



Desalcoolização Parcial de vinhos por Nanofiltração e Osmose Inversa

Efeito do nível de desalcoolização

Mariana Tareco Lança

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Viticultura e Enologia

Orientador: Licenciada, Olga Maria Carrasqueira Laureano

Co-orientador: Doutor, Fernando Manuel da Silva Gonçalves

Júri:

Presidente: Doutor Jorge Manuel Rodrigues Ricardo da Silva, Professor Associado do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Licenciada Olga Maria Carrasqueira Laureano, Investigadora Coordenadora do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Doutor Manuel José de Carvalho Pimenta Malfeito Ferreira, Professor Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Doutor Fernando Manuel da Silva Gonçalves, Investigador da ENOFISIS – Estudos Enológicos, Lda.

Lisboa, 2011

Agradecimentos

À Professora Olga Laureano pelo apoio e disponibilidade incansáveis, dando-me entusiasmo e motivação para desenvolver o presente trabalho. Ao seu empenho em ajudar-me e comigo partilhar o seu grande saber.

Ao Doutor Fernando Gonçalves pelo apoio e partilha do seu conhecimento, em especial sobre a área específica de membranas.

Ao Professor Jorge Ricardo da Silva pela colaboração durante o decorrer do mestrado.

À equipa do Laboratório Ferreira Lapa, em particular à D^a Graziela Rodrigues, pela sua dedicação e auxílio prestados sempre que necessário, durante a parte experimental do trabalho.

Aos meus colegas e amigos pela paciência e compreensão.

À minha família que me deu ânimo e força para terminar esta etapa da minha vida académica.

Ao meu sobrinho António que me fez sorrir e, que sem saber, me ajudou bastante.

Resumo

No presente trabalho pretende-se comparar as características dos vinhos (Branco e Tinto) desalcoolizados em 1,5% vol. e 3,0% vol. por Nanofiltração e Osmose Inversa, bem assim, o efeito do nível de desalcoolização nas características dos respectivos vinhos. O trabalho foi conduzido por etapas.

Determinou-se o fluxo de permeação e a rejeição ao álcool para os dois processos e, realizaram-se análises laboratoriais aos vinhos e permeados. Quantificaram-se os efeitos dos dois processos na qualidade do produto final e, bem assim, dos níveis de desalcoolização efectuados.

Os resultados obtidos sugerem algumas diferenças na prática dos dois processos de desalcoolização. No entanto, ambos implicam alterações nos parâmetros acidez total, acidez volátil, extracto seco, características da cor, SO₂ livre e total. Os parâmetros oscilam, na sua generalidade, em função do nível de redução de álcool efectuado.

A nível sensorial verificaram-se algumas alterações no vinho Branco, em particular com a desalcoolização por Osmose Inversa.

De acordo com as análises físico-químicas e sensorial, a desalcoolização até 3,0% vol. não descaracteriza o vinho inicial.

Palavras-chave: Vinho, Desalcoolização parcial, Nanofiltração, Osmose Inversa

Abstract

The aim of this work is to compare the characteristics of red and white dealcoholized wine in 1,5% vol. and 3,0% vol. by Nanofiltration and Reverse Osmosis, also knowing the effects of dealcoholization level in each wine characteristics. The present work was leaded by stages.

The permeate flux and the alcohol rejection were determined in two processes.

Standard lab analysis was conducted and the effects of the two processes and the two reductions of alcohol levels in the final product were quantified.

The results suggest some differences with the practise of the two dealcoholization processes. However, both processes implicate changes on parameters of total acidity, pH, volatile acidity, dry extract, colour characteristics, free and total SO₂. In general, the parameters oscillate in function of the reduction of alcohol level.

Some changes were identified on a sensory analysis on white wine, especially by Reverse Osmosis.

The standard lab and sensory analysis suggest that the dealcoholization at 3,0% vol does not affect the characteristics of the inicial wine.

Key-Words – Wine, Dealcoholized, Nanofiltration, Reverse Osmosis

Extended Summary

In the last years, studies show rising alcohol contents in several countries. These rising alcohol values are the result of many facts, namely as new viticulture practices, better plant material, higher alcohol yields of yeast strains, better vinification processes and the climatic changes.

Rising of alcohol contents may give origine to unbalanced and excessively alcoholic wines. In the presence of higher contents of alcohol than the ones permitted by law for the dry category of wines, producers are forced to find partial dealcoholization processes. In fact, besides the legal aspect, the consumer's preference and search for lower alcohol levels in the wines. This preference is justified by the already studied benefits of alcohol for health when drunked in moderation.

Parcial alcoholic reduction on wines may be realized by membrane dealcoholization processes and distillation techniques. Since 2004, the Organazation Internacionale du Vin-(OIV) passed the resolution Oeno 10/2004 and based on that the EU passed the EU-regulation 606/2009. This regulation allows the alcohol reduction by up to 2%vol., with some restrictions.

In the present work it is intended to compare the characteristics of red and white dealcoholized wine in 1,5% vol. and 3,0% vol. by Nanofiltration and Reverse Osmosis and also knows the effects of dealcoholization level in each wine characteristics.

The results obtained suggest some differences with the practise of the two dealcoholization processes. However, both processes implicate changes on parameters of total acidity, pH, volatile acidity, dry extract, colour characteristics, free and total SO₂. the parameters oscillate in general in function of the reduction alcohol level.

Some changes were identified on sensory analysis on white wine, especially by Reverse Osmosis.

According to the standard lab and sensory analysis the dealcoholization at 3,0% vol does not affect the characteristics of inicial wine.

Key-Words – Wine, Dealcoholized, Nanofiltration, Reverse Osmosis

Índice

RESUMO	II
ABSTRACT	III
EXTENDED SUMMARY	IV
ÍNDICE	V
LISTA DE ABREVIATURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	X
1. INTRODUÇÃO	1
2. TÉCNICAS DE DESALCOOLIZAÇÃO	5
2.1 <i>Destilação sob vácuo</i>	5
2.2 <i>Extracção através do Dióxido de Carbono (CO₂) Supercrítico</i>	6
2.3 <i>Coluna de Cones Rotativos (“Spinnig Cone Column”)</i>	7
2.4 <i>Processos de desalcoolização Membranares</i>	9
2.4.1 Por gradiente de concentração	9
2.4.2 Por gradiente de pressão	12
3. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESALCOOLIZAÇÃO POR NF E OI	20
TAMANHO DE POROS	21
CONFIGURAÇÃO DA MEMBRANA	22
GEOMETRIA.....	23
MATERIAL	26
1.1 <i>Modo de Operação em relação ao fluxo</i>	28
3.2 <i>Modo de Operação em relação à alimentação</i>	29
4. OBJECTIVOS.....	30
5. MATERIAL E MÉTODOS	31
5.1 <i>Vinho</i>	31
5.2 <i>Equipamento</i>	32
5.2.1 Nanofiltração.....	32
5.2.2 Osmose Inversa	32
5.3 <i>Ensaio de Desalcoolização</i>	32
5.3.1 Higienização do Sistema	33
5.3.2 Caracterização da membrana.....	34
5.3.2.1 Reconstituição com água.....	34
5.3.3 Processamento do Vinho	34
5.3.3.1 Ensaio secundário	38
6. RECOLHA DE AMOSTRAS.....	39
7. ANÁLISE SENSORIAL.....	39

8.	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	40
8.1	<i>Acidez Total</i>	40
8.2	<i>pH</i>	40
8.3	<i>Acidez volátil</i>	40
8.4	<i>Anidrido sulfuroso</i>	40
8.5	<i>Densidade Relativa</i>	40
8.6	<i>Teor Alcoólico</i>	40
8.7	<i>Ácido Málico</i>	41
8.8	<i>Ácido Tartárico</i>	41
8.9	<i>Açúcares Redutores</i>	41
8.10	<i>Caracterização da cor</i>	41
8.11	<i>Índice de Fenóis Totais</i>	42
8.12	<i>Potássio</i>	42
8.13	<i>Condutividade</i>	42
9.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
9.1	<i>Análise Físico-química</i>	43
9.1.1	Comparação entre os processos NF e OI.....	43
9.1.2	Comparação entre níveis de desalcoolização.....	53
9.2	<i>Análise de Fluxos</i>	55
9.2	<i>Análise Sensorial</i>	61
10.	CONCLUSÕES.....	65
11.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
12.	CIBERGRAFIA.....	71
	ANEXO I. EQUIPAMENTO.....	XII
	ANEXO III. RESULTADOS ANALÍTICOS.....	XIV
	ANEXO IV. ENSAIOS DE NF E OI.....	XVII
	ANEXO V. CORRECÇÃO DO FLUXO.....	XIX
	ANEXO VI. CÓDIGOS DE PROVA.....	XXI

Lista de Abreviaturas

°	Grau
g	Gramma
L	Litro
C	Celsius
µS	Micro Siemens
CO ₂	Dioxido de Carbono
A, B e T	Temperatura absoluta (°K)
Ai	Grau alcoólico inicial do vinho
Af	Grau alcoólico final desejado
Ap	Grau alcoólico do permeado
Ac'	Grau alcoólico no concentrado
Am	Grau alcoólico médio sobre as membranas
B	Bomba de Recirculação
C	Concentração da substância dissolvida em g/L
Cf	Concentração da substância dissolvida na alimentação
Cp	Concentração da substância dissolvida no permeado
J	Fluxo de permeação (L/h/m ²)
Ja	Fluxo álcool de permeação (L/h/m ²)
Jw	Fluxo do solvente
Js	Fluxo da substância dissolvida
M	Módulo de NF/OI
MF	Microfiltração
M	Peso molecular da substância dissolvida
n	Concentração molar da substância dissolvida em mol/L
N	Azoto

NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
OIV	Organization internationale de la vigne et du vin
Pa	Pressão aplicada (Pascal)
Qc	Caudal em vinho em l/h
Qp	Caudal de permeado em l/h
R	Teor em gás
R	Rejeição de sais em %
SO ₂	Dioxido de Enxofre
UF	Ultrafiltração
Vi	Volume inicial do vinho em litros
Vp	Volume de permeado a retirar em litros
VB	Vinho Branco
VT	Vinho Tinto
Δp	Diferença de pressão hidrostática
$\Delta \pi$	Diferença de pressão osmótica
ΔC	Diferença de concentração
% vol.	Percentagem v/v

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Estratégias para reduzir o teor alcoólico do vinho.

Tabela 2 – Análises físico-químicas realizadas aos vinhos iniciais branco e tinto.

Tabela 3 – Determinação da condutividade da água para o ensaio de desalcoolização do vinho tinto.

Tabela 4 – Níveis de rejeição da membrana de NF e OI(1).

Tabela 5 – Ensaio de NF em vinho Branco e Tinto.

Tabela 6 – Ensaio de OI em vinho Branco e Tinto.

Tabela 7 – Teores de álcool do vinho Branco e Tinto, antes e após desalcoolização parcial por NF e OI.

Tabela 8 – Análises aos permeados resultantes dos ensaios de NF e OI no vinho Branco.

Tabela 9 – Análises aos permeados resultantes dos ensaios de NF e OI no vinho Tinto.

Tabela 10 – Fluxo de permeado do vinho Branco com redução de 3,0% vol. por NF.

Tabela 11 – Fluxo de permeado do vinho Tinto com redução de 3,0% vol. por NF.

Tabela 12 – Fluxo de permeado do vinho Branco com redução de 3,0% vol. por OI.

Tabela 13 – Fluxo de permeado corrigido do vinho Tinto com redução de 3,0% vol. por OI.

Tabela 14 – Registo dos ensaios de NF em vinho Branco e Tinto.

Tabela 15 – Registo dos ensaios de OI em vinho Branco e Tinto.

Tabela 16 – Média e desvio padrão dos atributos considerados para a sessão 1.

Tabela 17 – Média e desvio padrão dos atributos considerados para a sessão 2.

Tabela 18 – Resultados obtidos para o teste F na sessão 1.

Tabela 19 – Resultados obtidos para o teste de Tukey HSD na sessão 1.

Tabela 20 – Resultados obtidos para o teste F na sessão 2.

Lista de Figuras

Figura 1 – Coluna de Cones Rotativos.

Figura 2 – Diagrama esquemático do processo de Pervaporação.

Figura 3 – Diagrama esquemático do processo de Osmose Inversa.

Figura 4 – Dimensão dos poros de alguns processos de Desalcoolização.

Figura 5 – Corte esquemático de uma membrana de película fina usada em OI.

Figura 6 – Modulo Tubular.

Figura 7 – Modulo Plano.

Figura 8 – Modulo Enrolado em Espiral.

Figura 9 – Esquema simplificado do processo de NF e OI em modo de concentração.

Figura 10.1 – Valores da acidez total, ácido tartárico (a), ácido málico e acidez volátil (b) no vinho Branco inicial e após desalcoolização.

Figura 10.2 – Valores da acidez total, ácido tartárico (a), ácido málico e acidez volátil (b) no vinho Tinto inicial e após desalcoolização.

Figura 11.1 – Valores do Extracto seco g/L (a) e do Potássio g/L (b) no vinho Branco inicial e após desalcoolização.

Figura 11.2 – Valores do Extracto seco g/L (a) e do Potássio g/L (b) no vinho Tinto inicial e após desalcoolização.

Figura 12 – Valores dos Fenóis Totais no vinho Branco (a) e no vinho Tinto (b) inicial e após desalcoolização.

Figura 13 – Valores dos Pigmentos Totais (a) e Pigmentos Poliméricos (b) no vinho Tinto inicial e após desalcoolização.

Figura 14 – Valores da Intensidade da cor (a) e Tonalidade (b) no vinho Tinto inicial e após desalcoolização.

Figura 15 – Valores das Antocianas Totais e Antocianas Coradas no vinho Tinto inicial e após desalcoolização.

Figura 16 - Valores percentuais de Antocianas Coradas e Pigmentos Poliméricos no vinho Tinto inicial e após desalcoolização.

Figura 17.1 - Valores de SO₂ livre e total no vinho Branco inicial e após desalcoolização.

Figura 17.2 - Valores de SO₂ livre e total no vinho Tinto inicial e após desalcoolização.

Figura 18 – Comparação entre Fluxos de permeação (L/h/m²) nos ensaios de NF e OI com redução de 3,0% vol. no vinho Branco.

Figura 19 – Comparação entre Fluxos de permeação (álcool) (L/h/m²) nos ensaios de NF e OI com redução de 3,0% vol. no vinho Branco.

Figura 20 - Comparação entre Fluxos de permeação (L/h/m²) nos ensaios de NF e OI com redução de 3,0% vol. no vinho Tinto.

Figura 21 - Comparação entre Fluxos de permeação (álcool) (L/h/m²) nos ensaios de NF e OI com redução de 3,0% vol. no vinho Tinto.

1. Introdução

Durante os últimos anos a data de vindima tem sofrido alterações. As uvas são colhidas com teores elevados de açúcar, mais maduras e, conseqüentemente dão origem a vinhos com teor alcoólico elevado. Esta mudança deve-se essencialmente a três factores. O primeiro factor a considerar é o aquecimento global, que levou ao aumento das temperaturas e encurtou o período de maturação da videira. O aumento da temperatura conduziu à alteração dos estilos de vinho das regiões vinícolas tradicionais e, criou a oportunidade de definir novos estilos de vinho em regiões não tradicionais. O progresso da viticultura é também importante, nomeadamente pelo aparecimento de videiras isentas de doenças e de informação para melhor selectividade dos porta-enxertos, permitindo que a vinha se torne fisiologicamente mais eficiente e que se adapte a uma ampla diversidade de ambientes (Lemperle, 2010). Os dois factores referidos, juntamente com o factor “preferência dos consumidores” por vinhos mais maduros e complexos aromaticamente (Meillon *et al*, 2010), conduziram a um aumento do nível médio de álcool no vinho.

Alguns registos estatísticos demonstram um aumento contínuo do teor de açúcar acompanhado por uma diminuição dos valores do pH e da acidez total. Por exemplo, na Califórnia, o teor alcoólico aumentou de 12,5% vol. para 14,8% vol. entre 1971 e 2001, em todas as castas. Na Austrália, o teor alcoólico aumentou de 12,4% vol. em 1984 para 14% vol. em 2004 e, na região de Languedoc-Roussillon no sul de França, o teor médio de álcool aumentou de 11,2% vol. para 12,95% vol. de 1984 a 2006, acompanhado por uma diminuição da acidez total de 5,93 g/l para 4,83 g/l, bem como variações de pH de 3,5 para 3,7 (Gonçalves *et al*, 2010 ; Conibear, 2006; Escudier, 2009).

Com base na análise das tendências climáticas e dos estados fenológicos, nas últimas décadas, para diferentes tipos de clima e variedades, verifica-se uma acumulação de calor e conseqüente aquecimento na maioria das estações, sendo mais expressivo na Primavera – Verão. A tendência será para a antecipação dos estados fenológicos, mais curtos, com alterações mais expressivas na fase “pintor” e “data de vindima”, com a ocorrência de uma fase de crescimento mais quente. As maturações serão precoces, com maior teor de açúcar e com acidez total mais baixa, originando, conseqüentemente, vinhos desequilibrados (Jones, 2005).

Segundo o Intergovernmental Panel of Climate Change (2007), a temperatura média global vai subir no próximo século entre 1,1 a 2,9 ° C ou 2,4 a 6,4 ° C e está previsto um aumento da concentração de CO₂ atmosférico para o dobro, que, por si só, pode aumentar a produção e a eficácia do uso da água. No entanto, em estudos mais complexos prevê-se a redução da produção com o aumento da temperatura e dos níveis de radiação UV, que terão impacto directo na composição da uva. O aumento da radiação UV ultravioleta deve-se ao esgotamento do ozono estratosférico, sendo que os níveis superiores de radiação UV podem danificar as plantas, mesmo que estas tenham mecanismos de protecção e reparação (Schultz *et al.*, 1998). Na Europa, o factor precipitação será afectado pelas alterações climáticas. A frequência de fortes chuvas está a aumentar, tendo como conseqüências prováveis as inundações e a erosão. São esperadas situações de seca,

especialmente no Sul da Europa. Tal facto irá levar a um impacto negativo no rendimento e produtividade da cultura (IPCC, 2007).

As variações das condições climáticas, como temperaturas elevadas na floração, pintor ou maturação podem levar a impactos negativos na composição das uvas e, conseqüentemente levar à produção de vinhos de baixa qualidade. Assim sendo, a monitorização da maturação, nomeadamente por análise do teor em açúcar tornar-se-á insuficiente, sendo que a prova das uvas por monitorização do perfil aromático e da maturação fenólica, em particular para os vinhos tintos, será a melhor solução para encontrar a data de vindima mais adequada com o melhor equilíbrio entre açúcar, acidez total, compostos fenólicos e aromas (Chatonnet, 2008).

O aumento do grau de maturação da uva e do teor alcoólico pode levar ao decréscimo de qualidade dos vinhos ou a vinhos desequilibrados. O álcool é detectado como uma sensação de aquecimento na boca, maior quanto mais alto o teor de álcool (Grainger, 2005).

Podem surgir problemas como acidez volátil elevada a partir de vinhos de difícil fermentação, baixa acidez total com origem em maturações prolongadas, dando origem a vinhos “chatos” com um final de boca quente, sem frescura. O teor alcoólico tem grande impacto na qualidade do mesmo e, afecta a adstringência, acidez e a volatilidade dos compostos de aroma, alterando as propriedades organolépticas do produto (Diban, 2008 ; Mermelstein, 2000).

Os impostos sobre o vinho são função do teor alcoólico em alguns pontos do mundo. Assim sendo, independentemente do estilo de vinho e das preferências do consumidor, razões de ordem simplesmente económica podem tornar a gestão do álcool em algo oportuno.

A quantificação dos compostos específicos na complexa matriz do vinho está em decurso, havendo uma grande diversidade no que respeita ao debate sobre o consumo de vinho e a saúde, o que torna este tema complicado. O consumo moderado de vinho – 2 a 3 copos por dia – pode ser benéfico para a saúde, sendo que alguns benefícios já comprovados que levam à redução da mortalidade (Jackson, 2008). Por exemplo, os iões de potássio encontrados no vinho podem ajudar a manter a estabilidade iónica, bem como outros minerais que podem ajudar na digestão e na absorção de nutrientes do corpo (Banvolgyi *et al*, 2006).

Grande variedade e tipos de compostos fenólicos encontrados principalmente nos vinhos tintos e, em menor quantidade nos vinhos rosé têm um impacto positivo na saúde humana. Os compostos fenólicos, como os taninos e antocianinas, têm efeitos anti microbianos e antissépticos e, têm acção benéfica quanto a doenças cardiovasculares, podendo ajudar no bem-estar gastrointestinal (Jackson, 2008; Banvolgyi *et al*, 2006). O resveratrol, presente no vinho em muito pequenas quantidades, demonstrou a capacidade de reduzir o risco de diabetes tipo 2. Este, juntamente com as catequinas, mostrou um efeito protector na prevenção do desenvolvimento de alguns tipos de cancro (Banvolgyi *et al*, 2006). Tanto os flavonoides como os não flavonóides reduzem a agregação plaquetária e o colesterol. (Jackson, 2008; Banvolgyi *et al*, 2006). Contudo,

existe ainda quem discorde destes dados. Funchs *et al* (2007) considera que apenas um ensaio experimental clínico seria capaz de assegurar os eventuais efeitos protectores das bebidas alcoólicas.

Questões sociais como o abuso de álcool, o aumento da exigência por parte dos consumidores, o cumprimento das leis de condução e, o aparecimento de consumidores conscientes dos riscos de saúde relativos ao consumo excessivo de álcool, como a cirrose do fígado, o aumento do risco de apoplexia, hipertensão, o aumento da taxa de alguns tipos de cancro e também o risco de Síndrome Alcoólica Fetal, são factores determinantes para que profissionais deste sector, encontrem soluções para a diminuição dos níveis de álcool do vinho, mantendo todos os seus benefícios para saúde.

O grande desafio para a indústria do vinho é encontrar um método de desalcoholização que respeite todas as questões abordadas, a preço aceitável, não descurando a qualidade do produto final.

A produção de vinhos mais alcoholizados preocupa a grande maioria das regiões vitícolas do mediterrâneo, França, Espanha e Itália, tal como adegas da Califórnia e América do Sul (Massot *et al*, 2008). Em alguns países produtores de vinho do Novo Mundo, onde as leis relativas ao vinho são mais liberais, a redução do teor alcoólico com recurso a métodos técnicos é legal desde há muito tempo. No entanto, apenas em 2004, a OIV aprovou, de acordo com a resolução Oeno 10/2004, a desalcoholização parcial do vinho em 2% vol., através de tratamentos físicos com algumas restrições. Assim sendo, a indústria pode escolher diversas técnicas e processos para a redução do teor alcoólico de um vinho. Os profissionais de Languedoc apoiam a necessidade da prática de desalcoholização dado que as políticas de qualidade seguidas na vinha conduzem à elaboração de vinhos mais concentrados, com aromas mais expressivos, mas frequentemente mais ricos em álcool (Cottureau, 2010).

Os processos de redução de álcool dos vinhos estão em desenvolvimento e, já existem em comercialização alguns vinhos parcialmente desalcoholizados. No entanto, existe falta de informação referente às consequências da desalcoholização parcial na percepção da qualidade sensorial destes vinhos e da sua aceitação por parte dos consumidores. Meillon *et al*. (2010), realizaram um estudo onde investigaram o impacto e aceitação de vinhos parcialmente desalcoholizados por parte dos consumidores e, verificaram que não só a prova mas também a informação sobre a redução de álcool influenciam a aceitação global dos vinhos.

A redução do teor alcoólico consegue-se recorrendo a diferentes intervenções, desde a vinha, com origem microbiológica e enológica, antes, durante ou após fermentação alcoólica (Tabela 1).

No presente trabalho serão apresentadas duas técnicas membranares diferentes de redução de álcool, comparando-as entre si. O objectivo deste trabalho consiste na desalcoholização parcial pelo processo de Osmose Inversa e Nanofiltração com redução de 1,5% vol. e 3,0% vol., com o

intuito de verificar se a lei em vigor (Max. 2% vol.) se confirma de acordo com os resultados obtidos no produto final.

Tabela 1. Estratégias para reduzir o teor alcoólico do vinho (adaptado de Schmitt, 2010).

Origem	Métodos	Objectivo
Viticultura	<p>Novas Variedades</p> <p>Novos Clones</p> <p>Vindima antecipada</p> <p>Adaptação as sistemas de formação</p> <p>Práticas vitícolas (ex. Desfolha)</p>	Redução da concentração de açúcares
Microbiológica	<p>Degradação de Glucose (ex. Enzima glucose oxidase)</p> <p>Leveduras geneticamente modificadas</p>	Remoção ou redução de níveis de álcool no vinho
Enológica	<p>Destilação e tratamentos térmicos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Destilação tradicional, Destilação sob vácuo, Spinning Cone Column • Concentração e fraccionamento por congelação • Destilação térmica <p>Extracção:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Solventes orgânicos, CO₂ Supercrítico <p>Adsorção:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Resinas e gel de sílica <p>Processos membranares antes da fermentação (mosto):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Redução da concentração de açúcar - Redux® <p>Processos membranares durante e depois da fermentação alcoólica (vinho):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nanofiltração, Osmose inversa, Pervaporação e Diálise <p>Loteamento de vinhos</p>	<p>Redução da concentração de açúcares ou de álcool antes ou durante a fermentação</p> <p>e</p> <p>Remoção ou redução de níveis de álcool no vinho</p>

2. Técnicas de Desalcoolização

Entende-se por desalcoolização a remoção ou extração de álcool em bebidas alcoólicas fermentadas.

Existem diversos métodos para a remoção de etanol do vinho, que variam muito entre si na forma de aplicação. As técnicas mais antigas são rudimentares e pouco satisfatórias no que respeita à qualidade do produto final. São exemplo, técnicas pré-fermentativas como a antecipação da colheita e a diluição do mosto com mostos de menor teor de álcool provável e, técnicas pós-fermentativas como técnicas de separação por indução de calor, como a destilação.

Nas últimas décadas surgiu um interesse considerável em desenvolver técnicas que diminuam o impacto negativo que os métodos antigos tinham sobre o produto original. Os métodos em desenvolvimento incluem uma ampla gama de tecnologias de enzimas glucose-oxidase e de leveduras de fermentação geneticamente modificadas para a adsorção com resinas, com rendimentos diferentes em etanol, bem como o desenvolvimento de processos membranares.

A vindima precoce, a redução da concentração do açúcar no mosto de uva e a desalcoolização parcial durante a fermentação alcoólica são algumas das alternativas para a redução do teor alcoólico dos vinhos.

Em seguida, serão descritos os processos de desalcoolização mais importantes e/ou com os quais se têm obtido melhores resultados na remoção do etanol mantendo, o mais possível, íntegros os outros constituintes. Como forma de simplificar a exposição, tanto os métodos em fase de estudo, como os de aplicação industrial, serão agrupados em dois grandes grupos:

- Processos de desalcoolização Térmicos;
- Processos de desalcoolização Membranares;

Os processos membranares para redução do teor alcoólico são subdivididos segundo a força motriz que os rege, ou seja, por gradiente de concentração ou de pressão.

2.1 Destilação sob vácuo

A destilação clássica foi realizada durante muitos anos. No entanto, o resíduo de destilação não é utilizado para consumo, sendo conveniente que o processo seja menos destrutivo.

A destilação clássica foi adaptada e melhorada, utilizando pressão reduzida, de forma a ser usada em muitas áreas, nomeadamente na remoção de etanol de bebidas fermentadas. Este processo foi desenvolvido a partir da destilação clássica na tentativa de reduzir a perda de compostos termo-sensíveis. O vácuo é produzido por uma bomba de vácuo, que reduz a pressão dentro do vaso e, conseqüentemente a quantidade de calor necessária para se atingir o ponto de ebulição do etanol.

Assim, os danos causados por temperaturas elevadas diminuem, preservando, em certa medida os compostos termo-sensíveis. Este processo diminui a produção de aromas a fumo/queimado no produto final, no entanto, existe o problema adicional da remoção de muitos ésteres e outros compostos voláteis juntamente com o etanol, sendo que os pontos de ebulição são todos semelhantes (Lea and Piggott, 2003).

Os vinhos desalcooolizados desta forma, destilação sob vácuo, demonstram falta de carácter face ao vinho inicial, devido à perda destes compostos voláteis de aroma (Jackson, 2008). De acordo com um estudo realizado por Aguera et al (2010), verificou-se a possibilidade de utilizar a destilação sob vácuo na remoção de etanol de um vinho a meio da fermentação. Observou-se um decréscimo de qualidade do vinho, com a remoção de 2% vol..

A destilação sob vácuo apresenta algumas vantagens como as baixas temperaturas de trabalho, a concentração dos componentes do vinho e o facto de não necessitar de requisitos para a clarificação do vinho. Contudo, a principal desvantagem deste processo consiste na necessidade de equipamento especial e de monitorização constante da cinética de fermentação (Kessler, 1996), se se desalcooolizar durante a fermentação.

2.2 Extracção através do Dióxido de Carbono (CO₂) Supercrítico

O CO₂ é um solvente apropriado para utilização na indústria alimentar, no processo de extracção através de fluidos supercríticos, que em condições de temperatura e pressão próximas ou acima do seu ponto crítico se apresenta sob a forma de fluido supercrítico, adquirindo em condições ambientais, maior capacidade de solubilização e coeficiente de difusão do que no estado gasoso e, menor viscosidade face ao estado líquido. Este apresenta poder de solvatação semelhante aos líquidos, dado as características mencionadas, sendo que as propriedades de transferência de massa são superiores (Pickering, 2000; Silva 2004).

Neste processo, o vinho é posto em contacto com o CO₂ sólido num recipiente sob pressão (160 bar) e a temperatura estável de 25°C. O CO₂ passa a vapor arrastando o etanol que sai do recipiente pelo topo, enquanto o vinho se desloca pela parte inferior (Lemperle, 2010).

Segundo Gamse, 1999, pode-se separar os compostos aromáticos juntamente com o etanol por destilação numa primeira fase e em seguida aplicar o CO₂ no destilado numa 2ª fase, de forma a separar os compostos aromáticos do etanol retornando-os à origem. Consegue-se um rendimento de extracção da ordem dos 74,6 % e a concentração de etanol de 2,88 % do vinho, num ensaio em que a concentração inicial de álcool era de 11,3%.

Os vinhos obtidos por este processo apresentam maior concentração de polifenóis totais (vinhos brancos), maior extracto, maior densidade, com menor acidez total e quantidade ligeiramente superior em acetaldeídos. Para os vinhos brancos e tintos, o coeficiente de Kg CO₂/ Kg vinho correspondeu ao intervalo de 1,6 a 2,5 e 1,6 a 3,0 respectivamente (Antonelli *et al*, 1996).

Este método, embora demonstre boa eficiência para vinhos com elevado teor alcoólico, à medida que o etanol diminui (4 – 6 %), a eficiência do método também diminui.

As principais vantagens do uso de CO₂ supercrítico são a ausência de toxicidade e a selectividade dos componentes que compõem o aroma e o “flavour” como os ésteres, aldeídos, cetonas e álcoois (Scott, 1995). No entanto, este método apresenta algumas desvantagens como a extracção de compostos de aroma. Outro inconveniente na adopção deste método reside na elevada exigência a nível de equipamento de forma a criar e manter o elevado vácuo necessário para a sua utilização.

No caso concreto da desalcoholização de vinhos, é fundamental extrair o etanol sem que ocorra demasiada perda de aromas. Assim sendo, a extracção com o CO₂ supercrítico deverá ser realizada em 2 fases, dado não ser possível a remoção do etanol sem arrastamento de compostos aromáticos.

2.3 Coluna de Cones Rotativos (“Spinnig Cone Column”)

Este método foi desenvolvido inicialmente nos Estados Unidos nos anos 30 do século passado e mais tarde adaptado e modificado na Austrália para a indústria alimentar, mais concretamente ao sector vinícola.

O “Spinnig Cone Column” (SCC), denominado em português por Coluna de Cones Rotativos, tem a finalidade de remover compostos voláteis, como os compostos aromáticos, SO₂ (Anidrido de Sulfuroso) ou álcool (Wright, 1996). Este método consiste num cilindro vertical, em aço inoxidável, no qual um gás inerte de arraste remove sob vácuo, um fluxo de vapor de compostos voláteis de líquidos ou suspensões.

O processo é caracterizado pela utilização alternada de cones rotativos com cones estacionários num dispositivo de contacto com uma contracorrente vertical gás-líquido, que é formada por uma série de cones rotativos e estacionários distribuídos alternadamente, sendo que os cones rotativos estão fixos a um eixo central rotativo e os estacionários fixos à parede interna da coluna (Figura 1).

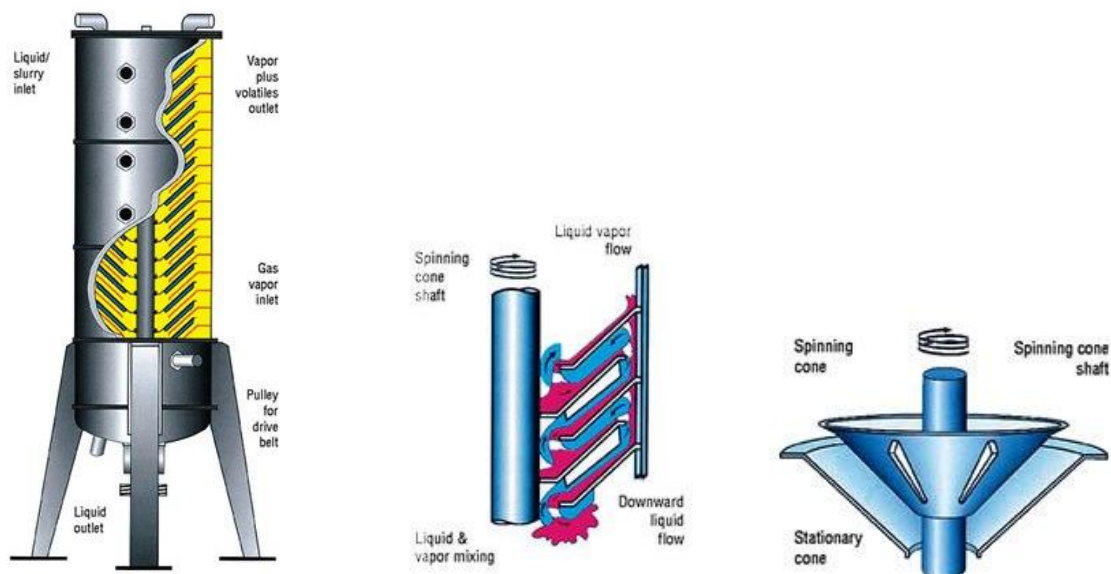


Figura 1. Coluna de Cones Rotativos (“Spinnig Cone Column”)

Fonte: www.conetech.com

Esta técnica é efectuada em duas fases. Inicialmente, remove-se a maioria dos compostos voláteis do vinho e posteriormente o álcool (Grainger and Tathershall, 2005). O vinho é colocado no topo da coluna, que flui sobre a superfície do primeiro cone fixo, passando para o segundo cone (rotativo). O líquido é espalhado por força centrífuga, formando uma película fina turbulenta, sendo projectado sobre o próximo cone estacionário, e assim sucessivamente. O gás inerte de arraste, geralmente vapor de baixa pressão, entra na coluna através da base e flui para cima, arrastando os compostos voláteis do líquido.

O vinho desprovido de compostos voláteis entra em recirculação pela coluna, a uma temperatura ligeiramente superior, de forma a reduzir o teor alcoólico até atingir o valor % v/v pretendido. Os compostos voláteis anteriormente retirados são então reintroduzidos no vinho desalcooolizado.

Este método pode ser usado para atenuar o teor alcoólico no vinho alcançando a “boca e equilíbrio” desejados ou para recuperação como sub-produto (Mermelstein, 2000; Silva, 2004; Wright, 1996).

A SCC tem como vantagens a alta eficiência de separação, tempo de residência curto, danos mínimos por acção da temperatura, no produto final e boa eficiência energética (Silva, 2004), capacidade de actuação em mostos altamente viscosos e vinho e, de em apenas uma passagem, desalcooolizar totalmente um vinho.

Os compostos não-voláteis não são afectados face ao vinho original. No entanto, esta técnica apresenta desvantagens. É necessário aquecer o vinho a aproximadamente 38°C, o que irá

influenciar a qualidade do produto final (Pickering, 2000), apresenta custos elevados de instalação e manutenção e, equipamento de grande dimensão e pouco maleável.

2.4 Processos de desalcoolização Membranares

Durante a última década, os processos de separação por membranas têm vindo a obter sucesso, adesão comercial e industrial cada vez mais visível, apresentando inúmeras vantagens, o que permite competir com as técnicas clássicas de separação e com os processos térmicos.

A economia de energia, selectividade, separação de substâncias termolábeis e simplicidade de execução e ampliação, são algumas das vantagens mais relevantes deste tipo de processos.

À excepção da técnica de Pervaporação e Destilação Osmótica, a maioria dos processos de desalcoolização com recurso a membranas promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, justificando a economia de energia. Nestes processos, a selectividade dos materiais a separar é muito elevada, sendo que o processo decorre, normalmente, à temperatura ambiente.

A execução e ampliação destes processos é simples, possibilitando a aplicação de dados obtidos a partir de uma “escala piloto” numa escala industrial (Motta, 2005; Hallsöm, 1990).

A capacidade de combinar membranas diferentes é de grande interesse, na medida em que se usufrui das vantagens de uma e se reduz alguns inconvenientes de outra (Lemperle, 2010).

2.4.1 Por gradiente de concentração

Pervaporação

A Pervaporação é uma técnica de separação membranar com utilização de membranas compostas por materiais hidrofóbicos, que se ligam preferencialmente a compostos orgânicos – apolares – do que a inorgânicos – polares. Esta técnica difere dos outros métodos na medida em que se verifica a mudança de fase do líquido que atravessa a membrana, atravessando-a sob a forma de vapor, do outro lado da membrana (permeado), que está sob vácuo e refrigeração. A membrana selectiva permeável e não porosa desencadeia a vaporização parcial do líquido, resultando um permeado sob o estado de vapor e num retentado no estado líquido (Takács, 2007).

A principal força motriz de separação por Pervaporação é função do material da membrana e da interacção do tipo de líquido (vinho, cerveja, etc) a remover (Vane, 2005). A transferência de massa através da membrana ocorre por gradiente de potencial químico, criado por uma diferenciação de concentração entre a alimentação e o permeado. A diferença de pressão pode ser criada em pequena escala, por uma bomba de vácuo, do lado do permeado. À escala industrial, do ponto de vista económico, é preferível recorrer à condensação do vapor do permeado, por refrigeração, criando vácuo parcial e garantindo desta forma a continuação do transporte (Baker, 2004).

A diferença de pressão pode ser induzida com aplicação de um gás inerte de arraste no lado do permeado.

Actualmente, as membranas usadas na Pervaporação estão sob investigação para a aplicação na indústria vinícola, como reguladores de difusão de gases (ex:CO₂), separação de compostos de aroma e como forma de redução do teor alcoólico.

A Pervaporação, no que respeita à remoção do álcool do vinho, tem como **vantagem** ser exequível a baixas temperaturas e pressões. Esta prática pode dar origem a uma concentração em álcool superior no lado do permeado, e assim, levando à redução de soluções de alimentação densas (Tackács *et al*, 2007; Vane, 2005).

No entanto, as vantagens do processo de Pervaporação são dificultadas por algumas desvantagens relevantes, como o elevado custo das membranas, que é determinante para encontrar o equilíbrio óptimo entre a superfície de membrana e a temperatura da alimentação. Neste processo, em que as substâncias atravessam a membrana e mudam do estado líquido a vapor, a maioria dos compostos de aroma ficam concentrados no permeado, com um teor alcoólico de 40 ml/ 100 ml e, conseqüentemente, o retentado pode ser descrito como “vinho” sem álcool e aroma (Labanda, 2009).

O fluxo de permeado é superior a temperaturas elevadas e a área de superfície da membrana necessária é reduzida. Contudo, a eficiência e capacidade de separação das membranas diminui, dando origem a um permeado mais diluído e aumentando o tempo necessário para o decorrer do processo.

As passagens sucessivas do vinho pelo sistema afectam negativamente a qualidade do mesmo e aumentam os custos de operação. Aumentando a temperatura da alimentação, também aumenta a perda de compostos de aroma para o permeado. No entanto, mesmo a baixas temperaturas, com menor eficiência de execução, existe perda de compostos voláteis de aroma para o permeado.

Por último, a grande desvantagem consiste no custo elevado associado à refrigeração do vapor do permeado (condensação) que é essencial para manter a eficiência do processo (Takács *et al*, 2007). Em ensaios realizados por Takács *et al*, 2007 com vinho branco com 13,11% vol. de álcool demonstrou que durante a desalcolização do vinho até 0,5 % vol. ocorre uma perda de cerca de 70% de compostos de aroma. O permeado resultante apresentou elevado teor em compostos aroma e com 35 a 38% vol. de álcool. Estas perdas são intoleráveis e reflectem-se na qualidade do vinho.

O elevado custo de investimento, dado o elevado preço da utilização de membranas não-porosas nesta técnica é a grande razão para que a Pervaporação não seja adequada à indústria vinícola.

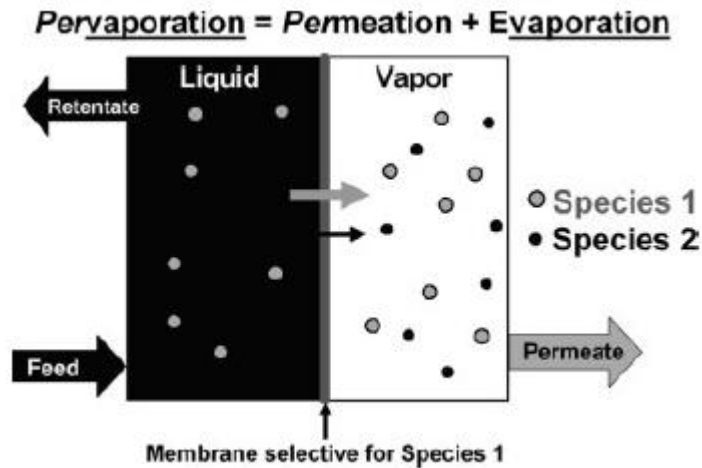


Figura 2. Diagrama esquemático do processo de Pervaporação.

Fonte: Vane, 2005

Diálise

A Diálise decorre sob condições isotérmicas e isobáricas, em que a força motriz é o diferencial de concentração.

O processo trata-se de uma técnica de membranas hidrofóbicas que consiste na transferência de iões através de membranas iónicas selectivas, com aplicação de uma corrente eléctrica, que força os constituintes iónicos específicos dissolvidos a passar de uma solução menos concentrada para uma solução mais concentrada, circulando paralelamente uma à outra (Allgeier *et al*, 2005).

Bandal *et al*, 1986, descreve um processo patenteado para a elaboração de bebidas desalcoolidas, normalmente bebidas fermentadas, que atravessam um módulo de membranas de UF de forma similar a uma filtração de pré-clarificação. Posteriormente, a bebida atravessa uma membrana de diálise com diferencial de pressão de 0,5 bar e o líquido “dialisante”, sem álcool, flui simultaneamente no lado oposto da membrana. O líquido “dialisante”, pode ser carregado com CO₂ para um nível semelhante à bebida fermentada de forma a reduzir a migração de CO₂ para fora da mesma (Leskosek *et al*, 1992).

As vantagens deste processo são a simplicidade de execução, decorrendo a baixa temperatura e pressão e a perda de CO₂ é minimizada (Pickering, 2000). No entanto, o processo apresenta algumas desvantagens como o longo período de execução, requer elevado volume de água (Lea Piggott, 2003; Leskosek *et al*, 1992), pouco eficiente e com fluxos baixos.

Destilação Osmótica

A Destilação osmótica consiste numa tecnologia em que uma fase aquosa, que contém os compostos voláteis, circula através de membranas hidrofóbicas na forma de “fibras ocas” e, uma segunda fase aquosa, denominada líquido de arraste (“shipping”), que flui na face oposta das membranas.

Na redução do teor alcoólico de um vinho, o líquido de arraste é constituído por água sem oxigénio, sendo bombeado através da membrana como um agente de arraste (“shipping agente”), em circuito contrário ao vinho (alimentação). A água desgaseificada permite a transferência do etanol sem deslocação de água através da membrana. O etanol evapora na alimentação e é transportado por difusão de vapor, através dos poros da membrana, para o líquido de arraste. A membrana funciona como uma “fenda de vapor” entre duas fases aquosas, em que qualquer composto volátil é livre de migrar, quer por convecção quer por difusão (Diban, 2008; Hogan, 1998). O etanol tem pressão de vapor relativamente alta, sendo um dos compostos mais voláteis do vinho, sendo as transferências através dos poros da membrana mais rápidas do que com a água e com outros grandes componentes do vinho. A pressão de vapor dos compostos aromáticos é baixa, sendo o seu fluxo baixo na Destilação osmótica. Para além disso, a solubilidade dos compostos aromáticos do vinho é superior em etanol do que em água pura.

O impacto da redução do teor alcoólico por Destilação Osmótica na qualidade do vinho não é uniformemente vista na literatura. Diban *et al* (2008) mostraram que este processo provoca a diminuição da concentração da maior parte dos compostos aromáticos no produto final. Compostos com elevada hidrofobicidade demonstram o fenómeno de adsorção na membrana de contacto. Estas perdas aumentam quanto maior for o tempo de retenção até um nível de quase total desaparecimento. A mesma equipa afirma que se trata de uma tecnologia credível para a desalcoolização parcial de 2% vol., sem alteração considerável na qualidade dos vinhos obtidos.

Por outro lado, Bes (2010) verificou, por meio de ensaios, que a redução do teor alcoólico em 2% vol. por Destilação Osmótica dá origem a vinhos significativamente diferentes face ao vinho inicial. Varavuth *et al* (2009), demonstraram que a perda de aroma é elevada no início do processo, de acordo com a elevada diferença de concentração entre a faixa de arraste e a de alimentação. Esta divergência mostra a necessidade de pesquisa aprofundada. Os compostos de aroma são influenciados de diferentes formas, o que torna essencial investigar como é que diferentes estilos e variedades de vinhos reagem com a prática de desalcoolização por Destilação Osmótica.

As principais vantagens deste processo são a possibilidade de execução a baixas temperaturas (temperatura ambiente) e pressões, pressão mínima aplicada, retenção completa de iões, macromoléculas, colóides e células (Schmitt, 2010).

A destilação osmótica é usada, em enologia, na redução de álcool e para ajustamento de gases dissolvidos, CO₂ e O₂.

2.4.2 Por gradiente de pressão

A operação de separação consiste num processo de separação de duas fases, sob gradiente de pressão, através da passagem de uma superfície porosa. Nesta operação, umas das fases (normalmente a líquida) tende a passar a membrana, enquanto a outra fase é retida pela superfície porosa. Para que ocorra a separação de diferentes elementos através de uma membrana, esta

deverá ser permeável a determinadas moléculas e impedir ou limitar a passagem de outras, ou seja, a membrana deverá ser selectiva.

Osmose Inversa

A Osmose Inversa trata-se de um processo físico que consiste na passagem do solvente (água) através duma membrana semipermeável, contra o gradiente de concentração, por aplicação de pressão superior à pressão osmótica, na solução de maior concentração, ou seja, a água atravessa a membrana na qual os sais ficam retidos (Allgeier, 2005). Este método é utilizado para a concentração de líquidos com matéria sólida relativamente baixa. A diferença de concentração é equilibrada pelo resultado da água em diferentes níveis do líquido. Por um lado, o nível do líquido sobe até um valor, em que a pressão da coluna de água é igual à pressão osmótica. Caso seja aplicada pressão sobre a coluna de água, a pressão aumenta ficando superior à pressão osmótica ($\Delta p > \Delta \pi$), invertendo-se o fluxo de água que circula na solução menos concentrada (Figura 3.)

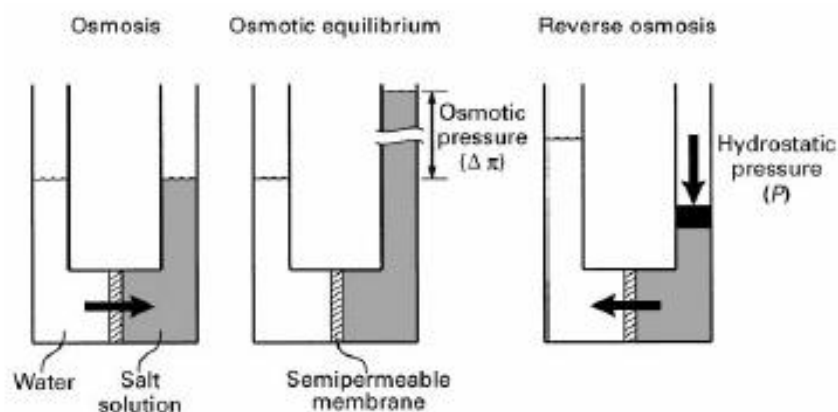


Figura 3. Diagrama esquemático do processo Osmose Inversa

Fonte: Janca, 2000

A Conversão é um termo usado para descrever a percentagem do volume de água afluenta que é "recuperada", como permeado. Geralmente, as conversões do sistema OI variam de cerca de 50% a 85%, estando a maioria dos sistemas projectados para uma recuperação de 75% (Kucera, 2010).

A Conversão é calculada usando a seguinte equação:

$$Y (\%) = (\text{fluxo de permeado} / \text{fluxo da alimentação}) \times 100 \quad (1)$$

Com conversão de 75%, o volume de concentrado é um quarto do volume de efluente. Assumindo que a membrana retém todos os sólidos dissolvidos, estes estariam contidos num quarto

do volume de água inicial. Assim, a concentração de sólidos dissolvidos retidos seria quatro vezes maior do que o fluxo da alimentação, denominado "factor de concentração (Kucera, 2010).

A pressão osmótica (π) pode ser explicada pela equação de van't Hoff:

$$\pi = n \times R \times T \quad (2)$$

$$\pi = C \times R \times T/M \quad (3)$$

Sendo,

n Concentração molar da substância dissolvida em mol/L

C Concentração da substância dissolvida em g/L

M Peso molecular da substância dissolvida

T Temperatura absoluta em °K

R Constante dos gases perfeitos

A equação (3) explica o porquê da redução da pressão osmótica com o aumento do peso molecular. O processo Osmose Inversa pode ser explicado pelas equações em seguida:

$$J_w = A (\Delta p - \Delta \pi) \quad (4)$$

$$J_s = B (\Delta C) \quad (5)$$

Com,

J_w Fluxo do solvente

J_s Fluxo da substância dissolvida

Δp Diferença de pressão hidrostática

$\Delta \pi$ Diferença de pressão osmótica

ΔC Diferença de concentração

A e B são Constantes independentes da temperatura (°K).

Verifica-se que o fluxo de água aumenta com o aumento de pressão, de acordo com a equação (4). A retenção de sais aumenta com o aumento de pressão, dado que o fluxo de água aumenta, contrariamente ao fluxo da substância dissolvida. Assim sendo, a rejeição de sais pode ser explicada por:

$$R = (1 - C_p/C_f) \times 100 \quad (6)$$

Sendo,

R Rejeição de sais em %

C_f Concentração da substância dissolvida na alimentação

C_p Concentração da substância dissolvida no permeado

Em grande parte dos resultados, as membranas de OI não atingem a separação a 100%. Assim sendo, para a classificação destas membranas devem considerar-se as variáveis fluxo e retenção de sais (Schmitt, 2010).

No decorrer do processo de OI, o vinho é bombeado tangencialmente para a membrana selectiva, sob pressão compreendida entre 40 e 80 bar.

Trata-se de um processo membranar que utiliza uma membrana de diâmetro de poro mais apertado na separação de duas fases líquidas, no qual a água é o único material a atravessar a membrana. Assim sendo, ocorre a rejeição de outros materiais dissolvidos e suspensos (Wagner, 2001).

Existem vários tipos de membranas de OI, com poros de diâmetro superior, permitindo consequentemente, a passagem de outros materiais, nomeadamente o etanol, entre outros. Contudo, o tamanho mais frequente dos poros das membranas de OI são de 250-2000 Daltons e são utilizadas, por exemplo, na remoção de sais monovalentes, metanol e/ou etanol. Uma membrana de OI ideal apresenta elevada rejeição a sais monovalentes, metanol/etanol; elevada permeabilidade à água; resistência a temperaturas baixas e altas e, a agentes oxidantes; estabilidade química, física e térmica em soluções aquosas e, capacidade para alto rendimento na razão área-volume da membrana (Pilipovik *et al*, 2005).

A utilização da OI estava inicialmente direccionada para a concentração de mosto. No entanto, surgiram dificuldades de execução face a problemas com o excesso de sólidos no “sumo” e, pelo facto de se tratar de membranas desenhadas para dessalinização de água (Massot *et al*, 2008).

Na actualidade, após algumas modificações, as membranas de OI são utilizadas com sucesso em concentração de mosto, desalcoolização e, em combinação com algumas etapas, como o tratamento com resinas aniónicas, na redução da acidez volátil (Massot *et al*, 2008), entre outras aplicações. A grande selectividade das membranas da OI faz com que apenas as moléculas de pequena dimensão e iões atravessem a membrana. O permeado característico da OI contém aproximadamente 60% da concentração inicial de água, álcool e ácido acético, 40% da concentração inicial de ácido etílico e 15% do teor inicial de ácido láctico (Massot, 2008). Para além da água e do álcool, alguns compostos de aroma como ésteres, aldeídos, ácidos orgânicos e potássio podem difundir-se pela membrana.

Em ensaios realizados na indústria de cerveja sem álcool por OI, Catarino *et al* (2006), concluíram que para a remoção de álcool, esta técnica é consideravelmente melhor quanto maior a pressão aplicada. Isto justifica-se pelo elevado fluxo de permeado e pelo melhor perfil aromático do retentado, apesar da retenção de etanol ser superior a pressões elevadas. O factor temperatura tem também influência na eficiência de separação. A desalcoholização é mais eficiente a temperaturas baixas, dado a rejeição dos compostos de aroma ser elevada (Catarino *et al*, 2006).

As aplicações baseadas na OI referentes à redução do teor alcoólico dão origem a perdas de volume devido à eliminação de um concentrado constituído principalmente por água e álcool. Esta perda de volume está relacionada com a redução de álcool pretendida, conduzindo a uma ligeira concentração de outros compostos (Massot, 2008).

A técnica de separação de OI não é suficiente por si só na redução do teor alcoólico, sendo necessário recorrer a um processo de purificação do permeado. Ou seja, separa-se o etanol, compensado o teor de água final.

O método mais simples consiste na substituição do permeado alcoólico por a mesma quantidade de água. No entanto, a adição de água é ilegal em muitos países, nomeadamente Portugal. O permeado contém quantidades significativas de compostos importantes, para além do álcool, que devem ser preservados.

A destilação do permeado é outra estratégia possível. O álcool é separado e condensado até atingir um valor entre 90-95%. A água e os restantes componentes podem ser reincorporados após refrigeração à temperatura adequada. A destilação sob vácuo do permeado pode ser utilizada como forma de preservar a qualidade do produto final, reciclando o álcool para uso industrial.

O recurso à destilação osmótica como segunda etapa na técnica de OI trata-se de outra solução possível. A grande vantagem deste processo reside no facto de não se verificarem efeitos térmicos negativos nos aromas desejados.

Bui *et al* (1986) combinaram duas membranas de OI com o objectivo de criar duas bebidas em simultâneo. Este processo consistiu na combinação de uma membrana de OI permeável ao etanol com uma membrana de OI impermeável, com o intuito de purificar o permeado. O álcool retido foi incorporado com parte do vinho inicial, com o intuito de criar uma solução alternativa, dando origem a um vinho enriquecido com álcool e outro com baixo teor alcoólico.

A quantidade de álcool a remover aconselhável para as técnicas de OI é de 2-3%. Em teores elevados, a influência da desalcoholização na qualidade do vinho é bastante visível (Bes, 2010).

A OI tem inúmeras vantagens, tais como a sua eficiência energética, a possibilidade do álcool ser reduzido para perto de qualquer grau, tratar-se de um equipamento móvel, podendo ser utilizada em qualquer local necessário, perda mínima de compostos de aroma, ocorrer a baixas temperaturas e realizando a acção simultânea de redução da acidez volátil (Pickering, 2000).

Contudo, esta técnica apresenta alguns inconvenientes, nomeadamente os custos envolvidos no processo. As membranas são de elevado custo, bem como a execução do processo quando necessárias elevadas pressões. O facto de ser indispensável a realização da segunda etapa no tratamento do vinho e o consequente fraccionamento implica o risco permanente de possíveis práticas fraudulentas (Wollan, 2010).

Nanofiltração

A Nanofiltração é um processo de separação por membranas semelhante ao método Osmose Inversa. Esta técnica é utilizada em tratamento de águas residuais ou de consumo (dessalinização), na indústria farmacêutica no fabrico de antibióticos e na indústria dos lacticínios (Allgeier, 2005). Neste processo ocorre a rejeição de iões com mais de uma carga negativa, tais como o Sulfato e o Fosfato e, iões neutros, materiais dissolvidos e iões carregados positivamente, de acordo com o tamanho e forma da molécula em questão. A rejeição ao NaCl varia desde 0-50 % função da concentração na alimentação (Wagner, 2001).

A equação geral do fluxo de permeado é dada pela seguinte equação:

$$J_p = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{L/m}^2\text{h}) \quad (1)$$

Com,

L_p Coeficiente de permeabilidade hidráulica (L/h/m²/bar)

J_p Fluxo de permeado (L/m²/h)

ΔP Gradiente de pressão osmótica

$\Delta \pi$ Gradiente de pressão trans-membranar

O fluxo de permeado pode ser obtido através da leitura do rotâmetro do sistema de NF correspondente ao permeado segundo a equação seguinte:

$$J_p = Q_p / A \quad (\text{L/m}^2\text{h}) \quad (2)$$

Onde,

A Área total de membrana

Q_p Caudal de permeado

A Rejeição de sais é dada pela seguinte expressão:

$$R = [1 - (C_p/C_A)] \times 100$$

Em que,

C_p Concentração no permeado

C_A Concentração na alimentação

A rejeição de etanol no processo de NF deve ser baixa e a rejeição dos sólidos totais dissolvidos deve ser elevada. Os parâmetros operacionais Factor de concentração (FC), Conversão (Y) e Razão de Permeação (RP) são consideravelmente importantes:

$$FC = V_A/V_R \quad (4)$$

$$Y (\%) = (V_P/V_A) \times 100 \quad (5)$$

$$RP = V_P/V_A \quad (6)$$

Recentemente, a Nanofiltração tem estado sob investigação para aplicações na indústria vinícola. Esta técnica foi adaptada à desalcoolização de vinhos pelos investigadores Fernando Gonçalves e Maria Norberta de Pinho em 2003. O processo consiste na remoção do teor alcoólico de bebidas, nomeadamente vinho, mantendo e preservando as características organolépticas do vinho inicial (Gonçalves & Pinho, 2003).

As membranas podem ser classificadas pelo tamanho dos poros, o que indica a rejeição dos solutos na ordem de 90%. Assim sendo, com poros de maior dimensão, com menor pressão de trabalho (10-40 bar) e elevado caudal de permeado por unidade de área de membrana, esta técnica permite a remoção total ou parcial do etanol e de alguns sais, preservando os compostos aromáticos do vinho inicial. A água é removida da bebida original (vinho) de forma significativa, tal como na OI, o que implica a necessidade da sua reposição. O permeado obtido por Nanofiltração necessita de ser purificado numa segunda etapa, para que posteriormente seja novamente incorporado no vinho inicial.

A purificação do permeado é em pequena escala, o que reduz os custos do processo. No entanto, o permeado da Nanofiltração contém maior quantidade de compostos desejados. A etapa de separação do álcool do permeado é fundamental para assegurar a qualidade do vinho, na medida em que o permeado da Nanofiltração apresenta mais compostos aromáticos voláteis e sensíveis ao calor que podem ser perdidos ou modificados. O processo mais aconselhável nesta segunda etapa é a destilação sob vácuo ou destilação osmótica de forma a garantir que os compostos retirados sejam posteriormente adicionados ao vinho inicial.

De forma semelhante aos ensaios efectuados por Bui *et al* (1996), é possível combinar-se a Nanofiltração, como primeira etapa, com uma membrana de OI relativamente impermeável ao álcool, como segunda etapa para a purificação do permeado. Este processo separa o álcool através das membranas por rejeição física. Segundo Wollan (2010), esta segunda etapa tem algumas desvantagens, sendo que até à data não existem membranas com características adequadas à óptima separação do álcool. Assim sendo, o processo de OI para separar o álcool do permeado com origem na NF é ineficiente.

Comparativamente com o elevado grau de purificação da destilação, a concentração de álcool na OI irá causar uma perda de volume insustentável. Na prática, a remoção de álcool segundo o processo de Nanofiltração combinando a segunda etapa de purificação do permeado pode atingir no máximo 4% de volume de álcool reduzido. Este limite não é estabelecido por razões físicas, mas pelo facto dos impactos negativos na qualidade do vinho poderem tomar proporções elevadas (Bes, 2010).

Gonçalves e Pinho (2003), constataram que a desalcoholização por membranas de NF apresenta vantagens face às membranas de OI, dado permitirem uma maior passagem de etanol e, conseqüentemente ser necessário menor volume de permeação. O permeado resultante é mais rico em etanol do que o obtido por membranas de OI, traduzindo-se numa menor diferença de pressões osmóticas entre o retentado e o permeado, ou seja, menores pressões de trabalho. As membranas de NF permitem a passagem de alguns iões, como o ião acetato, permitindo a diminuição da acidez volátil dos vinhos. Todos os iões que atravessam a membrana podem ser posteriormente reincorporados no vinho através do permeado, sujeito a purificação.

3. Caracterização do processo de Desalcoolização por NF e OI

A performance do processo de NF é reflectida no fluxo de permeado e na rejeição da membrana. Os factores de rejeição na tecnologia de membrana são considerados bastante diferentes dos factores alusivos à filtração tradicional, sendo que as interacções entre solvente-soluto-membrana não estão ainda claras na totalidade (Geens *et al*, 2005).

A rejeição função da carga iónica, do grau de dissociação, do peso molecular, da polaridade, do grau de hidratação e ramificação molecular (Kucera, 2010).

Segundo Geens *et al*, os factores que afectam a rejeição da membrana são a permeabilidade dos solventes, o nível de hidrofobicidade/hidrofilicidade da membrana e porosidade da mesma. A viscosidade e polaridade do solvente também influenciam a performance do processo. Neste estudo detectou-se que quanto maior o tamanho do poro da membrana, menor será a resistência contra a permeação do soluto e, que a interacção soluto-solvente afecta o transporte de soluto, em que a elevada afinidade pode levar a um aumento do tamanho molecular e, conseqüentemente a uma taxa de rejeição superior e vice-versa. Por último, pode ocorrer uma diminuição do tamanho dos poros causada pelo “inchaço” da membrana.

Por outro lado, segundo um estudo realizado por Ben-David *et al* (2006), no qual examinaram as propriedades de adsorção das camadas de suporte de membranas quer de NF como de OI e, constataram que a conformação molecular do soluto, momento dipolar, carga iónica, acidez, bem como a sua estrutura, hidrofobicidade/hidrofilicidade dos constituintes das membranas ou das misturas a tratar, são os factores de maior importância no mecanismo de separação.

Machado *et al*, (1999), constatou que os factores mais importantes da NF são a temperatura, a pressão, a viscosidade e as propriedades específicas do solvente (constante dieléctrica, tamanho molecular, viscosidade, momento dipolar, parâmetro de solubilidade de Hildebrand e o ângulo de contacto).

Com a utilização das membranas, NF/OI, surge um fenómeno denominado Polarização de Concentração, que afecta o fluxo de permeado durante as filtrações. Este processo é caracterizado pela formação progressiva de uma camada de gel de solutos retidos sobre a superfície da membrana. Esta camada forma uma barreira secundária, de forma a controlar o fluxo através da membrana. A concentração destes solutos continua a crescer em profundidade na superfície da membrana e, conseqüentemente, diminui o fluxo de permeado (Baker, 2004). As técnicas de controlo incluem a lavagem regular das membranas, “black flushing” e, a utilização de membranas com características que minimizem a adsorção. A criação de um circuito turbulento ou preservação do volume inicial do líquido de alimentação para manter o nível de concentração da solução de alimentação, podem ser uma solução para a formação da camada de gel. As membranas hidrofílicas e carregadas negativamente têm menos problemas com a formação da camada de gel face às membranas hidrofóbicas, desde que a água seja atraída pela força da membrana e mantenha a distância entre a membrana e a camada de gel (Baker, 2004).

A polarização de concentração tem um impacto negativo na performance das membranas. Este fenómeno actua como resistência hidráulica no fluxo de água. A deposição dos solutos aumenta a pressão osmótica e, conseqüentemente reduz a força motriz que rege o fluxo, o que afecta também a selectividade da membrana (Kucera, 2010).

A colmatção da membrana é a pior consequência do fenómeno de Polarização de Concentração, na medida em que se reflecte numa redução progressiva da eficiência da membrana. Esta pode ser irreversível devido à formação de precipitados ou formações de gel nos poros da membrana e na superfície densa (Maurel, 1992). A causa e prevenção deste fenómeno dependem do líquido a tratar e do processo membranar.

A pressão de trabalho óptima para a execução do processo de NF depende de inúmeros factores como o tipo de membrana, temperatura e da percentagem de álcool que se pretende atingir. A prevenção da remoção de álcool é o factor mais importante a considerar na qualidade do vinho inicial, na medida em que deve existir um equilíbrio com a eficiência do processo de separação da membrana. Segundo Ribeiro (2007), a pressão de trabalho a aplicar na desalcoolização pelo processo de NF deverá ser de 30 Bar.

Relativamente ao processo de Osmose Inversa, a pressão de trabalho aplicada está compreendida entre 40-80 Bar.

O tamanho do poro, configuração, geometria e material da membrana são parâmetros essenciais para a compreensão do processo de OI e NF e, serão abordados em seguida.

Tamanho de Poros

As membranas são classificadas em três tipos, membranas porosas (MF e UF), semi-porosas (NF e OI) e não porosas (ED e Pervaporação). A porosidade das membranas é expressa em diferentes ordens de grandeza. A porosidade das membranas porosas é expressa em microns e, das semi-porosas em peso molecular do respectivo cut-off (MWCO). O tamanho dos poros para a NF varia entre a Ultrafiltração e OI e o peso molecular do respectivo cut-off é da ordem de 1000-30,000. As membranas de OI permitem a passagem de moléculas com cerca de 5 Angstroms (0.0005 micron) ou 100 MWCO (Koch Membranes, 2010).

O processo de NF e OI estão intimamente relacionados na medida em que ambos compreendem uma estrutura membranar composta e são geralmente utilizados para remover iões da solução. Contudo, as membranas de NF utilizam tanto o tamanho como a carga do ião para removê-lo da solução, enquanto as membranas de OI se regem apenas pelo equilíbrio solução-difusão. O tamanho dos poros das membranas de NF está compreendido entre 0,001-0,01 microns. Assim sendo, a rejeição de sais e iões em solução por uma membrana de NF não é tão boa quanto para as membranas de OI (Kucera, 2010).

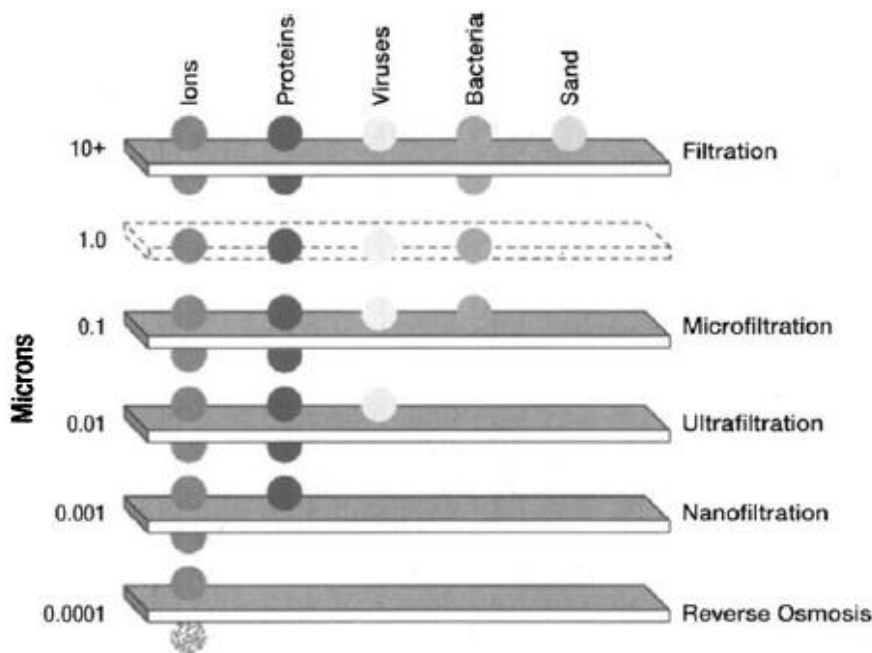


Figura 4. Dimensão dos poros de alguns processos de desalcoolização.

Fonte: Kucera, 2010

Configuração da membrana

Existem diferentes tipos de materiais de membranas, módulos e sistemas associados que são utilizados por diferentes processos de desalcoolização. Em geral, no processo MF e UF usam-se membranas de fibra-oca e, em NF e OI membranas em espiral. As membranas podem ser de duas configurações estruturais, simétrica ou assimétrica. As membranas simétricas são formadas de material homogêneo, com estrutura do poro uniforme e sem camada de separação de topo densa (Allgeier, 2005).

A maioria das membranas são assimétricas, diferindo das membranas simétricas pela presença de uma separação muito fina ($< 0,1$ micron), camada de topo densa que comanda o desempenho das propriedades da membrana. A estrutura assimétrica significa que os poros são mais amplos e estão mais longe da superfície, permitindo alguma resistência à incrustação (Wagner, 2001). Disposta inferiormente está uma subcamada que é usada principalmente para suporte. O material para a camada densa de topo e subcamada pode ser o mesmo, ou compostas por um material completamente diferente, conhecidas como membranas compósitas. As membranas compósitas são extremamente adaptáveis e podem ser desenhadas de forma a otimizar a performance de filtração específica de separação (Lemperle, 2010). As membranas de NF são praticamente todas membranas compósitas com uma subcamada porosa de suporte de Polisulfona, que é reforçada por um revestimento de Poliester ou Polipropileno (Ben-David *et al*, 2006; Allgeier, 2005; Wagner, 2001).

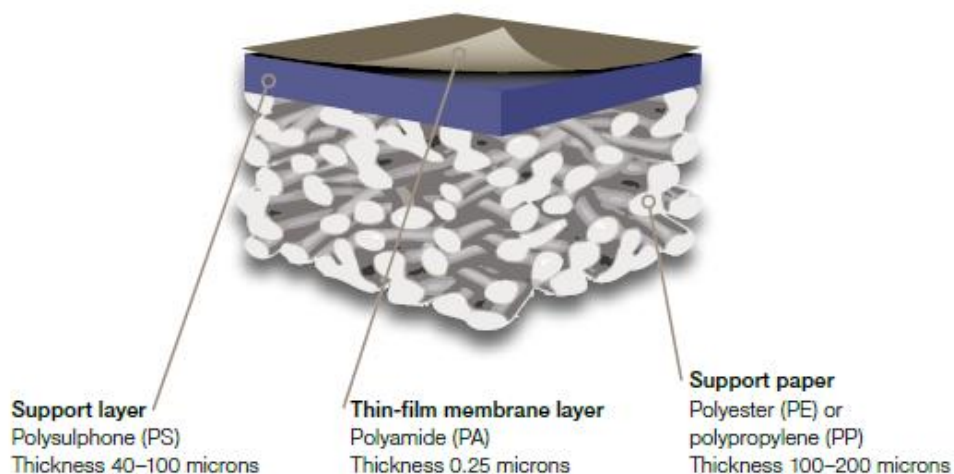


Figura 5. Corte esquemático de uma membrana de película fina usada em osmose reversa.

Fonte: www.alfalaval.com

Geometria

O facto das membranas apresentarem diversas geometrias possíveis, permite ajustá-las a uma ampla variedade de aplicações. Entende-se por módulo o suporte onde a membrana está integrada e a forma como esta se dispõe. Existem quatro tipos de módulos distintos: tubulares, planos ou de placas (*“Plate and Frame”*), enrolados em espiral (*“Spiral Wound”*) e fibras ocas, sendo as três primeiras geometrias as mais frequentemente fabricadas.

A escolha do módulo deve ser função do tipo de aplicação a que se destina, por exemplo desalcoolização, bem como alguns critérios tais como: o regime de fluxo que permita minimizar os fenómenos de polarização da membrana (escoamento laminar ou turbulento); a compacticidade do módulo, de forma a maximizar a área de superfície por unidade de volume; a facilidade de manutenção do equipamento, nomeadamente na montagem/desmontagem; facilidade de limpeza (descolmatação hidráulica ou química e esterilização quando necessária); capacidade de adaptação ao produto a processar (necessidade ou não de uma pré-filtração) e o volume morto do aparelho (L/m^2) (Ribeiro, 2007).

- Módulo Tubular

O módulo tubular está disponível no mercado desde há muito tempo e é utilizado vulgarmente em aplicações de membranas porosas, microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e de membranas semi-porosas, nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Este tipo de módulo é constituído por tubos longos, ocas com diâmetro interno que pode variar entre 5 cm e 40 microns, no caso das membranas de OI. Os tubos, normalmente entre 1-10000 MWCO, estão embalados juntamente dispostos em paralelo e, suportados ou em conjuntos não suportados, colocados num vaso de pressão. As membranas tubulares de suporte são capazes de resistir a pressões mais elevadas (42 Bar). Esta configuração apresenta grandes vantagens, nomeadamente a capacidade de resistir a altos níveis de

sólidos suspensos, tecnologia simples, facilidade de limpeza e diversidade de aplicações. Este tipo de módulos possibilita o cálculo simples do número de Reynolds e dos coeficientes de transferência de massa. No entanto, apresenta diversos inconvenientes. Requer bastante espaço, substituição das membranas difícil e morosa, elevado consumo energético nas operações e na limpeza, compacticidade reduzida face aos outros tipos de módulos e, elevados custos, nomeadamente na substituição de membranas. De forma idêntica aos módulos planos, apresentam uma área de superfície de membrana para o volume de alimentação ineficiente (Allegeier *et al*, 2005; Baker, 2004; Wagner, 2001).

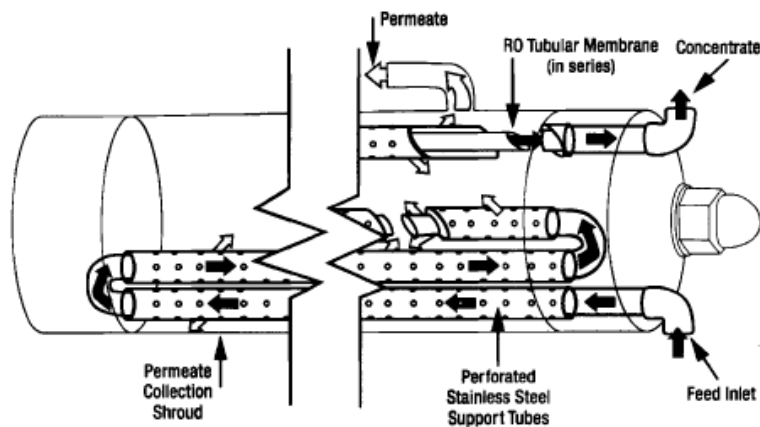


Figura 6. Módulo Tubular

Fonte: Kacera, 2010

- Módulo Plano (“Plate and Frames”)

Este tipo de configuração era comum, no passado, na indústria de laticínios, contudo, na actualidade está limitada a aplicações específicas, uma vez terem sido desenvolvidas geometrias mais eficientes e menos dispendiosas. Consiste numa adaptação dos métodos clássicos de filtração em profundidade, filtros de placas, utilizados na microfiltração e é simplesmente uma série de membranas de folha plana separadas por espaçadores de filtrado alternados e separadores de alimentação que estão inseridos num vaso de pressão (Allgeier, 2005).

Os módulos Planos foram desenvolvidos para algumas aplicações de pequena escala. Actualmente este tipo de módulo é utilizado apenas em sistemas de Electrodiálise e Pervaporação e, em número limitado, em Osmose Inversa e Ultrafiltração (Baker, 2004).

O módulo Plano (“Plate and Frame”) tem a vantagem de permitir que a membrana seja substituída apenas quando estiver defeituosa. Consiste numa configuração relativamente compacta, permitindo trabalhar-se a elevadas pressões (40-200 Bar) e, trata-se de um equipamento robusto. Contudo, o Módulo Plano apresenta inúmeras desvantagens como o elevado custo de investimento inicial; difícil desmontagem do equipamento para limpeza; baixa relação entre a área de superfície de membrana e o volume de alimentação, levando a uma eficiência menor face aos outros tipos de

módulos. Contudo, pode considerar-se como vantagem o facto de esta estrutura suportar elevadas pressões (Wagner, 2001).

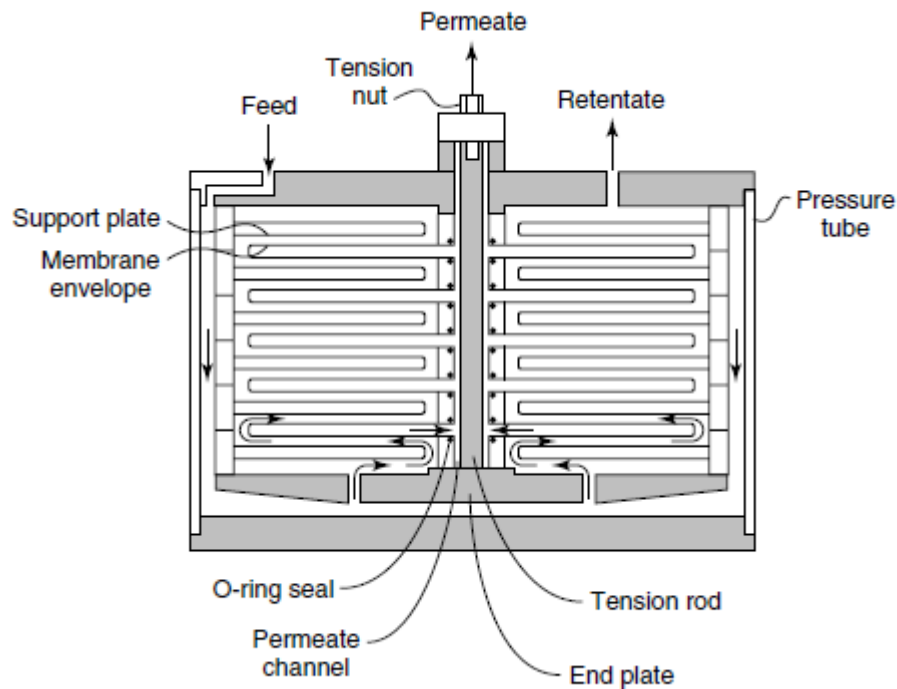


Figura 7. Módulo Plano (“Plate and Frame”)

Fonte: Baker, 2004

- Módulo Enrolado em Espiral (“Spiral Wound”)

Este é o tipo de configuração de membrana predominante no mundo e está desenhado para membranas semi-porosas, como NF e OI. O sistema foi inicialmente desenvolvido para uso exclusivo em dessalinização de água, no entanto, rapidamente se estendeu a outras aplicações, nomeadamente à indústria vinícola (Allgeier, 2005).

A unidade básica deste sistema é chamada folha e consiste em duas membranas dispostas em “sandwich” frontalmente e seladas em três lados. O quarto lado está em contacto com o tubo de permeado. As membranas planas são enroladas em espiral à volta de um tubo perfurado e oco destinado a recolher o permeado. As duas folhas de membranas são separadas por um espaçador, denominado por transportador de permeado, construído a partir de uma membrana porosa de polissulfona. Um módulo enrolado em espiral pode conter mais de 20 folhas separadas por uma camada de malha plástica, normalmente denominada por espaçador que canaliza o líquido de alimentação (Allgeier, 2005). Cada módulo está inserido num vaso de pressão de forma a poderem aplicar-se as pressões requeridas pelo processo, no entanto, pode encontrar-se mais de um módulo por cada vaso de pressão, montados por um sistema de juntas nas extremidades. Estes vasos individuais podem ser configurados em função dos objectivos e necessidades da filtração. Durante a filtração, o líquido entra pelo espaçador e segue um trajecto paralelo ao tubo de permeado. O líquido da alimentação que não seja rejeitado pelo material da membrana atravessa o material tornando-se

permeado. O permeado que está no transportador de permeado, segue uma trajetória em espiral na direção do tubo de permeado, no centro do módulo, onde é coletado. O líquido da alimentação que não é permeado através da membrana continua a fluir pela superfície de membrana, tornando-se cada vez mais concentrado, saindo do módulo pelo lado oposto (Allgeier, 2005).

As principais vantagens do Módulo Enrolado em Espiral são o seu design compacto ($300\text{-}1000\text{ m}^2/\text{m}^3$), o baixo custo de investimento, reduzido volume morto e o facto de poder ser adaptado a aplicações com elevadas temperaturas e valores de pH extremos (Wagner, 2001). A troca das membranas pelo utilizador e o moderado custo associado a essa substituição são outras vantagens deste sistema. Contudo, existem alguns inconvenientes deste sistema. Trata-se de um módulo com sensibilidade moderada ou relativamente elevada à colmatção, por apresentar uma pequena distância entre as membranas e pela presença do espaçador, de difícil limpeza, necessitando de pré tratamentos (Neves, 2008).

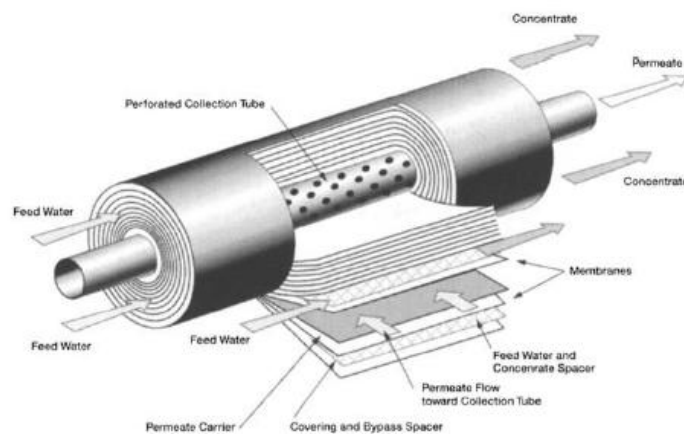


Figura 8. Módulo Enrolado em Espiral (“*Spiral Wound*”)

Fonte: Wagner, 2001

Material

Existem diversos materiais na tecnologia membranar que podem dar origem a membranas de polímero único ou a membranas compostas. A escolha correcta do material da membrana tem de ser segundo os mecanismos de separação envolvidos, considerações económicas e aplicação ambiental. Na realidade existem relativamente poucos materiais que são efectivamente utilizados em quantidade e, apenas poucos tipos de membranas básicas são vendidas e utilizadas (Wagner, 2001).

As propriedades do material da membrana podem ter um impacto significativo no design e funcionamento do sistema de filtração. O material da membrana é vulgarmente fabricado a partir de um polímero sintético ou sob outras formas, incluindo cerâmicas e metálicos.

As membranas de NF e OI são geralmente fabricadas a partir de Acetato de celulose (CA) ou Poliamida (PA), existindo várias vantagens associadas a cada material.

No presente trabalho, realiza-se uma breve explicação do tipo de uso e características dos principais tipos de materiais utilizados na indústria vinícola.

Acetato de celulose (CA)

Este é o material original das membranas em NF/OI/UF. O material tem uma série de limitações, principalmente em relação ao pH e temperatura. Este material foi substituído por outros materiais por diversas razões, nomeadamente pelo risco de degradação por microorganismos e por outros materiais terem ultrapassado o seu fluxo e características de rejeição (Baker, 2004; Wagner, 2001; Allgeier, 2005). A membrana deste material continua a ser muito utilizada, principalmente pela sua fácil produção, por tornar as membranas de custo baixo, por ser hidrofílica, o que ajuda na resistência à colmatação (Allgeier, 2005; Baker, 2004; Wagner, 2001).

Família das Polissulfonas (PSO)

Consiste numa membrana hidrofílica, normalmente utilizada em UF e MF e, utilizada em NF e OI como material de suporte (Baker, 2004; Wagner, 2001). Este material é praticamente o único a ser utilizado em elevadas quantidades em várias aplicações na indústria alimentar. A principal desvantagem deste material é o facto de este ser sensível a graxa, óleo, gordura e solventes polares. Este material apresenta também algumas vantagens, como ter uma ampla resistência de pH (1-14), pode ser sujeito a elevadas temperaturas e resistente a oxidações (Wagner, 2001).

(PVDF)

Trata-se de um dos materiais tradicionais desenvolvidos para UF (Baker, 2004). Este material não é usado tão frequentemente como quando chegou pela primeira vez ao mercado, dada a dificuldade em produzir características consistentes de separação durante a fabricação da membrana. Este material tem a vantagem de ser resistente a ambientes oxidantes, boa resistência em pH (0-12), bom intervalo de temperaturas e boa resistência mecânica (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006; Wagner, 2001).

Poliamida (PA)

A Poliamida é tipicamente utilizada em membranas de OI, NF e Pervaporação. Este material de membranas tem um bom intervalo de pH (1-12), com carga normalmente negativa, boa estabilidade em ambientes quentes, boa estabilidade com químicos, boa resistência mecânica e à biodegradação (Mi *et al*, 2006; Ribéreau-Gayon *et al*, 2006; Wagner, 2001). Apesar das membranas PA serem pouco tolerantes à presença de oxidantes fortes, estas são compatíveis com oxidantes mais fracos, como as cloraminas. As membranas de PA exigem muito menos pressão e tornaram-se no material mais utilizado para aplicações de NF e OI (Allgeier *et al*, 2005).

Cerâmica

As membranas de cerâmica, classe especial de membranas microporosas, estão a ser utilizadas em UF e MF (Baker *et al*, 2004). Estas membranas são quimicamente inertes, podem ser sujeitas a altas temperaturas e aguentam soluções de limpeza fortes (Wagner, 2001; Baker, 2004). Contudo, existem algumas desvantagens associadas a este tipo de material como o elevado custo e o facto de poderem ser sensíveis a choques de temperaturas provocados por rápidas mudanças de temperatura (Wagner, 2001).

1.1 Modo de Operação em relação ao fluxo

A Nanofiltração e a Osmose Inversa são processos de separação membranares, cuja força motriz é o gradiente de pressão. Este processo decorre numa camada selectiva de separação constituída por uma membrana semipermeável e, tem a particularidade de poder ser operado segundo duas variantes: filtração frontal (“dead-end filtration”) ou filtração tangencial (“*cross-flow filtration*”).

A filtração frontal consiste numa operação clássica em que a solução ou suspensão é pressionada perpendicularmente contra a membrana. O permeado atravessa a membrana e, os solutos ou os materiais em suspensão ficam retidos na interface membrana/solução sob a forma de camadas, aumentando gradualmente com o decorrer do processo e, conseqüentemente, reduzindo a eficiência da filtração. Este fenómeno denomina-se por Polarização de Concentração.

Na filtração tangencial a solução circula paralelamente à membrana de separação. O permeado resultante contém tudo aquilo que pode atravessar a membrana, contrariamente ao concentrado que é parte da solução que é rejeitada pela membrana de separação e que não consegue atravessar a mesma.

O fenómeno de polarização de concentração também se manifesta na filtração tangencial, no entanto, o seu efeito pode ser atenuado se a hidrodinâmica de escoamento da corrente de alimentação for alterada, resultando numa eficiência do processo superior face à filtração frontal (Motta, 2005; Ribeiro, 2007).

Existem inúmeros mecanismos complexos de separação que envolvem interações químicas, físicas e eléctricas entre a solução (vinho), o permeado e a camada activa da membrana (Massot, 2008).

Os factores chave deste processo de desalcoolização são a membrana, o tipo de módulo ou suporte em que está integrada e a pressão de trabalho aplicada. Contudo, o processo apresenta diversos parâmetros operacionais, factores que influenciam esses parâmetros e fenómenos limitantes específicos (ex. Temperatura, Pressão, Fluxo, Factor concentração, etc). Os factores que determinam a rejeição da membrana serão abordados na secção seguinte.

3.2 Modo de Operação em relação à alimentação

Existem diversos subprocessos da Nanofiltração/Osmose Inversa, previamente testados, para a remoção de álcool no vinho: Concentração, Diafiltração e Misto.

O modo de Concentração é o mais utilizado na desalcoholização de vinho por NF e OI. A alimentação vai perdendo volume pela remoção de água e etanol. Depois de removida a quantidade pretendida de álcool da alimentação, a solução concentrada é reconstituída com água até perfazer o volume inicial. A grande consequência negativa deste método é o facto do fluxo de permeado diminuir à medida que a alimentação vai ficando mais concentrada (Neves, 2008). No entanto, o modo de Concentração permite manter o nível elevado de álcool e a eficiência da membrana na remoção de álcool, mas com menos tempo de execução (Lemperle, 2010).

O modo de Diafiltração consiste em manter o volume de vinho da alimentação durante o decorrer do processo. A água é adicionada à alimentação à mesma taxa a que o permeado é removido. Assim sendo, o vinho da alimentação é desalcoholizado durante o processo de filtração, reduzindo a concentração em álcool do vinho. Contrariamente ao modo de Concentração, neste método, o fluxo de permeado aumenta gradualmente e, conseqüentemente o rendimento também aumenta. No entanto, apesar o fluxo de permeado ser elevado, a remoção do álcool do vinho da alimentação diminui à medida que a concentração da alimentação diminui, sendo utilizada maior quantidade de água na remoção do álcool do vinho. Desde que a eficiência/taxa de remoção de álcool tenha diminuído, o tempo para concluir a operação aumenta.

O modo Misto consiste na combinação do modo de Concentração e do modo de Diafiltração. Numa primeira fase, o líquido da alimentação é concentrado até determinada percentagem, iniciando-se posteriormente a Diafiltração, adicionando água ao líquido de alimentação, com o intuito de remover a restante percentagem de álcool até que se atinja o valor pré-definido.

4. Objectivos

O presente trabalho consiste na desalcoholização parcial em vinho Tinto e Branco com recurso aos processos membranares de Nanofiltração e Osmose inversa e, tem como principais objectivos:

- I. Comparação das características dos vinhos desalcoholizados por NF e OI;
- II. Efeito do nível de desalcoholização nas características dos respectivos vinhos.

O trabalho desenvolveu-se segundo as seguintes etapas:

2. Redução do vol. álcool % em 1,5% vol. e 3,0% vol. por Nanofiltração em vinho Branco e em 1,5% vol., 3,0% vol. em vinho Tinto;
3. Redução do vol. álcool % em 1,5% vol. e 3,0% vol. por Osmose Inversa em vinho Branco e vinho Tinto;
4. Comparação dos dois processos e quantificação dos efeitos dos mesmos na qualidade do produto final;
5. Comparação dentro de cada processo das duas reduções efectuadas e efeitos das mesmas na qualidade do produto final.

5. Material e Métodos

5.1 Vinho

Para a realização do presente trabalho utilizou-se um vinho Tinto 2010 da região do Alentejo, com 16,0% vol. e um vinho Branco 2010, da região de Lisboa com teor de álcool inicial de 12,9% vol.. No entanto, de forma a comparar vinhos com teores alcoólicos semelhantes, adicionou-se aguardente vínica (40,26 litros em 459,74 litros de vinho), obtendo o valor final de 16,0% vol..

Os vinhos (Tinto e vinho Branco Modelo) foram sujeitos a análises físico-químicas, indicadas em seguida (Tabela 2).

Tabela 2 – Análises físico-químicas realizadas aos Vinhos Iniciais Branco e Tinto.

	Vinho Tinto	Vinho Branco
Álcool (%) vol.	16,1	16,1
pH	3,39	3,19
Acidez Total (g/L)	5,88	5,38
Ácido Tartárico (g/L)	5,0	4,9
Ácido Málico (g/L)	0,42	0,70
Acidez Volátil (g/L)	0,80	0,26
Intensidade de Cor	10,64	-
Tonalidade	0,60	-
Antocianas Totais (mg/L)	378	-
Antocianas Coradas (mg/L)	60	-
Fenóis Totais (AU)	60	9,1
Pigmentos Poliméricos (AU)	2,92	-
Pigmentos Totais (AU)	23,7	-
% Antocianas Coradas	16,1%	-
% Antocianas Coradas, sem SO ₂	29,0%	-
% de Pigmentos Poliméricos	12,3%	1,4
Açúcares Redutores (g/L)	2,6	1,4
Densidade Relativa (g/cm ³)	0,9907	0,9852
Extracto Seco (g/L)	33,4	19,1
SO ₂ Livre (mg/L)	40	43
SO ₂ Combinado (mg/L)	58	114
SO ₂ Total (mg/L)	75	122
K ⁺ (g/L)	0,84	0,54

5.2 Equipamento

5.2.1 Nanofiltração

O presente trabalho dividiu-se em quatro ensaios de desalcoolização parcial. Os ensaios referentes ao processo de Nanofiltração foram realizados com equipamento da Enofisis, Estudos Enológicos Lda., com sede no Instituto Superior de Agronomia, Lisboa Portugal.

A máquina de Nanofiltração foi modificada para trabalhar adequadamente com baixos volumes. Esta, é constituída por dois vasos de pressão com 2 módulos; um reservatório de aproximadamente 120 L; uma bomba de recirculação; um permutador de calor; válvulas e tubagem; dois manómetros de pressão e um de temperatura, entre outras características (Anexo I).

As membranas de Nanofiltração utilizadas são enroladas em espiral, do tipo AL97 com uma camada de suporte de polisulfona, compactas e sanitários “fullfit”, permitindo CIP e sanitização. As membranas de NF utilizadas têm uma área de aproximadamente 7,3 m². Dado que no presente trabalho foram utilizados dois módulos, a área total de membrana é de 14,6 m².

5.2.2 Osmose Inversa

A máquina de desalcoolização utilizada para o processo de Osmose Inversa (1) (vinho Branco Modelo) e de Osmose Inversa (2) foi a vaslin BUCHER – Flavy M, sendo a primeira propriedade da Enofisis e a segunda propriedade da ELE, Empresa Lusitana de Engarrafamentos, Lda. Estas, diferem apenas da escala e volume em que são utilizadas (Anexo I).

As membranas de Osmose Inversa, fornecidas pela empresa Somavil, são membranas compósitas, enroladas em espiral, do tipo X com área de membrana aproximadamente de 5,6 m².

Para o ensaio de Osmose (1) a área total de membrana foi de 11,2 m², uma vez que foram utilizados 2 módulos. Utilizou-se um reservatório de aproximadamente 120 litros com atmosfera de Azoto.

A máquina de Osmose (2) é constituída por seis módulos de membranas com duas membranas, traduzindo-se em 67,6 m² de área total de membrana.

5.3 Ensaios de Desalcoolização

O presente trabalho decorreu, na sua maioria, na Adegas do Instituto Superior de Agronomia, à excepção do ensaio de Osmose Inversa de vinho Tinto, que decorreu à escala industrial, numa empresa da região do Alentejo.

O Trabalho experimental decorreu desde meados de Março a inícios de Abril de 2011, seguindo-se o trabalho de laboratório até finais do mês de Junho. As análises dos vinhos e permeados foram realizadas no Laboratório de investigação enológica da Secção de Ciência e

Tecnologia dos Alimentos, do Departamento de Ciências e Engenharia de Biosistemas do Instituto Superior de Agronomia.

Por se tratar de ensaios sem fins comerciais optou-se por simplificar um pouco o processo, suprimindo a destilação do permeado. Deste modo no final do ensaio o volume de vinho foi repostado com água desionizada.

A água foi previamente tratada por um sistema de filtros ligados à torneira. O sistema de filtros é constituído por um cartucho filtrante de sedimentos e impurezas e por carvão activado, retendo o cloro e eventuais odores. A água entrou do sistema e foi submetida à pressão de 10 Bar. A verificação da qualidade do tratamento foi realizada através da determinação da condutividade da água à entrada do sistema, à saída do permeado e no retentado (Tabela 3).

Tabela 3. Determinação da condutividade da água para o ensaio de desalcoolização do vinho Tinto.

	Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
Água da torneira	240
Permeado	10
Retentado	440

5.3.1 Higienização do Sistema

As membranas de NF/OI, antes de qualquer intervenção, devem ser devidamente higienizadas.

No presente trabalho, cada membrana foi higienizada com a seguinte sequência:

- Circulação de água, em circuito aberto, durante aproximadamente 5 minutos;
- Circulação de água, em recirculação no sistema durante cerca de 30 minutos;
- Circulação de água com Soda Cáustica, Ultrasil[®] (0,1g/L), detergente alcalino com acção específica de limpeza de membranas filtrantes na indústria alimentar e, recirculação da mesma durante 30 minutos a 60 minutos, a uma temperatura de cerca de 30°C.
- Circulação de água no sistema em circuito aberto, até purgar totalmente o Ultrasil[®].

O detergente Ultrasil[®] foi aplicado em todos os ensaios na medida em que tem acção desincrustante, eliminando eventuais depósitos alojados na superfície da membrana e removendo impurezas infiltradas nos poros.

As membranas e tubagem, caso não fossem imediatamente utilizadas, ficavam em solução de meta bissulfito de potássio (2,5 g/L) até próxima utilização, de forma a manter o equipamento sem contaminação microbiológica.

Realizou-se a verificação das válvulas do sistema, ou seja, se estas se encontravam na posição correcta, detectando eventuais fugas.

5.3.2 Caracterização da membrana

Realizou-se a caracterização da membrana de NF e Osmose (1) e, calculou-se o coeficiente de rejeição para uma solução de Cloreto de Sódio (0,5 g/L).

Para os dois processos, Nanofiltração e Osmose (1), foram recolhidas amostras da água na alimentação e no permeado. Os registos estão indicados na Tabela 4 em seguida.

Tabela 4. – Níveis de Rejeição membrana de NF e OI (1) ao NaCl.

	NF	OI (1)
Pa (Bar)	10	20
Alimentação ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1040	1020
Permeado ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	20	0
Rejeição ao NaCl (%)	98,1	100

5.3.2.1 Reconstituição com água

Nos ensaios de Nanofiltração e de Osmose Inversa (1) adicionou-se água desionizada no final do processo, de volume igual ao volume de permeado retirado.

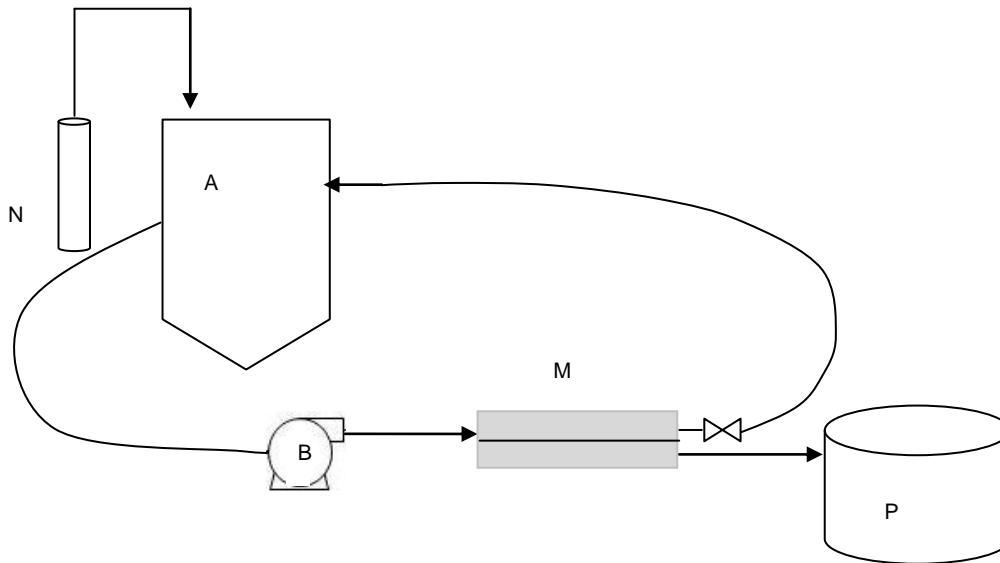
No ensaio de Osmose Inversa (2) a água foi adicionada antes da desalcoolização de acordo com o volume estimado de permeado a retirar.

5.3.3 Processamento do Vinho

O sistema encontrava-se em solução de metabissulfito, sendo necessário realizar um enxaguamento com água por toda a tubagem aproximadamente durante 30 minutos. A água foi posteriormente purgada com vinho até percorrer o volume morto do sistema.

Os ensaios de Nanofiltração e Osmose Inversa realizados no presente trabalho decorreram em modo de Concentração (Figura 9).

O vinho foi trasfegado para o reservatório e posteriormente atestado com Azoto, de forma a evitar oxidações.



A – Alimentação B – Bomba de Recirculação N – Azoto
P – Permeado M – Módulo de NF/OI

Figura 9. Esquema simplificado do processo de Nanofiltração e Osmose Inversa em modo de Concentração.

Nanofiltração

“Correcção” em 1,5% vol. e 3,0% vol.

Para os ensaios de Nanofiltração e Osmose 1, o volume de permeado a retirar foi estimado com base na seguinte equação:

$$V_i \cdot (A_i - A_f) = V_p \cdot A_p$$

Em que,

$$\text{Álcool a atingir} = V_i \cdot (A_i - A_f)$$

$$\text{Álcool do permeado} = V_p \cdot A_p$$

Sendo,

V_i – Volume inicial de vinho em litros

V_p - Volume de permeado a retirar em litros

A_i - Grau alcoólico inicial

A_f - Grau alcoólico final

Considerando que A_p corresponde a aproximadamente 80% de A_i , estima-se a quantidade de permeado a retirar para atingir a % vol. álcool desejada. Assim sendo, no decorrer do processo foram registados os valores

O primeiro ensaio consistiu na redução em 1,5% vol. e 3,0% vol. em vinho Branco. No segundo ensaio, realizaram-se as mesmas correcções em vinho Tinto.

Para os ensaios de Nanofiltração a pressão foi regulada gradualmente para 30 Bar e realizou-se a recolha cronometrada de permeado até ao fim dos ensaios, de forma a calcular o respectivo fluxo. O processo decorreu a 2500 L/h, a pressão constante e à temperatura ambiente.

As condições experimentais para cada ensaio estão indicadas na tabela em seguida (Tabela 5).

Tabela 5. Ensaios de Nanofiltração em vinho Branco e Tinto

	Vinho Branco (a)	Vinho Branco (b)	Vinho Tinto (a)	Vinho Tinto (b)
P_a (Bar)	30	30	30	30
V_i (L)	128,7	128,7	133,8	134,6
A_i (% v/v)	16,1	16,1	16,0	16,0
A_f (% v/v)	14,6	13,1	14,5	13,0
A_p estimado (% v/v)	12,9	12,9	12,8	12,8
V_p estimado (L)	15,0	29,93	15,7	31,5

(a) Redução de 1,5% vol. ; (b) Redução de 3,0 % vol..

Osmose Inversa

“Correcção” em 1,5% vol. e 3,0% vol.

O terceiro e quarto ensaio consistiram na desalcoolização parcial por OI de 1,5% vol. e 3,0% vol. em vinho Branco e Tinto, respectivamente.

O ensaio de Osmose (1) decorreu à pressão de 57 Bar e à temperatura ambiente. A pressão deste ensaio foi igual à do ensaio de Osmose (2), de forma a permitir a comparação entre os dois processos (Osmose 1 e 2).

Realizou-se a recolha cronometrada de permeado até ao fim do ensaio, de forma a calcular o respectivo fluxo, tal como para o processo de Nanofiltração.

O ensaio de Osmose Inversa (2) difere dos outros ensaios realizados principalmente no volume de vinho a desalcooolizar.

O volume de permeado a retirar foi estimado pelo seguinte Balanço de massas:

$$A_m = \frac{A_i + A_c'}{2}$$

Com,

A_m Grau alcoólico médio sobre as membranas

A_c' Grau alcoólico no concentrado

V_p Volume de permeado a retirar em litros

V_i Volume inicial do vinho em litros

A_i Grau alcoólico inicial do vinho

A_f Grau alcoólico final desejado

A_p Grau alcoólico do permeado em início de ciclo = 9,6

Q_c Caudal em vinho em l/h (caudal standard:4000 l/h) = 5000

Q_p Caudal de permeado em l/h = 400

Estabelece-se o seguinte sistema de equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} A_c' = \frac{Q_c \cdot A_i - Q_p \cdot A_p}{2(Q_c - Q_p)} \\ A_m = \frac{A_i}{2} + \frac{A_c'}{2} \end{array} \right.$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} - \\ A_m = \frac{A_i}{2} + \frac{Q_c \cdot A_i - Q_p \cdot A_p}{2(Q_c - Q_p)} \end{array} \right.$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} - \\ A_m = \frac{A_i \cdot (2Q_c - Q_p) - Q_p \cdot A_p}{2(Q_c - Q_p)} \end{array} \right.$$

Este ensaio decorreu à pressão de 57 Bar com temperatura controlada por permutador de calor. Paralelamente ao decorrer do processo, procedeu-se á recolha cronometrada do permeado, em intervalos pré-definidos.

As condições experimentais no ensaio de Osmose (1) e (2) estão indicadas na tabela em seguida (Tabela 6).

Tabela 6. Ensaios de Osmose Inversa em vinho Branco e Tinto

	Vinho Branco (a)	Vinho Branco (b)	Vinho Tinto (a)	Vinho Tinto (b)
P_a (Bar)	57	57	57	57
V_i (L)	90,6	99,43	5000	5000
A_i (% v/v)	16,0	16,0	16,4	16,4
A_f (% v/v)	14,5	13,0	14,9	13,4
A_p estimado (% v/v)	12,8	12,8	9,0	8,6
V_p estimado (L)	10,3	22,6	833	1750

(a) Redução de 1,5% vol.; (b) Redução de 3,0 % vol..

5.3.3.1 Ensaio secundário

Realizou-se um ensaio secundário de desalcoolização parcial por Nanofiltração de 4,5% vol. Depois da realização do ensaio de NF em 3,0% vol. do vinho Branco, utilizou-se este vinho para a realização da desalcoolização de mais 1,5% vol..

O procedimento do ensaio foi igual ao descrito para os ensaios finais.

6. Recolha de Amostras

A recolha de amostras foi realizada nos mesmos momentos, em ambos os ensaios. A amostra inicial foi retirada antes de se iniciar a filtração, directamente do tanque de alimentação. As amostras de permeado foram retiradas do depósito de 50 litros, depois de devidamente homogeneizado, de forma a ser representativo. Por último, as amostras referentes ao produto final, ou seja, ao vinho parcialmente desalcoolizado foram retiradas após reconstituição. Todas as amostras foram recolhidas com pelo menos seis garrafas de 750 ml seladas com rolha de cortiça natural, para posteriores análises físico-químicas e análise sensorial.

7. Análise Sensorial

Os vinhos parcialmente desalcoolizados, resultantes dos ensaios realizados no presente trabalho foram apresentados à prova. Esta prova foi dividida em duas sessões, conduzida em prova cega e teve lugar na sala de análise sensorial do Instituto Superior de Agronomia. Esta sala permite o isolamento adequado de cada provador, de forma a minimizar a influência de factores externos.

O painel de prova foi constituído por 11 provadores. A ficha de prova utilizada (Anexo II) apresenta as categorias Cor, Aroma, Corpo e Apreciação Geral.

A primeira sessão foi constituída pelos vinhos Brancos e a segunda pelos vinhos Tintos. Cada amostra foi codificada com uma sequência aleatória de três dígitos. Os copos, devidamente codificados, foram servidos num tabuleiro de forma aleatória e distribuídos a cada membro do painel, que individualmente decidiu a ordem de prova.

Os resultados obtidos na análise sensorial foram introduzidos no Excel para uma avaliação inicial. Para as duas sessões (vinhos Brancos e Tintos) determinou-se a existência de outliers pelo teste de Grubbs. As observações outliers foram excluídas, de forma a não interferirem negativamente nos resultados.

Os dados referentes às duas sessões foram também introduzidos no SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) para a análise da variância (ANOVA).

8. Análises Físico-Químicas

Foram realizadas análises físico-químicas aos vinhos antes do processo de desalcoholização e aos permeados e vinhos obtidos após execução dos dois processos em estudo (Nanofiltração e Osmose Inversa).

Os métodos utilizados em cada parâmetro físico-químico serão descritos em seguida. Todas as análises foram realizadas em duplicado e os resultados obtidos pela média aritmética dos dois valores.

8.1 Acidez Total

O método utilizado para a determinação da acidez total baseia-se na neutralização dos ácidos através de uma solução alcalina, na presença do indicador azul de bromotimol (NP-2139, 1987).

8.2 pH

O método utilizado para a determinação do pH foi o da potenciometria, tendo por base a determinação da diferença de potencial entre um eléctrodo de referência com potencial conhecido e constante e, um eléctrodo de medida (OIV) (*Microprocessor pH/Ion Meter PMX 3000*).

8.3 Acidez volátil

A acidez volátil foi determinada pela separação dos ácidos voláteis por arrastamento numa corrente de vapor de água, seguida de rectificação, condensação e titulação, utilizando a fenolftaleína como indicador (NP-2140, 1987).

8.4 Anidrido sulfuroso

A determinação do sulfuroso livre permite ter uma indicação do grau de protecção que o vinho possui, sendo, por isso, necessário o seu controlo a fim de garantir que este se encontra em teores seguros para a conservação do vinho (Ribéreau-Gayon *et al*, 2001).

A quantidade deste composto no vinho é determinada através de uma titulação iodométrica directa com dedução das outras substâncias oxidáveis pelo iodo (NP-2220, 1987).

8.5 Densidade Relativa

A densidade relativa foi determinada por aerometria. O método baseia-se na leitura do areómetro com a correcção da temperatura a 20°C (NP-2142, 1986).

8.6 Teor Alcoólico

Entende-se por teor alcoólico em volume de um vinho, a quantidade de etanol contida num determinado vinho, ou seja, a percentagem em volume, de álcool presente num determinado vinho. O método utilizado para a determinação do teor alcoólico foi o ebuliométrico, baseado na diferença entre as temperaturas de ebulição da água e do vinho. O valor é obtido através do disco de conversão (NP-2143, 1987).

8.7 Ácido Málico

A determinação deste parâmetro foi realizada segundo o método usual da OIV, que consiste no isolamento do ácido málico ao longo de uma coluna de resina de troca de iões, sendo doseado colorimetricamente no eluído, devido à cor amarela que aparece pela reacção com o ácido sulfúrico 96% e o ácido cromotrópico. A quantificação do ácido málico é realizada por leitura espectrofotométrica a 420 nm (Méthodes d'analyses – OIV, 1990).

8.8 Ácido Tartárico

A determinação do ácido tartárico foi realizada segundo o mesmo método utilizado para a determinação do ácido málico até à recolha do eluído. Depois de se isolar o eluído (ácido málico) faz-se reagir este ácido com o ácido vanádico, adquirindo a solução, uma coloração alaranjada. A quantificação do ácido tartárico é realizada através da leitura no espectrofotómetro a 490 nm, após 1 minuto e 30 segundos (Méthodes d'analyses - OIV, 1990).

8.9 Açúcares Redutores

O método utilizado para a determinação dos açúcares redutores foi o de Luff-schoorl, que se baseia na defecação da bebida, quando necessária, oxidação por solução cupro-alcalina em excesso e titulação por iodometria dos iões cúpricos não reduzidos (NP 2223, 1988).~

8.10 Caracterização da cor

Intensidade e Tonalidade

O método utilizado para a determinação da intensidade e tonalidade foi o método usual do OIV, método Sudraud, que tem por base a leitura das absorvâncias a 620, 520 e 420 nm utilizando o espectrofotómetro *Unicam UV/Vis Spectrometer UV4* e células ópticas de 1 cm. Para determinação da intensidade somam-se os valores das três absorvâncias. Em relação à tonalidade Sudraud propõe o quociente A_{420} e A_{520} nm (OIV, 1987).

Antocianas Totais e Coradas, Pigmentos Totais e Poliméricos

Os compostos fenólicos, antocianas totais e coradas, pigmentos totais e poliméricos, foram determinados pelo método de Somers & Evans (1977).

O método consiste na leitura de absorvâncias a comprimento de onda de 520 nm após descoloração com metabissulfito de sódio ($A_{520}^{SO_2}$), depois da acidificação com ácido clorídrico (A_{520}^{HCl}) e leitura directa (A_{520}).

As **Antocianas Totais** determinam-se pela fórmula seguinte:

$$\text{Antocianas Totais (mg/L)} = 20 (A_{520}^{HCl} - 5/3 \times A_{520}^{SO_2})$$

Os **Pigmentos Totais** obtêm-se através da seguinte fórmula:

$$\text{Pigmentos Totais} = A_{520}^{HCl}$$

Os **Pigmentos Poliméricos** determinam-se pela seguinte fórmula:

$$\text{Pigmentos Poliméricos} = A_{520}^{\text{SO}_2}$$

As **Antocianas Coradas** calculam-se pela seguinte fórmula:

$$\text{Antocianas Coradas (mg/L)} = 20 (A_{520} - A_{520}^{\text{SO}_2})$$

O **Grau de Ionização** calcula-se pela fórmula:

$$\text{DOI (\%)} = (A_{520}^{\text{SO}_2} / A_{520}^{\text{HCl}}) \times 100$$

Este valor reflecte a percentagem de antocianas coradas ao pH do vinho (Somers and Evans, 1977).

O **Grau de Ionização sem SO₂** determina-se pela seguinte fórmula:

$$\text{DOI s/ SO}_2 \text{ (\%)} = 3,84 [(A_{520}^{\text{CH}_3\text{CHO}} / A_{520}) / (A_{520} - A_{520}^{\text{SO}_2})] \times 100$$

A quantidade de antocianas descoradas desde a fermentação pela adição de SO₂ (Somers and Evans, 1977). Todos os valores de absorvâncias devem ser multiplicados pelo factor de diluição.

8.11 Índice de Fenóis Totais

A determinação dos fenóis totais foi realizada pelo método proposto por Ribéreau-Gayon *et al.* (1972), que consiste na leitura por espectrofotometria no comprimento de onda de 280 nm (UV). Para que os valores sejam lidos dentro da curva-padrão, é realizada uma diluição com água destilada. Utilizou-se o espectrofotómetro *Unicam UV/Vis Spectrometer UV4*.

$$\text{IFT} = A_{280} \times \text{factor de diluição}$$

8.12 Potássio

O método utilizado para a determinação do potássio foi o método de referência - Dosagem ponderal de potássio, por precipitação com Tetrafenilborato de sódio. A precisão do método é de $\pm 0,002$ g K⁺/L (Méthodes d'analyses - OIV, 1990).

8.13 Condutividade

A determinação da condutividade foi realizada através de um condutivímetro *Denver Instruments*, modelo 220.

9. Resultados e Discussão

9.1 Análise Físico-química

O presente trabalho visa a comparação dos resultados dos parâmetros físico-químicos dos vinhos Branco e Tinto com as diferentes correcções de álcool face ao vinho inicial. Os resultados e respectiva discussão serão abordados visando comparar i) os processos de NF e OI e, ii) os níveis de desalcoholização em cada processo.

9.1.1 Comparação entre os processos NF e OI

Algumas expectativas quanto às diferenças dos processos membranares (NF e OI) relativamente à passagem ou rejeição de alguns compostos do vinho pelas membranas foram confirmadas.

O teor de álcool dos vinhos depois de submetidos aos processos de desalcoholização parcial é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Teores de álcool do vinho Branco e Tinto, antes e após desalcoholização parcial por NF e OI.

VB Inicial % vol.	NF (1) % vol.	NF (2) % vol.	OI (1) % vol.	OI (2) % vol.
16,1 ± 0,07	14,4 ± 0,07	13,5 ± 0,07	14,9 ± 0,07	13,8 ± 0,07
VT Inicial % vol.	NF (1) % vol.	NF (2) % vol.	OI (1) % vol.	OI (2) % vol.
16,0 ± 0,07	14,3 ± 0,07	12,9 ± 0,04	14,2 ± 0,07	12,7 ± 0,04

NF – Nanofiltração

(1) - Redução de 1,5% (v/v)

OI - Osmose Inversa

(2) - Redução de 3,0% (v/v)

Os vinhos submetidos aos ajustes de álcool foram caracterizados do ponto de vista físico-químico antes e após a operação de desalcoholização por Nanofiltração e por Osmose Inversa (Anexo III). Os resultados obtidos para os permeados encontram-se na Tabela 8 e 9.

Os resultados demonstram que para além da redução do teor alcoólico, verificam-se ligeiras reduções na concentração de alguns compostos. O pH mantém-se mais ou menos inalterado no vinho branco com os dois processos de desalcoholização. No entanto, para o vinho tinto ocorre uma ligeira diminuição, mais significativa com o processo de Osmose Inversa.

Verifica-se uma ligeira diminuição da acidez total nos vinhos desalcoholizados, tanto no processo de OI como no de NF (Figura 9.1). No vinho branco desalcoholizado, a acidez total decresce cerca de 4,3% com o processo de Osmose Inversa. No entanto, para o vinho tinto, a diminuição da acidez total é maior com o processo de NF (5,7%) (Figura 9.2). Os resultados obtidos por alguns autores confirmam a diminuição da acidez total. Neves (2008) e Lemperle (2010) demonstraram a

perda de cerca de 18,9% (vinho rosé <7% vol.) e de 12%-20% (vinho branco e Rosé <7% vol.) por Nanofiltração, respectivamente.

Parte desta perda de acidez corresponde à acidez volátil, mas verifica-se também uma ligeira diminuição da acidez fixa nos vinhos, admitindo-se a passagem pela membrana de alguns destes ácidos (Tabela 8 e 9).

Tabela 8. Análises aos Permeados resultantes dos ensaios de NF e OI no vinho Branco.

	Branco			
	NF (1)	NF (2)	OI (1)	OI (2)
Álcool (%) vol.	13,1 ± 0,07	13,8 ± 0,07	10,4 ± 0,07	11,3 ± 0,07
pH	3,28 ± 0,01	3,275 ± 0,01	3,58 ± 0,01	3,56 ± 0,01
Acidez Total (g/L)	0,62 ± 0,03	0,62 ± 0,03	0,3 ± 0,00	0,34 ± 0,05
Ácido Tartárico (g/L)	0,51 ± 0,00	0,51 ± 0,01	0,5 ± 0,00	0,5 ± 0,01
Ácido málico (g/L)	0,098 ± 0,01	0,087 ± 0,00	0,073 ± 0,00	0,052 ± 0,00
Acidez Volátil (g/L)	0,201 ± 0,03	0,186 ± 0,01	0,135 ± 0,00	0,137 ± 0,01
K ⁺ (g/L)	0,0095 ± 0,00	0,015 ± 0,00	0,021 ± 0,00	0,027 ± 0,01
SO ₂ Livre (mg/L)	30 ± 2,26	29 ± 0,00	30 ± 2,16	30 ± 2,26

Tabela 9. Análises aos Permeados resultantes dos ensaios de NF e OI no vinho Tinto.

	Tinto			
	NF (1)	NF (2)	OI (1)	OI (2)
Álcool (%) vol.	13,3 ± 0,07	14,0 ± 0,07	10,3 ± 0,07	9,05 ± 0,07
pH	3,29 ± 0,01	3,25 ± 0,01	4,18 ± 0,01	4,12 ± 0,01
Acidez Total (g/L)	1,23 ± 0,05	1,12 ± 0,00	0,63 ± 0,05	0,58 ± 0,03
Ácido Tartárico (g/L)	0,49 ± 0,00	0,50 ± 0,01	0,48 ± 0,02	0,49 ± 0,01
Ácido málico (g/L)	0,053 ± 0,01	0,068 ± 0,00	0,068 ± 0,00	0,055 ± 0,00
Acidez Volátil (g/L)	0,582 ± 0,00	0,562 ± 0,01	0,448 ± 0,06	0,364 ± 0,00
K ⁺ (g/L)	0,0080 ± 0,01	0,0120 ± 0,00	0,0976 ± 0,00	0,0758 ± 0,01

Contrariamente ao esperado e constatado por outros autores, o teor em ácido tartárico mantém-se praticamente inalterado em ambos os processos (Figura 10.1 e 10.2), quer no vinho branco quer no vinho tinto. Por exemplo, Lemperle (2010) verificou um decréscimo da acidez total acompanhado por uma redução de ácido tartárico de 12% num ensaio para produção de bebidas desalcoolidas com cerca de 0,5% vol..

A acidez volátil está associada principalmente ao ácido acético, molécula de pequenas dimensões (massa molar 60 g \cdot mol⁻¹), que na forma de íão de acetato, atravessa a membrana de NF e de OI. Observa-se uma diminuição da acidez volátil face ao vinho Inicial, sendo, no entanto, em proporções diferentes nos dois processos (Figura 10.1). O processo de NF reduz a acidez volátil de forma mais expressiva do que o processo de OI para o vinho branco, passando-se o inverso para o vinho tinto (Figura 10.2).

Outros investigadores, como Neves (2008) e Lemperle (2010) observaram reduções em média de 47% (vinho Rosé <7,0% vol.) e de 55% (vinho Branco <7% vol.) e 48% (vinho Rosé <7% vol.), respectivamente. Banvolgyi (2006) obteve um decréscimo de acidez volátil em 54% (vinho Tinto) num ensaio de Nanofiltração.

O teor em ácido málico mantém-se constante para o vinho branco sujeito a NF, no entanto, aumenta no vinho Branco OI (Figura 10.1). O aumento de ácido málico é injustificável, devendo-se a erro do método ou à incorrecta calibração do espectrófotometro, dado as análises ao vinho Branco e Tinto terem sido realizadas em dias diferentes. O vinho tinto apresenta uma redução do teor em ácido málico com ambos os processos, sendo mais expressiva com NF (Figura 10.2). Verifica-se um decréscimo de ácido málico de 34% pelo processo de NF e 16% por OI. Também Lemperle (2010) verificou o decréscimo em 18% de ácido málico em vinho rosé por Nanofiltração. Segundo Massot *et al*, (2008) a redução da acidez volátil ou do ácido málico consegue-se com a associação de duas fases de Osmose Inversa.

O permeado retém ácidos livres, sais, esteres e moléculas pequenas, logo retém acidez volátil e ácido málico. No entanto, as membranas de OI são mais selectivas do que as membranas de NF, o que justifica o teor mais elevado de acidez total, acidez volátil, ácido málico no permeado de NF (Tabela 8 e 9).

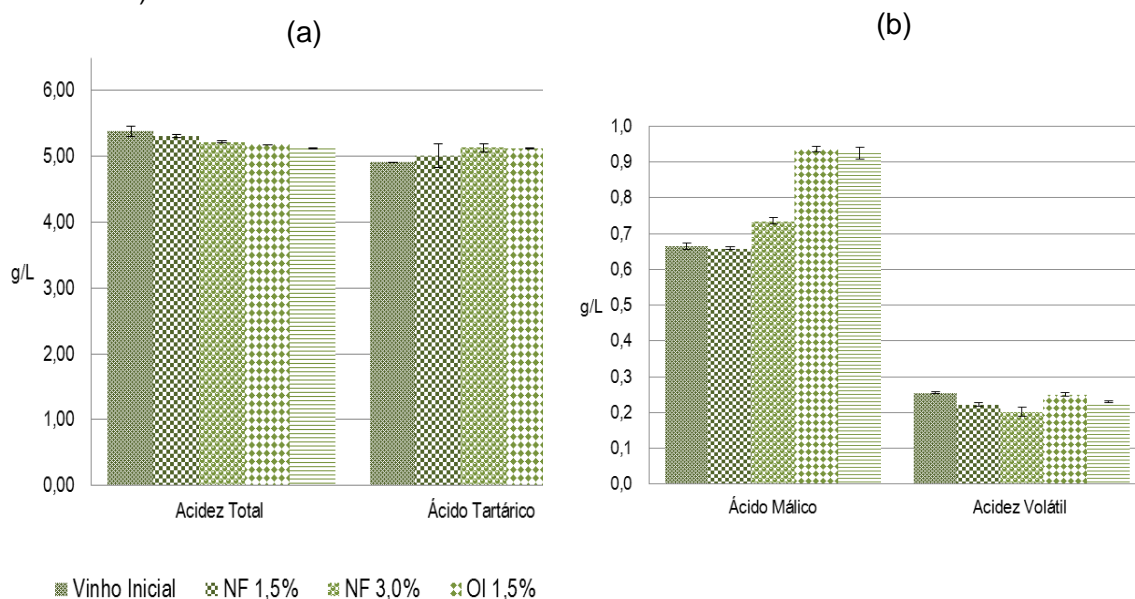


Figura 10.1 Valores da Acidez Total, Ácido Tartárico (a), Ácido Málico e Acidez Volátil (b) no vinho Branco inicial e após desalcoholização.

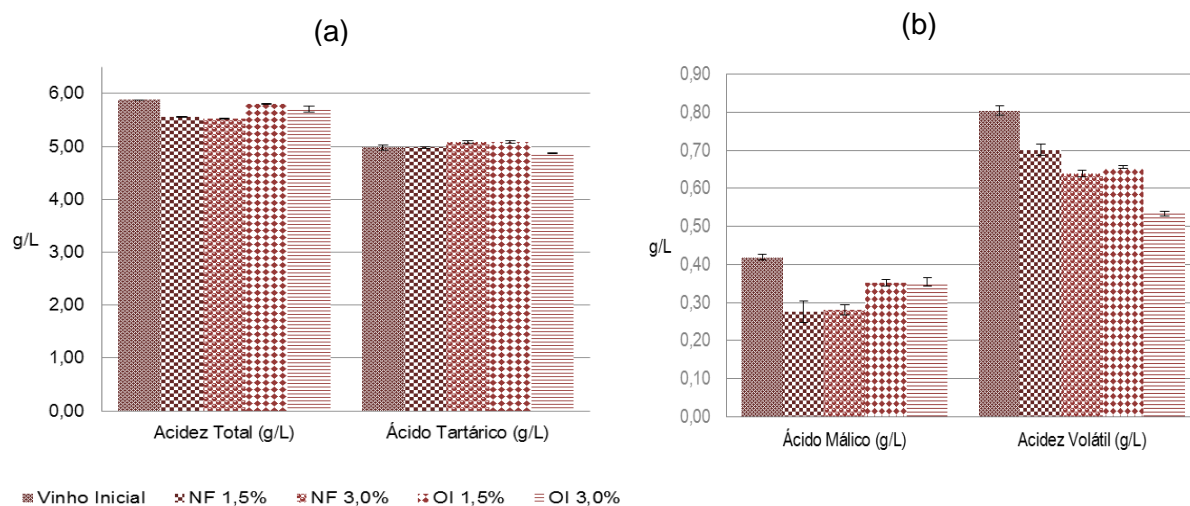


Figura 10.2 Valores da Acidez Total, Ácido Tartárico (a), Acido Málico e Acidez Volátil (b) no vinho Tinto inicial e após desalcoholização.

A densidade Relativa do vinho Inicial é menor do que a densidade dos vinhos sujeitos a reduções de álcool, quer pelo processo de Nanofiltração, quer pelo de Osmose Inversa, tanto em vinho branco como em vinho tinto. Esta é mais elevada pelo facto do vinho inicial ter maior % vol. de álcool, que é menos denso que a água, que ocupa o lugar do álcool.

O extracto seco do vinho após desalcoholização é um parâmetro a ter em conta, não só por questões legais, mas também por reflectir a estrutura/corpo que o vinho apresenta. O extracto seco apresenta apenas oscilações muito ligeiras com os dois processos, tanto no vinho Branco como no vinho Tinto (Figura 11.1 e 11.2).

A rejeição de alguns sais por parte das membranas de NF e de OI é alvo de algumas expectativas. Assim sendo, realizaram-se análises ao teor em potássio no vinho (Branco e Tinto) e nos respectivos permeados. Os resultados para o teor em potássio não são muito coerentes (Figura 11.1 e 11.2). O vinho branco desalcoholizado por NF apresenta uma diminuição de potássio, contrariamente ao que se verifica no vinho desalcoholizado por OI. O vinho tinto sofre uma ligeira diminuição apenas no vinho sujeito ao processo de OI.

Os permeados apresentam maior teor de potássio com Osmose Inversa (Tabela 8 e 9), confirmando a possível da passagem de sais pelas membranas.

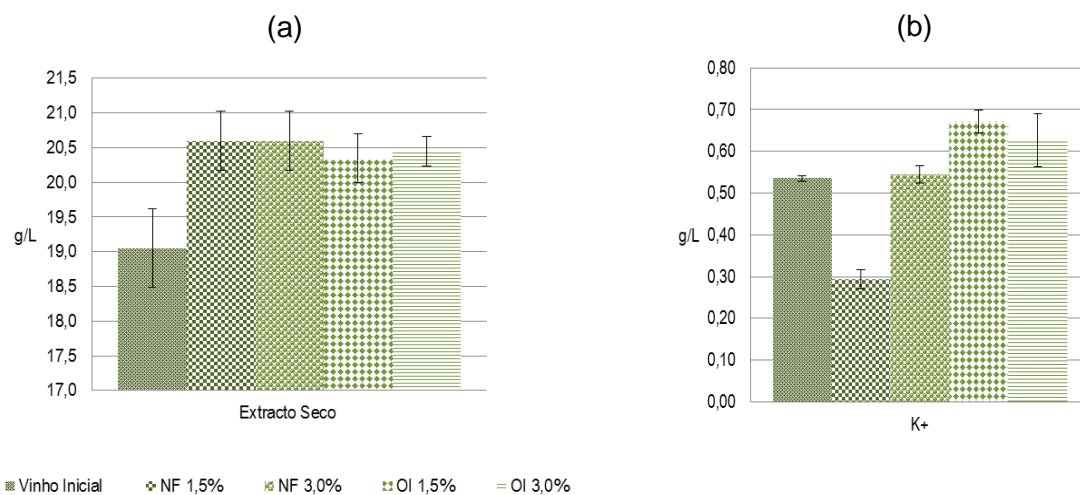


Figura 11.1 Valores do Extracto seco g/L (a) e do Potássio g/L (b) no vinho Branco inicial e após desalcoholização.

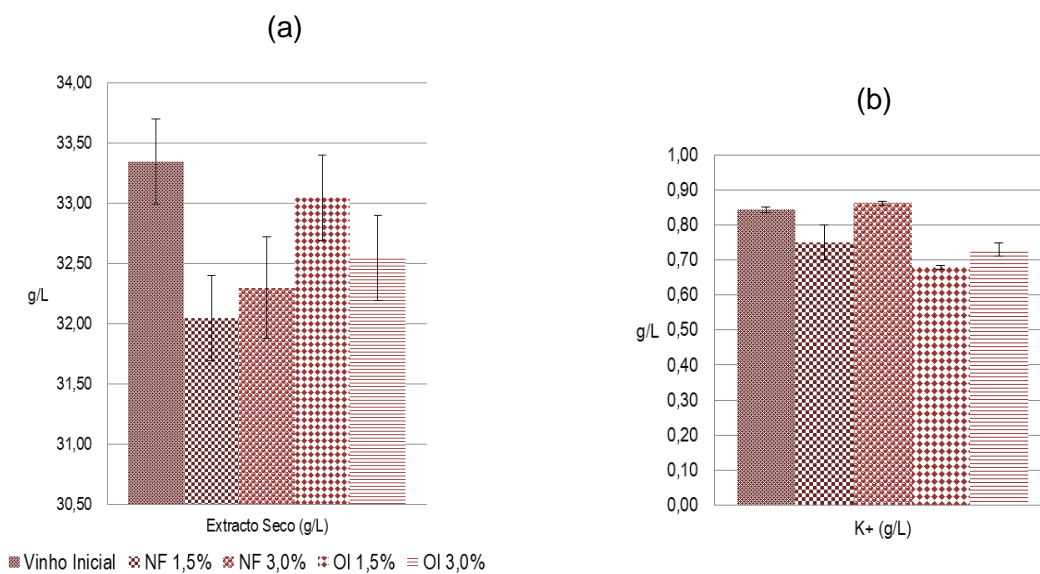


Figura 11.2 Valores do Extracto seco g/L (a) e do Potássio g/L (b) no vinho Tinto inicial e após desalcoholização.

Os valores obtidos para os fenóis totais do vinho, mantêm-se praticamente constantes com o processo de NF no vinho Branco (Figura 12 (a)). Este resultado vem de encontro a outros ensaios realizados por Lemperle (2010) e Neves (2008), onde ambos verificaram uma pequena diferença, não significativa, entre o vinho Inicial e o vinho desalcoholizado. No entanto, constata-se que com o processo de OI ocorre uma ligeira concentração do teor em fenóis totais. O acréscimo não é

relevante por si só, mas considerável quando comparado com o processo de NF. Para o vinho tinto, verifica-se uma perda de fenóis totais muito ligeira em ambos os processos (Figura 12 (b)).

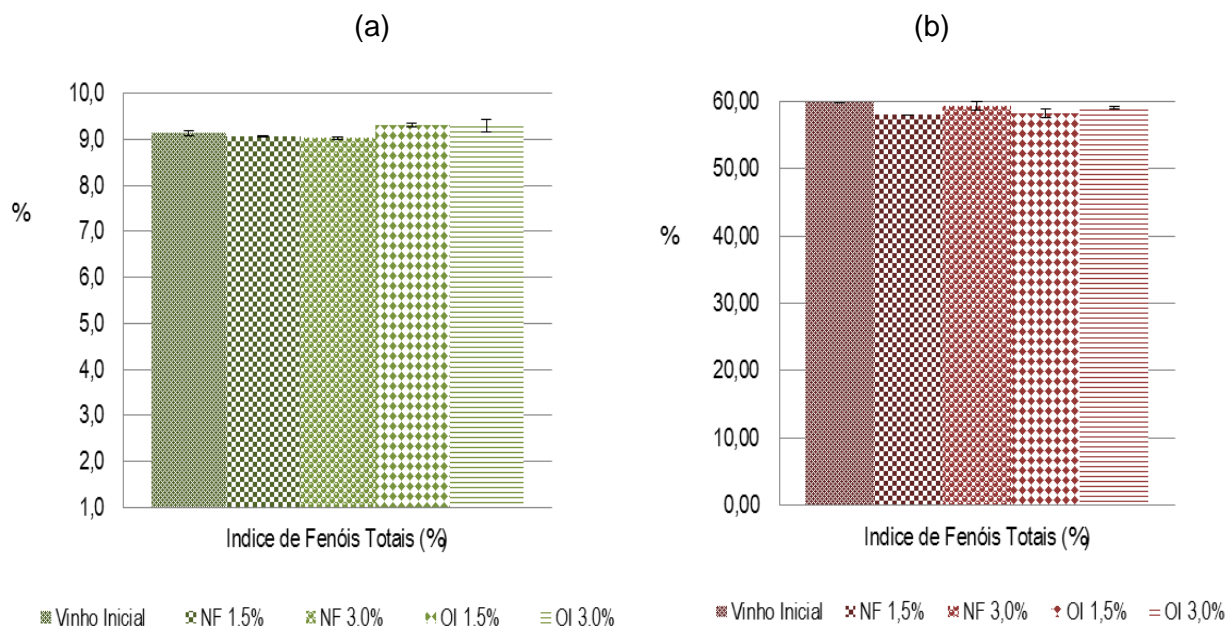


Figura 12. Valores dos Fenóis Totais no vinho Branco (a) e no vinho Tinto (b) inicial e após desalcoholização.

Verificou-se um aumento do teor de Pigmentos Poliméricos, mais expressivo com o processo de Osmose Inversa (Figura 13 b). Este aumento está provavelmente relacionado com o processo, que promove a polimerização.

O teor em Pigmentos Totais diminuem em ambos os processos, no entanto, a diminuição é superior no processo de Osmose Inversa (Figura 13 a).

Os valores relativos à intensidade e tonalidade demonstram que a intensidade da cor aumenta com os dois processos, acompanhada por uma ligeira diminuição de tonalidade (Figura 14). Lemperle (2010) verificou uma redução de 30% na intensidade da cor de um vinho branco (<7% vol.), justificado pela redução de compostos de oxidação, acastanhados e, um aumento de 28% de um vinho rosé (<7% vol.).

O aumento da intensidade da cor não é típico e, pode representar alguma oxidação do vinho inicial até à realização das análises dos compostos fenólicos. Por outro lado, a diminuição do pH promove o aumento das antocianinas coradas sob a forma de catião flavilium.

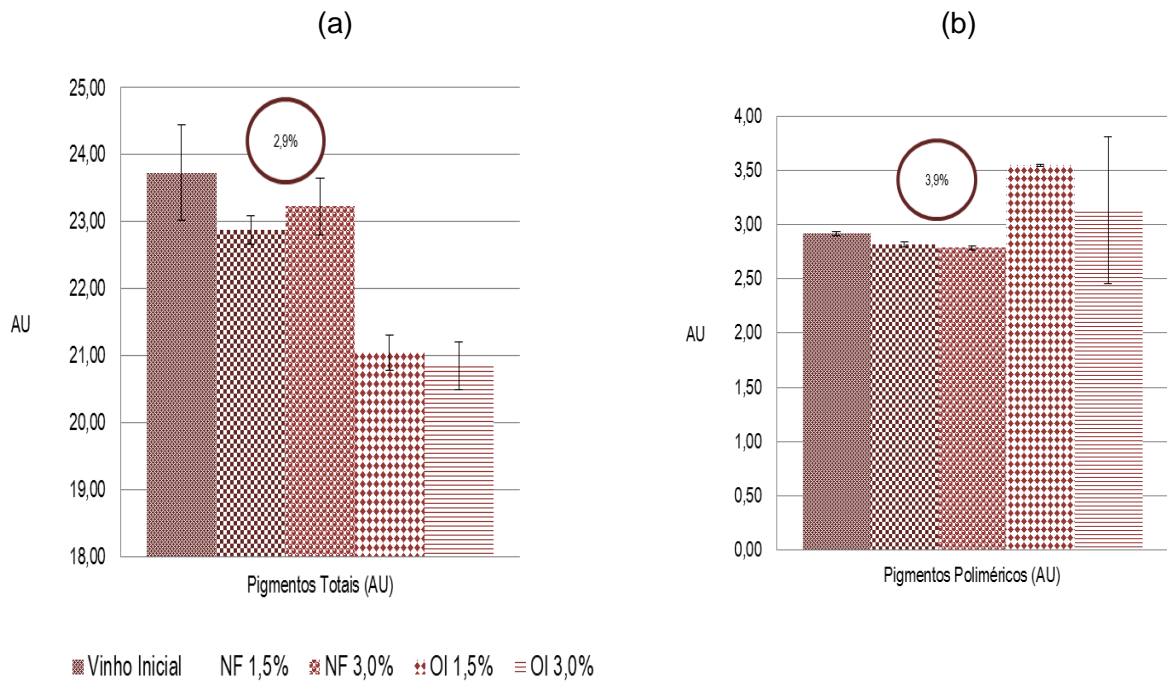


Figura 13. Valores dos Pigmentos Totais (a) e Pigmentos Poliméricos (b) no vinho Tinto inicial e após desalcolização.

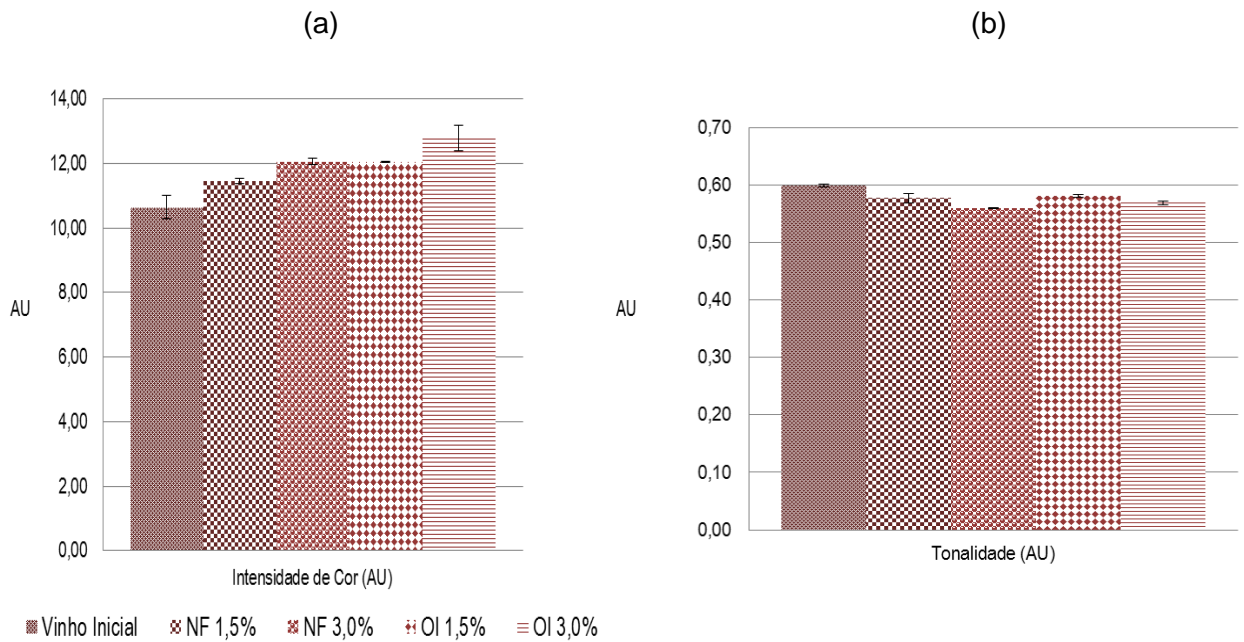


Figura 14. Valores de Intensidade de cor (a) e Tonalidade do vinho Tinto inicial e após desalcolização.

As Antocianinas Totais e Coradas apresentam comportamento inverso (Figura 15). O teor de Antocianinas Totais diminui em ambos os processos, principalmente com a OI. Verifica-se um decréscimo de aproximadamente de 2,6 % e 19% no teor de antocianinas totais no processo de NF e OI, respectivamente.

O teor em Antocianinas coradas aumenta com os dois processos, sendo de 25% para NF e de 16% para OI. Estes resultados são semelhantes aos resultados obtidos por Lemperle (2010) com aumento de 58% antocianinas coradas por NF. O aumento das antocianinas coradas poderia estar relacionado com a diminuição do pH, no entanto, no presente trabalho a diminuição de pH não é significativa. Assim sendo, os resultados obtidos estão relacionados com ruptura das antocianinas combinadas com o SO₂. As Antocianinas Incolores passam a Antocianinas Coradas, uma vez que ocorre libertação do SO₂ durante o processo.

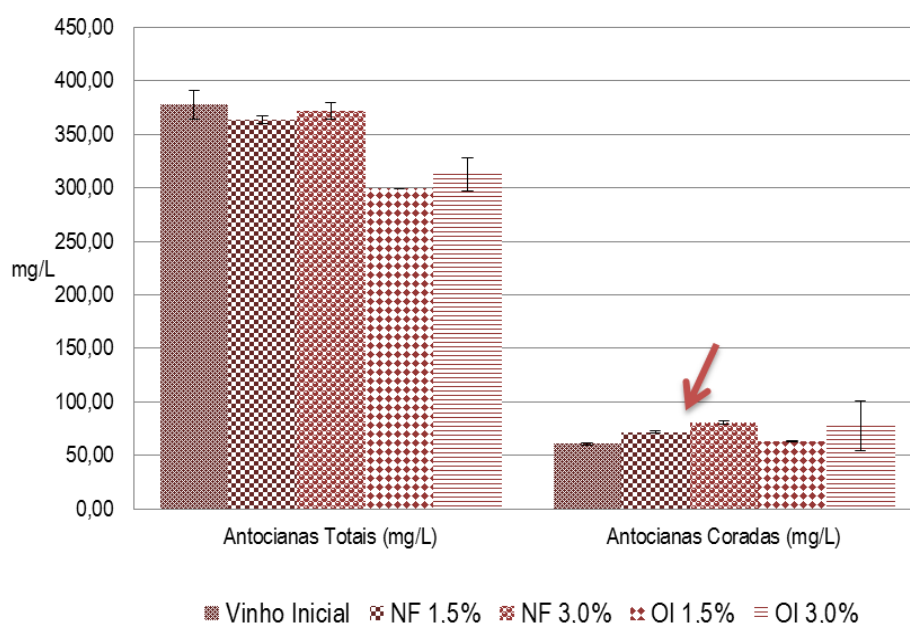


Figura 15. Valores de Antocianinas Totais e Antocianinas Coradas no vinho Tinto inicial e após desalcoholização.

A % de Antocianinas Coradas aumenta em ambos os processos (Figura 16). A idade química de um vinho está intimamente ligada à % de Pigmentos Poliméricos. Com o processo de NF a % de Pigmentos Poliméricos em relação aos Pigmentos Totais mantém-se praticamente inalterada, no entanto, com o processo de OI verifica-se um aumento em média de 25% após desalcoholização (Figura 16).

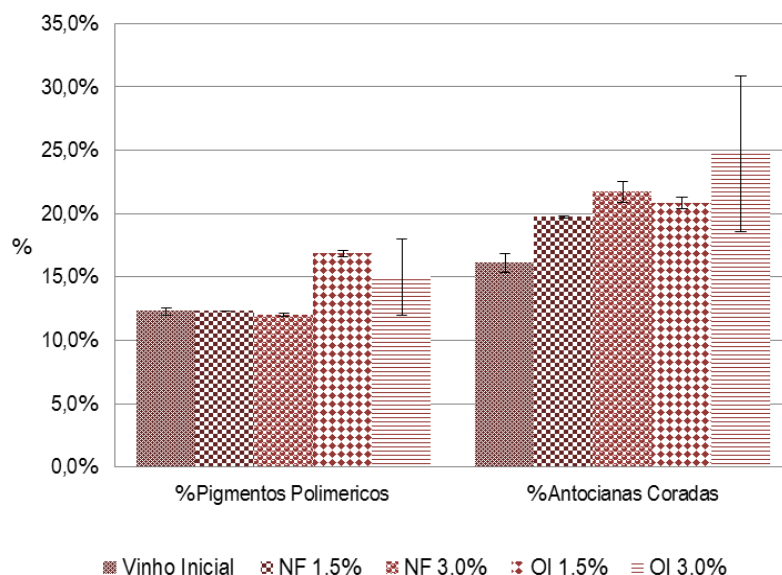


Figura 16. Valores percentuais de Pigmentos Poliméricos e Antocianinas Coradas no vinho Tinto inicial e após desalcoholização.

Os compostos fenólicos, dado o seu elevado peso molecular não atravessam a membrana. A redução do teor em antocianinas totais deve-se provavelmente à adsorção destes compostos pelo material polimérico da membrana. Durante a lavagem da membrana, a solução apresenta coloração azul quando o pH aumenta, visto que este promove as antocianinas sob a forma de azul-quinona.

Este fenómeno já foi observado na clarificação de vinhos tintos por filtração tangencial e indica a presença de antocianinas livres ou combinadas com taninos adsorvidas na membrana (Gonçalves, 2010).

Em relação ao SO₂ verifica-se uma ligeira perda deste composto. Por ser uma molécula de pequenas dimensões, massa molecular 64 gmol⁻¹, era expectável que pudesse atravessar a membrana. O SO₂ livre e Total diminui pelos dois processos tanto no vinho Branco como no vinho Tinto. Esta diminuição é superior pelo processo de Nanofiltração. A diminuição de SO₂Total é mais expressiva no vinho Tinto com o processo de Nanofiltração (Figura 17.1 e 17.2).

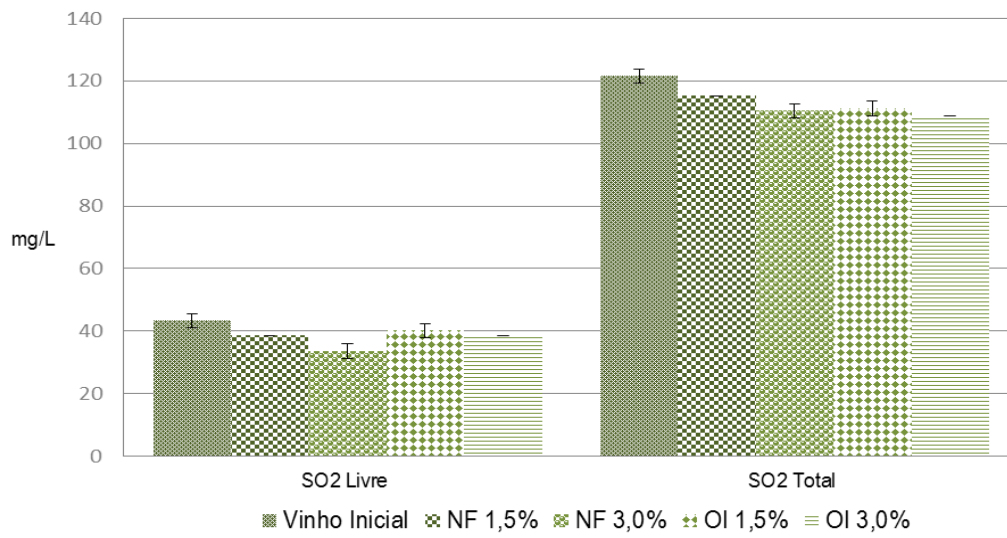


Figura 17.1 Valores de SO₂ Livre e Total no vinho Branco inicial e após desalcoolização.

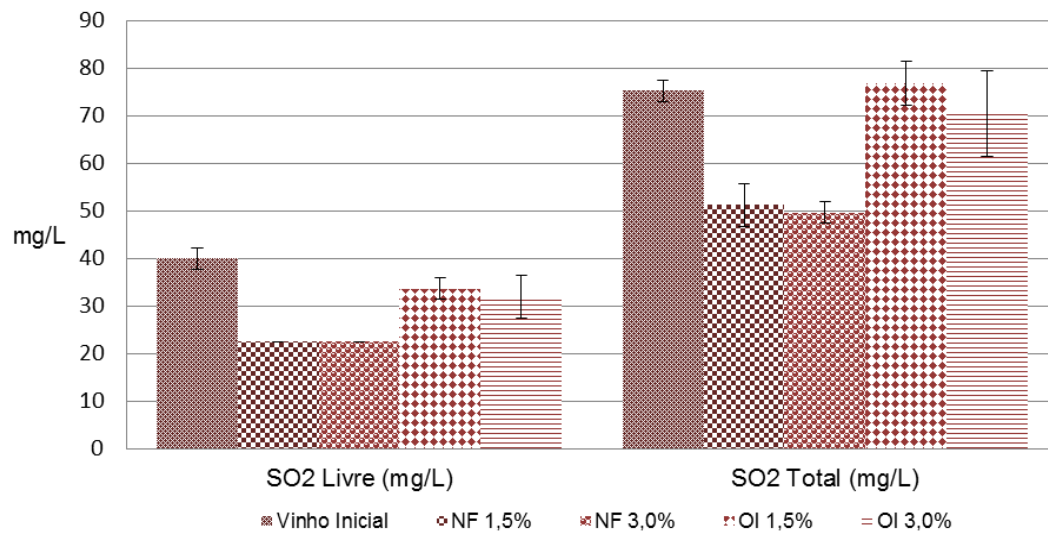


Figura 17.2 Valores de SO₂ Livre e Total no vinho Branco inicial e após desalcoolização.

9.1.2 Comparação entre níveis de desalcoolização

Para além de uma visão comparativa entre cada processo, é fundamental identificar diferenças entre as correcções de álcool dentro de cada processo (NF e OI). Com este objectivo foi ainda efectuado um ensaio complementar com vinho Branco, com redução do teor alcoólico em 4,5% por Nanofiltração. Os resultados obtidos estão indicados no Anexo III.

Independentemente do processo de desalcoolização utilizado, verifica-se que quanto maior a quantidade de álcool (% vol.) retirada, maior a diminuição da acidez total, tanto para o vinho branco como para o vinho tinto. No entanto, trata-se de uma diminuição muito ligeira.

O vinho Branco ao qual se retirou 1,5% vol. e 3,0% vol. apresenta uma redução na acidez total de 1,4% e 3,0% e, 3,8% e 4,8% com NF e OI respectivamente. O valor de acidez total do permeado NF corresponde ao dobro da acidez volátil no permeado resultante do processo de OI (Tabela 8).

Para o vinho Tinto com desalcoolização de 1,5 % vol. e 3,0% vol. apresenta o decréscimo na acidez total de 5,4% e 6,0 e, 1,2% e 2,8% com NF e OI respectivamente. Estes resultados são acompanhados pelos resultados do permeado. O valor da acidez total dos permeados é superior para o processo de NF (Tabela 9).

Contrariamente ao que seria de esperar, o teor de Ácido tartárico não se altera à medida que se retira álcool ao vinho (Figura 10.1 e 10.2). O teor em ácido tartárico nos permeados é constante para o processo de NF e OI (Tabela 8 e 9).

Relativamente à Acidez volátil existem também diferenças função da quantidade de álcool retirada. Com o processo de NF o vinho Branco desalcoolizado em 1,5%, 3,0% apresenta cerca de menos 13% e 21% respectivamente e, com o processo de OI observa-se cerca de menos 1,47%, 10%, respectivamente. Para o vinho Tinto ao qual se retirou 1,5% vol. e 3,0% vol. apresenta uma redução na acidez volátil de 12,7% e 20% e, 18,5% e 34% com NF e OI respectivamente. Os resultados obtidos são suportados por Gonçalves *et al* (2010) verificaram o decréscimo de acidez volátil de 18 % num vinho tinto com a redução de aproximadamente 3,0% vol. por NF.

De acordo com as análises realizadas aos permeados (Tabela 8 e 9), o decréscimo de acidez volátil deveria ser superior com o processo NF para ambos os vinhos, o que apenas se verifica para o vinho Branco.

O Ácido málico apresenta um comportamento inesperado e inválido para o vinho Branco. Não se verifica nenhuma tendência em função da quantidade de álcool retirada (Figura 10.1 e 10.2). Os resultados obtidos para o vinho Tinto demonstram um decréscimo em 34% para os vinhos sujeitos a desalcoolização por NF em 1,5% vol. e 3,0% vol. respectivamente e, uma diminuição de 16% e 15% para o vinho ao qual se retirou 1,5% vol. e 3,0% vol. por OI.

Os resultados do teor em ácido málico, pelo método utilizado, devem ser expressos com apenas uma casa decimal, dada a variabilidade do mesmo. Assim sendo, o facto dos valores do permeados serem muito pequenos não permite tirar conclusões relevantes (Tabela 8 e 9).

Os resultados obtidos para o Extracto seco apresentam algumas variações de acordo com a % de álcool retirada e com o tipo de vinho. Para o vinho Branco com menos 1,5% vol. e 3,0% vol. verifica-se um acréscimo de 8% com o processo de NF e, um aumento de 6,8% e 7,4% com o processo de OI, respectivamente.

O vinho tinto apresenta um decréscimo de 4% e 3% e de 0,9% e 2% para o processo de NF e OI, para o vinho com menos 1,5% vol. e 3,0% respectivamente. Estes resultados são pouco relevantes, na medida em que o desvio padrão verificado para cada observação atenua a diferença entre processos e níveis de desalcoolização.

Para o processo de Nanofiltração os valores de Potássio foram heterogéneos. Para o processo de NF verificou-se um decréscimo de cerca de 45% no vinho desalcoolizado em 1,5% vol. De forma contrária observou-se para o processo de Osmose Inversa um acréscimo de 25% e 17% para as correcções de 1,5% vol. e 3,0% vol. respectivamente (Figura 11.1 e 11.2). Estes resultados não são acompanhados pela tendência dos permeados (Tabela 8 e 9), onde se demonstra um acréscimo de potássio função da quantidade de álcool retirada, relativamente superior com o processo de OI. Tanto para o vinho Branco, como para o vinho Tinto, o teor em potássio no permeado é superior com o processo de OI (Tabela 8 e 9).

A componente fenólica representa algo importante nos vinhos, principalmente nos vinhos tintos. O teor em Fenóis totais apresenta-se mais ou menos constante, tanto no vinho branco como no vinho tinto, permitindo considerar-se que o seu teor não se altera função do teor de álcool retirado dentro de cada um dos processos (Figura 12). A % de Pigmentos Poliméricos difere apenas entre cada processo, não existindo qualquer relação entre a % dos mesmos e a quantidade de álcool retirada (Figura 13).

A intensidade da cor aumenta quanto maior a quantidade de álcool retirada, acompanhada por uma diminuição de tonalidade (Figura 14). Verificou-se um acréscimo de 7,6% e 13% para o processo de NF e, de 13% e 20% para OI, para as correcções de 1,5% vol. e 3,0% vol. respectivamente.

Não existe qualquer relação entre a % de álcool retirada e a quantidade de Antocianas totais, no entanto, as Antocianas coradas aumentam quanto maior % de álcool se retira ao vinho. Para o processo de NF verificou-se um acréscimo de 18% e 33% e, para o processo de OI, um acréscimo de 4,0% e 28% para o ajuste de 1,5% vol. e 3,0% vol. respectivamente. Os resultados diferem dos resultados obtidos por Gonçalves *et al* (2010), onde se verifica um decréscimo de 13% no teor de antocianas coradas, num vinho tinto sujeito a desalcoolização de ajuste de 3,3% vol. por NF.

Por último, verifica-se uma diminuição do SO₂ Livre função da quantidade de álcool retirada. Verificou-se um decréscimo de 11% e 22% para o processo de NF e, 7% e 11% para o processo OI, no vinho Branco com menos 1,5 % vol. e 3,0% vol. respectivamente. O vinho Tinto apresenta redução de 44% com menos 1,5% vol. e 3,0% vol. para o processo de NF e, 16% e 20% para o processo de OI.

Como seria de esperar, para as reduções de 1,5% vol. e 3,0% vol., em ambos os processos, esta diminuição é acompanhada pela diminuição dos teores de SO₂ Combinado e Total. Contudo, no processo de OI, apesar de não se observar oscilação de SO₂ Livre na redução de 1,5% vol. face à redução de 3,0% vol., o decréscimo ao nível do SO₂ Combinado e, conseqüentemente do SO₂Total é mais relevante (Figura 17).

9.2 Análise de Fluxos

No decorrer dos ensaios de NF e OI foram recolhidas amostras de permeado e registados os valores do tempo, volume de permeado recolhido e temperatura do sistema (Anexo IV).

Calculou-se o caudal, razão de permeação e fluxo do permeado corrigido para 20 °C, com base num factor de correcção (Anexo V).

Tabela 10. Cálculo do fluxo de permeado corrigido do vinho Branco com redução de 3,0% (v/v) por NF.

F correcção	T (°C)	RP (%)	J (L/h/m ²)	J _a (L/h/m ²)
1,10	17,0	0,8%	5,5	0,6
1,08	17,5	3,5%	6,0	0,7
1,06	18,0	7,4%	6,0	0,7
1,05	18,5	11,3%	5,9	0,8
1,05	18,5	15,2%	5,8	0,8
1,03	19,0	19,0%	5,7	0,8
1,02	19,5	21,8%	5,2	0,7

Tabela 11. Cálculo do fluxo de permeado corrigido do vinho Tinto com redução de 3,0% (v/v) por NF.

F correcção	T (°C)	RP (%)	J (L/h/m ²)	J _a (L/h/m ²)
1,11	16,5	0,7%	4,7	0,54
1,10	17,0	3,3%	5,5	0,65
1,06	18,0	7,1%	5,6	0,68
1,03	19,0	10,4%	4,5	0,58
1,00	20,0	13,7%	5,6	0,75

Tabela 12. Cálculo do fluxo de permeado corrigido do vinho Branco com redução de 3,0% (v/v) por OI.

F correcção	T (°C)	RP (%)	J (L/h/m ²)	J _a (L/h/m ²)
0,942	22,0	2,5%	8,37	0,90
0,915	23,0	7,5%	9,18	1,03
0,838	26,0	12,6%	10,57	1,23
0,791	28,0	17,6%	11,24	1,36
0,769	29,0	21,1%	12,36	1,57
0,748	30,0	23,1%	10,37	1,29

Tabela 13. Cálculo do fluxo de permeado corrigido do vinho Tinto com redução de 3,0% (v/v) por OI.

F correcção	T (°C)	RP (%)	J (L/h/m ²)	J _a (L/h/m ²)
1,05	18,5	0,8%	7,9	0,5
1,03	19,0	1,7%	7,8	0,5
1,03	19,0	4,4%	6,3	0,4
1,03	19,0	8,3%	5,8	0,4
1,02	19,5	10,0%	5,7	0,4
1,02	19,5	11,2%	5,7	0,4
1,02	19,5	12,2%	5,7	0,4
1,02	19,5	13,2%	5,7	0,4
1,00	20,0	14,0%	5,6	0,4
1,00	20,0	14,7%	5,6	0,4
1,00	20,0	15,5%	5,6	0,4
0,97	21,0	15,9%	5,4	0,4
0,97	21,0	18,0%	5,4	0,4
0,97	21,0	20,1%	5,4	0,4
0,97	21,0	22,1%	5,4	0,4
0,96	21,5	27,0%	5,4	0,4
0,96	21,5	30,5%	5,4	0,4
0,96	21,5	31,5%	5,4	0,4
0,96	21,5	33,0%	5,4	0,4

O comportamento dos dois processos, em modo de Concentração, pode ser comparado quanto ao rendimento de permeação do mesmo vinho. Dado que o volume inicial da alimentação foi diferente nos 4 ensaios, a sua comparação é mais visível relacionando o fluxo com a razão de

permeação. Os Fluxos de permeação são superiores com o processo de Osmose Inversa para ambos os vinhos (Figura 18 e 20).

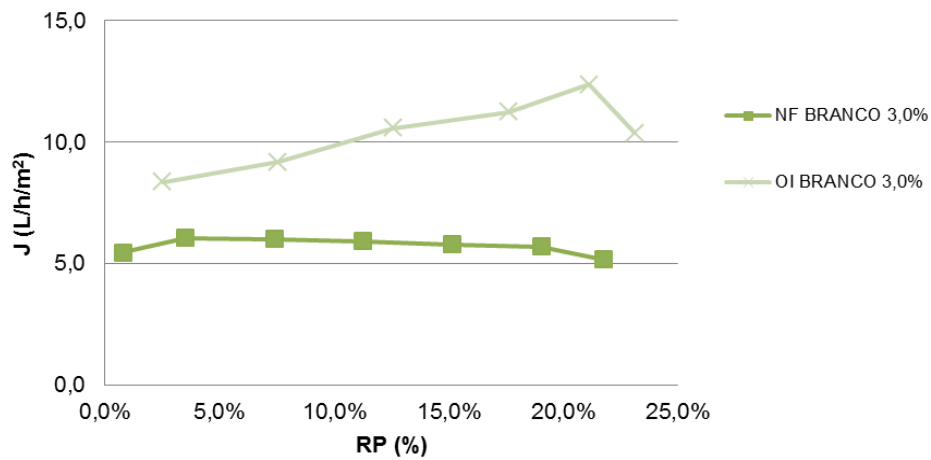


Figura 18. Comparação entre os fluxos de permeação ($L/h/m^2$) nos ensaios de Nanofiltração e Osmose Inversa com redução de 3,0% (v/v) em vinho Branco.

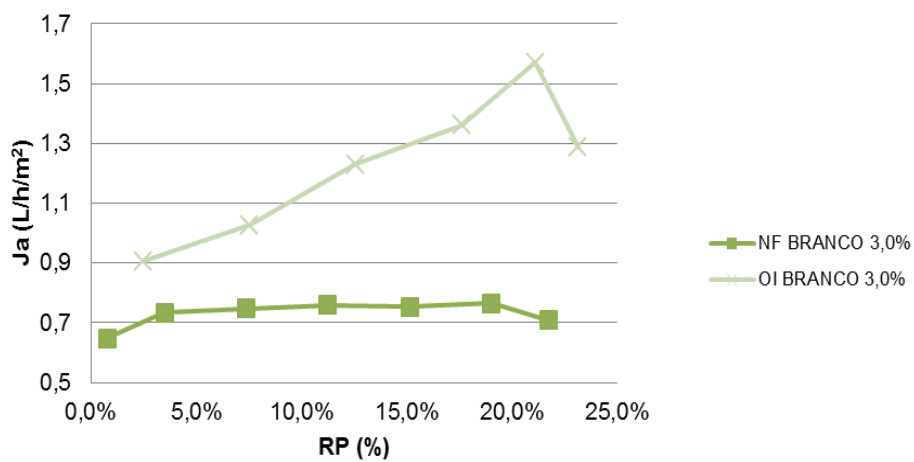


Figura 19. Comparação entre os fluxos de permeação (álcool) ($L/h/m^2$) nos ensaios de Nanofiltração e Osmose Inversa com redução de 3,0% (v/v) em vinho Branco.

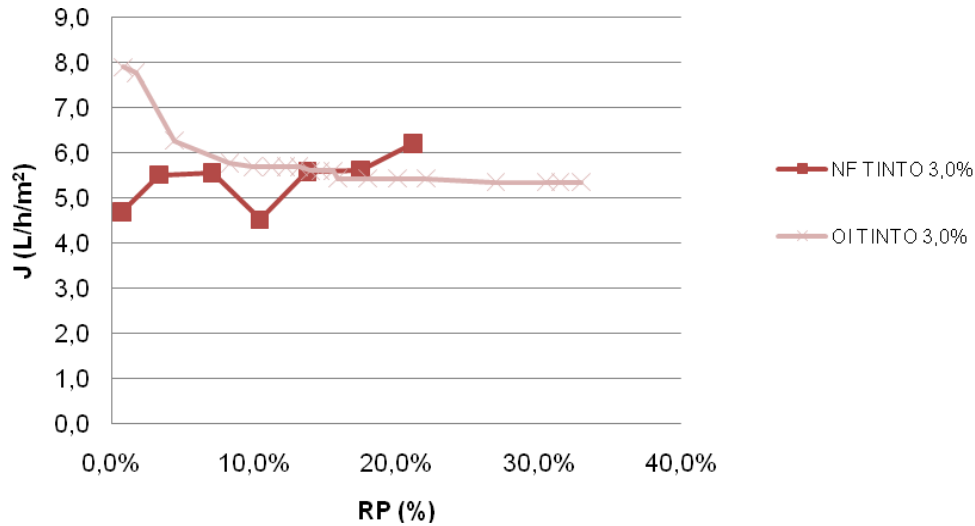


Figura 20. Comparação entre os fluxos de permeação (L/h/m²) nos ensaios de Nanofiltração e Osmose Inversa com redução de 3,0% (v/v) em vinho Tinto.

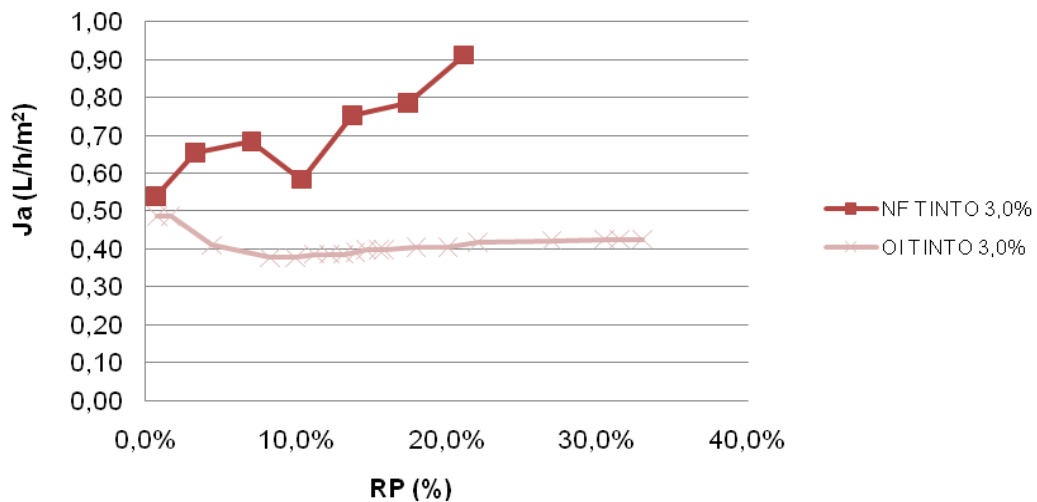


Figura 21. Comparação entre os fluxos de permeação (álcool) (L/h/m²) nos ensaios de Nanofiltração e Osmose Inversa com redução de 3,0% (v/v) em vinho Tinto.

Para o vinho Branco a diferença entre o fluxo inicial NF e o fluxo inicial OI deve-se à relação do fluxo com a pressão e à temperatura do processo. Quanto mais a pressão aplicada, maior o fluxo de permeação e, quanto maior a temperatura, maior o fluxo do permeado. Banvolgyi (2006), confirmou que o aumento de temperatura aumenta o fluxo de permeado e, que o aumento de 1°C implica um aumento de 4,5% no fluxo de permeado. Os resultados obtidos reforçam a ideia de que a temperatura se deve manter constante ao longo dos processos.

A diferença entre os caudais iniciais do vinho Tinto NF e vinho Tinto OI poder-se-á dever a fenómenos de colmatação da membrana ou ao facto de o ensaio de Osmose (2) se ter realizado com

a adição inicial da água desionizada. Assim sendo, o vinho Tinto do ensaio de OI entra na máquina mais diluído, conseguindo-se fluxos superiores.

Os ensaios do vinho Branco (NF e OI) e do vinho Tinto por OI apresentam o comportamento esperado, ou seja, a diminuição do fluxo de permeação com a concentração gradual da alimentação.

O volume estimado de permeado, para os ensaios de NF e OI, não diferiu muito do volume de permeado real (Tabela 14 e 15).

Tabela 14. Registo dos ensaios de Nanofiltração em vinho Branco e Tinto

	Vinho Branco (a)	Vinho Branco (b)	Vinho Tinto (a)	Vinho Tinto (b)
P_a (Bar)	30	30	30	30
V_i (L)	128,7	128,7	133,8	134,6
A_i (% v/v)	16,1	16,1	16,0	16,0
A_f (% v/v)	14,6	13,1	14,5	13,0
A_p estimado (% v/v)	12,9	12,9	12,8	12,8
V_p estimado (L)	15,0	29,9	15,7	31,5
V_p retirado (L)	17,0	29,0	16,0	31,0
V_p/V_i (%)	13,2	22,5	11,9	23,0

(a) Redução de 1,5% vol. ; (b) Redução de 3,0 % vol..

Tabela 15. Registo dos ensaios de Osmose Inversa em vinho Branco e Tinto

	Vinho Branco (a)	Vinho Branco (b)	Vinho Tinto (a)	Vinho Tinto (b)
P_a (Bar)	57	57	57	57
V_i (L)	90,6	99,43	5000	5000
A_i (% v/v)	16,0	16,0	16,4	16,4
A_f (% v/v)	14,5	13,0	14,9	13,4
A_p estimado (% v/v)	12,8	12,8	9,0	8,6
V_p estimado (L)	10,3	22,6	833	1750
V_p retirado (L)	12,0	24,0	875	1750
V_p/V_i (%)	13,2	24,1	17,5	35,0

(a) Redução de 1,5% vol. ; (b) Redução de 3,0 % vol..

Para o vinho Branco, o volume de permeado retirado corresponde a 13,2 % para os ensaios de NF e OI com redução de 1,5% vol. e 22,5 e 24,1% para os ensaios de NF e OI com redução de 3,0% vol. respectivamente. O vinho Tinto apresenta diferenças mais significativas. O volume de permeado retirado por NF e OI com redução de 1,5% corresponde a 11,9 e 17,5% respectivamente e,

para os ensaios de NF e OI com redução de 3,0% vol. o volume de 23,0% e 35% respectivamente. Os resultados obtidos demonstram que no processo de OI se retira maior volume de permeado.

O fluxo álcool do ensaio de Osmose Inversa em vinho Branco aumenta, implicando um aumento significativo do teor de álcool no permeado ao longo do processo (Figura 18). Contudo, para o ensaio de NF em vinho Branco o comportamento não é semelhante. O fluxo álcool mantém-se quase constante ao longo do ensaio.

Relativamente ao fluxo álcool do ensaio de OI em vinho Tinto, verifica-se um comportamento semelhante ao ensaio de NF em vinho Branco, sendo que se verifica um ligeiro decréscimo inicial.

Os resultados obtidos não são muito coerentes, sendo necessário considerar que o tempo de ensaio não permite detectar de forma rigorosa o comportamento do fluxo de permeação.

9.2 Análise Sensorial

A análise sensorial do presente trabalho foi dividida em duas sessões, vinhos Brancos e vinhos Tintos, conduzida em prova cega e, avaliada por um painel de 12 provadores com escala de avaliação de intensidade compreendida de 1 a 5. Os códigos utilizados para cada vinho estão indicados no Anexo VI.

Realizou-se o teste de Grubbs para detectar eventuais observações outliers. Estas foram excluídas e as médias destes atributos foram refeitas. Para detectar qual o vinho preferido pelo painel de prova, avaliou-se a variação dos atributos considerados em ambas as sessões (Tabela 16 e 17).

Tabela 16. Média e desvio padrão dos atributos considerados para a sessão 1.

		VB Inicial	VB NF 1,5%	VB NF 3,0%	VB NF 4,5%	VB OI 1,5%	VB OI 3,0%
COR	Aspecto	3,4 ± 1,165	3,1 ± 1,165	3,3 ± 0,888	3,4 ± 0,996	3,8 ± 1,115	4,2 ± 0,718
	Limpidez	4,1 ± 1,165	4,3 ± 0,985	4,5 ± 0,674	4,4 ± 0,793	4,2 ± 0,937	4,2 ± 0,937
AROMA	Genuinidade	3,4 ± 0,669	3,1 ± 0,669	3,0 ± 0,603	2,5 ± 0,798	2,6 ± 0,900	2,7 ± 0,492
	Intensidade	3,7 ± 0,651	2,7 ± 0,778	2,9 ± 0,669	2,8 ± 0,754	2,8 ± 1,030	2,9 ± 0,793
	Equilíbrio	3,2 ± 0,718	3,0 ± 1,044	2,7 ± 0,778	2,4 ± 0,793	2,3 ± 0,622	2,4 ± 0,515
GOSTO	Corpo	3,1 ± 0,669	3,1 ± 0,793	2,8 ± 0,718	2,6 ± 0,669	3,1 ± 0,793	3,3 ± 0,888
	Adstringência	1,8 ± 0,789	1,7 ± 0,471	1,8 ± 0,632	1,6 ± 0,316	1,9 ± 0,823	1,9 ± 0,675
	Acidez	3,3 ± 0,888	3,1 ± 0,996	3,3 ± 0,965	3,5 ± 0,798	3,2 ± 0,835	3,0 ± 0,603
	Persistência	3,0 ± 0,853	2,6 ± 0,793	2,8 ± 0,622	2,8 ± 0,577	2,7 ± 0,778	2,8 ± 1,030
	Equilíbrio	2,8 ± 0,622	2,5 ± 0,905	2,6 ± 0,669	2,4 ± 0,669	2,3 ± 0,622	2,7 ± 0,888
APRECIÇÃO GLOBAL		3,3 ± 0,492	2,8 ± 0,866	2,6 ± 0,515	2,4 ± 0,669	2,3 ± 0,622	2,7 ± 0,888

Tabela 17. Média e desvio padrão dos atributos considerados para a sessão 2.

		VT Inicial	VT NF 1,5%	VT NF 3,0%	VT OI 1,5%	VT OI 3,0%
COR	Aspecto	4,3 ± 0,452	4,3 ± 0,452	4,3 ± 0,492	4,3 ± 0,651	4,3 ± 0,492
	Limpidez	4,3 ± 0,622	4,3 ± 0,622	4,2 ± 0,835	4,1 ± 0,900	4,1 ± 0,669
AROMA	Genuinidade	3,1 ± 0,996	3,7 ± 0,492	3,9 ± 0,515	3,4 ± 0,793	3,2 ± 0,835
	Intensidade	3,2 ± 0,937	3,3 ± 0,452	3,3 ± 0,492	3,0 ± 0,689	2,8 ± 1,117
	Equilíbrio	3,3 ± 0,965	3,4 ± 0,515	3,7 ± 0,492	3,2 ± 0,937	2,9 ± 0,996
GOSTO	Corpo	2,7 ± 0,651	3,1 ± 0,669	3,1 ± 0,669	3,1 ± 0,793	2,8 ± 0,622
	Adstringência	3,2 ± 0,718	3,1 ± 0,900	3,8 ± 0,622	3,1 ± 0,900	3,2 ± 0,835
	Acidez	2,9 ± 0,515	3,1 ± 0,900	3,2 ± 0,577	3,1 ± 0,793	3,1 ± 0,900
	Persistência	2,8 ± 0,835	3,2 ± 0,718	3,2 ± 0,389	3,1 ± 0,778	3,1 ± 0,900
	Equilíbrio	2,8 ± 0,754	3,2 ± 0,718	3,2 ± 0,577	2,8 ± 0,718	2,8 ± 0,866
APRECIÇÃO GLOBAL		3,0 ± 0,865	3,1 ± 0,742	3,3 ± 0,657	2,8 ± 0,891	2,5 ± 0,988

A variabilidade das observações é tanto maior quanto maior o valor do desvio padrão. Com base na Tabela 16 e 17 verifica-se que existem algumas oscilações sensoriais. O vinho Branco inicial é, na generalidade dos atributos, a preferência dos provadores. O painel de prova identifica perda de intensidade de aroma após desalcoolização em ambos os processos e, equilíbrio aromático inferior ao vinho inicial, em particular nos vinhos desalcoolizados por Osmose Inversa.

O vinho Tinto mais apreciado pelos provadores é o desalcoolizado em 3,0% por NF. De acordo com a média e desvio padrão das observações referentes à apreciação global, verifica-se uma preferência pelos vinhos desalcoolizados por NF face aos vinhos desalcoolizados por OI. Contudo, dada a grande variabilidade das observações e, de forma a confirmar os resultados acima referidos, realizou-se a análise de variâncias (ANOVA). A análise de variâncias (ANOVA) realizou-se considerando apenas os atributos mais relevantes para avaliar a qualidade do vinho. Verificou-se através do teste F, com nível de significância de 95%, diferenças nos vinhos Brancos relativamente aos atributos “Intensidade de aroma”, “Equilíbrio aromático” e à “Apreciação global” (Tabela 18).

Tabela 18. Resultados obtidos para o teste F na sessão 1, com p-value 0,05.

Atributo	Fcalc	Sig.
“Intensidade de aroma”	2,503	0,039
“Equilíbrio aromático”	2,715	0,027
“Corpo”	1,389	0,240
“Acidez”	0,529	0,753
“Equilíbrio”	0,713	0,616
“Apreciação Global”	3,474	0,008

Considerando o p-value de 0,05, detectou-se que os vinhos brancos diferem relativamente aos atributos “Intensidade de aroma”, “Equilíbrio aromático” e “Apreciação Global” (Tabela 18). Assim sendo, foi necessário recorrer ao teste de Tukey. Este teste permite identificar quais os vinhos que diferem entre si.

Tabela 19. Resultados obtidos para o teste de Tukey HSD na sessão 1, com p-value 0,05.

Atributo	VB Inicial	VB NF 1,5%	VB NF 3,0%	VB NF 4,5%	VB OI 1,5%	VB OI 3,0%
“Intensidade de aroma”	3,7 ± 0,651 A	2,7 ± 0,778 B	2,9 ± 0,669 a	2,8 ± 0,754 a	2,8 ± 1,030 A	2,9 ± 0,793 a
“Equilíbrio aromático”	3,2 ± 0,718 A	3,0 ± 1,044 A	2,7 ± 0,778 a	2,4 ± 0,793 a	2,3 ± 0,622 B	2,4 ± 0,515 A
“Apreciação Global”	3,3 ± 0,492 A	2,8 ± 0,866 A	2,6 ± 0,515 a	2,4 ± 0,669 b	2,3 ± 0,622 C	2,7 ± 0,888 A

Resultados com a mesma letra não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

O vinho Branco Inicial difere do vinho Branco NF 1,5% quanto à “Intensidade de aroma”, do vinho Branco OI 1,5% quanto ao “Equilíbrio aromático”, do vinho Branco NF 4,5% e do vinho Branco OI 1,5%, quanto à “Apreciação global”. O vinho Branco Inicial perde intensidade de aroma após desalcoholização de 1,5% por NF, bem como equilíbrio aromático com desalcoholização de 1,5% vol. por OI. Quanto à apreciação global, os vinhos menos apreciados correspondem ao vinho desalcoholizado por NF em 4,5% vol. e o vinho desalcoholizado por OI em 1,5% vol.. Labanda *et al* (2009), verificou que perdas significativas de compostos de aroma, sendo que menos de 15% de cada soluto foi removido. Também Meillon *et al* (2010), obteve resultados de diminuição na persistência, aroma, suavidade, calor (álcool), adstringência e equilíbrio no vinho Sauvignon Blanc, independentemente do teor alcoólico do mesmo.

No presente trabalho, não foram detectadas quaisquer diferenças nos vinhos Tintos (Tabela 20), contrariamente ao constatado por Meillon *et al* (2010), que verificou perdas de equilíbrio, persistência, suavidade e calor (álcool) no vinho Syrah.

Tabela 20. Resultados obtidos para o teste F na sessão 2, com p-value 0,05.

Atributo	Fcalc	Sig.
“Aspecto”	0,179	0,970
“Limpidez”	0,117	0,988
“Genuinidade de aroma”	2,243	0,060
“Intensidade de aroma”	0,724	0,608
“Equilíbrio aromático”	1,285	0,281
“Corpo”	1,100	0,369
“Adstringência”	1,108	0,365
“Acidez”	0,161	0,976
“Persistência”	0,338	0,888
“Equilíbrio”	0,829	0,534
“Apreciação Global”	1,031	0,407

10. Conclusões

O presente trabalho visou comparar o processo de Nanofiltração com o processo de Osmose Inversa no que respeita à sua influência na qualidade do produto final. Assim sendo, de acordo com as análises físico-químicas realizadas verificaram-se algumas diferenças nos dois processos de desalcoolização.

A acidez total dos vinhos desalcoolizados é ligeiramente inferior, tanto pelo processo de OI como no de NF. O processo de NF reduz a acidez volátil de forma mais expressiva do que o processo de OI para o vinho branco, passando-se o inverso para o vinho tinto.

O teor do ácido málico decresce 34% pelo processo de NF e 16% por OI.

O extracto seco dos vinhos branco e tinto desalcoolizados apresentou algumas oscilações com os dois processos.

O teor de Antocianas Totais diminui em ambos os processos, principalmente com a OI. Apesar desta diminuição, o teor em Antocianas coradas aumenta com os dois processos, sendo de 25,5% para NF e de 16% para OI. O teor em Pigmentos Totais diminuem em ambos os processos, no entanto, a diminuição é superior no processo de Osmose Inversa.

No presente trabalho o vinho Branco ao qual se retirou 1,5% vol. e 3,0% vol. verificou-se uma redução na acidez total de 1,4% e 3,0% e de 3,8% e 4,8% com NF e OI respectivamente. Para o vinho Tinto com desalcoolização de 1,5 % vol. e 3,0% vol. a acidez total decresceu em 5,4% e 6,0 e, 1,2% e 2,8% com NF e OI respectivamente. Estes resultados são acompanhados pelos resultados do permeado, sendo a acidez total superior para o processo de NF.

Com o processo de NF o vinho Branco desalcoolizado em 1,5%, 3,0% apresenta uma diminuição da acidez volátil em cerca de menos 12,9% e 20,9% respectivamente e, com o processo de OI observa-se cerca de menos 1,5%, 10%, respectivamente. Para o vinho Tinto ao qual se retirou 1,5% vol. e 3,0% vol. apresenta uma redução na acidez volátil de 12,7% e 20,5% e de 18,5% e 33,7% com NF e OI respectivamente.

A intensidade da cor aumenta quanto maior a quantidade de álcool retirada, acompanhada por uma diminuição de tonalidade. Verificou-se um acréscimo de 7,6% e 13% para o processo de NF e, de 13% e 20% para OI, para as correcções de 1,5% vol. e 3,0% vol. respectivamente.

O SO₂ livre e Total diminui pelos dois processos tanto no vinho Branco como no vinho Tinto, sendo mais expressivo no processo de Nanofiltração.

O volume de permeado retirado por NF e OI com redução de 1,5% corresponde a 11,9 e 17,5% respectivamente e, para o s ensaios de NF e OI com redução de 3,0% vol. o volume de 23,0% e 35,0 % respectivamente. Os resultados obtidos demonstram que no processo de OI se retira maior volume de permeado.

De acordo com a análise sensorial realizada os resultados obtidos indicam para os vinhos brancos perda de intensidade de aroma após desalcoolização em ambos os processos e, equilíbrio aromático inferior ao vinho inicial, em particular nos vinhos desalcoolizados por Osmose Inversa.

As observações referentes à apreciação global dos vinhos tintos indicam a preferência pelos vinhos desalcoolizados por NF face aos vinhos desalcoolizados por OI.

Contudo, a análise de variância dos resultados (ANOVA) indica-nos que o vinho Branco inicial difere significativamente ($p < 0,05$) do vinho Branco NF 1,5% quanto à “Intensidade de aroma”, do vinho Branco OI 1,5% quanto ao “Equilíbrio aromático”, do vinho Branco NF 4,5% e do vinho Branco OI 1,5%, quanto à “Apreciação global”. Os vinhos menos apreciados correspondem ao vinho desalcoolizado por NF em 4,5% vol. e o vinho desalcoolizado por OI em 1,5% vol..

Os resultados obtidos para os vinhos Tintos mostram que, apesar das diferenças não existem diferenças significativas entre eles.

Pode concluir-se que de acordo com as análises físico-químicas e análise sensorial, a desalcoolização até 3,0% não descaracteriza o vinho inicial.

11. Referências Bibliográficas

- Aguera, E., Bes, M., Roy, A., Camarasa, C., Sablayrolles, J.M., 2010. Partial Removal Of Ethanol during Fermentation to Obtain Reduced-Alcohol Wines, *Am. J.Enol. Vitic.*, 61:1, pp.53-60.
- Allgeier, S., Alspach, B., Vickers, J., 2005. Membrane Filtration Guidance Manual, Office of Water, USEPA, Cincinnati, Ohio, USA.
- Antonelli, A., Carnacini, A., Marignetti, N., Natali, N., 1996. Pilot Scale Dealcoholization of wine by Extraction with Solid Carbon Dioxide, *Journal of Food Science.*, 61:5, pp. 970-972.
- Baker, R., 2004. Membrane Technology and Applications, 2nd Ed., *John Wiley & Sons, Ltd.*, San Francisco, California, USA, pp.355.
- Bandal, W., Schmitz, F.J., Ostertag, K., Garske, F. and Breidohr, H.G.,1986. Process and apparatus for reduction of alcohol by dialysis in fermented beverages. *US Patent 4581236*.
- Banvolgyi, S., Kiss, I., Bekassy-Molnar, E., Vatai, G., 2006. Concentration of red wine by nanofiltration, *Desalination*, 198, pp. 8-15.
- Ben-David, A., Bason, S., Joop, J., Oren, Y., Freger, V., 2006. Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation to rejection, *Journal of Membrane Science*, 281, pp.480-490.
- Bes, M. *et al.*, 2010. *Les différentes stratégies microbiologiques et technologiques de production de vin à teneur réduite en alcool*, *Revue des Oenologues* No.135, p. 9-11.
- Bui, K., *et al.*,1986. A reverse osmosis for the production of low ethanol content wine, *American Journal of Enology and Viticulture* Vol.37, pp.397-399.
- Catarino, M. *et al.*, 2006. Beer dealcoholization by reverse osmosis, *Desalination* 200, pp.397-399.
- Chatonnet P., 2008. Climatic changes and wine: Consequences, Risks, Adaptations and Solutions at the Vineyard and Winery Levels, *Cambio Climatico y vino*, Barcelona, February 15th.
- Conibear, H., 2006. Rising alcohol levels in wine – is this cause for concern?, *AIM Digest* 18 (4), pp. 1, 3.
- Cottureau, P., 2010. Desalcoholização Parcial de vinhos: Nova Prática enológica. *Revista Internet de Viticultura e Enologia*, N.7, pp. 1-4.
- Diban, N., Athes, V., Bes, M., Souchon, I., 2008. Ethanol and aroma compounds transfer study for parcial dealcoholization of wine using membrane contactor, *Journal of Membrane Science*, 311 pp. 136-146.
- Escudier, J. L., 2009. VDQA – Vins de qualité à teneur réduite en alcool, *Euroviti Congres Montpellier*, December 3.

- Gamse, T., Rogler, I., Marr, R., 1999. Supercritical CO₂ extraction for utilization of excess wine of poor quality, *J. Supercrit. Fluid*, 14, pp. 123-128.
- Geens, J., Peeters, K., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., 2005. Polymeric nanofiltration of binary water-alcohol mixtures: Influence of feed composition and membrane properties on permeability and rejection. *Journal of Membrane Science*, 255, pp.255-264.
- Gonçalves F. 2002. Optimização da Clarificação e Estabilização Tartárica de Vinhos por Processos de Membranas. Influência das Macromoléculas e da Composição Iónica. Tese de Doutoramento em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico / Universidade Técnica de Lisboa.
- Gonçalves, F.M.S. and Pinho, M.N.N.C., 2003. Processo integrado de nanofiltração para redução do teor alcoólico de bebidas. Patente de Invenção Nacional N°102976..
- Gonçalves, F., Ribeiro R., Neves, L., Ricardo-da-Silva, J., Laureano, O., 2010. Redução do Teor Alcoólico de vinhos por nanofiltração, Conferencia da Tapada da Ajuda, Lisboa.
- Grainger, K., Tattersall, H., 2005. *Wine Production: Vine to Bottle*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, U.K.
- Hogan, P.A., Canning, R.P., Peterson, P.A., Johnson, R.A., Michaels, A.S., 1998. A new option: Osmotic Distillation. *Chemical Engineering Progress*, vol. 95, 7.
- Jackson, R., 2008. *Wine Science 3rd Ed.*, Academic Press, Burlington, Massachusetts, USA.
- Jones, G., 2005. *Climate Change and Global Wine Quality, Climate Change 73(3)*, p.319-343.
- Kucera, J., 2010. *Reverse Osmosis. Design, Processes, and Applications for Engineers*, John Wiley & Sons, Ltd, Massachusetts, Canada.
- Labanda, J., *et al*, 2009. Membrane separation technology for the reduction of alcoholic degree of a white model wine, *Food Science and Technology*, 42, pp.1390-1395.
- Lea, A.G., Piggott, J., 2003. *Fermented Beverage Production 2nd Ed.*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, pp.52.
- Lemperle, T. J., 2010. Evaluation of nanofiltration membranes for the production of a dealcoholized beverage at 0,5% vol.. Thesis to complete the requirements for the European Masters of Enology and Viticulture, Instituto Superior de Agronomia.
- Leskosek, I., Mitrovic, M., Nedovic, V.,1995. Factors influencing alcohol and extract separation in beer dialysis, *World J. Microb. Biot.*, 11, pp.512-514.
- Leskosek, I., Mitrovic, M.,1992. Influence of absolute pressure on mass transfer kinetics in beer dialysis, *Biotec. Tech.*, 6:3, pp.223-226.

Machado, D., Hasson, D., Semiat R., 1999. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes Part I: investigation of parameter affecting solvent flux, *Journal of Membrane Science*, 162, pp. 93-102.

Massot, A., Mietton- Puechot, M., Peuchot, Milisic, V., 2008. Nanofiltration and reverse osmoses in winemaking, *Desalination*, 231, pp.283-289.

Maurel, A., 1992. *Osnose Inverse: 1:Principles – État de la Technologie. Rev. Fr. d’OEnol.*, 137, pp. 21-34.

Meillon, S., *et al*, 2010. Preference and Acceptability of Partially Dealcoholized White and Red Wines by Consumers and Professionals, *American Journal of Enology and Viticulture* 61, pp.42-52.

Meillon, S., Urbano, C., Guillot, G., Schlich, P., 2010. Acceptability of partially dealcoholized wines – Measuring the impact of sensory and information cues on overall liking in real-life settings. *Food Quality and Preference* 21, pp.763-773.

Mermelstein, N., 2000. Removing alcohol from wine. *Food Technology*, vol. 54, 11: 89-92.

Mi, B., Coronell, O., Marinas, B., Watanabe, F., Cahill, D., Petrov, I., 2006. Physico-chemical characterization of NF/RO membrane active layers by Rutherford backscattering spectrometry, *Journal of Membrane Science*, 282, pp. 71-81.

Motta, M., 2005. Introdução aos processos de separação por membranas. *Material didático da disciplina de Processos Químicos de Tratamento de Efluentes*. Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências/ Universidade Federal de Pernambuco (Brasil).

Neves, L., 2008. Optimização de desalcoholização de vinhos rosados. Relatório do trabalho de fim de curso de Engenharia Agronómica, Instituto Superior de Agronomia/Universidade Técnica de Lisboa.

NP 2139, 1987. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de acidez total. IPQ

NP 2140, 1987. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de acidez total. IPQ

NP 2220, 1987. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de acidez total. IPQ

NP 2223, 1988. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de acidez total. IPQ

Pickering, G. J., 2000. Low and Reduce-alcohol wine: A review, *J. Wine Res.*, 11:2, pp. 129-144.

Pilipovik, M.V. and Riverol, C., 2004. Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis. *Journal of Food Engineering*, 69: 437-441.

Recueil des méthodes internationales d’analyse des vins et moûs, 1990. Office International de la Vigne et du Vin. Édition officielle Juin.

Ribeiro, R., 2007. Desalcoolização de vinho por nanofiltração: otimização da pressão de trabalho. Relatório do trabalho de fim de curso de Engenharia Alimentar, Instituto de Agronomia/Universidade Técnica de Lisboa.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Dubourdieu, D., Doèche, B., Lonvaud, A., 2006. Handbook of Enology, Vol. 1, The Microbiology of Wines and Vinifications, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, England.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D., 2006. Handbook of Enology, Vol. 2, The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, England.

Silva, N. C. C., 2004. *Avaliação do Processo Biotecnológico e Determinação das Condições da Desalcoolização da Bebida Obtida por Fermentação Controlada de Suco de Maça*. Tese de Doutoramento em Processos Biotecnológicos Agroindustriais. Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal do Paraná (Brasil).

Schmitt, M., 2010. Alcohol Management – Reducing the Alcohol Content of Wine. Master Thesis. Fachbereich Geisenheim – Vinifera EuroMaster. Oestrich-Winkel.

Schultz H. R., 1998. Is grape composition effect by current levels of UV-b radiation? *Vitis* 37, pp.191-192.

Scott, J.A. and Huxtable, S.M., 1995. *Removal of alcohol from beverages*. *Journal of Applied Bacteriology. Symposium Supplement*, 79: 19-28.

Somers, T. C. and Evans, M., E., 1977. Spectral evaluation of young red wines: Anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO₂, "chemical age". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 28, 3: 279-287.

Takács, L., Vatai, G., Korány, K., 2007. Production of alcohol free wine by pervaporation. *Journal of Food Engineering*. 78: 118-125

Vane, L., 2005. Pervaporation for product recovery, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, pp.603-625.

Varavuth, S. *et al.*, 2009. Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process, *Separation and Purification Technology* 66, pp.313-321.

Wagner, J., 2001. *Membrane Filtration Handbook. Practical Tips and Hints*. Second Edition, Osmonics.

Wright, A.J. and Pyle, D.L., 1996. An investigation into the use of the Spinning Cone Column for *in situ ethanol removal from yeast broth*. *Process Biochemistry*, vol.31, 7:651-658.

Wollan, D., 2010. Alcoholmanagement in the winery, IVIF Congress, Stuttgart, March 24th.

12. Cibergrafia

www.Alfalaval.com (2 Maio, 2011 5:00 pm).

www.Conetech.com (2 Maio, 2011 8:00 pm).

Intergovernmental panel on climate change (IPCC), Climate Change 2007: Synthesis Report

http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/spms3.html (21 Maio, 2011 9:13 am).

Resolution Oeno 10/2004 – OIV,

http://news.reseau-concept.net/images/oiv_uk/Client/Resolution_OENO_EN_2004_10.pdf

(12 Maio, 2011 8:38 pm).

ANEXO I. Equipamento

Nanofiltração



Osmose Inversa



ANEXO II. Ficha de Prova



**Instituto Superior de Agronomia
Non-Alcohol Wine Tasting Sheet**



Name:

Data / /

Session:

Taste the wines in any order. Be sure to write the code number for each taste sample at the top of the column as you evaluate the sample. Classify each attribute of each sample using the scale below:

For Color, Aroma and Taste: 1. Inadequate 2. Light Intensity 3. Medium Intensity 4. Good Intensity 5. Very Intense

For Balance (Aroma and Taste) and Global Balance: 1. Unbalanced 2. Satisfactory 3. Good 4. Very Good 5. Excellent

		Taste Sample Code Number											
COLOR	ASPECT												
	LIMPIDITY												
AROMA	GENUINNESS												
	INTENSITY												
	BALANCE												
BODY	BODY												
	ASTRINGENCY												
	ACIDITY												
	PERSISTENCE												
	BALANCE												
GLOBAL BALANCE													

Observations:

ANEXO III. Resultados analíticos

Resultados obtidos análises ao vinho Branco antes e após desalcooolização.

	Vinho Inicial			NF 1,5% vol.			NF 3,0% vol.			OI 1,5% vol.			OI 3,0% vol.		
Álcool (%) (v/v)	16,1	±	0,07	14,4	±	0,07	13,5	±	0,21	14,9	±	0,07	13,8	±	0,07
pH	3,19	±	0,03	3,18	±	0,01	3,18	±	0,01	3,18	±	0,01	3,17	±	0,01
Acidez Total (g/L)	5,38	±	0,08	5,31	±	0,02	5,22	±	0,01	5,18	±	0,00	5,12	±	0,01
Ácido Tartárico (g/L)	4,9	±	0,00	5,0	±	0,18	5,1	±	0,06	5,1	±	0,00	5,1	±	0,01
Ácido Málico (g/L)	0,7	±	0,01	0,7	±	0,00	0,7	±	0,01	0,9	±	0,01	0,9	±	0,02
Acidez Volátil (g/L)	0,26	±	0,00	0,22	±	0,00	0,20	±	0,01	0,25	±	0,01	0,23	±	0,00
Índice de Fenóis Totais (%)	9,1	±	0,06	9,1	±	0,01	9,0	±	0,01	9,3	±	0,04	9,3	±	0,13
Açúcares Redutores (g/L)	1,4	±	0,08	1,3	±	0,02	1,4	±	0,04	1,4	±	0,06	1,3	±	0,04
Densidade Relativa (g/cm ³)	0,9852	±	0,00	0,9876	±	0,00	0,9889	±	0,00	0,9870	±	0,00	0,9883	±	0,00
Extracto Seco (g/l)	19,1	±	0,57	20,6	±	0,42	20,6	±	0,42	20,4	±	0,35	20,5	±	0,21
SO ₂ Livre (mg/L)	43	±	2,26	38	±	0,00	34	±	2,26	40	±	2,26	38	±	0,00
SO ₂ Combinado (mg/L)	114	±	5,66	107	±	2,26	102	±	0,00	104	±	2,26	96	±	0,00
SO ₂ Total (mg/L)	122	±	4,53	115	±	4,53	110	±	2,26	111	±	3,39	109	±	0,00
K ⁺ (g/L)	0,54	±	0,01	0,29	±	0,02	0,55	±	0,02	0,67	±	0,03	0,63	±	0,06

Resultados obtidos análises ao vinho Branco antes e após desalcoholização em 4,5% vol.

	NF 4,5%
Álcool (%) (v/v)	11,7
Acidez Total (g/L)	5,20
pH	3,17
Acidez Volátil (g/L)	0,16
Fenóis Totais (AU)	9,0
Açucares Redutores (g/L)	1,2
Densidade Relativa (g/cm ³)	0,9914
Extracto Seco (g/L)	20,3
SO ₂ Livre (mg/L)	26
SO ₂ Combinado (mg/L)	90
SO ₂ Total (mg/L)	96
Ácido Málico (g/L)	0,8
Ácido Tartárico (g/L)	5,1
K ⁺ (g/L)	0,60

Resultados obtidos análises ao vinho Tinto antes e após desalcoolização.

	Vinho Inicial	NF 1,5%	NF 3,0%	OI 1,5%	OI 3,0%
Álcool (%) (v/v)	16,0 ± 0,07	14,3 ± 0,07	12,9 ± 0,04	14,2 ± 0,07	12,7 ± 0,04
pH	3,39 ± 0,01	3,38 ± 0,01	3,37 ± 0,01	3,32 ± 0,01	3,35 ± 0,01
Acidez Total (g/L)	5,88 ± 0,01	5,56 ± 0,01	5,52 ± 0,01	5,80 ± 0,01	5,71 ± 0,06
Ácido Tartárico (g/L)	5,0 ± 0,05	5,0 ± 0,02	5,1 ± 0,03	5,1 ± 0,03	4,9 ± 0,01
Ácido Málico (g/L)	0,42 ± 0,01	0,28 ± 0,03	0,28 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,35 ± 0,01
Acidez Volátil (g/L)	0,80 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,66 ± 0,00	0,53 ± 0,01
Intensidade de Cor (AU)	10,64 ± 0,35	11,45 ± 0,07	12,05 ± 0,10	12,05 ± 0,01	12,78 ± 0,40
Tonalidade (AU)	0,60 ± 0,00	0,58 ± 0,01	0,56 ± 0,00	0,58 ± 0,00	0,57 ± 0,00
Antocianas Totais (mg/L)	377 ± 13,58	363 ± 3,58	371 ± 7,86	299 ± 0,24	312 ± 15,49
Antocianas Coradas (mg/L)	60 ± 0,71	71 ± 0,99	80 ± 1,41	63 ± 0,14	77 ± 23,05
Índice de Fenóis Totais (%)	60 ± 0,04	58 ± 0,07	59 ± 0,64	58 ± 0,64	59 ± 0,14
Pigmentos Poliméricos (AU)	2,92 ± 0,02	2,82 ± 0,02	2,79 ± 0,02	3,55 ± 0,01	3,13 ± 0,68
Pigmentos Totais (AU)	23,74 ± 0,71	22,88 ± 0,21	23,23 ± 0,43	21,04 ± 0,26	20,86 ± 0,36
% Pigmentos Poliméricos	12,3% ± 0,00	12,3% ± 0,00	12,0% ± 0,00	16,8% ± 0,00	15,0% ± 0,03
% Antocianas Coradas	16,1% ± 0,01	19,7% ± 0,00	21,7% ± 0,01	20,8% ± 0,00	0,25 ± 0,06
% Antocianas Coradas, sem SO ₂ (%)	29,0% ± 0,01	29,7% ± 0,01	31,9% ± 0,01	32,8% ± 0,01	35,9% ± 0,03
Açúcares Redutores (g/L)	2,63 ± 0,11	2,47 ± 0,09	2,55 ± 0,07	2,45 ± 0,06	2,44 ± 0,11
Densidade Relativa (g/cm ³)	0,9907 ± 0,00	0,9922 ± 0,00	0,9938 ± 0,00	0,9926 ± 0,00	0,9941 ± 0,00
Extracto Seco (g/L)	33,35 ± 0,35	32,05 ± 0,35	32,30 ± 0,42	33,05 ± 0,35	32,55 ± 0,35
SO ₂ Livre (mg/L)	40 ± 2,26	22 ± 0,00	22 ± 0,00	34 ± 2,26	32 ± 4,53
SO ₂ Total (mg/L)	75 ± 2,26	51 ± 4,53	50 ± 2,26	77 ± 4,53	70 ± 9,05
SO ₂ Combinado (mg/L)	58 ± 4,53	38 ± 4,53	42 ± 0,00	58 ± 0,00	56 ± 6,79
K ⁺ (g/L)	0,84 ± 0,01	0,75 ± 0,05	0,86 ± 0,01	0,68 ± 0,01	0,73 ± 0,02

ANEXO IV. Ensaios de NF e OI

Registo dos parâmetros operacionais referentes ao ensaio de Nanofiltração com redução de 1,5 % (v/v) em vinho Branco.

V _p (L)	Tempo (hh)	A _p (°)	ΣA _p	A _p Acumulado	T (°C)	RP (%)	Q (L/h)
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,0	0,0	0,0
2,0	0,02	13,3%	0,3	0,3	16,0	0,8%	85,71
7,0	0,08	13,1%	0,6	0,9	17,0	3,5%	93,75
12,0	0,13	13,1%	0,6	1,5	18,0	7,4%	92,78
17,0	0,18	13,1%	0,6	2,2	19,5	11,3%	93,26

Registo dos parâmetros operacionais referentes ao ensaio de Nanofiltração com redução de 3,0% (v/v) em vinho Branco.

V _p (L)	Tempo (hh)	A _p (°)	ΣA _p	A _p Acumulado	T (°C)	RP (%)	Q (L/h)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,5	0,0	0,0
2	0,03	13,0%	0,25	0,25	17,0	0,8%	72,73
7	0,09	13,1%	0,63	0,88	17,5	3,5%	81,82
12	0,15	13,2%	0,64	1,52	18,0	7,4%	82,57
17	0,21	13,4%	0,66	2,17	18,5	11,3%	82,57
22	0,27	13,6%	0,67	2,84	18,5	15,2%	80,72
27	0,33	13,8%	0,68	3,52	19,0	19,0%	80,72
29	0,36	13,9%	0,28	3,79	19,5	21,8%	74,23

Registo dos parâmetros operacionais referentes ao ensaio de Nanofiltração com redução de 1,5 % (v/v) em vinho

V _p (L)	Tempo (hh)	A _p (°)	ΣA _p	A _p Acumulado	T (°C)	RP (%)	Q (L/h)
0	0,0	0,0	0,0	0,00	16,0	0,0	0,0
2	0,0	12,9%	0,24	0,24	16,5	0,7%	73,5
7	0,1	12,8%	0,61	0,85	17,0	3,4%	76,9
12	0,2	13,1%	0,63	1,48	17,5	7,1%	80,0
16	0,2	13,3%	0,52	2,00	18,0	10,5%	109,1

Registo dos parâmetros operacionais referentes ao ensaio de Nanofiltração com redução de 3,0 % (v/v) em vinho Tinto.

V _p (L)	Tempo (hh)	A _p (°)	ΣA _p	A _p Acumulado	T (°C)	RP (%)	Q (L/h)
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,0	0,0	0,0
2,0	0,0	12,1%	12,8%	0,2	16,5	0,7%	61,5
7,0	0,1	12,4%	13,0%	0,6	17,0	3,3%	73,5
12,0	0,2	12,7%	13,1%	0,6	18,0	7,1%	76,3
16,0	0,2	13,1%	13,3%	0,5	19,0	10,4%	64,0
21,0	0,3	13,5%	13,5%	0,7	20,0	13,7%	81,4
26,0	0,3	13,8%	13,6%	0,7	21,0	17,5%	84,5
31,0	0,4	14,3%	13,8%	0,7	22,0	21,2%	96,3

Registo dos parâmetros operacionais referentes ao ensaio de Osmose Inversa com redução de 1,5% (v/v) em vinho Branco.

V _p (L)	Tempo (hh)	A _p (°)	ΣA _p	A _p Acumulado	T (°C)	RP (%)	Q (L/h)
0	0,0	10,2%	0,22	0,22	23	0,0	0,0
2	0,0	10,4%	0,55	0,77	23	1,1%	86,7
7	0,1	11,6%	0,61	1,38	23	5,0%	98,4
12	0,1	10,2%	0,22	0,22	23	10,5%	112,5

Registo dos parâmetros operacionais referentes ao ensaio de Osmose Inversa com redução de 3,0% (v/v) em vinho Branco.

V _p (L)	Tempo (hh)	A _p (°)	ΣA _p	A _p Acumulado	T (°C)	RP (%)	Q (L/h)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	22	0,0	0,0
5	0,05	10,8%	0,56	0,6	22	2,51%	93,8
10	0,10	11,2%	0,59	1,2	23	7,54%	102,9
15	0,14	11,6%	0,65	1,8	26	12,57%	118,4
20	0,18	12,1%	0,70	2,5	28	17,60%	125,9
22	0,20	12,7%	0,30	2,8	29	21,12%	138,5
24	0,22	12,4%	0,30	3,1	30	23,13%	116,1

ANEXO V. Correção do Fluxo

Correção do Fluxo J (L/m²/h) com a Temperatura (°C)

$$\begin{aligned}\frac{J_{p \text{ ref}}}{J_p} &= \frac{\mu}{\mu_{\text{ref}}} \\ J_{p \text{ ref}} &= \frac{\mu}{\mu_{\text{ref}}} \cdot J_p \\ \mu &= A \cdot e^{ER/T} \\ \frac{\mu}{\mu_{\text{ref}}} &= \frac{A \cdot e^{ER/T}}{A \cdot e^{ER/T_{\text{ref}}}} \\ &= e^{(ER/T)-(ER/T_{\text{ref}})} \\ \ln \mu &= \ln A + \frac{ER}{T}\end{aligned}$$

Viscosidade de uma solução hidroalcolica com cerca de 10% (v/v) em função da Temperatura (°C)

Temperatura (°C)	10.
0	3,311
10	2,179
20	1,538
30	1,160
40	0,907
50	0,734
60	0,609
70	0,514
80	0,430

Fonte:

<http://chestofbooks.com/food/beverages/Alcohol-Properties/Viscosity-Of-Ethyl-Alcohol-And-Its-Aqueous-Mixtures.html>

Logaritmo da Viscosidade de uma solução hidroalcolica com cerca de 10% (v/v) em função da Temperatura (°C)

T(°C)	1/T	0.	10.
0	0,00366099	0,58333	1,19725
10	0,0035317	0,2685	0,77887
20	0,00341122	0,00499	0,43048
30	0,0032987	-0,22189	0,14842
40	0,00319336	-0,42159	-0,0976
50	0,00309454	-0,59966	-0,3092
60	0,00300165	-0,75715	-0,4959
70	0,00291418	-0,9014	-0,6655
80	0,00283166	-1,03282	-0,844

Factor de correcção de uma solução hidroalcolica com cerca de 10% (v/v) em função da Temperatura de referência (°C).

T ref (°C)	F correcção (a 20 °C)
18	1,062
19	1,031
20	1,000
21	0,970
22	0,942
23	0,915
24	0,888
25	0,862
26	0,838
27	0,814
28	0,791
29	0,769
30	0,748
31	0,727

ANEXO VI. Códigos de Prova

Códigos para a sessão 1 (vinhos Brancos).

Código	Vinho
291	Vinho Branco Original
362	Vinho Branco com redução de 1,5 % NF
431	Vinho Branco com redução de 3,0 % NF
596	Vinho Branco com redução de 4,5 % NF
752	Vinho Branco com redução de 1,5 % OI
629	Vinho Branco com redução de 3,0 % OI

Códigos para a sessão 2 (vinhos Tintos).

Código	Vinho
415	Vinho Tinto Original
826	Vinho Tinto com redução de 1,5 % NF
164	Vinho Tinto com redução de 3,0 % NF
375	Vinho Tinto com redução de 1,5 % OI
109	Vinho Tinto com redução de 3,0 % OI