

04. O COMBATE AO 2, 4, 6 TRICLOROANISOL TCA

O limite de percepção de TCA é variável de acordo com o consumidor, com o tipo de vinho, com a ocasião em que é consumido, entre outros factores.

É muito frequente o consumidor utilizar o termo “gosto a rolha” para descrever os desvios sensoriais relacionados com o descritor/gosto a mofo. No entanto, esta expressão é incorrecta porque, apesar da rolha de cortiça ser um possível veículo para a transferência de TCA para vinhos em garrafa, não é a única. De facto, a sua presença pode também associar-se a barricas onde o vinho estagiou, aos equipamentos enológicos utilizados no seu engarrafamento, às paletes de madeira usadas no seu transporte, etc

O TCA é um composto que não causa absolutamente nenhum problema à saúde humana.

Os conselhos práticos referidos neste manual são uma boa ajuda para prevenir a contaminação das suas rolhas e do vinho por TCA e outros compostos quimicamente próximos como, por exemplo, o Tetracloroanisol ou o Pentacloroanisol.

04.1 - Mecanismos de formação e contaminação do TCA

O TCA é um produto exógeno ao vinho, à madeira e à rolha de cortiça. Se estiver presente na atmosfera e esta entrar em contacto com barricas, rolhas de cortiça ou mesmo vinho, é facilmente adsorvido. Se presente na água, aquela adsorção também ocorrerá se este líquido entrar em contacto com os produtos atrás referidos.

No entanto, pode acontecer também que o TCA se forme directamente em alguns destes produtos, desde que estejam contaminados com clorofenóis, que são os principais precursores do TCA. Para a formação de clorofenóis, é necessário que uma substância que contenha fenol entre em contacto com uma fonte de cloro. Se, por exemplo, lavarmos uma barrica de madeira com um produto de limpeza que contenha cloro, estamos a aumentar a possibilidade para que isto aconteça. Da mesma forma, se lavarmos uma rolha de cortiça com cloro, estamos a potenciar o aparecimento eventual de clorofenóis. A indústria de cortiça banui

esta prática no processo de lavação das rolhas de cortiça há mais de 15 anos. Está expressamente proibida pelo Código Internacional de Práticas Rolheiras (CIPR) a utilização do cloro, ou de meios contendo este composto halogenado, em qualquer fase da fabricação de rolhas. Actualmente, preconiza-se a lavação de rolhas com peróxido de hidrogénio como meio para a desinfecção e branqueamento.

Os cloroanisóis são formados a partir de clorofenóis por acção de enzimas presentes na grande maioria, se não mesmo, em todos os fungos, com graus de actividade variáveis. Esses fungos podem ser encontrados na natureza e, potencialmente, na cortiça.

As boas práticas de fabricação de rolhas, nomeadamente períodos curtos de estabilização da matéria-prima após cozedura, e correcta gestão de todos os materiais que contactam com rolhas, reduzem a possibilidade da formação, daqueles compostos.

04.2 - Métodos de extracção, prevenção e controlo do TCA

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

04.2.1. - MÉTODOS PARA EXTRACÇÃO/NEUTRALIZAÇÃO DO TCA

A.

Novos sistemas de cozedura

B.

Destilação sob vapor controlado

C.

Volatilização por arrastamento em temperatura e humidade controladas

D.

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

E.

Extracção com CO₂ no estado supercrítico

04.

A

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

B

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

C

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

D

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

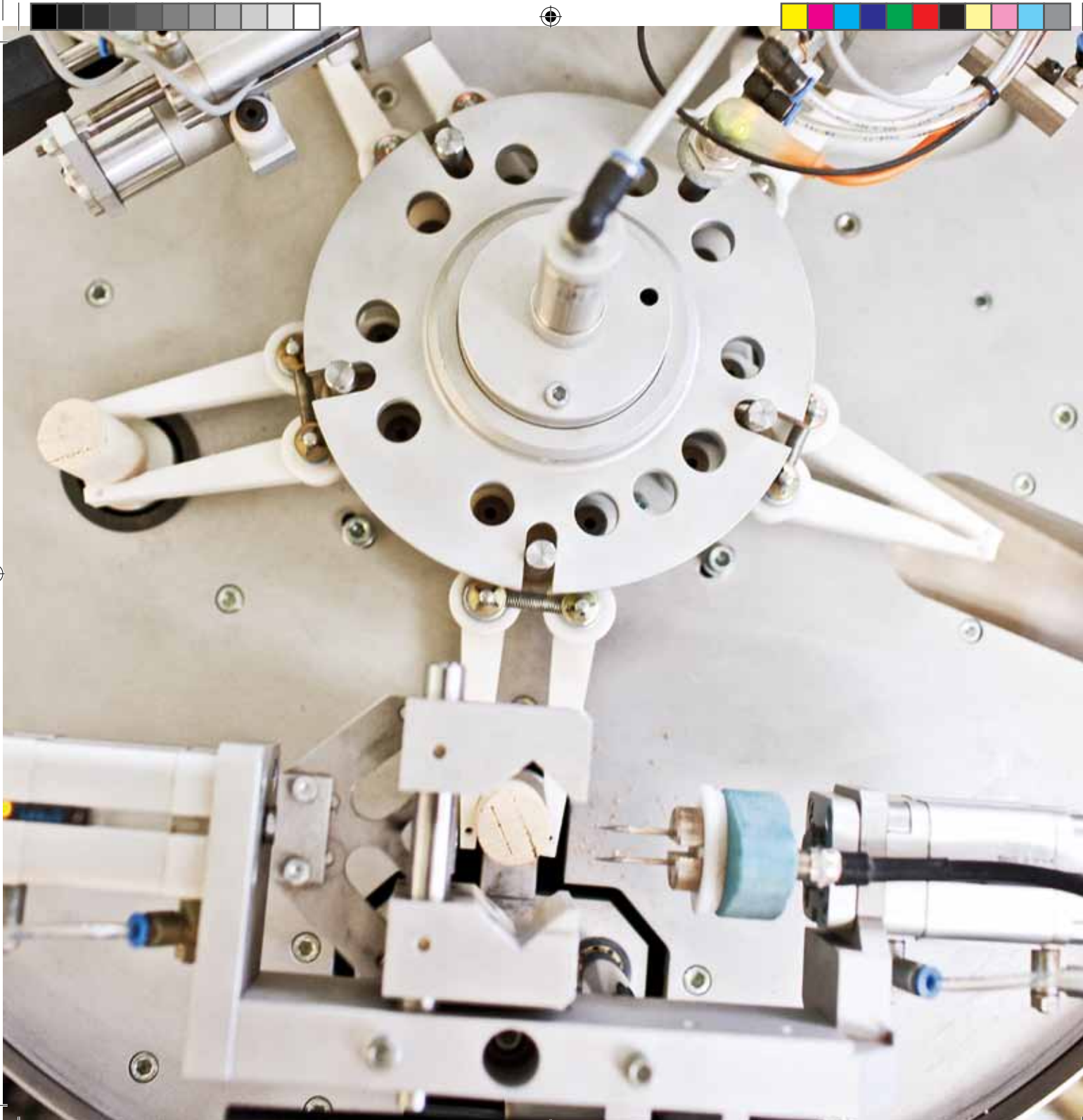
O processo permite o tratamento eficaz de rolhas de cortiça natural, preservando todas as suas propriedades físico-mecânicas pela combinação optimizada de temperaturas – próximas de 60°C – concentração de etanol na fase de vapor e introdução contínua de ar quente.

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

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

E

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





04.

04.2.2. - MÉTODOS DE PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE TCA

IONIZAÇÃO

A significativa redução da carga microbiana, contribui de forma significativa para a prevenção da formação de TCA (ver página 20). A ionização, processo esterilizante usado para diferentes materiais, é passível de ser usada em produtos de cortiça, contribuindo para a sua descontaminação microbiana.

MICRO-ONDAS

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

SYMBIOS

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

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

ACCÇÕES ENZIMÁTICAS

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





04.2.3. - MÉTODOS DE CONTROLO DO TCA

CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

(SPME-GC/MS, SPME-GC/ECD) (ISO 20752)

O Cork Quality Council (Conselho para a Qualidade da Cortiça), nos EUA, desenvolveu um projecto de investigação recorrendo à análise SPME-GC/MS e que permitiu usar equipamentos tecnologicamente complexos e muito sensíveis na quantificação de TCA em lotes de cortiça. Trata-se da combinação de técnica de microextração em fase sólida (SPME) com a cromatografia em fase gasosa (GC) adoptando preferencialmente a detecção por espectrometria de massa (MS), sendo também viável o uso de outros sistemas de detecção altamente sensíveis como a captura de electrões (ECD) (mais informação em www.corkqc.com).

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

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

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

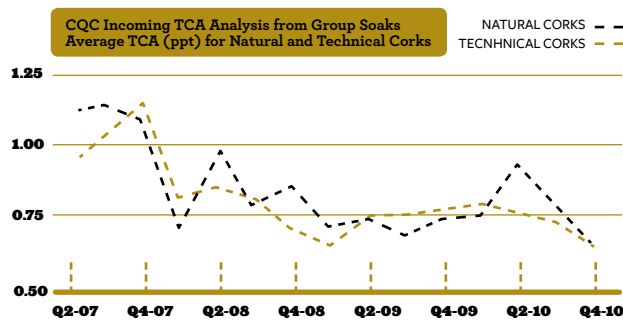
A quarta fase, procurou aplicar a metodologia laboratorial a uma ferramenta de controlo de qualidade comercialmente viável, tendo dado lugar à actual ISO 20752.

Em 2010, o CQC fez mais de 24 mil análises baseadas nesta Metodologia. Os resultados dos últimos nove anos mostram uma drástica redução dos níveis de TCA: na ordem dos 84 por cento. No período em análise mais recente, 93 por cento das amostras dos carregamentos de rolhas de cortiça natural remetiam para níveis inferiores a 1.0 ng/l e apenas 5 por cento apresentaram valores entre 1.0-2.0 ng/l.

As rolhas técnicas de cortiça começaram a ser testadas desde 2007. Os resultados obtidos da redução do TCA são similares aos das rolhas naturais (gráfico 2).



Gráfico 2 - Média de TCA (ng/l) para as amostras de rolhas naturais e técnicas



O método de quantificação de TCA desenvolvido pelo CQC é hoje utilizado pela grande maioria das empresas do sector e, também, pelas caves que fazem controlo de qualidade de rolhas, estando descrito na norma ISO 20752 tal como referido anteriormente.

ANÁLISE SENSORIAL

(ISO/PRF 22308)

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

Os processos curativos, preventivos e de controlo para TCA em produtos de cortiça têm contribuído de forma significativa para a melhoria qualitativa daqueles produtos e para a sua melhor imagem junto dos utilizadores, consumidores e críticos do vinho.

Alguns exemplos do que acabamos de referir estão expressos nas seguintes referências:

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

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

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

