. A Figura A.7.4 mostra as medições obtidas na cuba-destino para cada um dos três lotes e nas diferentes condições de inertização. Na válvula de entrada (Figura A.7.4.a), os níveis de oxigénio no vinho são semelhantes aos da saída das cubas, uma vez que em todos nestes casos tanto foi injetado

N_2 na bomba como as mangueras inertizadas nas trasfegas T2 e T3.

As diferenças na inertização da cuba de destino varia são patentes nas leituras obtidas com as sondas a 10 e 60 cm (Figura A.7.4.b-c), que mostram como a remoção do oxigénio com Ar foi a mais eficaz. Neste caso, apesar de um pO_2 inicial ligeiramente superior ao de T_2 , o vinho permanece com níveis de oxigénio muito baixos durante toda a movimentação. No caso de T1 (ar) e T2 (N_2), nos primeiros minutos há uma incorporação de O_2 do ar presente na cuba, atingindo 5 mg/L que depois cai para valores que, em qualquer caso, duplicam ou triplicam a incorporação se a cuba não for inertizada ou se esta for executada com N_2 . A Figura A.7.4.d mostra a qualidade do gás acima do vinho, constatando-se que o uso de N_2 não tem praticamente qualquer efeito, enquanto a utilização de Ar tem um claro efeito protetor contra a absorção de oxigénio do ar, o que se deve principalmente às respetivas densidades.

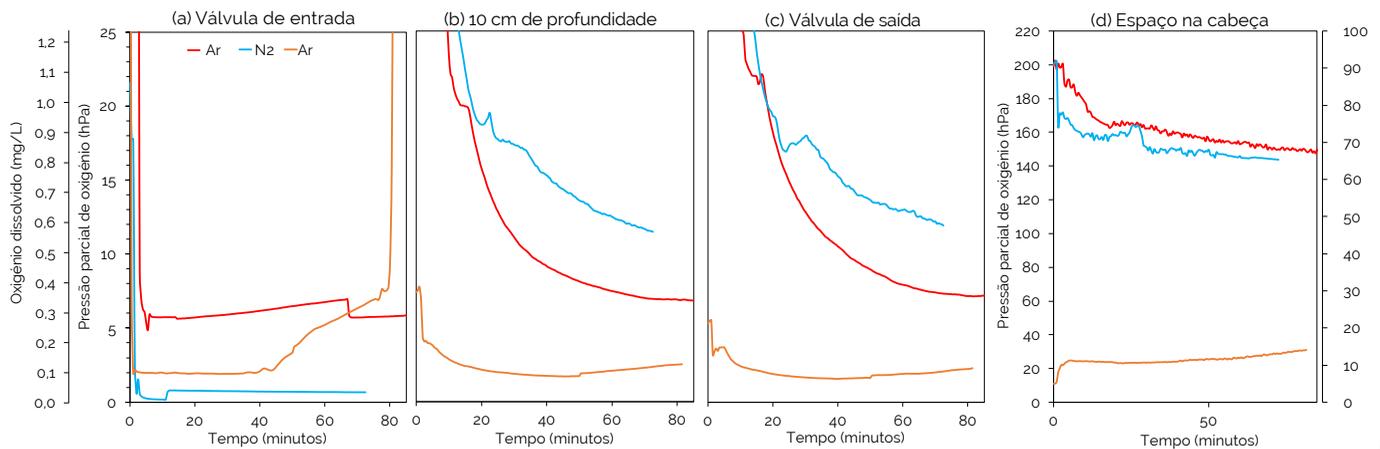


Fig. A.7.4.- Evolução do OD e do teor de oxigénio no headspace da cuba destino, para os 3 casos estudados



A.8.- Comparação do nível de inertização durante trasfega de vinho Tinta de Toro

Desenho experimental para as diferentes condições

- E1 → Transferência de 2.000L a um caudal de 13.500 L/h sem inertização
- E2 → Transferência de 2.000L a um caudal de 27.000 L/h sem inertização
- E3 → 5,520L transferência a um caudal de 13.500 L/h mangueiras inertizadas (N₂)
- E4 → 5,520L transferência a um caudal de 13.500 L/h mangueiras inertizadas (N₂) e tanque de destino (Ar:CO₂)

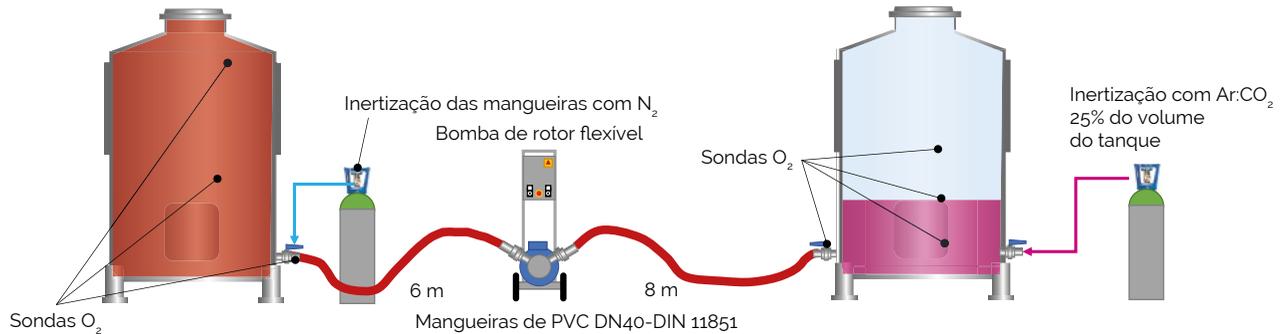


Fig. A.8.1.- Esquema da situação inicial de trasfega de 14.500 L de um vinho Tinta de Toro em 4 cubas diferentes e em condições distintas. Esta trasfega durou 1 dia, com condições de trabalho de 18,5 °C e 939 mbar de pressão atmosférica

Neste ensaio na adega, o objetivo era determinar a que velocidade da bomba mais aconselhável durante a trasfega do vinho, e como tal afecta a necessidade de inertizar ou não o tanque de destino, bem como as mangueiras e a bomba.

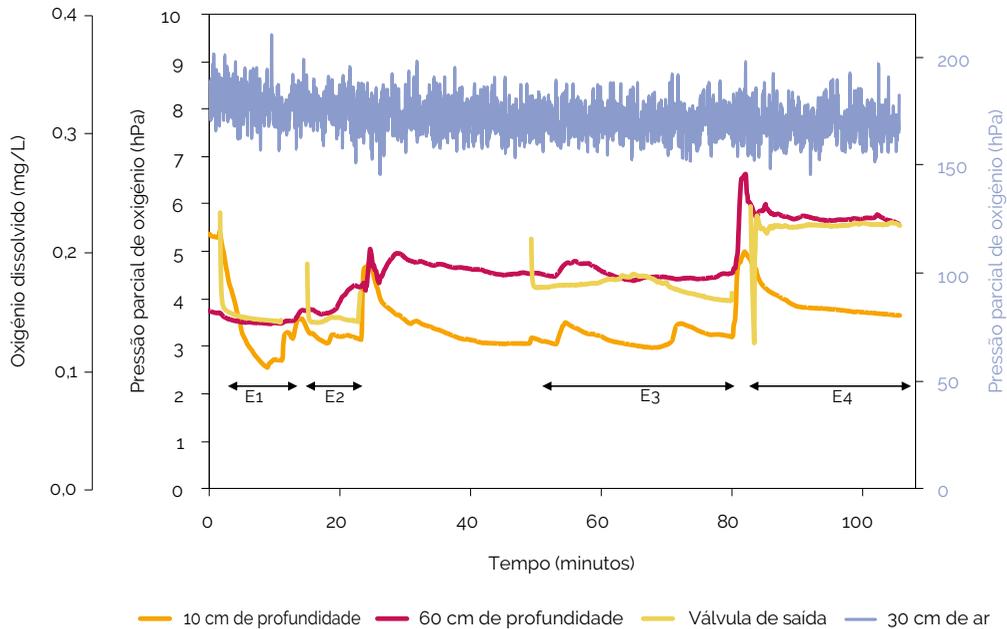


Fig. A.8.2.- Medições de oxigênio no tanque trasfegado

A Figura A.8.2 apresenta o detalhe dos níveis de oxigênio nos diferentes pontos de medição durante toda a trasfega. Os primeiros 23 minutos correspondem aos ensaios E1 e E2.

Observa-se um aumento progressivo do oxigénio dissolvido do vinho na cuba de origem à medida que é esvaziada, variando de 0,1 a 0,3 mg/L.

O aumento do caudal para o dobro, na velocidade 2 da bomba, conduz a nível de oxigénio dissolvido no vinho duas vezes maior do que na velocidade 1. Inicialmente o teor de oxigénio passa de 0,1 mg/L para 1,0 mg/L, no tanque de origem, enquanto na velocidade 2 aumenta para 2,0 mg/L (Figura A.8.3). Deste modo se comprova que os resultados obtidos em vinho modelo e explorados no Capítulo 6, são reproduzidos na adega.

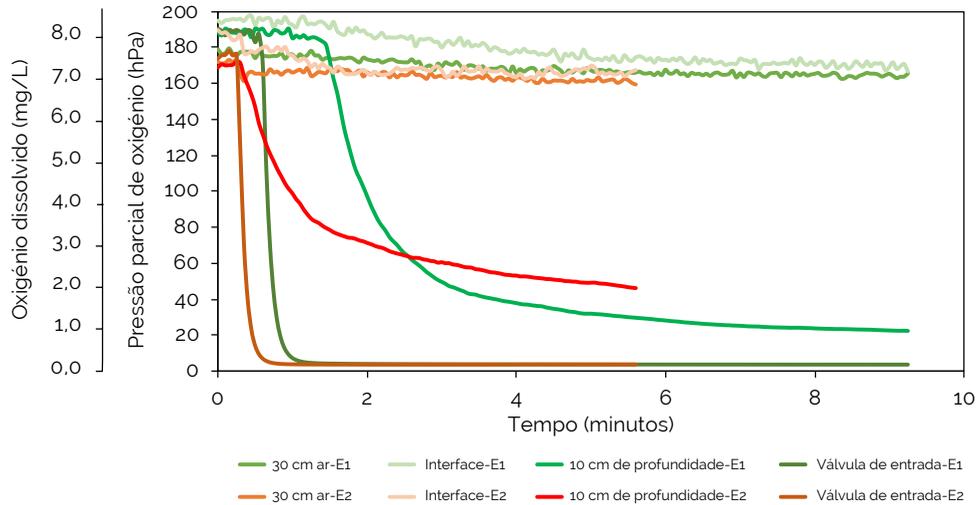


Fig. A.8.3.- Comparação das velocidades 1 e 2 no tanque -destino

Depois de confirmar que a escolha de um caudal baixo é mais aconselhável para a trasfega, foram trasfegados 5.250 litros de vinho para uma cuba, deslocando o oxigénio atmosférico das mangueiras e da bomba. O teste foi então repetido, com a mesma quantidade de vinho e também removendo o oxigénio da parte inferior do tanque-destino por injeção de 1.000 litros de Ar:CO₂ através da válvula inferior do tanque.

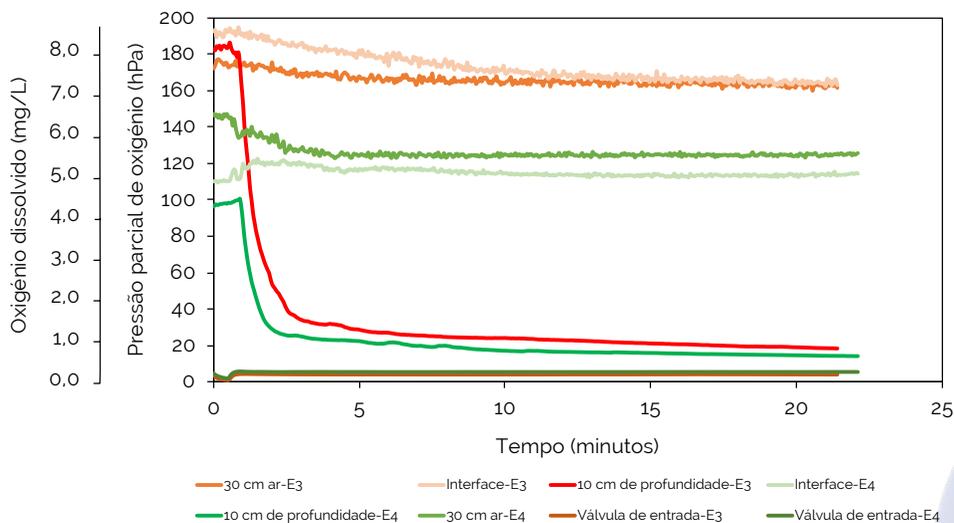


Fig. A.8.4.- Comparação entre inertização do tanque-destino e mangueiras ou apenas mangueiras

Na *Figura A.8.4*, pode ver-se a evolução dos níveis de oxigénio no tanque destino no curso dos ensaios E3 e E4.

Os teores de oxigénio no vinho na cuba destino (10 cm de profundidade) são claramente mais baixos assim que entra na cuba em E4, uma vez que a camada de gás impede a entrada de oxigénio do ar. Pelo contrário, em E3, o vinho que entra com um teor de oxigénio muito baixo fica saturado no início, na entrada no tanque que se encontra cheio de ar. Pode concluir-se que é aconselhável utilizar a velocidade mais baixa na bombagem para evitar um caudal elevado de vinho, assim como inertizar manguueiras e bomba com azoto e ainda injetar 25% do volume da cuba (através da válvula inferior) com um gás que permita a formação de uma camada isenta de oxigénio. As diferenças observadas entre situações sem utilização de gases e as que recorrem a gases inertes e adoptam baixa velocidade chegam a ser de 1,4 mg/L.

A.9.- Incorporação de oxigénio durante uma trasfega com um transporte em cisterna entre adegas

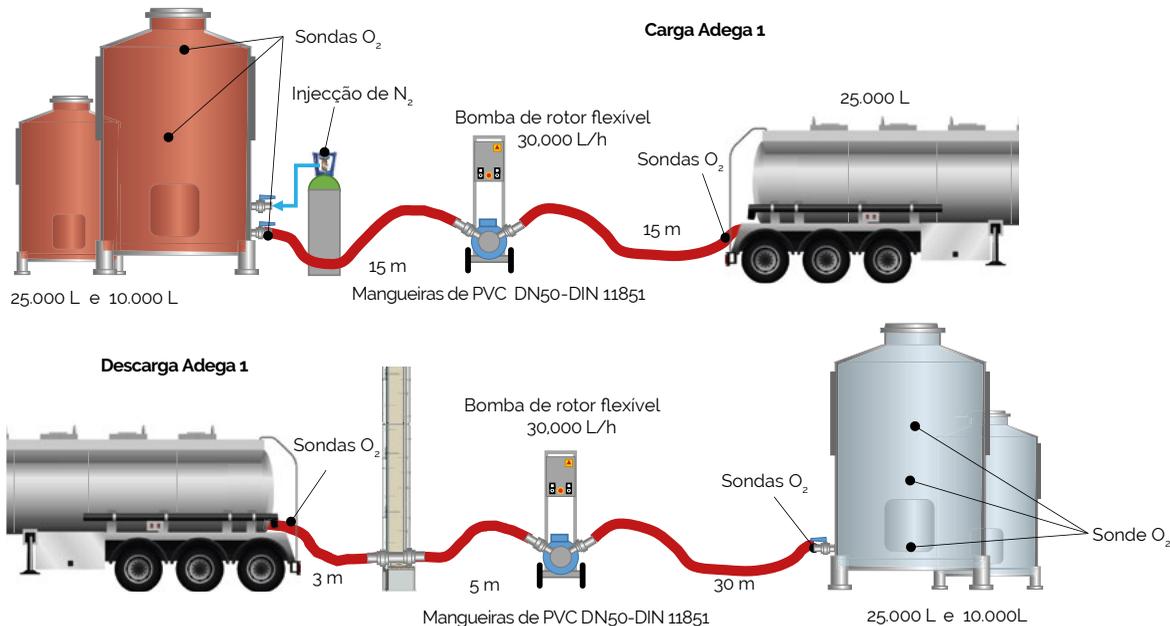


Fig. A.9.1- Esquema da situação inicial de trasfega de 25.000 litros (T1) e 10.000 litros (T2) de vinho Tempranillo com trasfega por camião-cisterna entre duas adegas. As condições de trabalho foram 20 °C e 927 mbar de pressão atmosférica para a primeira trasfega e 21,5°C e 930 mbar de pressão atmosférica para a segunda

A *Figura A.9.1* apresenta as condições em que foram efectuadas 2 trasfegas de vinho tinto da casta Tempranillo com transporte entre adegas (B1 e B2) em cisternaa compartimentada com uma capacidade de 25 000 litros. Num primeiro transporte, uma cuba de 25.000 litros foi trasfegada com a cuba cheia. Foi realizado um segundo transporte de 10.000 litros de uma segunda cuba da adega B1 com a cuba parcialmente cheia. Nos dois depósitos de origem das duas trasfegas, foi borbulhado N_2 durante todo o processo. Nas cubas de destino, não foi aplicada qualquer cobertura de gás para deslocar o oxigénio, nem foi removido ar das manguueiras utilizadas.

Nos tanques de origem e de destino de cada trasfega, os níveis de OD foram registados para diferentes pontos e no espaço de cabeça com o ar atmosférico à superfície do vinho, de forma análoga aos estudos de caso anteriores (*Figura A.9.1*). Além disso, foi colocada uma sonda para registar o teor de oxigénio na entrada e na saída do tanque. Foi utilizada uma bomba de impulsor com um caudal de 30.000-32.000 L/h e as mangueiras utilizadas foram de PVC tipo Espiroflex DN50 com conectores DIN 11851.

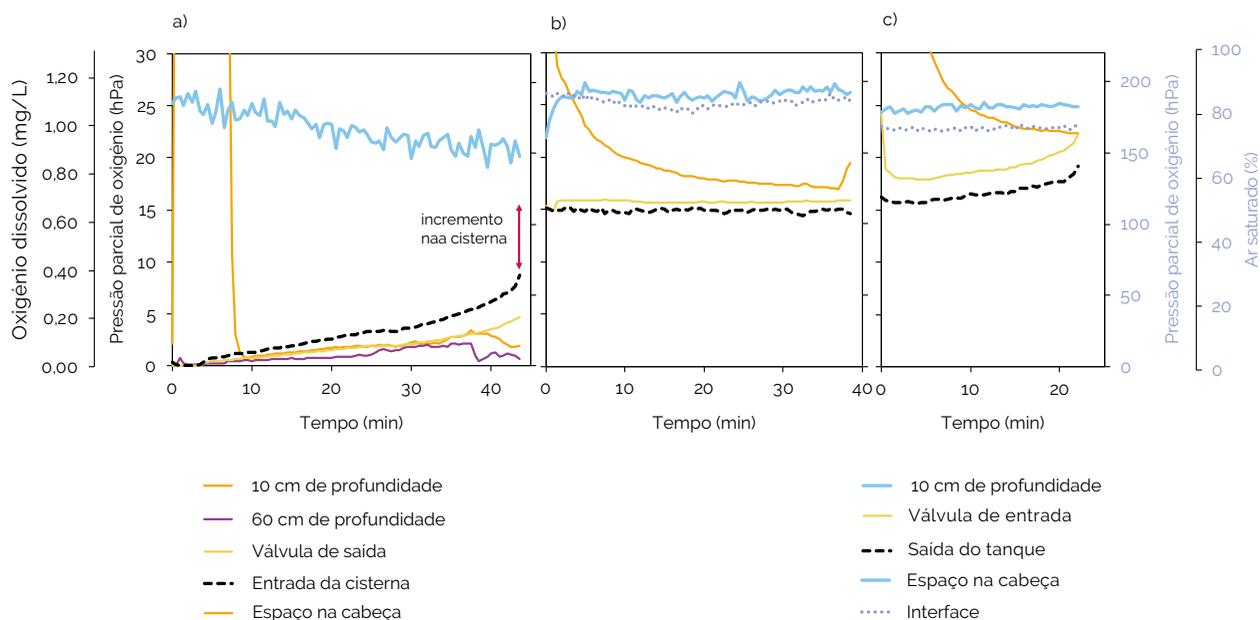


Fig. A.9.2.- Evolução do teor de oxigénio durante a primeira trasfega e o transporte de 25.000 litros em cisterna entre as adegas B1 e B2. a) cuba trasfegada e entrada da cuba, b) saída da cisterna e cuba vazia de 15.000 litros e c) saída da cisterna e cuba de 10 000 litros

A *Figura A.9.2* mostra o teor de oxigénio durante a transferência do vinho da cuba de origem de 25 000 litros para a cuba da adega B1 (*Figura A.9.2.a*), e a trasfega deste vinho desde a saída cisterna para a cuba de destino na adega B2 (*Figuras A.9.2.b e c*). Como se pode observar, o borbulhaento de N_2 no vinho da cuba de origem permitiu diminuir ligeiramente o teor de oxigénio no *headspace* ao longo do esvaziamento da cuba.

O referido *headspace* manteve valores entre 180 e 150 hPa, o que representa uma ligeira queda no nível de oxigénio de 95% para 80% de ar saturado. Assim, o N_2 borbulhado permitiu uma ligeira diluição do oxigénio no *headspace*.

À medida do vazamento da cuba, e apesar do borbulhar de N_2 , o vinho entrou na cisterna com teor de oxigénio crescente, devido ao aumento do volume do espaço vazio na cuba cujo *headspace* não está completamente isento de oxigénio.

Como era de esperar, o trajeto do vinho desde a válvula de saída da cuba de origem até à entrada da cisterna conduziu a um aumento do OD.

À medida que o vinho entrava na cisterna, o teor de oxigénio do vinho aumentou, o que se resultou do sistema de bombagem (conectores + mangueiras + bomba). Este aumento persistiu ao longo de toda a trasfega, o que retira a possibilidade de ter sido uma situação ocasional.

O primeiro transporte do vinho em cisterna, da adega B1 para a adega B2, registou um aumento considerável do teor de oxigénio no vinho, subindo de 0,34 mg/L para 0,66 mg/L, duplicando durante o transporte do vinho na cisterna (*Figura A.9.2*). Isto pode ser devido ao facto de não ter sido aplicado nenhum gás para remover o oxigénio, durante a entrada do vinho na cisterna cheia de ar.

Logo que o camião-cisterna chegou à adega B2 na primeira viagem, o vinho foi transferido para as duas cubas-destino, uma de 15 000 litros e outra de 10 000 litros. A incorporação de oxigénio desde a saída da cisterna até à entrada da cisterna de destino de 15 000 litros foi mínima (*Figura A.9.2.b*).

Como já foi observado noutros casos, a entrada do vinho na cuba foi o processo com maior aumento de oxigénio no vinho, especialmente durante os primeiros 10 minutos de trasfega devido à formação de turbulência, que provoca mais oxigénio do ar em contacto com o vinho (*Figura A.9.2.b*).

Resultados semelhantes foram registados na trasfega da cisterna para a cuba de 10 000 litros (*Figura A.9.2.c*) mas, neste caso, a incorporação de oxigénio no vinho foi maior. Isto deve-se ao facto de, tal como aconteceu durante o esvaziamento da cuba de origem, existir um maior espaço saturado de ar entre o vinho e o topo da cuba com conseqüente incorporação de oxigénio no vinho.

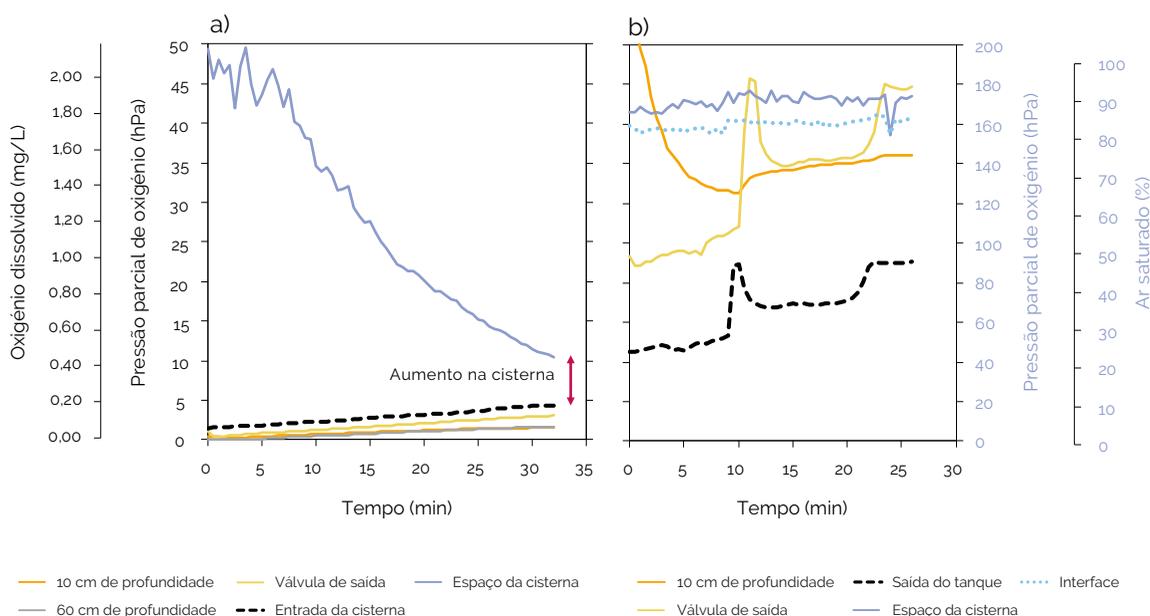


Fig. A.9.3.- Evolução do teor de oxigénio durante a segunda trasfega e o transporte de 10.000 litros em cisterna entre as adegas B1 e B2. a) cuba trasfegada e entrada na cisterna, b) saída cisterna e cuba vazia de 10.000 litros

A *Figura A.9.3* mostra a evolução do teor de oxigénio durante a segunda trasfega e o transporte de 10 000 litros de vinho entre as duas adegas. Os resultados obtidos são muito semelhantes aos da primeira trasfega. No entanto, neste caso, o borbulhar de N_2 teve um maior efeito protetor no espaço de cabeça da cuba de origem (*Figura A.9.3a*). O transporte do vinho entre as adegas conduziu a um novo aumento do teor de OD, uma vez o transporte do vinho começou na adega B1 com um teor de 0,19 mg/L apresentando 0,49 mg/L à chegada da adega B2 (*Figura 16.3b*). Isto deveu-se ao facto de, neste caso, a cisterna não estar completamente cheia de vinho: transportados 10.000 litros sendo a capacidade da cisterna de 25.000 litro.

Estudos de caso: B- BOTTLES

B.1.- Incorporação de oxigénio em vinho Verdejo durante a trasfega e o engarrafamento com injeção de CO₂

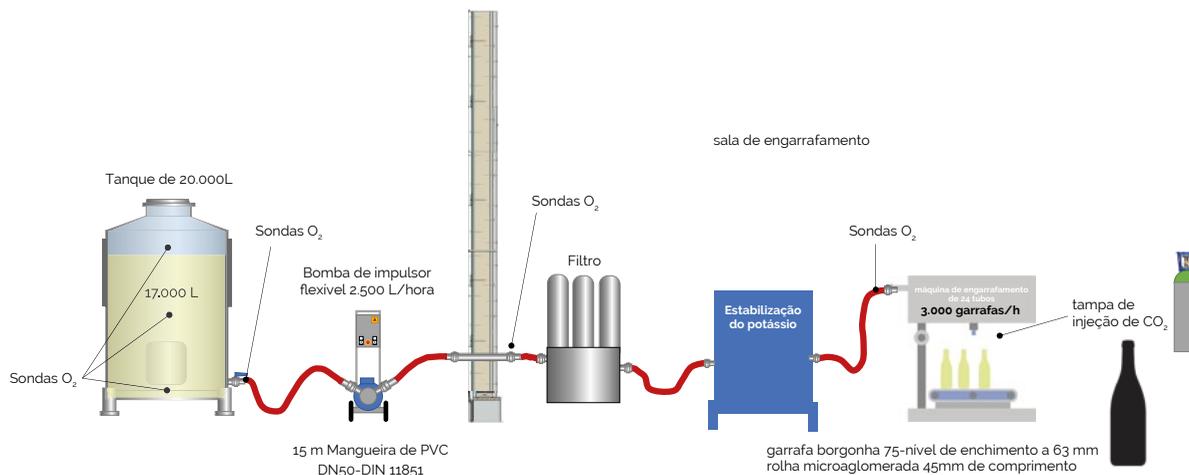


Fig. B.11.- Engarrafamento de um vinho Verdejo, temperatura ambiente= 15,1°C; Patm.-921 mbar; duração 2 dias

A medição da incorporação de oxigénio no vinho durante o transporte de 17.000 litros de vinho Verdejo da cuba de origem para a instalação de engarrafamento foi efectuada em diferentes pontos do percurso. A Figura B.12 mostra os resultados das medições de oxigénio no vinho da cuba de 20.000 litros durante o seu esvaziamento. Verifica-se que o vinho mantinha valores médios de oxigénio dissolvido de 0,1 mg/L a uma profundidade de 60 cm, no entanto foram adicionados restos de vinho de outra cuba 6 horas após o primeiro dia de engarrafamento, o que aumentou o nível de oxigénio para 0,8 mg/L. Estes mesmos valores observam-se no vinho à saída da cuba (sonda da válvula de saída).

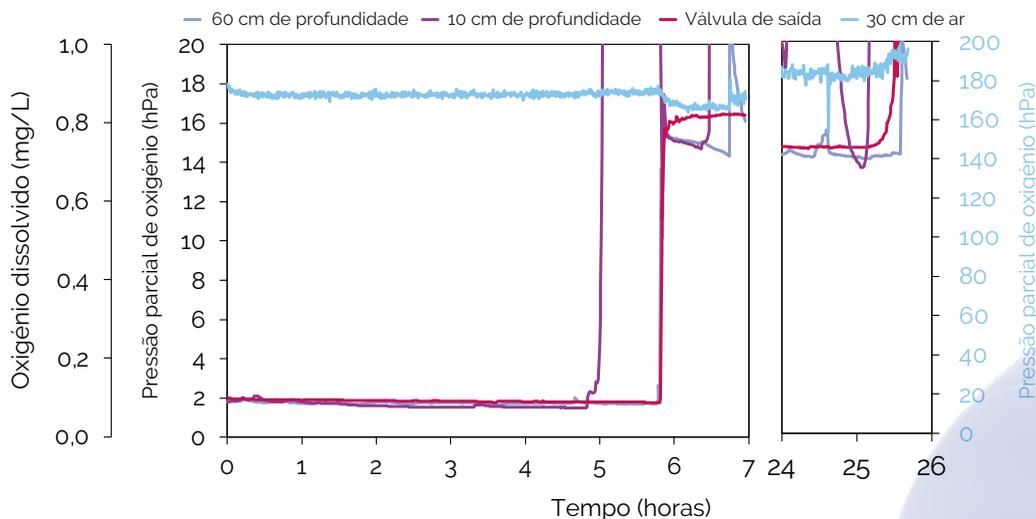


Fig. B.12.- Medições de oxigénio no tanque trasfegado

A sonda 10 cm imersa no vinho indica valores de OD mantidos a 0,1 mg/L no primeiro dia. No entanto, sobe a 1 mg/L no segundo dia, porque o espaço vazio do tanque foi preenchido com ar, sendo o oxigénio respetivo dissolvido no vinho durante a noite. O vinho sai da cuba com uma média de 0,16 mg/L.

Às 6 h observa-se também um aumento de 0,7 mg/L de oxigénio devido à adição de vinho de outro tanque.

O nível de oxigénio dissolvido no vinho foi controlado à saída do tubo fixo, à entrada do filtro e à entrada da unidade de engarrafamento.

A *Figura B.13* mostra que, à medida que o vinho progride, a concentração OD aumenta de 0,1 mg/L nas primeiras horas para 2 mg/L no início do segundo dia (t=24 h) pelo motivo acima mencionado.

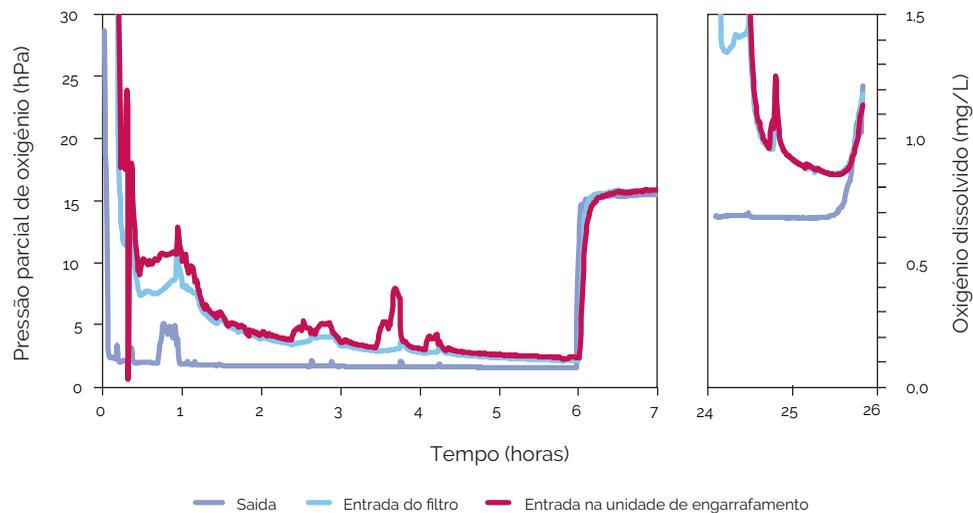


Fig. B.13.- Medições de oxigénio no tanque-destino

As medições efectuadas à saída do engarrafamento são apresentadas na *Figura B.14.*, para esse efeito foram colocadas 24 garrafas equipadas com sensores de oxigénio em 6 momentos diferentes durante o engarrafamento, o que permitiu concretizar 144 medições recolhendo garrafas de cada bico da enchedora.

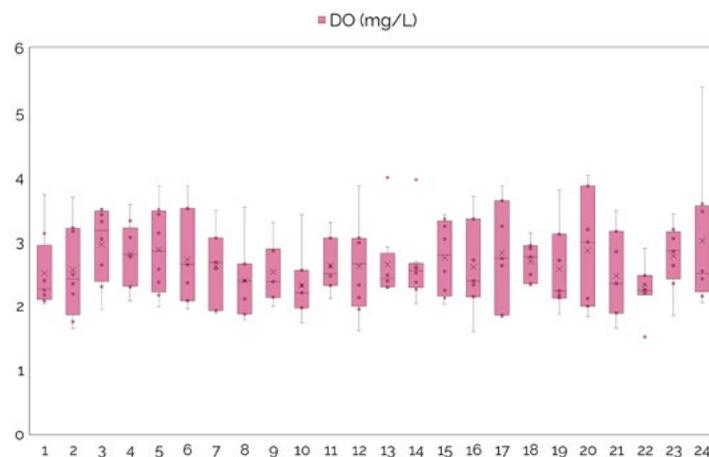


Fig. B.14a.- Medições de oxigénio dissolvido (mg/L) nas garrafas de cada um dos 24 bicos da enchedora durante todo o processo de enchimento.

Os valores de OD reflectem a incorporação de oxigénio no vinho desde a cuba de trasfega até ao enchimento, variando entre 1,5 mg/L e 5,4 mg/L (Figura B.14a). Observa-se que a menor variabilidade foi encontrada nas garrafas provenientes dos tubos 14 e 22, enquanto as maiores diferenças foram encontradas no vinho das garrafas provenientes dos bicos 17 e 20.

Analisando o efeito nos diferentes momentos do enchimento (Figura B.14b), observa-se um aumento de OD nas garrafas no final do turno, devido à incorporação de ar no vinho na cuba a terminar. O esvaziamento da cuba é acompanhado pela entrada de ar, cujo oxigénio é incorporado no vinho. O oxigénio medido no *headspace* apresenta uma variabilidade entre as diferentes garrafas, com teores que vão de 0,8 mg/L a 1,6 mg/L ao longo do processo de engarrafamento, apresentando um teor médio próximo de 1 mg/L.

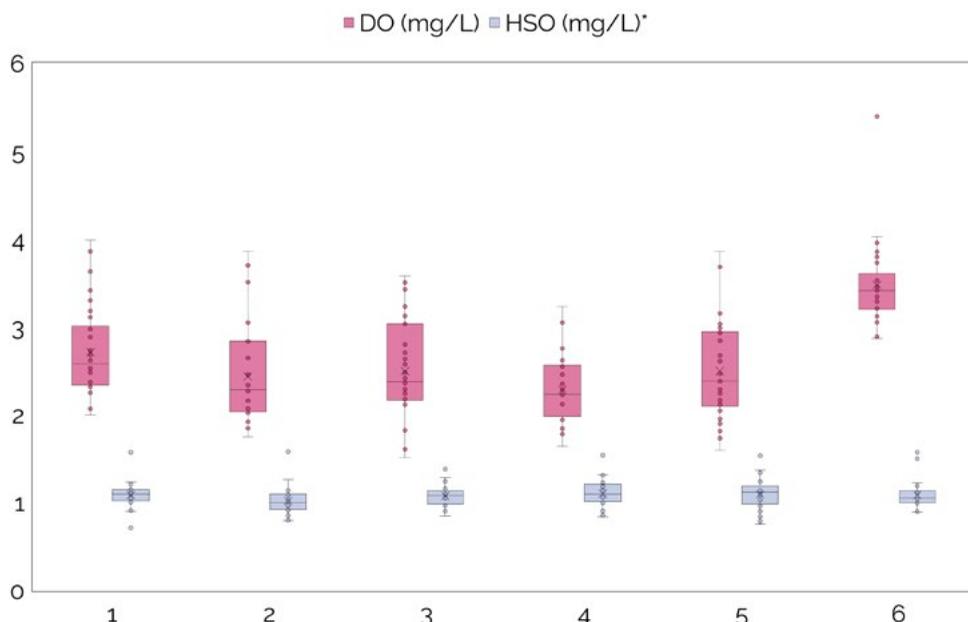


Fig. B.14b.- Medidas nas garrafas representativas de todas os bicos da enchedora em 6 momentos diferentes

Verificaram-se diferenças entre garrafas nos dois dias de trabalho, constatando-se que no primeiro dia 64% do vinho da cuba foi engarrafado, com teores entre 2,3 e 2,7 mg/L de oxigénio dissolvido, e 1 a 1,1 mg/L de HSO. No entanto, no segundo dia, observou-se um aumento significativo, até 3,5 mg/L de oxigénio dissolvido e 1,1 mg/L de HSO. Estes resultados indicam a taxa total de oxigénio recebido no engarrafamento: no primeiro dia, 27% das garrafas foram engarrafadas com uma TPO entre 3,4 e 3,5 mg/L, e 37% das garrafas foram engarrafadas com níveis entre 3,6 e 3,8 mg/L; no segundo dia, os níveis aumentaram e 36% das garrafas foram engarrafadas com 4,6 mg/L.

B.2.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega com injeção de N₂ e filtração sob vácuo no engarrafamento de vinho Verdejo I

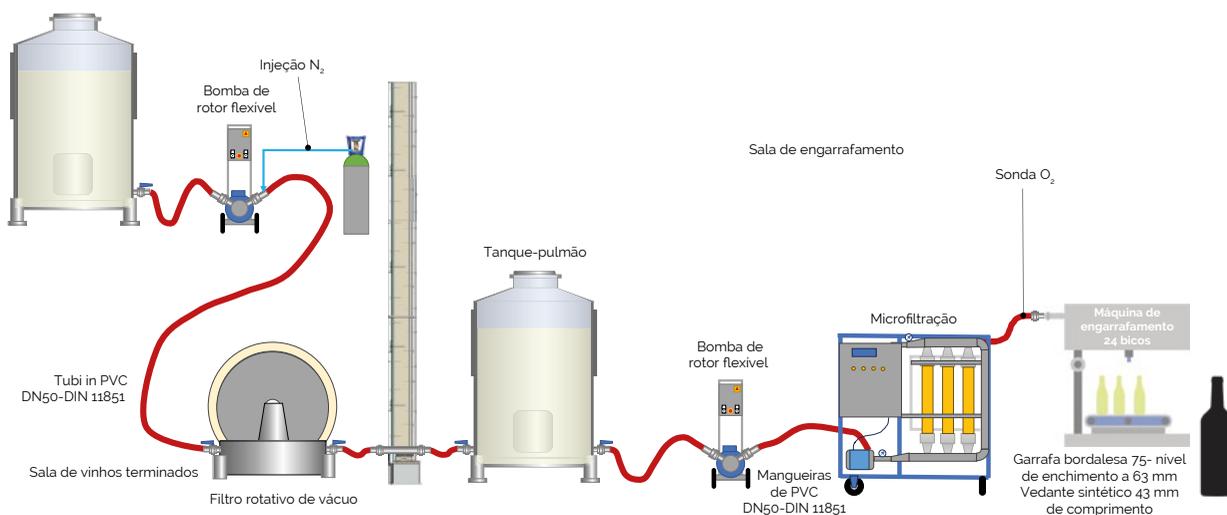


Fig. B.2.1.- Engarrafamento de um vinho Verdejo, temperatura ambiente = 14,1°C; Patm. = 932 mbar; duração 1 dia

A monitorização do oxigénio dissolvido durante o movimento do vinho do tanque de origem para a garrafa define o oxigénio dissolvido no vinho recém-engarrafado (Figura B.2.1). A Figura B.2.2 mostra o oxigénio dissolvido no vinho que entra na máquina de engarrafamento durante um dia de trabalho. No início do dia, os níveis são elevados devido ao arrastamento do ar contido nas mangueiras e observa-se que em poucos minutos o vinho entra na máquina de engarrafamento com cerca de 8 hPa (0,4 mg/L) de oxigénio.

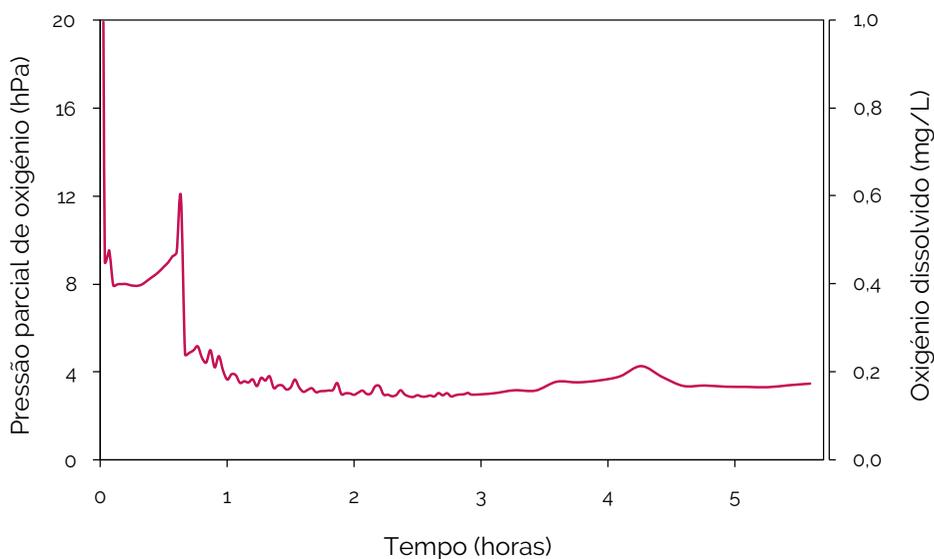


Fig. B.2.2.- Medições do oxigénio dissolvido no vinho à entrada da unidade de engarrafamento

Durante o dia do engarrafamento, o vinho entra na máquina de engarrafamento com uma média de 4 hPa (0,2 mg/L) de oxigénio dissolvido.

Juntamente com as garrafas utilizadas na adega, foram colocadas garrafas transparentes equipadas com sensores que permitem avaliar o oxigénio dissolvido no vinho, de forma a comprovar o oxigénio incorporado no vinho na unidade de engarrafamento, incluindo o oxigénio no *headspace*.

As medições foram efectuadas ao longo do dia de engarrafamento avaliando ainda o desempenho dos diferentes bicos da máquina de enchimento, neste caso 24 bicos com 6 cabeças rolhadoras. Para

o efeito, foram incorporadas 30 garrafas equipadas com sensores em dois momentos diferentes, o que permitiu efetuar medições representativas de garrafas de cada bico.

A *Figura B.2.3a* mostra os resultados obtidos a partir das medições de oxigénio dissolvido no vinho e no espaço de cabeça das garrafas de cada uma das condutas. Verifica-se que nalguns bicos de enchimento a variabilidade é muito elevada (bicos 16, 17 e 22), em comparação com as posições 11, 15, 19 e 20, que apresentam a menor variabilidade. Estas situações fazem com que no engarrafamento deste tanque se originem tanto garrafas com 4 mg/L de oxigénio dissolvido como outras com 1,3 mg/L.

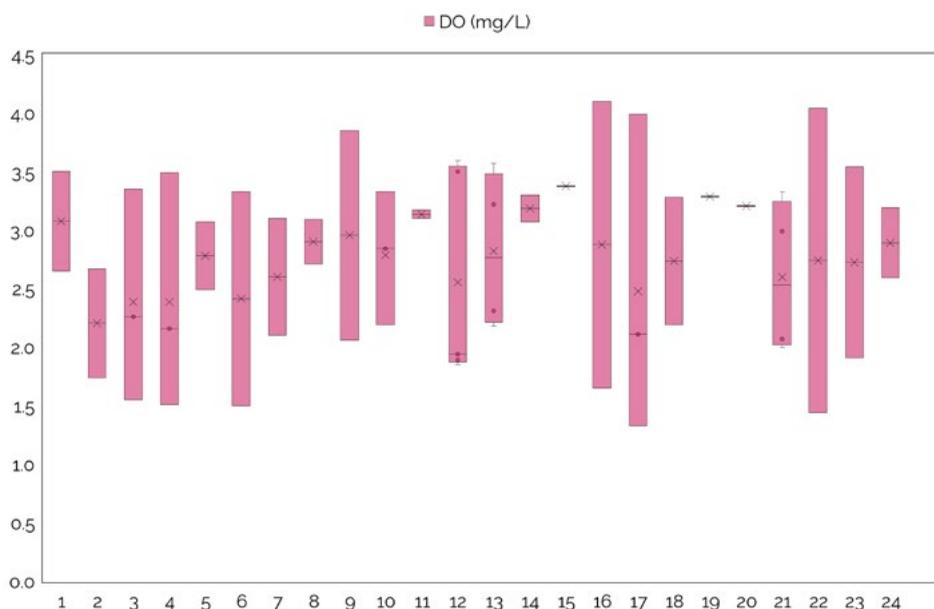


Fig. B.2.3a. - Medições nas garrafas representativas dos **diferentes canos de enchimento durante o processo de engarrafamento**

Verificou-se que o vinho engarrafado na primeira hora tem um nível mais elevado de oxigénio dissolvido (isso deve-se ao facto do movimento inicial do vinho em direção à máquina de engarrafamento, arrastar o ar contido nas manguerias, com consequente incorporação de oxigénio do ar (*Figura B.2.3b*)). Quando o circuito está cheio de vinho, observa-se uma redução significativa do oxigénio dissolvido no vinho engarrafado, apresentando diferenças de mais de 1 mg/L no vinho dos dois momentos analisados.

A máquina de engarrafamento utilizada tem 6 cabeças de rolhadora e os resultados indicam que existem diferenças estatisticamente significativas entre elas (*Figura B.2.3c*). Assim, o ponto 6 proporciona níveis de oxigénio no *headspace* significativamente mais elevados do que os outros pontos de rolhamento.

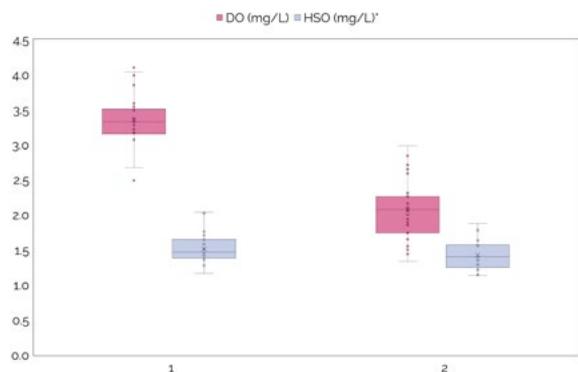


Fig. B.2.3b. Medições nas garrafs de todos os bicos em **2 momentos diferentes**

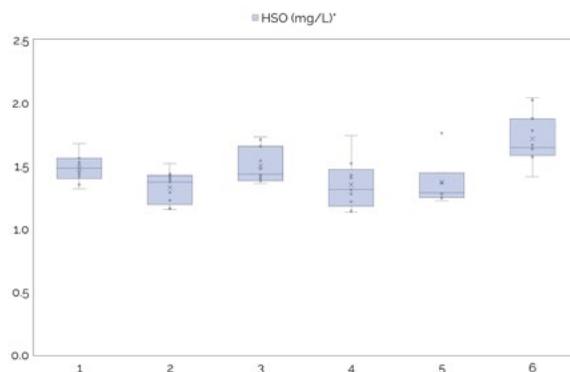


Fig. B.2.3c. Medições no espaço vazio de garrafas provenientes das **diversas cabeças de rolamento**

De um modo geral, verificou-se que o oxigénio total presente nos vinhos acabados de engarrafar é de 4,2 mg/L, dos quais 65% correspondem ao oxigénio dissolvido incorporado no enchimento da garrafa (2,7 mg/L), e 1,5 mg/L (35%) presente no *headspace*.

B.3.- Incorporação de oxigénio durante trasfega com injeção de N₂ e filtração sob vácuo no engarrafamento sob vácuo de vinho Verdejo II

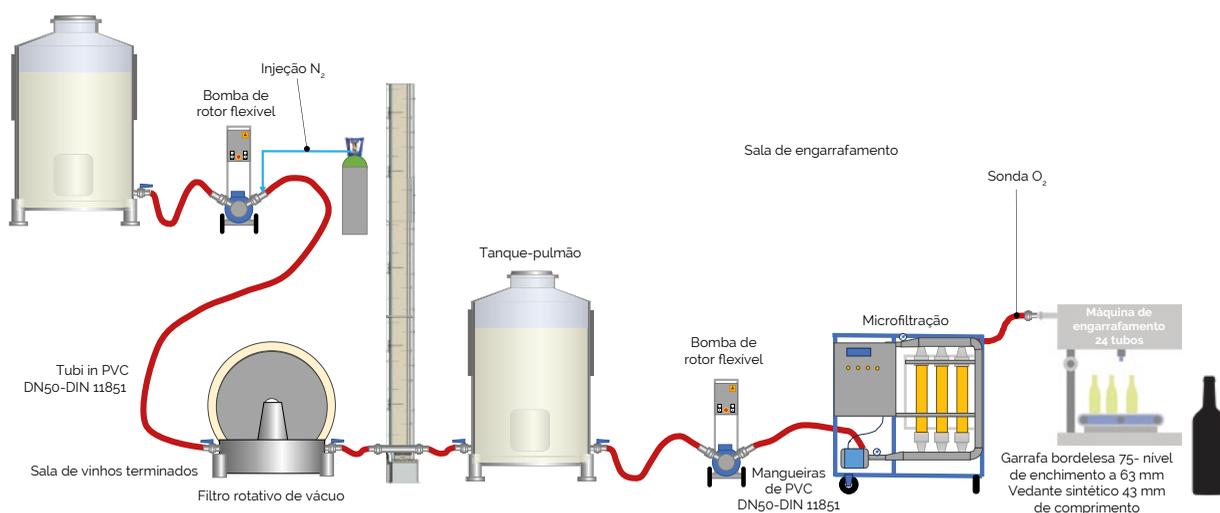


Fig. B.3.1.- *Trasfega de um vinho Verdejo, temperatura ambiente-17°C; Patm.- 938 mbar; duração 1 dia.*

Realizou-se o estudo da incorporação de oxigénio em vinho branco cuja medição de oxigénio dissolvido à entrada do equipamento de microfiltração é apresentada na *Figura B.3.2*.

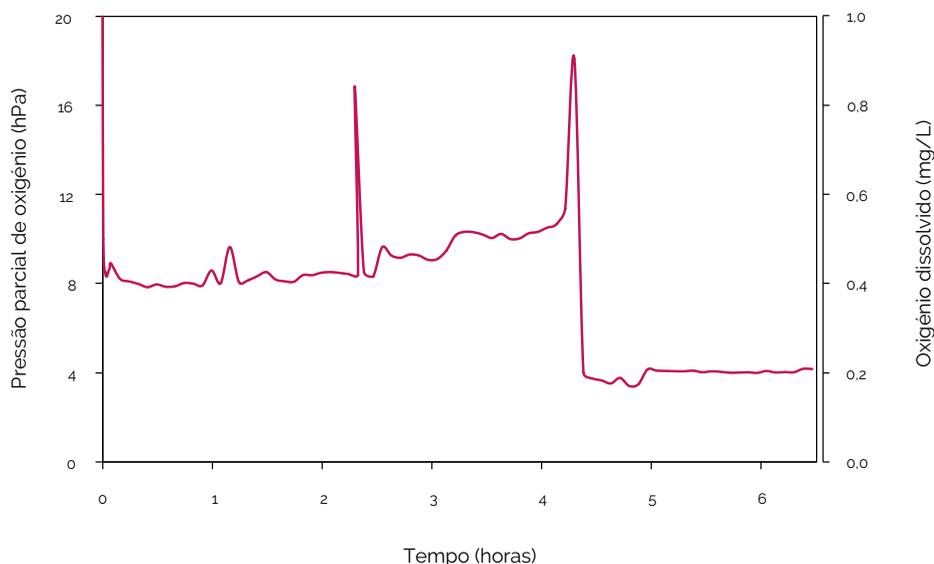


Fig. B.3.2.- Medições do oxigénio no vinho à entrada da unidade de microfiltração

A sonda de medição de oxigénio colocada à entrada do equipamento de microfiltração registou valores médios de 0,5 mg/L durante todo o processo de engarrafamento (*Figura B.3.2*), com valores mais baixos, atingindo valores de 0,2 mg/L no final do dia de engarrafamento em virtude do equipamento se encontrar em regime .equilibrado.

Ocasionalmente, foram observados valores elevados, possivelmente devido a paragens do sistema. Após 4 horas de filtração, verificou-se uma descida significativa do nível de oxigénio dissolvido, de 0,5 para 0,2 mg/L, possivelmente devido à injeção de azoto.

O controlo do oxigénio incorporado no vinho engarrafado efectivou-se através da medição do oxigénio no *headspace* e no vinho de diferentes garrafas colocadas na linha de engarrafamento. A *Figura B.3.3a* mostra os dados obtidos nas garrafas provenientes das diferentes canos da enchedora.

As medições foram efectuadas adicionando 24 garrafas em 3 momentos diferentes do dia, sendo cada uma das 24 garrafas cheias com cada um dos 24 bicos. Os resultados permitiram avaliar o nível de oxigénio nas garrafas no início do dia (ciclo 1), quando a máquina de engarrafamento estava em funcionamento (ciclo 2) e no final do dia de engarrafamento (ciclo 3). Estas medições foram feitas em pressão parcial de oxigénio (hPa), que foram posteriormente transformadas em mg/L no caso do OD, e no caso do HSO, expressas em mg/L, assumindo total dissolução no vinho.

O teor de oxigénio dissolvido mostra o oxigénio incorporado no movimento e no engarrafamento do vinho, tendo variado entre 1,6 e 3,9 mg/L, com diferenças significativas no oxigénio dissolvido no vinho de garrafas provenientes de diferentes bicos, pelo que em alguns casos há uma grande variabilidade (bicos 7, 8, 17) do que noutros (canos 4, 9 e 15). O oxigénio incorporado no *headspace* varia entre 0,9 e 2,4 mg/L, o que resulta das variações no rolhamento.

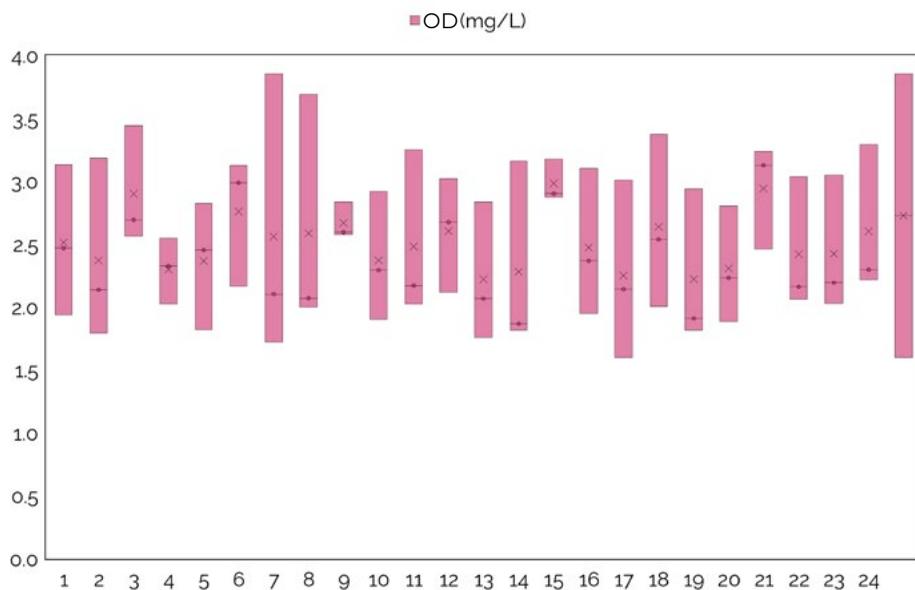


Fig. B.3.3a.- Medidas obtidas nas garrafas dos diferentes bicos ao longo do processo de engarrafamento

A Figura B.3.3b indica que no início do dia o vinho engarrafado tem um nível significativamente mais elevado de oxigénio total, tanto no *headspace* como dissolvido no vinho. As observações de oxigénio das garrafas recolhidas a cada hora ao longo do engarrafamento, indicam que, em média, o vinho branco foi engarrafado com um TPO (soma de OD mais HSO) de 4,1 mg/L, sendo 61% (2,5 mg/L) provenientes do oxigénio dissolvido e 39% (1,6 mg/L) do oxigénio do *headspace*. No entanto, podem encontrar-se garrafas com um TPO de 5,6 mg/L e outras com 2,6 mg/L.

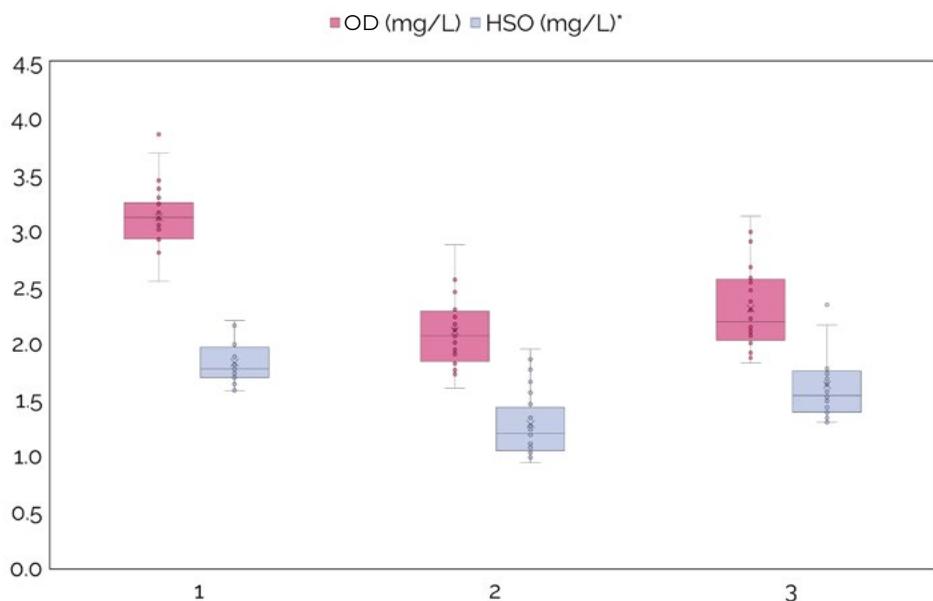


Fig. B.3.3b.- Medidas obtidas nas garrafas representativas de todos os bicos da enchedora e em 3 momentos diferentes do dia de engarrafamento

B.4.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega com cobertura de N₂ e engarrafamento sob vácuo com injeção de N₂ de vinho Verdejo

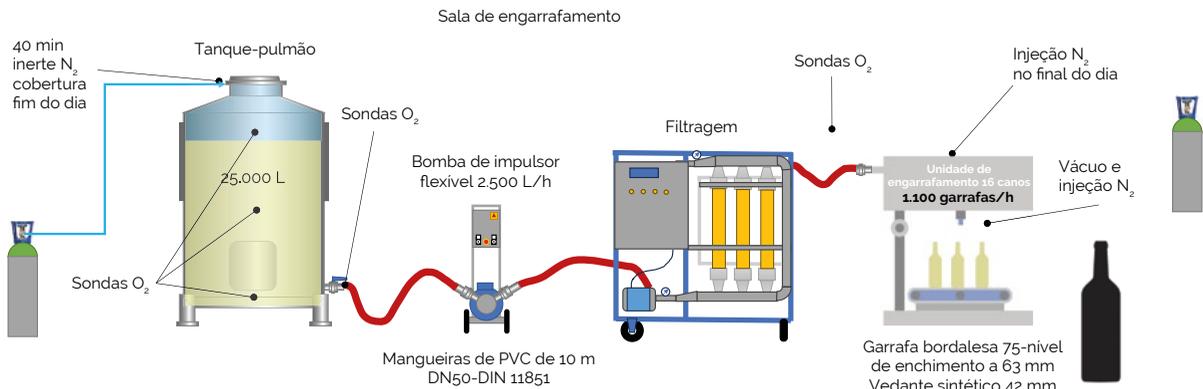


Fig. B.4.1.- Trásfega de um vinho Verdejo, temperatura ambiente= 14°C, Patm.= 921 mbar; duração 5 dias

A Figura B.4.2 mostra o teor de oxigénio do vinho medido à entrada da instalação de engarrafamento durante os 5 dias de engarrafamento. No trajeto entre o depósito-pulmão e a máquina de engarrafamento, verifica-se que, o vinho recebe oxigénio principalmente ao início do dia de trabalho.

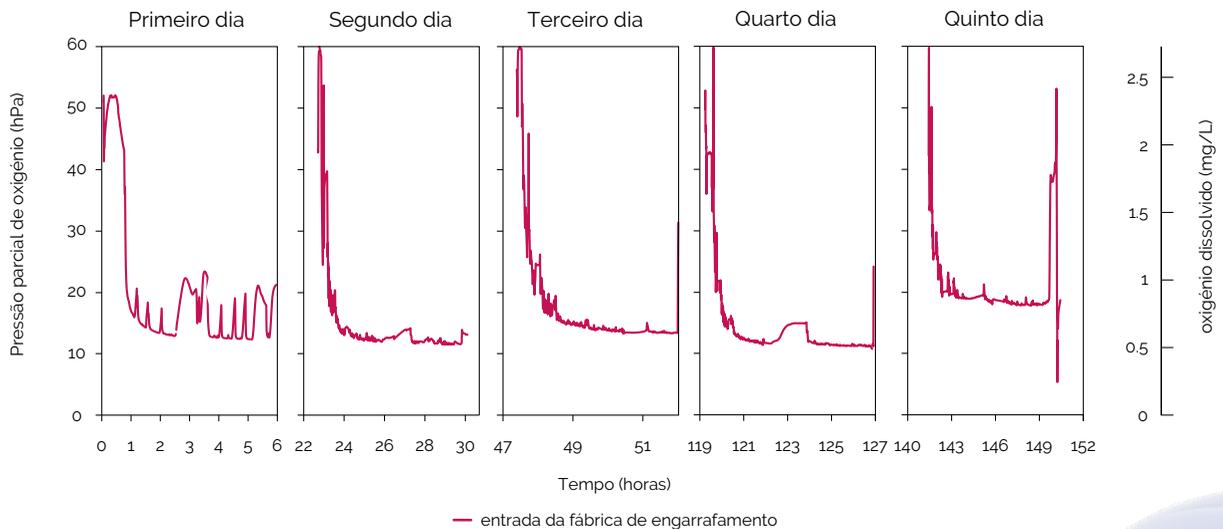


Fig. B.4.2.- Medições do oxigénio dissolvido no vinho à entrada da instalação de engarrafamento

Observa-se que há acréscimos periódicos de oxigénio, especialmente no primeiro dia de engarrafamento, que podem atingir um aumento pontual de 0,35 mg/L, devidos às paragens para colocação de garrafas, para almoços ou ajustes diversos. Tanto no início como no final do dia, observa-se um aumento de oxigénio

pela incorporação de ar bombeado através da mangueira para a máquina de engarrafamento. Em média, o vinho da cuba de origem chega à máquina de engarrafamento com 0,9 mg/L de oxigénio dissolvido, com variações entre dias de 0,8 e 1,1 mg/L, quantidade que se somará às adições durante o processo de enchimento e arrolhamento.

A avaliação do oxigénio recebido pelo vinho acabado de engarrafar é efectuada graças à colocação de 16 garrafas transparentes equipadas com sensores que permitem medir o oxigénio sem alterar o vinho. A *Figura B.4.3a* apresenta o oxigénio dissolvido nas garrafas que foram cheias com vinho por cada um dos 16 bicos durante os 5 dias de engarrafamento.

O vinho em garrafa apresentava teores de oxigénio dissolvido entre 2 e 3,5 mg/L, o que indica uma incorporação de 1 a 2,5 mg/L na instalação de engarrafamento. Nalguns casos, atingiu níveis de 4 e 5 mg/L.

Não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre a utilização de um ou de outro cano da enchedora, e destaca-se a grande variabilidade encontrada no oxigénio dissolvido do vinho, com diferenças até 3 mg/L entre garrafas, e variando entre 2 mg/L e 5 mg/L.

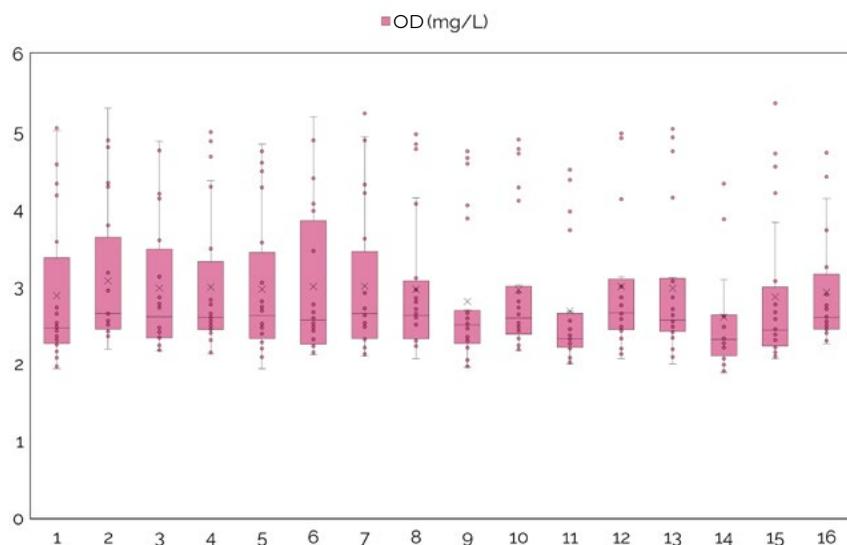


Fig. B.4.3a.- Análise das medições das garrafas representativas dos diferentes bicos ao longo do processo de engarrafamento

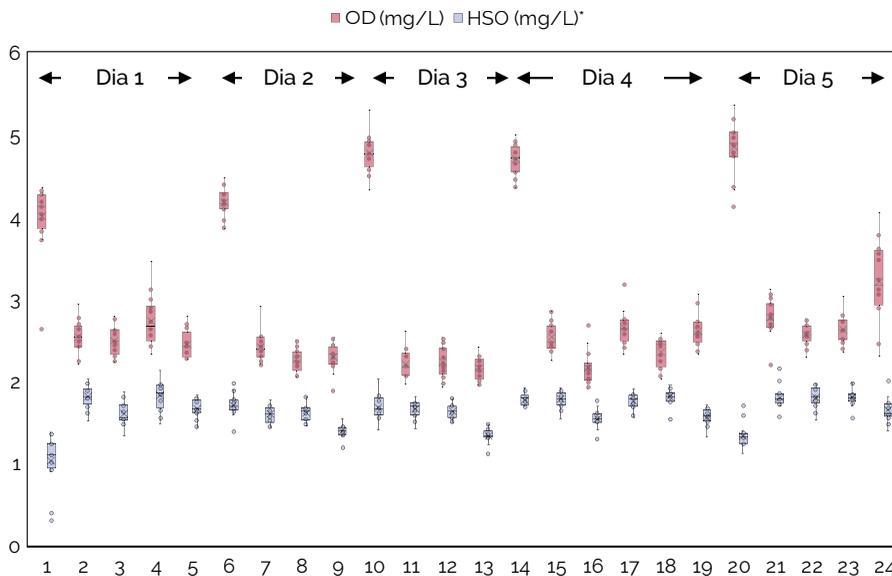
A análise dos resultados obtidos nos 24 tempos de engarrafamento amostrados (*Figura B.4.3b*) revela a importância das primeiras horas de engarrafamento, como descrito acima. Nos 5 dias de engarrafamento, observa-se que o teor de oxigénio dissolvido do vinho das garrafas nas primeiras horas é significativamente mais elevado, com níveis de 4 mg/L no primeiro dia e 4,8 no último dia, face aos valores (entre 2,8 e 3,5 mg/L) registados noutras horas de cada dia. Considerando a capacidade produtiva, garrafas/hora, pode estimar-se que as primeiras 1300 garrafas de cada dia poderiam conter até 27% mais oxigénio do que as restantes garrafas engarrafadas em cada dia. Por outro lado, é de salientar a incorporação de oxigénio no final do engarrafamento do último dia, até 3,2 mg/L, devido à bombagem conjunta de ar e do pequeno volume de vinho que permanece no depósito praticamente vazio e, portanto, cheio de ar.

No que diz respeito ao oxigénio do *headspace*, foram observadas diferenças nos distintos momentos de engarrafamento, com garrafas a apresentarem 0,31 mg/L versus 2,2 mg/L, possivelmente devido a um desajuste na injeção de N_2 .

A variação do oxigénio total recebido no engarrafamento (TPO) varia mais de 4 mg/L entre garrafas, havendo garrafas com 3 mg/L e outras com 7 mg/L, desde o início dos dias de engarrafamento.

Esta diferença no teor de TPO repercutiu-se principalmente nos 5.500 L que foram engarrafados no último dia, pelo que em cerca de 7.300 garrafas o teor de oxigénio foi cerca de 11,5% superior ao das garrafas processadas nos dois primeiros dias.

Em resumo, 25.000L de vinho foram engarrafados com uma média de oxigénio total de 4,6 mg/L, sendo 2,9 mg/L (62%) de oxigénio dissolvido e 1,7 mg/L (38%) dno *headspace*. No entanto, durante o processo, foram encontradas garrafas com diferenças de até 2,8 mg/L no TPO, cujos vinhos evoluirão de forma muito diferente até chegarem ao consumidor. Assim, 5% das garrafas foram encontradas com TPO entre 6,2 e 6,5 mg/L em comparação com 7% com níveis significativamente mais baixos (3,7 mg/L).



B.5.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega e o engarrafamento com CO₂ de vinho Verdejo

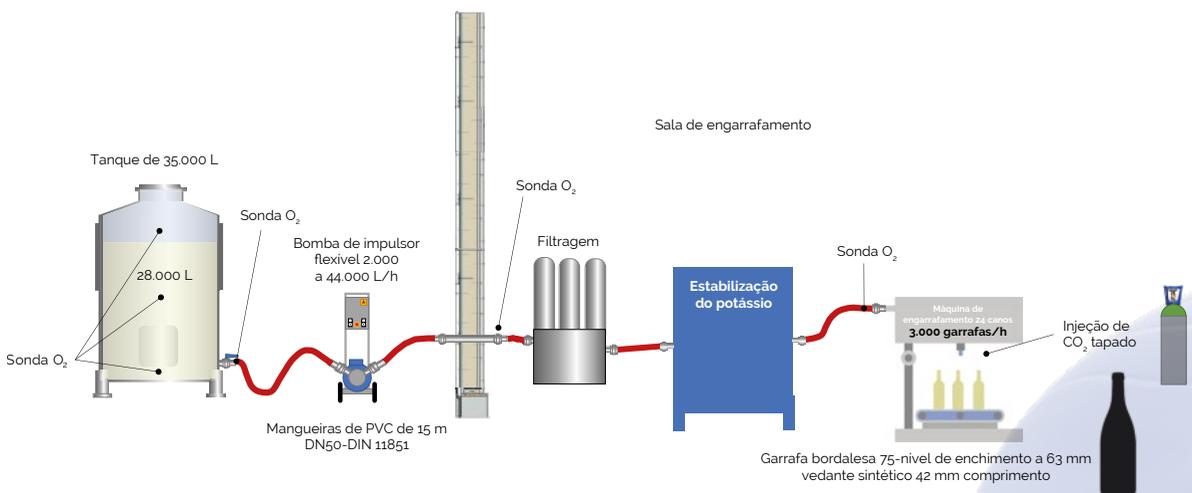


Fig. B.5.1.- Trasfega de um vinho Verdejo, temperatura ambiente- 16,4°C; Patm- 934 mbar; duração 3 dias

O controlo do nível de oxigénio em diferentes pontos dos 28 000 L de vinho ao longo do esvaziamento da cuba original, é apresentado na *Figura B.5.2*. Pode ver-se que o espaço livre na cuba de 35.000 L é ar (170 hPa), cujo oxigénio está em contacto com a superfície do vinho. No que diz respeito ao nível de oxigénio no vinho a 60 cm e a 10 cm abaixo da superfície, observa-se que este se mantém abaixo de 0,1 mg/L durante o primeiro dia de engarrafamento. No entanto, no início do segundo dia, observa-se um aumento até 0,3 mg/L no nível de oxigénio no vinho em contacto com o *headspace* (ar) (sonda a 10 cm).

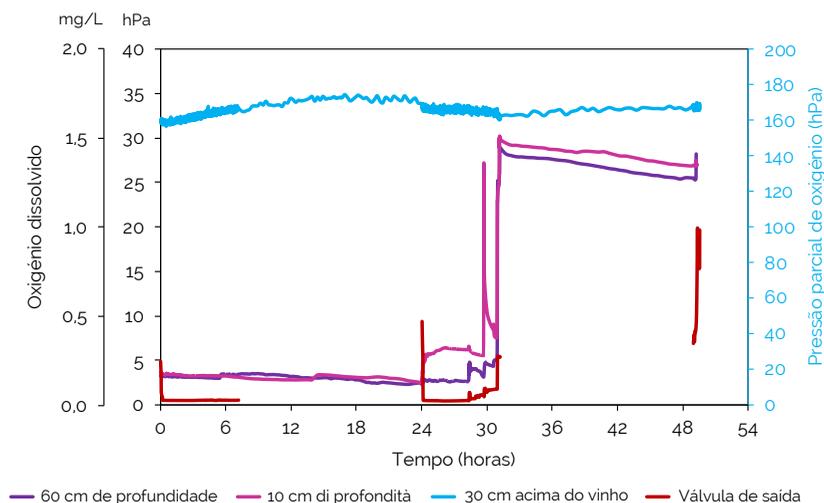


Fig. B.5.2.- Medições de oxigénio no tanque trasfegado

No final do segundo dia de engarrafamento, verificou-se um aumento significativo de oxigénio (sonda a 10 cm) atingindo 1,4 mg/L, devido à adição de 500L de vinho de outro tanque. Esta operação provocou um aumento de até 1,5 mg/L de oxigénio, registado nas sondas que medem o OD a 10 cm e a 60 cm de profundidade, com níveis de oxigénio entre 1,3 e 1,5 mg/L no vinho até ao fim do engarrafamento.

A monitorização da incorporação de oxigénio nos 28.000 L de vinho durante o seu percurso desde a cisterna de origem até à instalação de engarrafamento é apresentada na *Figura B.5.3*. As leituras de oxigénio à entrada desta instalação revelaram um nível inicial de 1 mg/L que desceu para 0,2 mg/L, e apresenta incrementos de 0,2 mg/L devido a paragens e descansos durante os dois primeiros dias de engarrafamento.

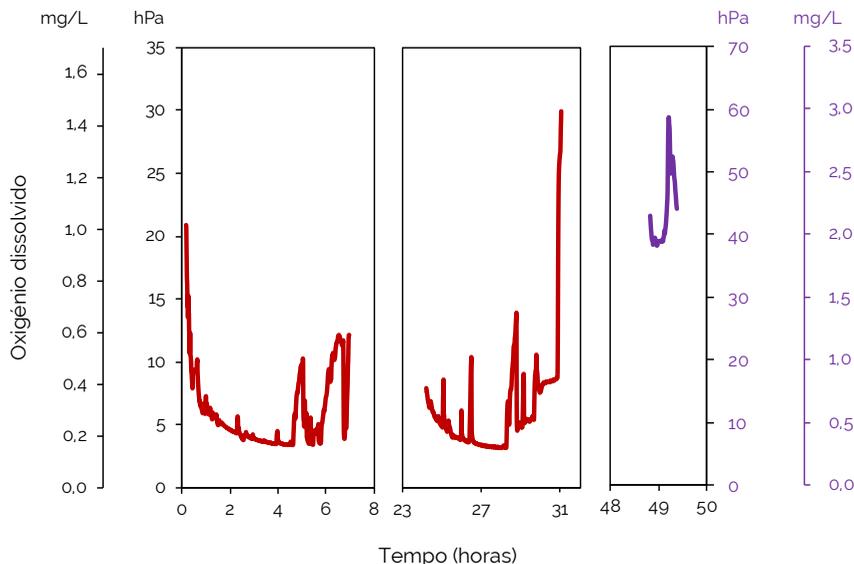


Fig. B.5.3.- Medições de oxigénio no vinho à entrada da instalação de engarrafamento

No final do segundo dia, observa-se o aumento de oxigénio acima mencionado, devido à adição de 500 litros de vinho de outro tanque.

No final do engarrafamento, no terceiro dia, quando já havia pouco vinho no depósito, os níveis de oxigénio registados na sonda de entrada da instalação de engarrafamento aumentaram para 3 mg/L.

O vinho chegava à unidade de engarrafamento com um nível médio de oxigénio dissolvido de 0,9 mg/L.

O controlo do oxigénio incorporado em cada garrafa durante o engarrafamento foi efectuado através da medição de 24 garrafas em 11 pontos diferentes do processo. O OD do vinho na garrafa revela a incorporação de oxigénio no vinho durante os diferentes processos pelos quais passa até à máquina de rolar. A *Figura B.5.4a* mostra que alguns vinhos têm 2 mg/L e outros o dobro, 5,4 mg/L de oxigénio dissolvido na garrafa, com maior variabilidade nalguns canos (3, 8, 14, 23) do que noutros (1, 5, 16, 20).

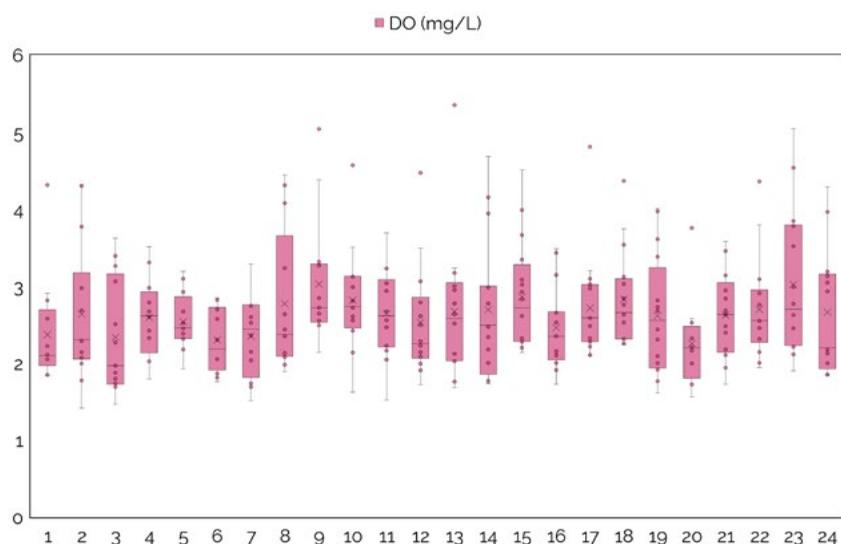


Fig. B.5.4a.- Medições do oxigénio dissolvido no vinho das garrafas dos diferentes canos durante todo o processo de engarrafamento.

Os resultados do OD avaliados em diferentes momentos indicam que a incorporação de oxigénio nos últimos litros bombeados para a enchedora aumentou, possivelmente devido à entrada de ar com impacto no valor de OD do vinho engarrafado (momento 11, *Figura B.5.4b*). A medição do HSO mostra o oxigénio no espaço de cabeça que potencialmente passará para o vinho. Os resultados indicam, em algumas garrafas, níveis de 0,9 mg/L, enquanto noutras o triplo, 2,7 mg/L (*Figura B.5.4b*).

Globalmente, 27% das garrafas apresentavam teores de HSO de 1,2 e 1,4 mg/L, correspondentes ao primeiro dia de engarrafamento. No entanto, no segundo dia, 73% das garrafas apresentavam um aumento de 1,7 e 1,9 mg/L. No que diz respeito ao oxigénio dissolvido, aos 0,9 mg/L existentes nos vinhos à chegada ao engarrafamento adicionaram-se 1,5 e 2,7 mg/L nos diferentes momentos do engarrafamento. Assim, em 41% das garrafas o vinho apresentava entre 2,2 e 2,5 mg/L de oxigénio dissolvido, e em 59% das garrafas o vinho apresentava quantidades superiores, entre 2,6 e 3,6 mg/L.

Em resumo, o oxigénio total recebido pelos vinhos engarrafados (TPO) deve-se em maior proporção ao oxigénio dissolvido do que ao oxigénio do espaço de cabeça. Em alguns momentos, os vinhos foram engarrafados com TPO entre 3,4 e 4,0 mg/L (34%), enquanto noutros momentos o vinho apresentava níveis entre 4,2 e 5,3 mg/L (em 66% das garrafas).

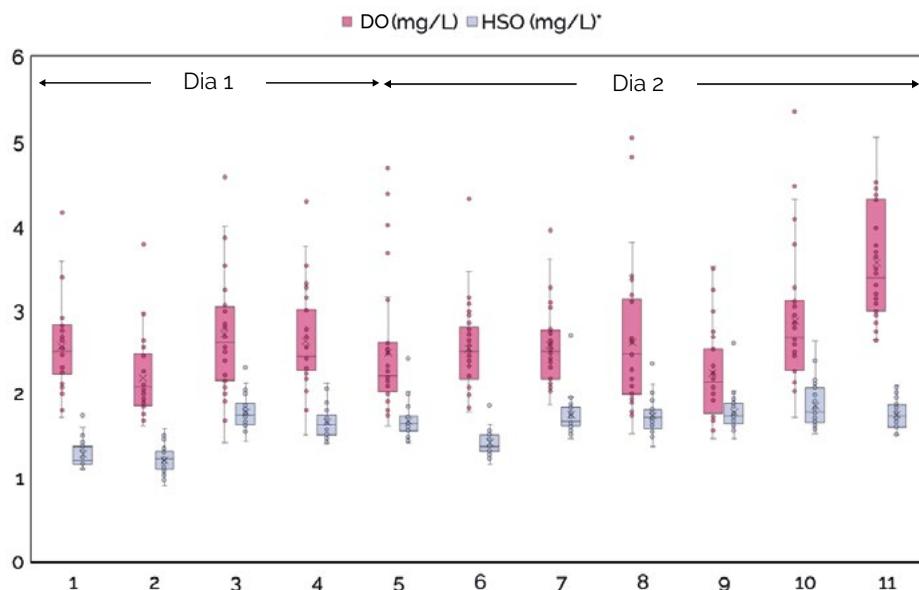


Fig. B.5.4b.- Medições das garrafas representativas de todos os anos em 11 momentos do engarrafamento

B.6.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega com cobertura de N₂ com bombagem e gravidade para engarrafamento com injeção de N₂ de vinho Tinta de Toro

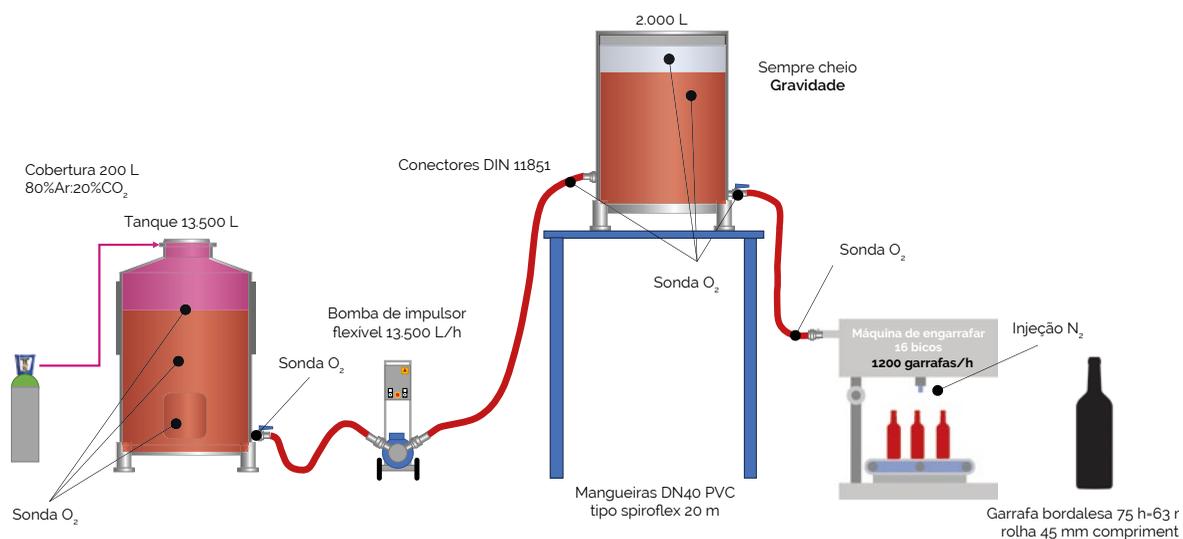


Fig.B.6.1- Trásfega de um vinho Tinta de Toro, temperatura ambiente= 9,9°C; Patm.= 942 mbar; duração 4 dias

O movimento do vinho do tanque de origem para a engarrafadora é representado na *Figura B.6.2*, indicando que entre 12 e 45 horas o sistema foi parado devido a problemas na máquina de engarrafamento, e a mangueira permaneceu conectada à saída do tanque. Observa-se que, apesar de se ter criado uma camada inerte com 200 litros de $\text{Ar}:\text{CO}_2$ sobre o vinho na cuba de origem, o *headspace* é constituído por ar (sondas 15 cm e 30 cm ar). Esta situação faz com que aumente o nível de oxigénio dissolvido no vinho de 0,05 mg/L no primeiro dia para 0,8 mg/L de oxigénio no último dia de engarrafamento (ver sonda imersa 10 cm no vinho).

À saída da cuba (sonda da válvula de saída) observa-se que o oxigénio dissolvido do vinho retido na mangueira aumenta até 1,2 mg/L, devido ao facto de a máquina de engarrafamento estar parada e o vinho não estar a circular. No início do dia seguinte, o vinho circula e os níveis de oxigénio dissolvido à saída da cuba são baixos, mas aumentam significativamente para 0,8 mg/L devido à dissolução do oxigénio do *headspace*.

A *Figura B.6.3* mostra as medições realizadas à entrada e à saída do depósito-pulmão, que alimenta a máquina de engarrafamento, e também à entrada da máquina de engarrafamento. O vinho entra nessa cuba com um valor médio de 0,4 mg/L de oxigénio dissolvido, valor que aumenta com as adições à cuba, que dão origem ao oxigénio dissolvido presente no vinho recém-engarrafado depois de somado o oxigénio proveniente do enchimento da garrafa.

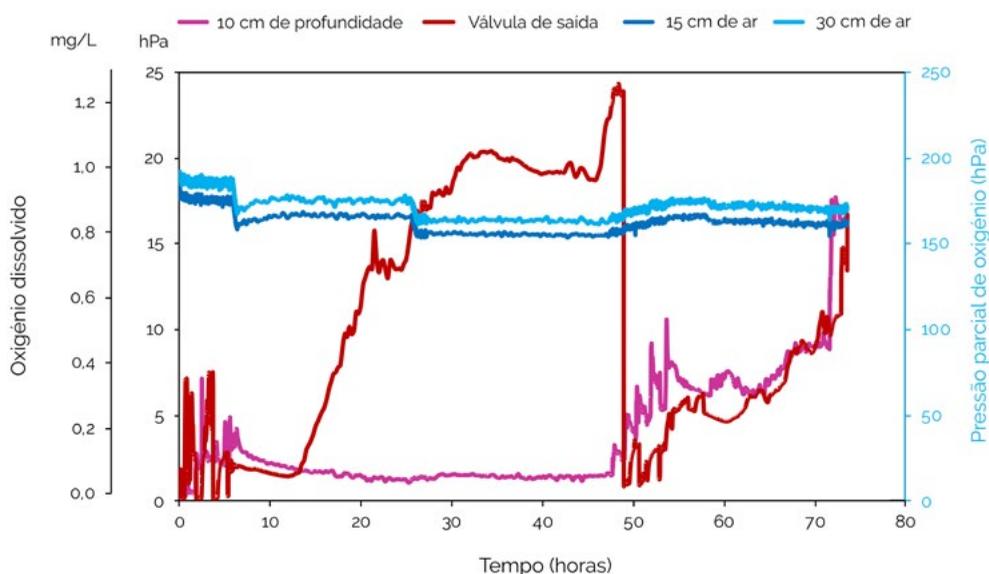


Fig. B.6.2 - Medições de oxigénio no recipiente trasfegado

Observa-se que, no início do primeiro dia de trabalho, o vinho entra na instalação de engarrafamento com mais de 2,5 mg/L de oxigénio dissolvido, um nível originado na incorporação de ar das mangueiras que conduzem o vinho.

Durante a paragem (dois dias), todo o sistema se manteve montado, provocando a entrada de oxigénio através das mangueiras. Esta situação revela-se no nível de oxigénio do vinho à entrada da enchedora, que passa de menos de 0,3 mg/L no primeiro dia de engarrafamento para 2 mg/L no final do processo ao quarto dia, apresentando uma média de 0,7 mg/L.

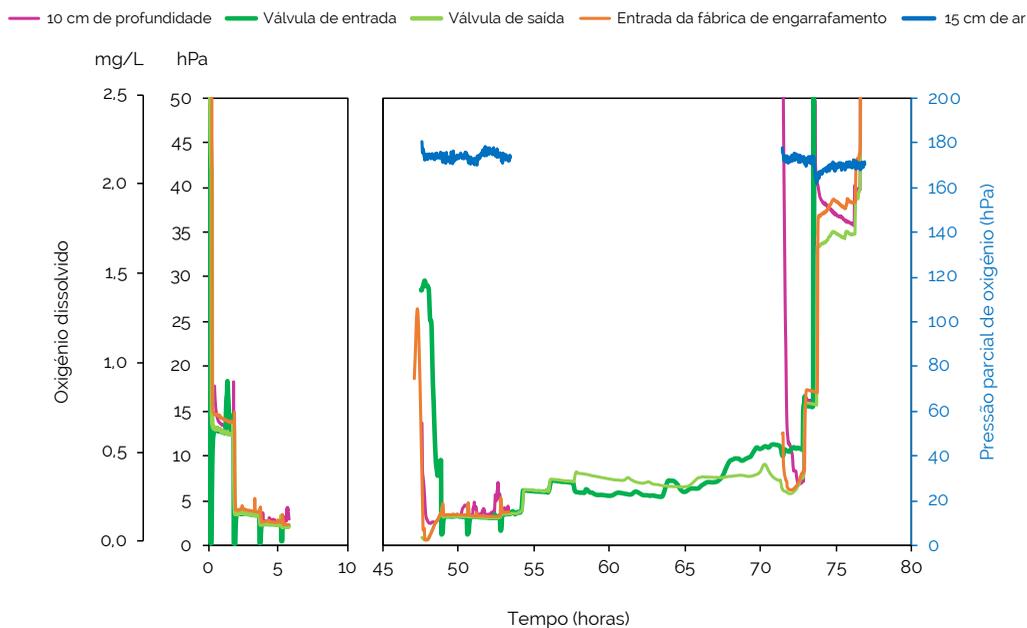


Fig. B.6.3 - Medições de oxigênio no tanque-oulhão e na alimentação do engarrafamento

As Figuras 6.4 apresentam os resultados das medições das garrafas com sensores incluídos em diferentes pontos do engarrafamento.

O processo de enchimento e de rolhamento foi estudado como descrito anteriormente. Os níveis de oxigênio dissolvido nas garrafas provenientes dos diferentes canos ou bicos de enchimento variaram entre valores superiores a 9 mg/L, portanto vinho saturado de oxigênio, a valores de 1,6 mg/L (Figura B.6.4a). Este aumento do oxigênio dissolvido no engarrafamento, de níveis médios de 0,7 mg/L para valores próximos da saturação, está relacionado com a turbulência no enchimento da garrafa vazia, sobre a qual a injeção de N_2 não parece ter qualquer efeito. Não foram encontradas diferenças significativas entre os diferentes bicos.

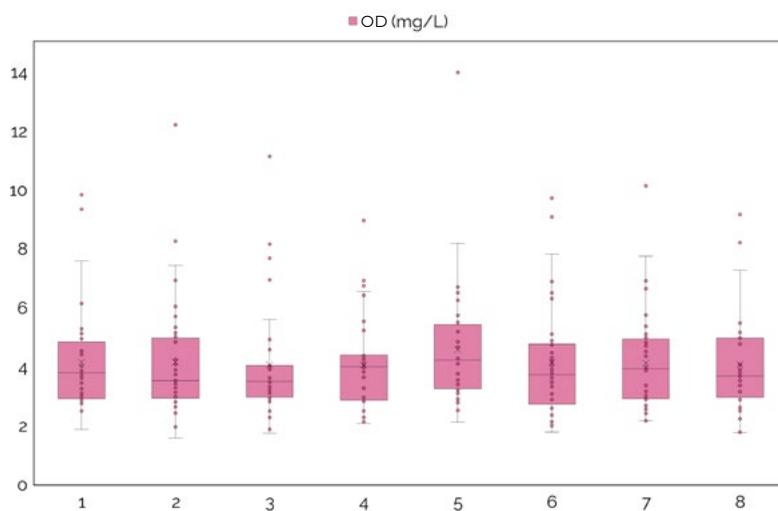


Fig. B.6.4a - Medições do oxigênio dissolvido nas garrafas cheias nos diferentes bicos ao longo do processo de engarrafamento

O oxigénio total recebido pelos vinhos no engarrafamento é a soma do oxigénio dissolvido e do oxigénio do espaço de cabeça, que acabará por se dissolver e consumir no vinho. Os resultados indicam que o vinho engarrafado apresenta um elevado teor de oxigénio dissolvido (Figura B.6.4b), especialmente no início de cada dia, com dados superiores a 6 mg/L. No que diz respeito ao oxigénio no espaço de cabeça, os níveis de oxigénio que serão potencialmente incorporados no vinho variam entre 1,3 mg/L e 3,2 mg/L ao longo do processo de engarrafamento (Figura B.6.4c). Em média, o HSO é de 1,8 mg/L, que acabará por ser incorporado no vinho e que, adicionado ao OD médio, indica que o vinho recém-engarrafado terá uma quantidade total de oxigénio (TPO) média de 5,9 mg/L.

Tendo em conta as medições obtidas e a produção horária de garrafas, verificou-se que o vinho de 12% das garrafas tem um TPO superior a 8 mg/L, 40% entre 8 e 5,3 mg/L, 48% entre 4,4 e 5 mg/L. Estas diferenças têm repercussões sobre a evolução do vinho na garrafa e levam a que o consumidor possa constatar que o vinho de diferentes garrafas tem características muito diferentes.

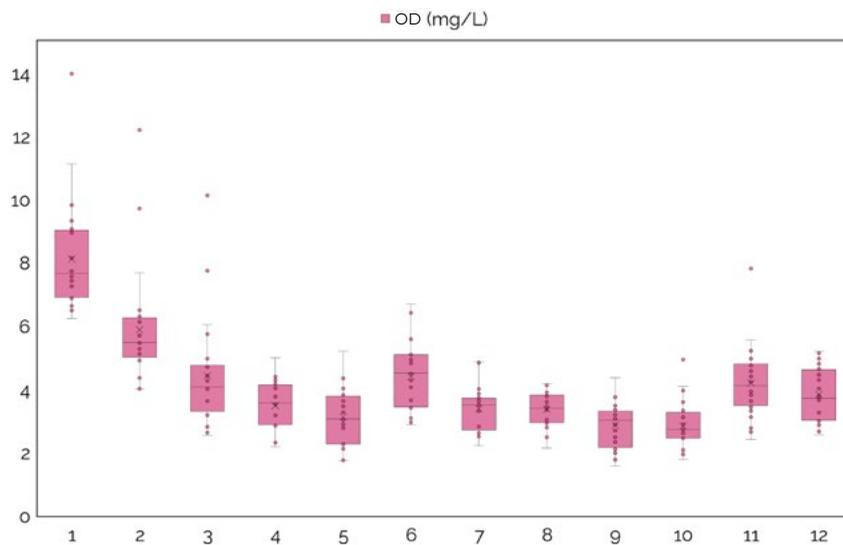


Fig. B.6.4b.- Medições do oxigénio dissolvido no vinho de garrafas de todas os bicos da enchedora em 12 momentos diferentes

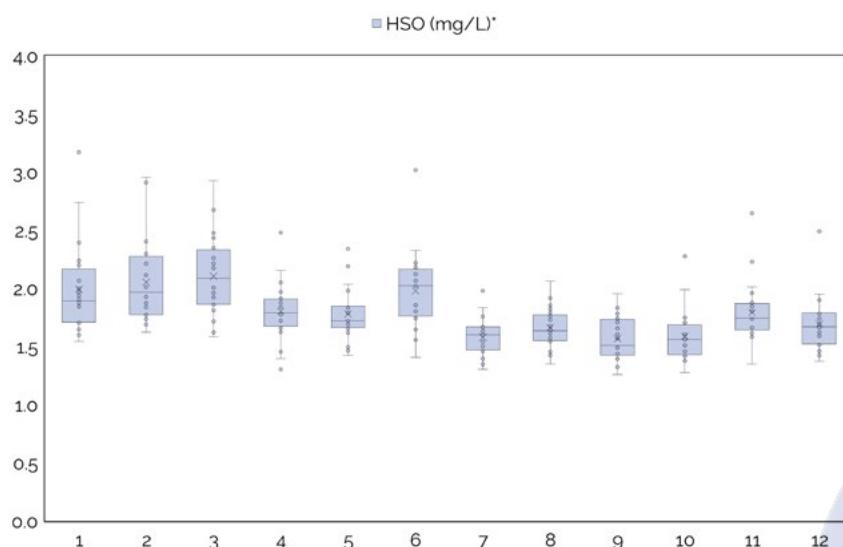


Fig. B.6.4c.- Medições de oxigénio no espaço livre de cabeça da garrafa, de todos os bicos e em 12 momentos diferentes

B.7.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega inertizada e engarrafamento de vinho tinto Tempranillo

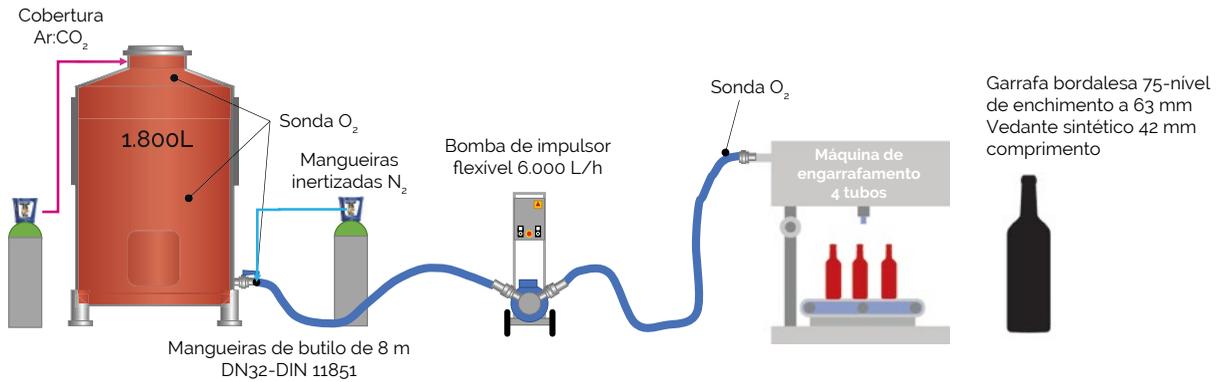


Fig. B.71.- Engarrafamento de um vinho Tempranillo, temperatura ambiente - 16,8°C; Patm. - 932 mbar; duração 1 dia

O estudo a incorporação de oxigénio durante o engarrafamento foi monitorizado através de medições com as sondas de oxigénio instaladas como indicado na *Figura B.71*. A inertização foi efectuada com N₂ durante 2 minutos a um caudal de 1 m³/h e a uma pressão atmosférica de 1013 mbar, até se atingir 0,1 mg/L de oxigénio no interior. Durante todo o processo de engarrafamento, o vinho foi acompanhado por uma manta de Ar:CO₂, ou seja, o *blanketing* foi mantido durante um total de 215 minutos por incorporação de Ar:CO₂ a um caudal de 1,2 m³/h e 1013 mbar de pressão atmosférica. Com este foi possível permitiu manter o *headspace* da cuba de origem com baixos níveis de oxigénio durante todo o processo de engarrafamento, como registado na sonda localizada a 30 cm acima do vinho, com valores médios de 30 hPa.

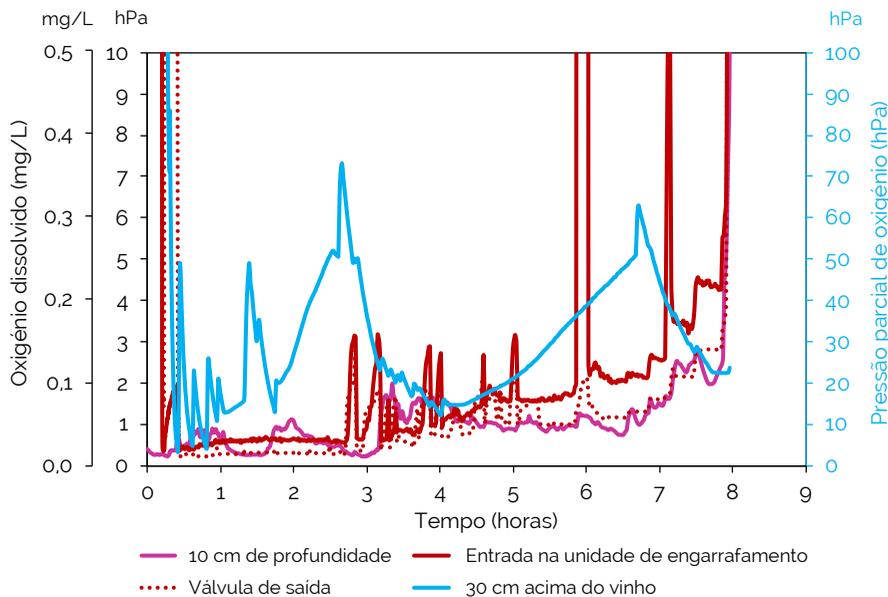


Fig. B.72.- Medições de oxigénio no reservatório de origem

As acções de inertização permitiram ainda manter níveis baixos de oxigénio dissolvido no vinho. Exceto em momentos específicos, a sonda imersa a 10 cm no vinho indicou, teores inferiores a 0,01 mg/L, com um ligeiro aumento para 0,1 mg/L no esvaziamento (Figura B.7.2).

Resultados muito semelhantes foram obtidos na válvula colocada à saída da cuba, com valores entre 0,02 mg/L e 0,1 mg/L no vinho.

À entrada da máquina de engarrafamento, observou-se um ligeiro aumento do oxigénio dissolvido no vinho, variando de 0,02 a 0,2 mg/L. As paragens para a colocação de garrafas ou para a regulação da máquina de engarrafamento provocaram aumentos ocasionais que resultaram em adições de oxigénio ao vinho de 0,1 mg/L e, em duas ocasiões, de mais de 0,5 mg/L.

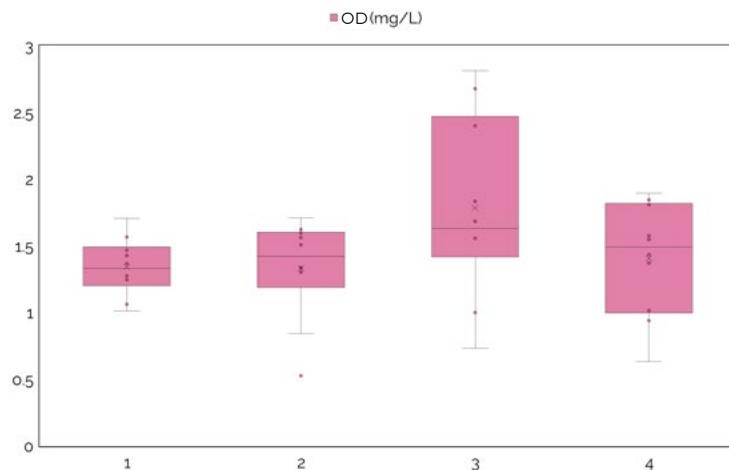


Fig. B.7.3a. Medidas das garrafas nos diferentes bicos ao longo do processo de engarrafamento

O controlo do oxigénio incorporado durante o processo de enchimento e rolhamento das garrafas é apresentado na Figura B.7.3a. Observam-se diferenças no oxigénio dissolvido no vinho proveniente dos diferentes canos da enchedora, com uma variabilidade de 2,3 mg/L, registando vinhos que apresentam 0,5 mg/L e outros 2,8 mg/L (Figura B.7.3a). A maior heterogeneidade foi encontrada nos vinhos engarrafados no bico 3, possivelmente devido a uma maior turbulência no enchimento da garrafa.

Relativamente ao efeito da hora de engarrafamento, a Figura B.7.3.b apresenta os resultados obtidos a partir de medições em vinhos engarrafados em 5 momentos diferentes do dia.

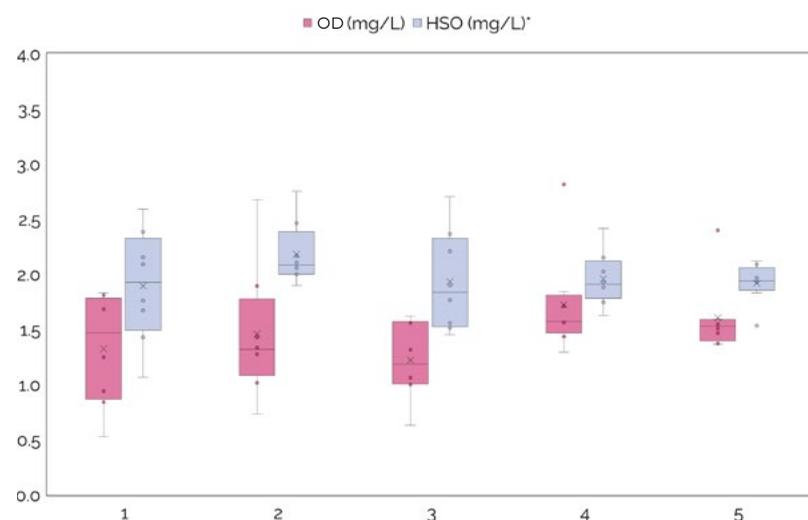


Fig. B.7.3b. - Medições nas garrafas representativas de todos os canos da enchedora em 5 momentos diferentes

As medições efectuadas em diferentes momentos são representativas do oxigénio recebido pelos vinhos num certo número de garrafas (em função das garrafas/hora). Observa-se que o nível de oxigénio dissolvido aumenta com o tempo, o que fez com que o vinho de 29% das garrafas fosse engarrafado com níveis entre 1,2 e 1,5 mg/L de oxigénio dissolvido, e o vinho de 71% das garrafas fosse engarrafado com valores entre 1,6 e 1,7 mg/L. No que diz respeito ao oxigénio no *headspace*, foram encontrados níveis semelhantes ao longo do processo de engarrafamento, com todas as garrafas a apresentarem níveis de HSO entre 1,9 e 2,2 mg/L.

A soma do OD e do HSO indica a quantidade de oxigénio recebido no engarrafamento (TPO) e, neste caso, foram encontradas garrafas com teores entre 3,2 e 3,7 mg/L. Em média, 59% das garrafas tinham um TPO entre 3,2 e 3,5 mg/L e os restantes 41% tinham um TPO entre 3,6 e 3,7 mg/L. Estes resultados indicam que o oxigénio disponível para o vinho recém-engarrafado provém da soma do oxigénio presente no *headspace* da garrafa, que ao longo do tempo foi incorporado no vinho representando entre 54% e 61% do total, e do oxigénio dissolvido no vinho, que corresponde a 47-39% do total.

B.8.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega sem inertização e engarrafamento de vinho tinto Tempranillo

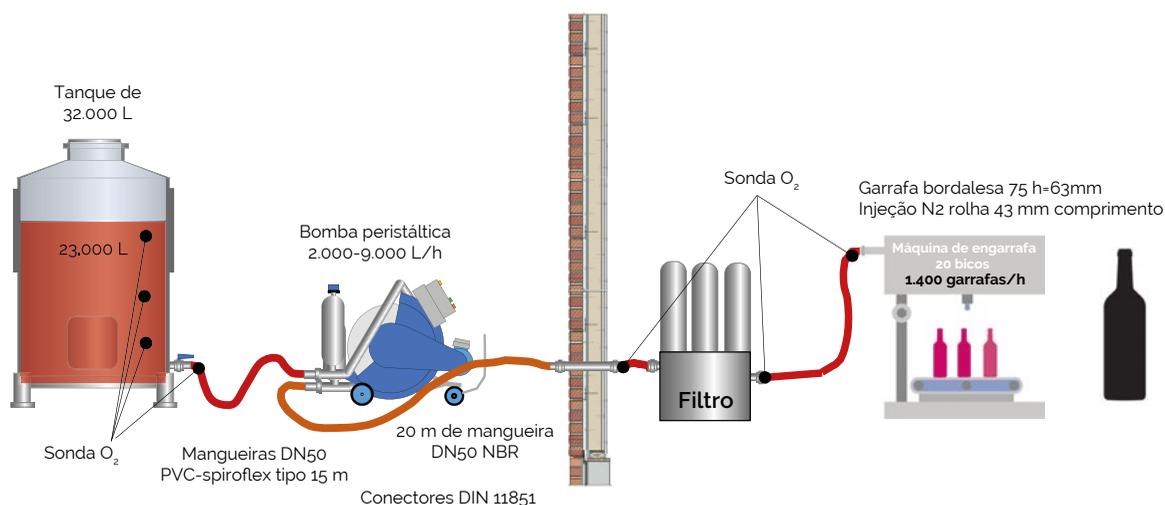


Fig. B.8.1.- Engarrafamento de um vinho Tempranillo, temperatura ambiente +19,3°C, Patm. -931 mbar; duração 3 dias.

A medição da incorporação de oxigénio no vinho durante o seu transporte da cuba de origem para a instalação de engarrafamento foi realizada em diferentes pontos do percurso. Durante os 3 dias, observou-se que o nível de oxigénio dissolvido no vinho da cuba aumentava devido à incorporação de oxigénio do ar do espaço vazio, que naturalmente aumentava de volume à medida que a cuba era esvaziada.

As sondas imersas no vinho a 10 cm e a 60 cm apresentaram valores semelhantes no primeiro dia, cerca de 0,1 mg/L, observando-se 0,2 mg/L na saída da cuba. No segundo dia de trabalho, observou-se um aumento do oxigénio no vinho à saída da cuba para 0,4 mg/L e no terceiro dia os teores aumentaram significativamente ao longo do dia, de 0,5 mg/L a 3 mg/L.

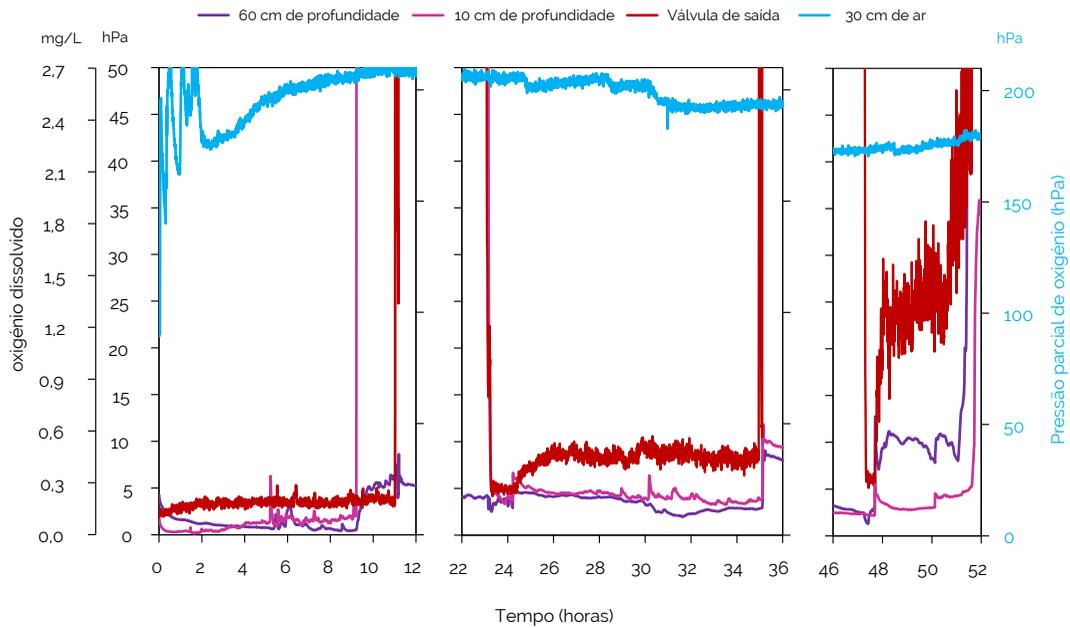


Fig. B.8.2.- Medições de oxigênio no depósito de origem que foi trasfegado

À medida que o vinho chega à instalação de engarrafamento, o nível de oxigênio dissolvido à saída do tubo fixo, à saída do filtro e à entrada da instalação de engarrafamento foi monitorizado.

Tal como noutras ocasiões, observam-se teores mais elevados no vinho que entra na instalação de engarrafamento no início de cada dia, sendo inferiores a 0,3 mg/L no primeiro dia, 0,42 mg/L no segundo dia e um pouco mais elevados (1 mg/L) no terceiro dia, constatando-se teores que podem atingir 1 mg/L nos últimos litros de vinho que entram na instalação de engarrafamento.

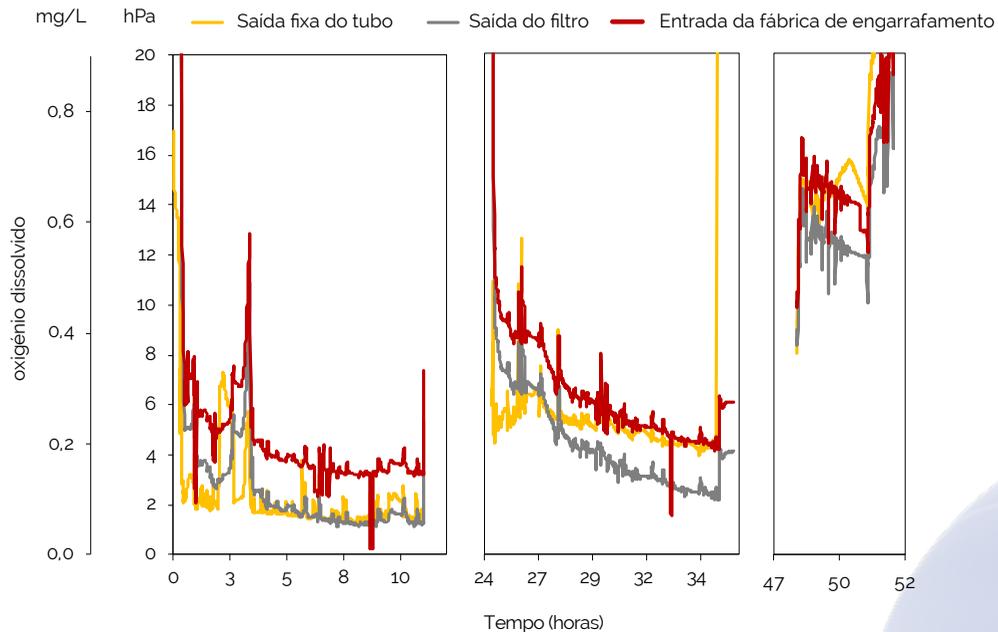


Fig. B.8.3.- Medições de oxigênio até à instalação de engarrafamento

As medições do vinho engarrafado a partir de garrafas representativas de 20 canos diferentes, recolhidas durante os 3 dias de engarrafamento, são apresentadas na *Figura B.8.4a* e mostram que o vinho engarrafado tinha entre 0,4 e 1 mg/L de oxigénio dissolvido. Por conseguinte, a incorporação de oxigénio no engarrafador foi bastante baixa, de 0,1 a 0,5 mg/L

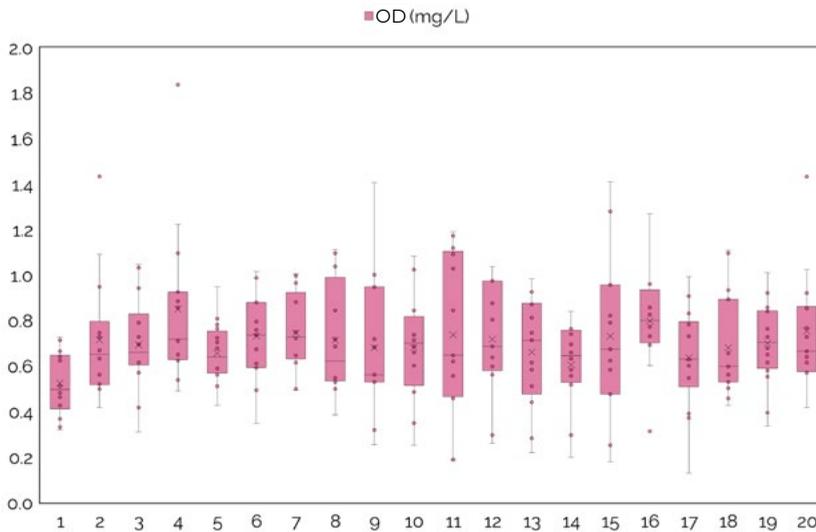


Fig. B.8.4a.- Medidas obtidas nas garrafas representativas dos diferentes bicos ao longo do processo de engarrafamento

Durante o engarrafamento foram recolhidas garrafa em 9 momentos diferentes para medir a variação do oxigénio dissolvido e do oxigénio no espaço de cabeça, e os respectivos resultados são apresentados na *Figura B.8.4b*. Tendo em conta as garrafas de cada dia e a média das medições em cada momento de amostragem, verificou-se que 13% das garrafas tinham entre 0,8 e 0,9 mg/L de oxigénio dissolvido, 33% 0,7 mg/L e os restantes 54% das garrafas entre 0,4 e 0,6 mg/L. O oxigénio no espaço de cabeça (HSO) revelou-se superior ao DO, com teores entre 1,1 e 1,3 mg/L em todos os momentos estudados. O oxigénio total (TPO) recebido pelos vinhos no engarrafamento variou entre 1,6 e 2,1 mg/L, com teores entre 2 e 2,1 mg/L em 43% das garrafas e entre 1,6 e 1,9 em 57% das garrafas. Tal como no caso anterior, é importante notar que a incorporação de oxigénio na instalação de engarrafamento é significativa constatando-se que a porção referente ao HSO tem mais peso no TPO do que o OD, especificamente com 64% do oxigénio total.

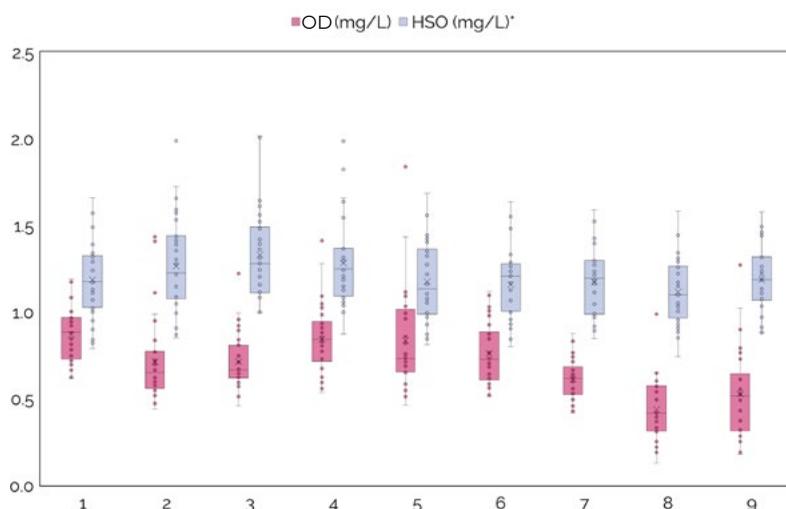


Fig. B.8.4b.- Medições nas garrafas representativas de todos os canos da enchedora em 9 momentos diferentes

B.9.- Incorporação de oxigénio durante a trasfega e o engarrafamento com injeção de N₂ de vinho tinto Tempranillo

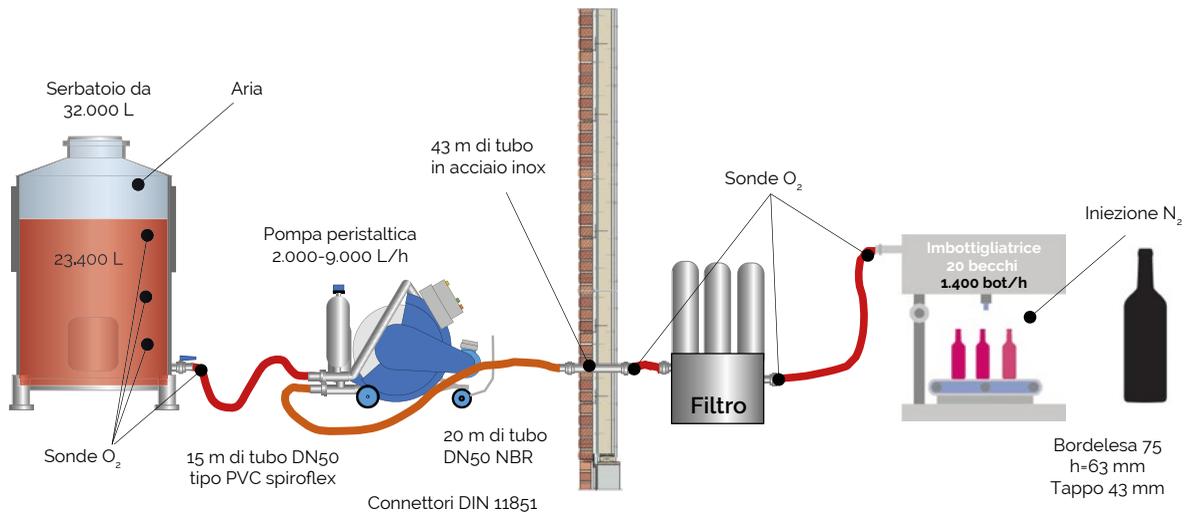


Fig. B.9.1. Engarrafamento de um vinho Tempranillo, temperatura ambiente=+19,7°C; Patm.=+927 mbar; duração 2 dias

As medições da incorporação de oxigénio no vinho à medida que este se desloca do tanque de origem para a instalação de engarrafamento foram feitas em diferentes pontos ao longo do percurso, neste caso o tanque não estava totalmente cheio. A Figura B.9.2 mostra que o volume de gás acima do vinho é ar, o oxigénio do ar é incorporado no vinho o que se observa desde o início até ao fim do engarrafamento.

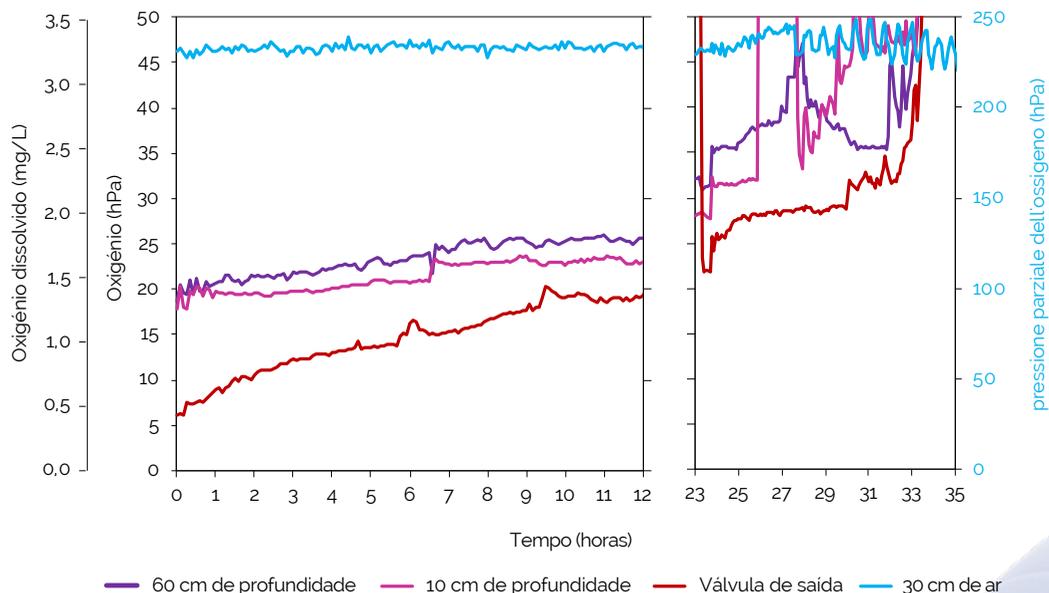


Fig. B.9.2.- Medições de oxigénio no depósito trasfegado

As sondas que medem o nível de oxigénio no vinho, a 10cm e a 60cm, indicaram que durante o primeiro dia de engarrafamento o vinho permaneceu com cerca de 1,5 mg/L, enquanto no segundo dia o teor aumentou para 3,5 mg/L.

Esta incorporação de oxigénio tem repercussões no nível de oxigénio dissolvido com que o vinho sai da cuba. Assim, no início do processo de engarrafamento, sai da instalação de engarrafamento com 0,4 mg/L, mas no final do primeiro dia aumenta para 1,4 mg/L, e mais de 3,5 mg/L no final do processo de engarrafamento.

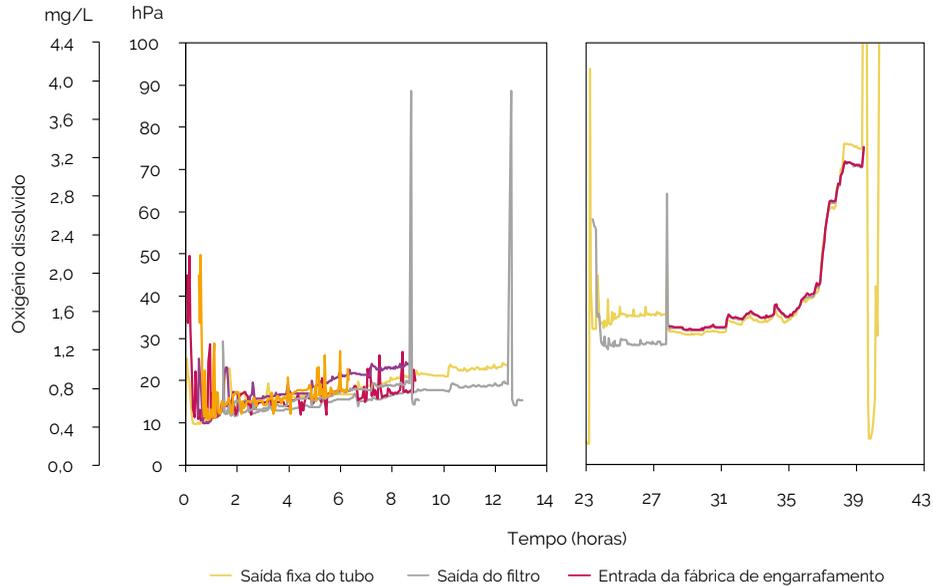


Fig. B.9.3.- Medições de oxigénio até à instalação de engarrafamento

As medições efectuadas nas garrafas com sensores incorporados durante o engarrafamento são apresentadas na *Figura B.9.4a*. O oxigénio dissolvido do vinho provém do oxigénio que foi adicionado em todas as operações realizadas na adega até à entrada do vinho na garrafa, sendo em média de 0,4 mg/L neste caso, sem apresentar diferenças significativas devido à utilização de um ou outro cano da enchedora.

Estes resultados indicam que a injeção de N_2 em diferentes momentos do processo é muito eficaz atuando tanto na menor incorporação de oxigénio como mesmo na sua eliminação parcial do vinho.

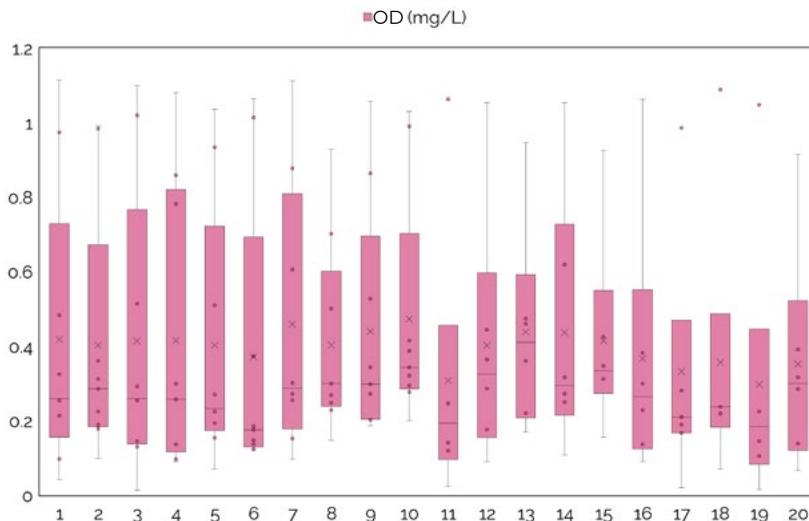


Fig. B.9.4a.- Medidas nas garrafas representativas dos diferentes bicos ao longo do processo de engarrafamento

A Figura B.9.4b mostra a avaliação do oxigénio total (TPO) recebido no engarrafamento, ou seja a soma de OD e HSO na garrafa em 5 momentos diferentes do engarrafamento. Verificou-se que a média de oxigénio dissolvido no vinho engarrafado no primeiro dia é inferior a 0,2 mg/L (47% das garrafas). No entanto, no final dos engarrafamentos do segundo dia, verifica-se um aumento muito significativo do oxigénio dissolvido para níveis de 1 mg/L (ver Figura B.9.3), o que afecta 30% das garrafas, que apresentam em média 0,8 mg/L de DO. No *headspace*, o nível de HSO varia entre 0,8 mg/L no primeiro dia e 0,7 mg/L no segundo dia, pelo que, em média, o vinho foi engarrafado com 0,75 mg/L.

Globalmente, o vinho de 47% das garrafas foi engarrafado no primeiro dia com um teor total de oxigénio de 0,98 mg/L, enquanto 53% das garrafas foram engarrafadas no segundo dia com 1,5 mg/L.

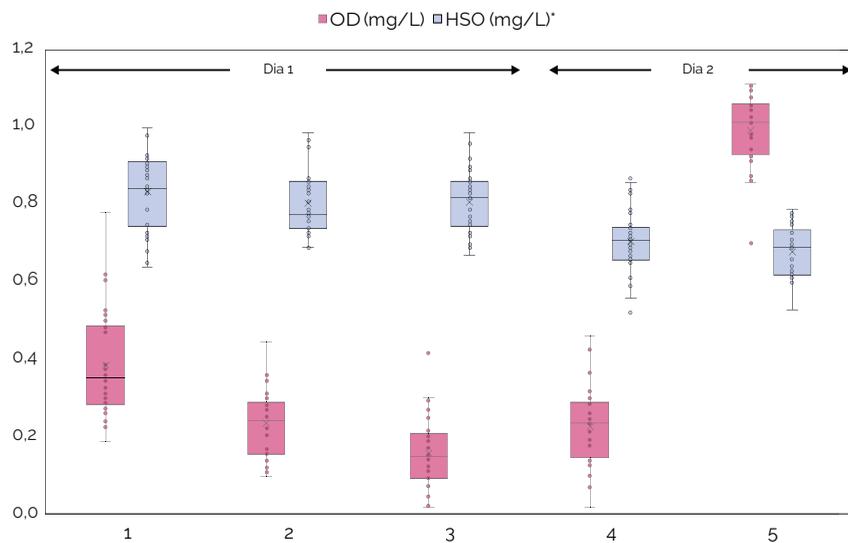


Fig. B.4b.- Análise das medições das garrafas de todos os tubos em 5 momentos diferentes



Estudos de casos: C- OUTROS TESTES

C.1.- Caracterização da inertização e OTR de um recipiente de aço inoxidável

A inertização de um tanque vazio de 10.000 L foi realizada deslocando o oxigénio do ar com dióxido de carbono até se atingirem valores de pressão parcial de oxigénio inferiores a 5 hPa (2,5% de saturação do ar ou 0,5 %O₂). A inertização foi concretizada durante o mês de julho com uma temperatura da cuba de 24°C.

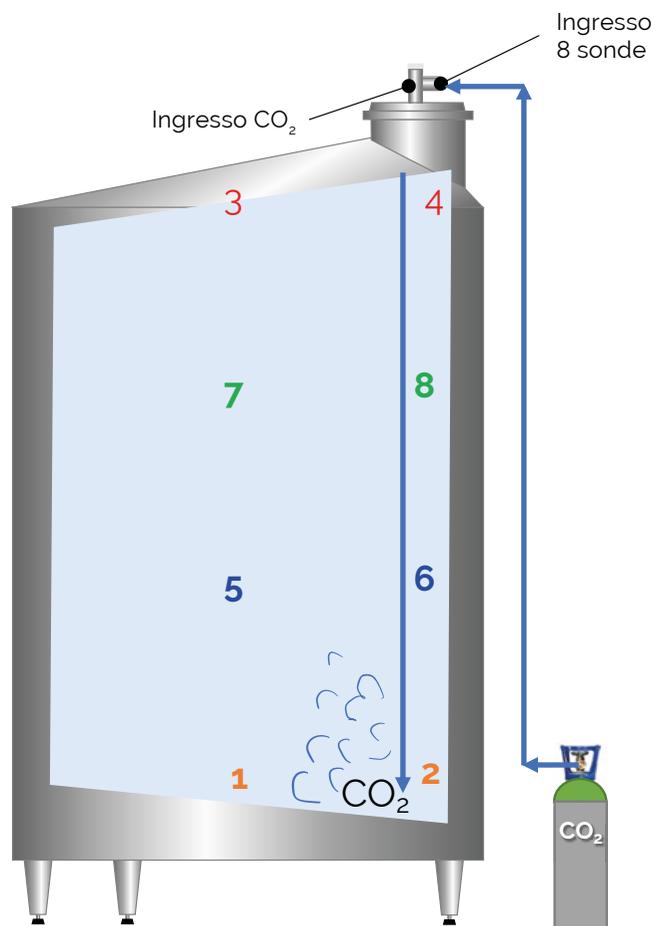


Fig. C.11.- Esquema da disposição das sondas fixas a diferentes alturas do reservatório

Foram colocadas 8 sondas de medição a 4 alturas diferentes, no centro e junto à parede da cuba, de modo a considerar o papel que os diferentes acessórios poderiam desempenhar (por exemplo o ponto amostrador,...), de acordo com o diagrama da *Figura C.11*.



Fig. C.12.- a) Esquema da entrada das sondas e do gás de inertização juntamente com a saída de ar, b) Sistema de monitorização dos 8 canais de medição de oxigénio junto ao reservatório

A Figura C.12 mostra a entrada de dióxido de carbono no reservatório e a desoxigenação progressiva por deslocamento a partir do fundo do reservatório. Em todos os pontos de medição, observa-se uma queda abrupta do teor de O_2 semelhante em todos os pontos de medida (qualitativa e não quantificável) até que os valores entram na gama de medida das sondas. A partir desse momento (minuto 5), observa-se a estratificação do CO_2 na parte inferior do tanque, o que permite que todo o O_2 seja deslocado para a saída superior do tanque. Finalmente, ao fim de pouco mais de meia hora, foram atingidos níveis de O_2 inferiores a 2,5% de ar saturado, permitindo considerar o depósito completamente inertizado, momento em que se suspendeu a injeção de CO_2 , evitando a pressurização do depósito e iniciando a monitorização da entrada de oxigénio.

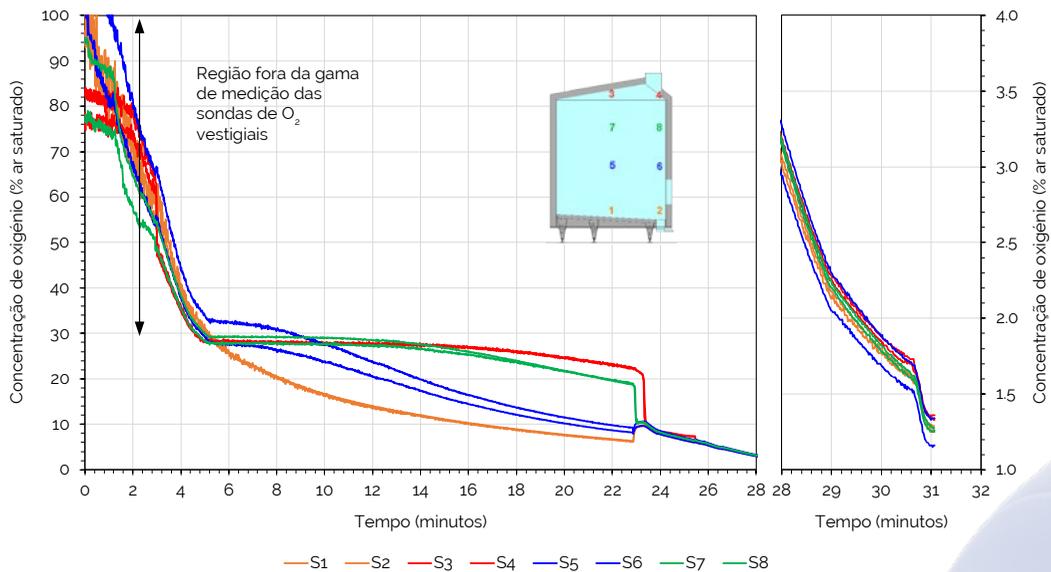


Fig.C.13.- Evolução do deslocamento de oxigénio com dióxido de carbono com os 8 canais de medição

A Figura C.14 mostra a entrada de oxigénio no reservatório, mediante a monitorização em oito pontos no interior do reservatório. Pode observar-se claramente que a via preferencial de entrada de ar se situa no topo do reservatório (S3), através da tampa superior. Esta entrada tem impacto nas medições dos pontos de medição 4, 7 e 8. Além disso, também se observou uma clara diferença na medição do oxigénio entre as sondas 5 e 6 colocadas à mesma altura. Enquanto a sonda 5 foi colocada no centro da cisterna, a sonda 6 foi colocada imediatamente por cima da tampa de visita. Após um dia de medição, a via de entrada estabilizou-se e a distribuição do oxigénio atmosférico que ingressou nessa parte do reservatório foi redistribuída pelo resto do recipiente. Ao fim de 48h, quase todas as sondas atingiram o equilíbrio e registou-se uma fase de estabilização. Estes resultados permitem afirmar que, extrapolando o comportamento para um ano inteiro, e partindo do princípio que todo o oxigénio que entra na cuba acaba por se dissolver no vinho, a taxa anual de entrada de oxigénio é de 4,3 mg/L.

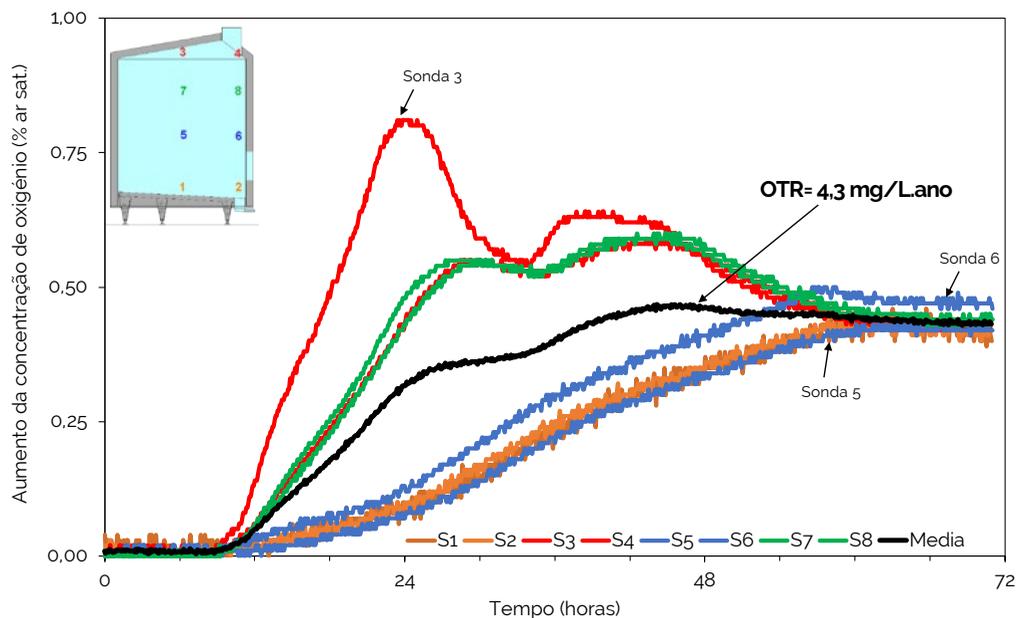


Fig. C.14.- Evolução da entrada de oxigénio nos oito pontos monitorizados



Capítulo 12

Efeito do oxigénio originado no engarrafamento na qualidade do vinho

Silvia Pérez Magariño¹, Ana María Martínez Gil² e Marta Bueno Herrera¹

¹ Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León

² Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid

12.1.- Introdução

12.2.- Análises em vinhos engarrafados

12.3.- Efeito do oxigénio nos vinhos

12.3.1.- Vinhos brancos

12.3.2.- Vinhos tintos

12.4.- Conclusões

12.5.- Referências

12.1.- Introdução

O oxigénio no ar está sempre presente durante o processo de vinificação e pode ter uma influência positiva ou negativa. Tal influência dependerá principalmente da quantidade e da concentração de oxigénio dissolvido, do momento da incorporação de oxigénio, do tempo de dissolução e das características do vinho (ou seja, a presença de compostos no vinho que possam reagir com o oxigénio e consumi-lo, bem como o teor de dióxido de enxofre livre).

Um excesso de oxigénio pode ter efeitos negativos, principalmente na cor e na composição volátil dos vinhos¹⁻³. Um dos momentos críticos do fornecimento de oxigénio ocorre durante o engarrafamento, o que pode afetar negativamente a qualidade final dos vinhos, embora dependa da quantidade de oxigénio, da temperatura e da composição do vinho⁴. Normal-

mente, os vinhos brancos e rosés são mais sensíveis à oxidação do que os tintos. Um excesso de oxigénio pode levar à formação de pigmentos castanho-amarelados devido à oxidação dos polifenóis, à formação de compostos voláteis relacionados com o envelhecimento e desenvolvendo notas oxidativas, e a uma diminuição dos aromas varietais⁵⁻⁸.

Por todas estas razões, o efeito do oxigénio fornecido durante o engarrafamento merece ser estudado, tendo sido realizado em vários vinhos brancos e tintos. Foram analisados diferentes parâmetros relacionados com a composição fenólica, com a cor e com um grande número de compostos voláteis, a fim de determinar o impacto de diferentes quantidades de oxigénio durante o engarrafamento na qualidade dos vinhos.

12.2.- Análises em vinhos engarrafados

O oxigénio na garrafa de vinho acabado de engarrafar (TPO) é a soma do oxigénio dissolvido no vinho (OD) e do oxigénio no espaço de cabeça (HSO). A

medição foi realizada em cada garrafa graças à incorporação de sensores para a medição do oxigénio em cada garrafa (ver [Capítulo 10](#)).

A intensidade da cor foi avaliada pelo método Glories⁹. O teor total de polifenóis foi avaliado pelo método Folin-Ciocalteu (expresso em mg/L de ácido gálico) e o teor total de antocianinas pela alteração do pH (expresso em mg/L de malvidina-3-glucósido)¹⁰.

Os compostos voláteis principais foram quantificados por injeção direta do vinho, utilizando um cromatógrafo de fase gasosa com detetor de ionização de chama¹¹, focando no teor de acetaldeído e de acetato de etilo. Os compostos voláteis presentes em menor quantidade foram analisados após microextração em fase sólida no headspace e cromatografia

de fase gasosa com detetor de espectro de massa¹². Os diferentes compostos voláteis quantificados nos vinhos estudados foram agrupados em ésteres etílicos lineares (butirato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo e decanoato de etilo), ésteres etílicos ramificados (2-metilbutirato de etilo e isovalerato de etilo), terpenos (linalol, α -terpineol, geraniol e β -citronelol), álcoois C6 (1-hexanol, cis-3-hexenol e trans-3-hexenol), derivados da vanilina (vanilina, vanilato de metilo, vanilato de etilo e acetovainilona), fenóis voláteis (guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol, 4-etilguaiacol, 4-vinilfenol, 4-etilfenol e eugenol) e aldeídos de Strecker (2-metilbutanal, 3-metilbutanal, isobutiraldeído e fenilacetaldeído).

12.3.- Efeito do oxigénio nos vinhos

12.3.1.- Vinhos brancos

No caso dos vinhos brancos, foram estudados vinhos de 2 colheitas diferentes e provenientes de diferentes adegas de Castilla y León.

- **Vinhos brancos da colheita de 2020**

O estudo do engarrafamento de um vinho branco da colheita de 2020 permitiu determinar a variabilidade do oxigénio recebido pelos vinhos nesse processo. Aos 18 meses após o engarrafamento, foi analisado o vinho que foi engarrafado com diferentes quantidades de oxigénio TPO, especificamente em 36 garrafas seleccionadas. A *Tabela 12.1* mostra o oxigénio total recebido (TPO), tanto o oxigénio dissolvido (OD) como o oxigénio do espaço de cabeça (HSO) para cada um dos 36 vinhos. Os vinhos são apresentados agrupados de acordo com o TPO recebido, com desvio do TPO inferior a 0,1 em cada grupo.



Tabela 12.1. Quantidade de oxigénio recebido durante o engarrafamento em cada garrafa

Garrafa	TPO (mg/L)	OD (mg/L)	HSO (mg/L)	%OD	%HSO	Conjunto	TPO (mg/L)	OD (mg/L)	HSO (mg/L)	%OD	%HSO
1	2,74	1,8	0,98	64,2	35,8	Conjunto 1	2,8 a	1,8 a	1,0 a	64,6 b	35,5 a
2	2,75	1,88	0,94	66,0	34,1						
3	2,82	1,79	1,03	63,6	36,6						
4	3,16	1,95	1,21	61,7	38,3	Conjunto 2	3,2 b	2,0 a	1,3 b	60,8 ab	39,2 ab
5	3,19	1,89	1,30	59,1	40,8						
6	3,2	1,91	1,29	59,7	40,4						
7	3,21	1,82	1,39	56,7	43,4						
8	3,29	2,06	1,23	62,7	37,3						
9	3,38	2,19	1,18	64,9	35,0						
10	3,5	2,232	1,26	63,8	36,1	Conjunto 3	3,6 c	2,2 b	1,4 bc	60,9 ab	39,1 ab
11	3,53	2,10	1,43	59,6	40,4						
12	3,62	2,14	1,48	59,0	41,0						
13	3,63	2,30	1,33	63,3	36,8						
14	3,68	2,16	1,52	58,7	41,3						
15	3,82	2,17	1,65	56,7	43,3	Conjunto 4	3,9 d	2,3 b	1,6 cd	58,7 a	41,3 b
16	3,84	2,29	1,54	59,7	40,2						
17	3,89	2,33	1,57	59,8	40,3						
18	4,36	2,30	1,76	59,5	40,4	Conjunto 5	4,4 e	2,7 c	1,7 de	61,3 ab	38,7 ab
19	4,4	2,83	1,58	64,2	35,9						
20	4,47	2,84	1,63	63,5	36,5						
21	4,49	2,80	1,69	62,4	37,7						
22	4,51	2,56	1,94	56,8	43,1						
23	4,69	2,92	1,77	62,3	37,7	Conjunto 6	4,7 f	2,9 cd	1,8 ef	61,4 ab	38,5 ab
24	4,71	2,84	1,88	60,2	39,9						
25	4,73	2,87	1,86	60,7	39,2						
26	4,74	2,58	2,16	54,6	45,5						
27	4,76	3,19	1,58	66,9	33,1						
28	4,84	3,10	1,73	64,1	35,8						
29	4,91	3,13	1,78	63,8	36,2	Conjunto 7	5,0 g	2,9 d	2,1 fg	58,5 a	41,4 ab
30	5,06	2,69	2,36	53,2	46,7						
31	5,24	2,90	2,34	55,4	44,6	Conjunto 8	5,3 h	3,1 de	2,2 g	57,9 a	42,1b
32	5,33	3,13	2,20	58,7	41,3						
33	5,33	3,18	2,16	59,6	40,4						
34	5,42	3,24	2,18	59,7	40,3	Conjunto 9	5,5 i	3,3 e	2,2 g	59,4 ab	40,3 ab
35	5,48	3,13	2,36	57,1	43,0						
36	5,62	3,44	2,18	61,3	38,8						

As letras diferentes nas colunas indicam diferenças estatisticamente significativas entre os 9 grupos ($p < 0,05$)

As garrafas foram ordenadas de acordo com o TPO recebido, do mais baixo para o mais alto, registando-se uma diferença de 2,88 mg/L entre os valores de TPO mais baixo na garrafa 1 e o mais alto na garrafa 36. Foram observadas diferenças significativas de TPO entre os 9 grupos, enquanto o mesmo não acontece para o OD e HSO, pelo que a percentagem de oxigénio dissolvido nos vinhos ou disponível no headspace (%HSO e %OD) não é maior ou menor em função do TPO recebido.

De um modo geral, os vinhos com TPO, OD e HSO mais elevados apresentaram um teor de polifenóis totais mais baixo e uma intensidade de cor mais baixa, numa correlação negativa, ou seja, quanto maior a quantidade de oxigénio a que os vinhos brancos são expostos, menor o teor de polifenóis e menor intensidade de cor apresentam (Tabela 12.2).

Foi realizada uma análise multivariada de componentes principais para avaliar as relações dos compostos analisados com a quantidade de oxigénio recebido, para visualizar num plano a distribuição das amostras de vinho com as variáveis analisadas.

Tabela 12.2. Correlações entre TPO, OD e HSO no engarrafamento e a composição dos vinhos brancos após 18 meses em garrafa (* $p < 0,01$)

		TPO (mg/L)	OD (mg/L)	HSO (mg/L)
Polifenóis (mg/L)	correlação	-0,4645	-0,5187	-0,348
	valor de p	0,0043*	0,0012*	0,0376*
Intensidade da cor	correlação	-0,2658	-0,4584	0,0009
	valor de p	0,1172	0,0049*	0,9957
Álcoois C6 (µg/L)	correlação	-0,4232	-0,5404	-0,2319
	valor de p	0,0101*	0,0007*	0,1735
Terpenos (µg/L)	correlação	-0,2223	-0,3948	0,0154
	valor de p	0,1924	0,0172*	0,9291
Derivados da vanilina (µg/L)	correlação	-0,3687	-0,5042	-0,1607
	valor de p	0,0269*	0,0017*	0,3492
Fenóis voláteis (µg/L)	correlação	-0,4324	-0,5801	-0,204
	valor de p	0,0084*	0,0002	0,2327
Fenilacetaldéido (µg/L)	correlação	0,4836	0,5984*	0,2908
	valor de p	0,0028*	0,0001*	0,0853

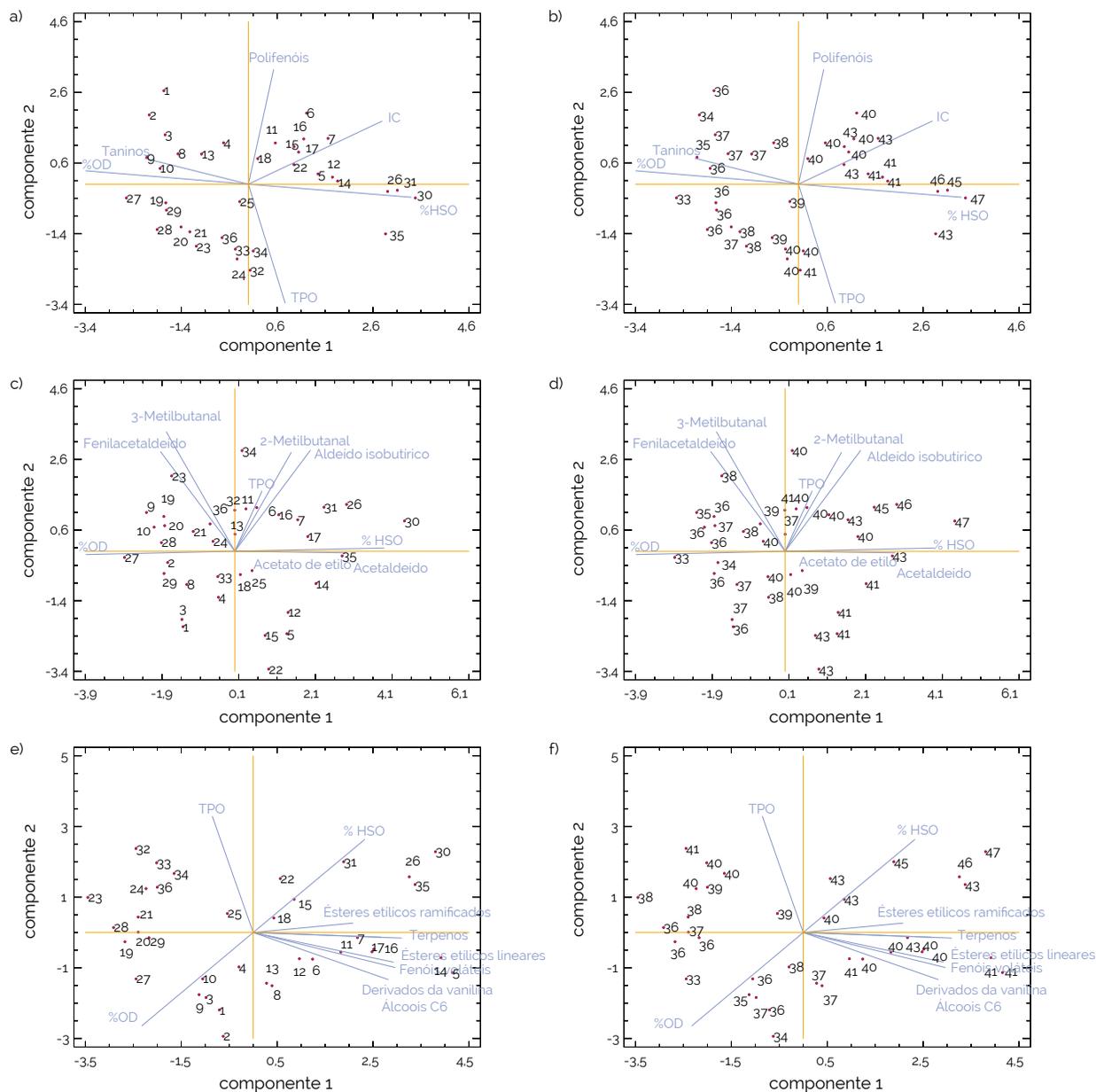


Fig. 12.1- Análise de componentes principais da composição química do vinho e do TPO, %H₂O e %OD nos 36 vinhos brancos. Representando as amostras de acordo com o número de garrafa 1 a 36 (a, c e d) de acordo com o TPO; e de acordo com a percentagem de oxigênio no headspace (%H₂O) (b, d, f). Polifenóis, taninos, cor (a) e (b); aldeídos de Strecker, acetaldeído e acetato de etilo (c e d); outros aromáticos (e) e (f)

A Figura 12.1a apresenta a distribuição segundo as duas componentes principais que explicam 75% da variância dos dados, cada vinho é identificado conforme a Tabela 12.1. A Figura 12.1b mostra a mesma distribuição dos vinhos, mas neste caso cada amostra foi identificada pela %H₂O. A primeira componente, com peso mais elevado representando 47% da variância, permite ver a diferenciação dos vinhos de acordo com a sua %H₂O e OD. Os vinhos situados sobre a direita detêm um peso de H₂O no oxigênio total superior a 40%, o que está positivamente relacionado com a intensidade da cor e negativamente relacionado com os taninos. A componente 2, com um peso de 28%, permite ver a diferenciação dos vinhos em função do oxigênio total com que foram engarrafados.

A *Figura 12.1c* mostra a posição das amostras e os compostos voláteis relacionados com a oxidação. Os vinhos estão distribuídos no eixo horizontal X (a componente 1 explica 33% da variância) em função do oxigênio com que foram engarrafados, pelo que os vinhos com mais de 40% de HSO estão posicionados no eixo positivo (*Figura 12.1d*), definidos pelo acetaldeído, 2-metilbutanal, isobutiraldeído e acetato de etilo, enquanto que no eixo negativo estão os vinhos definidos pela %OD (oxigênio dissolvido) mais próximo de 3-metilbutanal e de fenilacetaldéido. O componente 2, com um peso de 21%, está relacionado com o TPO, mostrando que os vinhos engarrafados com um TPO mais elevado, após 18 meses em garrafa, têm um teor mais elevado de aldeídos de Strecker, possivelmente devido à formação destes compostos pela oxidação de álcoois superiores, a partir de precursores de aminoácidos e/ou pela sua libertação de formas ligadas uma vez consumido o SO₂^{13,14}, sendo por isso vinhos que podem apresentar notas aromáticas relacionadas com aromas de mel, aromas de malte e/ou frutos maduros⁶.

No que diz respeito aos compostos relacionados com os aromas frutados e florais, a *Tabela 12.2* mostra a correlação negativa da %OD, TPO com o teor de álcoois C6, terpenos, derivados de baunilha e fenóis voláteis, indicando que quanto maior a OD e TPO, menor o teor destes compostos aromáticos nos vinhos após 18 meses de envelhecimento. O componente 1 (55%) da análise de componentes principais mostra a importância do oxigênio dissolvido no vinho ou no headspace nos aromas frutados e florais do vinho (*Figura 12.1e*). Os vinhos engarrafados com um maior teor de oxigênio dissolvido apresentam um menor teor de aromas. A *Figura 12.1f* mostra que, em geral, os vinhos engarrafados com %HSO superior a 40 estão à direita, enquanto os vinhos com % inferior estão à esquerda. No entanto, a variável com maior peso na componente 2 (21%) foi o TPO, separando os vinhos que receberam mais ou menos oxigênio, tendo este último o teor mais elevado de todos os compostos analisados, com exceção dos ésteres etílicos ramificados. Assim, os vinhos engarrafados com menor TPO e menor OD são vinhos mais frutados e mais florais após o envelhecimento em garrafa.

• Vinhos brancos da colheita de 2022

Neste caso, o engarrafamento foi também monitorizado, escolhendo seis garrafas com as maiores diferenças de TPO cujo vinho se analisou após 6 meses.

As garrafas foram numeradas por ordem crescente do seu teor de TPO (*Tabela 12.3*). Os vinhos que representam alto teor de oxigênio receberam uma média de 6,1 mg/L enquanto os que representam teor inferior se situaram em 4,9 mg/L, portanto uma diferença de 1,2 mg/L de TPO. Durante o transporte do vinho da cuba de origem para a instalação de engarrafamento, houve uma adição de 1,7 mg/L a 2,1 mg/L de oxigênio dissolvido. Além disso, durante o processo de enchimento e rolhamento, também se observou uma incorporação significativa de oxigênio, de modo que o nível de oxigênio no HSO aumentou para valores entre 2,8 mg/L e 4,5 mg/L, o que representa 63% e 72% de todo o oxigênio disponível para o vinho engarrafado.

Tabela 12.3. Oxigênio recebido durante o engarrafamento para cada garrafa

Garrafa	TPO (mg/L)	OD (mg/L)	HSO (mg/L)	%OD	%HSO	Conjunto	TPO (mg/L)	HSO (mg/L)	OD (mg/L)	%OD	%HSO
1	4,53	1,69	2,84	62,7	37,3	Baixo TPO	4,9 a	1,8 a	3,1 a	63,8 a	36,2 a
2	4,99	1,77	3,21	64,3	35,5						
3	5,13	1,83	3,31	64,5	35,7						
4	5,77	2,08	3,69	64,0	36,0	Alto TPO	6,1 b	1,9 a	4,2 b	69,1 a	30,9 a
5	6,15	1,79	4,36	70,9	29,1						
6	6,23	1,72	4,51	72,4	27,6						

As letras diferentes nas colunas indicam diferenças estatisticamente significativas entre os grupos ($p < 0,05$)

A Figura 12.2 apresenta o teor de diferentes compostos nos vinhos após 6 meses em garrafa a) compostos que se correlacionam significativamente com o teor de oxigénio no *headspace* (HSO); b) aldeídos de Strecker; c) outros compostos aromáticos relacionados com a oxidação; d) outros compostos aromáticos. Observa-se que o teor de ésteres etílicos lineares e de taninos nos vinhos que receberam um TPO elevado é inferior ao dos vinhos que receberam menos oxigénio 6 meses após engarrafamento.

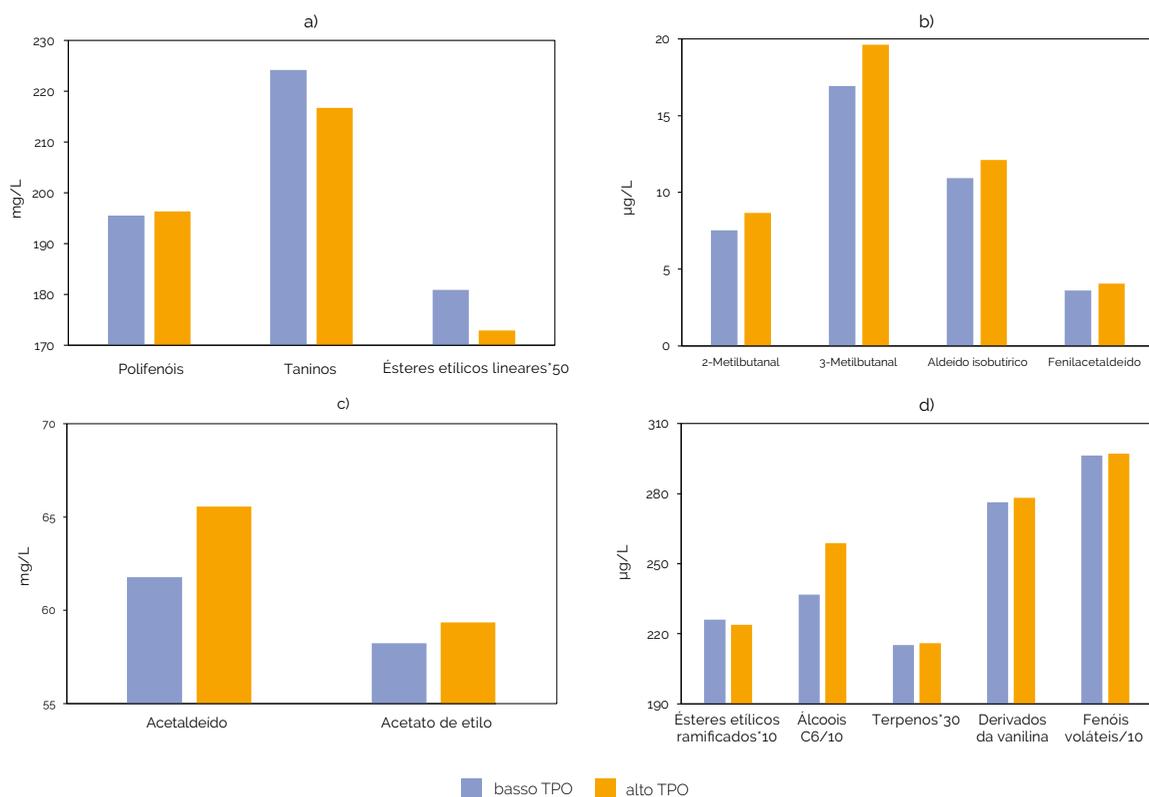


Fig. 12.2.- Composição dos vinhos brancos, engarrafados com diferentes TPO, após 6 meses em garrafa (sem diferenças estatisticamente significativas)

Verificou-se que existe uma correlação positiva entre o teor de oxigénio no *headspace* e os polifenóis do vinho, mas negativa com os ésteres etílicos lineares e os taninos (Tabela 12.4).

Tabela 12.4. Correlações entre TPO, OD e HSO no engarrafamento e a composição dos vinhos brancos após 6 meses em garrafa (* $p < 0,01$)

	Polifenóis (mg/L)		Taninos (mg/L)		Ésteres etílicos lineares (µg/L)	
	correlação	valor-p	correlação	valor-p	correlação	valor-p
TPO (mg/L)	(mg/L)	Ésteres etílicos	-0,4488	0,372	-0,6636	0,1507
OD (mg/L)	lineares (µg/L)	0,7579	-0,2811	0,5895	-0,4864	0,328
HSO (mg/L)	0,8211	0,0451*	-0,8638	0,0266*	-0,8916	0,017*

A análise das componentes principais incluindo polifenóis e cor é apresentada na *Figura 12.3a*, e indicam que a componente 1 (48%) diferencia os vinhos engarrafados com TPO mais elevado dos vinhos com TPO mais baixo, sendo a %HSO e a %OD também variáveis diferenciadoras. Assim, os vinhos engarrafados com menos oxigênio no headspace apresentam um teor de taninos mais elevado após 6 meses de garrafa, ou seja posicionam-se na zona que representa os baixos teores de TPO. Os vinhos engarrafados com TPO elevado apresentam uma %OD mais elevada, tal como os vinhos 5 e 6.

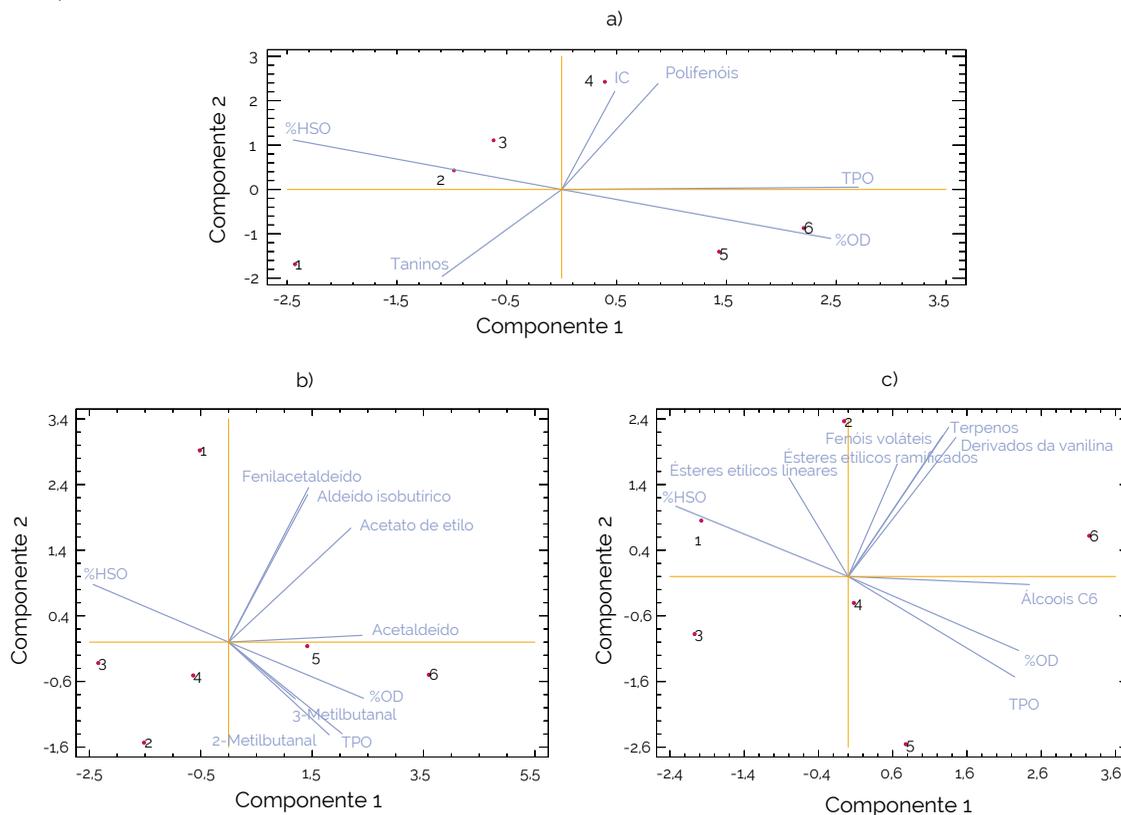


Fig. 12.3- Análise de componentes principais com as variáveis TPO, %HSO e %OD e a) Polifenóis, cor; b) Aldeídos de Strecker, acetaldeído e acetato de etilo; c) Outros compostos aromáticos

A *Figura 12.3 b* mostra que estão presentes os compostos voláteis ligados à oxidação, após 6 meses e em maior quantidade nos vinhos engarrafados com maior %OD, sendo o acetaldeído e o 3-metilbutanal os compostos mais representativos. A análise de componentes principais realizada com estes compostos mostra que os vinhos com a %OD e o conjunto dos compostos voláteis de oxidação mais elevados, se situam no eixo positivo da componente 1 (52%), sendo excepcional a posição do vinho 1 que surge muito próximo do vinho 4, segundo esta primeira componente. A componente 2 (26%) separa o vinho 1 dos restantes pelo seu teor mais elevado de isobutiraldeído e fenilacetaldéido. Os vinhos que receberam mais oxigênio no engarrafamento (TPO), em que a %OD é mais importante, separam-se dos restantes porque contêm mais compostos de oxidação 6 meses após o engarrafamento, ou seja, sofreram uma maior tendência de notas aromáticas de oxidação.

No vinho branco, a evolução dos compostos relacionados com os aromas frutados e florais após 6 meses em garrafa, é também afetada pelo oxigênio que o vinho recebeu no engarrafamento. Os ésteres etílicos lineares e os álcoois C6 foram os compostos que mais distinguem os vinhos engarrafados segundo o teor inicial de oxigênio (*Figura 12.3c*). A componente 1 da análise de componentes principais, mostrou um peso de 43% e permitiu separar os vinhos com maior teor de TPO, os quais também apresentaram valores de %OD e álcoois

C6 mais elevados do que os restantes vinhos. Por outro lado, os vinhos separados pela %HSO e pelo teor em ésteres etílicos lineares encontraram-se na zona negativa da primeira componente. Estes vinhos receberam menos oxigénio total (TPO) mas apresentaram mais oxigénio no headspace, oxigénio este que, com o tempo, se incorpora no vinho. Assim, no caso dos vinhos brancos analisados, verificou-se que, se o oxigénio recebido provém do processo de transporte do vinho da cuba de origem para o engarrafamento (%OD), os vinhos sofrem uma maior evolução das suas notas aromáticas numa tendência de oxidação durante o seu tempo em garrafa, mas se o oxigénio for incorporado a partir do headspace, o vinho permanece mais frutado e floral.

12.3.2.- Vinhos tintos

No caso dos vinhos tintos, foi estudado o engarrafamento de um vinho da colheita de 2022. Tal como nos casos anteriores, foram seleccionadas garrafas com vinhos que receberam quantidades de oxigénio muito diferentes. Estes vinhos foram analisados após 3 meses de envelhecimento em garrafa.

Os vinhos com nível alto de oxigénio receberam uma média de 6,0 mg/L e os de baixo 3,4 mg/L, portanto uma diferença de 2,6 mg/L de TPO entre os dois níveis (*Tabela 12.5*). Os níveis mais elevados de TPO resultaram dos que apresentaram um teor mais elevado de oxigénio dissolvido (OD), quase 70% do oxigénio recebido, enquanto nas garrafas de baixo TPO a %OD representou 56%.

Tabela 12.5. Oxigénio recebido durante o engarrafamento para cada garrafa de vinho tinto

Garrafa	TPO (mg/L)	OD (mg/L)	HSO (mg/L)	%OD	%HSO	Conjunto	TPO (mg/L)	OD (mg/L)	HSO (mg/L)	%OD	%HSO
1	3,36	1,94	1,42	57,7	42,3	Baixo TPO	3,4 a	1,9 a	1,5 a	55,7 a	44,3 b
2	3,43	1,74	1,69	50,7	49,3						
3	3,54	2,08	1,46	58,6	41,2						
4	5,88	3,96	1,92	67,3	32,7	Alto TPO	6,0 b	4,1 b	1,9 b	69,0 b	31,0 a
5	6,02	4,27	1,75	70,9	29,1						
6	6,12	4,21	1,91	68,8	31,2						

As letras diferentes nas colunas indicam diferenças estatisticamente significativas entre os grupos ($p < 0,05$)

O teor em polifenóis e taninos foi ligeiramente superior nos vinhos que receberam mais TPO. Além disso, estes vinhos apresentaram uma concentração mais baixa de antocianinas (*Figura 12.4.a*), provavelmente devido às reacções destes compostos com o oxigénio, com consequente estabilização da cor ao longo do tempo (*Figura 12.4.c*). A *Figura 12.4.b* mostra o teor de compostos voláteis relacionados com a oxidação nos vinhos tintos. Os vinhos que receberam mais oxigénio apresentaram concentrações mais elevadas destes compostos, principalmente o 3-metilbutanal, composto que apresentou uma correlação positiva com o TPO e o OD (p -value de 0,01, correlação de 0,9). Além disso, os vinhos que receberam mais oxigénio apresentaram menos notas frutadas e a baunilha, devido a um menor teor de butirato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo e decanoato de etilo (ésteres etílicos lineares), 2-metilbutirato de etilo e isovalerato de

etilo (ésteres etílicos ramificados), vanilina, vanilato de metilo, vanilato de etilo e acetovanilona (derivados da vanilina). Por outro lado, estes vinhos apresentaram também notas verdes mais elevadas devido ao seu teor mais elevado de 1-hexanol, cis-3-hexenol e trans-3-hexenol (álcoois C6) e notas fenólicas mais elevadas devido ao maior teor de guaiacol, 4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol, 4-etilguaiacol, 4-vinilfenol, 4-etilfenol e eugenol (Figura 12.4.d).

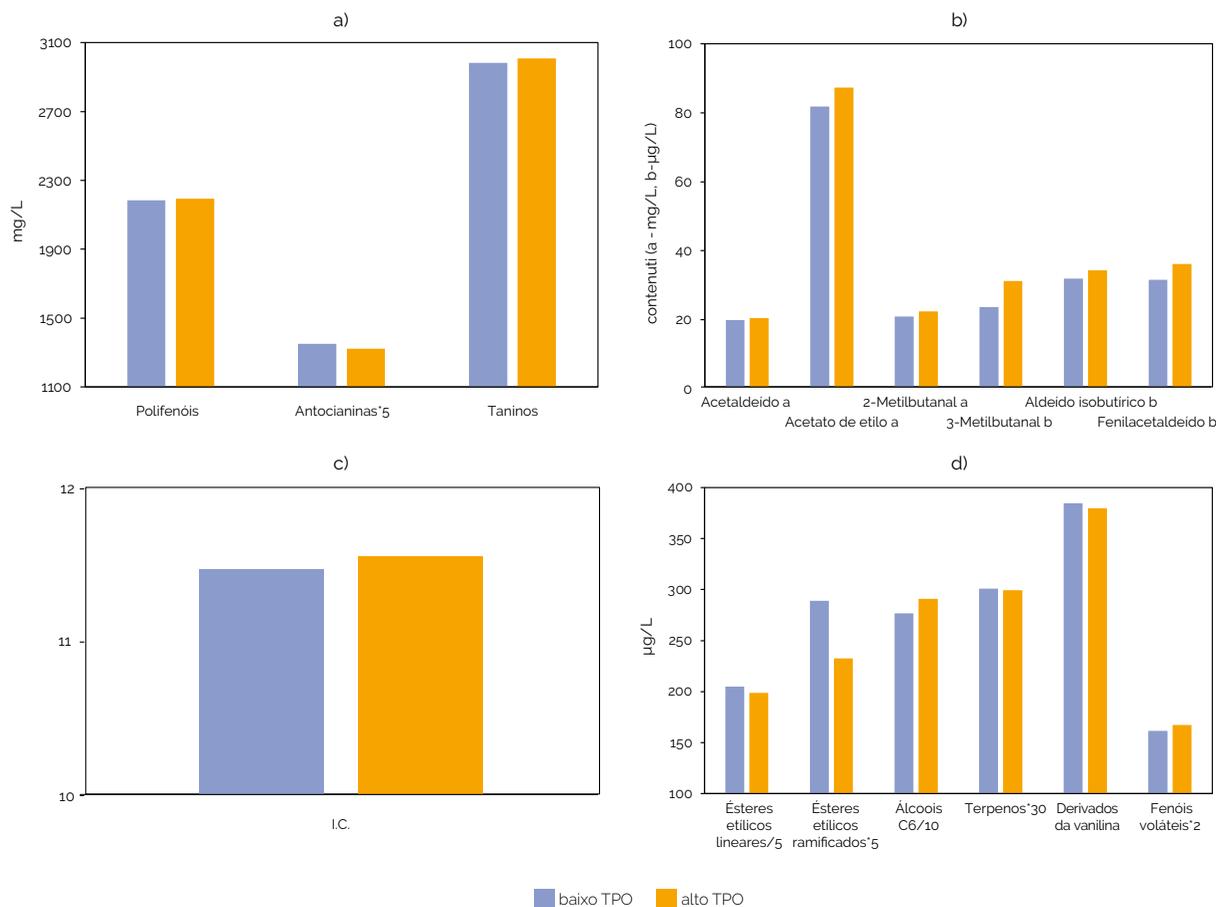


Fig. 12.4.- Composição dos vinhos tintos engarrafados com diferentes TPO após 3 meses em garrafa

A Figura 12.5a mostra a análise de componentes principais relacionado oxigénio recebido no engarrafamento com os fenóis e a cor. Observa-se que a componente 1, com um peso de 51%, distingue os vinhos com maior TPO (vinhos 4,5,6) determinada por uma maior percentagem de oxigénio dissolvido (%OD) e também maior teor de polifenóis e taninos, enquanto os vinhos com menor TPO (vinhos 1,2,3) são definidos por uma maior %HSO e maior teor de antocianinas. A componente 2 explica 31% da variância e relaciona-se positivamente com as antocianinas e negativamente com a intensidade da cor. Observa-se que o vinho 4, engarrafado com um elevado teor de oxigénio dissolvido (4 mg/L) e um elevado teor de oxigénio no espaço de cabeça (2 mg/L), apresenta uma maior intensidade de cor após 3 meses em garrafa. Este resultado pode justificar-se pela condensação e polimerização das antocianinas, um processo favorecido pelo oxigénio que dá origem à formação de novos compostos corados que estabilizam a cor ao longo do tempo.

A Figura 12.5b mostra a análise de componentes principais do oxigênio com os aldeídos de Strecker, o acetaldeído e o acetato de etilo. Verifica-se que a componente 1, com um peso de 57%, separa os vinhos com TPO mais elevado (vinhos 4,5,6) dos vinhos com TPO mais baixo (vinhos 1,2,3). Como descrito para os vinhos brancos, aos três meses, os vinhos engarrafados com TPO mais elevado são aqueles que apresentam um teor também mais elevado de aldeídos de Strecker, sendo o 3-metilbutanal o de peso mais elevado, acresce que estes vinhos foram engarrafados com uma %OD mais elevada.

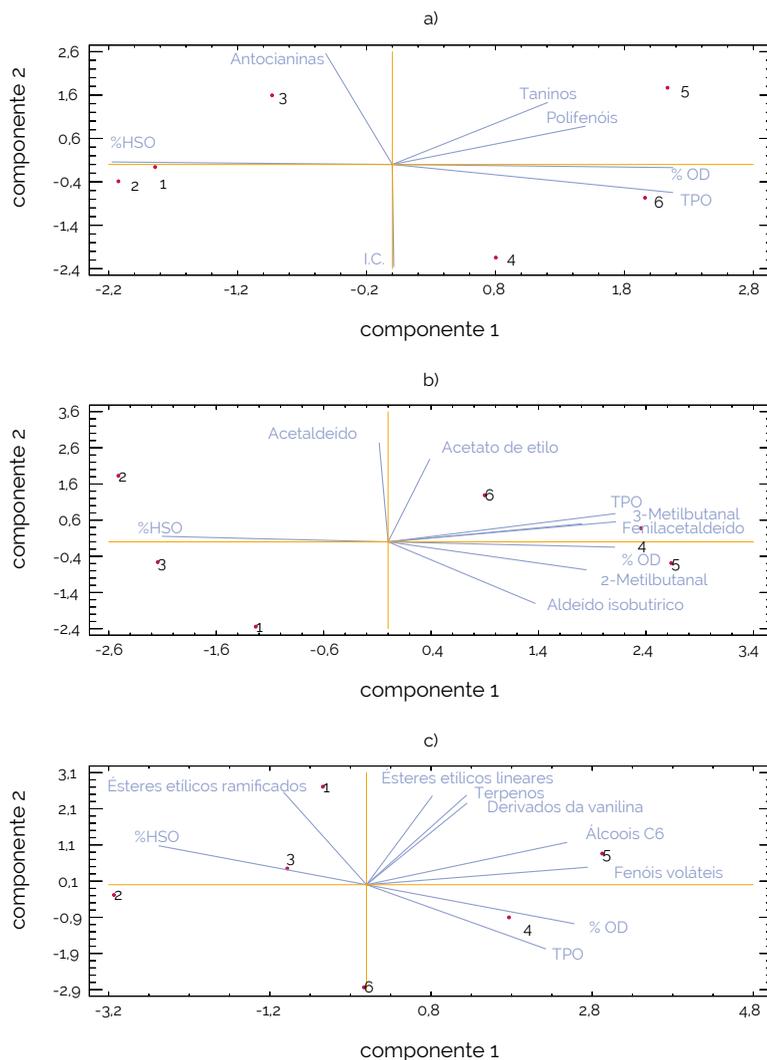


Fig. 12.5.- Análise de componentes principais das variáveis TPO, %H₂SO e %OD e a) Polifenóis, cor; b) Aldeídos de Strecker, acetaldeído e acetato de etilo; c) Outros compostos aromáticos

Por fim, foi analisado o efeito do oxigênio recebido no engarrafamento sobre os outros compostos voláteis (Figura 12.5c). Observa-se que os vinhos engarrafados com níveis mais elevados de oxigênio após 3 meses em garrafa têm mais notas verdes e herbáceas devido ao seu maior teor de compostos C6 (Figura 12.4b), à semelhança do que foi relatado para os vinhos brancos da colheita de 2022. Há também uma tendência para uma maior concentração de fenóis voláteis nestes vinhos. A componente 1 (51%) permite destacar os vinhos com baixo e alto TPO, sendo os álcoois C6 e os fenóis voláteis os compostos que definem os vinhos que receberam mais oxigênio no engarrafamento. Por outro lado, os vinhos engarrafados com menor TPO e maior %H₂SO são definidos por ésteres etílicos ramificados.

12.4.- Conclusões

No caso dos vinhos brancos analisados, verificou-se que, se o oxigénio recebido provém do processo de transporte do vinho da cuba de origem para o engarrafamento (%OD), os vinhos sofrem uma maior evolução com compostos de oxidação durante o seu tempo em garrafa. Por outro lado, se o oxigénio for incorporado a partir do headspace, o vinho permanece mais frutado e floral. Além disso, observou-se que a formação de acetaldeído, tanto nos vinhos brancos como nos tintos, está mais relacionada com a distribuição do oxigénio do que com o oxigénio total recebido.

Os vinhos tintos expostos a maiores quantidades de oxigénio são vinhos com maior estabilidade da sua cor ao longo do tempo, o que se deve às reacções que ocorrem entre os compostos fenólicos e o oxigénio.

Os vinhos que receberam mais oxigénio durante o processo de engarrafamento apresentam mais notas aromáticas de oxidação ao longo do tempo.

12.5.- Referências

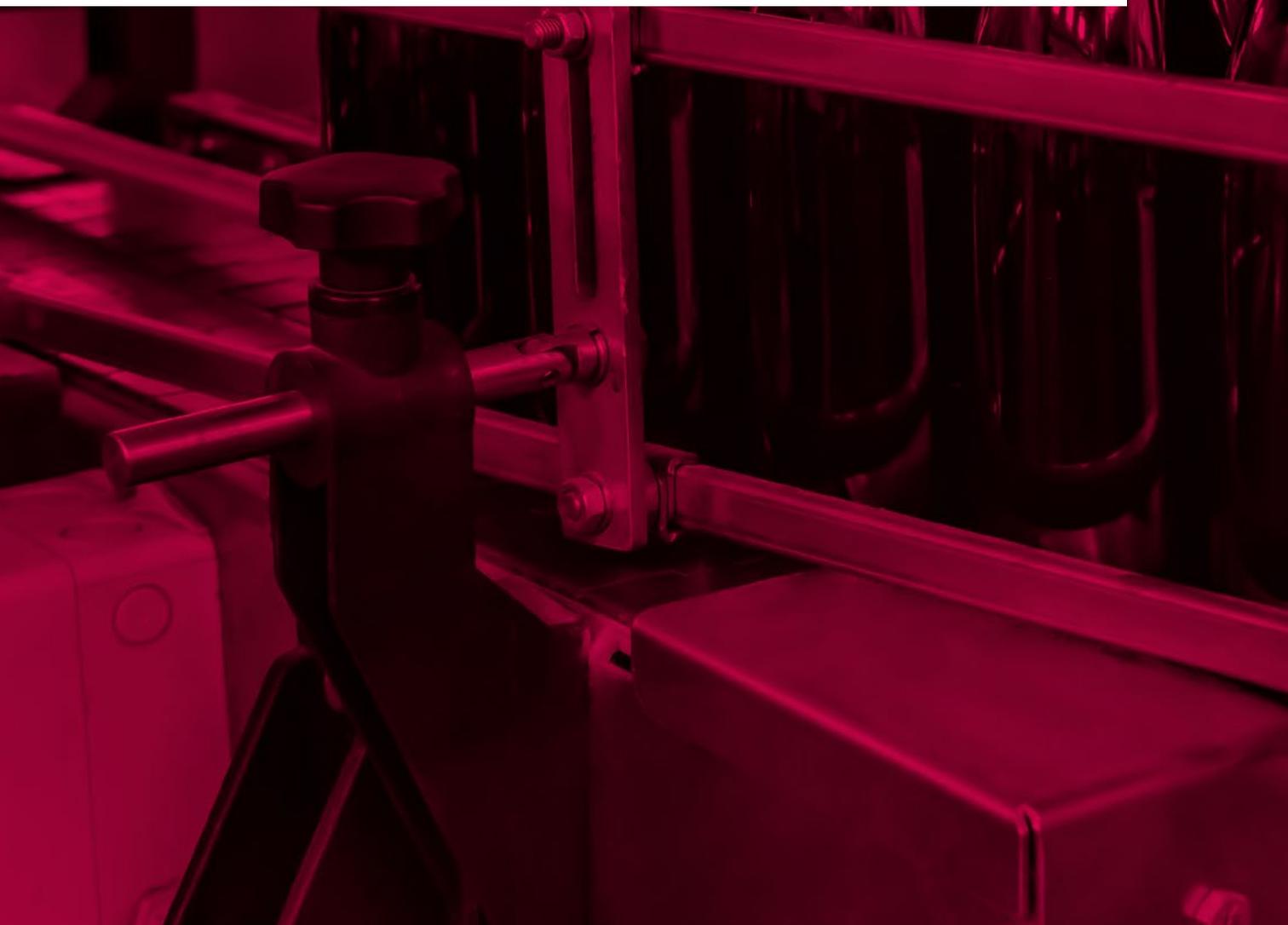
1. Escudero, A.; Asensio, E.; Cacho, J.; Ferreira, V. Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants. *Food Chem.* **2002**, 77(3),325–331.
2. Laurie, V.F.; Salazar, S.; Campos, M.I.; Cáceres-Mella, A.; Peña-Neira, A. Periodic aeration of red wine compared to micro-oxygenation at production scale. *Am. J. Enol. Vitic.* **2014**, 65(2), 254–260.
3. Ugliano, M. Oxygen contribution to wine aroma evolution during bottle aging. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 6125–6136.
4. Singleton, V.L. Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: Observations and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.* **1987**, 38(1), 69–77.
5. Carrascón, V.; Fernandez-Zurbano, P.; Bueno, M.; Ferreira, V. Oxygen consumption by red wines. Part II: Differential effects on color and chemical composition caused by oxygen taken in different sulfur dioxide-related oxidation contexts. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, 63(51), 10938–10947.
6. Culleré, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. An assessment of the role played by some oxidation-related aldehydes in wine aroma. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 876–881.
7. Kanavouras, A.; Coutelieris, F.; Karanika, E.; Kotseridis, Y.; Kallithraka, S. Color change of bottled white wines as a quality indicator. *OENO One* **2020**, 54, 543–551.
8. Mislata, A. M.; Puxeu, M.; Tomás, E.; Nart, E.; Ferrer-Gallego, R. Influence of the oxidation in the aromatic composition and sensory profile of Rioja red aged wines. *Eur. Food Res. Technol.* **2020**, 246, 1167–1181.
9. Glories, Y. La couleur des vins rouges. 2e partie. Mesure, origine et interpretation. *Connaiss. Vigne Vin* **1984**, 18, 253–271.
10. Paronetto, L. Polifenoli e tecnica enologica. Selepress, Milan, Italy, **1977**.
11. Pérez-Magariño, S.; Bueno-Herrera, M.; López de la Cuesta, P.; González-Lázaro, M.; Martínez-Lapuente, L.; Guadalupe, Z.; Ayestarán, B. Volatile composition, foam characteristics and sensory properties of Tempranillo red sparkling wines elaborated using different techniques to obtain the base wines. *Eur. Food Res. Technol.* **2019**, 245, 1047–1059.
12. Pérez-Magariño, S.; Martínez-Gil, A.; Bueno-Herrera, M.; Nevares, I.; Del Álamo-Sanza, M. Kinetics of oxygen consumption, a key factor in the changes of young wines composition. *LWT - Food Sci. Technol.* **2023**, 182, N°114786.
13. Bueno, M.; Carrascón, V.; Ferreira, V. Release and formation of oxidation related aldehydes during wine oxidation. *J. Agric. Food Chem.* **2016**, 64, 608–617.
14. Bueno, M.; Marrufo-Curtido, A.; Carrascón, V.; Fernandez-Zurbano, P.; Escudero, A.; Ferreira, V. Formation and accumulation of acetaldehyde and Strecker aldehydes during red wine oxidation. *Front. Chem.* **2018**, 6,



Capítulo 13

Recomendações e protocolos para o manuseamento de gases na adega

Ignacio Nevares Domínguez, María del Álamo Sanza
e Luis Miguel Cárcel Cárcel
Grupo UVaMOX - Universidad de Valladolid



13.1.- Introdução**13.2.- Materiais e sistemas****13.3.- A medição do volume do gás doseado****13.4.- A inertização das mangueiras****13.5.- A inertização de depósitos vazios****13.6.- Cobertura de depósitos cheios: blanketing****13.7.- Cobertura no armazenamento de vinhos****13.8.- Eliminação do oxigénio dissolvido por borbulhamento de gases inertes nos vinhos****13.9.- A unidade de engarrafamento****13.10.- Gestão do engarrafamento para minimizar a incorporação de oxigénio**

13.1.- Introdução

O objetivo deste capítulo é fornecer informações práticas usando as recomendações retiradas dos capítulos anteriores deste manual. A utilização de gases de inertização (não inertes, na medida em que, como vimos no **Capítulo 1**, o termo inerte se refere a não reagir sob certas condições de pressão e temperatura) é o conselho fundamental para ter um controlo do oxigénio incorporado durante o processo de trasfega e conservação do vinho, aspectos sempre presentes na operação de engarrafamento.

13.2.- Materiais e sistemas

No que diz respeito aos materiais, o **Capítulo 5** mostra que o material de mangueira de melhor desempenho é a borracha butílica (IIR) juntamente com a NBR (borracha nitrílica butadieno), pelo que mangueiras como a **Vinoflex easy** e a **Millenium easy (IVG Colbachini spa, Pádua, Itália)**, amplamente testadas neste trabalho, são ideais para as operações descritas. As possíveis paragens durante a trasfega e o engarrafamento implicarão uma incorporação mínima de oxigénio atmosférico com a utilização destes materiais. Relativamente aos acessórios, recomenda-se a norma tri-clamp em oposição à DIN 11851. Em qualquer dos casos, relativamente ao material escolhido para as juntas que consituem um verdadeiro ponto crítico da tubagem, o NBR é o mais recomendável. A substituição das juntas no início de cada vindima é uma das acções mais aconselháveis. É necessário prestar especial atenção, pois por um lado as juntas mais habituais são de EPDM que demonstram um desempenho muito inferior face incorporação de oxigénio, e por outro, evitar prestar atenção à cor da junta pois cada fabricante utiliza um código de cores diferente.

13.3.- A medição do volume do gás doseado

O objetivo desta secção é fornecer informações práticas, de uma forma simples e acessível para qualquer adega, para medir o volume de gás utilizado para deslocar o oxigénio.

Como ficou claro ao longo deste manual, o manuseamento correto dos gases utilizados nas diferentes operações da adega baseia-se no controlo da quantidade de gás que se pretende utilizar. O **Capítulo 1** contém todas as explicações teóricas necessárias para compreender corretamente os cálculos pertinentes. De um ponto de vista prático, a recomendação é medir sempre a quantidade de gás que está a ser utilizada em cada operação. Por um lado, este valor permitir-nos-á obter os resultados que procuramos e, por outro lado, controlar o gasto de gás inertizante usado. A medição do caudal é a ação fundamental para conhecer a quantidade de gás utilizada após um tempo de doseamento. A medição da pressão está normalmente incluída no ajuste da pressão de saída, no caso de utilização de garrafas, ou nos ajustes do gerador de gás, no caso de produção de gás na cave.

Existem diferentes sistemas para medir o volume de gás. O mais comum é o rotâmetro ou medidor volumétrico de área variável (*Figura 13.1*), que por vezes é incluído no regulador de pressão, necessário quando se utilizam garrafas de gás.

A medição do volume de gás requer várias considerações. A primeira e mais importante é a pressão. Do ponto de vista mais prático, **a pressão manométrica, que é a pressão que medimos em relação à atmosfera, permite-nos obter um fator a aplicar na medição do caudal volumétrico**. Assim, se estivermos a medir um caudal de 10 L/min a uma pressão de 1,2 kg/cm², o caudal real expresso em condições normais (pressão atmosférica de 1 kg/cm² = 1 bar e 20°C), teremos de aplicar o fator 2,2 (1 kg/cm² da pressão atmosférica + 1,2 kg/cm² da pressão manométrica) para obter o caudal volumétrico, ou seja, 10 L/min x 2,2 = 22 L/min.

A maior parte dos rotâmetros são calibrados para um gás específico, principalmente o ar. Quando é necessário outro gás, é preferível adquirir um rotâmetro calibrado para esse gás específico (N₂, Ar, CO₂ ou uma mistura de gases). No entanto, dado o nível de precisão destes sistemas e o facto de se pretender trabalhar com valores aproximados e não ultra-precisos, é possível utilizar tabelas para a conversão de caudais entre os diferentes gases.

Para efetuar comparações entre os diferentes gases, o caudal medido usando como referência o ar, é corrigido utilizando as constantes de cada gás

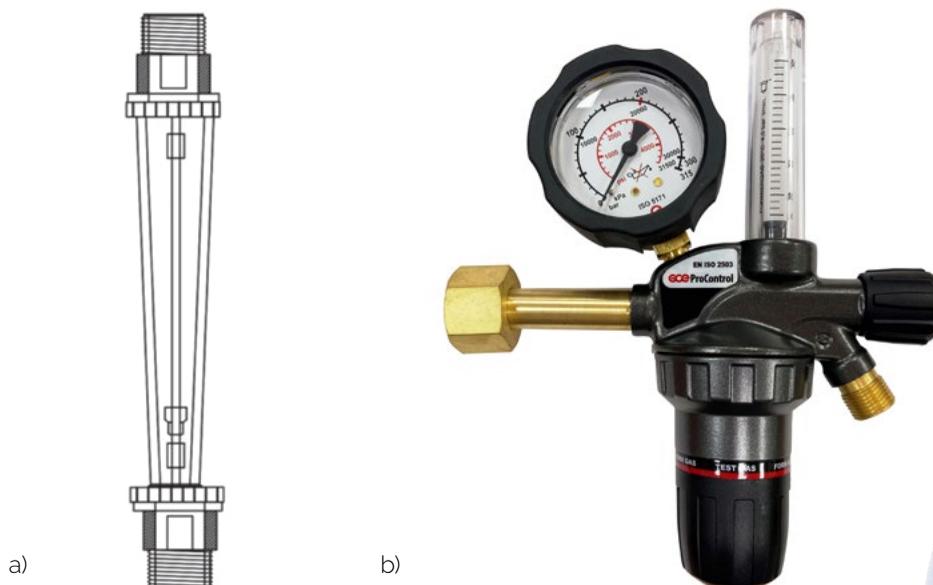


Fig. 13.1.- (a) Rotâmetro de área variável ou caudalímetro volumétrico e (b) regulador de pressão com caudalímetro volumétrico (cortesia de Carbueros Metálicos S.A.-Air Products)

Tabela 13.1. Fator de correção para cada um dos gases utilizados no processo de inertização

Gás	N ₂	CO ₂	Ar	80%N ₂ :20%CO ₂	80%Ar:20%CO ₂
Fator de correção	1,01683	0,81127	0,85152	0,97918	0,84362

Exemplo

Determinar de forma simplificada o volume de gás doseado em condições de trabalho se for utilizado um rotâmetro calibrado para ar regulado a 40 L/min e se se usar Ar com o regulador de pressão da garrafa ajustado para uma pressão de saída quando aberto de 0,5 kg/cm². A pressão atmosférica (consultada num smartphone) é de 965 mbar.

- Q_g: Caudal de gás em condições do ambiente (L/min; m³ /h;...)
- Q_L: Caudal de leitura do rotâmetro
- P_{atm}: pressão atmosférica (pode ser consultada no telemóvel ou no relógio inteligente) mbar
- P_{man}: pressão indicada no manómetro de saída do gás da garrafa (1013 mbar = 1 kg/cm²)
- F_{cg}: fator de correção para o tipo de gás

$$Q_g = Q_L \cdot \frac{(P_{atm} + P_{man})}{P_{atm}} \cdot F_{cg} = 40 \cdot \frac{(965 + 0,5 \cdot 1013)}{965} \cdot 0,85152 = 51,9 \text{ L/min}$$

Existem no mercado outros sistemas digitais de medição de caudal volumétrico com uma boa relação custo-benefício que compensam todos os factores do meio ambiente, como a pressão e a temperatura. Alguns são calibrados para diferentes gases e, ao seleccionar o gás, corrigem o caudal volumétrico. Sendo digitais, a maioria deles pode ter a função de contador implementada, o que torna a operação muito mais fácil.



Fig 13.2. Medidor de caudal térmico digital Siargo MF5700 para medição de caudais mássicos de gás. Estão disponíveis versões para cada gás



Fig 13.3. Medidor de caudal térmico digital SMC PF2M7 para medição de gás, capaz de escolher o tipo de gás entre ar, N₂, Ar, CO₂ e as suas misturas

Tabela 13.2. Caudais de diferentes gases medidos num rotâmetro calibrado para o ar a 20°C à pressão atmosférica

Caudal de ar			N ₂			Ar			CO ₂			80%N ₂ :20%CO ₂			80%Ar:20%CO ₂		
L/min	L/h	m ³ /h	L/min	L/h	m ³ /h	L/min	L/h	m ³ /h	L/min	L/h	m ³ /h	L/min	L/h	m ³ /h	L/min	L/h	m ³ /h
5	300	0,3	5,1	305,0	0,3	4,3	255,5	0,3	4,1	243,4	0,2	4,9	293,8	0,3	4,2	253,1	0,3
10	600	0,6	10,2	610,1	0,6	8,5	510,9	0,5	8,1	486,8	0,5	9,8	587,5	0,6	8,4	506,2	0,5
15	900	0,9	15,3	915,1	0,9	12,8	766,4	0,8	12,2	730,1	0,7	14,7	881,3	0,9	12,7	759,3	0,8
20	1200	1,2	20,3	1220,2	1,2	17,0	1021,8	1,0	16,2	973,5	1,0	19,6	1175,0	1,2	16,9	1012,3	1,0
25	1500	1,5	25,4	1525,2	1,5	21,3	1277,3	1,3	20,3	1216,9	1,2	24,5	1468,8	1,5	21,1	1265,4	1,3
30	1800	1,8	30,5	1830,3	1,8	25,5	1532,7	1,5	24,3	1460,3	1,5	29,4	1762,5	1,8	25,3	1518,5	1,5
35	2100	2,1	35,6	2135,3	2,1	29,8	1788,2	1,8	28,4	1703,7	1,7	34,3	2056,3	2,1	29,5	1771,6	1,8
40	2400	2,4	40,7	2440,4	2,4	34,1	2043,6	2,0	32,5	1947,0	1,9	39,2	2350,0	2,4	33,7	2024,7	2,0
45	2700	2,7	45,8	2745,4	2,7	38,3	2299,1	2,3	36,5	2190,4	2,2	44,1	2643,8	2,6	38,0	2277,8	2,3
50	3000	3,0	50,8	3050,5	3,1	42,6	2554,6	2,6	40,6	2433,8	2,4	49,0	2937,5	2,9	42,2	2530,9	2,5
55	3300	3,3	55,9	3355,5	3,4	46,8	2810,0	2,8	44,6	2677,2	2,7	53,9	3231,3	3,2	46,4	2783,9	2,8
60	3600	3,6	61,0	3660,6	3,7	51,1	3065,5	3,1	48,7	2920,6	2,9	58,8	3525,0	3,5	50,6	3037,0	3,0
65	3900	3,9	66,1	3965,6	4,0	55,3	3320,9	3,3	52,7	3164,0	3,2	63,6	3818,8	3,8	54,8	3290,1	3,3
70	4200	4,2	71,2	4270,7	4,3	59,6	3576,4	3,6	56,8	3407,3	3,4	68,5	4112,6	4,1	59,1	3543,2	3,5
75	4500	4,5	76,3	4575,7	4,6	63,9	3831,8	3,8	60,8	3650,7	3,7	73,4	4406,3	4,4	63,3	3796,3	3,8
80	4800	4,8	81,3	4880,8	4,9	68,1	4087,3	4,1	64,9	3894,1	3,9	78,3	4700,1	4,7	67,5	4049,4	4,0
85	5100	5,1	86,4	5185,8	5,2	72,4	4342,8	4,3	69,0	4137,5	4,1	83,2	4993,8	5,0	71,7	4302,5	4,3
90	5400	5,4	91,5	5490,9	5,5	76,6	4598,2	4,6	73,0	4380,9	4,4	88,1	5287,6	5,3	75,9	4555,5	4,6
95	5700	5,7	96,6	5795,9	5,8	80,9	4853,7	4,9	77,1	4624,2	4,6	93,0	5581,3	5,6	80,1	4808,6	4,8
100	6000	6,0	101,7	6101,0	6,1	85,2	5109,1	5,1	81,1	4867,6	4,9	97,9	5875,1	5,9	84,4	5061,7	5,1

13.4.- A inertização das mangueiras

A eliminação do ar das mangueiras mediante a utilização de gases que deslocam o oxigénio do ar é uma tarefa muito recomendável e necessária, já que reduz significativamente a incorporação de oxigénio no vi-

nho que começa a ser trasfegado. Para realizar corretamente a inertização, é necessário poder deslocar o ar nas mangueiras sem afetar as cubas ligadas, para o que se deve utilizar um conector em cada extremidade, um para injetar o gás de inertização e outro para evacuar o ar deslocado. Para este efeito, utilizam-se as ligações macho-fêmea do sistema utilizado na cave (DIN 11851, Tri-clamp, SMS,...). Os diâmetros mais comuns são DN32, DN40 e DN50, uma vez que os diâmetros superiores são bastante difíceis de gerir. A *Figura 13.4* mostra um exemplo da conexão DIN 11851 utilizada nos testes apresentados neste manual.

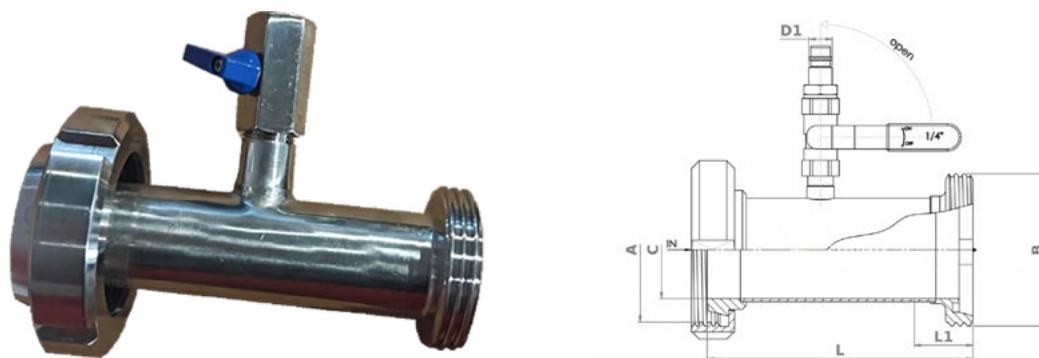


Fig. 13.4.- Acoplamento macho-fêmea DIN 11851, DN50 com orifício lateral de 3/8" e mini-válvula de esfera

A inertização correcta das mangueiras é obtida quando o gás evacuado da extremidade oposta à da introdução do gás inerte apresenta uma pressão parcial de oxigénio de 2,5 hPa (0,5 % O₂). Como nem todas as caves dispõem de um contador de gás, a *Figura 13.5* pode ser utilizada para determinar o tempo necessário para inertizar uma mangueira DN50. Verifica-se que os tempos são diferentes segundo o gás inerte injetado com caudal de 10 ou 20 L/min e consoante o tipo de gás. Com a *Figura 13.5*, é possível calcular os tempos necessários para inertizar as mangueiras.

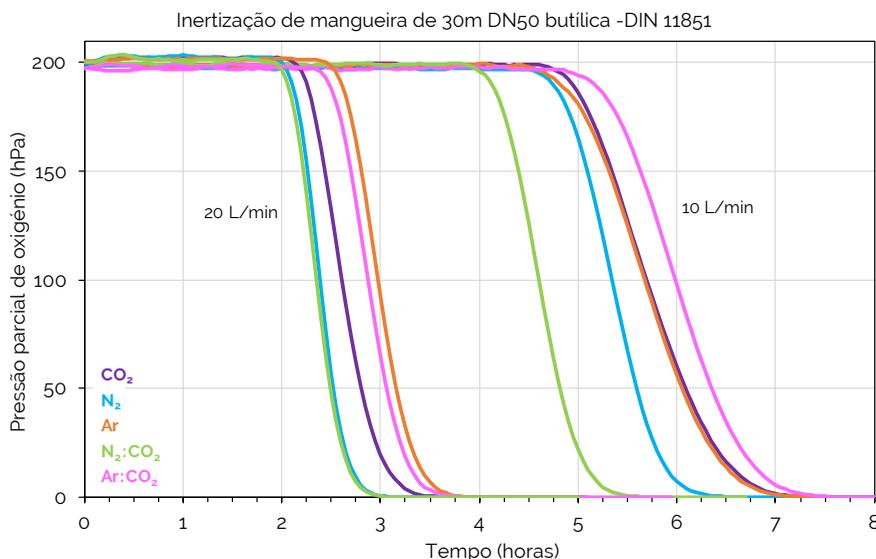


Fig. 13.5 - Diagrama para a determinação do tempo necessário para inertizar uma mangueira de butilo de 30m e DN50 para dois caudais com os gases inertes estudados

A Figura 13.6 mostra uma comparação do custo da utilização de um ou outro gás inerte em relação ao azoto, dependendo do caudal utilizado.

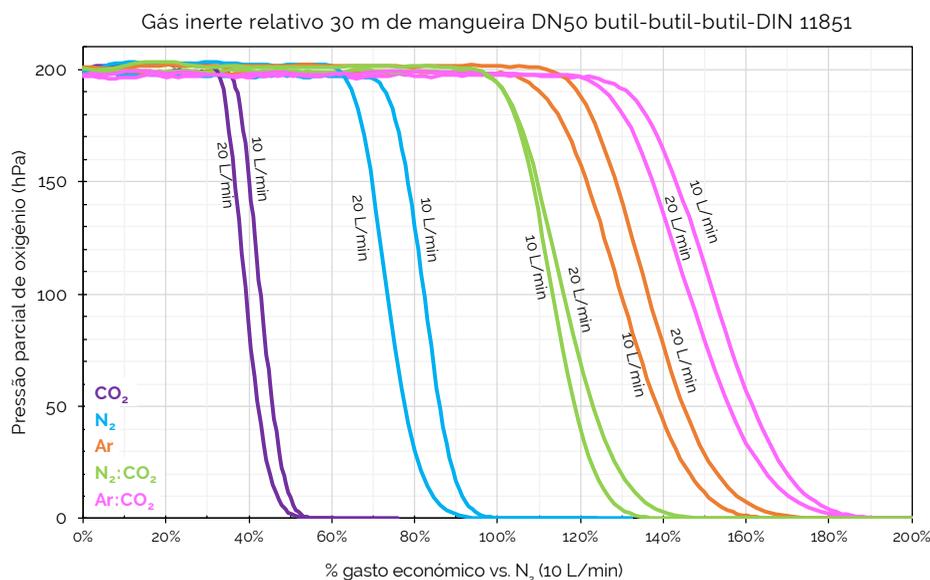


Fig. 13.6.- Comparação do custo de inertização de uma mangueira de butilo de 30 m com DN50 para diferentes gases de inertização versus utilização de N₂ com um caudal de 10 L/min

Como se pode ver, apenas o CO₂ é muito mais barato do que o azoto, com pouca diferença entre os dois fluxos. O custo da utilização dos outros gases situa-se entre 40 e 90% mais cara. Recomenda-se a utilização de CO₂ se o vinho o permitir, pois haverá sem dúvida uma pequena incorporação, sendo a utilização de azoto, gás muito comum nas adegas devido à implementação de geradores de azoto, altamente recomendável e de custo controlado.

13.5.- A inertização de depósitos vazios

Como descrito no [Capítulo 6](#), uma das situações que tem maior impacto na incorporação de oxigénio numa trasfega é a entrada do vinho numa cuba vazia cheia de ar. O primeiro jato de vinho que entra no depósito conduz a um aumento súbito da superfície do vinho em contacto com o ar, o que normalmente leva a que o vinho fique saturado com o oxigénio do ar (21%). Assim, após a inertização das mangueiras, recomenda-se inertização eficaz/económica, da cuba para qual o vinho é trasfegado e armazenado. Embora fosse logicamente melhor a remoção da maior parte do oxigénio do ar presente na cuba, verificou-se que os gases mais densos do que o ar funcionam melhor, tanto do ponto de vista do desempenho da inertização como do ponto de vista económico. Os gases mais densos permitem

a inertização por deslocamento, pelo que a otimização do volume de gás necessário é uma vantagem adicional. A natureza destes gases permite criar camadas mais densas do que o ar, com uma espessura muito inferior à altura do reservatório. Assim, esta camada, que se mantém na parte inferior da cuba e acompanha o vinho aquando do enchimento da cuba, isola o vinho do oxigénio. O volume recomendado desta camada é de 50% do volume da cuba, embora em grandes cubas possa ser economicamente mais interessante utilizar 25%, o que dá resultados suficientemente bons. O azoto não é recomendado para a inertização de cubas vazias, uma vez que "simplesmente" dilui o oxigénio do ar, embora seja o gás mais comum nas adegas graças à utilização generalizada de geradores de N₂.

Do ponto de vista operacional, deve introduzir-se o gás pela parte inferior da cuba-depósito, abrindo a tampa superior para evitar a pressurização da mesma e facilitar a saída do ar deslocado quando o gás é injetado, simultaneamente permitindo a formação da camada de gás. A maioria dos depósitos das caves tem duas válvulas no fundo do depósito, pelo que se recomenda que o enchimento seja efectuado através da válvula situada na porca do anel inferior do depósito (Figura 13.7). A injeção de gás deve ser feita através da válvula do fundo da cuba, que é geralmente utilizada para o seu esvaziamento completo (Figura 13.7).

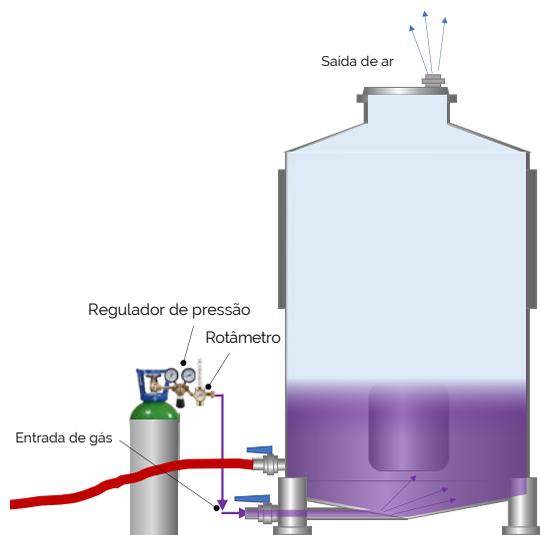


Fig. 13.7.- Ligação recomendada para a inertização de mangueiras e reservatórios com duas válvulas

Quando os depósitos mais pequenos têm uma única válvula, recomenda-se evacuar o ar das mangueiras a partir da extremidade ligada ao depósito de origem e deixar sair o ar arrastado pelo gás utilizado pela válvula onde a mangueira de enchimento do vinho está ligada ao depósito. Desta forma, com um único conector, poderemos inertizar tanto a mangueira como o depósito.

13.6.- Cobertura de depósitos cheios: blanketing

Como se descreve no [Capítulo 6](#), além de evitar que o vinho entre em contacto com o ar durante a trasfega, especialmente quando entra numa cuba vazia, também se provou que a existência de ar acima da superfície do vinho pode ser uma fonte importante de incorporação de oxigénio. Os testes realizados para caracterizar a quantidade de oxigénio incorporado mostraram que, embora menos do que no caso da cuba-destino, o acompanhamento do vinho com uma camada protetora de gás minimiza o efeito. A quantidade otimizada recomendada de um gás mais denso que o ar é de 50% do volume da cuba, sendo o mais recomendável o Ar ou o CO₂. Outro aspeto importante é evitar caudais de bombagem elevados que gerem vórtices com consequente aumento na incorporação de ar, na ocorrência de cavitação, ou que, nos momentos finais da trasfega em que a sucção pode provocar a entrada de ar nas tubagens, acabarão por incorporar ar na cuba-destino. É aconselhável utilizar a bombagem com o menor caudal possível, idealmente por gravidade, e manter uma camada protetora que, no momento final da transferência, incorpore apenas um gás sem oxigénio.



Fig. 13.8.- Pormenor da ligação de entrada de gás para a inertização do depósito e da válvula de saída de ar.

Para a incorporação do gás na cuba cheia, a solução ideal consiste em ter um conector na tampa superior da cuba para poder introduzir o gás (*Figura 13.8*), ou em alternativa, um acoplamento com uma válvula que permita que a operação seja realizada usando qualquer ligação na parte superior do depósito (*Figura 13.9*). O caudal de entrada do gás deve ser ajustado ao caudal de vinho movimentado pela bomba, para garantir que o volume que sai do reservatório de vinho seja ocupado pelo gás inerte escolhido. Também é possível realizar a dosagem automática de gás para manter um tanque inertizado, como pode ser visto nas *Figuras 3.3 e 3.4* do **Capítulo 3**.



Fig. 13.9. Elementos necessários para a ligação manual de uma conduta de gás com válvula a uma ligação DIN 11851

13.7.- Cobertura no armazenamento de vinhos

No **Capítulo 8**, foram apresentados, por um lado, os resultados dos ensaios de armazenamento de vinho em cubas com um grande espaço vazio e, por outro lado, as opções para minimizar as adições de oxigénio ao longo do tempo. Uma situação frequente nos processos de engarrafamento é a sua interrupção devido a uma paragem de atividade como a de fim de semana, deixando a cuba com o vinho a engarrafar meio cheia. Deste modo é necessário estabelecer e manter condições de inertização no depósito durante dois ou três dias. Na presença de cubas normais com tampas que não estão preparadas para manter a pressão positiva (acima da pressão atmosférica) para formar camadas gasosas protectoras do vinho face à presença de ar, é necessário utilizar gases que desloquem o oxigénio e idealmente com densidades superiores à do ar.

Não é estritamente necessário injetar o gás para a formação da camada protetora logo acima da superfície do vinho, pois está provado que a injeção através da tampa tem um desempenho superior. O gás que produz a melhor proteção é a mistura de CO₂ em Ar, seguido do CO₂ puro e do árgon puro, sendo este último recomendado se se quiser evitar a dissolução do CO₂ no vinho. Quanto à quantidade de gás a utilizar, para um fim de semana, metade do volume de ar contido na cuba pode ser suficiente.

Mesmo que se utilizem as condições mais favoráveis de persistência da camada protetora, com um gás isento de oxigénio para minimizar a entrada de ar no depósito, a proteção não deve ser prolongada para além de 48-72h, porque sem renovação da camada protectora a absorção de oxigénio do ar segue uma tendência exponencial. A forma de manter a proteção ao longo do tempo exige a adopção de sistemas automáticos com sobrepressão de gás de inertização (*Figuras 3.3 e 3.4, Capítulo 3*).

Quanto à prática comum de utilizar a combustão de pastilhas de enxofre para gerar SO₂ como profilaxia para evitar o aparecimento de microrganismos indesejáveis, foi demonstrado que não altera o nível de oxigénio no ar, pelo que não constitui uma prática fiável para evitar a incorporação de oxigénio no vinho.

13.8.- Eliminação do oxigénio dissolvido nos vinhos por meio de borbulhamento de gases inertes

Neste manual, foram apresentadas as experiências e as recomendações para minimizar a entrada indesejada de oxigénio atmosférico durante o armazenamento, a trasfega e, em seu momento, o engarrafamento de um vinho. Nem sempre é possível efetuar a trasfega em condições ideais que minimizem as entradas indesejadas de oxigénio e, em muitos casos, será necessário reduzir o nível de oxigénio dissolvido antes de este interagir com o vinho. Embora atualmente existam sistemas de controlo de gases dissolvidos utilizando contactores de membrana, Este tipo de equipamento não é comum numa adega, exceto em situações muito específicas que o exijam. Quando é necessário utilizar gases para arrastar e remover o oxigénio dissolvido, o mais aconselhável é utilizar o azoto, que é considerado um gás inerte nas condições de utilização na adega. A utilização de CO₂, gás muito solúvel no vinho, não é recomendada, exceto se for necessária uma carbonatação. As quantidades necessárias para conseguir uma remoção eficaz do oxigénio dissolvido variam entre 0,17 e 0,3 L de gás por L de vinho, doseado a caudais suficientemente baixos para não provocar a formação de espuma e o consumo desnecessário de gás.

13.9.- A unidade de engarrafamento

Dada a necessidade de adquirir equipamento de engarrafamento e tendo especial cuidado em minimizar a incorporação de oxigénio neste processo, o primeiro aspeto a ter em conta é que o equipamento tenha acabamentos de boa qualidade, principalmente nas cabeças de enchimento, tanto nas zonas de contacto com o gargalo da garrafa como nos bicos de injeção de vinho. É fundamental que a vedação do topo esteja correcta, garantindo a estanquicidade e a evacuação adequada do ar ou gás contido na garrafa, e que o bico conduza o vinho com a menor turbulência possível e de forma homogénea em todas as garrafas, com o correto nivelamento do líquido.

Uma vez que a cabeça de enchimento esteja correcta, e sem considerar aspectos económicos, todas as referências indicam recomendações semelhantes, sendo a inertização da atmosfera da garrafa fundamental para reduzir a incorporação de oxigénio no vinho. É altamente recomendável soprar com gás inerte após a lavagem para remover o ar dentro da garrafa, sendo desejável que esta atmosfera se mantenha até ao enchimento. É muito importante controlar a pressão deste gás, pois pode ocorrer um consumo excessivo se a sobrepressão for excessiva. A utilização de gás em simultâneo no processo de enchimento contribui decisivamente para reduzir o contacto do vinho com o ar, prática adoptada pela maioria dos fabricantes. Ao seleccionar a rolhadora, deve ter-se em conta a regulação correcta da rolha, bem como as características das maxilas de aperto da rolha e do pistão, que devem ser adequados à compressão e introdução da rolha sem a danificar. Da mesma forma, a manutenção do headspace numa atmosfera inerte desde o enchimento até à colocação da rolha, ou a utilização de um sistema que assegure a protecção do mesmo contra o oxigénio, através da remoção do gás de cabeça e da sua substituição por gás inerte, também reduz a incorporação de oxigénio.

13.10.- Gestão do engarrafamento para minimizar a incorporação de oxigénio

Os resultados apresentados neste manual indicam a grande variabilidade na incorporação de oxigénio no vinho acabado de engarrafar (ver [Capítulo 11](#)). Verificou-se que o vinho, durante o seu movimento do tanque de origem para a instalação de engarrafamento, pode incorporar entre 1 mg/L e 8 mg/L de oxigénio dissolvido. Além disso, o oxigénio é adicionado na operação de engarrafamento devido ao enchimento, à colocação da rolha na garrafa, ao oxigénio contido no espaço vazio da garrafa, variando entre 0,5 mg/L e 3,2 mg/L. Assim, os vinhos acabados de engarrafar podem conter quantidades de oxigénio próximas de 1,5 mg/L e, noutros casos, podem atingir valores próximos da saturação (mais de 8,5 mg/L). A gestão do oxigénio no engarrafamento é crucial para a vida do vinho em garrafa, ver [Capítulos 9 e 10](#). Estas doses de oxigénio no engarrafamento definem as características com que o vinho chegará ao consumidor. Verificou-se que se o oxigénio recebido provém do processo de transporte do vinho da cuba de origem para a instalação de engarrafamento (oxigénio já dissolvido no vinho), os vinhos sofrem uma maior evolução para compostos de oxidação durante o tempo em garrafa, enquanto que se o oxigénio for incorporado a partir do headspace, o vinho permanece mais frutado e floral.





UVa

UVa
MOX



Cork
Supply

