Silva Lusitana ***14****(1): 101 - 111, 2006*
© EFN, Lisboa. Portugal

O Problema do Odor a Mofo nas Rolhas de Cortiça e Processos para a sua Redução/Eliminação

Carlos Pereira e Luís Gil
Investigadores Auxiliares
Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação. Unidade de Tecnologia da Cortiça, Estrada do Paço do Lumiar, nº22, 1649-038 LISBOA

Sumário. O presente artigo pretende detalhar o problema do odor a mofo nas rolhas de cortiça, um dos pontos mais problemáticos da indústria rolheira e vinícola mundial. A par da caracterização do problema apresentamos uma compilação dos principais métodos de eliminação/redução do odor a mofo desde a detecção do problema no princípio dos anos 80. Este trabalho resultou de uma pesquisa bibliográfica exaustiva em diferentes bases de dados (artigos e patentes), bem como do conhecimento do que é a realidade deste problema nas empresas. Pretende-se com este artigo divulgar os estudos e práticas sobre a eliminação/redução do odor a mofo nas rolhas de cortiça, a sua evolução ao longo do tempo, bem como uma última abordagem feita pelos autores a este problema que poderá ser uma contribuição muito importante para a eliminação/redução do problema acima citado.
Palavras-chave: 2,4,6-tricloroanisole; TCA; tratamento; cortiça; rolhas

The Problem of Cork Taint In Cork Stoppers and the Process for their Elimination/Reduction

Abstract. This paper intends to detail the problem of cork taint in cork stoppers, which is one of the most sensitive points in the worldwide cork and wine industry today. Based on the characterization of this problem we present a compilation of the main methods for the elimination/reduction of cork taint since its detection in the 1980's. This work is a result of exhaustive bibliographical research in different databases (articles and patents), as well as knowledge gathered from the companies involved in the reality of this problem. This article intends to divulge the practical studies on the elimination/reduction of cork taint in the cork stoppers, its evolution in time, as well as the last references made to this problem. This could be a very important contribution towards the elimination/reduction of the cited problem. .
Key words: 2,4,6-trichloroanisole; TCA; treatment; cork; stoppers

Le Problème du Goût de Bouchon des Bouchons en Liège et les Procédés de Réduction/Elimination

Résumé. Cet article prévoit de détailler le problème du goût de bouchon dans les bouchons en liège, un des points les plus sensibles des industries qui fabrique des bouchons en liège et du vin. Dans le même temps nous caractérisons le problème et présentons une compilation des méthodes principales d'élimination/réduction du goût de bouchon depuis la détection du problème dans les années 80. Ce travail a résulté d'une recherche bibliographique épuisante

1º Autor E-mail: carlos.pereira@ineti.pt

dans différentes bases de données (des articles et des brevets), aussi bien que de la connaissance de la réalité du problème au niveau des compagnies. On prévoit, avec cet article, de divulguer les études pratiques sur l'élimination/réduction du goût de bouchon dans les bouchons en liège, son évolution au cours du temps, de même q'une dernière référence faite à ce problème par les auteurs et qui pourrait être une contribution très importante pour l'élimination/ /réduction du problème.
Mots clés: 2,4,6-trichloroanisole; TCA; traitement; liège; bouchons

Gosto e/ou aromas prejudiciais em bebidas

O problema relacionado com aromas e gostos é complexo. Estes gostos e/ou aromas são descritos de vários modos, por exemplo como de papel húmido, produtos químicos, madeira bolorenta, etc. Campanhas organizadas têm até sido responsáveis pela retracção de certos mercados, pelo aumento das rejeições e por um "clima" anti-cortiça. De qualquer modo, é um problema importante, nomeadamente no caso do champanhe, em que se estimou, há alguns anos, que a percentagem de garrafas atingidas por este defeito atingia entre 0,5 e 2%, o que para uma produção anual de 200 milhões de garrafas corresponde a 1 a 4 milhões de garrafas. Sendo o principal responsável (estimado em mais de 80% dos casos) pelos gostos e sabores do vinho, o TCA não é tóxico nem perigoso para o ser humano nas concentrações em que normalmente se encontra no vinho (partes por bilião) mas deprecia bastante o produto a consumir (GIL, 2002).

Existem inúmeras referências sobre a intensidade dos gostos e aromas nos vinhos correntes, nomeadamente o designado "gosto a rolha", umas mais exageradas, outras menos, variando de 1% a 8%. Por exemplo, numa prova do Wine Challenge de 1996, em que foram testadas 6.000 garrafas, 6,3% tinham problemas. Um veterano provador de vinhos refere que estes valores eram de 8% há alguns anos, mas actualmente situam-se nos 2-4%, embora haja referências muito recentes que baixem este valor para apenas 0,3%. Estimou-se há alguns anos que os custos relativos a 2% de produtos desperdiçados corresponderiam a cerca de 560 milhões €/ano na Europa. A nível mundial chegou-se a falar em 10 biliões USD. Como se pode verificar, trata-se de um problema economicamente importante, associado à melhoria da qualidade dos vinhos produzidos, mais refinados e menos "mascaradores" de contaminantes, e ao maior conhecimento e exigência dos consumidores (GIL, 1998).

Cuidados actuais da indústria rolheira

Embora os produtores de cortiça utilizem vários procedimentos de esterilização das rolhas durante o processamento e a embalagem, pode haver pontos secundários de contaminação; as rolhas esterilizadas podem ser misturadas com rolhas contaminadas ou mesmo os pavimentos ou paletes de madeira no transporte podem estar contaminados. Quando os bolores encontram condições propícias de temperatura e humidade começam a desenvolver-se e os subprodutos do seu desenvolvimento podem formar derivados do TCA, o principal agente dos gostos e/ou aromas.

Algumas rolhas, as marcadas e tratadas, são ainda submetidas ao tratamento de esterilização por agentes

químicos, sendo por vezes embaladas em sacos impermeáveis (geralmente de 1.000 a 1.500 rolhas), onde previamente se efectuou o vácuo, por vezes em atmosfera de dióxido de carbono, o que reduz drasticamente a contaminação superficial por fungos. Mais habitualmente emprega-se dióxido de enxofre gasoso, que com doses correctas (p.e. 0,65-1 mg/rolha) não tem suscitado problemas (GIL, 1998).

Na presença de cloro ou compostos clorados alguns dos microorganismos existentes na cortiça podem dar origem a compostos clorados do tipo TCA. A redução/eliminação dos microorganismos pode contribuir para a diminuição dos "gostos/aromas a rolha", mas não influencia a quantidade de TCA que estiver presente na cortiça. A nível da esterilização das rolhas, verificou-se que os vapores das colas de colmatagem podem ter acção germicida, enquanto que o ácido oxálico e o hipoclorito de sódio têm efeito bactericida, mas são pouco activos a nível fungicida (estando o tratamento que usa estes dois compostos actualmente proibido pelo Código Internacional das Práticas Rolheiras), ao contrário do formaldeído e do anidrido sulfuroso (GIL, 1998).

O TCA e o estado da arte relativo à sua redução/eliminação

O TCA é dificilmente removido devido em primeiro lugar à sua fraca volatilidade (ponto de ebulição = 240ºC) e por outro lado devido às características intrínsecas da cortiça: impermeabilidade a gases e líquidos, isolante térmico e eléctrico e absorvedor acústico e vibrático. Desde a identificação do principal responsável pelo gosto e sabor a mofo do vinho, o TCA, que se têm divulgado vários métodos com o objectivo de eliminar este problema na rolha de cortiça.

Os métodos de eliminação do TCA publicados utilizam diferentes processos: químicos, físicos, físico-químicos e biológicos. Uns focalizam a atenção na eliminação das causas – eliminação dos microorganismos presentes e/ou presença de agentes clorados, enquanto outros métodos actuam directamente sobre os níveis de TCA presentes na cortiça.

Processos de desodorização por extracção/lavagem com solventes

Vários são os métodos que fazem incidir a resolução do problema do odor a mofo na remoção do TCA quer por extracção com diferentes solventes quer pelo simples aumento da temperatura da cortiça. Para cada um apresentamos um breve detalhe:

A desodorização por aquecimento da cortiça: neste método a cortiça é aquecida a 80ºC durante 6 a 8 horas após o qual as substâncias que provocam os odores são parcial ou totalmente evaporadas. No entanto, o problema é que o TCA está especificamente adsorvido pelos compostos macromoleculares que constituem a cortiça como a celulose, a lenhina e a suberina sendo dificilmente desorvido a seco, por evaporação. Outro dos problemas está relacionado com o facto da cortiça ser um bom isolante térmico o que implica um tratamento a uma temperatura muito elevada para se atingir no interior a temperatura desejada. O elevado aquecimento exterior da cortiça provoca deterioração das suas características e a sua retracção exterior não deixando "escapar" os compostos do seu interior;

O ácido cítrico é utilizado como solvente na desodorização. Neste processo a cortiça é introduzida numa solução de ácido cítrico a 3% v/v. durante 3 a 5 min. Este efeito de desodorização perdura por um curto espaço de tempo já que, devido à fraca adsorsão de líquido pela cortiça, a solução de ácido cítrico só atinge uma pequena camada próxima da superfície. Após o tratamento, o 2,4,6-TCA presente na camada mais interna da cortiça poderá migrar para o exterior provocando o mesmo odor (GIL, 1998);

O contacto com vapores de etanol em determinadas condições é igualmente um método de desodorização. A cortiça é introduzida numa atmosfera de etanol, com uma temperatura entre 18 e 24ºC, durante 1 mês. Mais uma vez temos os mesmos inconvenientes encontrados no caso do método que utiliza o ácido cítrico (KONISHI, 1992);

A extracção com n-pentano em Soxhlet é outros dos métodos referenciados para a remoção do TCA presente na cortiça. Este método é bastante eficiente removendo todo o TCA presente na superfície externa e interna da rolha. É um método usado na análise laboratorial aquando da determinação dos teores em TCA. No entanto como técnica industrial é extremamente cara e acarreta alguns riscos tanto a nível de manuseamento de alcanos como de possíveis contaminações da cortiça com o solvente (BARKER, 2001);

Um método de remoção dos odores da cortiça, patenteado por KONISHI *et al.* (1992), utiliza o vapor de água para retirar os compostos responsáveis pelos gostos e cheiros, nomeadamente o TCA. A aplicação do vapor às pranchas de cortiça é realizado dentro um recipiente com pressão (igual ou superior a 1 atm) e temperatura (igual ou superior a 100ºC) controlados.

Os processos de extracção de odores da cortiça utilizando solventes orgânicos tem vindo a sofrer várias melhorias traduzindo-se num aumento da eficácia destes processos. LUMIA *et al.* (2001) patentearam um processo para tratamento e extracção dos compostos orgânicos da cortiça utilizando um fluido denso sob pressão (10 a 600 bars), a uma temperatura entre os 10 e os 120ºC. Nestas condições o fluído de extracção encontra-se num estado supercrítico conseguindo-se uma extracção selectiva dos odores da cortiça não afectando significativamente a sua estrutura. Este é um processo muito oneroso pois implica elevados custos na aquisição e instalação de uma unidade industrial de produção de fluído num estado supercrítico.

Outro processo patenteado (Patente nº WO 03041927) de extracção dos odores da cortiça utiliza uma mistura álcool/ /água no estado de vapor (Bordado, 2003). É um processo semi-contínuo onde a mistura anteriormente mencionada é vaporizada e direccionada para entrar em contacto com a cortiça a uma temperatura entre 25 e 100ºC e dentro de um intervalo de pressões de 0,01 a 2 bar.

Uma empresa corticeira e outra empresa ligada à produção de equipamento para o fabrico de vinho, ambas nacionais, conceberam e executaram um protótipo para uma instalação de tratamento de rolhas de cortiça - autoclave rotativo - para eliminar o cheiro a mofo do vinho, tentando eliminar o TCA das rolhas. O tratamento inclui a imersão das rolhas em etanol e numa solução sulfurosa (esterilizante) seguindo-se uma secagem final.

Outro processo industrial utilizado na redução/eliminação do TCA é o processo

INOS II conhecido pelo processo de extracção hidrodinâmica (AMORIM, 1996). Este tratamento é aplicado por uma empresa a discos de cortiça e consiste no contacto de água quente com os discos de cortiça em autoclave aplicando diferentes pressões (absorção/ /desorção) e aplicando vácuo para remoção da água do interior da cortiça.

A extracção supercrítica é igualmente uma técnica estudada na remoção do TCA das rolhas de cortiça. TAYLOR *et al.* (2000) ensaiaram a extracção supercrítica de rolhas de cortiça utilizando CO_2 e concluíram estar perante um processo rápido e quantitativo de extracção do TCA de matrizes sólidas complexas como é o caso da cortiça.

Recentemente foi motivo de pedido de patente mundial (CIONI, 2001) um processo físico-químico para remoção do odor a mofo e dos odores de um modo geral em materiais de cortiça. Este processo utiliza uma suspensão aquosa de carvão activado obtida a partir do coco. A lavagem da cortiça com esta suspensão elimina os odores a mofo bem como outros odores.

Processos de esterilização com radiação

Tendo-se identificado o TCA em 1982 como o principal agente do odor a mofo, é dois anos mais tarde que ZEHNDER (1984) publica um estudo sobre a irradiação de rolhas de cortiça com o objectivo de prevenir a conversão do 2,4,6-triclorofenol em 2,4,6-tricloroanisol através dos microorganismos por biometilação (esterilização). Uma das grandes desvantagens desta técnica é a não remoção do TCA que se encontra na estrutura interna da cortiça. Ao diminuir a contaminação microbiológica diminui-se a probabilidade da formação do TCA, sendo este um método indirecto para a sua redução/eliminação.

Um pouco mais tarde BOTELHO *et al.* (1988) efectuou um estudo preliminar sobre a utilização da radiação gama na esterilização das rolhas de cortiça. O estudo incidiu sobre a determinação da resistência à radiação gama dos vários microorganismos presentes na rolha bem como o nível de esterilização que poderá ser alcançado com esta técnica. Os bolores foram a contaminação mais importante encontrada nas amostras estudadas. Com doses de 15 kGy o nível de esterilização que é possível assegurar é equivalente à probabilidade de encontrar-mos uma rolha não esterilizada em dez mil. O processo consiste na utilização de um isótopo radioactivo (Cobalto 60) instalado num sistema de geometria adequada (irradiador) e isolado do exterior. Os produtos a tratar são colocados em contentores que seguem um percurso nas proximidades do irradiador ou fonte, recebendo a dose necessária ao efeito desejado. Estes autores mostraram que a esterilização através da exposição à radiação gama é uma técnica eficiente e simples no processo de esterilização. Não foram feitos estudos mais aprofundados nomeadamente ligados ao comportamento do TCA nem à qualidade da rolha de cortiça após o tratamento.

A esterilização pode ainda ser efectuada com utilização de óxido de etileno como atmosfera e exposição durante determinado tempo à radiação no ultravioleta, na altura do engarrafamento. Outra das hipóteses para a esterilização é a utilização de radiação ionizante (GIL, 2002).

Actualmente existe também um processo (JAGER, 1999), designado por DELFIN (Direct Environmental Load

Focused INactivation), que tem por objectivo eliminar o "gosto a rolha", estando já a ser usado numa empresa do sector. Enquanto que os sistemas tradicionais apenas aquecem a superfície das rolhas, o novo método, ao basear-se no princípio das microondas, faz com que as ondas electromagnéticas penetrem na cortiça, aquecendo-a, assim como aos microorganismos aí presentes, através do aquecimento da água existente em ambos, facto de que resulta na morte destes últimos e na evaporação das contaminações químicas e dos odores estranhos. Este processo é aplicado quer às rolhas em raça, quer às rolhas após lavação. O sistema compreende um cilindro de grandes dimensões com tapetes de movimentação das rolhas e sistemas de extracção dos voláteis, tendo vários magnetrões ao longo do corpo (800 W), com um tempo de residência de cerca de 20 minutos, atingindo-se uma temperatura de cerca de 38ºC.

Alguns estudos têm sido feitos sobre o comportamento do TCA e da cortiça sob influência de radiação – no caso um feixe de electrões. CARERI *et al.* (2001) avaliaram o comportamento de soluções de TCA sob influência de um feixe de electrões de diferentes intensidades, na presença de cortiça. Os resultados obtidos mostraram que, sob o efeito de um feixe de electrões, o TCA é degradado para intensidades entre os 25-50 kGy. Os produtos de degradação são fundamentalmente mono e dicloro-anisóis. O elevado grau de degradação do TCA e a baixa percentagem dos subprodutos em conjugação com a ausência de toxicidade destes subprodutos permite concluir que a técnica de irradiação permite reduzir a quantidade de TCA em soluções alcoólicas deste composto. No entanto, nada é referido em relação à aplicação a rolhas de cortiça natural, onde outras substâncias podem ser interferentes, e com outras gamas de radiação.

MAZZOLENI *et al.* (2000) verificaram que a irradiação com feixe de electrões de cortiça (10 kGy) controlava uma série de populações de fungos. A irradiação da cortiça com 1000 kGy diminuía o teor dos ácidos cafeico, cumárico e ferúlico (fenólicos). Por outro lado, os hidrocarbonetos saturados aumentavam, tendo também relatado a diminuição de cloroanisóis e de compostos relacionados. A cortiça é muito estável à radiação, e doses de 1000 kGy produzem alterações muito pequenas (www.isotron.co.uk/html/iff_rcp.htm - (ISOTRON, 2003)). A patente alemã (MAZZOLENI, 2001) refere que o TCA é removido da cortiça usando este tipo de radiação, mas as experiências são feitas em solução e não tendo como matriz de suporte a cortiça. Não é feita referência ao uso de irradiação gama.

É sabido que a tecnologia de irradiação gama é diferente da de feixe de electrões, sendo a primeira mais penetrante e adequada para aplicação a materiais embalados com alguma dimensão, como é o caso das caixas de cartão contendo sacos com rolhas de cortiça ou géneros alimentares, permitindo que todo o material no interior sofra esse tratamento. Em locais em que já existam instalações de radiação gama não será necessário construir novas instalações para feixes de electrões.

Um fabricante, a empresa Advanced Electron Beams (www.advancedelectronbeams.com/) refere a utilização da tecnologia de feixe de electrões para a destruição de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e eliminação de odores. Outra referência (www.iba-sni.com/qe-beam.asp) refere a utilização da tecnologia de feixe de electrões para a esterilização de produtos

farmacêuticos.

Uma máquina especifica para o tratamento de rolhas de cortiça com o objectivo de eliminar os compostos responsáveis pelo odor a mofo e no mesmo tempo esterilizar a cortiça foi proposta por DUPUY *et al.* (DUPUY, 2002). A máquina tem uma tremonha onde são carregadas as rolhas que depois são obrigadas a entrar em contacto com água imediatamente antes de passarem num campo eléctrico de alta frequência gerado entre dois eléctrodos ligados a um gerador. O objectivo é provocar o aquecimento e evaporação da água que está em contacto com a rolha possibilitando não só a esterilização mas também um certo grau de desodorização das rolhas.

Processos químicos de esterilização/ desodorização

Foi estudado um método para a esterilização das rolhas por exposição destas a um antibiótico (natamicina ou antimicina) contido numa emulsão, com aplicação em tambor rotativo (FLEISCHER, 1980). As rolhas assim tratadas eram colocadas em sacos durante 6 meses. Foram de seguida testadas em garrafas durante 2 anos com resultados positivos. Este é um método aparentemente eficaz para resolver o problema microbiano não apresentando nenhuma solução para remoção do TCA que se encontra dentro da estrutura da rolha.

A patente portuguesa PT 86782 (SCHATZLEIN, 1988) descreve a utilização de água ozonizada ou uma emulsão de silicone ozonizada como tratamento para desodorização/esterilização da cortiça. Este tratamento é feito a temperaturas abaixo dos 30ºC e a concentração do ozono não deverá ser inferior a 1 mg/L de água ou emulsão. Os inconvenientes já apontados para o caso de métodos que se baseiam na difusão de soluções dentro da estrutura da cortiça colocam-se também neste caso.

A utilização de uma solução alcalina de peróxido de hidrogénio na oxidação do TCA é também um método de esterilização. A patente portuguesa PT 89361 (ZUCCHINI, 1993) descreve um processo para o branqueamento e esterilização de artigos de cortiça tratando-os com uma solução alcalina de peróxido de hidrogénio (10-300 g de peróxido de hidrogénio por litro de solução) até se atingir uma taxa de impregnação de 0,05 g H_2O_2/100 g de cortiça. A cortiça tratada é seca sujeitando-a a uma fonte de radiação ultravioleta durante no mínimo 2 horas, a comprimentos de onda que variam entre 200 – 350 nm. Este tratamento é eficaz somente para a parte mais exterior da cortiça. Passado algum tempo sobre o tratamento, o TCA que se encontra nas camadas mais internas da cortiça terá tendência a migrar para a superfície reproduzindo o efeito negativo do odor a mofo.

O silicone é usado como barreira à migração do TCA que se encontra na camada mais externa da cortiça para os materiais que estão em contacto, servindo ao mesmo tempo de obstáculo à absorção do TCA por parte da cortiça. A patente mundial (WATKINS, 1997) descreve a utilização do silicone como revestimento da rolha prevenindo a absorção/desorção do TCA. O revestimento pode ser aplicado num banho de silicone preferencialmente com agitação por ultra-sons para melhorar a penetração do silicone nos poros da cortiça. Como tratamento prévio ao

revestimento, a cortiça poderá ser extraída com um ou mais solventes reduzindo assim a concentração do TCA presente na cortiça. Um outro processo descrito na literatura (MACCHI, 1998) descreve a utilização de um material plástico impermeável a líquidos para revestir a parte da rolha em contacto com o líquido, no caso vinho. Estes métodos, no entanto não evitam que o TCA exterior contamine superficialmente as rolhas revestidas.

Numa informação fornecida por uma empresa produtora de rolhas de cortiça (FERREIRA, 2001), é descrito um novo processo de destruição do TCA, apelidado de "Processo Avançado de Oxidação". Este processo baseia-se na produção *in situ* de radicais hidroxilo altamente reactivos a partir de peróxido de hidrogénio em presença de radiação ultravioleta. Estes autores concluíram que existe destruição de pelo menos parte do TCA presente na cortiça. A presença no meio reaccional de determinados constituintes da cortiça inibe a reacção dos radicais livres com o 2,4,6-TCA.

Outros processos de esterilização

A utilização de enzimas para inactivar fenóis é uma solução de redução/eliminação dos odores e gostos que está a ser comercializado pela empresa NOVOZYMES (CONRAD, 1999). A SuberaseT é uma fenol-oxidase que polimeriza fenóis os quais, deste modo não têm qualquer impacto do ponto de vista organoléptico.

PEREIRA *et al.* (2000) avaliaram o papel do fungo *Chrysonilia sitophila* (Montagne) *von Arx*. na qualidade organoléptica da cortiça e concluíram que a presença deste fungo poderá inibir o desenvolvimento de outras populações referenciadas como capazes de conferir à cortiça e ao vinho odores e sabores desagradáveis.

Novo método para tratar rolhas contaminadas com TCA – esterilização/ desodorização

Um estudo recente (GIL, 2003) veio retomar a importância dos tratamentos com radiação gama na resolução dos problemas do odor a mofo da cortiça eliminando não só o TCA presente mas e em simultâneo esterilizando a cortiça, contribuindo deste modo para a eliminação da fonte dos problemas (microorganismos). Este estudo veio demonstrar ser possível eliminar ou transformar o TCA, total ou parcialmente, em rolhas de cortiça ou outros produtos contaminados com esse composto, usando radiação gama com uma dose tal que permita a degradação molecular da molécula de TCA, transformando-a em resíduos moleculares que não possuem as mesmas características organolépticas negativas. Este processo, ao ser aplicado a rolhas embaladas prontas a utilizar, dentro das próprias embalagens seladas e não permitindo posterior contaminação, garantem a eliminação/diminuição do problema até ao engarrafamento (ou consumo no caso de produtos alimentares), o que constitui uma enorme vantagem em relação aos processos da arte anterior.

No caso das rolhas vendidas como produto final (superficialmente acabadas, embaladas em sacos de polietileno, colocados em caixa de cartão, com o número de rolhas por caixa de cerca de 5000-6000) estas podem ser tratadas embaladas e prontas a expedir dada a capacidade de penetração da radiação

gama e as dimensões usuais destas caixas (cerca de 0,5 x 0,5 x 0,5 m).

Os produtos a tratar são colocados numa instalação (não pertencente ao fabricante de rolhas, previsivelmente sob a forma de prestação de serviços, não acarretando alterações aos processos de fabrico já implantados) já embalados e pronto a seguirem para o cliente. São de seguida sujeitos a irradiação gama, por exemplo, um isótopo radioactivo (por exemplo, Cobalto 60), de modo a receber a dose necessária para a degradação molecular do TCA.

Para além das rolhas de cortiça natural, este processo pode também ser aplicado a pranchas de cortiça ou a granulado de cortiça, ou seja, a material suberoso numa fase intermédia de produção de rolhas, seja de cortiça natural sejam rolhas técnicas (de aglomerado ou aglomerado e discos). Paralelamente este processo pode ainda ser aplicado a produtos alimentares, preferencialmente embalados.

Conclusão

Os processos que têm como operação base a extracção possuem um problema associado às características da cortiça que é a sua quase impermeabilidade a líquidos e gases. Esta característica faz com que as operações de extracção sejam muito pouco eficientes. A extracção com alguns solventes orgânicos tem um risco acrescido para o consumidor e de uma maneira geral para o meio ambiente.

A cobertura da rolha com uma camada de polímero para impedir a desorpão/absorção do TCA tem um inconveniente muito grande ao nível das propriedades da própria podendo-lhe alterar as suas propriedades físico--mecânicas após aplicação na garrafa. Neste caso temos ainda o potencial problema de passagem de contaminantes do polímero para o meio líquido em contacto ou mesmo um problema de duração da camada de revestimento.

A esterilização de um modo genérico acaba com os microorganismos responsáveis pelo odor a mofo mas não tem qualquer influência sobre as quantidades de TCA que possam já existir na cortiça aquando do tratamento.

O tratamento com radiação gama é aquele que consegue num único passo esterilizar e reduzir ou mesmo eliminar o TCA das rolhas de cortiça. Uma das grandes vantagens da radiação gama em relação ao feixe de electrões é a sua mais elevada penetração o que permite que o tratamento seja efectuado na fase final do processo de produção da rolha quando esta já está devidamente acondicionada e embalada.

Se tivermos em atenção que são produzidas mais de 15 biliões de rolhas por ano, mesmo uma pequena percentagem deste valor pode ter graves implicações económicas, sobretudo em vinhos e champanhes de alto valor comercial. Além disso este problema tem sido um dos principais cavalos de batalha dos produtores de outros sistemas de vedação de garrafas (rolhas de plástico, cápsulas de enroscar) contra a rolha de cortiça.

Saliente-se que Portugal é o maior produtor e transformador mundial de cortiça e, relativamente às rolhas, com um valor de exportação superior a 600 milhões euros/ano, e que uma alteração no consumo de rolhas de cortiça, suporte do sector corticeiro, poderia alterar drasticamente este sector, que emprega mais de 20000 pessoas e tem uma importância económica e social fundamental no nosso país.

Este processo visa acabar com esse problema, ou reduzi-lo a um valor desprezável. Tem também a grande vantagem de ser aplicado no final do processo, não podendo as rolhas vir a serem contaminadas antes do engarrafamento devido à produção. Deste modo os produtores de rolhas poderiam dar maiores garantias e apresentar um produto com maior valor acrescentado relativamente aos sistemas de vedação concorrentes e ainda para mais com uma tecnologia desenvolvida a nível nacional, por um Laboratório do Estado e a colaboração de duas empresas nacionais.

Bibliografia

AMORIM, 1996.Technical advances in Cork Processing. http://www.corkfacts.com/pdffiles/tech_advances.pdf.

BARKER, D., CAPONE, D., POLLNITZ, A., MCLEAN, H., FRANCIS, I., OAKEY, H., SEFTON, M., 2001. Absorption of 2,4,6-trichloroanisole by wine corks via the vapour phase in an enclosed environment. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **7**(1) : 40-46.

BORDADO, J., MARQUES, J., GONÇALVES, M., ALLEGRO, I., MESQUITA, A., FILIPE, R., 2003. *New process for treating cork stoppers or planks for the reduction of strange aromas, namely 2,4,6-trichloroanisole*. WO03041927.

BOTELHO M.L., ALMEIDA-VARA E., TENREIRO R., ANDRADE M.E., 1988. Searching for a strategy to Gamma-Sterilize Portuguese Cork Stoppers – Preliminary Studies on Bioburden, Radioresistance and Sterility assurance Level. *Radiation Physics and Chemistry* **31**(4-6) :775-781.

CARERI M., MAZZOLENI V., MUSCI M., MOLTENI R., 2001. Study of Electron Beam Irradiation Effects on 2,4,6-Trichloroanisole as a Contaminant of Cork by Gas Chromatography – Mass Spectrometry. *Chromatographia* **53** (9-10) : 553-557.

CIONI, G., 2001. *Physical Chemical method to remove the cork taste and in general anomalous smells of cork materials*. WO0141989.

CONRAD, L., SPONHOLZ, W., BERKER, O., 1999. *Treatment of Cork with a Phenol oxidising enzyme*. WO9958309.

DUPUY, P., ROCHE, M., 2002. *Machine intended for treating cork stoppers*. WO02068311.

FERREIRA, J., GONZAGA, G., 2001. Advances in the Chemical Destruction of 2,4,6-TCA. *http://www.corkmasters.com/PDF/ADVANCESINTHECHEMICALDESTR.pdf*.

FLEISCHER, K., 1980. *Means and procedures for the sterilization of cork*. DE3035646.

GIL, L., 1998. CORTIÇA – *Produção, Tecnologia e Aplicação*. Edição do Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial.

GIL, L., 2002. *A rolha de cortiça e a sua relação com o vinho*. Ed. APAFNA – Agrupamento de Produtores Agrícolas e Florestais do Norte Alentejo.

GIL, L., PEREIRA, C., 2003. *Processo para a eliminação / redução de compostos com gosto/odor a mofo em materiais para contacto com alimentos e bebidas, e em alimentos e bebidas*. PT103006.

ISOTRON, 2003. *www.isotron.co.uk/html/iff_rcp.htm*.

JAEGER, J., 1999. *Cork Sterilization and decontamination process employing microwaves*. WO9937334.

KONISHI I., TAJIMA R., TSUTSUMI T., 1992. *Method for deodorization of Cork*. US 5,174,956.

LUMIA, G., PERRE, C., ARACIL, J., 2001. *Method for treating and extracting cork organic compounds, with a dense fluid under pressure*. WO0123155.

MACCHI, P., 1998. *Rolha de cortiça protegida*. PT102113.

MAZZOLENI, V., MOLTENI, R., FURNI, M., MUSCI, M., 2000. Effect of accelerated electron beam irradiation on cork used for stopper production. *Ind. Bevande* **29** (167) : 247-257.

MAZZOLENI, V., MOLTENI, R., FURNI, M., MUSCI, M., 2001. *Redução do gosto/odor a rolha em vinho e outras bebidas usando irradiação por feixe de electrões*. DE10022535.

PEREIRA, C., PIRES, A., VALLE, M., BOAS, L., MARQUES, J., ROMAO, M., 2000. Role of Chrysonilia sitophila in the quality of cork stoppers for sealing wine bottles. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **24**(4) : 256-261.

SCHATZLEIN, R., 1988. *Processo para a esterilização de rolhas de cortiça para garrafas*. PT86782.

TAYLOR, M., YOUNG, T., BUTZKE, C., EBELER, S., 2000. Supercritical Fluid Extraction of 2,4,6-Trichloroanisole from Cork Stoppers. *J. Agri. Food Chem.* **48**(6) : 2208-2211.

WATKINS, S., 1997. *Coated cork stopper.* WO9711894.

ZEHNDER, H.J., BUSER, H.R., TANNER, H., 1984. Cork Taint Formation in Wine and Its Prevention by an Irradiation Treatment of the Corks. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **80** (7) : 204-207.

ZUCCHINI, G., DONATI, A., 1993. *Processo para o branqueamento e esterilização de artigos de cortiça e artigos de cortiça branqueados pelo referido processo*. PT89361.

Entregue para publicação em Dezembro de 2003
Aceite para publicação em Março de 2004