



Universidade de Aveiro, Departamento de química

2020/2021

**Sara Raquel
Lameirinhas Afonso**

**Variação do teor de oxigénio nos vinhos
desde a vinificação até ao engarrafamento**



Universidade de Aveiro, Departamento de química

2020/2021

**Sara Raquel
Lameirinhas Afonso**

**Variação do teor de oxigénio nos vinhos
desde a vinificação até ao engarrafamento**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Bioquímica, realizada sob a orientação científica da Doutora Cláudia Sofia Cordeiro Nunes, Investigadora do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Ana Maria Lopes Rodrigues Macena, Coordenadora Geral de Operações na Global Wines, S.A.

Dedico este trabalho à minha família pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Prof. Doutor Brian James Goodfellow
Professor assistente, Universidade de Aveiro

Prof. Fernando Jorge Andrade Gonçalves
Professor assistente, Instituto Politécnico de Viseu

Doutora Cláudia Sofia Cordeiro Nunes
Investigadora do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Agradeço a todos que de uma maneira ou de outra, fizeram parte e me ajudaram ao longo desta etapa, dirigindo-me de forma especial e de igual modo a algumas pessoas.

Primeiramente, agradeço à minha família, pais e irmão, avós e tios pela constante presença em todas as etapas da minha vida e pelo apoio incansável.

Seguidamente, agradecer à Dr. Cláudia Nunes pela disponibilidade, orientação e espírito crítico que foram importantes para o sucesso deste trabalho.

Agradeço também à Dr. Ana Rodrigues por todo o auxílio que me prestou. Por todo o conhecimento científico e ensinamentos do dia-a-dia, por todos os conselhos e confiança na realização deste projeto.

Agradecer ao Eng. Osvaldo Amado pela oportunidade dada e por todos os ensinamentos.

Agradecer à minha colega e amiga Joana pelo ensinamento que me proporcionou dentro e fora do laboratório.

Agradecer, a toda a equipa de enologia bem como a todos os adegueiros, por tudo o que me proporcionaram, não só todos os ensinamentos, bem como pela amizade que fica.

Por último, mas não menos importante, agradecer, de forma geral, a todos os restantes colaboradores da *Global Wines*, por me integrarem na equipa logo desde início.

palavras-chave

Vinho, compostos fenólicos, oxigénio dissolvido, oxidação, vinificação

resumo

O vinho é uma das bebidas alcoólicas mais populares do mundo e o seu processo tecnológico tem vindo a sofrer diversas alterações no que diz respeito aos procedimentos e ao equipamento. Para se fazer um vinho de qualidade é necessário ter em conta vários fatores e um dos que tem sido cada vez mais estudado é o oxigénio. O seu efeito na vinificação pode ter um impacto tanto positivo como negativo nos atributos sensoriais de um vinho. O oxigénio é necessário para a fermentação alcoólica, estabilização da cor, redução de notas adstringentes, entre outros. No entanto, o oxigénio em demasia poderá levar a reações de oxidação dos compostos fenólicos que podem afetar o vinho negativamente, pois estes compostos são responsáveis pela sua cor, sabor e adstringência. O oxigénio pode ser incorporado nas etapas iniciais de vinificação, na conservação e estabilização do vinho e mesmo no engarrafamento.

Este trabalho teve como objetivo a monitorização do oxigénio em algumas fases do processo de produção de vinho, nomeadamente, na conservação, estabilização e engarrafamento dos vinhos. Foram avaliadas as variações de oxigénio dissolvido em cada operação realizada ao longo da produção de vinhos tintos e brancos, para se perceber em que etapa existe maior incorporação de oxigénio. Nestes vinhos foram também realizadas análises físico-químicas para avaliar as alterações que ocorrem nas diferentes etapas e qual a influência do oxigénio nessas características. Em todos os vinhos analisados a etapa em que se observou uma maior variação da concentração de oxigénio dissolvido foi o engarrafamento, que resultou num valor médio geral de 0,90 mg/L de incorporação de oxigénio. No entanto analisando apenas os tintos a operação que incorporou mais oxigénio foi a trasfega do vinho para os depósitos de engarrafamento (receção) com uma média igual a 0,63 mg/L. Em relação aos parâmetros físico-químicos analisados não se observaram diferenças associadas à maior ou menor concentração de oxigénio, apenas variações inerentes ao processo de produção de vinho.

A etapa em que é necessário ter cuidado para impedir a incorporação de oxigénio é o engarrafamento. Para além de existir uma elevada incorporação de oxigénio nesta etapa, é a etapa final do processo de vinificação, em que depois da garrafa estar selada já não é possível diminuir a concentração de oxigénio durante o armazenamento. Neste processo a incorporação, indesejada, de oxigénio pode ser combatida sob a ação de gás inerte, ou seja, toda a linha de engarrafamento, desde mangueira, tubagem fixa e mesmo os depósitos de pré-engarrafamento, devem ser cheios com gás inerte, nomeadamente azoto ou árgon.

keywords

Wine, phenolic compounds, dissolved oxygen, oxidation, winemaking

abstract

Wine is one of the most popular alcoholic beverages in the world, and its technological process has undergone several changes in relation to procedures and equipment. To make a quality wine it is necessary to consider several factors and oxygen is one of the factors that has been increasingly studied. Its effect on winemaking can have both a positive and negative impact in the sensory attributes of wines. Oxygen is necessary for alcoholic fermentation, color stabilization, reduction of astringent notes, among others. However, a higher content of oxygen can lead to oxidation reactions of phenolic compounds that can negatively affect the wine, as these compounds are responsible for conferring color, flavor and astringency. Oxygen is present in the different steps of winemaking because there is oxygen incorporation in vinification conservation and stabilization and in wine bottling. This work aimed to monitor the oxygen in some steps of the wine production process, namely in the conservation, stabilization and bottling of wines. The variations of dissolved oxygen in each operation performed through the production of red and white wines was evaluated, in order to understand at which stage there are greater incorporation of oxygen. Physical-chemical analyses were also performed on the wines to assess the changes that occur at the different stages and related with the oxygen incorporation. Bottling was the stage where it was observed a greater variation in dissolved oxygen concentration an overall average value of 0.90 mg/L. Considering only red wines it was found that the operation that incorporated more oxygen was the wine transfer to the bottling tanks (reception) with an average of 0.63 mg/L oxygen incorporation. Regarding the physical-chemical parameters, no differences associated with higher or lower oxygen concentration were observed, only variations inherent to the wine production process.

The step in which it is necessary to be careful to prevent the incorporation of oxygen is bottling. In addition to a high incorporation of oxygen this is the final step in the winemaking process, in which after the bottle is sealed, it is no longer possible to reduce the oxygen concentration during storage. In this process the unwanted incorporation of oxygen can be countered with inert gas, i.e. the entire bottling line, from hose to fixed piping and even the pre-bottling tanks, must be filled with inert gas, namely nitrogen or argon.

Índice

Abreviaturas	xii
Índice de Figuras	xiii
Índice de figuras	xiv
Índice de Tabelas	xv
1. Introdução	1
1.1. O vinho e o oxigénio	1
1.1.1. A solubilidade e dissolução do oxigénio	2
1.2. Compostos fenólicos do vinho	3
1.3. Espécies reativas de oxigénio (ROS) e a oxidação dos vinhos.....	8
1.3.1. Oxidação enzimática	9
1.3.2. Oxidação não enzimática	11
1.4. Potenciais de oxidação-redução (redox) em enologia	15
1.5. Influência do oxigénio no processo de vinificação e nas características sensoriais do vinho	17
1.5.1. Vinho tinto	19
1.5.2. Vinho branco	19
1.5.3. O oxigénio nas características sensoriais do vinho.....	20
1.5.3.1. Aroma	20
1.5.3.2. Cor	21
1.5.3.3. Sabor	23
2. Enquadramento e objetivos	24
3. Metodologia.....	25
3.1. Recolha das amostras	25
3.2. Medição do oxigénio – método LDO (<i>Luminescent Dissolved Oxygen</i>).....	27
3.3. Medição do oxigénio durante o processo de produção do vinho	29

3.4 Análises físico-químicas.....	31
3.4.1. pH.....	32
3.4.2. Teor de dióxido de enxofre livre e total.....	32
3.4.3. Análise de cor.....	33
4.1 Etapas de estabilização e conservação do vinho	34
4.1.1. Loteamento	34
4.1.2. Centrifugação	36
4.1.3. Colagem.....	37
4.1.4. Filtração por terras	39
4.2. Etapas de engarrafamento	42
4.2.1. Receção.....	42
4.2.2 Correção do vinho	44
4.2.3. Filtração por placas.....	47
4.2.4. Engarrafamento	50
5. Conclusões	53
5.1. Trabalhos futuros	55
Referências bibliográficas.....	56
Anexos.....	61

Abreviaturas

COOH	Ácido carboxílico
Cu	Cobre
Cu ²⁺	Ião cúprico
e ⁻	Elétron
Fe ²⁺	Ião ferroso
Fe ³⁺	Ião férrico
Glu	Glucósido
GSH	Glutationa
HO ₂ [•]	Radical hidropéroxido
IC	Índice de cor
LED	Díodo emissor de luz, do inglês <i>Light Emitting Diode</i>
LDO	<i>Luminescent Dissolved Oxygen</i>
O ₂	Oxigénio
[•] O ₂	Oxigénio singleto
O ₂ ^{•-}	Radical anião superóxido
O ₂ ²⁻	Anião peróxido
O ₃	Ozono
OCH ₃	Grupo metóxido
OH	Hidroxilo
[•] OH	Radical hidroxilo
PPO	Polifenoloxidasas
POD	Peroxidasas
ROS	Espécies reativas de oxigénio, do inglês <i>Reactive Oxygen Species</i>

Índice de Figuras

- Figura 1 Compostos não-flavonóides mais comuns no vinho
- Figura 2 Estrutura química dos flavonóides
- Figura 3 Compostos flavonóides mais comuns no vinho
- Figura 4 Estrutura das antocianinas monoméricas que ocorrem naturalmente nos vinhos
- Figura 5 Sistema redox: (a) oxidação do ião ferroso a ião férrico; (b) redução do peróxido de hidrogénio a hidroxilo; (c) reação geral redox
- Figura 6 Sequência de reações que levam à redução de oxigénio
- Figura 7 Processo de acastanhamento enzimático no mosto
- Figura 8 Estrutura química do ácido caftárico e do ácido cumárico
- Figura 9 Regeneração de oligómeros por reação entre duas semiquinonas ou entre uma quinona e um fenol
- Figura 10 Oxidação da +(-)catequina, etanol e ácido L-tartárico no vinho
- Figura 11 Reação de Fenton
- Figura 12 Mecanismo de polimerização de flavonóides mediada por acetaldeído
- Figura 13 Diferentes etapas de vinificação para vinhos tintos e vinhos brancos
- Figura 14 Esquematização sequencial as operações de conservação e estabilização do vinho e posteriores operações na linha de engarrafamento
- Figura 15 Equipamento de medição do oxigénio. (A) Oxímetro e respetiva sonda com cabo de 5 metros. (B) Sonda para medição em garrafa (cabo de 3 metros)

Índice de figuras

- Figura 16 Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de loteamento
- Figura 17 Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e variação do índice de cor no processo de centrifugação
- Figura 18 Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de colagem
- Figura 19 Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de filtração por terras (vinhos tintos).
- Figura 20 Variação da concentração de oxigénio e do teor de dióxido de enxofre molecular no processo de filtração por terras (vinhos brancos).
- Figura 21 Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e variação do índice de cor no processo de receção do vinho (vinhos tintos).
- Figura 22 Variação da concentração de oxigénio e do teor de dióxido de enxofre molecular no processo de receção do vinho (vinhos brancos).
- Figura 23 Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de após correção do vinho (vinhos tintos).
- Figura 24 Variação da concentração de oxigénio e do teor de dióxido de enxofre molecular no processo de após correção do vinho (vinhos brancos).
- Figura 25 Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de filtração por placas (vinhos tintos).
- Figura 26 Variação da concentração de oxigénio e do teor de dióxido de enxofre molecular no processo de filtração por placas (vinhos brancos).
- Figura 27 Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de engarrafamento (vinhos tintos).
- Figura 28 Variação da concentração de oxigénio e do teor de dióxido de enxofre molecular no processo de engarrafamento (vinhos brancos).

Índice de Tabelas

Tabela 1	Antocianinas e respectivos grupos substituintes
Tabela 2	Vinhos tintos analisados e respectivas operações efetuadas em cada vinho
Tabela 3	Vinhos brancos analisados e respectivas operações efetuadas em cada vinho

1. Introdução

1.1. O vinho e o oxigénio

O vinho é uma das bebidas alcoólicas mais populares do mundo e a sua ligação com o ser humano é muita antiga, pois pensa-se que o vinho faz parte da cultura humana há quase 6000 anos (Baiano et al. 2016; Karbowski et al. 2009). Nos últimos 100 a 150 anos, o processo tecnológico de vinificação tem vindo a sofrer inúmeras alterações inovadoras, principalmente no que diz respeito aos procedimentos e ao equipamento (Baiano et al. 2016).

Para se fazer um vinho de qualidade, é necessário ter em conta vários aspetos que vão desde o cultivo da vinha até à receção das uvas em adega. De um modo geral, na adega a uva entra pelo tégão, passa pelo desengaçador e vai para os depósitos, onde sofre as fermentações para, posteriormente, se transformar em vinho. Para além dos vários produtos enológicos que o enólogo pode adicionar ao mosto, tais como enzimas de maceração ou clarificação e leveduras, há também uma crescente preocupação com a concentração de oxigénio existente no mosto e mais tarde no vinho, uma vez que o défice de oxigénio ou oxigénio em demasia podem afetar a qualidade do vinho.

A atmosfera é constituída por cerca de 21% de oxigénio e este desempenha um papel crucial em muitas reações metabólicas e químicas na Terra, sendo que não é surpreendente que este composto desempenhe um papel importante no processo de vinificação (du Toit et al. 2017). Pasteur citou o seguinte: “o oxigénio é o pior inimigo do vinho. É o oxigénio que faz o vinho e é por sua influência que ele envelhece” (Pasteur 1873). Esta citação demonstra claramente a função do oxigénio no vinho, uma vez que é necessário para a sua elaboração, mas em excesso poderá ser prejudicial. Uma oxidação intensa é nefasta para o vinho, mas uma dissolução lenta e contínua de oxigénio pode ser benéfica para as suas características sensoriais durante o envelhecimento.

O oxigénio está presente durante as várias fases do processo de vinificação, podendo afetar o vinho em qualquer uma das etapas (Tarko et al. 2020; Day et al. 2015; Nevares et al. 2017). O oxigénio contribui para mudanças químicas importantes que vão afetar as características sensoriais e o envelhecimento dos vinhos, pois é necessário para ajudar na estabilização da cor e redução das notas adstringentes e amargos. No entanto é importante controlar a sua quantidade, pois em excesso poderá levar à deterioração microbiológica e a reações de oxidação, que podem afetar negativamente o vinho, tanto na cor, como no sabor

e até mesmo na sua capacidade de envelhecimento e estabilidade (Tarko et al. 2020; du Toit et al. 2017; Catarino et al. 2014; Nevares et al. 2017).

1.1.1. A solubilidade e dissolução do oxigénio

O ar é, maioritariamente, uma mistura de azoto e oxigénio, para além de outros gases existentes em menores quantidades. As trocas gasosas entre o vinho e o ar são geridas pelo equilíbrio das pressões parciais. No ar, o oxigénio representa cerca de um quinto do seu volume, pelo que a sua pressão parcial está, portanto, à pressão normal (1 atm, a 20°C). O oxigénio é muito pouco solúvel em água. A 20°C e à pressão de 1 atm, a quantidade máxima de oxigénio que se consegue dissolver em água é 8,5 mg. Segundo Vidal et al. (2008), o vinho, nas condições referidas, tem um valor de saturação de 6 ml/L ou 8,4 mg/L de oxigénio dissolvido (Laurie e Clark 2010).

A concentração de oxigénio dissolvido num líquido em equilíbrio com a fase gasosa e de composição e pressão conhecida é dada pela Lei de Henry, uma vez que se trata de um gás pouco solúvel:

$$p_a = K_H \cdot [C]$$

Onde p_a é a pressão parcial do gás, K_H é a constante da Lei de Henry e $[C]$ é a concentração molar do gás.

A solubilidade do oxigénio é favorecida pelas baixas temperaturas. A uma pressão constante, a concentração de oxigénio dissolvido diminui exponencialmente com o aumento da temperatura, no entanto com o aumento da pressão, a concentração de oxigénio dissolvido aumenta proporcionalmente (Vidal e Moutounet 2008).

Quando um gás entra em contacto com uma fase líquida, difunde-se gradualmente. Esta difusão ocorre até um certo limite máximo, sendo que este máximo é designado por ponto de saturação para as condições de temperatura e pressão indicadas. A taxa de difusão ou de dissolução é descrita por uma lei de difusão, a Lei de Fick:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot a(C - C_i)$$

Onde k_1 é o coeficiente volúmico de transferência da matéria, a é a superfície específica de interface gás/líquido, expressa em m^2/m^3 , C é a concentração do gás em equilíbrio (ligado à pressão parcial pela Lei de Henry) e C_i é a concentração do gás inicial dissolvido. A Lei de Fick é essencialmente dependente da superfície de contacto gás/líquido (m^2/m^3) e da concentração inicial de gás que existe no líquido (Vidal e Moutounet 2008).

A solubilização de oxigénio em mostos ou vinhos é um processo de equilíbrio que ocorre quando o ar ou o oxigénio entra em contacto com o líquido. O oxigénio dissolve-se no vinho por difusão através da interface vinho/ar num processo que pode ser acelerado por arejamento durante qualquer movimentação do vinho ou pela adição de quantidades controladas de ar ou gases de oxigénio (Laurie e Clark 2010).

A dissolução do oxigénio depende de quatro fatores, nomeadamente, a temperatura, a pressão, a turbulência e a área de superfície. Deste modo, o enriquecimento do vinho com o oxigénio existente no ar é mais rápido quanto maior for a superfície da fase líquida, assim como baixas temperaturas, que também favorecem positivamente a cinética de dissolução.

1.2. Compostos fenólicos do vinho

Vários constituintes do vinho reagem com quantidades significativas de oxigénio, entre eles, destacam-se os compostos fenólicos, pois são mais facilmente oxidados (Oliveira et al. 2011). Os compostos fenólicos desempenham um papel importante nas características sensoriais tanto das uvas como do vinho pois são responsáveis por conferir algumas propriedades organoléticas como cor, sabor e adstringência (Kennedy 2008; Garrido e Borges 2013; Atanasova et al. 2002).

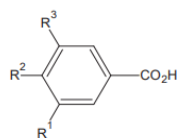
Os compostos fenólicos são um grupo diversificado de fitoquímicos, que possuem pelo menos um anel aromático ao qual está ligado um ou mais grupos hidroxilo (OH) (Balasundram, Sundram, e Samman 2006). A sua estrutura varia desde uma simples molécula fenólica até polímeros complexos de elevado peso molecular (Vaquero, Alberto, e de Nadra 2007). Estes compostos, são os principais substratos para a oxidação do mosto e

do vinho e podem dividir-se em dois grandes grupos: compostos não-flavonóides e compostos flavonóides (Oliveira et al. 2011).

Os compostos não-flavonóides são, principalmente os ácidos fenólicos, nomeadamente os ácidos hidroxibenzoicos e hidroxicinâmicos, estilbenos e taninos hidrolisáveis (du Toit et al. 2017; Oliveira et al. 2011). Os ácidos hidroxibenzoicos possuem sete átomos de carbono, com uma estrutura química C6-C1 e os ácidos hidroxicinâmicos possuem nove átomos de carbono, com estrutura química C6-C3 (Figura 1). Os estilbenos são compostos fenólicos constituídos por dois anéis aromáticos ligados por uma ponte de eteno. O resveratrol é o estilbeno presente em maior quantidade quer nas uvas quer no vinho e a sua concentração é mais elevada nos vinhos tintos do que nos vinhos brancos (Figura 1) (Garrido e Borges 2013; de Lima. et al. 1999). Quanto aos taninos hidrolisáveis, são polifenóis complexos que podem ser degradados através de mudanças de pH, bem como por hidrólise enzimática ou não enzimática. Estes taninos são de origem exógena, pois não existem nas uvas e provêm, principalmente, da madeira de carvalho (Ribéreau-gayon et al. 2006). A unidade básica dos taninos hidrolisáveis são ésteres de ácido gálico e este ácido é, geralmente, esterificado com D-glucose, formando centenas de espécies diferentes. Os taninos hidrolisáveis podem dividir-se em duas classes: galotaninos e elagitaninos, ou seja, hidrolisam formando ácido gálico e ácido elágico, respetivamente (du Toit et al. 2017; Oliveira et al. 2011; Garrido e Borges 2013; Koponen et al. 2007).

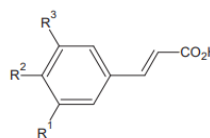
COMPOSTOS NÃO-FLAVONÓIDES

Derivados do ácido benzoico e cinâmico



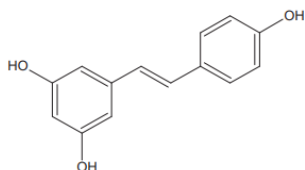
Ácido Benzoico
 Ácido *p*-hidroxibenzoico
 Ácido protocatecuico
 Ácido vanílico
 Ácido gálico

R ¹	R ²	R ³
H	H	H
H	OH	H
OH	OH	H
OCH ₃	OH	H
OH	OH	OH
OCH ₃	OH	OCH ₃



Ácido cinâmico
 Ácido *p*-cumárico
 Ácido cafeico
 Ácido ferúlico
 Ácido sinápico

Estilbenos



trans-Resveratrol

Figura 1 - Compostos não-flavonóides mais comuns no vinho (adaptado de Oliveira et al. 2011)

No que diz respeito aos compostos flavonóides, a lista de compostos envolvidos é maior comparativamente aos compostos não-flavonóides. Os flavonóides pertencem a uma classe química que apresenta uma estrutura básica de quinze átomos de carbono com dois anéis aromáticos (A e B) ligados a um anel de pirano (C), com a seguinte estrutura química: C6-C3-C6 (Figura 2) (du Toit et al. 2017; Oliveira et al. 2011). Esta estrutura de carbono é responsável pela diversidade química desta família (Garrido e Borges 2013). Os flavonóides agrupam-se em várias classes, principalmente, no que diz respeito ao grau de oxidação do anel de pirano (Oliveira et al. 2011) e as classes de maior destaque são: os flavanóis, os flavanóis, as flavonas e as antocianinas (Figura 3).

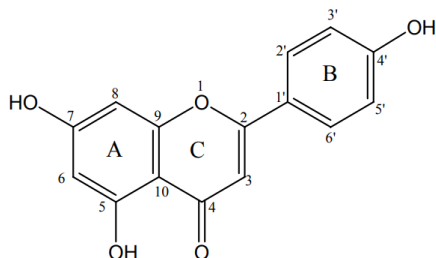


Figura 2 - Estrutura química das flavonóides

COMPOSTOS FLAVONÓIDES

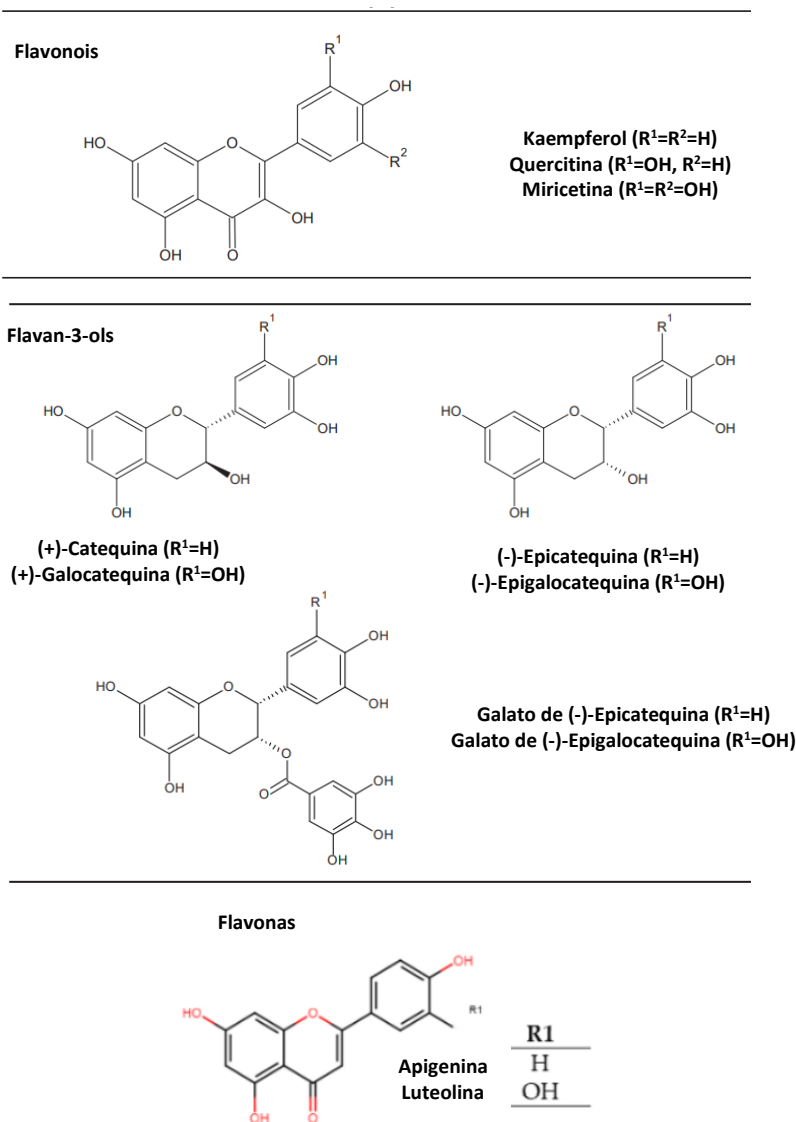


Figura 3 - Compostos flavonóides mais comuns no vinho (Adaptado de Oliveira et al. 2011)

Os flavonóis distinguem-se por ter uma ligação dupla entre os átomos C2 e C3 e um grupo hidroxilo na posição C3 e os mais comuns são kaempferol, quercitina e miricetina (Figura 3) (Oliveira et al. 2011; Garrido e Borges 2013; Castillo-Muñoz et al. 2007). Os flavanóis, unidades de base dos taninos, são benzopiranos que têm uma cadeia de carbono saturada entre as posições C2 e C3 e possuem um grupo hidroxilo na posição C3. Nesta classe são de destacar os flavan-3-ols (Figura 3), sendo que os mais abundantes na natureza são a catequina e a epicatequina, e os taninos condensados como as procianidinas (Garrido e Borges 2013). Quando ocorrem substituições diferentes dos grupos -H e -OH nos anéis C e

B, levam a que se formem diferentes estereoisómeros, nomeadamente, a galocatequina e a epigalocatequina (Figura 3) (du Toit et al. 2017). As flavonas caracterizam-se por possuírem uma ligação dupla entre os carbonos C2 e C3 e pela ausência de um grupo hidroxilo na posição C3 (Cieslik e Gr 2006; Tsao 2010). As antocianinas são responsáveis pela cor das uvas e do vinho (Garrido e Borges 2013; He et al. 2012). As antocianinas caracterizam-se pelo grau de hidroxilação e metilação da sua estrutura, que corresponde a glucósidos do cátion flavilium, polihidroxilados ou metoxilados e são glucosiladas no C3 (Figura 4 e Tabela 1). Também existem antocianinas na forma aglicona, ou seja, não glucosilada e, neste caso, a antocianina designa-se por antocinanidina, diferindo entre si pelo número e posição dos grupos hidroxilo e metoxilo ligados aos anéis A e B (Garrido e Borges 2013; Cabrita, 2003). As antocianinas são pigmentos flavonóides solúveis em água, são anfotéricas e o pH influencia a sua estrutura no vinho (du Toit et al. 2017; He et al. 2012; Vermerris Wilfred e Nicholson 2006).

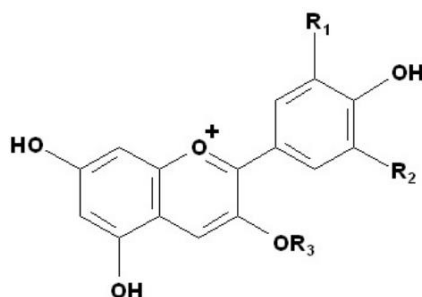


Figura 4 - Estrutura das antocianinas monoméricas que ocorrem naturalmente nos vinhos (Adaptado de He et al. 2012)

Tabela 1 – Antocianinas e respetivos grupos substituintes (adaptado de He et al. 2012)

Nome	R ₁	R ₂	R ₃
Pelargonidina	H	H	H
Cianidina	OH	H	H
Delfinidina	OH	OH	H
Peonidina	OCH ₃	H	H
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃	H
Malvidina-3-O-glucósido	OCH ₃	OCH ₃	Glu

1.3. Espécies reativas de oxigénio (ROS) e a oxidação dos vinhos

A oxidação é um processo onde ocorre a transferência de eletrões entre um oxidante (agente que capta eletrões) e um redutor (agente que cede eletrões) (du Toit et al. 2017), ocorrendo ou não a adição de oxigénio e a perda de hidrogénio (Figura 5). Toda a reação de oxidação encontra-se, obrigatoriamente, associada a uma reação de redução. O oxigénio é uma molécula catalisadora de processos oxidativos, nos quais é reduzido de forma gradual primeiro a peróxido de hidrogénio (H₂O₂) e depois a água (H₂O) (Danilewicz 2003).

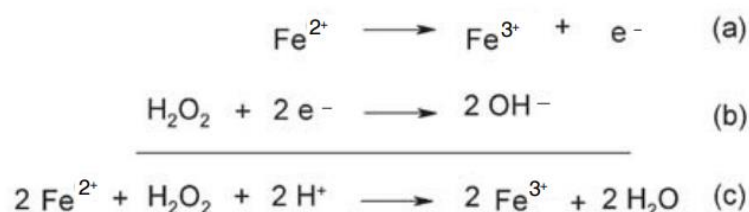


Figura 5 - Sistema redox: (a) oxidação do ião ferroso a ião férrico; (b) redução do peróxido de hidrogénio a hidróxilo e (c) reação geral redox (Adaptado de Waterhouse et al.2006).

A molécula de oxigénio (O₂), no seu estado fundamental, tem nas orbitais moleculares dois eletrões desemparelhados com o mesmo spin, de forma a adquirir o estado de mais baixa energia. Quando isto acontece, o oxigénio designa-se por tripleto e é uma molécula muito estável e pouco reativa comparativamente com radicais (du Toit et al. 2017; Waterhouse e Laurie 2006).

As espécies de radicais livres, são encontradas nas reações de muitos sistemas biológicos e em processos responsáveis pela deterioração de alimentos. Espécies reativas de oxigénio (ROS) é um termo utilizado para designar um conjunto de radicais de oxigénio como o anião superóxido (O₂^{•-}) e os seus conjugados, e alguns outros não-radicais, que são agentes oxidantes ou são facilmente convertidos em radicais como o peróxido de hidrogénio (H₂O₂), o ozono (O₃) e o oxigénio singlete (¹O₂) (Oliveira et al. 2011; Shchepinov 2007; Pourova et al. 2010).

No vinho, ROS podem ser produzidas por iões de metais de transição reduzidos (por exemplo o Fe(II)) na adição gradual de um único eletrão ao oxigénio. A transferência inicial de um eletrão leva à formação do radical anião superóxido e a transferência do segundo eletrão irá produzir o anião peróxido, que ao pH do vinho se encontra na forma protonada

hidroperóxido e peróxido de hidrogénio, respetivamente. Na etapa que se segue, dá-se a criação de um oxidante ainda mais reativo, o radical hidroxilo, que pode extrair um átomo de hidrogénio de compostos orgânicos para produzir água (Figura 6) (Danilewicz 2003; Oliveira et al. 2011; Waterhouse e Laurie 2006).

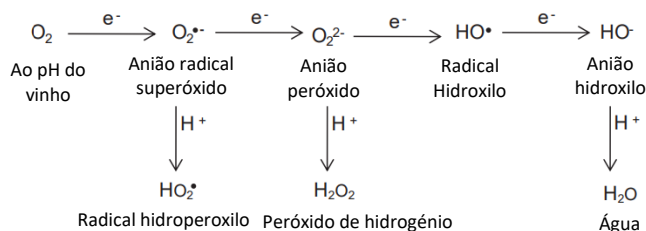


Figura 6 - Sequência de reações que levam à redução de oxigénio (Adaptado de Waterhouse et. al. 2006)

O oxigénio pode dissolver-se no vinho em várias fases durante a vinificação, engarrafamento e envelhecimento. O vinho tem a capacidade de reagir com uma quantidade de oxigénio considerável, especialmente o vinho tinto, uma vez que os principais reagentes iniciais são os compostos fenólicos. No vinho tinto é benéfico que haja um certo grau de oxidação, para aumentar a cor e reduzir a adstringência. A qualidade do vinho branco é, geralmente, prejudicada pelo contacto com o oxigénio (Danilewicz 2003), pois provoca alterações importantes na cor como o acastanhamento e no aroma do vinho (Catarino et al., 2014). O oxigénio induz a perda de frescura e desenvolve um carácter oxidado desagradável que normalmente é descrito como tendo aroma indesejável (Escudero et al. 2002; Karbowski et al. 2009).

A oxidação pode ocorrer por duas vias, nomeadamente, a oxidação enzimática e a oxidação não enzimática, que é o tipo de oxidação que ocorre no vinho. A oxidação enzimática ocorre maioritariamente no mosto e apenas ocorre no vinho se houver microrganismos que despoletem esse tipo de reação.

1.3.1. Oxidação enzimática

A oxidação enzimática ocorre quase exclusivamente no mosto. As principais enzimas responsáveis pelo acastanhamento durante o processamento da uva, ou seja, durante a fase inicial de vinificação e que vão dar origem à formação de quinonas (compostos de

pigmentação castanha), fazem parte do grupo de enzimas designado por oxidoredutases, que utilizam o oxigénio como aceitador de eletrões, nomeadamente, as polifenoloxidasas (PPO) e as peroxidases (POD) (Oliveira et al. 2011; Li, Guo, e Wang 2008). Como PPO existem, entre outras, a lacase e a catecolase, também designada de tirosinase e são enzimas que contêm cobre no seu centro ativo. A lacase é produzida por fungos e pode oxidar um grande número de substratos, especialmente, 1,2- e 1,4-dihidroxibenzenos (Oliveira et al. 2011; Li, Guo, e Wang 2008). A catecolase é naturalmente produzida na uva e possui capacidade tanto de hidroxilação de monofenóis a *orto*-difenois como de oxidação de *orto*-difenois a *orto*-quinonas (Figura 7) (Oliveira et al. 2011; Curvelo-Garcia e Barros 2015). A POD é uma enzima que contém ferro e a sua atividade depende do peróxido de hidrogénio disponível no meio.

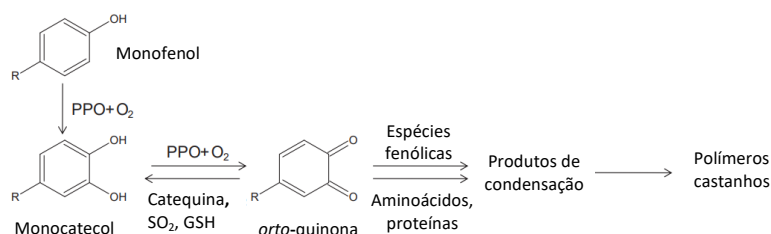


Figura 7 - Processo de acastanhamento enzimático no mosto (Adaptado de Oliveira et. al. 2006)

A oxidação enzimática está amplamente correlacionada com o teor dos hidroxicinamatos tais como o ácido caftárico e o ácido cumárico (Figura 8) e é promovido pelos flavanóis (Curvelo-Garcia e Barros 2015; Tarko et al. 2020; Oliveira et al. 2011; Li, Guo, e Wang 2008).

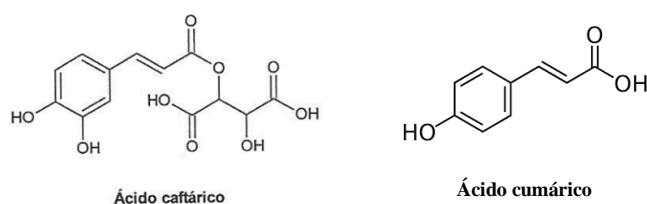


Figura 8 - Estrutura química do ácido caftárico e do ácido cumárico

Quando as uvas são esmagadas, as PPO são libertadas e oxidam rapidamente os hidroxicinamatos, convertendo-os em benzoquinonas. As quinonas formadas também podem polimerizar e condensar com muitos outros compostos e levar à formação de pigmentos castanhos, principalmente a pH elevado (Tarko et al. 2020). As benzoquinonas,

por oxidação enzimática, sofrem outro tipo de reações, de acordo com as suas propriedades redox e afinidades eletrónicas. Uma vez que as *orto*-quinonas formadas são oxidantes podem oxidar outros substratos com menor potencial redox tais como outros fenóis, ácido ascórbico e dióxido de enxofre (SO₂) e durante este processo as quinonas são reduzidas a fenóis (Tarko et al. 2020; Oliveira et al. 2011; Li, Guo, e Wang 2008).

1.3.2. Oxidação não enzimática

O processo de oxidação não enzimática, também designado de oxidação química do vinho, é um processo oxidativo favorecido pela oxidação de compostos polifenólicos que contém uma porção de *orto*-dihidroxibenzeno, isto é, possuem um anel catecol, ou uma porção de 1,2,3-trihidroxibenzeno. A cascata de processos oxidativos inicia-se pela oxidação de derivados de catecol, tais como ácido cafeico, catequina, epicatequina, galocatequina, ácido gálico e os seus ésteres e antocianinas, sendo que estes são os constituintes mais facilmente oxidados (Tarko et al. 2020; Danilewicz 2003; Oliveira et al. 2011). Estes substratos são oxidados, sequencialmente, a radicais de semiquinonas e quinonas, enquanto que o oxigénio é reduzido a peróxido de hidrogénio (H₂O₂). Todo este processo é mediado pelo ciclo redox Fe³⁺/Fe²⁺ ou Cu²⁺/Cu⁺, como exemplificado na Figura 9 (Danilewicz 2003). Resumidamente, os catecóis são oxidados a quinonas pela captura sequencial de dois eletrões em conjunto com a perda de dois protões, sendo que a reação ocorre da seguinte forma:

- 1°. Ocorre a redução de um eletrão da quinona para o anião radical semiquinona;
- 2°. Ocorre a redução do anião radical semiquinona a di-anião.

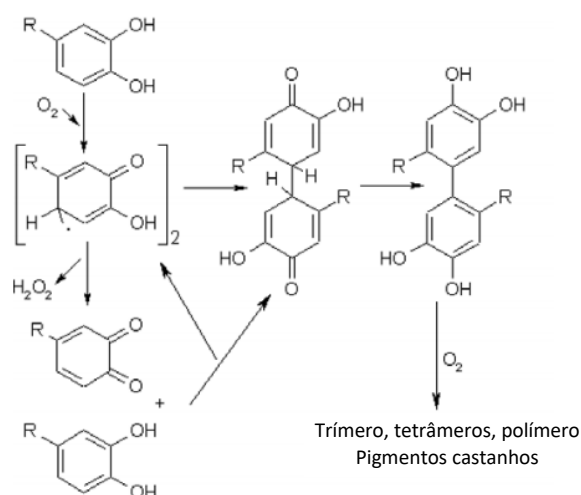


Figura 9 - Regeneração de oligómeros por reação entre duas semiquinonas ou entre uma quinona e um fenol. (Adaptado de Li, Guo, e Wang 2008)

Na oxidação química, o oxigénio não reage diretamente com compostos fenólicos sem a presença de iões metálicos de transição, como o ferro ou o cobre. O peróxido de hidrogénio em associação com iões ferrosos é capaz de oxidar compostos hidroxilados, sendo o etanol e o ácido tartárico os principais substratos devido à sua concentração relativamente grande no vinho, produzindo acetaldéido e ácido glicóxico, respetivamente (Danilewicz 2003). Outros compostos com grupos fenólicos como a malvidina, a principal antocianina pigmentada nos vinhos tintos, ácido cumárico e resveratrol são oxidados em potenciais oxidação-redução superiores (Tarko et al. 2020; Oliveira et al. 2011). As quinonas formadas a partir da oxidação dos polifenóis, como produtos primários, são instáveis e podem sofrer outras reações (Danilewicz 2003; Oliveira et al. 2011). A semiquinona pode participar em outras reações radicais, devido à estabilização da ressonância dos eletrões deslocalizados nas posições *orto* e *para* do anel aromático (du Toit et al. 2017). As quinonas, devido à sua elevada eletrofilicidade, podem combinar-se, espontaneamente, com compostos nucleofílicos, incluindo alguns fenóis, tióis e aminas e, no processo, dímeros ou polímeros produzidos, podem reorganizar a sua estrutura através de uma reação de conversão semelhante a um enol para formar novos difenóis (Tarko et al. 2020; Danilewicz 2003; du Toit et al. 2017; Oliveira et al. 2011). Da mesma forma radicais livres de semiquinona podem ligar-se através da partilha de eletrões desemparelhados numa ligação covalente de pares partilhados e este processo, denominado polimerização regenerativa, leva à formação de uma hidroquinona reoxidável (du Toit et al. 2017). A título de exemplo, como mostra a Figura

10, um dímero de quinona-fenol pode ser convertido num novo dímero difenol, além disso, dímeros e polímeros produzidos na oxidação acoplada, têm potenciais redox inferiores aos seus respetivos fenóis iniciais e são muito mais fáceis de oxidar (Li, Guo, e Wang 2008; Robards et al. 1999).

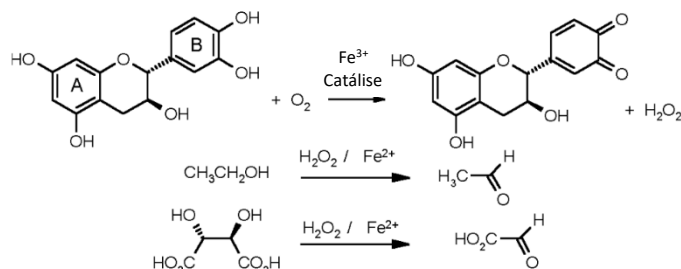


Figura 10 - Oxidação da +(-)catequina, etanol e ácido L-tartárico no vinho (Adaptado de Danilewicz 2003)

Os *o*-difenois referidos anteriormente, serão oxidados, acelerando reações de polimerização de polifenóis. No decorrer das reações e na presença de metais de transição, é produzido mais peróxido de hidrogénio e, posteriormente, mais etanol é oxidado a acetaldeído e polifenóis que, à partida não seriam fáceis de oxidar, tornam-se, suscetíveis à oxidação através do rearranjo da estrutura de *o*-difenois. A oxidação não enzimática dos polifenóis ocorre muito rápido em condições alcalinas e lentamente em meio ácido à pressão e temperaturas normais, como no caso do vinho, especialmente na presença de iões metálicos (Li, Guo, e Wang 2008; Boulton et al. 1999).

A reação de Fenton envolve o peróxido de hidrogénio e iões ferrosos levando à formação de radicais hidroxilo (HO[•]) (Figura 11) (Oliveira et al. 2011; Li, Guo, e Wang 2008). Este radical é um poderoso oxidante e é conhecido por oxidar, rapidamente a maioria das moléculas orgânicas. O hidroxilo não é seletivo e, por isso, reage com as primeiras espécies que encontra, dependendo da sua concentração, como etanol, ácido tartárico, glicerol, açúcares e ácidos orgânicos (Danilewicz 2003; Oliveira et al. 2011). Como o etanol e o ácido tartárico são dois dos principais substratos no vinho, são oxidados pelo radical hidroxilo (HO[•]) para formar acetaldeído e ácido glioixílico, respetivamente (Li, Guo, e Wang 2008). Esta reação oxida álcoois primários e secundários que dão origem a aldeídos e cetonas, respetivamente e pode modificar ainda mais a composição química e a perceção sensorial do vinho (Danilewicz 2003; Waterhouse e Laurie 2006).

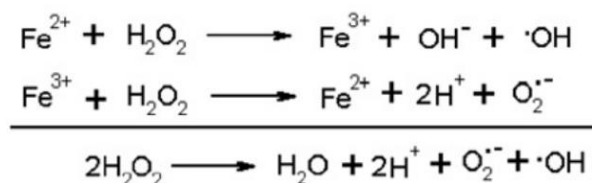


Figura 11 - Reação de Fenton

Nos vinhos, o acetaldeído é produzido pelo metabolismo das leveduras durante a fermentação ou deriva da oxidação do etanol catalisado por metais de transição ou por oxidação acoplada dos fenóis (Li, Guo, e Wang 2008; Atanasova et al. 2002). O acetaldeído tem um aroma associado a frutos secos (por exemplo nozes) ou a certas frutas, como maçã ou marmelo, mas quando em excesso esse aroma e o sabor tornam-se desagradáveis, fazendo com que o vinho adquira um certo amargor, sendo que se os níveis excederem 50 mg/L, significa que o vinho foi oxidado. A reação entre o acetaldeído e polifenóis, em condições ácidas, inicia-se com a protonação do acetaldeído, formando um carbocatião seguida da adição nucleofílica do flavanol ao carbocatião na posição C-6 ou C-8 do anel A. Posteriormente, perde-se uma molécula de água e no aduto de etanol forma-se um novo carbocatião intermediário, que será atacado por uma segunda unidade do nucleófilo referido anteriormente, na posição C-8, para produzir um dímero de flavanol ligado ao etilo (Figura 12). A reação inicia-se novamente, mas desta vez, a partir dos dímeros flavanol-etilo, levando à formação de polímeros. (Li, Guo, e Wang 2008; Fulcrand et al. 2006).

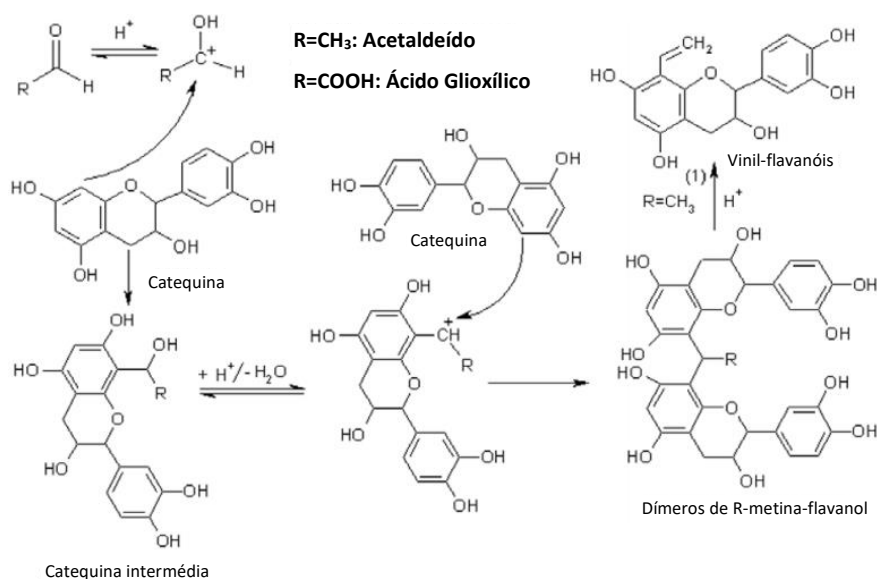


Figura 12 - Mecanismo de polimerização de flavonóides mediada por acetaldeído (Adaptado de Li, Guo, e Wang 2008)

1.4. Potenciais de oxidação-redução (redox) em enologia

O vinho reage prontamente com o oxigénio, o vinho tinto mais do que vinho branco devido à maior concentração de polifenóis, que são os principais redutores iniciais (Danilewicz, Tunbridge, e Kilmartin 2019).

Há muito que se sabe que as reações de oxidação e redução desempenham um papel fundamental na evolução dos vinhos. Deste modo, é importante haver um equilíbrio correto entre as substâncias oxidadas e as reduzidas para não afetar o sabor do vinho. Existem várias fases no processo de vinificação em que o potencial de oxidação-redução (redox) pode ser significativo (Tomlinson e Kilmartin, 1997).

O potencial de oxidação-redução é uma medida do estado de oxidação ou redução de um meio. Em enologia, o oxigénio e o potencial de oxidação-redução são dois fatores importantes ao longo de todo o processo de vinificação, conservação, estabilização e engarrafamento. O potencial de oxidação-redução de um meio é definido como a diferença de potencial entre um elétrodo (feito de material não corrosivo) imerso nesse meio e um elétrodo de hidrogénio padrão ligado ao meio. O potencial de oxidação-redução do elétrodo de hidrogénio é considerado zero e, por isso, todos os potenciais de oxidação-redução são comparados a este. O potencial de oxidação-redução é medido utilizando elétrodos

combinados, quer seja no vinho ou em qualquer solução. Normalmente, o sistema de medição do potencial de oxidação-redução envolve a utilização de um eletrodo de platina (eletrodo de medição) e de um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) ou calomelano (eletrodo de referência), sendo que também pode ser utilizado um eletrodo de hidrogénio padrão de referência (SHE – *Standard Hydrogen Electrode*) (OIV-MA-AS2-06).

Naturalmente, a capacidade de uma substância de aceitar ou doar eletrões é determinada utilizando eletrodos reversíveis de oxidação-redução. Por exemplo, o potencial de redução do par Fe (III)/Fe (II) pode ser medido através da colocação de um eletrodo de platina numa solução de concentrações conhecidas, de ambos os iões, e medindo o potencial que se gera em relação ao eletrodo de hidrogénio padrão de referência (SHE), que é considerado zero. O Fe (III) pode ganhar um eletrão e é reduzido ao estado ferroso, enquanto que no sentido inverso, Fe (II) pode perder um eletrão e é oxidado ao estado férrico: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$. O potencial de redução dos pares redox depende da concentração relativa dos componentes oxidados e reduzidos, como mostra a equação de Nernst para Fe:

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \ln\left(\frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}\right)$$

Onde E_h é o potencial medido contra um SHE, ou mais concretamente contra um eletrodo de Ag/AgCl ou calomelano. E_0 é o potencial formal do par que resulta quando a concentração do ião férrico é igual à concentração do ião ferroso ($[Fe(III)] = [Fe(II)]$), na solução eletrolítica em estudo a pH 0. R é a constante de gás, T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday e n é o número de eletrões transferidos (Danilewicz 2003; Danilewicz, Tunbridge, e Kilmartin 2019).

Os potenciais de redução permitem a classificação dos oxidantes e dos redutores quanto à sua capacidade de aceitar ou doar eletrões, respetivamente. Deste modo, pode assumir-se que o potencial de redução de um vinho, que depende do grau de exposição ao oxigénio, é uma medida do seu estado redox, ou seja, indica o equilíbrio da concentração relativa de espécies oxidadas e reduzidas (Danilewicz 2003; Danilewicz, Tunbridge, e Kilmartin 2019). Para que um potencial de redução seja gerado neste sentido, tanto o oxidante como o redutor de um par redox devem estar presentes e ser capazes de sofrer transferência de eletrões na superfície do eletrodo. Contudo, no caso do vinho, esta questão torna-se um problema, pois

as principais substâncias oxidáveis no vinho são os polifenóis, como a catequina, cujo sistema de catecol é oxidado a quinona, no entanto os pares redox associados aos polifenóis não estão em equilíbrio no vinho devido à instabilidade das quinonas. Neste sentido é possível afirmar que os polifenóis não contribuem para o potencial de redução do vinho e que sendo assim, o chamado potencial de redução não é propriamente um potencial de redução, mas sim um potencial misto, causado pela oxidação do etanol no eletrodo de platina (Danilewicz 2003). A observação de que a redução de prótons e oxigênio e a oxidação de etanol ocorrem imediatamente nos eletrodos de platina levou à proposta de que o potencial observado no vinho é um potencial misto. O potencial situa-se no ponto em que a corrente no ânodo, gerada principalmente pela oxidação do etanol, é igual à corrente no cátodo, gerada por um sistema diferente, particularmente oxigênio ou redução de prótons (Danilewicz, Tunbridge, e Kilmartin 2019).

Para que um potencial de redução indique o estado de oxidação do vinho, deve então refletir a extensão da oxidação dos polifenóis, uma vez que são os constituintes mais facilmente oxidados, sendo que os polifenóis e as respectivas quinonas devem estar em equilíbrio e devem contribuir para o potencial global de acordo com as suas concentrações relativas, o que dependeria do nível de oxidação. Porém, há estudos (Danilewicz 2003; Danilewicz, Tunbridge, e Kilmartin 2019) que concluem que os polifenóis não contribuem para o potencial de redução pois, como referido, as respectivas quinonas são demasiado instáveis para estarem presentes em quantidades significativas, não havendo, assim, o equilíbrio entre espécies oxidadas e reduzidas.

1.5. Influência do oxigênio no processo de vinificação e nas características sensoriais do vinho

A vinificação depende de muitos fatores que vão desde o cultivo da vinha e respetivo processo de produção até à fase de engarrafamento do vinho. O interesse em fazer um vinho de excelência, tem-se voltado para o potencial impacto e uso controlado do oxigênio ao longo das fases de vinificação pois o papel do oxigênio, durante essas fases, é suscetível de ter um impacto profundo no vinho, aquando da sua finalização (Day et al. 2015). O oxigênio está presente nas diferentes fases de vinificação, ou seja, existe incorporação de oxigênio

nas etapas iniciais de vinificação, nas etapas de conservação e estabilização, que engloba os estágios, em madeira ou em inox, as trasfegas e as filtrações e no engarrafamento do vinho (Figura 13).

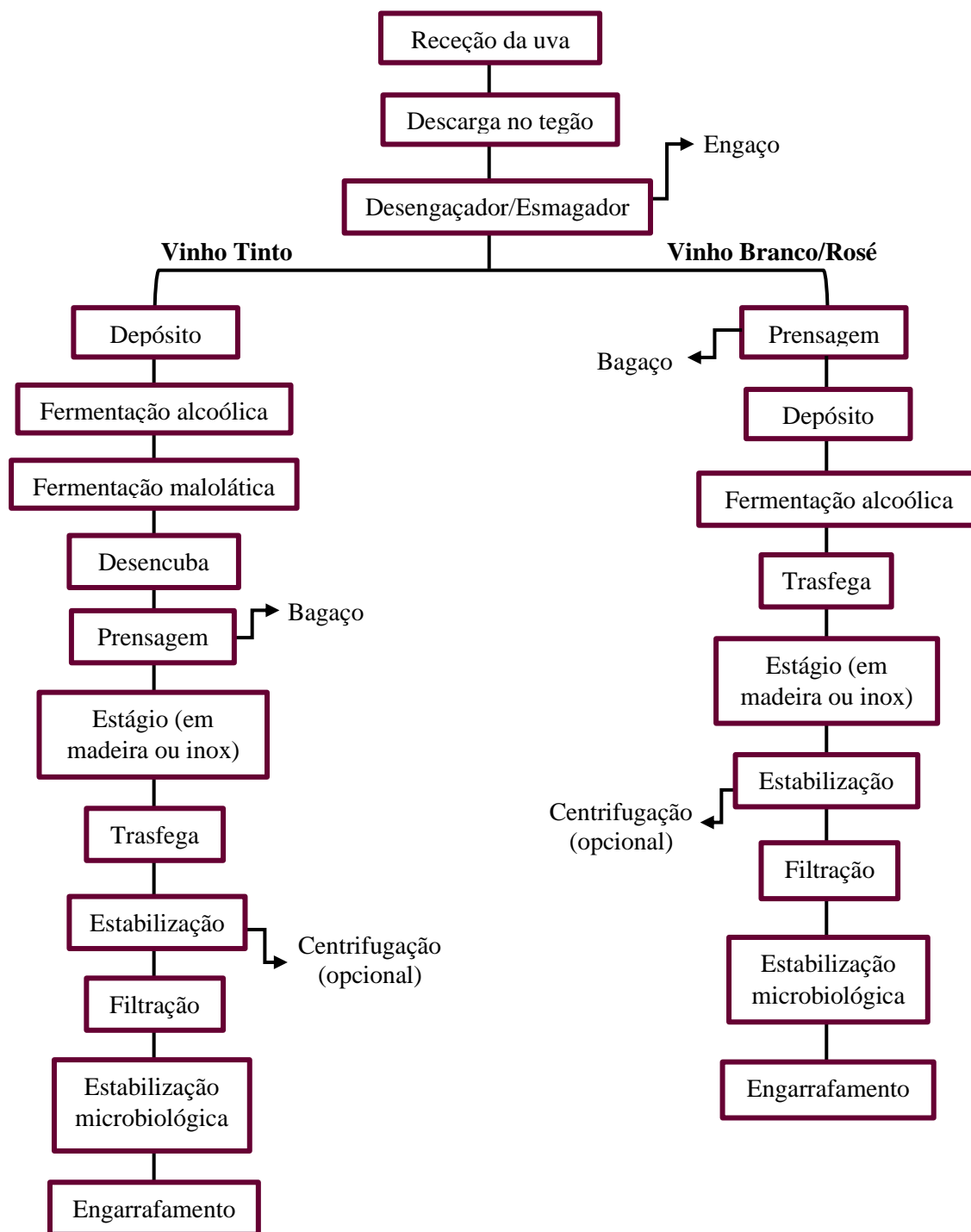


Figura 13 - Diferentes etapas do processo de vinificação para vinhos tintos e vinhos brancos

Nos vinhos tintos o contacto com o oxigénio é mais desejável do que nos vinhos brancos e, devido a estas diferenças, o impacto do oxigénio no vinho é avaliado de forma diferente, dependendo do tipo de vinho e perfil pretendido (Tarko et al. 2020).

1.5.1. Vinho tinto

No vinho tinto a oxidação enzimática é indesejável uma vez que se podem provocar precipitação dos compostos fenólicos, resultando numa redução da sua quantidade (Tarko et al. 2020). A oxidação não enzimática permite uma cor intensa e estável e melhora as propriedades organolépticas (Atanasova et al. 2002). Durante a maturação do vinho, ocorrem muitas transformações nos compostos voláteis e a influência do oxigénio nesta fase é muito importante para o aroma do vinho (Tarko et al. 2020). O contacto do vinho com oxigénio tem impacto significativo na sua cor.

Determinar a quantidade de oxigénio introduzida que é apropriada para a maturação adequada dos vinhos, para produzir as concentrações corretas de compostos voláteis, mas sem alterações negativas de cor e sabor, não é fácil porque depende de muitos fatores como o pH e a composição química do vinho (Tarko et al. 2020). Deste modo é de extrema importância monitorizar o oxigénio em cada uma das fases descritas, para que haja controlo nas concentrações de oxigénio no vinho.

1.5.2. Vinho branco

No caso do mosto para produção de vinhos brancos, nem a oxidação enzimática nem a oxidação não-enzimática são recomendadas, devido às alterações no sabor, cor e aroma. Estas alterações resultam da degradação dos compostos fenólicos, sendo que a sua polimerização no mosto, leva à formação de compostos com pigmentação amarela e castanha (Schneider 1998; Moenne et al., 2014). Para se tirar proveito do oxigénio na produção de vinhos brancos, ainda que, geralmente, se considere prejudicial, utiliza-se uma técnica designada de hiperoxigenação, que consiste na exposição do mosto ao oxigénio, resultando numa rápida conversão dos compostos fenólicos, especialmente, proantocianinas, sendo que

estes compostos podem ser, posteriormente, removidos, na fase de clarificação. Esta técnica diminui a intensidade de aroma devido à formação de acetatos e aldeídos, mas melhora a resistência do vinho branco ao acastanhamento devido à remoção de proantocianidinas (Tarko et al. 2020).

Nos vinhos brancos, a oxidação não enzimática contribui para a redução da qualidade do vinho, devido ao acastanhamento e às alterações adversas no aroma. O oxigénio provoca acastanhamento desfavorável que é causado por 3 mecanismos: (1) provoca oxidação dos compostos fenólicos às quinonas correspondentes que são polimerizadas, resultando em pigmentos castanho-amarelados; (2) oxida o ácido tartárico em ácido glioxílico formando pontes entre os compostos fenólicos, levando à sua condensação e formando sais de xantílio de cor castanho-amarelado; e (3) oxida os compostos fenólicos, resultando na formação de peróxido de hidrogénio, que por sua vez, oxida o etanol em acetaldeído, levando à formação de compostos com pigmentação castanha (Es-Safi et al. 2000; Lisjak 2007; Ribéreau-gayon et al. 2006).

1.5.3. O oxigénio nas características sensoriais do vinho

Os processos de oxidação do vinho influenciam o aroma, a cor e o sabor dos vinhos. Os efeitos podem variar significativamente dependendo do tipo de vinho, operações de vinificação e estabilização, quantidade de oxigénio entre outras condições.

1.5.3.1. Aroma

Algumas alterações no aroma que ocorrem durante o envelhecimento dos vinhos jovens estão relacionadas com as reações de oxidação (Laurie e Clark 2010). A oxidação está frequentemente associada à perda de aromas frutados e florais, prejudicando o vinho. No entanto pequenas quantidades de oxigénio ajudam a reduzir os aromas herbáceos verdes dos vinhos jovens, sendo benéfico para a sua qualidade (Schwack, Lehr, e Nsberg, 2013).

Os compostos aromáticos à base de tiol sofrem reações de adição a compostos de *orto*-quinonas e como consequência os perfis aromáticos do vinho podem ser alterados. Por

exemplo, o 3-mercaptohexanol, um composto capaz de contribuir com aromas frutados para o vinho tinto, é significativamente esgotado por um mecanismo resultante da ligação do seu grupo tiol a compostos de *orto*-quinona, prejudicando desta forma as características aromáticas do vinho (Schwack, Lehr, e Nsberg, 2013; Laurie e Clark 2010). Da mesma forma, o aroma a ovo podre devido à presença de ácido sulfídrico pode diminuir após trasfega do vinho tinto, em parte devido ao facto deste processo introduzir algum oxigénio no vinho tinto e, conseqüentemente, induzir a reação entre o ácido sulfídrico e compostos de *orto*-quinona. Neste caso, a ação do oxigénio é benéfica. A perda de intensidade aromática, prejudicial para o vinho, também pode resultar da oxidação direta destas substâncias, exemplo disso é a oxidação de tióis e mercaptanos do vinho que pode ser catalisada por quantidades vestigiais de iões metálicos, como ferro ou cobre (Laurie e Clark 2010).

Outro composto sensível ao oxigénio é a β -damascenona. Este composto tem um aroma a violeta e fruta madura e, por isso, é importante para a perceção de fruta madura em vinhos tintos, no entanto pode ser destruído pela oxidação. A elevada adição de oxigénio leva à formação de odores estranhos, descritos como carne, mel, madeira, cheiro a ranço, vegetais cozidos, entre outros aromas, prejudicando as características organoléticas de um vinho (Schwack, Lehr, e Nsberg, 2013).

1.5.3.2. Cor

Uma das conseqüências mais visíveis do envelhecimento é a formação de pigmentos castanhos que dão tonalidade castanha-avermelhada nos vinhos tintos e de tonalidade amarelo-acastanhada nos vinhos brancos. Tanto as reações de oxidação enzimática como as não enzimáticas levam ao acastanhamento (du Toit et al. 2017; Li, Guo, e Wang 2008; Schwack, Lehr, e Nsberg, 2013).

A cor do vinho branco é um parâmetro de qualidade importante. A cor do vinho branco jovem é, normalmente, ligeiramente amarela ou esverdeada, com o envelhecimento em barricas, tende a ficar com uma cor mais amarela (du Toit et al. 2017). No vinho branco, os processos oxidativos culminam geralmente numa mudança de cor, muitas vezes descrita como um acastanhamento do vinho. O acastanhamento no vinho branco pode ser dividido em três mecanismos. O primeiro é a oxidação das moléculas fenólicas às quinonas

correspondentes, em diferentes graus de polimerização, produzindo uma coloração castanha/amarelada. O segundo mecanismo é a oxidação do ácido tartárico em ácido glioxílico. Por último, o acetaldeído, que é produzido durante a oxidação ou fermentação, também pode aumentar a cor amarela, induzindo a condensação das moléculas fenólicas (du Toit et al. 2017; Clark, Prenzler, e Scollary 2003; Clark e Scollary 2003; Es-Safi et al. 2000). Estudos em vinho branco modelo, (Es-Safi et al. 1999; Labrouche et al. 2005) demonstraram a capacidade do ácido glioxílico (formado a partir da clivagem oxidativa do ácido tartárico) de sofrer adição eletrofílica a flavanóis, como catequina ou epicatequina, para formar pigmentos iões xantílo amarelos. O escurecimento do vinho branco aumenta com o aumento da temperatura, pH, ferro, cobre e concentrações de oxigénio (Schwack, Lehr, e Nsberg, 2013).

O oxigénio também induz alterações de cor nos vinhos tintos. Geralmente, a cor dos vinhos tintos depende da idade do vinho, sendo que a maioria dos vinhos tintos jovens possui uma cor púrpura/vermelha profunda, que progride para uma cor alaranjada/vermelho-tijolo durante o envelhecimento. A cor dos vinhos tintos jovens é causada pelo teor quase total de pigmentos monoméricos e, durante o envelhecimento do vinho, a maioria desses pigmentos monoméricos de antocianinas são transformados em compostos de maior peso molecular que são mais estáveis em relação às alterações de pH, concentração de dióxido de enxofre e são também mais estáveis contra a oxidação. Algumas destas transformações são geradas por metabolitos da levedura como resultado da fermentação, no entanto, outras transformações requerem pelo menos uma etapa de oxidação para dar origem ao pigmento polimérico final. Nos vinhos envelhecidos, as formas poliméricas dos pigmentos são as que mais contribuem para a cor do vinho tinto, em vez das antocianinas monoméricas (Laurie e Clark 2010; Schwack, Lehr e Nsberg, 2013).

Como referido, os principais processos químicos que induzem alterações de cor nos vinhos tintos são estimulados pelo oxigénio: (1) degradação de antocianinas e (2) polimerização de antocianinas (du Toit et al. 2017; Schwack, Lehr e Nsberg, 2013). O processo de polimerização de antocianinas pode ocorrer através de três formas diferentes:

1. Condensação direta entre antocianinas e taninos na presença de oxigénio;
2. Reações entre antocianinas e flavanóis envolvendo acetaldeído, originando um produto que tem uma cor que pode ir desde vermelho/violeta a laranja;

3. Formação de piranoantocianinas através da reação entre antocianinas e outros compostos, como ácido pirúvico, vinilfenóis e vinilflavanóis.

Neste sentido, a influência do oxigênio no vinho tinto dependerá da quantidade de oxigênio disponível e das condições de armazenamento.

1.5.3.3. Sabor

A modificação dos compostos fenólicos durante a oxidação do vinho é consistente com as alterações de adstringência e amargor. Para o vinho branco, a oxidação acentua com alguma frequência, o amargor no paladar. No vinho tinto, a oxidação é atribuída a alterações na adstringência, que podem ser benéficas, como a diminuição de compostos fenólicos mais duros e adstringentes (Ribéreau-gayon et al. 2006; Laurie e Clark 2010).

Os taninos verdes, por vezes associados a aromas excessivamente herbáceos e amargos, em vinhos tintos jovens podem ser vistos como ásperos e muito adstringentes. A fração flavanol do composto fenólico é responsável por estes sabores. No entanto, durante o envelhecimento do vinho, devido à polimerização do flavanol, estes compostos tornam-se menos reativos em relação às proteínas da boca, resultando um vinho considerado menos adstringente (Schwack, Lehr, e Nsberg, 2013).

Durante o envelhecimento dos vinhos tintos, antes e após o engarrafamento, os taninos sofrem transformações que, para além de serem responsáveis pela mudança de cor, também suavizam o sabor, acompanhado por uma redução da adstringência. Neste processo, existem várias reações envolvidas, incluindo reações de oxidação:

1. Em meio ácido, as moléculas de procianidinas dos taninos produzem carbocatiões. Estes combinam-se com outros flavanóis para formar polímeros “homogêneos”. Estas reações vão modificar tanto a estrutura como as características organoléticas das moléculas dos taninos e levam a uma suavização do vinho;
2. Em meio arejado de forma controlada, a oxidação de procianidinas leva à formação de etanal a partir de etanol. O etanal é responsável pela mudança da estrutura da procianidina por reações de polimerização que ocorrem na presença de oxigênio e produzem estruturas complexas, conhecidas como polímeros “heterogêneos”. Se o grau

de polimerização for elevado, ocorre precipitação que irá arrastar outros compostos como as antocianinas.

Estas moléculas combinadas melhoram o sabor do vinho, pois os taninos tornam-se menos ativos em relação às proteínas e tornam também o vinho mais encorpado. Caso a polimerização tenha um grau elevado, pode levar à precipitação de taninos, o que poderá ter um efeito negativo na qualidade do vinho (Ribéreau-gayon et al. 2006).

2. Enquadramento e objetivos

O presente trabalho foi realizado em contexto empresarial ao longo de nove meses nas instalações da *Global Wines* em Carregal do Sal, distrito de Viseu.

Esta empresa, situada na região demarcada do Dão, foi fundada em 1990 com o nome de Dão Sul. Atualmente, para além de ser a empresa de vinhos líder no Dão, estende-se também pelas regiões do Alentejo, Bairrada e até mesmo no Brasil. Possui ainda quatro espaços de enoturismo, dois na região do Dão: Quinta de Cabriz em Carregal do Sal e Paço dos Cunhas em Santar, um na região da Bairrada: Quinta do Encontro em Anadia e um na região do Alentejo: Herdade Monte da Cal em Portalegre.

A *Global Wines* abrange todos os processos de produção de vinho, desde a própria produção da uva, passando pelas etapas de vinificação, conservação e estabilização até ao engarrafamento do vinho.

Este trabalho, desenvolvido na empresa *Global Wines*, teve como objetivo a monitorização do oxigénio em algumas fases do processo de produção de vinho, nomeadamente, na conservação, estabilização e engarrafamento dos vinhos. Estas etapas incluem diferentes processos como colagens, filtrações por terras, centrifugações e filtrações por placas.

A monitorização do oxigénio tem como objetivo estabelecer um método interno e um plano de controlo analítico para a concentração de oxigénio de modo a garantir a qualidade organolética nos vinhos da *Global Wines*.

3. Metodologia

3.1. Vinho tinto e vinho branco

As amostras analisadas foram amostras de vinho tinto e de vinho branco. A recolha destas foi efetuada cada vez que se procedeu à medição do oxigénio. Esta medição efetuou-se sempre antes de se iniciar cada etapa e no final, tanto na adega como na linha de engarrafamento, a recolha foi feita sempre em triplicado. As operações realizadas na adega foram a criação de lotes, centrifugações, colagens, filtrações por terras e trasfegas para os depósitos de pré-engarrafamento (receção). As operações realizadas na linha de engarrafamento foram as correções do vinho, as filtrações por placas e o engarrafamento. Após a recolha das amostras, procedeu-se às análises laboratoriais.

Foram analisados 28 vinhos tintos, de diferentes anos, nomeadamente vinhos de 2018, 2019 e 2020 e 12 vinhos brancos também de diferentes anos, nomeadamente 2017, 2019 e 2020. Nos vinhos tintos, os vinhos VT3, VT7 e VT17 correspondem a vinhos da região do Alentejo e os restantes são vinhos da região do Dão. Nos vinhos brancos os vinhos VB3, VB4 e VB5 correspondem também a vinhos da região do Alentejo, os restantes correspondem a vinhos da região do Dão. As amostras analisadas e a respetiva operação em que se efetuou a medição de oxigénio e as análises laboratoriais, encontram-se na tabela 2 para os vinhos tintos e na tabela 3 para os vinhos brancos.

Tabela 2 - Vinhos tintos analisados e respectivas operações efetuadas em cada vinho

Operação Vinhos Tintos	Lote	Centrifugação	Colagem	Filtração (terras)	Receção	Correção	Filtração (placas)	Engarrafamento
VT1 (junção de 3 vinhos diferentes)	X							
VT2 (junção de 2 vinhos diferentes)	X							
VT3 (junção de 2 vinhos diferentes)	X			X	X	X		
VT4		X						
VT5		X						
VT6		X						
VT7			X	X				
VT8			X					
VT9			X					
VT10				X				
VT11				X				
VT12				X				
VT13				X				
VT14				X	X	X	X	X
VT15				X	X			
VT16				X	X	X	X	X
VT17					X	X	X	X
VT18					X	X	X	X
VT19						X	X	
VT20						X		
VT21						X	X	
VT22						X		
VT23						X	X	X
VT24						X	X	X
VT25						X	X	
VT26							X	
VT27							X	
VT28							X	
VT29							X	

Tabela 3 - Vinhos brancos analisados e respectivas operações efetuadas em cada vinho

Operação Vinho Branco	Lote	Centrifugação	Colagem	Filtração (terras)	Receção	Correção	Filtração (placas)	Engarrafamento
VB1		X	X	X				
VB2		X	X	X				
VB3			X	X				
VB4			X	X				
VB5				X	X	X		X
VB6				X				
VB7					X	X		
VB8					X	X	X	
VB9					X	X		X
VB10					X	X	X	X
VB11					X	X	X	X
VB12						X		

3.2. Medição do oxigénio – método LDO (*Luminescent Dissolved Oxygen*)

O método LDO, desenvolvido e lançado no ano de 2003 pela marca *Hach Lange*, é um sensor que se baseia na luminescência de um polímero. A luminescência é a propriedade que alguns materiais possuem de emitir luz quando excitados por outro estímulo que não o calor. No método LDO, o estímulo é a luz. A característica mais importante deste método ótico é a possibilidade de se obterem resultados estáveis e precisos, durante longos períodos de tempo.

O sensor LDO é constituído por duas partes: a cápsula do sensor e o corpo da sonda. A cápsula do sensor é revestida por um polímero fotoluminescente sobre um material transparente. O corpo da sonda decompõe-se em quatro partes: um LED (*Light Emitting Diode* – díodo emissor de luz) azul que emite a luz que desencadeia a luminescência, um LED vermelho, que funciona como elemento de referência, um fotodíodo e uma unidade

eletrônica de avaliação. O sensor é continuamente equilibrado com a ajuda do LED vermelho de referência. Antes de cada medição, este LED transmite um feixe de luz com características de radiação conhecidas, sendo refletido pelo polímero fotoluminescente e passa através do sistema ótico completo de forma semelhante à luz de luminescência.

No que diz respeito ao funcionamento do equipamento, o LED azul, também designado por LED de excitação, emite uma luz azul pulsada. Esta luz permite a realização de medições de elevada precisão. O feixe de luz pulsada passa através do material transparente até ao polímero fotoluminescente, para a qual transfere parte da sua energia radiante. Esta transferência provoca a excitação de alguns eletrões do polímero fotoluminescente, fazendo com que abandonem o nível de energia fundamental para um nível mais elevado. Após alguns microssegundos os eletrões voltam ao nível de energia fundamental, passando por vários níveis intermédios e emitindo a energia que perdem sob a forma de luz vermelha. Quando as moléculas de oxigénio entram em contacto com o polímero fotoluminescente interagem de duas formas: primeiro, as moléculas de oxigénio absorvem a energia dos eletrões excitados, permitindo-lhes voltar ao nível de energia fundamental sem emissão de luz. Desta forma, quanto maior for a concentração de oxigénio na amostra, menor será a intensidade da luz vermelha emitida. A segunda interação refere-se ao choque das moléculas de oxigénio com o polímero fotoluminescente, fazendo com que os eletrões abandonem o nível de energia mais elevada, mais rapidamente. Assim, esta segunda interação, leva a que o tempo de vida da luz vermelha emitida seja menor.

Este método tem várias vantagens em detrimento dos métodos eletroquímicos, por exemplo, que necessitam de uma constante manutenção como limpeza, calibração, mudança de membrana e de eletrólito, para que possam fornecer resultados dentro dos limites aceitáveis. Deste forma, é então possível enumerar várias vantagens do método LDO: isento de calibração, isento de mudanças de membrana ou eletrólito, elevada precisão nas medições, tempos de resposta rápidos, boa sensibilidade a baixas concentrações de oxigénio, sensor com elevada resistência mecânica e longa vida útil do sensor.

3.3. Medição do oxigénio durante o processo de produção do vinho

A medição do oxigénio realizou-se nas etapas de conservação e estabilização do vinho e no engarrafamento. Procedeu-se à medição de oxigénio antes e depois de cada operação na adega e na linha de engarrafamento, seguida de recolha da amostra, em triplicado, para as análises físico-químicas. A ordem sequencial de todas as etapas dos processos de conservação, estabilização e engarrafamento encontra-se esquematizada na figura 14.

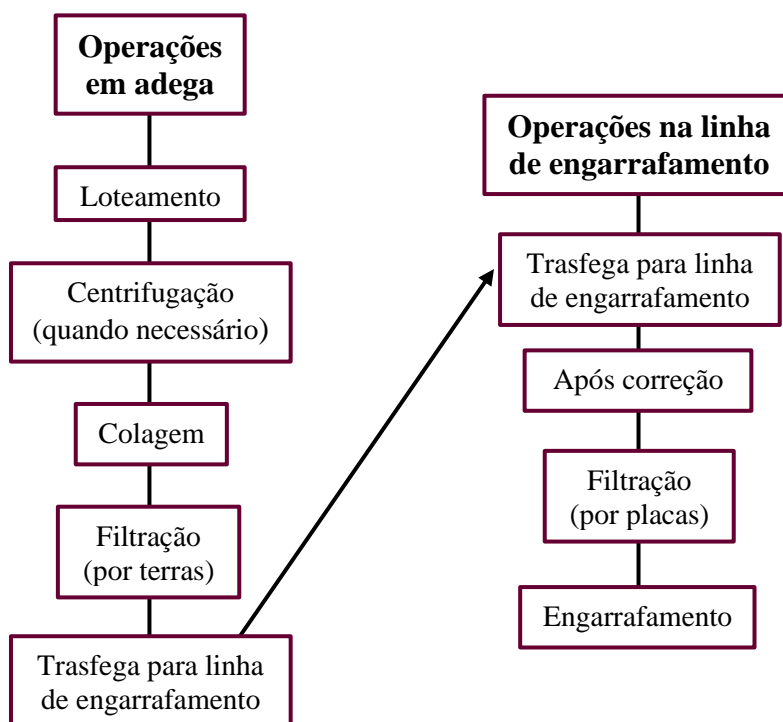


Figura 14 - Esquematização sequencial das operações de conservação e estabilização do vinho e posteriores operações na linha de engarrafamento

O **loteamento** é a criação de lotes e consiste na junção de vinhos, ou seja, procede-se à trasfega de vários vinhos, armazenados em diferentes depósitos, num único depósito. A **centrifugação** realiza-se para clarificar o vinho e consiste em passar o vinho por uma centrífuga, não necessitando da aplicação de qualquer produto enológico. A centrifugação é uma técnica de separação de sólidos em que o vinho é submetido a forças gravíticas de valores muito elevados, que vão provocar sedimentação e separação de sólidos contidos na fase líquida. A maior vantagem da centrifugação é a diminuição da turbidez do vinho. A **colagem** supõe a introdução de substâncias capazes de flocular (precipitar), arrastando as partículas em suspensão, que são responsáveis pela turvação do vinho. A colagem tem como

principais objetivos clarificar o vinho e estabilizar o vinho para evitar precipitação posterior, melhorando as características sensoriais do vinho. Os produtos utilizados na colagem podem ser orgânicos como gelatina, caseína ou albuminas. Podem também ser produtos inorgânicos como por exemplo bentonite, que é uma argila ou de origem sintética como PVP (polivinilpirrolidona) ou PVPP (polivinilpolipirrolidona). Na *Global Wines* os produtos que mais se usam são de origem inorgânica como a bentonite, de origem sintética, nomeadamente o PVPP e proteicas como a gelatina de poro, sendo que estes três produtos enológicos foram os aplicados nos vinhos analisados. A **filtração** é uma técnica de separação de partículas em suspensão num líquido, em que este é forçado a passar através de uma superfície porosa que constitui a camada filtrante, destinada a reter as partículas sólidas. Nesta fase de estabilização e conservação do vinho procede-se à filtração por terras diatomáceas. As terras diatomáceas, também se designam por terras de infusórios, são feitas à base de algas unicelulares (diatomáceas) cuja membrana celular fixa a sílica da água. Após a morte das algas dá-se a deposição e acumulação das suas carapaças fósseis formando uma rocha sedimentar designada diatomite que é uma rocha de características siliciosas. A celulose, um polímero de glucose sob a forma de fibras, pode ser usada diretamente no fabrico das placas filtrantes ou diretamente como adjuvante na filtração por terras. Por fim nesta fase de estabilização e conservação e na fase de transferência do vinho para a linha de engarrafamento procede-se à **receção**. A receção consiste em trasfegar o vinho desde os depósitos em adega até aos depósitos de pré-engarrafamento.

As operações na linha de engarrafamento ocorrem para preparar o vinho aquando do engarrafamento. Nesta fase procede-se à correção do vinho, que consiste em corrigir determinadas características do vinho, nomeadamente sulfuroso, estabilização tartárica e adição de goma arábica. Seguidamente, mesmo antes do engarrafamento, o vinho passa novamente por um processo de filtração, mas neste caso a operação que ocorre é a **filtração por placas de celulose**. Este tipo de filtração é executado com a finalidade de se obter uma perfeita limpidez e estabilidade microbiológica. Para finalizar, a última operação a executar é o **engarrafamento**.

O oxigénio foi medido com um equipamento da marca *Hach Lange*, nomeadamente, o equipamento do modelo HQ30d, ligado a uma sonda através de um cabo de 5 metros de comprimento. No caso da medição em garrafa foi utilizada uma sonda de tamanho e comprimento de cabo inferior (3 metros) (figura 15). Este equipamento não necessita de

calibração e a gama de medição do aparelho situa-se entre 0,1 e 20,0 mg/L de oxigénio. Funciona numa faixa de temperatura de 0 a 50 °C e a sua precisão é de $\pm 0,1$ mg/L de oxigénio para concentrações de oxigénio compreendidas entre 0 e 8 mg/L e de $\pm 0,2$ mg/L para concentrações de oxigénio acima de 8 mg/L. As medições foram efetuadas através da submersão da sonda, obtendo-se o valor da concentração de oxigénio por leitura direta no visor do equipamento.

Todos os valores da concentração de oxigénio foram medidos diretamente pela parte superior do depósito (boca do depósito). As medições foram todas realizadas, sensivelmente, a meio dos depósitos, com a exceção dos depósitos de 100.000 L e 150.000 L pois a sonda possui um cabo com comprimento de 5 metros, o que tornou impossível chegar ao meio dos depósitos. A concentração de oxigénio dissolvido foi medida sempre em depósitos de inox.

O protocolo detalhado para a medição do oxigénio para cada uma das etapas referidas encontra-se em anexo.

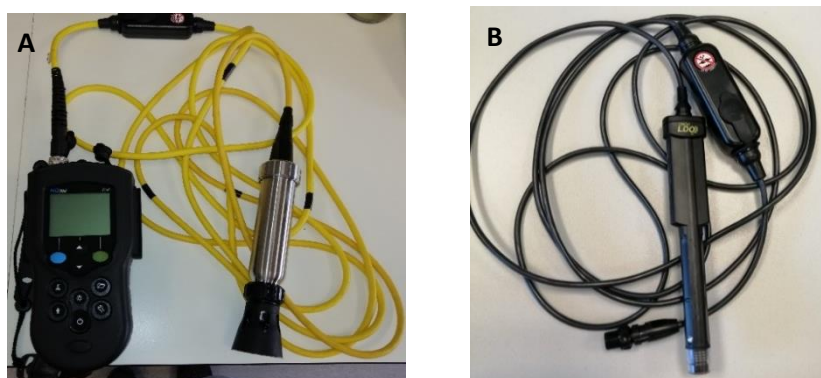


Figura 15 - Equipamento de medição do oxigénio. (A) Oxímetro e respetiva sonda com cabo de 5 metros. (B) Sonda para medição em garrafa (cabo de 3 metros)

3.4. Análises físico-químicas

As amostras foram recolhidas sempre que se procedeu à medição do oxigénio, ou seja, no final de cada medição foi recolhida a amostra do vinho, sempre em triplicado. Estas amostras foram usadas para as análises laboratoriais descritas a seguir, nomeadamente dióxido de enxofre livre e total, análise de cor no caso do vinho tinto e medição do pH.

3.4.1. pH

O pH foi determinado através do método potenciométrico. Entende-se por pH ou acidez a “disponibilidade no momento” de íões H^+ no vinho. Este método baseia-se na determinação da diferença de potencial dada por um elétrico combinado (referência e medida) imerso no meio em análise. Um tem um potencial que é uma função definida do pH do vinho (elétrico de medida) e outro tem um potencial fixo e conhecido (elétrico de referência). O equipamento utilizado foi o potenciômetro *Crison Basic 20 pH* e o valor do pH obteve-se por leitura direta do visor do equipamento.

Os valores do pH não serão apresentados na discussão dos resultados pois esta análise serviu para calcular o valor do dióxido de enxofre molecular. O valor do pH entra na fórmula de cálculo do dióxido de enxofre molecular, descrito a seguir.

3.4.2. Teor de dióxido de enxofre livre e total

O dióxido de enxofre livre e total determina-se por titulação iodométrica. Para a determinação do dióxido de enxofre livre (SO_2L) procedeu-se a uma titulação iodométrica direta. Adicionou-se, num erlenmeyer, 50 mL de vinho, 5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 25% (v/v) e 2 mL de cozimento de amido a 0,5g/100mL. Seguidamente, efetuou-se a titulação, por adição de iodo (I_2) a 0,03125 N até se observar uma mudança de cor, nítida e persistente, nomeadamente a cor violeta. O valor do teor de SO_2L obteve-se através da multiplicação do volume titulado por 20.

Para determinação do dióxido de enxofre total (SO_2T) utilizou-se o método rápido de *Ripper*, que consiste numa titulação iodométrica em meio ácido, após dupla hidrólise alcalina na amostra, cujo SO_2L é oxidado. Num erlenmeyer com 50 mL de amostra, adicionou-se 20 mL de hidróxido de potássio 1M seguida de 15 minutos de espera (tempo necessário para ocorrer a hidrólise alcalina). Após os 15 min., adicionaram-se 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 25% (v/v) e 2 mL de cozimento de amido 0,5g/100mL. Seguidamente procedeu-se à titulação com iodo (I_2) a 0,03125 N até se observar uma mudança de cor, nítida e persistente, para cor violeta. O valor do teor de SO_2L obteve-se através da multiplicação do volume titulado por 20.

Para o cálculo do dióxido de enxofre molecular utilizam-se os valores do dióxido de enxofre livre e os valores do pH, através da seguinte fórmula:

$$SO_2\text{molecular} = \frac{SO_2\text{Livre}}{(1 + 10^{(pH-1,81)})}$$

3.4.3. Análise de cor

A cor é um dos principais parâmetros da qualidade dos vinhos, especialmente dos vinhos tintos. A cor fornece informação sobre os defeitos e também tem uma influência importante na aceitação por parte dos consumidores. A definição objetiva e a avaliação da cor dos vinhos nem sempre é fácil, mas existe um método, dito como método clássico, para medir a cor, estabelecido pela “*Commission Internationale de L’Eclairage*” (CIE). Outro método utilizado para a determinação do índice de cor é o Método Rápido do OVI (Método OIV-MA-AS2-07B – Características Cromáticas) («oiv-ma-as2-07b.pdf» 2010) que foi o método utilizado para medir e quantificar a cor apenas nos vinhos tintos.

O índice de cor foi determinado através da leitura das absorvâncias entre os 400 e os 700 nm, nomeadamente, 420, 520 e 620 nm. Que correspondem aos tons amarelos, vermelhos e azuis, respetivamente. O índice de cor (IC) foi calculado pelo somatório das absorvâncias a 420, 520 e 620, através da seguinte fórmula:

$$IC = 10 \times (Abs_{420} + Abs_{520} + Abs_{620})$$

O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro PerkinElmer Lambda25 UV-Visível, com auxílio de cuvetes de vidro de 1mm. A determinação realiza-se após centrifugação do vinho, onde se colocam 10mL de vinho tinto a centrifugar, durante 10 minutos a 3500 rotações por minuto (rpm).

4. Resultados e discussão

Os resultados serão apresentados conforme a ordem sequencial dos processos que ocorrem, primeiro estabilização e conservação dos vinhos, etapas estas que acontecem na adega (loteamento, centrifugação, colegam e filtração por terras) e, por fim, as etapas que ocorrem na linha de engarrafamento (receção, correção, filtração por placas e engarrafamento).

Para uma mais fácil percepção da concentração de oxigénio dissolvido, bem como do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor, os valores são apresentados como a diferença antes e após a etapa. Os valores iniciais e finais obtidos em cada operação são apresentados em anexo.

Ao longo de toda a discussão, optou-se por apresentar o valor do dióxido de enxofre na sua forma molecular, que é uma das formas do dióxido de enxofre livre, pois é a que realmente protege o vinho da oxidação (Comuzzo e Zironi 2013). Para que o vinho esteja protegido contra a oxidação e microbiologicamente são necessários valores da concentração de dióxido de enxofre molecular superiores a 0,6 mg/L para vinhos tintos e 0,8 mg/L para vinhos brancos (Sacks e Howe, 2015).

4.1. Etapas de estabilização e conservação do vinho

4.1.1. Loteamento

O loteamento, como referido consiste na criação de lotes, ou seja, consiste na junção de vários vinhos, distribuídos por diferentes depósitos, num único depósito, por meio de sucessivas trasfegas. Para esta operação procedeu-se à medição da concentração do oxigénio individualmente em cada depósito e, posteriormente, mediu-se o oxigénio no depósito final. Neste processo apenas se monitorizaram loteamentos de vinhos tintos. A variação do oxigénio de cada vinho analisado nesta operação, bem como a correspondente variação do dióxido de enxofre molecular e do índice de cor (IC), encontram-se representadas no gráfico da figura 16.

O valor médio da variação da concentração de oxigénio foi igual a 0,55 mg/L. Este valor está em concordância com a literatura (Clark e Scollary 2003; Day et al. 2015) que apresentam um valor para a variação da concentração de oxigénio igual a 0,46 mg/L.

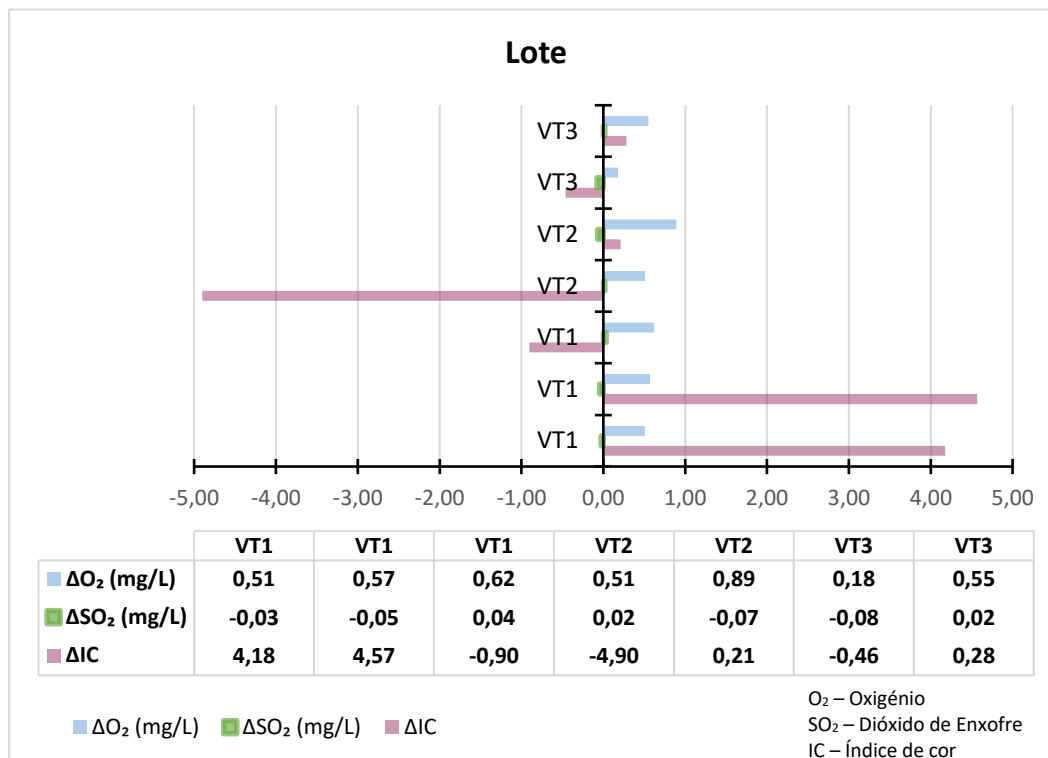


Figura 16 - Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de loteamento

Este processo apresenta uma variação de oxigénio positiva para todos os vinhos, pois quando se procede a trasfegas de vinhos, há passagem do vinho por mangueira por meio de bombas ligadas aos depósitos. Esta movimentação do vinho faz com que a cinética de dissolução do oxigénio seja maior do que a cinética de consumo do oxigénio, aumentando, o oxigénio na fase final da criação de um lote. Assim é possível afirmar que ocorre incorporação do oxigénio. Esta incorporação pode ser minimizada através da inertização de todo o equipamento utilizado (bomba, mangueiras e tubagem).

Quanto aos valores da variação do dióxido de enxofre molecular, obteve-se uma média igual a -0,02 mg/L, valor este que se considera desprezável.

A variação do índice de cor, apresentou valores díspares entre os diferentes vinhos analisados. Como a criação de um lote também tem em vista a estabilização da cor, dependendo do perfil de vinho pretendido e, neste caso, houve junção de vinhos com valores

de índice de cor (IC) bastante diferentes, obteve-se variações de índice de cor diferentes para os diferentes vinhos analisados nesta operação.

4.1.2. Centrifugação

A centrifugação tem como objetivo clarificar o vinho, diminuindo assim a sua turbidez. Esta operação, à semelhança do loteamento, ocorre com a ajuda de bombas e mangueiras que levam o vinho até à centrífuga e da centrífuga novamente para o depósito. A variação do oxigénio de cada vinho analisado nesta operação, bem como a correspondente variação do dióxido de enxofre molecular e do índice de cor, encontram-se representados no gráfico da figura 17.

Observa-se que variação do oxigénio é positiva para todos os vinhos analisados, uma vez que se procede ao bombeamento e agitação do vinho. A média dos valores da variação da concentração de oxigénio foi igual a 0,54 mg/L para vinho tinto e 2,49 mg/L para vinho branco. O vinho tinto tem mais capacidade de consumir oxigénio do que o vinho branco, devido a uma maior concentração de compostos fenólicos. Por esse motivo é que se observa uma variação de oxigénio maior nos vinhos brancos em relação aos tintos.

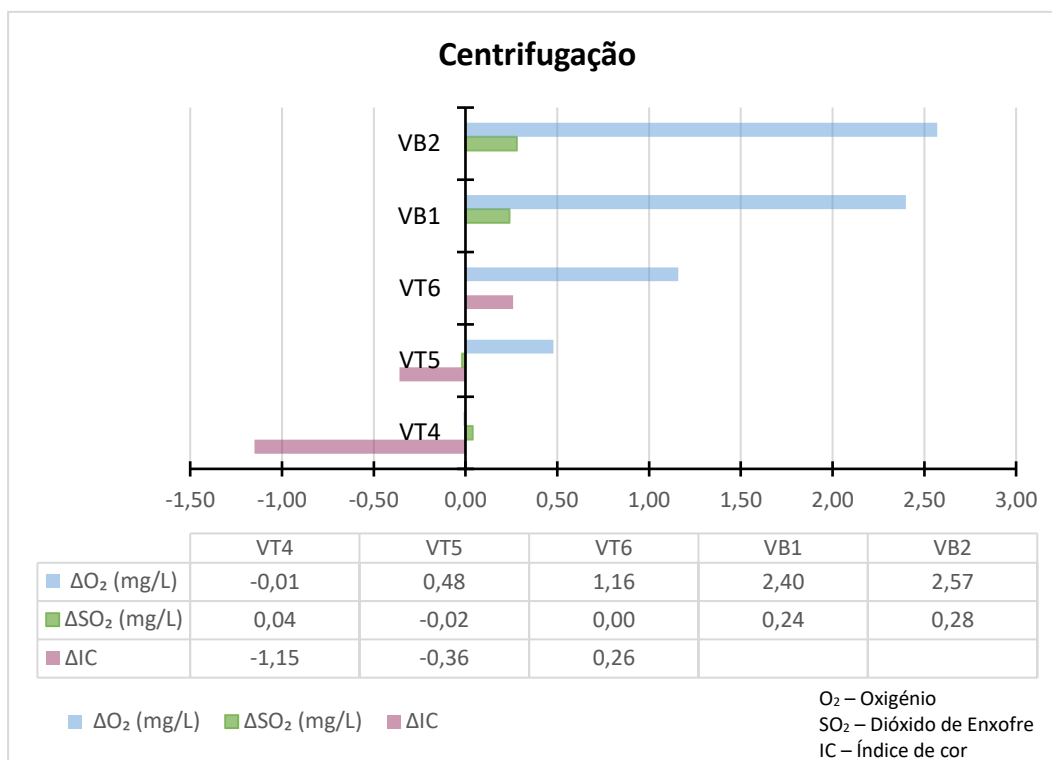


Figura 17 - Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de centrifugação.

Quanto aos valores da variação do dióxido de enxofre molecular, obteve-se uma média igual a 0,01 mg/L para vinho tinto. Este valor considera-se desprezável, o que significa que não houve variação da concentração de dióxido de enxofre molecular. O valor de 0,26 mg/L para vinho branco demonstra que houve variação na concentração de dióxido de enxofre livre, mas essa diferença deveu-se a uma correção de sulfuroso após a centrifugação.

Neste processo o valor médio da variação do índice de cor foi igual a -0,42 pois o processo de centrifugação consiste precisamente em clarificar o vinho, retendo as partículas em suspensão que possam atribuir alguma cor, diminuindo o índice de cor. No entanto as variações no índice de cor, no processo de centrifugação são mínimas, uma vez que estamos numa fase precoce do processo de conservação e estabilização do vinho.

4.1.3. Colagem

A colagem tem como objetivo a clarificação diminuindo a turvação e facilitar uma futura filtração, assim como eliminação de aromas negativos. Uma vez mais, esta operação ocorre

com auxílio de uma bomba e mangueiras que fazem a ligação entre o depósito e os produtos enológicos, que são aplicados diretamente no depósito onde o vinho se encontra armazenado. Os agentes de colagem aplicados foram produtos inorgânicos como a bentonite, produtos orgânicos como a gelatina e produtos de origem sintética como o PVPP.

A média dos valores da variação da concentração de oxigénio foi igual a -0,11 mg/L para vinhos tintos e -0,03 mg/L para vinhos brancos. Nesta operação, a média das variações da concentração de oxigénio foi semelhante entre vinho tinto e vinho branco. O valor da média individual de cada vinho, encontra-se representado no gráfico da figura 18.

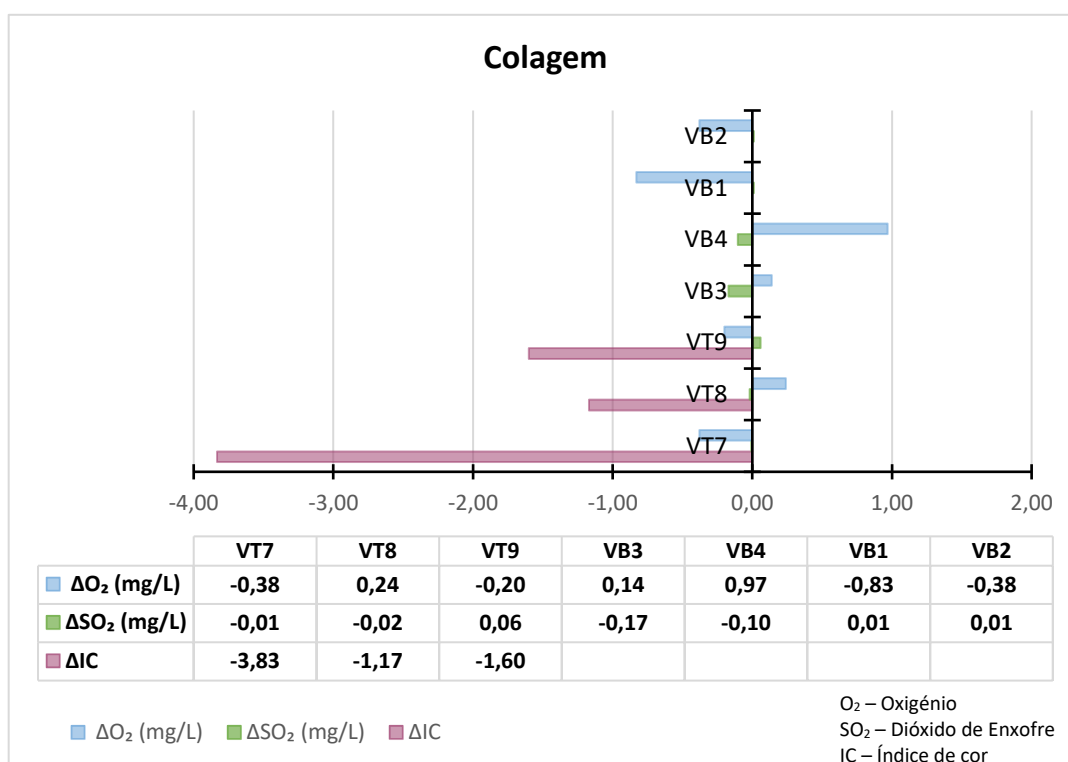


Figura 18 - Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de colagem.

Individualmente em cada vinho analisado é possível verificar que houve algumas oscilações na variação da concentração de oxigénio, nomeadamente nos vinhos brancos. O vinho VB4 obteve uma variação de oxigénio mais positiva em relação aos outros vinhos analisados pois para além da movimentação associada para a adição de produtos enológicos e homogeneização com azoto, este vinho encontrava-se acondicionado num depósito em que apenas ocupava metade do seu volume total, isto é, tinha um espaço de vazio maior, em relação aos outros vinhos, fazendo com que a incorporação de oxigénio fosse maior. Nesta

operação seria de esperar que os valores das variações de oxigénio fossem, maioritariamente, positivos, mas tal não ocorreu, em parte devido à homogeneização com azoto que acaba por remover oxigénio do vinho, mas também pelo facto de que as medições nem sempre foram realizadas no próprio dia da colagem sendo que as variações com valores negativos demonstram isso mesmo. As medições de oxigénio que não se realizaram no próprio dia, tiveram um tempo de espera de cerca de 12 a 14 horas, ou seja, este vinho esteve em repouso, prevalecendo, assim, o consumo de oxigénio em detrimento da dissolução.

Neste processo, os valores da variação do dióxido de enxofre molecular, continuam a ser residuais pois obteve-se uma média igual a 0,01 mg/L para o vinho tinto e -0,06 mg/L para vinho branco. Concluindo-se, assim, que o teor de dióxido de enxofre se mantém não colocando em causa a conservação do vinho.

Em relação à variação do índice de cor (no vinho tinto) o valor foi igual a -2,20, sendo o valor bastante inferior para o VT7 em relação ao VT8 e VT9. Esta variação é explicada pela adição dos agentes de colagem, pois a bentonite sódica vai remover os polifenóis instáveis presentes no vinho tinto, que poderiam precipitar com temperaturas baixas e o PVPP vai remover catequinas responsáveis pelo acastanhamento. No entanto a adição de gelatina nos vinhos tintos elimina os taninos com maior grau de polimerização. Nos vinhos brancos a utilização de gelatina é menos frequente. Esta remoção de polifenóis leva a uma diminuição do índice de cor no final do processo de colagem.

4.1.4. Filtração por terras

A filtração é um processo essencial para manter as características sensoriais do vinho e evitar reações químicas indesejadas que possam gerar turvações ou formação de precipitados após o engarrafamento. Nesta fase de conservação e estabilização faz-se uma filtração por terras, no vinho tinto e no vinho branco.

Nesta etapa de filtração a média dos valores da variação da concentração de oxigénio foi igual a 0,48 mg/L para vinhos tintos e 0,86 mg/L para vinhos brancos. O valor da média individual de cada vinho, encontra-se representado no gráfico da figura 19 para vinhos tintos, e no gráfico da figura 20 para vinhos brancos.

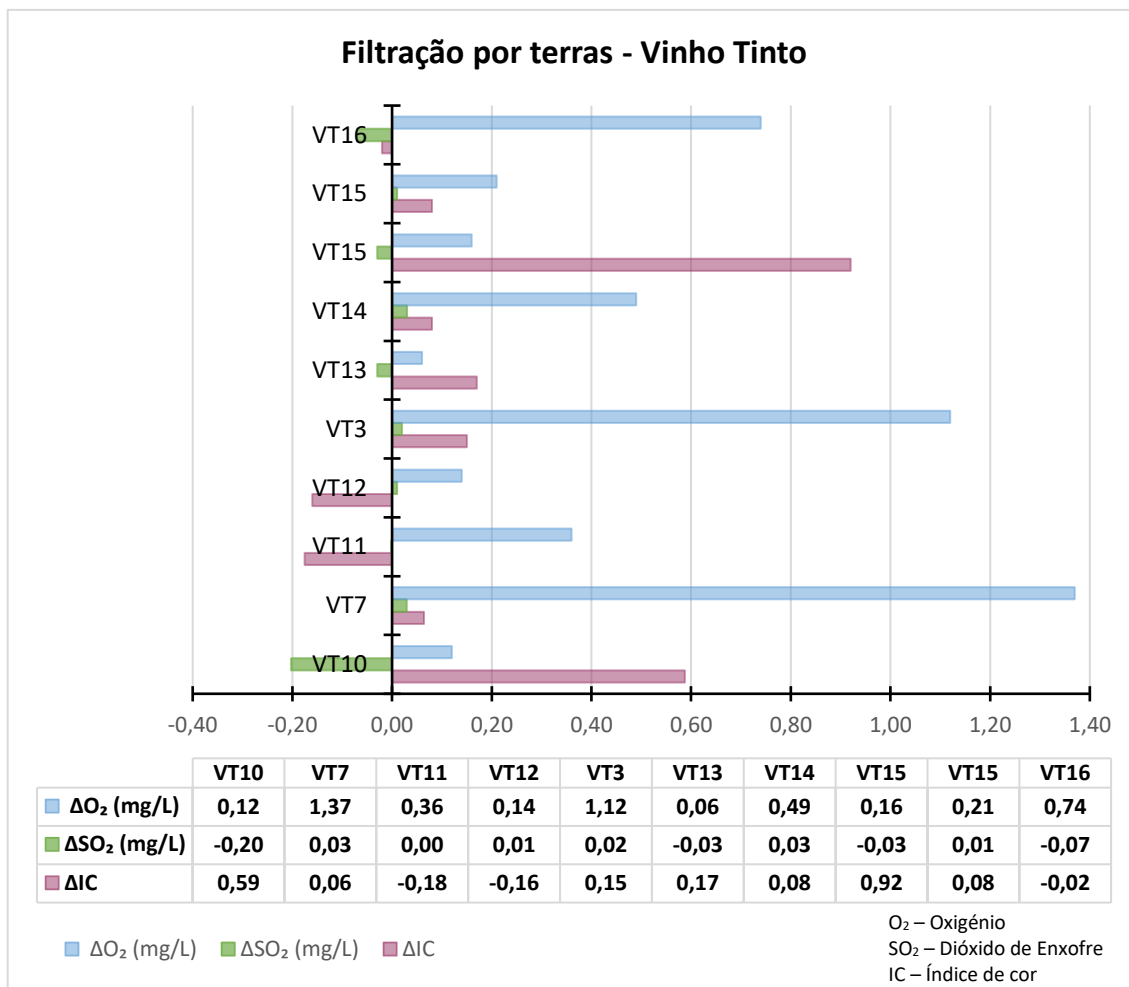


Figura 19 - Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de filtração por terras (vinhos tintos)

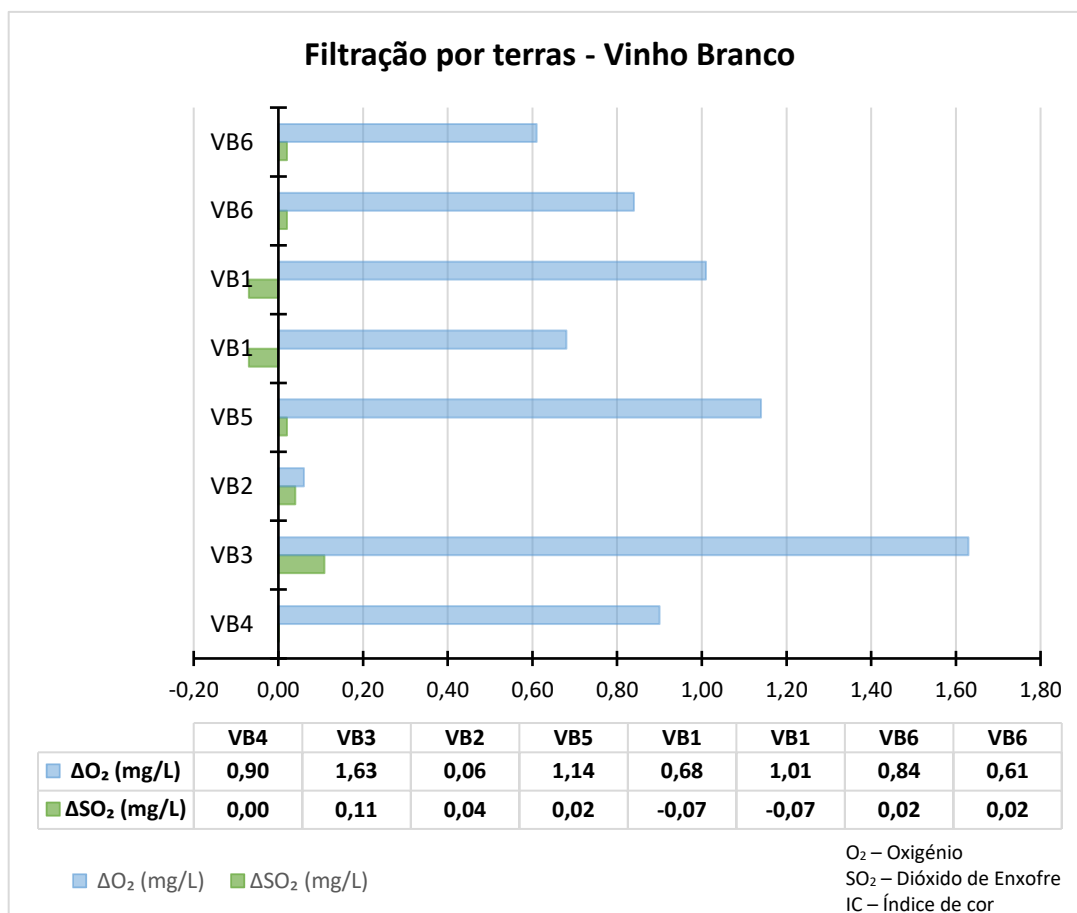


Figura 20 - Variação da concentração de oxigénio e do teor de dióxido de enxofre molecular no processo de filtração por terras (vinhos brancos)

No processo de filtração por terras é espectável que a variação da concentração de oxigénio dissolvido seja sempre positiva, pois o vinho sofre movimentações prolongadas através de bombeamento desde o depósito onde o vinho se encontra, até ao filtro de terras e por fim para um novo depósito, usando mangueiras e tubagem fixa. Além disso, a passagem do vinho pelo filtro implica a exposição do vinho ao ar pois o equipamento tem um depósito aberto, onde se aplicam as terras. Pela análise da média das variações de oxigénio do vinho tinto e do vinho branco e através da análise dos gráficos das figuras 20 e 21, observa-se que a incorporação de oxigénio é maior nos vinhos brancos que nos vinhos tintos. De um modo geral a cinética de dissolução de oxigénio é maior que a cinética de consumo. Os vinhos tintos vão consumir mais oxigénio que os brancos, devido ao seu maior conteúdo em composto fenólicos, logo a variação da concentração de oxigénio é inferior nos vinhos tintos (Catarino et al., 2014).

Uma vez mais, praticamente não existiu variação do dióxido de enxofre molecular, nos dois tipos de vinho. O que significa que na filtração por terras, mesmo com o aumento da concentração de oxigénio dissolvido, não há variação na concentração de dióxido de enxofre, a menos que haja correção do sulfuroso, não colocando em causa a conservação do vinho.

Na variação do índice de cor, para o vinho tinto, obteve-se um valor médio de valor de 0,10 o que é desprezável. Como se pode observar no gráfico da figura 20, existem pequenas oscilações entre os diferentes vinhos, sendo que se obteve um vinho, VT15, com uma variação de índice de cor igual a 0,92, no entanto esse valor não é relevante, pois não chega a uma unidade de diferença. Para que haja diferença visualmente detetável, seria necessária uma variação de pelo menos duas unidades, o que seria prejudicial, visto que teria ocorrido alterações nas características sensoriais do vinho.

4.2. Etapas de engarrafamento

4.2.1. Receção

A receção consiste na passagem do vinho desde a adega até à linha de engarrafamento, sendo esta trasfega realizada com a ajuda de bombas, mangueiras e tubagem fixa. No entanto a distância que o vinho percorre é maior do que de qualquer outra trasfega que ocorre na adega.

O valor médio da variação da concentração de oxigénio foi igual a 0,63 mg/L para vinhos tintos e 0,89 mg/L para vinhos brancos. Como esperado, a concentração de oxigénio dissolvido aumenta após a trasfega pois ocorre movimentação do vinho a uma distância maior relativamente às distâncias percorridas em adega, prevalecendo assim a cinética de dissolução em detrimento da cinética de consumo. O valor da variação individual de cada vinho, para cada um dos parâmetros analisados, encontra-se representado no gráfico da figura 21 para os vinhos tintos e no gráfico da figura 22 para os vinhos brancos.

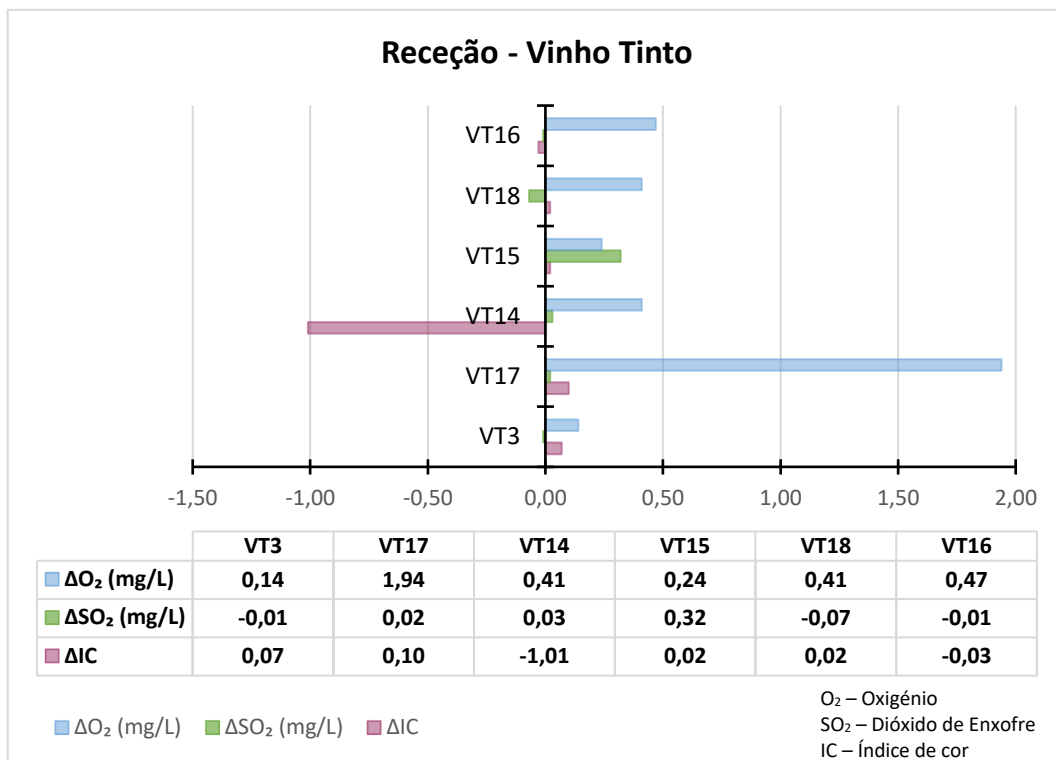


Figura 21 - Variação da concentração de oxigénio, teor de dióxido de enxofre molecular e variação do índice de cor no processo de receção do vinho (vinhos tintos)

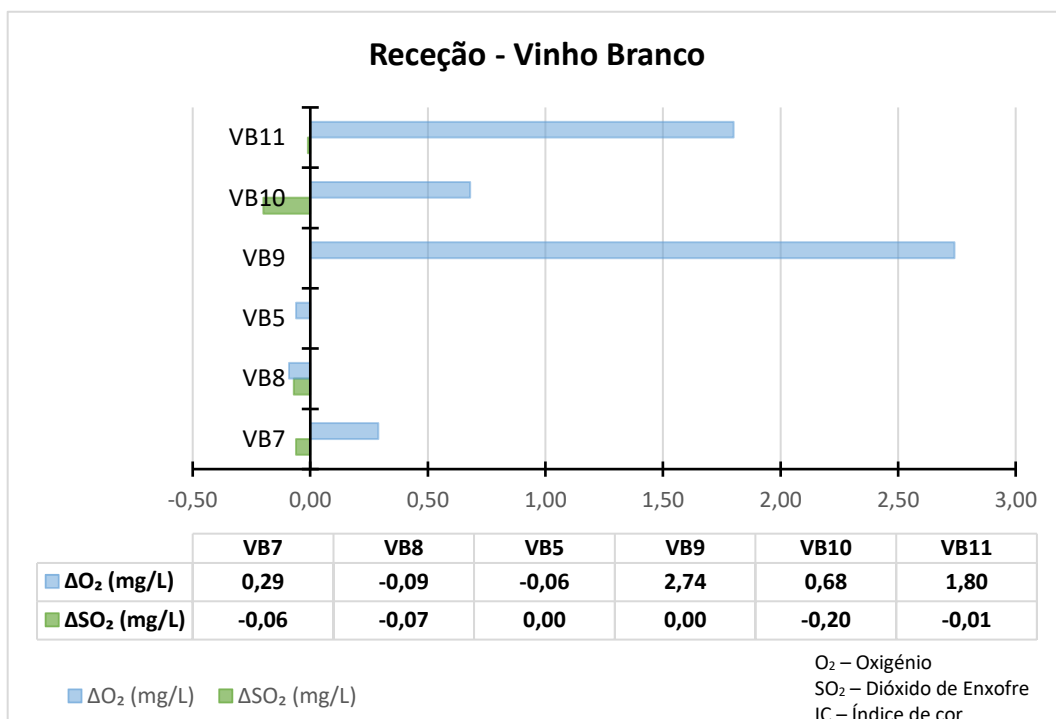


Figura 22 - Variação da concentração de oxigénio e variação da concentração de dióxido de enxofre molecular no processo de receção do vinho (vinhos brancos)

Nesta etapa do processo de engarrafamento, as variações na concentração de dióxido de enxofre molecular continuam a ser valores desprezáveis, tendo-se obtido uma média de 0,05 mg/L para vinhos tintos e -0,06 mg/L para vinhos brancos. Isto significa que nesta etapa, a incorporação do oxigénio não afeta a concentração de dióxido de enxofre, não afetando a conservação do vinho.

Na variação do índice de cor obteve-se um balanço médio de valor igual a -0,16 o que também é desprezável. Como se pode observar no gráfico da figura 21, apenas o vinho VT14, obteve uma variação do índice de cor de valor negativo (-1,01). No entanto esse valor não é relevante, pois apenas se observa variação de uma unidade e essa diferença não é visivelmente detetável, ou seja, não vai influenciar as características do vinho.

4.2.2. Correção do vinho

Esta etapa de correção envolve a adição de produtos enológicos para estabilizar o vinho quer a nível tartárico quer a nível do dióxido de enxofre. Em termos de movimentação do vinho, nesta fase, ocorre apenas a agitação do vinho com azoto para homogeneização e é uma etapa que ocorre no depósito onde se encontra o vinho.

A estabilização tartárica é um dos processos de estabilização mais importantes nos vinhos aquando do engarrafamento mantendo as suas características sensoriais até ao momento do seu consumo, pois a presença de cristais de tartarato nos vinhos é vista como um defeito importante. A estabilização tartárica nos vinhos pode ser feita por adição de um aditivo constituído por uma solução de carboximetilcelulose e goma arábica hidrolisada e contém também uma pequeníssima percentagem de dióxido de enxofre. Este produto inibe a formação e crescimento de cristais de bitartarato de potássio. Outra forma de combater a futura formação de cristais de tartarato é a adição de ácido metatartárico, sendo esta a técnica mais utilizada na *Global Wines*.

Outro produto adicionado ao vinho é o ácido ascórbico pois é um antioxidante natural e é muito reativo com o oxigénio. No vinho, o ácido ascórbico vai fixar o oxigénio dissolvido prevenindo a oxidação do vinho. Este antioxidante conserva a frescura do vinho em termos de sabor e aroma e ajuda a prevenir o seu acastanhamento. É importante utilizar este produto sempre em associação com sulfuroso, pois a sua utilização de forma isolada poderá resultar

num efeito contrário ao efeito pretendido, ou seja, pode levar ao aumento da taxa das reações de oxidação (Laurie e Clark 2010). Também se corrige o sulfuroso, tendencialmente, através do aumento o teor em dióxido de enxofre livre, para que as concentrações se mantenham dentro dos valores permitidos por lei, nomeadamente o dióxido de enxofre total. O valor máximo permitido pela legislação para a concentração de dióxido de enxofre total é igual a 150 mg/L para vinhos tintos e 200 mg/L para vinho brancos, com teor de açúcares até 5 g/L.

A adição de todos estes produtos enológicos influencia diretamente a concentração de oxigénio dissolvido nos vinhos, tanto vinho tinto como vinho branco, porque devido à constituição de todos os produtos enológicos, estes vão captar oxigénio, evitando que o oxigénio reaja com os constituintes do vinho.

O valor médio da variação da concentração de oxigénio foi positivo, sendo 0,40 mg/L para vinhos tintos e 0,34 mg/L para vinhos brancos. No entanto na média dos vinhos brancos foi excluído o valor da variação do vinho VB9, que teve uma variação negativa igual a -6,77 mg/L. Esta variação acentuadamente negativa do vinho VB9, está relacionado com o facto de este vinho ser um vinho base de espumante. Neste caso, a correção do vinho é realizada de forma diferente. Aqui, a correção consiste em adicionar licor de tiragem com leveduras livres, e posterior estágio em garrafa, onde ocorre uma segunda fermentação. É precisamente a adição de leveduras livres que vai provocar uma diminuição tão acentuada na concentração de oxigénio, pois as leveduras vão captar o oxigénio que se encontra dissolvido no vinho.

Através da análise dos gráficos das figuras 23 (vinho tinto) e 24 (vinho branco) que demonstram o valor da variação individual da concentração de oxigénio, teor de dióxido de enxofre molecular e índice de cor (vinhos tintos) de cada vinho, observa-se que há duas exceções em cada tipo de vinho quanto à variação da concentração de oxigénio.

Os vinhos VT21 e VT17 obtiveram valores negativos para a variação da concentração de oxigénio dissolvido, -0,14 mg/L e -0,84 mg/L, respetivamente. Na análise do gráfico dos vinhos brancos, também se observam dois vinhos com valores de variação do oxigénio negativos, VB9 E VB11, de valor igual a -6,77 mg/L e -1,04 mg/L, respetivamente. Estes valores são negativos devido ao momento em que foi feita a medição, ou seja, nestes dois casos a medição do oxigénio foi realizada depois de ter sido adicionado ácido ascórbico, daí a obtenção de uma variação negativa, pois como foi referido este antioxidante reage diretamente com o oxigénio fazendo com que a concentração de oxigénio dissolvido no meio diminua.

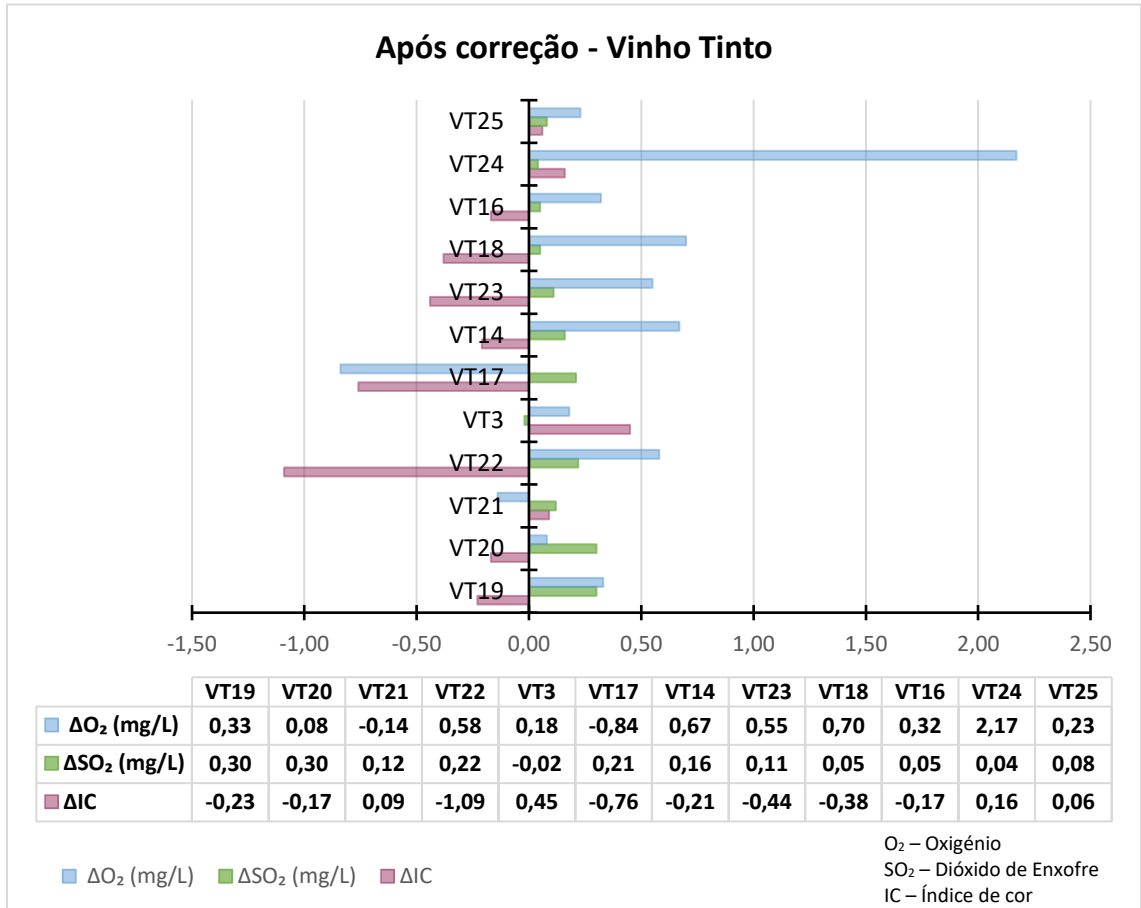


Figura 23 - Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de após correção do vinho (vinhos tintos)

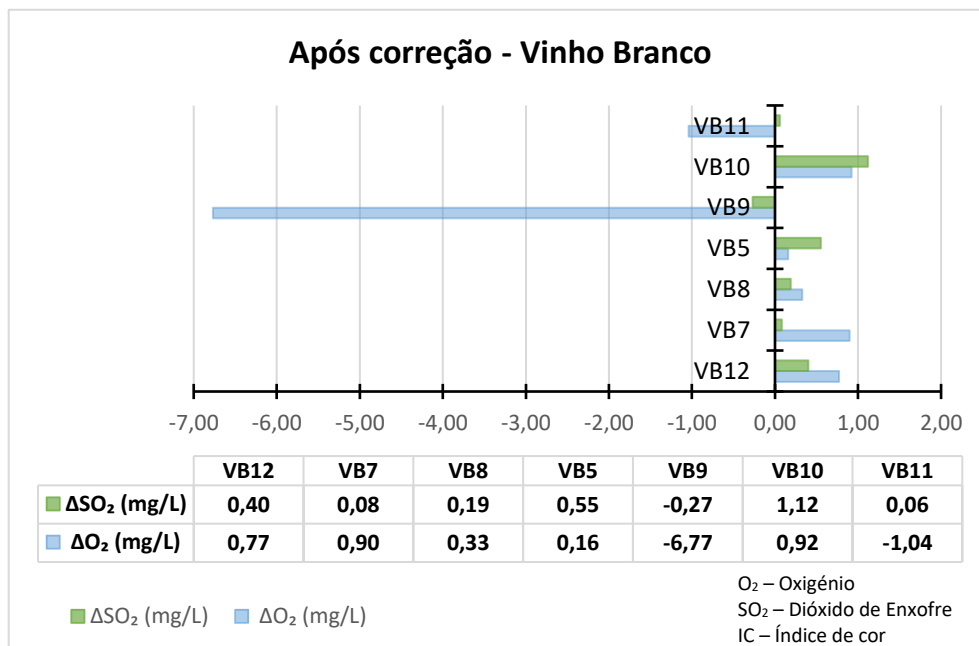


Figura 24 - Variação da concentração de oxigénio e teor de dióxido de enxofre molecular no processo de após correção do vinho (vinhos brancos)

No que diz respeito à variação do dióxido de enxofre molecular, nesta etapa obteve-se uma média de a 0,14 mg/L para os vinhos tintos e 0,30 mg/L para os vinhos brancos. Nesta etapa é de esperar que a variação de dióxido de enxofre varie positivamente, pois uma das correções que se realiza é a correção de dióxido de enxofre. Os produtos enológicos aplicados nesta fase contêm alguma percentagem de dióxido de enxofre, provocando uma variação positiva na concentração de dióxido de enxofre livre e conseqüentemente na concentração de dióxido de enxofre molecular.

Na variação do índice de cor, obteve-se uma média de valor igual a -0,22. Este resultado não tem qualquer relevância já que é uma variação bastante pequena. Como se pode observar no gráfico da figura 23, apenas o vinho VT22 obteve uma variação do índice de cor mais acentuada, -1,09. No entanto este valor continua a ser desprezável, pois a variação é de apenas uma unidade e não é detetável visualmente, o que não altera as propriedades sensoriais do vinho.

4.2.3. Filtração por placas

A filtração por placas, à base de celulose, é a etapa que antecede o engarrafamento e à semelhança da filtração por terras, tem como objetivo remover todas as partículas do vinho que ainda se encontrem em suspensão, de modo a se obterem valores inferiores a 0,1 de turbidez.

Observa-se novamente uma variação com valor positivo na concentração de oxigénio, para ambos os tipos de vinho, 0,13 mg/L para vinhos tintos e 0,61 mg/L para vinhos brancos, devido à movimentação do vinho pois o vinho é retirado do depósito, passa pelo filtro de placas e entra num novo depósito. No entanto, pela análise do gráfico da figura 26, observa-se que houve quatro vinhos tintos com variações de oxigénio negativas, nomeadamente os vinhos VT17, VT14 e VT24 com valores -0,87 mg/L, -0,66 mg/L e -0,82 mg/L, respetivamente. Esta variação negativa deveu-se ao momento da medição, ou seja, a medição realizada antes de se iniciar a filtração foi realizada antes da adição de ácido ascórbico (adição efetuada antes da filtração), fazendo com que estas variações fossem negativas.

Os valores da média individual de cada vinho, para a variação da concentração de oxigénio, variação da concentração de dióxido de enxofre molecular e variação do índice de

cor, encontram-se representados no gráfico da figura 25, para vinhos tintos, e na figura 26, para vinhos brancos.

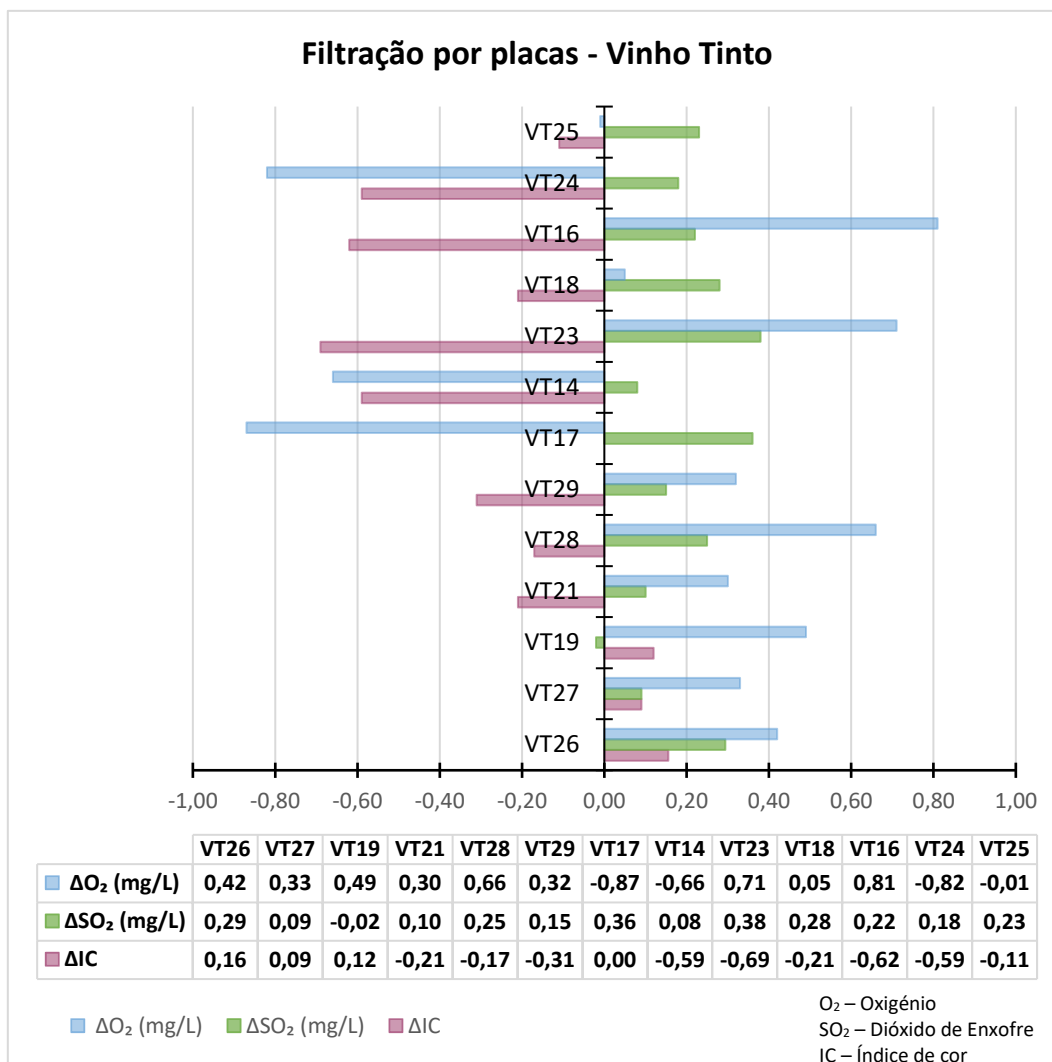


Figura 25 - Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de filtração por placas do vinho (vinhos tintos).

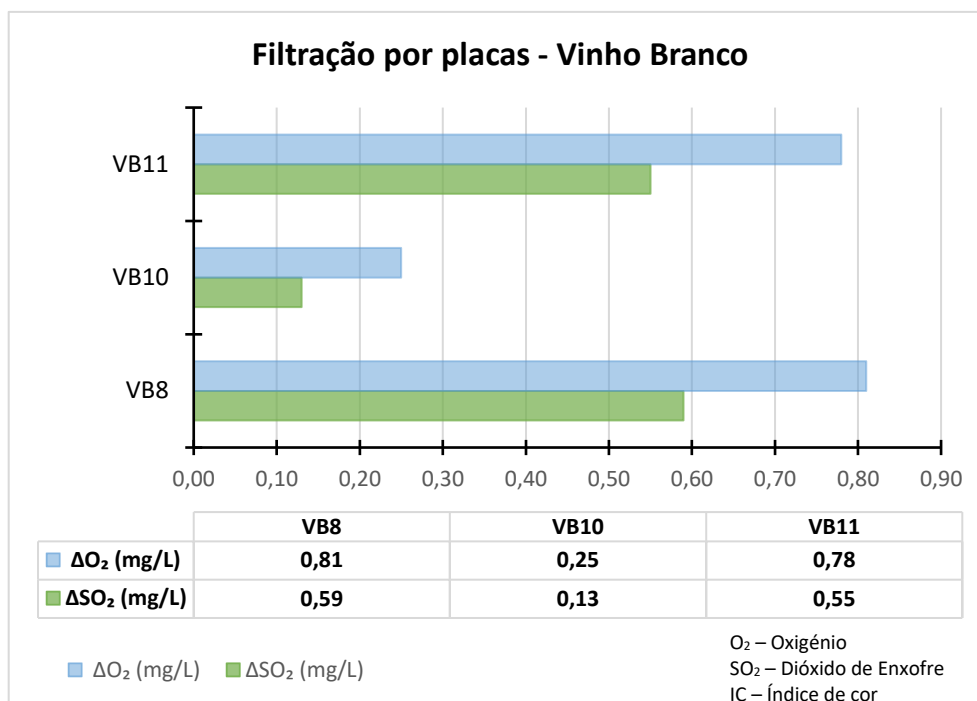


Figura 26 - Variação da concentração de oxigénio e teor de dióxido de enxofre molecular no processo de filtração por placas do vinho (vinhos brancos)

Nos vinhos com variação positiva a medição inicial foi realizada após a adição de ácido ascórbico, enquanto as variações negativas foram realizadas antes da adição de ácido ascórbico. Nos vinhos em que houve decréscimo da concentração de oxigénio dissolvido, o valor registado dessa concentração, considera-se que não tenha sido o valor real, pois posteriormente à medição procedeu-se à adição do ácido ascórbico. Este procedimento provoca sempre diminuição da concentração de oxigénio enquanto a filtração provoca sempre aumento da concentração de oxigénio. Neste sentido é possível concluir que nestes três vinhos o valor da concentração de oxigénio registado no momento antes da filtração não foi o valor real, devido ao momento de medição, pois a medição foi feita antes da adição do ácido ascórbico.

Em relação à média da variação do dióxido de enxofre molecular o valor foi de 0,20 mg/L para os vinhos tintos e 0,42 mg/L para os vinhos brancos. Como se pode verificar nos gráficos das figuras 25 e 26, praticamente todos os vinhos variaram positivamente quando ao valor do dióxido de enxofre molecular. Tal sucedeu-se devido à adição de sulfuroso e de ácido ascórbico, ou seja, as amostras de vinho analisado antes da filtração foram retiradas antes da adição destes dois produtos enológicos, daí a obtenção de variações positivas, pois

o valor final da concentração de dióxido de enxofre livre aumentou em relação ao valor inicial.

Na variação do índice de cor, obteve-se uma média de valor igual a -0,24. Este resultado não tem qualquer relevância já que é uma variação bastante pequena.

4.2.4. Engarrafamento

O engarrafamento é o último passo na produção de vinho, ficando assim concluído todo um processo que se inicia na vinificação, passando pela estabilização e conservação. Após esta etapa o vinho é selado, de modo que não é possível conseguir alterar qualquer tipo de característica. O engarrafamento é um processo crucial pois estão associados alguns riscos nomeadamente na incorporação de oxigénio, que em demasia é prejudicial para o vinho, podendo facilmente oxidá-lo.

O balanço das variações de oxigénio dissolvido no vinho engarrafado foi de 0,55 mg/L para os vinhos tintos e 1,43 mg/L para os vinhos brancos. Este processo acarreta incorporação de oxigénio no vinho, pois para além da movimentação a que o vinho está sujeito, devido ao bombeamento auxiliado por mangueiras e tubagem fixa, para o levar até à enchedora para encher as garrafas, existe incorporação de oxigénio precisamente no momento de enchimento das garrafas. O oxigénio presente no espaço livre que existe dentro da garrafa também se irá dissolver no vinho, aumentando a concentração de oxigénio dissolvido relativamente ao momento antes do engarrafamento. Observa-se, novamente, maior variação nos vinhos brancos em detrimento dos vinhos tintos porque, de modo geral, o vinho tinto possui uma maior cinética de consumo de oxigénio por parte dos compostos fenólicos presentes, relativamente ao vinho branco que contém um menor teor de compostos fenólicos.

Os gráficos das figuras 27 e 28 demonstram as variações da concentração de oxigénio dissolvido, assim como as variações do dióxido de enxofre molecular e as variações do índice de cor, para os vinhos tintos e para os vinhos brancos, respetivamente.

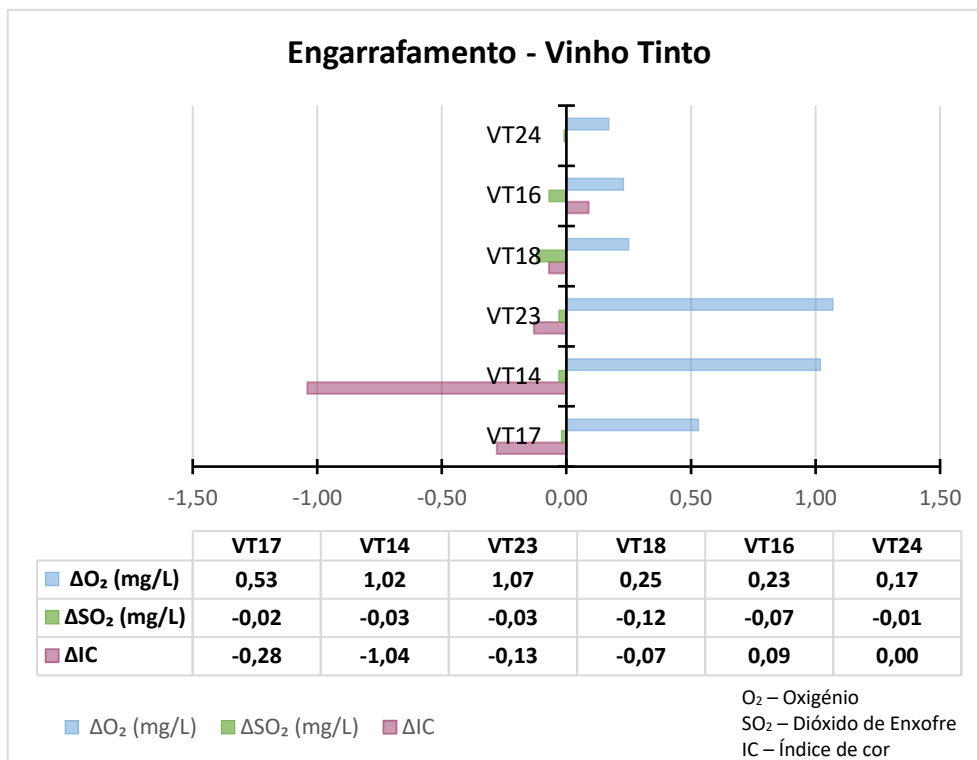


Figura 27 - Variação da concentração de oxigénio, do teor de dióxido de enxofre molecular e do índice de cor no processo de engarraamento do vinho (vinhos tintos).

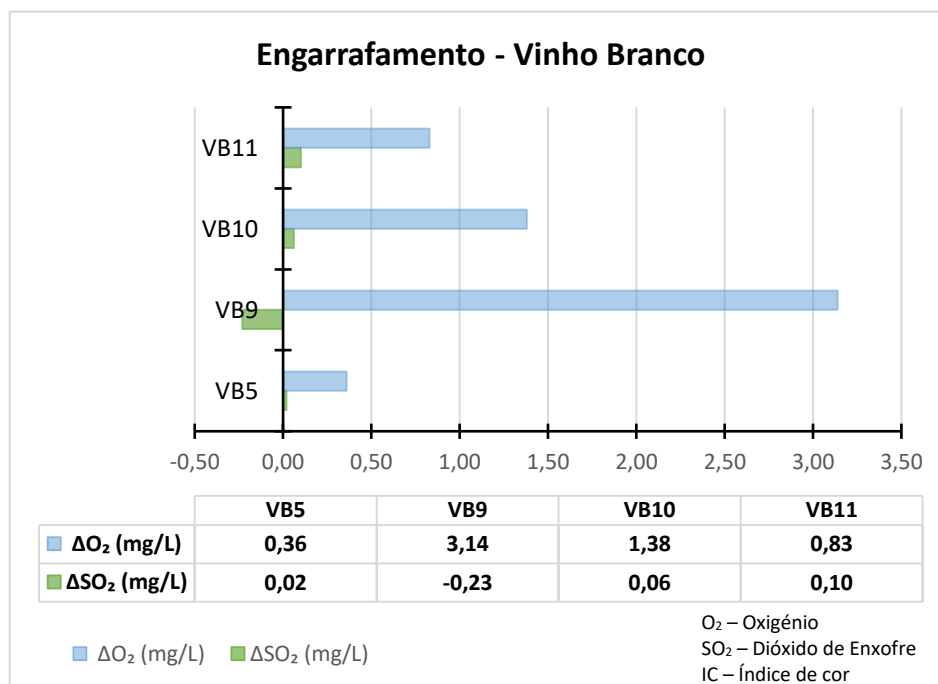


Figura 28 - Variação da concentração de oxigénio do teor de dióxido de enxofre molecular no processo de engarraamento do vinho (vinhos brancos).

Pela análise da tabela XII do anexo verifica-se que os valores da concentração de oxigénio antes do engarrafamento, de modo geral, são superiores a 1 mg/L, no entanto, segundo du Toit et al. 2017, estes valores deveriam estar compreendidos entre 0,3 e 0,5 mg/L. Durante o processo de engarrafamento, o enchimento das garrafas, idealmente não deve incorporar mais do que 1 mg/L de oxigénio no vinho, podendo ir até 3 mg/L (du Toit et al. 2017)

Nesta fase é de esperar que a variação da concentração de dióxido de enxofre molecular seja, praticamente nula pois o vinho foi corrigido antes do engarrafamento e foi estabilizado para que mantenha as características sensoriais e para que não ocorram reações químicas até o vinho ser consumido. Como tal, o valor médio da variação do dióxido de enxofre molecular foi igual a -0,05 mg/L para os vinhos tintos e igual a -0,01 mg/L para os vinhos brancos.

Nesta etapa o vinho já sofreu todos os processos possíveis para a sua estabilização, através da adição dos produtos enológicos referidos na etapa de correção do vinho. E como tal, é expectável que a variação do índice de cor seja praticamente nula. O valor médio da variação do índice de cor é igual a -0,24. Tal como esperado os valores da variação do índice de cor para cada um dos vinhos analisados foi irrelevante, como se pode observar no gráfico da figura 28. Apenas um vinho, VT14, obteve uma variação superior a uma unidade, particularmente, -1,04, valor este que se pode desprezar pois não interfere com as características sensoriais do vinho.

5. Conclusões

O trabalho realizado permitiu determinar as concentrações de oxigénio dissolvido antes e depois de cada operação realizada em adega e na linha de engarrafamento. Com esses dados e com os dados das análises físico-químicas, foi possível perceber qual o impacto que a incorporação (involuntária) de oxigénio na qualidade do vinho, nomeadamente, na concentração de dióxido de enxofre e no índice de cor, no caso dos vinhos tintos.

Após a realização de diversas medições de oxigénio ao longo das etapas de estabilização e conservação e das etapas inerentes ao engarrafamento, foi possível perceber que a operação que incorpora mais oxigénio, é a trasfega do vinho para os depósitos de pré-engarrafamento (receção) para os vinhos tintos, com um valor médio igual a 0,63 mg/L de oxigénio dissolvido e o engarrafamento para os vinhos brancos, com uma média igual a 1,43 mg/L de oxigénio dissolvido. No processo de centrifugação também se obteve uma média elevada para os vinhos brancos, nomeadamente 2,49 mg/L, no entanto como apenas se analisaram dois vinhos brancos, pode não ser um valor representativo. Considerando os dois tipos de vinhos, tintos e brancos, o processo em que se obteve uma média mais elevada foi a centrifugação com um valor igual a 1,32 mg/L seguido do engarrafamento, com um valor igual a 0,90 mg/L. De modo geral os vinhos brancos apresentaram uma maior concentração de oxigénio dissolvido em relação aos vinhos tintos. Tal deve-se à prevalência da cinética de consumo por parte dos vinhos tintos, devido à constituição mais elevada em compostos fenólicos em detrimento dos vinhos brancos, onde prevalece a cinética de dissolução

Nenhum vinho ultrapassou o valor de saturação de oxigénio que é de 8,04 mg/L, referido no ponto da solubilidade e dissolução do oxigénio (Laurie e Clark 2010). O vinho em que se observou uma concentração de oxigénio dissolvido maior foi o vinho VB9 com uma concentração igual a 7,02 mg/L (antes da correção do vinho) e o vinho com a menor concentração de oxigénio dissolvido foi o vinho VT1 (antes da criação do lote) com uma concentração igual a 0,13 mg/L. A maior variação de oxigénio ocorreu no engarrafamento, nomeadamente no vinho VB9, com uma variação de valor igual a 3,23 mg/L. A menor variação de oxigénio ocorreu na etapa de filtração por placas, nomeadamente no vinho VT18 com uma variação de valor igual a 0,05 mg/L.

De modo a poder baixar as concentrações mais elevadas e a fim de minimizar as incorporações de oxigénio indesejadas é necessário proceder a determinados ajustes. Como

possível medida para a não incorporação excessiva de oxigénio pode ser a inertização das mangueiras e tubagem fixa envolvida antes e depois de se realizar cada operação de modo a garantir que não entre ar ao longo de todo o percurso por onde o vinho passe.

A etapa em que se deve ter mais cuidado com a incorporação de oxigénio é a etapa de engarrafamento, uma vez que depois do vinho estar engarrafado e selado já nada é possível fazer para diminuir a concentração de oxigénio dissolvido. De modo geral os valores da concentração de oxigénio antes do engarrafamento são superiores a 1 mg/L, no entanto estes valores deveriam estar compreendidos entre 0,3 e 0,5 mg/L. Durante o processo de engarrafamento, o enchimento das garrafas, idealmente não deve incorporar mais do que 1 mg/L de oxigénio no vinho, podendo ir até 3 mg/. A incorporação de oxigénio, na etapa de engarrafamento, para os diferentes tipos de vinhos, foi oscilante, com variações entre 0,17 mg/L e 1,07mg/L nos vinhos tintos e variações entre 0,36 mg/L e 3,14 mg/L nos vinhos brancos. Neste processo a incorporação de oxigénio pode ser combatida sob a ação de gás inerte, nomeadamente azoto ou árgon, ou seja, toda a linha de engarrafamento, desde mangueiras, tubagem fixa e mesmo os depósitos de pré-engarrafamento, devem ser cheios com gás inerte. O mesmo se deve fazer nos depósitos que não estejam atestados de vinho. O espaço de vazio dos depósitos onde o vinho está armazenado, antes do engarrafamento, deve ser cheio com gás inerte, para evitar a presença de oxigénio (proveniente do ar) impedindo, desta forma, a sua dissolução no vinho.

Por fim, é importante referir que na realidade não é necessário medir a concentração de oxigénio ao longo de todos as etapas no processo de estabilização e conservação do vinho, nomeadamente na etapa de centrifugação e de colagem. As centrifugações apenas se realizam quando o vinho tem uma elevadíssima turbidez, logo não é uma etapa que se aplica a todos os vinhos. A colagem é uma etapa que, normalmente, se aplica a todos os vinhos, no entanto, não há necessidade de medir a concentração de oxigénio, uma vez que após a colagem o vinho entra numa fase de repouso até à filtração por terras. Nesta fase, como o vinho não está em movimento, prevalece o consumo de oxigénio em detrimento da sua dissolução, logo a concentração de oxigénio dissolvido tende a diminuir, não sendo necessário proceder à sua medição. Mesmo assim, não deixa de ser importante inertizar as mangueiras e a tubagem fixa que auxiliam na etapa de colagem a fim de minimizar a incorporação de oxigénio, bem como em todas as etapas onde se recorre ao uso de bombas, mangueiras e tubagem fixa.

5.1. Trabalhos futuros

Dado que este trabalho recaiu sobre as etapas após vinificação, isto é, decorreu durante a estabilização e conservação do vinho e posterior engarrafamento, como trabalhos futuros, seria importante quantificar o oxigénio desde o início do processo de produção de vinho, ou seja, a partir do momento que as uvas entram no tégão e vão para o depósito de inox onde irá decorrer a fermentação. Seria crucial monitorizar o oxigénio ao longo de todo o processo de vinificação para se perceber que influência terá a existência de maior ou menos concentração de oxigénio, após a vinificação.

A complexidade dos mecanismos implicados na oxidação do vinho não é totalmente compreendida e a identificação de todas as reações, dos mediadores e a sua caracterização necessita de estudos mais aprofundados. O mesmo acontece para os potenciais de oxidação-redução em enologia. Este tema ainda se encontra pouco explorado e necessita de mais pesquisa. Para além destes estudos, seria importante monitorizar a concentração de oxigénio dissolvido em todas as operações que o vinho sofre, incluindo mesmo a medição do oxigénio enquanto o vinho passa pelo filtro ou na centrifuga, de modo a se perceber em que fases há mais ou menos incorporação de oxigénio, para que se possa combater tal ação. Outra ação importante seria a realização de uma avaliação sensorial, para a perceção da influência do oxigénio nas características sensoriais do vinho.

Referências bibliográficas

- Ana Catarino, Sandra Alves, e Helena Mira. 2014. «Influence of Technological Operations in the Dissolved Oxygen Content of Wines». *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 8 (4). <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.04.010>.
- Atanasova, Vessela, Hélène Fulcrand, Véronique Cheynier, e Michel Moutounet. 2002. «Effect of Oxygenation on Polyphenol Changes Occurring in the Course of Wine-Making». *Analytica Chimica Acta* 458 (1): 15–27. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01617-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01617-8).
- Baiano, Antonietta, Carmela Scrocco, Grazia Sepielli, e Matteo Alessandro Del Nobile. 2016. «Wine Processing: A Critical Review of Physical, Chemical, and Sensory Implications of Innovative Vinification Procedures». *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 56 (14): 2391–2407. <https://doi.org/10.1080/10408398.2013.842886>.
- Balasundram, Nagendran, Kalyana Sundram, e Samir Samman. 2006. «Phenolic Compounds in Plants and Agri-Industrial by-Products: Antioxidant Activity, Occurrence, and Potential Uses». *Food Chemistry* 99 (1): 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.042>.
- Boulton, Roger B., Vernon L. Singleton, Linda F. Bisson, e Ralph E. Kunkee. 1999. *Principles and Practices of Winemaking*. Boston, MA: Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6255-6>.
- Cabrira, Maria João. sem data. «OS COMPOSTOS POLIFENÓLICOS DAS UVAS E DOS VINHOS», 42.
- Castillo-Muñoz, Noelia, Sergio Gómez-Alonso, Esteban García-Romero, e Isidro Herмосín-Gutiérrez. 2007. «Flavonol Profiles of Vitis Vinifera Red Grapes and Their Single-Cultivar Wines». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (3): 992–1002. <https://doi.org/10.1021/jf062800k>.
- Cieslik, Ewa, e Anna Gr. 2006. «Contents of Polyphenols in Fruit and Vegetables». *Food Chemistry*, 8.
- Clark, Andrew C., Paul D. Prenzler, e Geoffrey R. Scollary. 2003. «The Role of Copper(II) in the Bridging Reactions of (+)-Catechin by Glyoxylic Acid in a Model White Wine». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (21): 6204–10. <https://doi.org/10.1021/jf034566t>.
- Clark, Andrew C., e Geoffrey R. Scollary. 2003. «Influence of Light Exposure, Ethanol and Copper(II) on the Formation of a Precursor for Xanthylum Cations from Tartaric Acid». *Australian Journal of Grape and Wine Research* 9 (1): 64–71. <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2003.tb00233.x>.
- Comuzzo, Piergiorgio, e Roberto Zironi. 2013. «Biotechnological Strategies for Controlling Wine Oxidation». *Food Engineering Reviews* 5 (4): 217–29. <https://doi.org/10.1007/s12393-013-9071-6>.
- Curvelo-Garcia, António, e Paulo Barros. 2015. *Química Enológica-métodos Analíticos. Avanços recentes no controlo da qualidade dos vinhos e de outros produtos vitivinícolas*.
- Danilewicz, John C. 2003. «Review of Reaction Mechanisms of Oxygen and Proposed Intermediate Reduction Products in Wine: Central Role of Iron and Copper», 13.
- Danilewicz, John C, Peter Tunbridge, e Paul A. Kilmartin. 2019. «Wine Reduction Potentials: Are These Measured Values Really Reduction Potentials?» *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry* 67 (15): 4145–53.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b00127>.
- Day, M.P., S.A. Schmidt, P.A. Smith, e E.N. Wilkes. 2015. «Use and Impact of Oxygen during Winemaking: Use and Impact of Oxygen during Winemaking». *Australian Journal of Grape and Wine Research* 21 (Dezembro): 693–704.
<https://doi.org/10.1111/ajgw.12199>.
- Escudero, A, E Asensio, J Cacho, e V Ferreira. 2002. «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 Chemistry* 77 (3): 325–31.
[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00355-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00355-7).
- Es-Safi, Nour-Eddine, Hélène Fulcrand, Véronique Cheynier, e Michel Moutounet. 1999. «Competition between (+)-Catechin and (–)-Epicatechin in Acetaldehyde-Induced Polymerization of Flavanols». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 (5): 2088–95. <https://doi.org/10.1021/jf980628h>.
- Es-Safi, Nour-Eddine, Christine Guernev e, Hélène Fulcrand, Véronique Cheynier, e Michel Moutounet. 2000. «Xanthylum Salts Formation Involved in Wine Colour Changes». *International Journal of Food Science & Technology* 35 (1): 63–74.
<https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2000.00339.x>.
- Fulcrand, Hélène, Montserrat Due nas, Erika Salas, e Véronique Cheynier. 2006. «Phenolic Reactions during Winemaking and Aging», 9.
- Garrido, Jorge, e Fernanda Borges. 2013. «Wine and Grape Polyphenols — A Chemical Perspective». *Food Research International* 54 (2): 1844–58.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.08.002>.
- He, Fei, Na-Na Liang, Lin Mu, Qiu-Hong Pan, Jun Wang, Malcolm J. Reeves, e Chang-Qing Duan. 2012. «Anthocyanins and Their Variation in Red Wines I. Monomeric Anthocyanins and Their Color Expression». *Molecules* 17 (2): 1571–1601.
<https://doi.org/10.3390/molecules17021571>.
- Karbowiak, Thomas, R egis D. Gougeon, Jean-Baptiste Alinc, Laurent Brachais, Frédéric Debeaufort, Andr ee Voilley, e David Chassagne. 2009. «Wine Oxidation and the Role of Cork». *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 50 (1): 20–52.
<https://doi.org/10.1080/10408390802248585>.
- Kennedy, James A. 2008. «Grape and Wine Phenolics: Observations and Recent Findings». *Ciencia e Investigación Agraria* 35 (2). <https://doi.org/10.4067/S0718-16202008000200001>.
- Koponen, Jani M., Anu M. Happonen, Pirjo H. Mattila, e A. Riitta T orr onen. 2007. «Contents of Anthocyanins and Ellagitannins in Selected Foods Consumed in Finland». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (4): 1612–19.
<https://doi.org/10.1021/jf062897a>.
- Labrouche, Florian, Andrew C. Clark, Paul D. Prenzler, e Geoffrey R. Scollary. 2005. «Isomeric Influence on the Oxidative Coloration of Phenolic Compounds in a Model White Wine: Comparison of (+)-Catechin and (–)-Epicatechin». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (26): 9993–98.
<https://doi.org/10.1021/jf0511648>.
- Laurie, V.F., e A.C. Clark. 2010. «Wine Oxidation». Em *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications*, 445–75. Elsevier.
<https://doi.org/10.1533/9780857090331.2.445>.
- Li, Hua, Anque Guo, e Hua Wang. 2008. «Mechanisms of Oxidative Browning of Wine». *Food Chemistry* 108 (1): 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.10.065>.

- Lisjak, Klemen. 2007. «THE ROLE OF OXYGEN IN NEW VINIFICATION TECHNOLOGIES OF WHITE AND RED WINES», 186.
- Maria T. Ribeiro de Lima, †, ‡ Pierre Waffo-Téguo, † Pierre L. Teissedre, † Agnès Pujolas, ‡ Joseph Vercauteren, † and Jean C. Cabanis, e ‡ Jean M. Mérillon*. 1999. «Determination of Stilbenes (Trans-Astringin, Cis- and Trans-Piceid, and Cis- and Trans-Resveratrol) in Portuguese Wines». Research-article. American Chemical Society. World. 18 de Junho de 1999. <https://doi.org/10.1021/jf9900884>.
- Moenne, M Isabel, Pedro Saa, V Felipe Laurie, J Ricardo Pérez-Correa, e Eduardo Agosin. sem data. «Oxygen Incorporation and Dissolution During Industrial-Scale Red Wine Fermentations». *Food Bioprocess Technol*, 11.
- Nevares, Ignacio, Víctor Martínez-Martínez, Ana Martínez-Gil, Roberto Martín, V. Felipe Laurie, e María del Álamo-Sanza. 2017. «On-Line Monitoring of Oxygen as a Method to Qualify the Oxygen Consumption Rate of Wines». *Food Chemistry* 229 (Agosto): 588–96. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.105>. «oiv-ma-as2-07b.pdf». sem data. Acedido 13 de Julho de 2021. <https://www.oiv.int/public/medias/2475/oiv-ma-as2-07b.pdf>.
- Oliveira, Carla Maria, António César Silva Ferreira, Victor De Freitas, e Artur M.S. Silva. 2011. «Oxidation Mechanisms Occurring in Wines». *Food Research International* 44 (5): 1115–26. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.050>.
- Pasteur, Louis. 1873. *Études sur le vin: ses maladies, causes qui les provoquent, procédés nouveaux pour le conserver et pour le vieillir*. Simon Raçou et Comp.
- «[PDF] Medição Óptica Da Concentração de Oxigénio Em Água - Free Download PDF». sem data. Acedido 12 de Julho de 2021. <https://silo.tips/download/mediaio-optica-da-concentraao-de-oxigenio-em-agua>.
- Pourova, J., M. Kottova, M. Voprsalova, e M. Pour. 2010. «Reactive Oxygen and Nitrogen Species in Normal Physiological Processes: ROS and RNS in Physiological Processes». *Acta Physiologica* 198 (1): 15–35. <https://doi.org/10.1111/j.1748-1716.2009.02039.x>.
- Ribéreau-gayon, P., D. Dubourdieu, B. Donèche, e Aline Lonvaud-Funel. 2006. «Handbook of Enology Volume 2». *The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*, Janeiro.
- Robards, Kevin, Paul D Prenzler, Greg Tucker, Prasan Swatsitang, e William Glover. 1999. «Phenolic Compounds and Their Role in Oxidative Processes in Fruits». *Food Chemistry* 66 (4): 401–36. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00093-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00093-X).
- Sacks, Gavin L, e Patricia A Howe. 2015. «“Free” Doesn’t Always Mean Free: Rethinking SO2 Measurements in the Winery», 6.
- Schneider, V. 1998. «Must Hyperoxidation: A Review» 49 (1): 9.
- Schwack, Dr Wolfgang, Staatliche Lehr, e W Ei Nsberg. sem data. «IMPACT OF OXYGEN ON QUALITY OF WHITE WINE», 197.
- Shchepinov, Mikhail S. 2007. «Reactive Oxygen Species, Isotope Effect, Essential Nutrients, and Enhanced Longevity». *Rejuvenation Research* 10 (1): 47–60. <https://doi.org/10.1089/rej.2006.0506>.
- Tarko, Tomasz, Aleksandra Duda-Chodak, Paweł Sroka, e Małgorzata Siuta. 2020. «The Impact of Oxygen at Various Stages of Vinification on the Chemical Composition and the Antioxidant and Sensory Properties of White and Red Wines». *International Journal of Food Science* 2020 (Março): 1–11. <https://doi.org/10.1155/2020/7902974>.

- Toit, W.J. du, J. Marais, I.S. Pretorius, e M. du Toit. 2017. «Oxygen in Must and Wine: A Review». *South African Journal of Enology & Viticulture* 27 (1). <https://doi.org/10.21548/27-1-1610>.
- Tomlinson, J W, e P A Kilmartin. sem data. «Measurement of the Redox Potential of Wine», 10.
- Tsao, Rong. 2010. «Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols». *Nutrients* 2 (12): 1231–46. <https://doi.org/10.3390/nu2121231>.
- Vaquero, M.J. Rodríguez, M.R. Alberto, e M.C. Manca de Nadra. 2007. «Antibacterial Effect of Phenolic Compounds from Different Wines». *Food Control* 18 (2): 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.08.010>.
- Vermerris Wilfred, e Ralph L. Nicholson. 2006. *Phenolic Compound Biochemistry*. Dordrecht: Springer.
- Vidal, Jean-Claude, e Michel Moutounet. 2008. «LA MAÎTRISE DES APPORTS D'OXYGÈNE AU CONDITIONNEMENT». *Revue Française d'Oenologie*, Janeiro.
- Waterhouse, Andrew L, e V Felipe Laurie. 2006. «Oxidation of Wine Phenolics: A Critical Evaluation and Hypotheses», 8.

ANEXOS

Anexos

Protocolo de Medição do Oxigénio (O₂) – Método LDO

1. Objetivo

Medição da concentração de oxigénio através do método LDO. Este método foi desenvolvido e lançado pela marca *Hach Lange* e baseia-se na luz pulsada, que proporciona benefícios como a alta precisão.

2. Referencias

<https://silo.tips/download/mediao-optica-da-concentraao-de-oxigenio-em-agua>

(«[PDF] Medição Óptica Da Concentração de Oxigénio Em Água - Free Download PDF» 2018)

3. Definição

O método LDO baseia-se na luminescência de um polímero, em que a concentração de oxigénio é obtida através de uma medição de tempo. A característica mais importante deste método ótico é a possibilidade de se obterem resultados estáveis e precisos, durante longos períodos de tempo.

4. Resumo do processo

O equipamento, quando em medição, o LED azul, também designado por LED de excitação, emite uma luz azul pulsada. Esta luz permite a realização de medições de elevada precisão. O feixe de luz pulsada passa através do material transparente até ao polímero fotoluminescente, para a qual transfere parte da sua energia radiante. Esta transferência provoca a excitação de alguns eletrões do polímero fotoluminescente, fazendo com que abandonem o nível de energia fundamental para um nível mais elevado. Após alguns microssegundos os eletrões voltam ao nível de energia fundamental, passando por vários níveis intermédios e emitindo a energia que perdem sob a forma de luz vermelha.

5. Reagentes

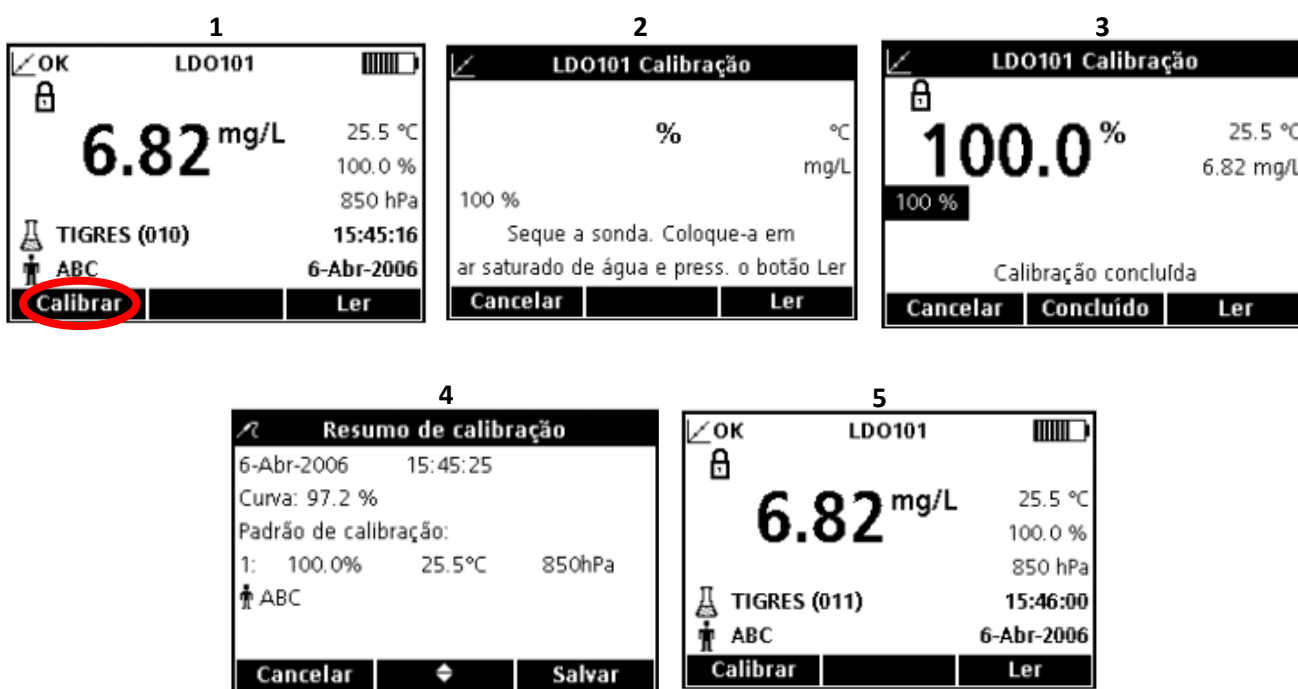
Água desionizada, para calibração do equipamento.

6. Aparelhos e utensílios

Equipamento de medição de oxigénio LDO: oxímetro mais sonda LDO.

7. Técnica

Medição da concentração de oxigénio em adega e na linha de engarrafamento, nomeadamente antes e depois de cada operação em adega e na linha de engarrafamento. As medições necessárias em adega são fundamentalmente nas filtrações por terras e antes da passagem do vinho para a linha de engarrafamento. Na linha de engarrafamento, as medições da concentração do oxigénio dissolvido são necessárias em todas as operações realizadas, nomeadamente na receção dos vinhos, na correção, na filtração por placas e principalmente no engarrafamento.



7.1. Calibração do equipamento

A calibração do equipamento é necessária apenas na primeira vez de utilização, no então pode realizar-se a calibração a cada 48 horas de utilização ou uma vez por semana.

- 1- Pressionar a tecla AZUL/ESQUERDA abaixo de Calibrar;
- 2- Secar a sonda e colocá-la no recipiente que contem a água previamente agitada. De seguida pressionar a tecla VERDE/DIREITA abaixo de Ler;

- 3- Quando a leitura estável, o valor padrão será destacado na tela e o valor de leitura de calibração será exibido na tela. Pressionar a tecla PARA CIMA acima de Concluído;
- 4- O resumo de calibração aparecerá. Pressionar a tecla VERDE/DIREITA abaixo de Salvar para aceitar a calibração e voltar ao modo de medição. A calibração está armazenada no registo de dados.
- 5- Quando a calibração é bem-sucedida, a tela exibe OK no canto superior esquerdo. Um ponto de interrogação será exibido se a calibração não estiver correta, ou se houver algum erro com o equipamento/sonda.

7.2. Preparação da amostra

A medição é feita em depósito, sensivelmente a meio do depósito. A sonda coloca-se a meio do depósito (sempre que possível) e faz-se a medição da concentração do oxigénio dissolvido. Esta medição realiza-se antes e depois de cada operação efetuada em adega e na linha de engarrafamento.

7.3. Limpeza da sonda

A sonda deve ser limpa a cada utilização ou pelo menos no final do dia ou ainda na mudança entre tipos de vinho. A limpeza é feita com água desionizada e consiste em passar água em toda a sonda, garantindo que não ficam resíduos nem partículas agarradas. Para além da sonda é também importante fazer a limpeza do cabo que a constitui. Depois de lavada deve ser seca com papel, o mais macio possível, tanto a sonda, como o cabo.

8. Resultados

O valor da concentração de oxigénio dissolvido é obtido através da leitura direta da tela do equipamento. Além do valor da concentração de oxigénio dissolvido, o equipamento também fornece a temperatura a que o vinho está no momento de medição.

Tabelas com os dados da concentração de oxigénio, teor de dióxido de enxofre livre e total e índice de cor para cada vinho antes e depois de cada etapa

Tabela I - Valores da concentração de oxigénio, da concentração de dióxido de enxofre livre e total e do índice de cor do início e do final na etapa de loteamento

Loteamento								
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)	IC i	IC f
VT1	0,24±0,00	0,75 ±0,00	31±1,15	95±1,15	32±0,00	107±1,15	6,33±0,04	10,51±0,02
VT1	0,18±0,00	0,75±0,00	32±0,00	105±1,15	32±0,00	107±1,15	5,94±0,02	10,51±0,02
VT1	0,13±0,00	0,75±0,00	35±1,15	91±1,15	32±0,00	107±1,15	11,41±0,06	10,51±0,02
VT2	0,64±0,00	1,15±0,00	53±1,15	123±1,15	37±1,15	125±1,15	11,51±0,05	6,61±0,03
VT2	0,26±0,00	1,15±0,00	42±0,00	127±1,15	37±1,15	125±1,15	6,40±0,06	6,61±0,03
VT3	0,52±0,00	0,70±0,00	39±1,15	129±1,15	41±1,15	97±1,15	7,65±0,01	7,19±0,04
VT3	0,15±0,00	0,70±0,00	51±1,15	68±0,00	41±1,15	97±1,15	6,91±0,03	7,19±0,04

Tabela II - Valores da concentração de oxigénio, da concentração de dióxido de enxofre livre e total e do índice de cor do início e do final na etapa de centrifugação

Centrifugação								
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)	IC i	IC f
VT4	1,64±0,00	1,63±0,00	43±1,15	71±1,15	53±1,15	89±1,15	11,25±0,01	10,10±0,02
VT5	0,24±0,00	0,72±0,00	39±1,15	69±1,15	35±1,15	53±1,15	10,38±0,03	10,02±0,03
VT6	0,19±0,00	1,35±0,00	43±1,15	73±1,15	43±1,15	75±1,15	6,65±0,02	6,91±0,06
VB1	2,24±0,00	4,64±0,00	29±1,15	141±2,31	37±1,15	159±1,15	–	–
VB2	2,06±0,00	4,63±0,00	28±0,00	147±1,15	37±1,15	157±1,15	–	–

Tabela III - Valores da concentração de oxigénio, da concentração de dióxido de enxofre livre e total e do índice de cor do início e do final na etapa de colagem

Colagem								
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)	IC i	IC f
VT7	0,19±0,00	1,50±0,00	21±1,15	121±2,31	21±1,15	113±1,15	14,28±1,15	10,45±0,05
VT8	0,18±0,00	0,42±0,00	35±1,15	117±1,15	33±1,15	115±1,15	7,80±0,03	6,63±0,01
VT9	0,63±0,00	0,43±0,00	35±1,15	123±1,15	40±0,00	123±1,15	9,39±0,09	7,79±0,03
VB1	4,63±0,00	4,25±0,00	36±0,00	157±1,15	37±1,15	158±0,00	–	–
VB2	4,64±0,00	3,81±0,00	37±1,15	159±1,15	34±0,00	156±0,00	–	–
VB3	1,36±0,00	0,41±0,00	39±1,15	139±1,15	33±1,15	135±1,15	–	–
VB4	1,47±0,00	2,44±0,00	34±0,00	161±1,15	33±1,15	163±1,15	–	–

Tabela IV - Valores da concentração de oxigénio, da concentração de dióxido de enxofre livre e total e do índice de cor do início e do final na etapa de filtração por terras (vinho tinto)

Filtração por terras – Vinho Tinto								
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)	IC i	IC f
VT3	0,20±0,00	1,32±0,00	43±1,15	97±1,15	42±0,00	97±1,15	7,08±0,04	7,25±0,01
VT7	0,28±0,00	1,65±0,00	20±0,00	111±1,15	20±0,00	111±1,15	10,83±0,01	10,66±0,03
VT10	0,17±0,00	0,29±0,00	39±1,15	117±1,15	40±0,00	111±1,15	5,10±0,02	5,17±0,03
VT11	0,33±0,00	0,69±0,00	41±1,15	125±1,15	41±1,15	122±0,00	6,32±0,01	6,16±0,02
VT12	0,16±0,00	0,30±0,00	37±1,15	129±1,15	40±0,00	129±1,15	7,34±0,01	7,49±0,01
VT13	0,25±0,00	0,31±0,00	33±1,15	118±0,00	31±1,15	121±1,15	7,92±0,01	8,00±0,00
VT14	0,35±0,00	0,84±0,00	43±1,15	73±1,15	45±1,15	71±1,15	15,59±0,01	16,51±0
VT15	0,31±0,00	0,47±0,00	43±1,15	91±1,15	45±1,15	93±1,15	7,74±0,03	7,82±0,03
VT15	0,43±0,00	0,64±0,00	45±1,15	94±0,00	45±1,15	94±0,00	7,76±0,00	7,74±0,01
VT16	0,45±0,00	1,19±0,00	38±0,00	87±1,15	39±1,15	87±1,15	8,45±0,04	8,36±0,00

Tabela V - Valores da concentração de oxigénio e da concentração de dióxido de enxofre livre e total do início e do final na etapa de filtração por terras (vinho branco)

Filtração por terras – Vinho Branco						
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)
VB1	0,33±0,00	1,01±0,00	29±1,15	153±1,15	29±1,15	154±0,00
VB1	0,33±0,00	1,34±0,00	29±1,15	153±1,15	29±1,15	154±0,00
VB2	3,91±0,00	3,97±0,00	34±0,00	149±1,15	35±1,15	158±0,00
VB3	1,32±0,00	2,95±0,00	34±0,00	135±1,15	34±0,00	137±1,15
VB4	2,50±0,00	3,40±0,00	34±0,00	163±1,15	34±0,00	165±1,15
VB5	2,61±0,00	3,75±0,00	36±0,00	95±1,15	38±0,00	93±1,15
VB6	0,22±0,00	1,06±0,00	28±0,00	178±0,00	28±0,00	178±0,00
VB6	0,22±0,00	0,83±0,00	28±0,00	178±0,00	28±0,00	178±0,00

Tabela VI - Valores da concentração de oxigénio, da concentração de dióxido de enxofre livre e total e do índice de cor do início e do final na etapa de receção (vinho tinto)

Receção – Vinho Tinto								
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)	IC i	IC f
VT3	1,32±0,00	1,46±0,00	42±0,00	97±1,15	42±0,00	109±1,15	7,25±0,01	7,32±0,01
VT14	0,84±0,00	1,25±0,00	45±1,15	71±1,15	42±0,00	75±1,15	16,51±0,23	15,50±0,08
VT15	0,44±0,00	0,68±0,00	45±0,15	94±0,00	42±0,00	98±0,00	7,74±0,01	7,76±0,01
VT16	0,30±0,00	0,77±0,00	35±1,15	79±1,15	34±0,00	79±1,15	8,51±0,04	8,48±0,02
VT17	1,19±0,00	3,13±0,00	24±0,00	85±1,15	26±0,00	87±1,15	8,57±0,00	8,67±0,01
VT18	0,28±0,00	0,69±0,00	44±0,00	95±1,15	39±1,15	111±1,15	7,94±0,04	7,96±0,01

Tabela VII - Valores da concentração de oxigénio e da concentração de dióxido de enxofre livre e total do início e do final na etapa de receção (vinho branco)

Receção – Vinho Branco						
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)
VB5	3,75±0,00	3,69±0,00	38±0,00	93±1,15	38±0,00	107±1,15
VB7	5,19±0,00	5,48±0,00	16±0,00	138±0,00	12±0,00	139±1,15
VB8	2,90±0,00	2,81±0,00	18±0,00	153±1,15	16±0,00	152±0,00
VB9	4,28±0,00	7,02±0,00	27±1,15	111±1,15	29±1,15	113±1,15
VB10	1,13±0,00	1,81±0,00	29±1,15	154±0,00	29±1,15	159±1,15
VB11	0,17±0,00	1,97±0,00	29±1,15	183±1,15	28±0,00	193±1,15

Tabela VIII - Valores da concentração de oxigénio, da concentração de dióxido de enxofre livre e total e do índice de cor do início e do final na etapa de após correção (vinho tinto)

Após correção - Vinho Tinto								
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)	IC i	IC f
VT3	1,46±0,00	1,64±0,00	42±0,00	109±1,15	45±1,15	111±1,15	7,32±0,01	7,77±0,44
VT14	1,25±0,00	1,92±0,00	42±0,00	75±1,15	65±1,15	102±0,00	15,50±0,08	15,29±0,08
VT16	0,77±0,00	1,09±0,00	34±0,00	79±1,15	40±0,00	89±1,15	8,48±0,02	8,31±0,02
VT17	3,13±0,00	2,29±0,00	26±0,00	87±1,15	39±1,15	100±0,00	8,67±0,01	7,91±0,00
VT18	0,69±0,00	1,39±0,00	39±1,15	111±1,15	46±0,00	117±1,15	7,96±0,01	7,58±0,05
VT19	0,53±0,00	0,86±0,00	37±1,15	115±1,15	58±0,00	137±1,15	6,45±0,03	6,22±0,11
VT20	0,87±0,00	0,95±0,00	37±1,15	125±1,15	59±1,15	145±1,15	6,47±0,02	6,30±0,21
VT21	0,80±0,00	0,66±0,00	39±1,15	129±1,15	51±1,15	139±1,15	6,84±0,02	6,93±0,03
VT22	0,95±0,00	1,53±0,00	31±1,15	97±1,15	43±1,15	110±0,00	13,22±0,04	12,13±0,08
VT23	0,51±0,00	1,06±0,00	40±0,00	85±1,15	41±1,15	90±0,00	9,00±0,00	8,56±0,01
VT24	0,33±0,00	2,50±0,00	38±0,00	97±1,15	42±0,00	103±1,15	7,80±0,03	7,96±0,05
VT25	0,35±0,00	0,58±0,00	34±0,00	93±1,15	41±1,15	105±1,15	8,14±0,04	8,20±0,03

Tabela IX - Valores da concentração de oxigénio e da concentração de dióxido de enxofre livre e total do início e do final na etapa de após correção (vinho branco)

Após correção – Vinho Branco						
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)
VB5	3,69±0,00	3,85±0,00	38±0,00	107±1,15	57±1,15	127±1,15
VB7	5,48±0,00	6,38±0,00	12±0,00	139±1,15	17±2,31	145±2,31
VB8	2,81±0,00	3,14±0,00	16±0,00	152±0,00	22±0,00	161±1,15
VB9	7,02±0,00	0,25±0,00	29±1,15	113±1,15	19±1,15	103±1,15
VB10	1,81±0,00	2,73±0,00	29±1,15	159±1,15	64±0,00	182±0,00
VB11	1,97±0,00	0,93±0,00	29±1,15	183±1,15	30±0,00	194±0,00
VB12	1,83±0,00	2,60±0,00	36±0,00	179±1,15	43±1,15	189±1,15

Tabela X - Valores da concentração de oxigénio, da concentração de dióxido de enxofre livre e total e do índice de cor do início e do final na etapa de filtração por placas (vinho tinto)

Filtração por placas - Vinho Tinto								
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)	IC i	IC f
VT14	1,92±0,00	1,26±0,00	65±1,15	102±0,00	66±0,00	97±1,15	15,29±0,08	14,70±0,18
VT16	1,09±0,00	1,90±0,00	40±0,00	89±1,15	60±0,00	96±0,00	8,31±0,02	7,69±0,04
VT17	2,29±0,00	1,42±0,00	39±1,15	100±0,00	58±0,00	116±0,00	7,91±0,00	7,91±0,00
VT18	1,39±0,00	1,44±0,00	46±0,00	117±1,15	61±1,15	127±1,15	7,58±0,05	7,37±0,02
VT19	0,86±0,00	1,35±0,00	58±0,00	136±0,58	63±2,31	151±1,15	6,22±0,11	6,34±0,07
VT21	0,66±0,00	0,96±0,00	51±1,15	139±1,15	59±1,15	149±1,15	6,93±0,03	6,72±0,06
VT23	1,06±0,00	1,77±0,00	41±1,15	90±0,00	68±0,00	111±1,15	8,56±0,01	7,87±0,00
VT24	2,50±0,00	1,68±0,00	42±0,00	103±1,15	59±1,15	123±1,15	7,96±0,05	7,37±0,07
VT25	0,58±0,00	0,57±0,00	41±1,15	105±1,15	58±0,00	125±1,15	8,20±0,03	8,09±0,03
VT26	0,75±0,00	1,17±0,00	32±0,00	107±1,15	59±1,15	128±2,00	10,51±0,02	10,66±0,11
VT27	1,12±0,00	1,45±0,00	59±1,15	143±2,31	67±1,15	146±0,00	6,44±0,01	6,53±0,18
VT28	0,60±0,00	1,26±0,00	38±0,00	129±1,15	57±1,15	147±1,15	7,53±0,06	7,36±0,01
VT29	1,90±0,00	2,22±0,00	45±1,15	139±1,15	58±0,00	148±0,00	7,49±0,12	7,18±0,02

Tabela XI - Valores da concentração de oxigénio e da concentração de dióxido de enxofre livre e total do início e do final na etapa de filtração por placas (vinho branco)

Filtração por placas – Vinho Branco						
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)
VB8	3,14±0,00	3,95±0,00	22±0,00	161±1,15	45±1,15	177±1,15
VB10	2,73±0,00	2,98±0,00	64±0,00	182±0,00	64±0,00	182±0,00
VB11	0,93±0,00	1,71±0,00	30±0,00	194±0,00	58±0,00	197±1,15

Tabela XII - Valores da concentração de oxigénio, da concentração de dióxido de enxofre livre e total e do índice de cor do início e do final na etapa de engarrafamento

Engarrafamento								
Vinhos	O₂ i (mg/L)	O₂ f (mg/L)	SO₂L i (mg/L)	SO₂T i (mg/L)	SO₂L f (mg/L)	SO₂T f (mg/L)	IC i	IC f
VT14	1,26±0,00	2,28±0,03	66±0,00	97±1,15	65±1,15	95±1,15	14,70±0,18	13,66±0,15
VT16	1,90±0,00	2,13±0,03	60±0,00	96±0,00	59±1,15	96±0,00	7,69±0,04	7,78±0,03
VT17	1,42±0,00	1,95±0,02	58±0,00	116±0,00	59±1,15	119±1,15	7,91±0,00	7,63±0,03
VT18	1,44±0,00	1,69±0,00	61±1,15	127±1,15	59±1,15	127±1,15	7,37±0,02	7,30±0,04
VT23	1,77±0,00	2,84±0,05	68±0,00	111±1,15	69±1,15	111±1,15	7,87±0,00	7,74±0,01
VT24	1,68±0,00	1,85±0,03	59±1,15	123±1,15	58±0,00	124±0,00	7,37±0,07	7,37±0,01
VB5	3,85±0,00	4,21±0,09	57±1,15	127±1,15	59±12,15	124±0,00	–	–
VB9	0,25±0,00	3,39±0,09	19±1,15	103±1,15	12±0,00	92±0,00	–	–
VB10	2,98±0,00	4,36±0,03	62±0,00	180±0,00	62±0,00	180±0,00	–	–
VB11	1,71±0,00	2,54±0,01	58±0,00	196±0,00	56±0,00	196±0,00	–	–

