

Uma nova tecnologia desenvolvida para a redução de voláteis em rolhas de cortiça natural: o processo INNOCORK

1.- INTRODUÇÃO

2.- 2,4,6-TRICHOROANISOLE COMO INDICADOR

3.- PRINCÍPIOS TÉCNICOS DO PROCESSO INNOCORK

4.- EFICIÊNCIA DO PROCESSO INNOCORK

A.- Monitorização de resultados na Cork Supply Portugal

B.- Validação externa e independente – *LABORATOIRE EXCELL*

5.- CONCLUSÃO

6.- BIBLIOGRAFIA

Introdução

O uso de rolhas de cortiça natural como vedante de garrafas de vinho é secular. As vantagens técnicas deste obturador são mundialmente reconhecidas, mas houve um período crítico da indústria da cortiça associado ao facto de haver risco potencial das rolhas de cortiça transmitirem alterações sensoriais ao vinho (nomeadamente com migração de 2,4,6-trichloroanisol, que habitualmente é sumariamente nomeado por TCA).

A indústria corticeira tem trabalhado arduamente nos últimos 10 a 15 anos na implementação de métodos e de práticas que permitam reduzir o risco de desvios sensoriais em vinhos engarrafados devidos à rolha de cortiça. Na generalidade houve melhorias extraordinárias no sector, mas continua a busca permanente de novos métodos visando a melhoria da qualidade do produto.

O processo de extração INNOCORK® foi um processo desenvolvido na procura do reforço do reconhecimento da qualidade sensorial das rolhas fornecidas pelo CORK SUPPLY GROUP. Este processo está intimamente ligado à Visão do Grupo Cork Supply “Redefinir a Qualidade” e surge na sequência da estratégia de fornecimento de rolhas de cortiça do mais elevado padrão da qualidade.

No CORK SUPPLY GROUP, a filosofia geral de controlo de questões sensoriais começa com o estabelecimento de práticas preventivas de controlo.

Dentro das metodologias preventivas em curso podemos nomear::

1. identificação clara de materiais em processo e um sistema de rastreabilidade único e poderoso
2. introdução Boas Práticas de Fabrico, adequadas à produção de rolhas de cortiça
3. desenvolvimento de planos de controlo inspirados nos conceitos HACCP, permitindo a monitorização de pontos de controlo crítico
4. introdução de especificações rigorosas e programas de controlo da qualidade de matérias-primas e de materiais subsidiários

Juntamente com estes, o Grupo desenvolveu os seus próprios procedimentos de controlo da Qualidade de forma a assegurar que apenas as rolhas dos mais elevados níveis qualitativos são fornecidas.

Embora as questões relacionadas com o Controlo da Qualidade estejam fora do âmbito deste documento, não queremos deixar de realçar o facto de que o Controlo da Qualidade constitui uma ferramenta de análise de RISCOS, baseada em sondagens (amostragens): um programa de Controlo da Qualidade só pode ser bem sucedido se devidamente apoiado por:

- implementação de um programa de controlo da produção efectivo
- sistema de rastreabilidade de produtos e processos
- estabelecimento do programa de Controlo da Qualidade avaliando necessariamente
 - onde, como e com que frequência amostrar
 - que metodologias analíticas adoptar

Os resultados alcançados pelo CORK SUPPLY GROUP têm vindo a ser monitorizados. A figura seguinte pretende quantificar o impacto das acções tomadas em cada fase nos resultados obtidos desde 2000. Para indicador foi adoptada a medição de TCA migrável (RTCA) nesta análise.

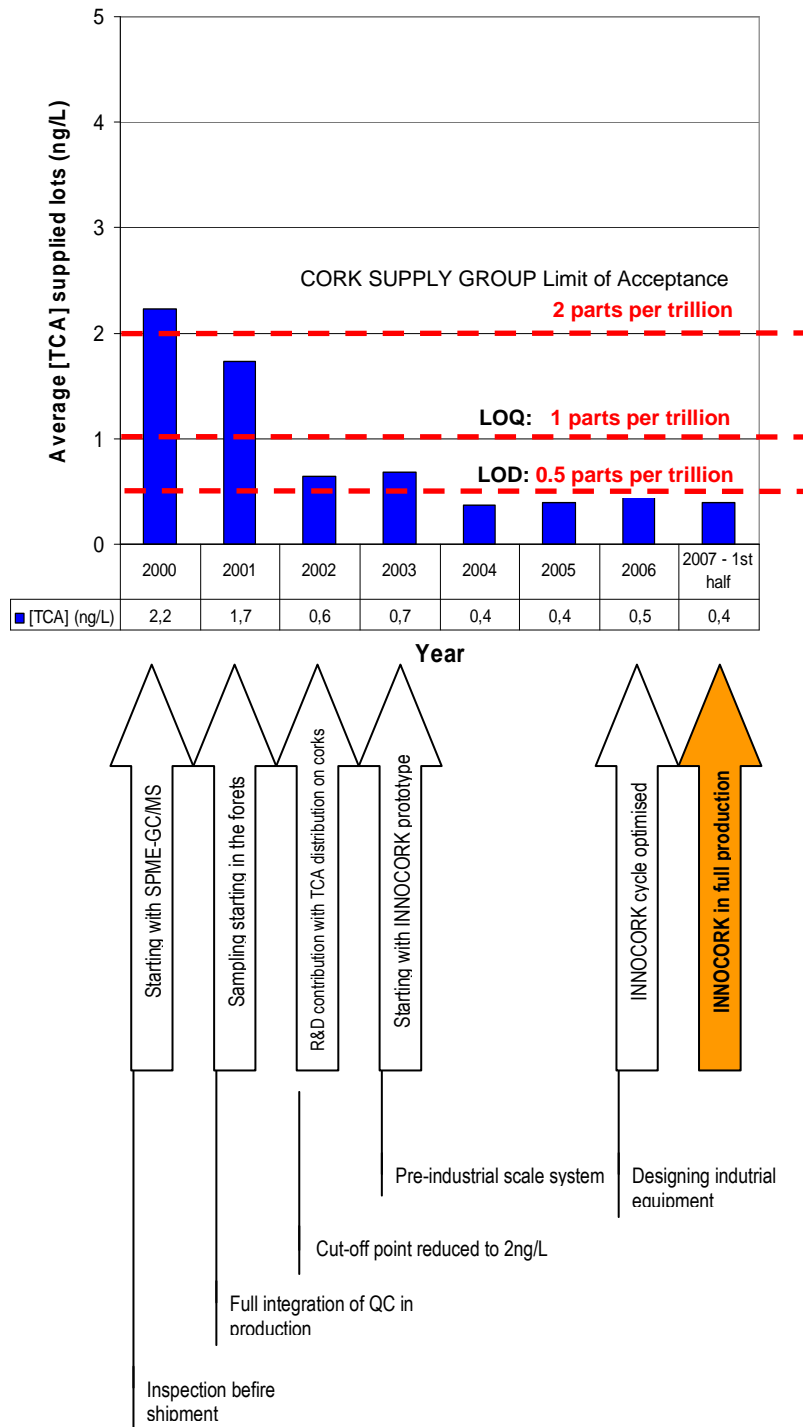


Figura 1: Melhoria Contínua medida no Cork Supply Group – monitorização de lotes fornecidos¹
 [TCA] representa 2,4,6-trichloroanisol migrável (RTCA)² e mede a quantidade de equilíbrio de TCA entre cortiça e vinho.
 LOQ – limite de quantificação do método LOD – limite de detecção do método

¹ O Cork Supply Group desde 1993 que implementou um Programa de Controlo Triplo no qual as rolhas fornecidas são inspeccionadas em 3 momentos antes da entrega ao cliente final: 1. em controlo da produção; 2. por controlo independente (no Laboratório Global Quality Control); 3. controlo de recepção nas empresas em cada mercado. Este gráfico represent os resultados obtidos no 2º controlo referido.

O conceito de lote de rolhas associa-se a um grupo de rolhas (com menos de 500.000 unidades) correspondentes a uma dada qualidade visual, um calibre e uma lavação específicos, que dêem resposta às especificações de uma dada encomenda.

² O método usado baseia-se na técnica de SPME-GC/MS (microextração em fase sólida acoplado de cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massa) segundo a norma ISO 20752.

Os valores indicados no gráfico são médias dos lotes fornecidos pelo Cork Supply Group: para obtenção dos mesmos, os valores superior ao limite de detecção (0,5ppt) e inferiores a 1ppt foram assumidos como iguais a 0,5ppt e os lotes cujos valores foram inferiores a 0,5ppt consideraram-se de concentração igual a zero.

Esta nova ferramenta – INNOCORK – foi introduzida em Janeiro 2007 com o objectivo de perseguir melhorias nos níveis de qualidade oferecidos. O processo de extracção INNOCORK encontra-se patenteado sob a referência seguinte:

“New Process for Treating Cork Stoppers or Planks for the Reduction of Strange Aromas, Namely 2,4,6-Trichloroanisole”

Numero de Patente: **1 444 075 B1**

Submetido a: Novembro 12, 2001

Publicado a: Agosto 11th, 2004

Inventores: Instituto Superior Tecnico de Lisboa & Cork Supply Portugal, S.A.

2,4,6-trichloroanisol (TCA) como indicador

Apesar do TCA não ser o único composto potencialmente transferido para o vinho através da rolha, é contudo um bom indicador do risco associado a desvios sensoriais devidos a esta.

Está estabelecido [1] que o TCA é o composto com características sensoriais importantes mais frequente em vinhos afectados devido ao impacto da rolha. A indústria da cortiça reconhece que este é, de facto, o composto mais implicado nas situações em que a rolha se identifica como causadora da alteração da qualidade sensorial do vinho em garrafa.

Por outro lado, hoje em dia há um bom conhecimento científico que permite estimar a cinética de migração de TCA da rolha para o vinho em garrafa [2] – cerca de 50% do nível original de TCA migrável da rolha é transferido desta para o vinho em garrafa em 14 meses.

Os mais reputados laboratórios a nível mundial, praticam actualmente a quantificação de TCA migrável para avaliação da qualidade dos lotes de rolhas de cortiça, posto que esta medida constitui um indicador objectivo do risco de utilização dos mesmos. [3] [4] [5] [6]

Assim, focando a atenção na incidência de TCA, a indústria não só quantifica a maior causa de desvios sensoriais devidos a rolha, como também dispõe dos meios que lhe permitem desenvolver práticas de controlo da qualidade mais eficientes, incluindo a definição objectiva de critérios de aceitação na concentração deste composto.

Em termos químicos, 2,4,6-trichloroanisol (TCA) é uma molécula muito estável, na qual a aromaticidade do anel benzénico desempenha um papel relevante. Algumas das características fisico-químicas do composto encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 1: propriedades físico-químicas e sensoriais de 2,4,6-trichloroanisol [7]

AD – descritor aromático

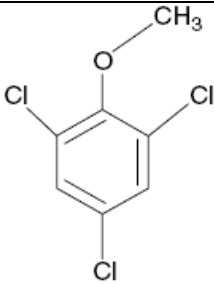
SPL – limite de percepção sensorial

MW – massa molecular

VP – pressão de vapor

kH – constante e de Henry's

WS – solubilidade em água

	<p>2,4,6-Trichloroanisole (TCA)</p> <p>AD: musty, mouldy</p> <p>SPL: 4 ng L⁻¹</p> <p>MW: 211.47</p> <p>VP^a: 22.8 × 10⁻³ mmHg</p> <p>KH^a: 130 atm cm³ mol⁻¹</p> <p>WS: 10 mg L⁻¹ (at 20 °C)</p>
---	---

Em termos sensoriais, TCA tem características poderosas com limites de percepção sensoriais na ordem de grandeza dos ppt. Esta molécula constitui uma preocupação real da indústria alimentar e de bebidas devido a esse facto: percepção do consumidor em quantidades muitíssimo reduzidas.

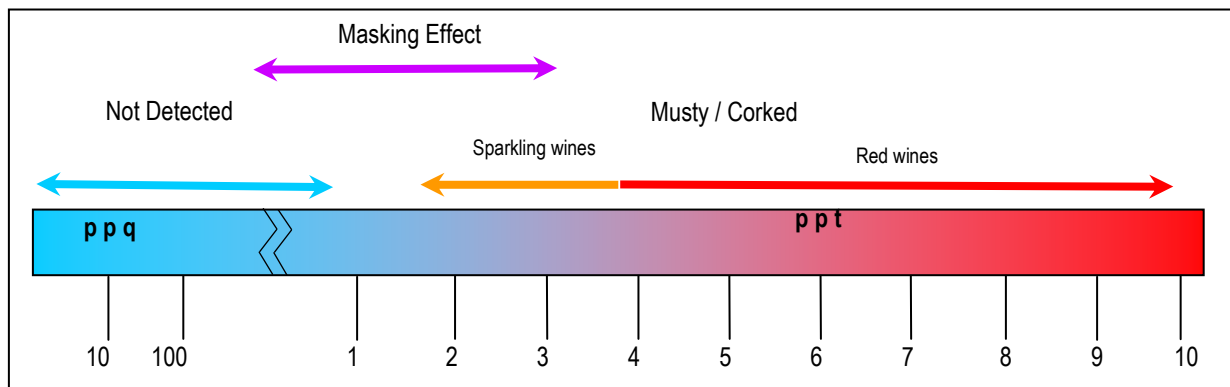


Figura 2: representação esquemática do impacto sensorial de 2,4,6-tricloroanisol em vinhos

Na pesquisa de uma estratégia de redução de TCA e tendo em conta a estabilidade desta espécie química, o CORK SUPPLY GROUP optou por desenvolver um processo de extracção em detrimento de alternativas de destruição do composto. Qualquer via de destruição de TCA teria de ser acompanhada de um balanço sensível e selectivo da energia necessária sem impacto nas estruturas químicas e físicas da cortiça.

INNOCORK é, portanto, uma tecnologia de extracção de TCA da cortiça natural. Veremos nos parágrafos seguintes que tem também potencial na extracção de outros voláteis adsorvidos na matriz cortiça.

Princípios do processo INNOCORK

Para uma melhor compreensão e interpretação dos princípios do processo, deve rever-se resumidamente a composição química da cortiça e a possibilidade de haver moléculas de TCA ligadas à mesma.

Os principais constituintes da cortiça são a suberina, a lenhina e a celulose. Estes 3 compostos são responsáveis pela resistência física da cortiça e pelas suas propriedades elásticas e impermeáveis..

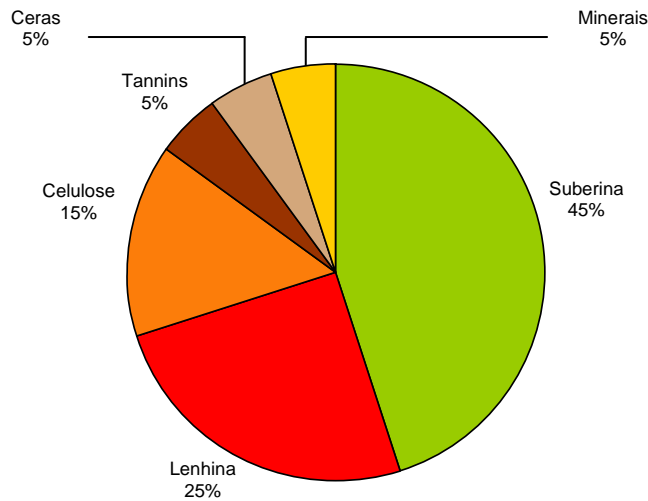


Figura 3: Composição química média da cortiça [8]

Com base nesta composição torna-se relativamente simples desenvolver uma teoria de ocorrência de forças de adsorção (forças de van der Waals) entre as moléculas de TCA e a cortiça.

A Figura seguinte tem por objectivo ilustrar dois exemplos desse tipo de forças fisico-químicas, recorrendo à estrutura da lenhina: os mesmos princípios podem usar-se sobre a estrutura da celulose ou mesmo da suberina em cujas moléculas se encontram estruturas químicas semelhantes a estas [8].

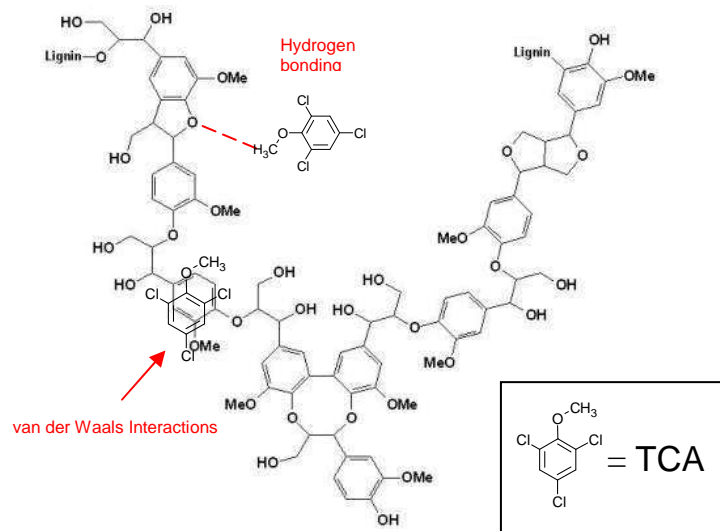


Figura 4: forças de adsorção entre TCA e lenhina

Uma vez reconhecido o potencial de formação destas ligações, ficou estabelecido o princípio do processo INNOCORK. O objectivo foi introduzir um sistema de limpeza que reduzisse a força das ligações entre TCA e a matriz, sendo o TCA transferido para um gás de arraste que o arrasta para fora do reactor. O uso de fase gasosa, com vapor de água insaturado, constitui um factor muito relevante na eficiência do processo.

Em termos muito simples, INNOCORK é efectivamente um processo único e especial mesmo em comparação com outras tecnologias disponíveis pois resulta do balanço adequado dos aspectos físico-químicos relacionados com:

- difusão de gases através de sólidos
- volatilidade de compostos sob atmosferas com vapor de água
- princípios da adsorção / desorção
- ajuste de polaridade entre o agente de limpeza e o composto a extrair

Estas questões conduziram o CORK SUPPLY GROUP ao projecto do processo INNOCORK na forma de um processo de extracção em fase gasosa, com polaridade ajustada à necessidade de remoção de TCA pela introdução de etanol.

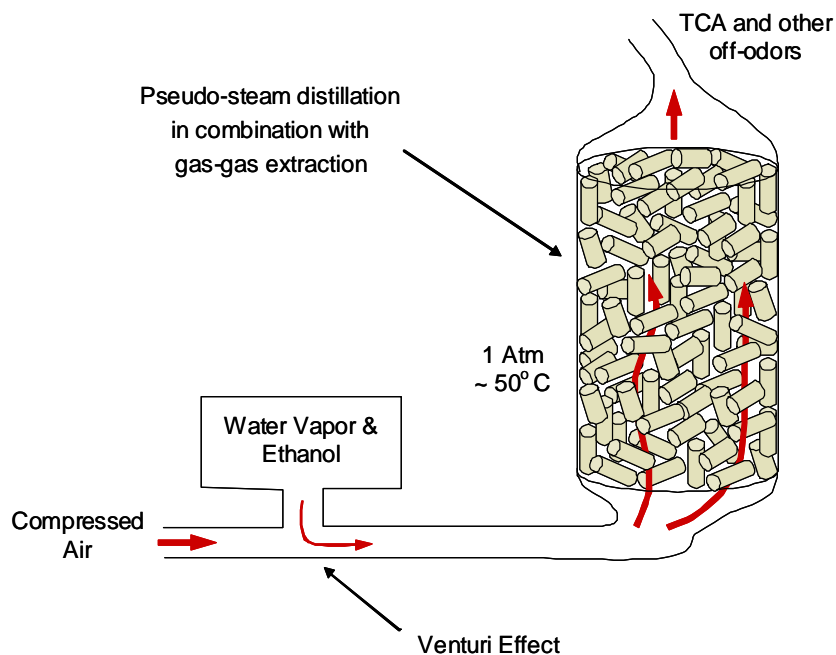


Figura 5: representação esquemática dos princípios e do equipamento do processo INNOCORK



Figura 6: fotografia do equipamento INNOCORK

O processo INNOCORK é realizado em três etapas:

1. impregnação – a introdução de vapor de água com etanol gera uma atmosfera de polaridade ajustada à desorção das moléculas de TCA na câmara de extracção
2. arraste – o teor em etanol é progressivamente diminuído chegando a anular-se – nesse momento as condições existentes aproximam-se às de um processo de arrastamento de vapor tal como amplamente usado na extracção de aromas a partir de produtos naturais
3. secagem – uma etapa final tem por objectivo evaporar as moléculas que foram arrastadas até à superfície das rolhas, contribuindo para uma redução efectiva do teor de TCA migrável.

Eficiência do processo INNOCORK

É relevante recordar que a eficiência do processo foi quantificada em termos de TCA migrável (RTCA). Este é um conceito relativamente recente estabelecido por ETS laboratories [6]: as rolhas de cortiça libertam TCA para o vinho até que um aparente equilíbrio se estabelece 24 horas após imersão das rolhas. A determinação de RTCA é hoje amplamente utilizada em programas de controlo de rolhas e tem vindo a tomar aceitação mundial.

Uma vez definido o indicador a usar para quantificação da eficiência, o CORK SUPPLY GROUP executou ensaios de validação tanto internos como recorrendo a entidades externas, cujos resultados se resumem de seguida.

A.- Monitorização por Cork Supply Portugal

O seguimento do funcionamento do processo INNOCORK pode ser organizado em duas abordagens distintas:

- uma com o objectivo de avaliar melhorias na produção global de lotes
- outra tendo em vista a quantificação da eficiência de extracção de TCA de rolhas contaminadas

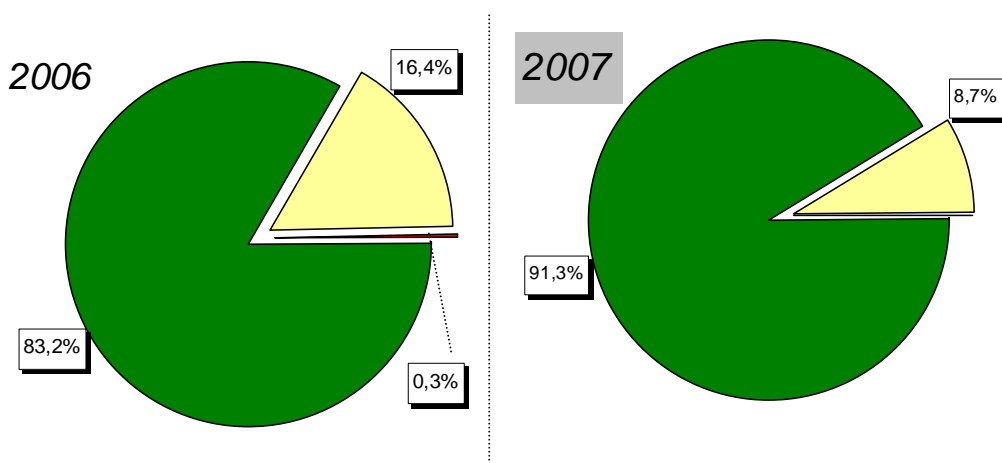
O Cork Supply Group estabeleceu há anos (2000) um programa de monitorização da qualidade de lotes fornecidos e portanto está disponível uma base de dados que permite analisar os progressos obtidos.

Na Figura 2 pode constatar-se que não houve um impacto visível nos valores médios quantificados. Isto deve-se sobretudo ao facto de se estar a trabalhar muito próximo do limite de quantificação do método (na realidade mesmo abaixo do limite de detecção). No entanto, há outras metodologias que podem ser usadas na análise estatística dos resultados sem os inconvenientes relacionados com a análise de médias: o recurso a estatística descritiva constitui uma opção e está exemplificado na Figura 8 – foi representada a ocorrência (em percentagem) de lotes em cada categoria de valor de RTCA.

Na tabela 2 e na Figura 7, pode constatar-se uma tendência clara para a monitorização da ocorrência de lotes em gamas de RTCA superiores a 1ng/L. Ou, por outras palavras, o controlo do processo produtivo melhorou sendo os lotes obtidos mais fiáveis e previsíveis no parâmetro em questão.

Tabela 2: distribuição dos lotes fornecidos CSG por gama de TCA – melhoria na qualidade dos lotes

Gama RTCA(ng/L)	ano	
	2006	2007
0-1	83,2%	91,3%
1-2	16,4%	8,7%
2-3	0,3%	0,0%



2,4,6 trichloroanisol migrável: ● inferior a 1ng/L ● 1 a 2 ng/L ● 2 a 3 ng/L

Figura 7: contributo do processo INNOCORK na melhoria da previsão da qualidade dos lotes

Tiveram lugar testes intensos e rigorosos entre 2005 e finais de 2006 para atingir a optimização da tecnologia. Algumas centenas de rolhas de nível de TCA migrável conhecido foram analisadas individualmente depois de submetidas à extracção INNOCORK. O gráfico da Figura 8 resume os resultados alcançados.

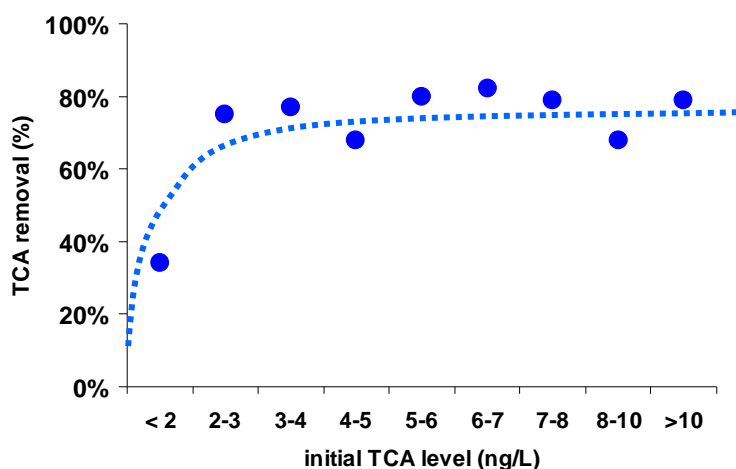


Figura 8: eficiência de extracção atingida com o processo optimizado – estes resultados representam análises individuais em 400 rolhas, antes e após ciclo INNOCORK

B.-Validação independente – LABORATOIRE EXCELL

Estabelecido em 1992, e sediado em Merignac, França (<http://www.labexcell.com>), o LABORATOIRE Excell (Excell) foi contratado para realizar uma avaliação independente da performance do processo INNOCORK. Uma vez estabelecido o protocolo de ensaios entre o CORK SUPPLY GROUP e Excell, um técnico deste laboratório acompanhou de perto um conjunto de rolhas de conhecido teor em TCA migrável.

O protocolo acordado ficou organizado em 5 etapas principais:

PARTE I

- Contaminação de 100 rolhas através da promoção de desenvolvimento fúngico (**CORK SUPPLY PORTUGAL**)

PARTE II

- Análise de TCA migrável nas rolhas contaminadas (**Excell**)

PARTE III

- Destas, 30 rolhas foram guardadas como controlo

- As restantes rolhas foram submetidas ao ciclo INNOCORK sob supervisão do representante EXCELL (**CORK SUPPLY PORTUGAL**)

PARTE IV

- Estas 70 rolhas foram reanalisadas para determinação de TCA migrável após INNOCORK (**Excell**)

PARTE V

- As rolhas controlo e outras 30 submetidas ao ciclo foram tratadas com parafina e silicone (**CORK SUPPLY PORTUGAL**)

- Seguiu-se engarrafamento e repouso das garrafas de vinho

- Espera-se em breve a análise do vinho em garrafa (análise elementar + cloroanóis) (**Excell**)

Resultados obtidos na sequência do protocolo EXCELL

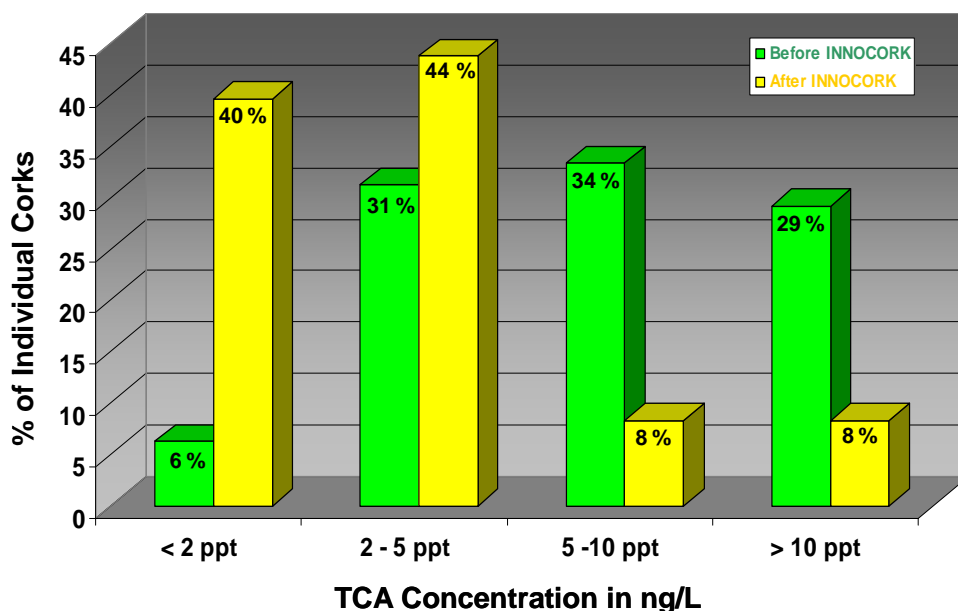


Figura 9: Histogramas de distribuição de TCA nas rolhas antes e após INNOCORK – relatório Excell

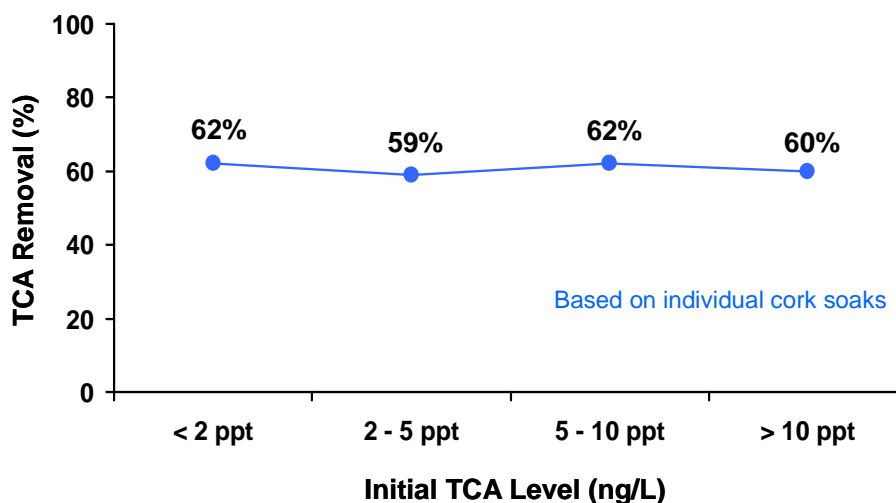


Figura 10: eficiência de remoção INNOCORK vs nível inicial de TCA – relatório Excell

Conclusões retiradas por EXCELL (tal como referidas no relatório original)

- Nível médio de TCA reduziu-se para 42,5% em relação à concentração inicial (57,5% de redução da contaminação) na gama testada (1.6 – 42.3 ng/L)
- Grau descontaminação relativamente homogéneo na gama de TCA testada. Contaminação reduzida em 62% na gama 1.5 – 8.5 ng/L e 56% na gama 8.5 – 42 ng/L
- O nível de contaminação das rolhas baixou para um valor de risco aceitável (TCA ≤ 3 ng/L) para as rolhas com valores iniciais de TCA migrável inferiores a 8.5 ng/L.
- Na gama de TCA 0 – 20 ng/L, a descontaminação alcançada pelo método Cork Supply resultou numa redução de 63%.

Conclusão

A Visão do Cork Supply Group associa-se à garantia dos melhores padrões da qualidade das rolhas fornecidas. Os aspectos sensoriais, nomeadamente a neutralidade sensorial, têm sido o enfoque principal dos últimos 25 anos de actividade.

Tendo começado com a prática de ferramentas de prevenção e a integração de protocolos próprios e rigorosos de Controlo da Qualidade, o Grupo recentemente introduziu o processo INNOCORK que consiste num método de extracção de voláteis que permite seguir a busca da melhoria contínua da qualidade do produto fornecido.

As bases científica e tecnológica do processo INNOCORK permitem reduções de RTCA em cerca de 60% em rolhas individuais. Isto representa um resultado relevante pois permite confirmar que o risco de encontrar uma rolha “out-lier” (fora da média geral) num lote de qualidade boa é consideravelmente inferior. Por outras palavras, INNOCORK contribui sem d+uvida para melhorar a consistência da qualidade dos lotes de rolhas..

Bibliografia

- [1] J.M. AMON, J.M. VANDEPEER, R.F. SIMPSON – **Compounds responsible for cork taint in wine** – Wine Ind Journal, Feb 1989; pp 62-69
- [2] Eric HERVÉ, Steven PRICE, Gordon BURNS, Peter WEBER ; www.corkqc.com/asev - **Chemical Analysis of TCA as a Quality Control Tool for natural cork** – Based on expanded research from materials present at the ASEV Annual Meeting – 7/2/99
- [3] Dominique LABADIE – **Control de calidad y soluciones industriales aplicables a la contaminación por TCA** – in I Encuentro Enológico. Anisoles y Brettanomyces. Causas, efectos y mecanismos de control. Fundación para la Cultura del Vino. 2005
- [4] Pascal CHATONNET, Dominique LABADIE, Stéphane BOUTOU – **Study of chloroanisoles assay TCA validation in wine and cork stoppes soaked in dilute alcohol solution SIDA-GC-MS/EI/SIM** – J. Int. des Sciences de la Vigne et du Vin, n° 3, pp 137-147, 2005
- [5] Peter WEBER – A Successful Application of Chemical Cork Screening Methods – Cork Quality Council, 2006 www.corkqc.com
- [6] <http://www.etslabs.com>
- [7] Paula VIEIRA NETO, **Simultaneous headspace solid phase microextraction analysis of off-flavour compounds from *Quercus suber* L. cork**, J. Sci Food Agric, n° 87, pp632-640, 2007
- [8] AMARAL FORTES, Emília ROSA and Helena PEREIRA – **A Cortiça** – IST Press, 2004