

Information Bureau | 2016

QUALIDADE



ÍNDICE

QUALIDADE.....	3
ESFORÇOS DESENVOLVIDOS PELA INDÚSTRIA DA CORTIÇA.....	3
GARANTIA DE QUALIDADE DAS ROLHAS DE CORTIÇA	3
TESTES LABORATORIAIS	3
O PROJECTO QUERCUS	4
O CÓDIGO INTERNACIONAL DAS PRÁTICAS ROLHEIRAS	4
A CERTIFICAÇÃO SYSTECODE	6
OUTROS SISTEMAS DE CERTIFICAÇÃO	6
INVESTIMENTO EM RECURSOS HUMANOS	6
PATENTES	8
PROJECTOS DE INVESTIGAÇÃO DA APCOR	8
SYMBIOS – CTCOR.....	9
ALTERAÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS DO VINHO	9
CONTAMINAÇÃO POR HALOANISÓIS.....	10
OXIDAÇÃO/REDUÇÃO.....	10
OUTRAS ALTERAÇÕES.....	11
TCA E AS ROLHAS DE CORTIÇA NATURAL	11
ESTUDOS DE DETECÇÃO DE TCA	12
PRINCIPAIS DESENVOLVIMENTOS PELA INDÚSTRIA NO COMBATE AO TCA.....	13
A PERMEABILIDADE AO OXIGÉNIO DOS VEDANTES	15
OXIDAÇÃO E REDUÇÃO	15
BIBLIOGRAFIA TÉCNICA PARA CONSULTAR.....	16

QUALIDADE

A indústria portuguesa da cortiça tem procurado atingir os mais altos padrões de qualidade nas suas diferentes fases e vertentes produtivas com especial destaque para a produção de rolhas, onde o esforço de identificação e erradicação de possíveis falhas tem sido a principal prioridade. Os investimentos têm-se reflectido em modernização, novas fábricas e novas tecnologias nas diferentes fases e processos.

ESFORÇOS DESENVOLVIDOS PELA INDÚSTRIA DA CORTIÇA

Garantia de qualidade das rolhas de cortiça

A produção de rolhas de cortiça é um processo complexo, que exige controlo de qualidade nas diversas fases de produção. A garantia de qualidade na fabricação de rolhas de cortiça tem como principais objectivos:

- Obter uma funcionalidade adequada da rolha de cortiça como vedante;
- A inocuidade da rolha de cortiça;
- A eficiência dos processos produtivos.

A qualidade das rolhas de cortiça natural é determinada de acordo com uma escala de sete classes, dependendo da matéria-prima utilizada e dos processos produtivos adoptados pelo fabricante. Existem, também, tipos de rolha específicos para vinhos espirituosos, vinhos espumantes ou vinhos tranquilos (ver documento sobre Rolhas e Manual Técnico sobre Rolhas de Cortiça, <http://www.apcor.pt/portfolio-posts/manual-rolhas-versao-actualizada/>).

Testes laboratoriais

Os produtos acabados são sujeitos a testes laboratoriais nas seguintes áreas:

- Análise visual;
- Controlo do teor de humidade;
- Dimensões (comprimento, diâmetro);
- Controlo de oxidante residual;
- Análise microbiológica;
- Capilaridade;
- Capacidade de vedação;
- Elasticidade/Recuperação dimensional;
- Força de extracção das rolhas de cortiça;
- Análise sensorial.

São estes os testes fundamentais que complementam as normas internas da indústria e que visam o cumprimento de requisitos técnicos, cada vez mais rigorosos.

Ser fabricante de produtos de qualidade com preço competitivo requer uma implementação criteriosa dos factores chave da indústria portuguesa da cortiça, nomeadamente:

- Cumprimento das especificações técnicas;
- Cumprimento das exigências contratuais;
- A redução dos custos de produção;
- A melhoria contínua dos recursos humanos e tecnológicos.

O Projecto Quercus

Entre 1992 e 1996, as associações europeias representantes da indústria da cortiça reuniram-se na Confederação Europeia da Cortiça (CELiège) e encomendaram um estudo sobre as fases da produção de rolhas de cortiça – do descortiçamento à armazenagem –, com o objectivo de avaliar cientificamente a possibilidade da cortiça ser responsável por alterações organolépticas nos vinhos. Usando sugestões de estudos anteriores e as descobertas deste amplo projecto, foi possível aprofundar o conhecimento sobre os compostos responsáveis por este tipo de desvio, tal como o 2,4,6 –Tricloroanisol (TCA).

Este projecto foi organizado em três fases:

1. Análise bibliográfica, visando complementar os dados existentes no que diz respeito, essencialmente, ao desenvolvimento de técnicas e métodos analíticos existentes;
2. Identificação do “sabor a mofo” e apuramento dos métodos de análise laboratorial;
3. Estudo industrial sobre o controlo do processo produtivo, recorrendo a métodos analíticos aperfeiçoados, na sequência de experiências inter-laboratoriais.

O estudo industrial foi levado a cabo pelo Centro Tecnológica da Cortiça (CTCOR). O seu objectivo consistia em apontar eventuais fases críticas no processo de produção de cortiça e analisar com máximo rigor todos os agentes envolvidos.

Do Projecto Quercus resultaram duas grandes recomendações:

- Elaborar um Código de Boas Práticas de produção de rolhas e sua utilização como vedante;
- Preparar e completar métodos analíticos que preencham os requisitos das directivas dos laboratórios europeus (ISO, CEN, etc.) e auxiliar na normalização das práticas de trabalho.

Nas amostras de cortiça utilizadas para análise laboratorial, o Projecto Quercus encontrou níveis negligenciáveis, ou mesmo inexistência de TCA na matéria-prima.

A falta de rigor em alguns processos durante a produção de rolhas, potenciava o seu desenvolvimento. Apesar dos baixos níveis mencionados, o projecto exigia a publicação de uma listagem de procedimentos de qualidade a aplicar à indústria de cortiça, por forma a obter um nível de produção normalizado e de elevada qualidade.

O Código Internacional das Práticas Rolheiras

Na sequência dos resultados do Projecto Quercus, foi editado, promovido e implementado o Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR).

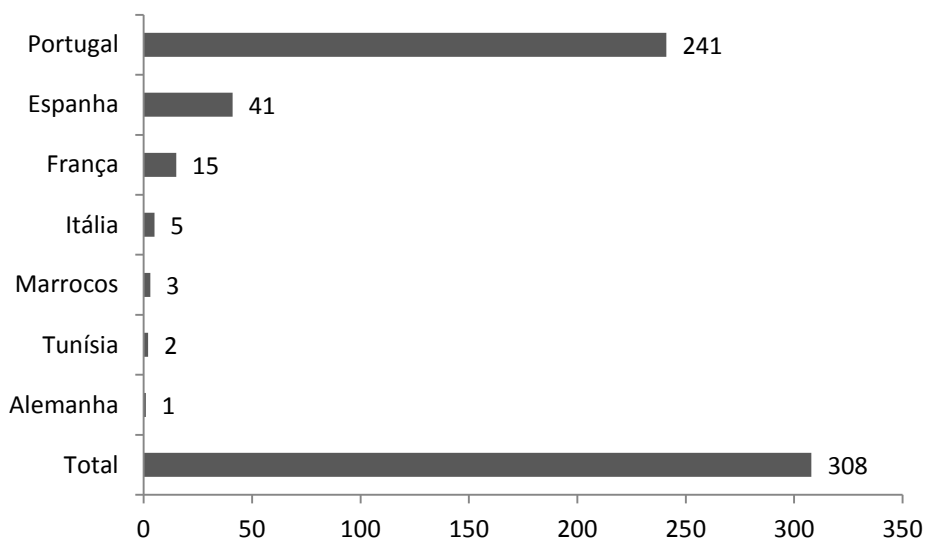
Este código descreve e estabelece os procedimentos a serem observados pela indústria de cortiça e foi criado com o intuito de implementar normas de controlo de qualidade ao longo de todo o processo produtivo, garantindo aos produtores e engarrafadores de vinho um produto livre de contaminações e com controlo absoluto de qualidade.

O código define as práticas correctas a serem adoptadas:

- No momento de estabilização da cortiça, após o descortiçamento;
- Durante o processo de produção de rolhas de cortiça;
- No transporte das rolhas.

Associado ao CIPR, foi criado o sistema de acreditação SYSTECODE.

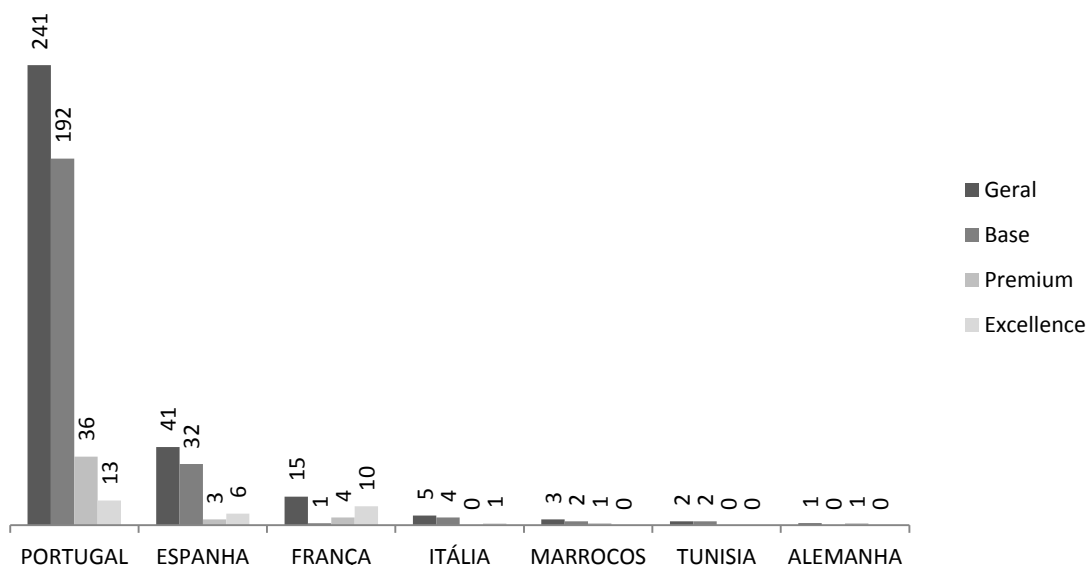
Em treze anos de implementação do sistema a adesão das empresas cresceu 81,18% a nível mundial (de 170 empresas para 308) e 177,01% em Portugal (de 87 para 241 empresas).

Gráfico 1 - Nº empresas certificadas pelo Systecode - 2015

Fonte: CELiège

De registar que do total das empresas portuguesas de cortiça (670 à data de 2014 segundo Gabinete de Estratégia e Estudos – Ministério da Economia (2016)) cerca de 35,97% são certificadas pelo Systecode (241 empresas). De destacar, ainda, que destas 81,48% são associadas da APCOR, ou seja, 220 empresas e apenas 7,41% ainda não são associadas (21 empresas).

Pelo terceiro ano, o Systecode premiou as empresas que cumprem mais requisitos – ao nível da higiene e segurança alimentar, do desenvolvimento sustentável e do impacto ambiental – com o “Systecode Premium”. 13 empresas ficaram detentoras da nova certificação “Systecode Excellence”, que se trata de um novo patamar desta certificação, que valoriza os melhores do sector em termos de acabamento da produção de rolhas. As restantes empresas obtiveram o “Systecode Base”. A nível mundial, 75 empresas conseguiram os certificados mais exigentes, sendo que 49 são portuguesas.

Gráfico 2 - Nº de empresas certificadas por país e nível de certificação

Fonte: CELiège

Em Portugal, a promoção da implementação do Código Internacional das Práticas Rolheiras está a cargo da APCOR.

A versão digital da 6ª edição do Código Internacional das Práticas Rolheiras está disponível no sítio da APCOR em: http://www.apcor.pt/wp-content/uploads/2015/08/CIPR_PT_2014.pdf.

A certificação SYSTECODE

As empresas que se candidatam à acreditação oficial do Código Internacional das Práticas Rolheiras são auditadas pelo Bureau Veritas. É a este organismo independente que compete decidir se determinada empresa cumpre os requisitos estabelecidos, emitindo depois o certificado SYSTECODE. As empresas deverão recandidatar-se anualmente à certificação, garantindo-se assim a manutenção das práticas preconizadas pelo Código Internacional das Práticas Rolheiras.

Esta certificação constitui para os clientes uma garantia da qualidade do produto fornecido. O código constitui um elemento fundamental para o futuro sucesso da indústria, incentivando as empresas à melhoria contínua dos processos produtivos e à produção de rolhas de cortiça de cada vez melhor qualidade.

Outros sistemas de certificação

As empresas de cortiça foram aderindo a outros referenciais de qualidade dos quais se destacam:

- ISO 9001 (Qualidade): 28
- ISO 22000 (Segurança alimentar): 10
- ISO 14001 (Ambiente): 4

Fonte: IPAC, 2016

De destacar que algumas empresas do sector aderiram, também, ao **Hazard Analysis Critical Control Points ou HACCP**, de aplicação obrigatória na produção e embalagem de alimentos desde 1998. Este é um sistema preventivo de gestão da segurança alimentar que, quando implementado, assegura a higiene e a segurança química e microbiológica dos alimentos. Uma vez que as rolhas de cortiça estão em contacto directo com um alimento – o vinho – a obrigatoriedade da aplicação do sistema HACCP no sector vinícola incrementou, em muito, o nível de higiene durante o processo de engarrafamento.

Ao nível da certificação florestal e respectiva cadeia de custódia pelo Forest Stewardship Council (FSC) existem cerca 147 mil hectares de montado de sobreiro certificados, representando 20% do total da área existente em Portugal e 59 certificados da Cadeia de Custódia para as empresas da cortiça portuguesas. Já a certificação pelo sistema PEFC (Programme for the Endorsement of Forest Certification) tem quase 21.946 hectares de área certificada de sobreiro, representando 3% do total nacional e 4 certificados da Cadeia de Responsabilidade para as empresas de cortiça.

Investimento em Recursos Humanos

A indústria portuguesa de cortiça tem investido, nos últimos anos, na qualificação dos recursos humanos. Este dado pode verificar-se no aumento dos quadros médios e superiores das empresas, assim como nos profissionais altamente qualificados e qualificados, e com a diminuição dos praticantes e aprendizes.

Fruto dos investimentos efectuados nos últimos anos e decorrente do processo de inovação em curso, hoje o sector conta com um novo quadro de profissões, o que indica a necessidade de novos conhecimentos e competências, logo a necessidade de novos profissionais.

Como demonstra o quadro seguinte, há uma clara diminuição dos profissionais não qualificados e semi-qualificados e um aumento dos profissionais qualificados.

Tabela 1 – Nível Qualificação

Nível Qualificação	2006	2007	2008	2009	2012	2013	2014
Praticantes e Aprendizizes	50	40	42	20	36	19	19
Encarregados, contra-mestres, mestres e chefes	634	630	637	596	601	582	445
Profissionais não Qualificados	3.155	3.153	2.992	2.331	2.004	1.838	1069
Profissionais Semi-qualificados	2.795	2.771	2.645	2.181	652	614	396
Profissionais Qualificados	2.831	2.839	2.811	2.376	4.249	4.041	3426
Profissionais Altamente Qualificados	180	188	181	165	131	138	110
Quadros Médios	210	283	269	256	255	238	193
Quadros Superiores	824	769	750	652	682	692	551
Ignorado	157	187	178	146	---	---	---
Total	10.629	10.633	10.285	8.557	8.610	8.162	6.209

Fonte: MSSS (2015)

No que toca à formação profissional, o Centro de Formação Profissional da Indústria da Cortiça (Cincork - www.cincork.com) assegura um conjunto de cursos de formação, nas áreas de qualidade, higiene e segurança, línguas estrangeiras, gestão industrial, ambiente, produção, comunicação e marketing, entre outras, e nos seguintes pontos:

- Aprendizagem
- EFA - Educação e Formação de Adultos (dupla certificação e certificação escolar)
- Formação Modular
- Formação Contínua
- Prestação de Serviços
- Formação para Empresários

Em 2015, o volume de formação ficou próximo das 283 mil horas, o nº de ações rondou as 200, e passaram pelo centro mais de 3.860 pessoas.

Tabela 2 – Total de horas de formação em 2015

Anos	Nº de Ações de Formação	Nº de Formandos	Horas de Volume de Formação	Nº de Adultos em processo de RVCC	Total de pessoas que frequentaram o Centro
2011	91	1.851	172.745	2.662	4.513
2012	206	3.839	195.393	1.488	5.327
2013	181	3.403	217.663	---	3.403
2014	195	3.906	248.710	---	3.906
2015	200	3.867	283.765	---	3.867
TOTAL	873	16.866	1.118.276	4.150	21.016

Fonte: Cincork (2015)

Patentes

Segundo o Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) existem 169 patentes de invenção nacional com a palavra cortiça no título (Fevereiro 2016). Já se a pesquisa se relacionar com as marcas relacionadas com o produto “cortiça” é possível encontrar 2000 registos. Ainda é possível realizar pesquisa para produtos relacionados com Design e, nesta área, surgem, ainda, 21 produtos registados que usam a cortiça como aplicação (www.marcasepatentes.pt).

Projectos de investigação da APCOR

A APCOR desenvolve um conjunto de estudos no sentido de contribuir para o melhor conhecimento do sector e dos seus produtos. Nos últimos anos, destacam-se os seguintes projectos:

1. Sequenciar genoma do sobreiro, criar chip de ADN

Em 2009, o mundo ficou a saber que estava em curso uma investigação para sequenciar o genoma do sobreiro e criar um chip de ADN da árvore mais importante para a economia portuguesa. Reunir o maior número de genes expressos do sobreiro permite juntar informação genética para condensar num chip. Esta pesquisa permitirá tirar conclusões sobre o comportamento do sobreiro em certas condições, prever doenças, perceber a síndrome de morte súbita e eventualmente acelerar o seu crescimento. É uma espécie de teste ao pezinho do sobreiro. A investigação está a cargo do Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo (CEBAL). Mais informação pode ser encontrada em www.genosuber.com.

2. Aumentar o volume da cortiça

Uma equipa de investigadores portugueses criou um novo método que permite aumentar o volume da cortiça até 85%, sem alterar as características deste material e tornando a sua utilização mais sustentável. O processo consiste em introduzir água na cortiça e recorrer a microondas que façam aumentar o volume de granulados de cortiça. A ideia foi uma das três finalistas do Prémio Inventor Europeu 2013, na categoria Indústria, do European Patent Office. Foi a primeira nomeação de inventores portugueses para este galardão.

A cortiça humedecida com água e exposta a radiação de microondas pode expandir-se 40% a 85% do seu tamanho original. As características deste material 100% natural saem assim reforçadas num processo que apenas expande as células de cortiça, sem alterar a estrutura e sem qualquer degradação química e mantendo as suas propriedades, que lhe conferem um interessante comportamento em diversas áreas. Este método, já patenteado, torna possível expandir cortiça num curto espaço de tempo e com o mínimo de energia, o que naturalmente tem impacto na indústria.

Os investigadores portugueses desvendaram mais uma impressionante capacidade da cortiça, ou seja, o seu “crescimento” quando as células são submetidas a determinada humidade e aumento de temperatura por radiação. Helena Pereira, professora e investigadora do Instituto Superior de Agronomia (ISA) da Universidade Técnica de Lisboa, e António Velez Marques, professor e investigador do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, do Instituto Politécnico de Lisboa, coordenaram esta pesquisa que certamente conduzirá a novas aplicações da cortiça. A uniformização da matéria-prima melhora o desempenho e a fiabilidade da performance do material em sectores muito exigentes, como é o caso do fabrico de isolantes para fins espaciais.

3. Pegada de Carbono da Cortiça: das Árvores aos Produtos

“Pegada de Carbono da Cortiça: das Árvores aos Produtos” é o nome do projecto desenvolvido pela Universidade de Aveiro - Departamento de Ambiente e Ordenamento/Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM) - e pelo Instituto Superior de Agronomia - Departamento de Recursos Naturais, Ambiente e Território/Centro de Estudos Florestais (CEF) e tem como objectivo último avaliar a pegada de carbono do sector da cortiça em Portugal, ou seja, as emissões e remoções de gases com efeito de

estufa em todo o sector, desde a floresta até ao destino final dos produtos, incluindo o seu processamento industrial.

No que toca ao sequestro de carbono pelo montado, o estudo conclui que o montado de sobre da Herdade da Machuqueira do Grou (Coruche) representou um sequestro de carbono de cerca de 250 g C/m²/ano (média de 2009 a 2014), tendo sido um sumidouro mesmo nos anos secos de 2009 e 2012. Este resultado confirma a estabilidade deste montado de sobre em termos de sequestro de carbono e contrasta com os resultados obtidos num montado de azinheira de menor densidade na região de Évora com um balanço próximo de zero em anos secos.

Os resultados preliminares indicam, ainda, que o descortçamento não teve impactes significativos no balanço de carbono ao nível da árvore e do ecossistema mesmo no ano seco de 2015.

No ponto do projecto referente à acumulação de carbono nos produtos de cortiça, o mesmo estudo conclui que os produtos de cortiça, produzidos a partir de cortiça nacional, constituem reservatórios crescentes de carbono, quer durante a sua utilização quer quando são depositados em aterro, tendo acumulado entre 40 e 70 mil t C/ano nos últimos 15 anos. Assim, a utilização de produtos de cortiça contribui para a mitigação das alterações climáticas, quer pela sua capacidade de acumular carbono quer pelo facto de substituírem produtos alternativos mais intensivos do ponto de vista energético. O modelo de cálculo desenvolvido no projecto permite que os produtos de cortiça passem a ser incluídos nos inventários nacionais de gases com efeito de estufa, tal como já sucede com os produtos de madeira.

De realçar que o projecto foi desenvolvido entre Julho de 2013 e Novembro de 2015, sendo que as várias fases do estudo e o conjunto de informação que foi produzida durante a sua execução está disponível em <http://corkcarbon.web.ua.pt>.

A Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) foi a entidade promotora do projecto no âmbito do Concurso de Projectos de Investigação Científica e Desenvolvimento Tecnológico de 2012. O projecto foi financiado por fundos nacionais através da FCT e por fundos do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional através do Compete - Programa Operacional Factores de Competitividade.

Symbios – CTCOR

Symbios – The Knowledge of Nature é o nome do processo desenvolvido pelo Centro Tecnológico da Cortiça (CTCOR) que impede a formação de cloroanisóis em cortiça, dos quais se destaca o 2, 4, 6 tricloroanisol (TCA). É um processo biológico, de cariz preventivo, que promove o desenvolvimento de microorganismos “benignos”, de ocorrência natural na cortiça, em detrimento de espécies microbiológicas com potencial de formação de metabolitos indesejados e promove a inibição da biosíntese de cloroanisóis durante as etapas de transformação da cortiça.

Como vantagem adicional, durante a fase de cozedura da cortiça este processo promove uma maior extracção de matérias hidrossolúveis da cortiça, como por exemplo, terras e polifenóis (com potencial impacto negativo nas bebidas em contacto).

ALTERAÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS DO VINHO

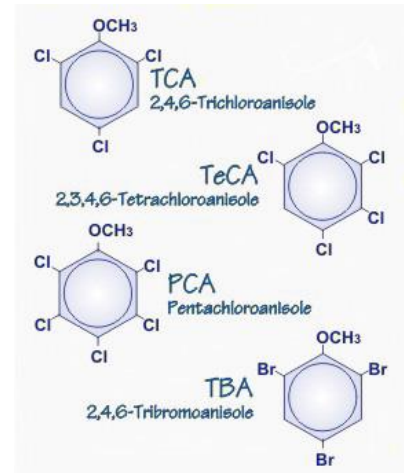
Existem vários factores que podem afectar as características dos vinhos e que podem surgir em vários momentos, no período do engarrafamento ou no armazenamento do próprio vinho. Pode-se identificar aqui alguns dos factores que podem estar relacionados com os vedantes, mas também com o local e forma como os vinhos são armazenados.

Contaminação por Haloanisóis

Os haloanisóis podem ser transferidos para o vinho pelas condições da adega ou através do contacto com materiais que estejam contaminados como: protecção dos reservatórios, mangueiras, barris, fragmentos de madeira de carvalho, filtros, vedantes e aditivos como a bentonite.

Os haloanisóis podem transmitir um sabor a bolor ou mofo ao vinho, a outras bebidas ou alimentos. Os haloanisóis mais encontrados no vinho são:

- 2,4,6 Trichloroanisol (TCA) - os vinhos contaminados com TCA apresentam um gosto de cartão húmido – o ‘sabor a mofo’;
- 2,4,6 -Tribromoanisol (TBA) - este composto aparece essencialmente devido à utilização de compostos antifogo à base de bromo no tratamento das madeiras das adegas. Com a humidade os fungos desenvolvem-se e produzem este composto com aroma e limite de detecção muito semelhante ao TCA;
- 2,3,4,6 Tetrachloroanisole (TeCA);
- Pentachloroanisole (PCA).



Fonte: ETS

Oxidação/Redução

Evolução que se produz nos componentes de um vinho em consequência da oxigenação (oxidação) e da ausência de oxigénio (redução). O vinho engarrafado experimenta um processo de oxidação-redução. Se a absorção/falta de oxigénio pelo vinho ocorrer em quantidades excessivas, pode provocar a deterioração da sua estrutura e qualidade, produzindo um aroma característico a caramelo e, por vezes, uma tonalidade acastanhada¹, no caso da oxidação, e um sabor a “ovos podres”, no caso da redução². O esquema abaixo explica o processo.

Table 3 – Oxidation/Reduction Evolution



Fonte: 2006 Wine, Oxygen & Closures; OTR and Consistency; Laurent Dulau

¹ Lopes, Paulo - Study of Oxidation phenomena during wine bottle aging. Closures' role - Faculté d'Oenologie de Bordeaux, Université Victor Segalen Bordeaux (2005).

² Limmer, Alan – Do corks breathe? Or the origin of SLO – The Australian and New Zealand Grapegrower and WineMaker (2005).

- **Sulfitos nos vinhos**

Os compostos sulfurados voláteis que podem ser encontrados nos vinhos podem contribuir para aromas de redução ou “ovos podres”. Estes aromas são quase sempre causados pelos sulfitos ou mercaptanos. Podem ser encontrados cerca de 100 compostos, no entanto apenas cerca de 10 estão normalmente associados a “aromas” indesejados. Na tabela abaixo enumera-se os principais.

Tabela 4 – Descrições Sensoriais para compostos sulfurados

Composto	Estrutura	Descrição Sensorial
Sulfureto de hidrogénio	H ₂ S	ovos podres, lixo
Etilo mercaptano	CH ₃ CH ₂ SH	fósforo, sulfidos, terra
Metilo mercaptano	CH ₃ SH	couve podre, borracha queimada
Sulfidos dietilo	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	borracha
Sulfidos dimetilo	CH ₃ SCH ₃	milho em lata, couve cozinhada, espargos
Disulfidos dietilo	CH ₃ CH ₂ SSCH ₂ CH ₃	alho, borracha queimada
Disulfidos dimetilo	CH ₃ SSCH ₃	vegetal, couve, cebola
Disulfidos de carbono	CS ₂	doce, leve, verde, sulfidos

Fonte: ETS

Outras alterações

- Acidez volátil – um cheiro característico a vinagre, que poderá estar relacionado com uma contaminação bacteriana.
- Fenóis voláteis – a presença dos fenóis voláteis está relacionado com o desenvolvimento de leveduras (do género *Brettanomyces* e *Dekkera*), capazes de se desenvolver nos vinhos em concentrações baixas de açúcar residual e que têm a capacidade de transformar os ácidos fenóis em fenóis voláteis. A presença no vinho de um grupo de componentes denominados de fenóis voláteis (4-etilguaiacol e 4-etilfenol) é responsável por este defeito. Esses componentes químicos apresentam como descritores: temperos, baunilha, cravo, mas também de fumo e de madeira queimada (quando predomina o 4-etilguaiacol); e cheiro de couro, de cavalaria e suor de cavalo (quando a concentração de 4-etilfenol é mais elevada).

TCA e as rolhas de cortiça natural

É comum associar as rolhas de cortiça à contaminação com TCA – razão da expressão “sabor a rolha”. Expressão que é erradamente aplicada, pois a contaminação com TCA pode ter várias origens. Desde os anos 80, tem vindo a ser detectado TCA em vários produtos: água mineral engarrafada, cerveja, garrafas de vinhos vedado com cápsulas de rosca (screwcaps), latas de refrigerantes, produtos alimentares embalados e até uvas secas.

"Nos dias de hoje, é amplamente aceite que o ‘sabor a mofo’ pode ter origem em muitas outras fontes, que não apenas as rolhas de cortiça..." - Wine & Spirit Association (Reino Unido), www.wsta.co.uk.

Um outro artigo publicado no *Australian Journal of Grape and Wine Research* (2005), por Mark Sefton e Robert Simpson descreve os “Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine”, www.asvo.com.au.

Actualmente, sabe-se que o TCA resulta da actividade de microorganismos, nomeadamente fungos, na presença de compostos organoclorados. Existe risco de ocorrência de TCA sempre que estão presentes fenóis, cloro e fungos.

Conscientes de que o TCA pode ocorrer nas rolhas de cortiça, a indústria da cortiça apostou fortemente na investigação, tendo já adquirido conhecimentos suficientes para controlar o aparecimento deste composto.

Estudos de detecção de TCA

a. Análise SPME-GC/MS

Este projecto de investigação aplicada, é uma iniciativa do Cork Quality Council (Conselho para a Qualidade da Cortiça) que permitiu usar equipamentos tecnologicamente complexos e muito sensíveis na quantificação de TCA em lotes de cortiça.

Trata-se da combinação de técnica de microextração em fase sólida (SPME) com a cromatografia em fase gasosa (GC) adoptando preferencialmente a detecção por espectrometria de massa (MS), sendo também viável o uso de outros sistemas de detecção altamente sensíveis como a captura de electrões (ECD).

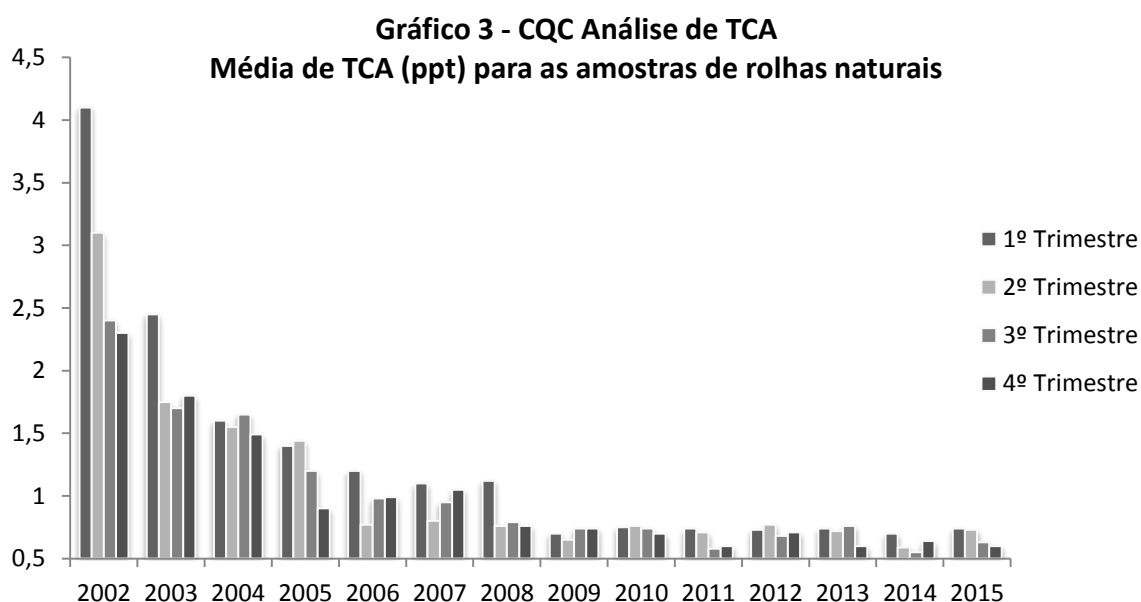
Durante a primeira fase da investigação foram identificadas novas ferramentas analíticas para substituir o método sensorial por um processo de análise química. Os investigadores afirmaram que "o objectivo era desenvolver um teste qualitativo e não-destrutivo, possibilitando, simultaneamente, uma melhoria no nível de sensibilidade e fiabilidade".

A segunda e a terceira fase da investigação culminaram com a definição de TCA migrável, resultante das observações laboratoriais da análise de níveis de TCA de rolhas e a sua correlação como o desempenho das mesmas em garrafas de vinho.

Foi necessária informação sobre a dinâmica de transferência do TCA para perceber quais as condições necessárias a uma análise representativa.

A quarta fase, actualmente em execução, procurou aplicar a metodologia laboratorial a uma ferramenta de controlo de qualidade comercialmente viável, tendo dado lugar à actual ISO 20752.

Em 2015, o CQC fez mais de 30 mil análises baseadas nesta metodologia. Os resultados dos últimos treze anos mostram uma drástica redução dos níveis de TCA, na ordem dos 95%. Na última análise, 91% das amostras dos carregamentos de rolhas de cortiça natural remetiam para níveis inferiores a 1.0 ng/l e apenas 7% teve resultados entre 1.0-2.0 ng/l.



Fonte: Cork Quality Council EUA

Para informações mais detalhadas sobre a análise SPME-GC/MS de TCA, visite o sítio do Cork Quality Council (www.corkqc.com/currentresearch/CorkTaint/ETS%20CQC-SPME.pdf; <http://www.corkqc.com/newsandpress/cnews2.htm>).

Principais desenvolvimentos pela indústria no combate ao TCA

Para além das normas preconizadas no CIPR, outros processos de erradicação do TCA foram implementados por empresas do sector, nomeadamente:

a. Métodos para extracção/neutralização do TCA

i. Sistemas de cozedura

Estes processos são sistemas dinâmicos onde a água está constantemente a circular e ao mesmo tempo a ser descontaminada antes de entrar novamente no ciclo de cozedura. Os sistemas permitem a cozedura uniforme de todas as pranchas a altas temperaturas. Estes sistemas permitem uma melhor extracção dos compostos solúveis, e, também, a extracção de compostos orgânicos e voláteis como TCA evitando, em simultâneo, a possibilidade de contaminação cruzada.

ii. Destilação sob vapor controlado

A destilação de vapor de produtos de cortiça, particularmente de granulado para ser usado em rolhas de champanhe e técnicas, é um processo altamente eficaz para a extracção de TCA. A volatilidade de TCA permite o seu arrastamento numa corrente de vapor. Este processo está patenteado por uma empresa do sector.

iii. Volatilização por arrastamento em temperatura e humidade controladas

Este processo aproveita o facto de TCA ter uma temperatura de volatilização de 60°C. Num ambiente permanentemente renovado de humidade relativa elevada e temperatura acima dos 60°C, é conseguida uma significativa extracção de TCA das rolhas de cortiça. Este processo, patenteado por uma empresa do sector, é usado em rolhas naturais dado que, para além da elevada eficácia na redução do TCA, não provoca deformação naquelas rolhas.

iv. Volatilização por arrastamento em fase gasosa de polaridade ajustada, sob temperatura e humidade controladas

Baseando-se sob princípios de destilação e arrastamento de vapor, e procurando uma polaridade ajustada à extracção de moléculas como o TCA, este processo patenteado por uma empresa do sector, introduz o uso de etanol na fase de arraste.

O processo permite o tratamento eficaz de rolhas de cortiça natural, preservando todas as suas propriedades físico-mecânicas pela combinação otimizada de temperaturas – próximas de 60°C – concentração de etanol na fase de vapor e introdução contínua de ar quente.

O processo simula a cedência de moléculas da cortiça para o vinho em garrafa, pelo efeito dissolvente do etanol. Desta forma, promove-se precocemente a migração de aromas indesejados que são arrastados por uma corrente de extracção contínua durante o ciclo de tratamento.

A tecnologia desenvolvida inspira-se no conceito de TCA migrável que, tendo surgido em final da década de 90, abriu também portas a novas práticas de controlo da qualidade aplicáveis a rolhas.

v. Extracção com CO₂ no estado super-crítico

Este processo submete granulado de cortiça a uma corrente de CO₂ em estado super-crítico para arrastar TCA e, eventualmente, outros compostos voláteis de produtos de cortiça. Este processo foi patenteado por uma empresa do sector.

b. Métodos de prevenção da formação de TCA**i. Ionização**

A significativa redução da carga microbiana, contribuiu, de forma significativa, para a prevenção da formação de TCA. A ionização, processo esterilizante de diferentes materiais, é passível de ser usada em produtos de cortiça, contribuindo para a sua descontaminação microbiana.

ii. Microondas

O sistema funciona por vibração das ligações intramoleculares, através de ondas electromagnéticas, o que provoca uma geração interna de calor. Tal aumento interior de temperatura promove fenómenos de evaporação, nomeadamente da água presente na matéria, possibilitando uma co-volatilização de metabolitos através da acção do vapor.

iii. Symbios

Symbios é o processo desenvolvido pelo Centro Tecnológico da Cortiça (CTCOR) que impede a formação de cloroanisóis em cortiça, dos quais se destaca o TCA. É um processo biológico, de cariz preventivo, que promove o desenvolvimento de microorganismos “benignos”, de ocorrência natural na cortiça, em detrimento de espécies microbiológicas com potencial de formação de metabolitos indesejados e promove a inibição da biosíntese de cloroanisóis durante as etapas de transformação da cortiça. Como vantagem adicional, durante a fase de cozedura da cortiça este processo promove uma maior extracção de matérias hidrossolúveis da cortiça, como, por exemplo, terras e polifenóis (com potencial de impacto negativo nas bebidas em contacto).

iv. Acções enzimáticas

Triclorofenol é o principal precursor de TCA por metoxilação fúngica do seu grupo OH. Algumas enzimas são capazes de polimerizar os compostos fenólicos, nomeadamente os clorofenóis, tornando-os indisponíveis para a metoxilação acima referida.

c. Métodos de controlo do TCA**i. Cromatografia em fase gasosa (SPME-GC/MS, SPME-GC/ECD); (ISO 20752).****ii. Análise sensorial (ISO/PRF 22308)**

A análise sensorial desde há muitos anos, que contribuiu para o controlo da qualidade das rolhas de cortiça. O procedimento analítico está expresso na norma ISO/PRF 22308 e tem a vantagem de não só descrever metodologia para identificar aromas a mofo, como também outros aromas que, eventualmente, possam estar presentes nas rolhas de cortiça.

Recentemente, foi desenvolvida e implementada uma tecnologia de ponta que possibilita uma revolução em termos de controlo de qualidade, na medida em que introduz pela primeira vez uma triagem individual nas linhas de produção das rolhas de cortiça, baseada em cromatografia gasosa, uma das análises químicas mais sofisticadas do mundo. Como resultado, é possível disponibilizar ao mercado rolhas de cortiça natural com garantia TCA não detectável, garantindo um controlo sensorial irrepreensível. Ou seja, esta tecnologia é capaz de detectar qualquer rolha de cortiça que apresente mais de 0,5 nanogramas/litro (partes por trilião) de TCA, removendo-a automaticamente da linha de produção.

Os processos curativos, preventivos e de controlo para TCA em produtos de cortiça têm contribuído de forma significativa para a melhoria qualitativa daqueles produtos e para a sua melhor imagem junto dos utilizadores, consumidores e críticos do vinho. Alguns exemplos do que acabamos de referir estão expressos nas seguintes referências:

Christian Butzke, Ph.D., Associate Professor Food Science, Purdue University disse: “O TCA já não é um problema...” As suas análises no Indy Wine Competition registaram níveis de TCA em níveis inferiores a 1 por cento. (Maio/Junho 2009 Edição da Vineyard & Winery Management).

Robert Parker, no final da The Grand Garnacha Tasting na WineFuture Conference em Novembro de 2009, disse: “Um grande sucesso e triunfo para Espanha....a minha prova tinha mais de 650 pessoas e cerca de 200 na lista de espera...das 600 garrafas de vinho abertas...menos de 1 por cento tinha “sabor a rolha”...”

Jancis Robinson, na sequência de uma prova com mais de 200 garrafas de Bordeaux vintage 2006, disse: “Talvez as melhores notícias são que praticamente não tivemos garrafas contaminadas com TCA, o que quer dizer que a indústria da cortiça levou a sério o problema do TCA.” O artigo está intitulado ‘A mean, green streak in the crimson’ e foi publicado a 30 de Janeiro de 2010.

A permeabilidade ao oxigénio dos vedantes

Compreender o impacto do oxigénio nas várias fases de elaboração e armazenagem do vinho é crucial para o garante dos padrões de qualidade definidos pelos seus produtores. O oxigénio é um factor que intervém no envelhecimento de um vinho em garrafa. A sua transmissão está intimamente relacionada com o vedante.

A gestão de oxigénio no vinho começa na vinificação, continua no engarrafamento, prolongando-se pelo armazenamento em garrafa através de factores como: espaço de cabeça entre o vinho e rolha; volume, pressão e composição gasosa do espaço de cabeça, e, por último, ingresso de oxigénio através do vedante.

Os vedantes assumem um papel relevante no que toca aos níveis de transmissão de oxigénio no período do armazenamento do vinho. Num estudo de três anos desenvolvido pela Universidade de Bordéus (França), e utilizando um método colorimétrico não-destrutivo, o ingresso de oxigénio foi quantificado em rolhas de cortiça natural, rolhas técnicas de cortiça, vedantes sintéticos e diferentes cápsulas de alumínio. Os resultados obtidos mostraram que os diferentes tipos de vedantes têm permeabilidades significativamente diferentes ao oxigénio. As cápsulas de rosca (Liner Saran-tin) são herméticas não permitindo entrada de oxigénio dentro da garrafa ao longo do tempo. Pelo contrário, os vedantes sintéticos admitem uma entrada de oxigénio significativa e constante desde que são introduzidos na garrafa. Entre estes dois extremos de comportamento em relação ao oxigénio estão as rolhas de cortiça que apresentam, contudo, diferentes cinéticas, dependendo do seu tipo: as rolhas técnicas de cortiça permitem uma entrada pequena de oxigénio durante o primeiro mês após engarrafamento, sendo mesmo desprezável a partir desse momento; as rolhas de cortiça natural permitem um aumento significativo de oxigénio na garrafa nos primeiros meses, seguindo-se um período de ingresso cada vez menor até cerca de um ano, após o qual o ingresso de oxigénio se torna negligenciável.

Neste mesmo estudo conclui-se que o armazenamento na vertical ou horizontal tem pouco impacto no ingresso de oxigénio para os vários vedantes. Estes resultados estão em linha com os dados publicados em 2003 por Skouroumounis et al. que demonstraram que não há nenhum efeito na composição e propriedades sensoriais dos vinhos brancos, durante um período de cinco anos, aquando do seu armazenamento.

Oxidação e Redução

A capacidade de um vedante contribuir para a oxidação e/ou redução de vinho em garrafa está muito ligada à sua taxa de transmissão de oxigénio (OTR). É reconhecido pela maioria dos produtores de vinho que alguma transmissão de oxigénio através do vedante é favorável para a evolução do vinho.

Num estudo, o desempenho de diferentes vedantes na evolução de um Sauvignon Blanc durante dois anos em garrafa, mostrou que sensorialmente a evolução do vinho foi equilibrada com as rolhas de

cortiça. O vinho mostrou-se mais evoluído usando vedantes sintéticos e apresentou notas de redução com cápsula de rosca Saran-tin, mostrando melhor evolução com Saranex.

Os resultados da análise química (ácido ascórbico, sulfuroso, cor, 4MMP, 3MH, H₂S) correlacionaram com a evolução sensorial observado para os diferentes vedantes.

Bibliografia técnica para consultar

- Lopes, Paulo - Study of Oxidation phenomena during wine bottle aging. Closures' role - Faculté d'Oenologie de Bordeaux, Université Victor Segalen Bordeaux (2005)
- Limmer, Alan – Do corks breathe? Or the origin of SLO – The Australian and New Zealand Grapegrower and WineMaker (2005)
- Lopes, Paulo et alli - Impact of different closures on intrinsic sensory wine quality and consumer preferences; Wine & Viticulture Journal March/April (2012)
- Godden, P. W. - AWRI trial of the technical performance of various types of wine closure. Australian Grapegrower Winemaker (425): 59–64; (1999)
- Godden, P. W.; Francis, I. L.; Field, J.B.; Gishen, M.; Coulter, A.D.; Valente, P.; Høj, P.B.; Robinson, E.M.C. - Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine. Australian Journal Grape Wine Res. 7: 64–105; (2001)
- Herve, Eri; Price, Steven; e Burn, Gordon - Evaluation of a Quality Control Tool for Predicting the Distribution of 2,4,6-Trichloroanisole in Bottled Wines (2006)
- Chatonet, Pascal - Identification and Responsibility of 2,4,6-Tribromoanisole in Musty, Corked Odors in Win, Journal of Agricultural and Food Chemistry (2003)
- Coque, Juan José Rubio - Wine Contamination by Haloanisoles: Towards the development of biotechnological strategies to remove chloroanisoles from cork stoppers, Inbiotec (2006)
- Limmer, A., "Winemaking: Suggestions for dealing with post-bottling sulfides", The Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker, Dezembro de 2005, pp 67-75
- Skouroumounis, G., Kwiatkowski, M., Francis, I., Oakey, H., Capone, D., Duncan, B., Sefton, M., Waters, E., "The impact of the closure type and storage conditions on the composition, colour and flavour properties of a Riesling and a wooded Chardonnay wine during five years' storage", Australian Journal of Grape and Wine Research 11.3, 369-384
- Brajkovich, M., Tibbits, N., Peron, G., Lund, C., Dykes, S., Kilmartin, P., Nicolau, L., "Effect of screwcap and cork closures on SO₂ levels and aromas in a Sauvignon Blanc wine", Journal of Agricultural and Food Chemistry, Outubro de 2005, 10006–10011, (<http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/jafcau/2005/53/i26/abs/jf0512813.html>)
- Lopes, Paulo, Saucier, C., e Glories, Y., "Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in winemaking", Journal of Agricultural Food Chemistry, 2005, 53, 6967-6963.
- Limmer, Alan, "The Chemistry of Post-bottling Sulphides in Wine", Chemistry in New Zealand, Setembro de 2005
- Gibson, Richard, "Variability in permeability of corks and closures", apresentação no American Society of Enology and Viticulture Science of Closures Seminar, Junho de 2005. www.scorpex.net/ASEVClosures2005RGibson.pdf.
- Limmer, Alan, "The chemistry and possible ways of mitigation of post-bottling sulphides", New Zealand WineGrower, Inverno de 2005, pp 34-37
- Limmer, Alan, "Redox, reactions, sulphides and general misconceptions", New Zealand WineGrower, Verão de 2004-05, pp 44-46
- Casey, John, "Sealing wine bottles with cylindrical stoppers", Australian & New Zealand Grapegrower and Winemaker, Annual Technical Issue 2001, pp 64-70
- Casey, John, "The cork paradox", Australian & NZ Grapegrower and Winemaker, Annual Technical Issue 1998, pp 15-20



- Sefton, M. e Simpson, R., "Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine – a review", *Australian Journal of Grape and Wine Research* 11.2, 226-240
- Almeida, J., "Bouchons liege: le contrôle chromatographique du TCA comme première mesure de prévention", *Revue des Oenologues*, Novembro de 2005
- Prescott, J., Norris, L., Kunst, M., Kim, S., "Estimating a «consumer rejection threshold» for cork taint in white wine", *Food Quality and Preference* 16, 2005, 99 345-349.
- Chatonnet, Pascal, "Etude de la réduction de la teneur en 2,4,6-trichloroanisole présent dans le liège par un système d'entraînement continue à la vapeur", *Revue Française d'Oenologie* 209, Novembro-Dezembro de 2004, pp 22-26
- Godden, Peter, Francis, L., Lattey, K., Eichinger, P., Buick, D., "Results obtained from the testing of the «reference closures» included in the AWRI's «Commercial closure trial»", *Technical Review* 151, Agosto de 2004
- Chatonnet, Pascal, Boutou, S., e Labadie, M., "Identification et responsabilité du 2,4,6-tribromoanisole (TBA) dans l'odeur « moisie, bouchonnée » des vins", *Revue des Oenologues* 111, Março de 2004, pp19-24
- Capone, D., Skouroumounis, G., Sefton, M., "Permeation of 2,4,6-trichloroanisole through cork closures in wine bottles", *Australian Journal of Grape Wine Research*, 2002, 8, pp196-199
- McGarrity, M., Roberts, C., Fitzpatrick, M. "Identification, cause and prevention of musty off-flavours in beer", *Master Brewers Association of the Americas TQ*, vol. 40, n.º1, 2003, pp 44-47
- Capone, D., Sefton, M., Pretorius, I., e Hoj, P., "Flavour Scalping by Wine Closures", *Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, Vol. 18, 5, Setembro-Outubro de 2003
- Chatonnet Pascal, e Labadie, M., "Des clés pour choisir ses bouchons", *Revue Française d'Oenologie* 198, Janeiro/Fevereiro de 2003
- Barker, D., Capone, D., Pollnitz, A., McLean, H., Francis, L., Oakey, H., Sefton, H. e M. "Absorption of 2,4,6-trichloroanisole by wine corks via the vapour phase in an enclosed environment", *Australian Journal of Grape and Wine Research* 2001, 7, pp 40-46
 - Casey, John, "Tain't necessarily so", *Australian & New Zealand Wine Industry Journal*, Novembro-Dezembro de 1999, Vol. 14 N.º 6, 49-56
- Hervé, E. Price, S. Burns, G. Weber P., "Chemical analysis of TCA as a quality control tool for cork", trabalho alargado baseado na apresentação no American Society of Enology and Viticulture Annual Meeting, Reno NV, Fevereiro de 1999, disponível no sítio do Cork Quality Council (Conselho de Qualidade da Cortiça) <http://www.corkqc.com/asev/asev2-2.htm#PAGE1>