



Concentração de Vinho Tinto por Nanofiltração

Estudo das modificações químicas e sensoriais

Francisco Santos Silva Garcia

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em **Viticultura e Enologia**

Orientador: Doutor Fernando Manuel da Silva Gonçalves

Co-orientador: Doutor Jorge Manuel Rodrigues Ricardo da Silva

Júri:

Presidente: Doutor Raul da Fonseca Fernandes Jorge, Professor Associado do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais:

- Doutor Jorge Manuel Rodrigues Ricardo da Silva, Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

- Licenciada Olga Maria Carrasqueira Laureano, Investigadora Coordenadora do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, na qualidade de especialista;

- Doutor Fernando Manuel da Silva Gonçalves

Lisboa, 2012

Agradecimentos

Ao Doutor Fernando Gonçalves pelo seu apoio, partilha de ensinamentos e paciência indispensáveis para a elaboração deste trabalho.

Ao Exmo. Sr. Professor Jorge Ricardo da Silva por toda a sua ajuda e dedicação ao longo dos dois anos de Mestrado e em especial pelos seus conselhos e orientação neste trabalho.

Às casas produtoras Real Companhia Velha, Quinta do Passadouro e Casa Agrícola Fernandes de Moura, pela disponibilização das amostras.

Aos Exmos. Srs. Professores Olga Laureano, Manuel Malfeito e Carlos Lopes pelos ensinamentos nas suas respetivas áreas, sem os quais não teria a capacidade para elaborar este trabalho e terminar o Mestrado.

A toda a equipa do Laboratório Ferreira Lapa, em particular à D^a Graziela Rodrigues, pela sua dedicação, paciência e auxílio imprescindíveis na etapa laboratorial deste trabalho.

Ao Instituto Superior de Agronomia pela disponibilização do espaço e material necessário.

À minha família, em especial aos meus tios José e Fátima, pela ajuda neste trabalho e pelos conselhos, força e amizade muito importantes para terminar esta importante etapa da minha vida académica.

À minha namorada, Sara, pelo apoio e paciência incondicional e fundamental durante estes anos.

Aos amigos e colegas de curso pela amizade e apoio.

Resumo

No presente trabalho foi estudada a concentração de vinho tinto através da técnica designada Nanofiltração. Para vinhos oriundos das regiões do Alentejo e Douro foram ensaiados diferentes graus de concentração (5%, 10%, 15% e 20%), sendo feita uma posterior avaliação das consequências do ponto de vista analítico e sensorial nos vinhos.

Foram analisadas em laboratório, as amostras correspondentes aos diferentes graus de concentração, determinando-se entre outros, o Teor Alcoólico, Extrato Seco Total, Acidez Total, Índice de Fenóis Totais e Antocianas Totais.

Os resultados analíticos obtidos sugeriram uma evolução geral crescente de parâmetros como Extrato Seco Total, Acidez Total, Índice Fenóis Total, Intensidade de Cor e Açúcares Redutores, que acompanharam o aumento de concentração do vinho. Parâmetros como o Teor Alcoólico e as Antocianas Totais apresentaram evoluções heterogêneas. As curvas de variação, com exceções pontuais, acompanharam a Taxa de Variação Padrão, no entanto, com um ligeiro desvio para baixo em relação à curva padrão.

Quanto aos resultados sensoriais, foi observado uma ligeira preferência dos provadores pelas amostras de concentração média (principalmente 10% e 15%). No entanto, estas não foram totalmente conclusivas, possivelmente devido ao número reduzido de provadores e diferença temporal entre as análises química e sensorial.

Palavras-chave: Vinho Tinto, Concentração, Percentagem de Permeação, Nanofiltração.

Abstract

In the present work it was study the concentration of red wine by a technology designated Nanofiltration. In wines from two regions, Alentejo and Douro, were tested four different degrees of concentration (5%, 10%, 15%, and 20%) and was made a subsequent assessment of the analytical and sensory consequences in the concentrated wines.

Were analyzed in the laboratory the samples corresponding to different degrees of concentration, determining among other parameters, the Alcoholic Content, Total Dry Extract, Total Acidity, Total Phenols Index and Total Anthocyanins.

Analytical results suggested that Total Dry Extract, Total Acidity, Total Phenols Index, Color Depth and Reducing Sugars, showed a general increasing trend which followed the increase of concentration of the wine. However, parameters such as Alcoholic Content and Total Anthocyanins showed heterogeneous development. The curves of variation, with few exceptions, accompanied the Standard Variation Rate, with a slight downward shift in relation to the standard curve.

In what concerns sensory traits, it was observed a slight tendency of the tasters, preferring the samples with intermediate concentrations (especially 10% to 15%). However, these results are not conclusive, due to the small number of tasters and temporal difference between the chemical and sensory analysis.

Key-words: Red Wine, Concentration, Percentage of Permeation, Nanofiltration.

Índice

Agradecimentos	II
Resumo	III
Abstract	IV
Lista de Abreviaturas	VII
Índice de Quadros	IX
Índice de Figuras	X
I. Introdução.....	1
II. Concentração de Vinho	3
II.1. Evaporação em Vácuo.....	3
II.2. Concentração de Vinho por Congelação ou Crioconcentração	4
II.3. Osmose Inversa	4
II.4. Nanofiltração.....	5
II.4.1. Descrição da membrana de Nanofiltração	7
II.5. Escolha do Processo de Concentração	12
II.6. Caracterização do Processo de Concentração por Nanofiltração	13
II.6.1. Fatores Condicionantes da Rejeição da Membrana	14
II.6.2. Modo de Operação.....	14
II.6.3. Pressão de Trabalho	15
III. Objetivo deste Trabalho	16
IV. Material e Métodos.....	17
IV.1. Caracterização das Amostras de Vinho.....	17
IV.2. Caracterização do Equipamento.....	19
IV.2.1. Higienização do Equipamento.....	20
IV.3. Processamento do vinho.....	20
IV.4. Análises Físico-Químicas.....	21
IV.4.1. Massa Volúmica	21
IV.4.2. Teor Alcoólico.....	21
IV.4.3. Extrato Seco Total.....	22
IV.4.4. Acidez Total	22
IV.4.5. Acidez Volátil.....	22
IV.4.6. Acidez Fixa.....	22

IV.4.7.	PH	22
IV.4.8.	Anidrido Sulfuroso	22
IV.4.9.	Prova do Ar	23
IV.4.10.	Pesquisa da Fermentação Maloláctica	23
IV.4.11.	Índice Fenóis Totais.....	23
IV.4.12.	Antocianas Totais	23
IV.4.13.	Cor: Intensidade e Tonalidade	23
IV.4.14.	Açúcares Redutores	23
IV.5.	Análise Sensorial	24
V.	Resultados e Discussão	25
V.1.	Análise Físico-química dos Vinhos	25
V.2.	Análise das Tendências dos Vários Parâmetros com a Concentração do Vinho	31
V.2.1.	Evolução dos diversos parâmetros analisados	31
V.2.2.	Análise da Taxa de Concentração dos Diferentes Constituintes do Vinho	34
V.2.3.	Principais Fatores Condicionantes da Evolução dos Parâmetros Analíticos	37
V.3.	Análise Sensorial	38
VI.	Conclusões.....	43
VII.	Referências Bibliográficas	45
VIII.	Bibliografia Web	48
IX.	Anexos	49

Lista de Abreviaturas

J_p	Fluxo do permeado (L/h/m ²)
L_p	Coefficiente de permeabilidade hidráulica (L/h/m ² /bar)
ΔP	Gradiente de pressão osmótica (bar)
Δπ	Gradiente de pressão trans-membranar (bar)
Q_p	Caudal do permeado (L/h)
A	Área total da membrana (m ²)
R	Rejeição
C_p	Concentração no permeado
C_A	Concentração na alimentação
V_p	Volume de permeado (L)
V_i	Volume inicial (L)
%P	Porcentagem de Permeação
V	Volume num determinado momento (L)
n	Número de partículas de um determinado composto do vinho
C	Concentração num determinado momento
C_i	Concentração inicial
MWCO	<i>Molecular Weight Cut-off</i> (Peso Molecular de “Corte”)
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
OIV	Organisation Internationale de la Vigne et du Vin
QP	Quinta do Passadouro
RCV	Real Companhia Velha
CAFM	Casa Agrícola Fernandes de Moura Lda
TAV	Título Alcoométrico Volúmico
U_a	Unidade de Absorvência

Índice de Quadros

Quadro 1 - Peso Molecular de alguns constituintes do vinho (www.memstar.com.au).....	8
Quadro 2 – Diferentes Geometrias dos Módulos de NF e respetivas características relevantes (adaptado de Wagner, 2001).....	10
Quadro 3 – Amostras fornecidas pela casa Real Companhia Velha.....	17
Quadro 4 – Amostras fornecidas pela casa Quinta do Passadouro.....	17
Quadro 5 – Amostras fornecidas pela Casa Agrícola Fernandes de Moura, Lda.....	18
Quadro 6 – Análises físico-químicas realizadas às amostras iniciais.....	18
Quadro 7 – Dados analíticos determinados das duas amostras (F62 e F63) com diferentes percentagens de concentração (Vinho da Região do Douro – Real Companhia Velha).....	26
Quadro 8 – Dados analíticos determinados numa amostra com diferentes percentagens de concentração proveniente da Quinta do Passadouro, Região do Douro.....	26
Quadro 9 - Dados analíticos determinados em duas amostras (53 e 71) com diferentes percentagens de concentração (Vinho da Região do Alentejo – Casa Agrícola Fernandes de Moura, Lda).	28
Quadro 10 - Dados analíticos determinados em duas amostras (101 e 102) com diferentes percentagens de concentração (Vinho da Região do Alentejo – Casa Agrícola Fernandes de Moura, Lda).	29
Quadro 11 – Médias Aritméticas e Desvio Padrão dos resultados da análise sensorial obtidos com as amostras da casa Real Companhia Velha.....	38
Quadro 12 - Médias Aritméticas e Desvio Padrão dos resultados da análise sensorial obtidos com as amostras da casa Quinta Passadouro.....	39
Quadro 13 - Médias Aritméticas e Desvio Padrão dos resultados da análise sensorial obtidos com as amostras 53 e 71 da Casa Agrícola Fernandes de Moura, Lda.....	40
Quadro 14 - Médias Aritméticas e Desvio Padrão dos resultados da análise sensorial obtidos com as amostras 101 e 102 da Casa Agrícola Fernandes de Moura, Lda.....	41

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema simplificado da obtenção de vinho concentrado (Gonçalves et al, 2009).....	3
Figura 2 - Evaporador a Vácuo (Solmevini, 2012).....	4
Figura 3 - Esquema representativo da Osmose Inversa (http://labvirtual.eq.uc.pt)	5
Figura 4 - Classificação das técnicas de filtração segundo o tamanho do poro (Osmonics, Inc.1996)	6
Figura 5 - Exemplo do comportamento típico do MWCO (www.membranes.edu.au , 2012)	7
Figura 6 - Comparação das Tecnologias Membranares (Koch Membrane Systems, 2012).	9
Figura 7 - Esquema do fluxo de retentato (vermelho) e permeado (amarelo) no módulo Enrolado em Esprial (Alfa Laval, 2012).....	13
Figura 8 - Equipamento de NF disponibilizado pela empresa Enofisis, Estudos Enológicos Lda. (Gonçalves, 2009).....	19
Figura 10 - Esquema simplificado do processo de Nanofiltração em modo de Concentração.....	21
Figura 11 – Exemplo das fichas de prova utilizadas na Análise Sensorial das amostras.	24
Figura 12 - Evolução da Massa Volúmica e Extrato Seco Total das amostras analisadas.	31
Figura 13 - Evolução da Acidez Total (linha contínua) e Fixa (linha tracejada) das amostras analisadas.	32
Figura 14 – Evolução da Intensidade da cor nas diferentes amostras.	32
Figura 15 - Evolução dos Fenóis Totais e Antocianas Totais das diferentes amostras analisadas.....	33
Figura 16 - Taxa de Concentração da Acidez Total.	35
Figura 17 - Taxa de Concentração da Acidez Fixa.....	35
Figura 18 - Taxa de Concentração do Extrato Seco Total.....	35
Figura 19 - Taxa de Concentração do Índice de Fenóis Totais	35
Figura 21 - Taxa de Concentração da Intensidade da Cor.....	36
Figura 20 - Taxa de Concentração das Antocianas Totais.....	36

I. Introdução

Atualmente tem sido observado uma maior preocupação por parte dos consumidores, com a qualidade dos vinhos incorporados na dieta quotidiana. Esta qualidade está relacionada com a natureza das matérias-primas utilizadas e com a sua qualidade (Bánvölgyi, 2009). Tal facto obriga os produtores a serem cada vez mais cuidadosos com o seu produto final e impulsiona a melhoria de qualidade do vinho produzido.

De uma forma geral, a produção de uva como de vinho têm diminuído nos últimos anos. Contudo esta tendência parece estar a mudar. De 2008 para 2010, houve um aumento destes dois parâmetros, que não está a ser acompanhado pelo consumo dos portugueses. Como resposta, seria de esperar um aumento das exportações de vinho português, no entanto, segundo dados da *Organisation Internationale de la Vigne et du Vin* (OIV) estas diminuíram entre 2008 e 2010, ocorrendo inclusive um ligeiro aumento das importações de vinho (OIV, 2010). No entanto estes dados contradizem os fornecidos pelo Instituto da Vinha e do Vinho (IVV), que reporta um aumento das exportações, com destaque para os mercados angolano, francês e alemão. Este panorama levanta uma problemática infelizmente bem conhecida das adegas portuguesas: armazéns cheios de produto por vender e com muitos litros de vinho armazenados, á espera de compradores.

Para combater este grave problema, vivido por muitas empresas produtoras portuguesas, é necessário apelar e promover o consumo de vinho português. Para tal, a qualidade do produto, assim como as suas importantes contribuições para a saúde humana (em consumos moderados) devem ser divulgadas e realçadas.

É consensual e dado como certo os efeitos negativos do consumo excessivo de álcool, no entanto quando consumido moderadamente (1 ou 2 copos diariamente), o vinho, como bebida rica em compostos fenólicos, poderá apresentar benefícios para a saúde humana. Devido à grande complexidade e diversidade dos compostos específicos encontrados na matriz do vinho (trabalho de investigação ainda em decurso), o seu consumo e os potenciais benefícios para a saúde são um tema ainda polémico e com grande variedade de opiniões (Jackson, 2008). No entanto, parece ser consensual que a grande variedade de compostos fenólicos, principalmente encontrados em vinhos tintos, desempenham um papel benéfico na saúde humana (Ricardo da Silva, 2005).

Os principais aspetos benéficos relacionados com a ingestão de compostos fenólicos, nomeadamente os taninos condensados, são: o efeito captor de radicais livres de oxigénio (estes radicais estão associados a inúmeras situações patológicas com destruição mais ou menos intensa de tecidos); a proteção contra a aterosclerose; e a digestibilidade das proteínas (Ricardo da Silva, 1991). Outros autores, como Guilford e Pezzuto (2011), acrescentam ainda que existem amplas evidências de que o consumo regular e moderado de vinho, especialmente tinto e rico em polifenóis, está associado a diminuições do risco de vários tipos de cancro e de diabetes do tipo 2.

A concentração destas substâncias benéficas para a saúde humana, assim como das responsáveis pela melhoria significativa da qualidade geral do vinho, pode ser conseguida através da Nanofiltração (NF), que surge como uma das possíveis soluções para a melhoria geral dos vinhos produzidos em Portugal. As membranas de NF são permeáveis à água e ao etanol, mas apresentam maior percentagem de retenção das restantes substâncias constituintes do vinho que a micro e ultrafiltração (Bànvölgyi, 2006). Tal facto contribui para uma maior riqueza polifenólica no produto final concentrado, sem aumentar de forma excessiva o teor alcoólico.

Outra problemática vivida no sector vitivinícola nacional é a ocorrência de flutuações de produções e qualidade de um ano para outro devido às variações nas maturações das uvas ou mesmo nos processos de vinificação. Assim, parâmetros de grande importância organolética como a composição fenólica, cor, acidez e teor alcoólico podem sofrer alterações que poderão prejudicar a qualidade final do vinho. Tais diferenças de qualidade podem afetar as vendas e prejudicar gravemente a viabilidade económica do negócio. Assim, mais uma vez a NF poderá ser uma solução viável em anos em que a qualidade final não seja a esperada, e assim contribuir para uma maior uniformização da qualidade inter-anual e ajudar os produtores na fidelização de consumidores.

Apesar de existirem muitos estudos sobre a utilização da NF em diferentes situações, atualmente existem poucos trabalhos sobre a concentração de vinhos recorrendo a esta técnica, o que torna mais aliciante este estudo. Após uma extensa pesquisa foi apenas encontrado dois trabalhos de Bànvölgyi em 2006 e 2009.

O presente trabalho, consiste, portanto, na concentração de vinhos tintos por NF e posterior análise detalhada dos resultados obtidos com o objetivo de verificar a viabilidade desta técnica e assim encontrar mais uma solução para melhorar a qualidade dos vinhos portugueses. Neste estudo não foi efetuada a concentração de vinhos brancos, porque as amostras amavelmente fornecidas pelas empresas foram todas de vinhos tintos, o que demonstra um possível maior interesse dos produtores na aplicação desta técnica em vinhos com composição fenólica mais rica e possivelmente com maior facilidade de comprovação do seu efeito benéfico para o consumidor. Fica portanto aberta a possibilidade de se fazerem outros estudos direcionados para vinhos brancos.

Para além da NF, a Evaporação sob Vácuo, a Crioconcentração e a Osmose Inversa são outros processos possíveis para este fim, no entanto devido a algumas limitações que serão explicadas mais a frente, não se optou por estes métodos.

II. Concentração de Vinho

Quimicamente, o conceito de Concentração pode ser definido como a razão entre a quantidade de um composto e a quantidade total da solução onde este se encontra dissolvido (Infopedia, 2012). No caso deste trabalho, a Concentração de um vinho é entendido, de uma forma simplista, como a razão entre a quantidade de uma solução hidro-alcoólica retirada do vinho e o volume inicial deste mesmo vinho.

Para que se consiga concentrar um vinho existem várias técnicas possíveis de aplicar. Algumas são aceites pela OIV, tais como a Crioconcentração de vinho ou a Evaporação em Vácuo (apenas autorizada para mosto). Existem outras ainda não recomendadas pela OIV, onde se incluem a Osmose Inversa (OI) e a NF.

No caso da NF, a percentagem de concentração pode ser denominada, mais corretamente, como percentagem de permeação. Isto porque, como já foi explicado anteriormente, a concentração de um vinho é calculada através da razão entre o volume de permeação e o volume inicial de vinho (Fig.1).

As principais problemáticas relacionadas com a concentração de um vinho residem na dificuldade de se conseguir apenas retirar água e parte do álcool contido e na redução acentuada de volume de vinho final.

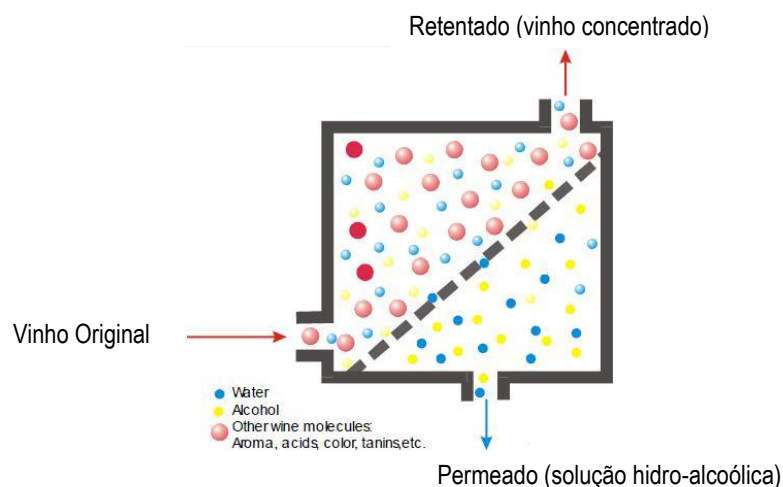


Figura 1 - Esquema simplificado da obtenção de vinho concentrado (Gonçalves et al, 2009)

II.1. Evaporação em Vácuo

Esta técnica aceite pela OIV (OENO 2/01), tem como objetivo, de entre outros, a concentração de mosto ou vinho evaporando a água presente na sua constituição (OIV, 2012).

O processo de Evaporação é uma operação unitária que consiste na remoção parcial da água dos alimentos através do seu aquecimento. Esta separação é conseguida explorando a diferença de volatilidade entre a água e os diferentes solutos (Fellows, 1997).

Devido às consequências enológicas conhecidas de trabalhar mosto ou vinho com altas temperaturas, o processo de Evaporação é efetuado sob vácuo. Quando submetido a baixas pressões (vácuo), ocorre uma diminuição da temperatura do ponto de ebulição da água o que minimiza a energia necessária para que este passe do estado líquido para o gasoso (Brennan, 1996). Assim, é possível separar a água dos solutos com temperaturas relativamente baixas.

A facilidade de limpeza e manutenção são descritas por Bischoff, 1991, como as principais vantagens deste processo em relação à NF e OI. Por outro lado, a principal desvantagem associada a esta operação é a perda excessiva de compostos voláteis responsáveis pelo aroma do vinho, com efeitos negativos na qualidade organolética do produto final. Estes compostos são maioritariamente mais voláteis que a água e portanto, antes de se conseguir evaporar a água, já começa a ocorrer a perda de aroma (Lemperle, 2010).



Figura 2 - Evaporador a Vácuo (Solmevini, 2012)

II.2. Concentração de Vinho por Congelação ou Crioconcentração

A Crioconcentração consiste na congelação parcial do vinho e remoção posterior da água congelada (OIV, 2012). A remoção destes cristais de água congelada é feita através de uma filtração ou centrifugação (GEA Niro, 2012). O processo baseia-se na redução da temperatura até ao ponto de congelação da água, mas de forma controlada e sem atingir a temperatura eutética (abaixo da qual todos os compostos constituintes do vinho congelariam instantaneamente). Como se percebe, este é de facto, o principal desafio e problema desta técnica: congelar apenas a água (E. Hernandez, 2009).

A concentração não poderá conduzir a uma redução superior a 20% do volume inicial, nem aumentar o Título Alcoométrico Volúmico (TAV) do vinho em mais de 2% (Curvelo-Garcia, 2005).

As principais vantagens desta técnica consistem na garantia da preservação do aroma e gosto original do vinho, por ser um processo contínuo e que se desenvolve a temperaturas baixas, o que é muito importante para produtos sensíveis a temperaturas elevadas, como o vinho (Dette & Jansen, 2009). Por outro lado, o alto consumo energético e custo elevado de investimento são apresentados como as principais desvantagens.

II.3. Osmose Inversa

A OI foi, inicialmente, desenvolvida para ser utilizada como ferramenta de dessalinização e purificação da água, mas recentemente tem sido adaptada a várias indústrias alimentares, como a indústria vínica. É um processo membranar físico, que consiste na passagem do solvente (água) através de uma membrana semipermeável, contra o gradiente de concentração, por aplicação de pressão superior à pressão osmótica, na solução de maior concentração, forçando a água a atravessar a membrana na qual os sais ficam retidos (Allgeier, 2005). Este

método é, portanto, adequado para ser utilizado na concentração de líquidos com matéria sólida relativamente baixa.

Segundo Massot et al (2008), inicialmente a OI foi investigada para concentrar mostos, no entanto devido à alta percentagem de sólidos encontrada, esta técnica originou grandes problemas de aplicação. Após algumas modificações, as membranas usadas em OI estão, atualmente, adaptadas à indústria vinícola e são utilizadas, com sucesso, na concentração de mostos, na redução da acidez volátil e na redução do teor alcoólico, entre outras.

Existem diversas membranas de OI, com vários tamanhos de poros, no entanto as mais frequentes apresentam diâmetros inferiores a 100 Daltons e são utilizadas na remoção de sais monovalentes, metanol e/ou etanol, entre outros. Uma membrana de OI, idealmente, deverá apresentar elevada rejeição a sais monovalentes, metanol/etanol; elevada permeabilidade à água; resistência a temperaturas baixas e altas, assim como, 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).

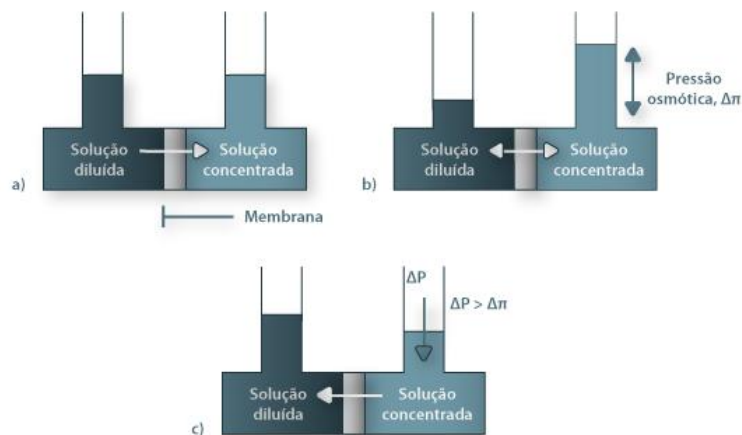


Figura 3 - Esquema representativo da Osmose Inversa (<http://labvirtual.eq.uc.pt>)

II.4. Nanofiltração

A Nanofiltração, técnica proposta neste trabalho, é um processo de separação por membranas que funciona segundo os mesmos princípios da Osmose Inversa, ou seja, onde acontece uma passagem do solvente (água) através de uma membrana semipermeável, contra o gradiente de concentração, por aplicação de pressão superior à pressão osmótica, na solução de maior concentração (vinho), forçando a água a atravessar a membrana na qual os sais ficam retidos (Allgeier, 2005). A retenção dos sais é efetuada por diversos mecanismos físicos de transporte: interceção direta, impacto da inércia, interceção por difusão e interceção electrostática (Dias Cardoso, 2007). A NF é utilizada no tratamento de águas residuais ou de consumo, na indústria farmacêutica e na indústria alimentar (Allgeier, 2005). Em 2003, a NF foi adaptada à desalcoolização de vinhos por investigadores portugueses, Fernando Gonçalves e Maria Norberta de Pinho (Patente Nacional PT102976) através de um projeto designado "MinusAlcool" numa parceria entre Instituto Superior de Agronomia,

Instituto Superior Técnico e a empresa de estudos enológicos Enofisis (Ribeiro 2007, Neves, 2008, Lemperle 2011, Lança, 2011).

No presente trabalho pretende-se estudar e viabilizar outra utilização possível para este processo, a concentração de vinhos, através da separação das moléculas de água e etanol dos restantes componentes do vinho.

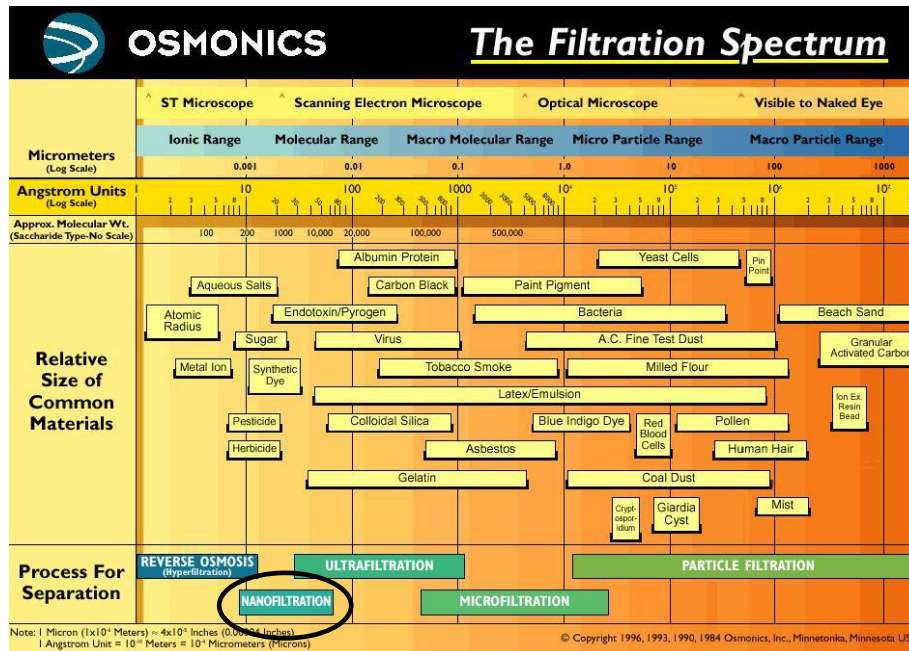


Figura 4 - Classificação das técnicas de filtração segundo o tamanho do poro (Osmonics, Inc.1996).

No processo de NF, tanto os fluxos utilizados, como as propriedades da membrana usada são fundamentais para um correto funcionamento do equipamento. Assim, é muito importante efetuar corretamente os cálculos necessários para que o resultado final seja o esperado.

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

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

Onde:

- J_p – Fluxo de permeado (L/m²/h)
- L_p – Coeficiente de permeabilidade hidráulica (L/h/m²/bar)
- ΔP – Gradiente de pressão osmótica
- $\Delta \pi$ – Gradiente de pressão trans-membranar

O fluxo do permeado pode ser, também, determinado através do caudal de permeado de NF, segundo a equação seguinte:

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

Onde:

- Q_p – Caudal de permeado (L/h)
- A – Área total de membrana (m²)

Segundo Wagner (2001), este processo é caracterizado pela 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, segundo o tamanho e forma da molécula em questão. A Rejeição ao NaCl varia desde 0% a 50%, em função da concentração no tanque de alimentação. A Rejeição do etanol deverá ser relativamente baixa, para que não ocorra uma subida repentina e exagerada do teor alcoólico do retentado. A Rejeição de sais pode ser determinada pela seguinte equação:

$$R = [1 - (C_p/C_A)] * 100 \quad (3)$$

Onde:

C_p – concentração no permeado

C_A – concentração na alimentação

Um grande problema encontrado no trabalho com membranas é a sua colmatção. A colmatção da membrana é a pior consequência de um fenómeno denominado Polarização de Concentração. Este é caracterizado pela criação gradual de uma camada de gel de solutos retidos sobre a superfície da membrana. Esta camada origina uma barreira secundária que diminui progressivamente o fluxo do permeado (Baker, 2004). As formas de controlo deste fenómeno incluem a lavagem periódica das membranas, a utilização de membranas com características que minimizem a adsorção ou a criação de um circuito turbulento de forma a dificultar a formação da camada de gel (Baker, 2004).

II.4.1. Descrição da membrana de Nanofiltração

II.4.1.1. Tamanho dos Poros

As membranas utilizadas na NF e também na OI na verdade não são membranas com poros definidos e portanto são designadas de membranas semi-porosas (Allgeier, 2005). Assim, a medida utilizada para caracterizar a permeabilidade de cada membrana é o *MWCO*, *Molecular Weight Cut-off*.

O MWCO pode ser definido como um número expresso em unidades de massa atómica (Daltons) que representa o peso molecular a partir do qual 90% dos compostos são rejeitados. Esta medida não é linear e apresenta um comportamento que pode ser representado a partir do seguinte gráfico abstrato:

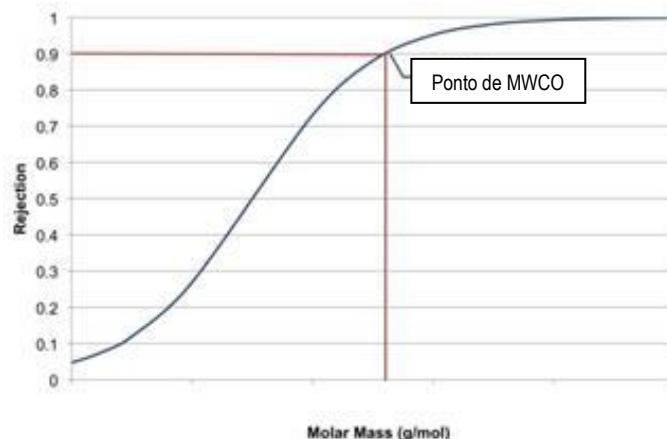


Figura 5 - Exemplo do comportamento típico do MWCO (www.membranes.edu.au, 2012)

Esta curva não pode ser interpretada como uma regra a seguir nem como um valor absoluto do MWCO de determinada membrana. A forma da curva não depende só do tamanho e distribuição dos “poros”, mas também de fatores inerentes ao processo como a temperatura, pressão de trabalho, fluxo entre outros (Von Recon, 1999). No entanto, é possível comprovar-se que a relação entre a massa molar dos compostos e o fator Rejeição não é linear. Existe um aumento exponencial até ao ponto de MWCO seguido de acréscimos decrescentes.

Os valores de MWCO mais frequentes nas membranas de NF situam-se no intervalo de 100 a 1000 Daltons (Allgeier, 2005).

A título de exemplo, o etanol que tem um peso molecular de 46 Da origina uma Rejeição de 20-25% numa membrana de aproximadamente 100 Da de MWCO¹.

Na tabela seguinte pode ser observado os diferentes pesos moleculares de alguns compostos constituintes do vinho:

Quadro 1 - Peso Molecular de alguns constituintes do vinho (www.memstar.com.au)

Componente do Vinho	Peso Molecular (Dalton)
Água	18
Etanol	46
Dióxido de Carbono	44
Acetaldeído	44
Ácido Acético	60
Dióxido de Enxofre	64
Acetato de Etilo	88
Ácido Láctico	90
Ácido Málico	134
Ácido Tartárico	150
Fenóis Voláteis	120 - 150
Glucose/Frutose	180
Compostos Fenólicos	> 300

Tendo em conta o que atrás foi dito e considerando o Quadro 1, é espectável que exista uma maior retenção na membrana de constituintes como os compostos fenólicos, que embora não seja uma regra linear, apresentam um peso molecular muito superior ao MWCO da membrana de NF (100 Daltons). Outros constituintes, como os ácidos, apresentam valores próximos do MWCO e portanto é esperado que parte fique retida e parte permeie. Por fim, componentes como a água e o etanol deverão apresentar altas percentagens de permeação.

Através da seguinte figura é possível perceber onde se “encontra” a NF quando comparada a permeabilidade das membranas deste processo com as membranas de outros processos utilizados na indústria alimentar.

¹ Comunicação Pessoal de Eng. Fernando Gonçalves – Enofisis.

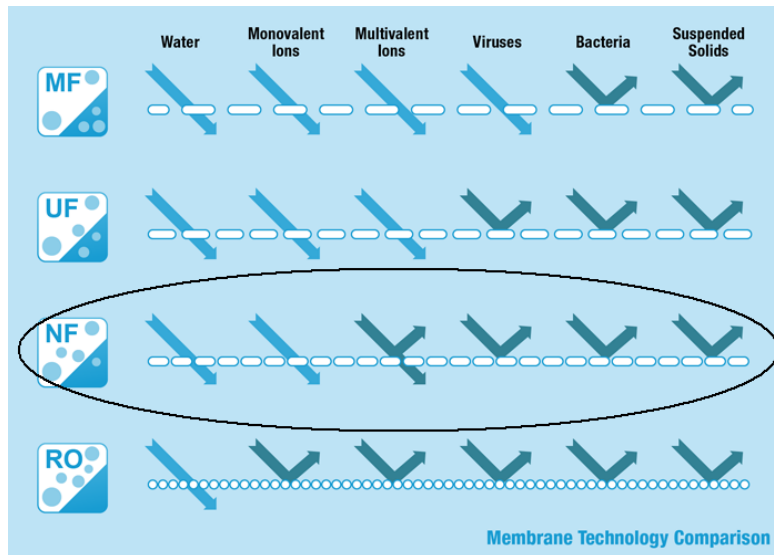


Figura 6 - Comparação das Tecnologias Membranares (Koch Membrane Systems, 2012).
 MF – Microfiltração; UF – Ultrafiltração; NF – Nanofiltração; RO – Osmose Inversa (*Reverse Osmosis*)

II.4.1.2. Configuração da membrana

Existem duas configurações estruturais possíveis na membrana: simétrica ou assimétrica. As membranas simétricas são formadas por material homogéneo, com estrutura do poro uniforme e sem camada de separação de topo densa e portanto possuem os dois lados da camada filtrante idênticos (Allgeier, 2005; Wagner, 2001).

A maior parte das membranas são assimétricas. A principal diferença destas para as simétricas reside no facto das membranas assimétricas apresentarem uma separação muito fina, <0,1 micron, que determina o desempenho das propriedades da membrana. Uma das vantagens da configuração assimétrica das membranas é o facto de estas apresentarem alguma resistência à incrustação devido à maior amplitude dos poros e à sua colocação mais afastada da superfície (Wagner, 2001). Algumas membranas assimétricas possuem uma construção graduada, onde a estrutura dos poros vai diminuindo em densidade da zona da alimentação para a zona do filtrado – “*Integral Skinned Membranes*”. Noutros casos, existe uma distinção bem marcada entre a camada filtrante e o suporte disposto na parte inferior – “*Composite Membranes*”. Estas últimas são largamente adaptáveis e podem ser desenhadas de forma a otimizar a performance de filtração particular de separação (Khulbe et al, 2008).

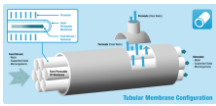
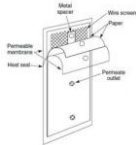
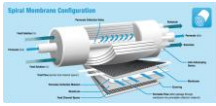
As membranas de NF, usadas industrialmente, são praticamente todas do tipo “*Thin-film Composite Membranes*” com uma subcamada porosa de suporte de Polissulfona, que é fortalecida por um revestimento de *Poliéster* ou Polipropileno (Allgeier, 2005; Wagner, 2001).

II.4.1.3. Geometria dos Módulos

Um de vários benefícios do uso de membranas é o facto de estas poderem ser fabricadas através de diferentes materiais e geometrias, o que permite adaptá-las a uma ampla variedade de aplicações. Existem quatro tipos de módulos (suporte onde a membrana está integrada), todos com geometrias distintas: tubulares, planos ou de placas, enrolados em espiral e compostos por fibras ocas. Destas, as três primeiras são as mais comuns e utilizadas.

De modo a ser efetuada uma correta escolha do módulo terá de ser tomada em conta uma variedade de fatores e desde logo se tem de considerar a aplicação a que se destina o módulo (concentração, desalcoolização, etc). De modo a minimizar os fenómenos de polarização da membrana (escoamento laminar ou turbulento), é necessário optar pelo regime de fluxo adequado. A compactidade do módulo é outro fator a ter em conta, de forma a maximizar a área de superfície por unidade de volume, bem como a facilidade de manutenção do equipamento, a facilidade de limpeza (caso necessária, descolmatagem hidráulica ou química e esterilização), a adaptação ao produto a filtrar (possível necessidade de pré-filtração); e o volume morto do aparelho (L/m²) (Ribeiro, 2007). Assim, seguidamente é apresentado uma tabela com as características mais relevantes para a escolha do módulo a utilizar.

Quadro 2 – Diferentes Geometrias dos Módulos de NF e respetivas características relevantes (adaptado de Wagner, 2001)

Módulo	Figura	Fluxo	Densidade da Membrana (m ² /m ³)	Sensibilidade à Colmatagem	Facilidade de Limpeza	Custo de Invest.	Custos Variáveis	Observações
Tubular	 (Koch Membranes, 2012)	Médio	Baixo	Baixa	Bom	Médio	Médio	Necessita de muito espaço para a máquina (Baker, 2004). Dificuldade de desmontagem do equipamento para limpeza (Wagner, 2001).
Plano		Médio	Médio	Médio	Baixa	Alto	Médio	Resistência a elevadas temperaturas e valores extremos de pH (Wagner, 2001).
Enrolado em Espiral	 (Koch Membranes, 2012)	Médio	Alto	Alta	Bom	Baixo	Baixo	

Dos três módulos apresentados percebe-se que o Enrolado em Espiral é o que apresenta as características mais acertadas e convenientes para a concentração de vinhos tintos. No entanto, também se constata que o principal problema associado a este módulo é a sua sensibilidade aos materiais sólidos e portanto o vinho deverá ser processado o mais “limpo” possível de modo a evitar a rápida colmatagem da membrana.

II.4.1.4. Materiais da Membrana

Os materiais da membrana referem-se às substâncias utilizadas no fabrico da própria membrana. Geralmente, as membranas podem ser de polímero único ou compostas (Allgeier, 2005). A escolha acertada do material tem de ser segundo os mecanismos de separação envolvidos, viabilidade económica e implicações ambientais. Atualmente existem comparativamente poucos materiais que são de facto utilizados em quantidade e somente poucos modelos de membranas básicas são vendidas e utilizadas (Wagner 2001).

O material de suporte da membrana é usualmente fabricado a partir de um polímero sintético ou através da utilização de outros materiais como metálicos ou cerâmicas.

Uma descrição detalhada das membranas comerciais é impossível devido ao facto da maior parte das empresas não publicar a informação na sua totalidade e transparência. No entanto, é possível efetuar uma pequena descrição das principais características dos materiais mais utilizados:

- Acetato de Celulose – Material associado à Ultrafiltração, NF e OI, é considerado o primeiro e “original” material de fabrico de membranas. Este material apresenta inúmeras vantagens e algumas limitações. O acetato de celulose é relativamente suscetível à biodegradação, devido à sua sensibilidade a variações de pH e temperatura. No entanto, devido às vantagens que este material apresenta (baixo preço, fácil produção e características hidrofílicas que ajudam na resistência à colmatação), este continua a ser muito utilizado em diversas indústrias (Baker, 2004; Wagner, 2001).
- Família das Polissulfonas – Consiste numa membrana hidrofílica, usualmente utilizada como material de suporte na NF. Não apresenta sensibilidade à biodegradação e mostra resistência a oscilações de pH e temperatura. Por outro lado, a principal desvantagem deste material é o facto de este ser sensível a óleo e gordura e solventes polares (Allgeier, 2005; Wagner 2001).
- Poliamida – Tipicamente utilizada em membranas de Pervaporação, NF e OI, este material tem um bom intervalo de pH, 1 a 12. Outras características são a sua carga negativa, boa estabilidade em ambientes quentes, boa estabilidade com químicos, boa resistência mecânica e à biodegradação (Ribéreau-Gayon et al, 2006; Wagner, 2001). Estas membranas exigem menos pressão e tornaram-se no material mais utilizado para aplicações de NF (Allgeier, 2005).
- Polivinilideno difluoreto (PVDF) – Devido à dificuldade em produzir características consistentes de separação durante o fabrico da membrana, este material não é utilizado tão frequentemente como quando chegou pela primeira vez ao mercado. As principais vantagens deste material são a sua resistência à oxidação, boa resistência a pH (0-12), bom intervalo de temperaturas e boa resistência mecânica (Ribéreau- Gayon et al, 2006; Wagner, 2001).
- Cerâmico – Este material é utilizado no material de suporte de membranas de NF. Estas são quimicamente inertes, toleram altas temperaturas e soluções fortes de limpeza (Baker, 2004;

Wagner, 2001). No entanto, existem algumas desvantagens na utilização deste tipo de material, como o elevado custo e o facto de serem sensíveis a mudanças bruscas de temperatura (Wagner, 2001).

As membranas utilizadas neste trabalho são "*Thin-film Composite Membranes*" com uma subcamada porosa de suporte de Polissulfona produzidas pela empresa *Alfa Laval*. Os restantes materiais constituintes da membrana não foram revelados pelo fabricante.

II.5. Escolha do Processo de Concentração

Tanto a Evaporação sob vácuo como a Crioconcentração apresentam desvantagens que as exclui a partida das escolhas para este trabalho. A primeira apresenta baixa eficiência e perdas consideráveis de compostos aromáticos, por outro lado a segunda técnica apresenta custos associados muito elevados.

Entre a NF e a OI os três principais fatores inerentes à decisão de qual o processo de concentração a ser utilizado foram:

- Pressão de trabalho inferior na NF;
- Rejeição ao etanol da membrana inferior em NF;
- Maiores fluxos nas membranas de NF em relação às de OI.

De facto, a possibilidade de utilizar uma pressão de trabalho bastante inferior à utilizada na OI é uma grande vantagem quer a nível económico, quer a nível qualitativo. A utilização de pressões inferiores corresponde a gastos energéticos inferiores e portanto a menores custos financeiros. Por outro lado, com a utilização de uma pressão de trabalho bastante inferior à da OI (aprox. 30 bar na NF e pressões até 150 bar na OI) a qualidade final do vinho sofrerá menos alterações (Ribeiro, 2008; Wagner, 2001).

Destes três, o fator decisivo foi a Rejeição ao etanol da membrana. Este parâmetro, como o próprio nome indica, determina a percentagem de sais retidos na membrana. Ou seja, permite quantificar os componentes do vinho que ficam retidos na membrana e a composição do permeado.

No caso deste trabalho experimental, a escolha teria de ser feita entre a OI e a NF. Apesar da primeira ser mais eficiente na separação das moléculas de água dos restantes componentes do vinho, esta mesma eficiência torna-se no maior problema da utilização da OI.

Tendo em conta que a rejeição ao etanol é superior na OI (aprox.40-50%), quando se procede à concentração do vinho, o retentado vai perder muita água e relativamente pouco etanol o que irá causar uma rápida subida no teor alcoólico deste. Tal limitação não permite atingir a concentração do vinho sem que este atinja um teor alcoólico excessivo e prejudicial para a sua qualidade final.

Por outro lado, a NF apresenta rejeições ao etanol mais reduzidas (20%-25%), o que implica uma maior passagem das moléculas de etanol pela membrana. Assim, é possível atingir os níveis de concentração pretendidos, porque o retentado além de perder água, perde também a proporção necessária de etanol para que não aconteça o aumento excessivo do teor alcoólico.

Como consequência da menor Rejeição da membrana, ocorre um maior fluxo de alimentação no processo de NF em relação à OI.

Assim, a Nanofiltração foi a técnica escolhida de modo a apresentar os resultados esperados.

II.6. Caracterização do Processo de Concentração por Nanofiltração

O processo de Concentração por NF é um processo de separação onde uma força pressiona o líquido a concentrar sobre uma camada filtrante. O fluxo é tangencial à membrana, e como o próprio nome indica, corre paralelamente a esta. O permeado resultante contém tudo aquilo que atravessa a membrana, contrariamente ao retentado ou concentrado que é uma solução constituída por todas as substâncias rejeitadas pela membrana e portanto não a atravessam (Lemperle, 2010; Lança, 2011). O vinho concentrado é o retentado resultante deste mecanismo de filtração e apresenta um volume bastante mais reduzido que o vinho inicial.

Na imagem seguinte pode ser observado o fluxo do permeado e retentado no módulo Enrolado em Espiral durante o processo de Concentração por NF:



Figura 7 - Esquema do fluxo de retentado (vermelho) e permeado (amarelo) no módulo Enrolado em Esprial (Alfa Laval, 2012).

Os fatores que mais influenciam este processo de concentração são os mesmo que na desalcoolização: a membrana, o tipo de módulo ou suporte em que está integrada e a pressão de trabalho aplicada (Lança, 2011). Além destes, outros parâmetros têm de ser considerados, pois irão influenciar os modos de operação e as estratégias escolhidas ao longo do processo. A temperatura, pressão, fluxo, fator concentração da alimentação e fatores que determinam a rejeição da membrana são alguns exemplos de parâmetros muito importantes (Lemperle, 2010).

II.6.1. Fatores Condicionantes da Rejeição da Membrana

Segundo Geens et al (2005), os fatores condicionantes da rejeição da membrana na filtração tangencial são diferentes da filtração tradicional e ainda não são totalmente conhecidos. No estudo realizado por aqueles autores, e para uma melhor compreensão, os fatores são divididos entre os que influenciam a membrana e os que influenciam o líquido a filtrar. Os parâmetros que influenciam a membrana são a permeabilidade dos solventes nesta, a hidrofobicidade e a porosidade da membrana. Por outro lado, os fatores que mais influenciam o comportamento do líquido são a sua viscosidade e polaridade. Para além destes, foram ainda apontados três efeitos resultantes das relações soluto-solvente que condicionam a performance da membrana. O primeiro está ligado à porosidade da membrana, pois quanto maior for o diâmetro dos poros, menos resistência haverá à permeação do soluto. Em segundo, poderá ocorrer uma grande afinidade entre o soluto e solvente que originará um aumento do tamanho molecular e assim aumentar a rejeição da membrana. Por fim, em terceiro, com o avançar do processo de filtração poderá ocorrer um “inchamento” da membrana que por consequência diminui o tamanho dos poros desta.

No estudo de Machado et al (1999), foram considerados como fatores mais importantes e condicionantes da NF a pressão, temperatura e as propriedades específicas do solvente. Estas últimas são o tamanho molecular, a viscosidade, o ângulo de contacto, a solubilidade de Hildebrand (considerada responsável pelo inchamento da membrana), a constante dielétrica e o momento dipolo.

Um conceito muito importante e que influencia o fluxo durante a filtração é a Polarização da Concentração da membrana. Este é considerado o fator mais importante do fluxo na membrana. É caracterizada pela formação de uma camada gelificante que retém os solutos na superfície da membrana, que por sua vez pode se comportar como uma segunda camada filtrante (Baker, 2004). Este efeito pode ser atenuado se a hidrodinâmica de escoamento da corrente de alimentação for alterada, através da criação de um fluxo turbulento ou mais recentemente através da utilização de módulos vibratórios (Baker, 2004; Ribeiro, 2007).

II.6.2. Modo de Operação

A aplicação mais comum da NF no vinho é a desalcoholização parcial ou total deste. Este processo pode ser operado em três modos distintos: Concentração, Diafiltração e Misto (Neves, 2008).

Por outro lado, no processo de Concentração de vinho, apenas a primeira etapa é efetuada (como o próprio nome indica). Durante este processo, água e etanol são removidos, provocando uma redução do volume inicial. De modo a não ocorrer grandes variações de teor alcoólico, a proporção de etanol/água retirada do vinho tem de ser cuidadosamente controlada.

II.6.3. Pressão de Trabalho

A determinação da pressão ótima de trabalho depende de vários fatores entre eles o tipo de membrana, a temperatura e a percentagem de concentração. Como tal, é essencial assegurar uma pressão ótima, de modo a evitar reduções de qualidade no vinho após concentração (Ribeiro, 2007).

A pressão de trabalho utilizada foi escolhida tomando em consideração o trabalho elaborado por Ribeiro (2007). Este trabalho foi efetuado com o propósito de estudar qual a melhor pressão de trabalho na desalcolização de vinho por NF. Assim, a pressão de trabalho utilizada foi de 30 bar.

III. Objetivo deste Trabalho

O trabalho aqui apresentado consiste na concentração de várias amostras de vinho tinto, com recurso a um processo membranar designado Nanofiltração. Os objetivos são os seguintes:

- ✓ Comparação de várias percentagens de concentração do mesmo vinho;
- ✓ Estudos das alterações provocadas pelo processo de concentração por NF;
- ✓ Estudar a viabilidade deste processo membranar na concentração de vinho.

Para que estes objetivos fossem alcançados foi necessário percorrer duas etapas distintas do trabalho:

- ✓ Estudo dos efeitos da concentração por NF na análise química dos diferentes vinhos.
- ✓ Estudo dos efeitos da concentração por NF na análise sensorial dos diferentes vinhos.

IV. Material e Métodos

IV.1. Caracterização das Amostras de Vinho

Para a realização do presente trabalho foram utilizadas amostras de casas produtoras diferentes, de duas regiões vitícolas distintas (Douro e Alentejo). Da Real Companhia Velha (RCV) foram cedidas amostras de Touriga Nacional de dois depósitos diferentes (F62 e F63), da Quinta do Passadouro (QP) foram cedidas amostras de Tinta Roriz, e da Casa Agrícola Fernandes de Moura Lda (CAFM) foram cedidas amostras de dois monovarietais (Tinta Roriz, depósito 101, e Alicante Bouschet, depósito 102) e dois lotes (um de castas desconhecidas, depósito 53, e outro maioritariamente de Alicante Bouschet, depósito 71). Todos os vinhos são tintos e de 2010.

Cada amostra correspondia a uma garrafa de 750 ml e nos Quadros 3, 4 e 5 é possível ver o inventário das 108 amostras utilizadas neste estudo:

Quadro 3 – Amostras fornecidas pela casa Real Companhia Velha.

Depósito	Casta	Concentração	Nº Amostras
Cuba F62	Touriga-Nacional	Original	4
Cuba F62	Touriga-Nacional	5%	4
Cuba F62	Touriga-Nacional	10%	4
Cuba F62	Touriga-Nacional	15%	4
Cuba F62	Touriga-Nacional	20%	4
Cuba F63	Touriga-Nacional	Original	4
Cuba F63	Touriga-Nacional	5%	4
Cuba F63	Touriga-Nacional	10%	4
Cuba F63	Touriga-Nacional	15%	4
Cuba F63	Touriga-Nacional	20%	4

Quadro 4 – Amostras fornecidas pela casa Quinta do Passadouro.

Depósito	Casta	Concentração	Nº Amostras
-	Tinta Roriz	Original	4
-	Tinta Roriz	10%	4
-	Tinta Roriz	20%	4

Quadro 5 – Amostras fornecidas pela Casa Agrícola Fernandes de Moura, Lda.

Depósito	Casta	Concentração	nº Amostras
53	Lote	Original	2
53	Lote	5%	4
53	Lote	10%	4
53	Lote	15%	4
71	Alicante (lote)	Original	2
71	Alicante (lote)	5%	4
71	Alicante (lote)	10%	4
71	Alicante (lote)	15%	4
101	Tinta Roriz	Original	2
101	Tinta Roriz	5%	4
101	Tinta Roriz	10%	4
101	Tinta Roriz	15%	4
102	Alicante	Original	2
102	Alicante	5%	4
102	Alicante	10%	4
102	Alicante	15%	4

Com o objetivo de conhecer os vinhos com os quais seria feita esta tese, foram elaboradas análises sumárias às amostras iniciais de cada vinho. Assim, no Quadro 6 pode ser observado uma caracterização sumária das amostras iniciais (amostras não concentradas).

Quadro 6 – Análises físico-químicas realizadas às amostras iniciais.
CAFM – Casa Agrícola Fernandes de Moura; RCV – Real Companhia Velha; QP – Quinta do Passadouro.

Adega	CAFM				RCV		QP
	53	71	101	102	F62	F63	
Massa volúmica 20 °C (g/cm ³)	0,9914	0,9925	0,9908	0,9914	0,9941	0,9942	0,9917
Teor Alcoólico (v/v)	13,6%	14,0%	14,7%	14,6%	12,6%	13,0%	13,6%
Extrato Seco (g/dm ³)	23,9	26,6	25,4	26,2	28,4	28,9	24,2
Acidez Total (g/dm ³) ác.tartárico	5,1	4,9	5,0	5,7	5,0	4,8	4,6
Acidez Volátil (g/dm ³) ác.acético	0,59	0,60	0,59	0,72	0,50	0,42	0,53
Acidez fixa (g/dm ³) ác.tartárico	4,36	4,19	4,22	4,84	4,40	4,27	3,95
pH	3,44	3,58	3,91	3,46	3,72	3,62	3,68
Sulfuroso livre (mg/dm ³)	23	29	26	26	28	27	27
Sulfuroso total (mg/dm ³)	62	74	76	86	83	67	71
Prova do ar	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
Pesquisa da Fermentação Maloláctica	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita
Índice Fenóis Totais (u.a.)	53	66	63	67	79	69	59
Antocianas totais (mg/dm ³)	145	376	240	261	366	285	300
Intensidade (u.a.)	6,51	9,45	7,07	11,12	13,87	12,47	8,95
Tonalidade (u.a.)	0,777	0,709	0,814	0,689	0,677	0,667	0,728
Açúcares redutores (g/dm ³)	1,8	2,0	1,7	2,0	2,8	3,0	1,6

u.a. – Unidades de Absorvência.

Como pode ser observado no Quadro 6, existe uma grande heterogeneidade nas amostras utilizadas neste trabalho. Este facto representa uma mais-valia, pois assim poderá ser válido para um maior número de possíveis utilizadores da técnica de concentração aqui estudada.

Todos os vinhos apresentam-se estáveis, “saudáveis” e com a fermentação malolática terminada.

IV.2. Caracterização do Equipamento

O trabalho prático foi realizado com o equipamento de NF cedido pela empresa de estudos e serviços enológicos Enofisis, Estudos Enológicos, Lda, sediada na INOVISA – Instituto Superior de Agronomia.

A máquina de NF, propriamente dita, é constituída por um reservatório de aproximadamente 120L, dois vasos de pressão onde se encontram oito módulos de membranas, uma bomba de recirculação, um permutador de calor, dois manómetros de pressão e um de temperatura, válvulas e tubagens, entre outras componentes.

Quanto aos módulos de membranas utilizados, estes são módulos em espiral, do tipo AL97, com uma camada de suporte de polisulfona compactas e sanitários “fullfit”, permitindo um sistema de lavagem integral (CIP) e higienização. O MWCO desta membrana é de aproximadamente 100 Da². A área total de membrana utilizada foi de 7.3 m², aproximadamente, que multiplicado pelos 8 módulos usados resulta numa área total de membrana de 58,4 m².



Figura 8 - Equipamento de NF disponibilizado pela empresa Enofisis, Estudos Enológicos Lda. (Gonçalves, 2009)

² Comunicação Pessoal de Eng. Fernando Gonçalves – Enofisis.

IV.2.1. Higienização do Equipamento

A higienização de todo o sistema e principalmente das membranas é fundamental para que os resultados sejam os esperados e para que o processo ocorra sem problemas, de modo a se obter o vinho pretendido. Assim, após qualquer intervenção é realizada a seguinte sequência de lavagem e higienização:

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

As membranas e tubagem ficavam mergulhadas em solução de metabissulfito de potássio (2,5g/L) até à utilização seguinte, mantendo assim o equipamento livre de contaminações microbiológicas.

IV.3. Processamento do vinho

Todos os vinhos concentrados neste trabalho foram sujeitos a um processo idêntico.

De modo a proteger o sistema contra possíveis contaminações, este encontrava-se em solução de metabissulfito. Realizou-se um enxaguamento com água por toda a tubagem durante aproximadamente 5 minutos. De seguida, procedeu-se uma passagem de vinho até percorrer o volume morto do sistema.

O vinho destinado à concentração foi trasfegado para o reservatório de alimentação e depois atestado com azoto, de forma a evitar oxidações.

Dando início ao processo de concentração, o vinho foi bombeado para o módulo de NF (3m³/h), onde foi efetuada a concentração, propriamente dita. A pressão de trabalho utilizada foi de 30 bar. O retentado foi enviado de volta ao depósito de alimentação, enquanto o permeado foi desprezado.

Este processo é contínuo até se obter a concentração desejada. Esta foi determinada através da contabilização do volume de permeado obtido. Quando o volume de permeado representar uma percentagem do volume inicial igual à concentração que se pretende significa que a concentração pretendida foi atingida. Logo percebe-se que a percentagem de concentração obtida, é de facto e mais corretamente, uma percentagem de permeação.

Tal pode ser explicado por uma simples equação:

$$\% \text{ Permeação} = (V_p/V_i) * 100 \quad (4)$$

Onde:

V_p é o volume de permeado obtido

V_i é o volume inicial no depósito de alimentação

O esquema simplificado do processo de Concentração por NF é apresentado de seguida.

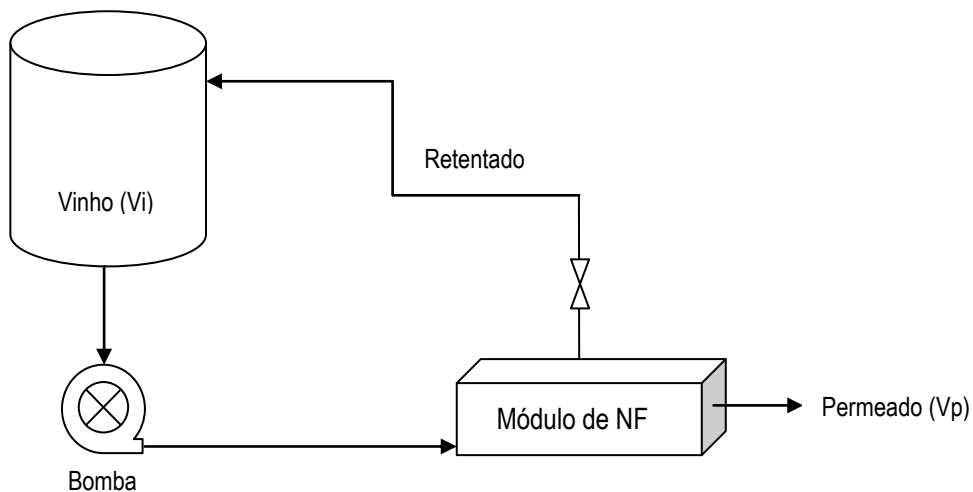


Figura 9 - Esquema simplificado do processo de Nanofiltração em modo de Concentração.

Após terminada a concentração, efetuou-se uma remontagem para homogeneizar o vinho no depósito e no fim retirou-se as amostras para posterior análise.

IV.4. Análises Físico-Químicas

Realizaram-se análises físico-químicas de forma a caracterizar os vinhos originais e com diferentes percentagens de concentração. Os métodos utilizados foram os “métodos rápidos” recomendados pela OIV e/ou os métodos oficiais em Portugal. Estas análises foram realizadas em triplicado, para minimizar um possível erro humano e possibilitar uma futura análise estatística.

De seguida serão descritos os métodos utilizados em cada parâmetro.

IV.4.1. Massa Volúmica

O método utilizado foi a aerometria. Este é o método oficial português e tem como base a leitura do aerómetro depois de mergulhado no vinho com a devida correção de temperatura (NP 2142, 1986).

IV.4.2. Teor Alcoólico

O método utilizado na determinação do teor alcoólico foi o ebulliométrico, que se baseia na diferença observada entre as temperaturas de ebulição da água e do vinho, sujeitas as mesmas condições. O valor do título alcoolométrico volúmico é obtido com a utilização do disco de conversão (NP 2143, 1987). A repetibilidade é de 0,2 (Curvelo-Garcia, 1988).

IV.4.3. Extrato Seco Total

O método utilizado consiste no cálculo do extrato seco da bebida em função da densidade do vinho sem álcool, determinada indiretamente a partir das massas volúmicas ou densidades da bebida e de uma mistura hidroalcoólica com igual teor alcoólico (NP 2222, 1988).

IV.4.4. Acidez Total

O método utilizado baseia-se na determinação por neutralização dos ácidos através de uma solução alcalina, na presença de um indicador apropriado, azul de bromotimol (NP 2139). A repetibilidade é de 0,07g de ác.tartátrico/l (OIV, 1987).

IV.4.5. Acidez Volátil

Esta determinação é efetuada através da separação dos ácidos voláteis por arrastamento numa corrente de vapor de água. Seguida de retificação, condensação e titulação. Usa-se a fenolftaleína como indicador (NP 2140, 1987). A repetibilidade é de 0,04g de ác.acético/l (OIV, 1987).

IV.4.6. Acidez Fixa

$$\text{Acidez Fixa} = \text{Acidez Total} - \text{Acidez Volátil} \quad (5)$$

(expresso em g/l)

IV.4.7. PH

Esta determinação foi feita através de análise potenciométrica com a utilização de um potenciômetro PHM 82 Standard (Curvelo-Garcia, 1988).

IV.4.8. Anidrido Sulfuroso

A determinação do anidrido sulfuroso total baseia-se na soma das quantificações obtidas de SO₂ livre e SO₂ combinado utilizando a norma NP 2220 (1987) que determina:

- Quantificação do SO₂ livre – baseia-se na titulação iodométrica direta em meio ácido, com titulação corretiva sobre a mesma amostra em que a fração livre do SO₂ se combinou com o excesso de etanal.
- Quantificação do SO₂ combinado – baseia-se na titulação iodométrica em meio ácido, após dupla hidrólise alcalina na amostra cuja fração livre foi oxidada durante a respetiva determinação.

A repetibilidade deste processo é de 10 mg/L (Curvelo-Garcia, 1988).

IV.4.9. Prova do Ar

O método utilizado consiste na filtração de 25 mL de vinho e de seguida permitir o contacto com o ar durante 2 a 3 dias. Se o vinho não turvar, este é considerado estável (Curvelo-Garcia, 1988).

IV.4.10. Pesquisa da Fermentação Maloláctica

Cromatografia em papel (Ribéreau-Gayon, 1954; Michod, 19659; Curvelo-Garcia, 1988).

IV.4.11. Índice Fenóis Totais

O método utilizado foi proposto por Ribéreau-Gayon et al (1972) no qual os polifenóis são determinados através de espectrofotometria no comprimento de onda de 280 nm. É feita, previamente, uma diluição adequada do vinho com água destilada para permitir a leitura dentro dos valores da curva-padrão.

$$IFT=A_{280} \times 100 \text{ (fator de diluição)} \quad (6)$$

IV.4.12. Antocianas Totais

O método utilizado foi proposto por Ribéreau-Gayon et al (1972) no qual as antocianas totais são determinadas através da leitura de absorvências a comprimento de onda de 520 nm de amostras coradas e amostras descoradas com metabissulfito.

IV.4.13. Cor: Intensidade e Tonalidade

O método utilizado para determinar a intensidade e tonalidade da cor foi o usual do OIV (método Sudraud) que tem por base a leitura das absorvências a 620, 520 e 420 nm. Utilizando o espectrofotómetro Unicam UV/Vis Spectrometer UV4 e células óticas de 1cm. Para determinação da intensidade somam-se os valores das três absorvências e para a determinação da tonalidade calcula-se o quociente das absorvências A420 e A520 (OIV, 1987).

IV.4.14. Açúcares Redutores

O método utilizado baseia-se na determinação por defecação da bebida, quando necessária, inversão dos açúcares não redutores por hidrólise clorídrica, redução da solução cupro-alcalina e titulação do excesso de iões cúpricos por iodometria (NP 2224).

IV.5. Análise Sensorial

Com o objetivo de complementar as análises físico-químicas e fornecer dados mais “robustos” quanto à escolha da percentagem de concentração mais adequada, os vinhos foram sujeitos à prova pelo painel do Instituto Superior de Agronomia.

O painel de prova foi constituído por 8 provadores, todos profissionais de grande experiência no sector vitivinícola. Devido às agendas muito ocupadas dos provadores, procurou-se efetuar a prova das 29 amostras dividida em 3 séries, mas seguidas, com pequenos intervalos (10/15 min) entre séries. A Análise Sensorial foi efetuada em duas datas diferentes: 10 e 30 de Maio, devido ao número insuficiente de provadores na primeira data para que se possa fazer uma análise estatística válida. Estas duas provas foram realizadas em sala de prova no Instituto Superior de Agronomia.

Na ficha de prova procurou-se perceber a opinião dos provadores quanto à Cor, Aroma, Gosto e Apreciação Global. Para tal utilizou-se uma escala numérica de 1 a 5.

Os resultados obtidos foram introduzidos no Excel onde, após se ter “despistado” os outliers através do teste de Grubbs, se calculou a Média Aritmética e Desvio Padrão. Foi também efetuada uma análise ANOVA com 95% de nível de confiança.

Figura 10 – Exemplo das fichas de prova utilizadas na Análise Sensorial das amostras (1ª sessão).

Tese Mestrado de Viticultura e Enologia; Concentração de Vinhos por Nanofiltração
Francisco Santos Silva Garda

Nome:		Data:							
Amostra		500	235	987	657	871	783	404	333
Aspecto	Limpidez								
	Intensidade da cor								
Aroma	Intensidade								
	Frutado								
	Floral								
	Herbáceos								
Gosto	Equilíbrio								
	Intensidade								
	Corpo								
	Adstringência								
	Amargo								
	Acidez								
Apreciação Global	Persistência								
	Equilíbrio								

Para Cor, Aroma e Gosto:

- 1 Inexistente
- 2 Pouco Intenso
- 3 Medianamente Intenso
- 4 Intenso
- 5 Muito Intenso

Para Equilíbrio e Apreciação Global:

- 1 Medíocre
- 2 Satisfatório
- 3 Bom
- 4 Muito Bom
- 5 Excelente

As restantes fichas de prova encontram-se no Anexo 1.

V. Resultados e Discussão

Conforme já indicado anteriormente, este trabalho visa estudar e comparar os efeitos causados pela concentração de vinhos tintos por NF e assim avaliar a sua viabilidade como processo de Concentração. Os resultados e respetiva discussão serão abordados com dois objetivos: observar as alterações provocadas pelo processo de concentração; e comparar as diferentes percentagens de concentração de modo a concluir qual a melhor opção.

De modo a facilitar a análise dos dados obtidos, estes foram divididos pelas duas regiões de origem dos vinhos, não existindo mais nenhuma razão para esta separação.

V.1. Análise Físico-química dos Vinhos

Após o processamento dos vinhos, apesar de teoricamente a membrana de NF apenas permitir a passagem de água e etanol, seria expectável que a variação dos diferentes parâmetros analisados não seguisse a concentração do vinho em questão devido às diferentes condicionantes inerentes ao trabalho com membranas que mais a frente serão explicados. No entanto alguns parâmetros, como o Índice de Fenóis Totais, Acidez Total ou Intensidade da Cor, seguiram de uma forma aproximada essa tendência, demonstrando consistência nos resultados obtidos. Por outro lado, os resultados de parâmetros como as Antocianinas Totais ou o Teor Alcoólico foram inesperados e heterogêneos, apresentando evoluções imprevistas e que causaram alguma surpresa.

Cada um dos dados apresentados em seguida é uma média aritmética de três medições, para que o erro humano seja inferior e não interfira na veracidade dos valores obtidos.

Quadro 7 – Dados analíticos determinados das duas amostras (F62 e F63) com diferentes percentagens de concentração (Vinho da Região do Douro – Real Companhia Velha). “Orig” refere-se ao vinho antes da concentração e “5%”, “10%”, “15%” e “20%” referem-se a amostras de vinhos concentrados e respetivas razões de permeação.

Amostra	F62 Orig.	F62 5%	F62 10%	F62 15%	F62 20%	F63 Orig.	F63 5%	F63 10%	F63 15%	F63 20%
Massa volúmica 20 °C (g/cm ³)	0,9941	0,9945	0,9951	0,9957	0,9963	0,9942	0,9946	0,9950	0,9954	0,9960
Teor Alcoólico (v/v)	12,6%	12,6%	12,9%	12,9%	13,0%	13,0%	13,0%	13,1%	13,1%	13,2%
Extrato Seco (g/dm ³)	28,4	29,7	33,6	36,2	39,2	28,9	30,3	32,0	33,8	35,2
Acidez Total (g/dm ³) ác. tartárico	5,0	5,2	5,3	5,7	5,8	4,8	5,0	5,2	5,5	5,6
Acidez Volátil (g/dm ³) ác. acético	0,50	0,47	0,61	0,56	0,55	0,42	0,44	0,46	0,46	0,48
Acidez fixa (g/dm ³) ác. tartárico	4,4	4,6	4,6	5,0	5,1	4,3	4,5	4,6	4,9	5,0
pH	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,62	3,6	3,6	3,6	3,6
Sulfuroso livre (mg/dm ³)	28	23	25	26	30	27	25	26	21	26
Sulfuroso total (mg/dm ³)	83	75	62	65	83	67	69	68	65	80
Prova do ar	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
Pesquisa da Fermentação Maloláctica	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita
Índice Fenóis Totais (u.a.)	79	83	79	82	88	69	71	75	80	84
Antocianas totais (mg/dm ³)	366	379	392	413	424	285	313	325	314	316
Intensidade (u.a.)	13,87	14,90	14,80	15,71	16,59	12,47	13,07	13,46	14,52	15,05
Tonalidade (u.a.)	0,677	0,678	0,680	0,680	0,676	0,667	0,681	0,668	0,665	0,673
Açúcares redutores (g/dm ³)	2,8	3,3	3,5	3,7	3,9	3,0	3,2	3,4	3,5	3,5

u.a. – Unidades de Absorvência.

Quadro 8 – Dados analíticos determinados numa amostra com diferentes percentagens de concentração proveniente da Quinta do Passadouro, Região do Douro. “Original” refere-se ao vinho antes da concentração e “10%” e “20%” referem-se a amostras de vinhos concentrados e respetivas razões de permeação.

Amostra	Original	10%	20%
Massa volúmica 20 °C (g/cm ³)	0,9917	0,9925	0,9933
Teor Alcoólico (v/v)	13,6%	13,7%	13,7%
Extrato Seco (g/dm ³)	24,2	26,3	29,9
Acidez Total (g/dm ³) ác. tartárico	4,6	5,0	5,2
Acidez Volátil (g/dm ³) ác. acético	0,53	0,48	0,46
Acidez fixa (g/dm ³) ác. tartárico	3,9	4,4	4,7
pH	3,7	3,7	3,7
Sulfuroso livre (mg/dm ³)	27	31	23
Sulfuroso total (mg/dm ³)	72	73	77
Prova do ar	Estável	Estável	Estável
Pesquisa da Fermentação Maloláctica	Feita	Feita	Feita
Índice Fenóis Totais (u.a.)	60	63	70
Antocianas totais (mg/dm ³)	299	265	284
Intensidade (u.a.)	8,95	11,16	11,53
Tonalidade (u.a.)	0,728	0,756	0,735
Açúcares redutores (g/dm ³)	1,6	2,0	2,4

u.a. – Unidades de Absorvência.

Pode-se observar uma evolução semelhante dos vários parâmetros das três amostras acima apresentadas.

Analisando cada parâmetro pode-se começar por afirmar que a evolução da Massa Volúmica e Teor Alcoólico dos três vinhos é ténue e pouco expressiva, mas sempre em crescendo, não se devendo desprezar a possível influência da repetibilidade (Quadro 7 e 8). Comprova-se uma das vantagens da utilização da NF em relação á OI, que consiste numa superior permeação da membrana de NF ao etanol, o que previne um aumento excessivo do teor alcoólico dos vinhos concentrados.

Quanto ao Extrato Seco, a evolução foi como esperada. Ao ser retirada água do vinho, tendo em conta que o peso molecular de muitos constituintes do Extrato Seco é superior ao MWCO da membrana utilizada, é expectável que estes compostos sólidos sejam retidos pela membrana e portanto que o Extrato Seco aumente na mesma proporção que o vinho é concentrado, com algumas variações reduzidas. Tal evolução foi a observada (ver Quadro 7 e 8).

A Acidez Total, e conseqüentemente também a Acidez Fixa, sofreram, uma variação crescente consoante a concentração da amostra. Visto que o peso molecular dos constituintes da acidez fixa (90-150 Da, ver Quadro 1) se encontra ligeiramente superior ao MWCO da membrana (aprox. 100 Da), é expectável que uma proporção dos ácidos seja retida e outra permeada. Assim, tal como pode ser observado, não existe uma grande acidificação nem desacidificação dos vinhos.

A evolução da Acidez Volátil foi relativamente estável com ligeiros aumentos ou reduções, pouco relevantes e possivelmente influenciados pela repetibilidade do processo laboratorial. Para além desta razão, tal facto pode ser explicado pelas mesmas razões que foram apresentadas para a Acidez Total e Fixa, ou seja, tendo em conta o peso molecular do ácido acético (60 Da, ver Quadro 1) podemos perceber que este é aproximadamente metade do MWCO da membrana utilizada. Assim, percebe-se que apenas uma pequena parte deste ácido fica retida, e portanto as possíveis diminuições da quantidade de ácido acético no vinho são compensadas pela redução de volume deste.

De forma inesperada, e tendo em conta as alterações na Acidez Total, o pH não sofreu alterações significativas com a concentração do vinho.

Sendo o Anidrido Sulfuroso um composto altamente volátil e com um peso molecular próximo do MWCO da membrana de NF, a sua evolução, entre as várias concentrações da mesma amostra, é irregular (Quadro 7 e 8). No entanto as variações observadas podem ser explicadas pela repetibilidade do processo laboratorial (10 mg/L).

A Prova do Ar demonstrou que todos os vinhos se encontram estáveis e a Fermentação Maloláctica foi terminada em todos os vinhos analisados.

A evolução do Índice Fenóis Totais foi crescente, tal como era esperado. Observa-se apenas uma ligeira diminuição na amostra F62, da concentração 5% para a 10%. No entanto esta descida poder-se-á dever à

repetibilidade da análise laboratorial ou precipitado na garrafa, porque o peso molecular dos compostos fenólicos do vinho é, na sua generalidade, bastante superior ao MWCO da membrana usada e portanto a maior parte destes deveria seguir com o retentado.

A variação do teor em Antocianas Totais das amostras é bastante heterogénea. Observa-se uma grande variação de evoluções nas amostras analisadas (Quadro 7 e 8). Esta heterogeneidade pode ser explicada pela possibilidade de adsorção das moléculas de antocianas (dimensão relativamente elevada) pela membrana de NF. Outra possível explicação são os precipitados encontrados na maioria das garrafas, que apresentavam bastante matéria corante.

Quanto à Cor os parâmetros analisados foram a Intensidade e Tonalidade. Foram observadas evoluções distintas, onde a Intensidade varia proporcionalmente à concentração do vinho. Por outro lado, a Tonalidade apresenta uma evolução díspar, onde se observam variações distintas nas diferentes concentrações. Estas variações poder-se-ão dever à repetibilidade do processo laboratorial.

Por fim, os Açúcares Redutores apresentam uma variação crescente, apesar de não acompanhar pontualmente a concentração da amostra (Quadro 7 e 8). Mais uma vez esta evolução é justificada com o elevado peso molecular (bastante superior ao MWCO da membrana utilizada) que provoca uma elevada retenção dos açúcares e portanto um aumento da sua quantidade no retentado (vinho).

Quadro 9 - Dados analíticos determinados em duas amostras (53 e 71) com diferentes percentagens de concentração (Vinho da Região do Alentejo – Casa Agrícola Fernandes de Moura). “Orig” refere-se ao vinho antes da concentração e “5%”, “10%” e “15%” referem-se a amostras de vinhos concentrados e respetivas razões de permeação.

Amostra	53 Orig	53 5%	53 10%	53 15%	71 Orig	71 5%	71 10%	71 15%
Massa volúmica 20 °C (g/cm ³)	0,9914	0,9920	0,9922	0,9926	0,9925	0,9928	0,9932	0,9934
Teor Alcoólico (v/v)	13,6%	13,1%	13,1%	13,3%	14,0%	13,7%	13,9%	13,9%
Extrato Seco (g/dm ³)	23,9	23,9	24,4	25,6	26,6	27,4	28,7	29,5
Acidez Total (g/dm ³) ác. tartárico	5,1	5,0	5,3	5,5	4,9	5,0	5,3	5,5
Acidez Volátil (g/dm ³) á. acético	0,59	0,54	0,59	0,56	0,60	0,57	0,59	0,61
Acidez fixa (g/dm ³) ác. tartárico	4,4	4,3	4,5	4,8	4,2	4,5	4,6	4,8
pH	3,4	3,4	3,5	3,5	3,6	3,6	3,6	3,5
Sulfuroso livre (mg/dm ³)	24	20	22	22	29	28	28	25
Sulfuroso total (mg/dm ³)	62	59	76	75	74	71	76	74
Prova do ar	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
Pesquisa da Fermentação Maloláctica	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita
Índice Fenóis Totais (u.a.)	53	53	55	57	66	68	71	77
Antocianas totais (mg/dm ³)	145	165	202	277	376	371	421	408
Intensidade (u.a.)	6,51	6,21	7,43	8,30	9,45	9,69	10,12	11,44
Tonalidade (u.a.)	0,777	0,773	0,724	0,706	0,709	0,714	0,714	0,707
Açúcares redutores (g/dm ³)	1,8	1,7	1,6	1,7	2,0	2,1	2,2	2,5

u.a. – Unidades de Absorvência.

Quadro 10 - Dados analíticos determinados em duas amostras (101 e 102) com diferentes percentagens de concentração (Vinho da Região do Alentejo – Casa Agrícola Fernandes de Moura). “Orig” refere-se ao vinho antes da concentração e “5%”, “10%” e “15%” referem-se a amostras de vinhos concentrados e respetivas razões de permeação.

Amostra	101 Orig	101 5%	101 10%	101 15%	102 Orig	102 5%	102 10%	102 15%
Massa volúmica 20 °C (g/cm³)	0,9908	0,9914	0,9920	0,9922	0,9914	0,9920	0,9922	0,9926
Teor Alcoólico (v/v)	14,7%	14,1%	14,3%	14,3%	14,6%	14,4%	14,6%	14,7%
Extrato Seco (g/dm³)	25,4	24,9	27,0	26,7	26,2	27,5	28,4	29,6
Acidez Total (g/dm³) ác. tartárico	5,0	5,2	5,3	5,5	5,7	5,8	6,4	6,1
Acidez Volátil (g/dm³) ác. acético	0,59	0,52	0,52	0,55	0,72	0,70	0,69	0,71
Acidez fixa (g/dm³) ác.tartárico	4,22	4,54	4,62	4,84	4,84	4,91	5,5	5,2
pH	3,9	3,9	3,9	3,9	3,5	3,5	3,5	3,5
Sulfuroso livre (mg/dm³)	26	25	22	19	26	25	24	22
Sulfuroso total (mg/dm³)	76	69	72	69	86	82	76	81
Prova do ar	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
Pesquisa da Fermentação Maloláctica	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita	Feita
Índice Fenóis Totais (u.a.)	64	62	67	70	66	72	76	80
Antocianas totais (mg/dm³)	240	145	210	221	261	284	241	259
Intensidade (u.a.)	7,07	6,99	7,44	7,93	11,12	11,84	12,44	13,08
Tonalidade (u.a.)	0,814	0,789	0,782	0,791	0,689	0,683	0,683	0,684
Açúcares redutores (g/dm³)	1,7	1,6	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,2

u.a. – Unidades de Absorvência.

Os vinhos do Alentejo apresentaram, globalmente, resultados semelhantes aos observados nos vinhos provenientes da região do Douro (ver Quadros 9 e 10).

Tanto a Massa Volúmica, como o Teor Alcoólico, mantiveram-se relativamente constantes com o aumento da concentração dos vinhos, apresentando variações crescentes ligeiras. Quando comparado com o Teor Alcoólico da amostra original, verifica-se um decréscimo do grau alcoólico que não era esperado. Tal pode ser explicado com a possibilidade de ocorrência de erro humano ou pela repetibilidade (0,2%vol.). No entanto, o facto de os valores da amostra original serem todos superiores aos obtidos para a concentração a 5%, poderá indicar que existe uma outra explicação para além de eventuais erros de medição (Quadro 9 e 10).

A evolução do Extrato Seco Total foi crescente e relativamente constante, o que se explica pelas mesmas razões escritas para os vinhos oriundos do Douro. Observa-se apenas uma exceção na amostra 101 onde da concentração 10% para 15% houve uma ligeira diminuição.

A Acidez Total e Fixa, possivelmente pelas mesmas razões descritas para os vinhos do Douro, variaram diretamente com a concentração das amostras. Por outro lado, a Acidez Volátil manteve-se relativamente estável, não apresentando variações que influenciasses o perfil das amostras.

De forma inesperada, e tendo em conta as alterações na Acidez Total, o pH não sofreu alterações significativas com a concentração do vinho (Quadro 9 e 10).

O teor de Sulfuroso Livre diminuiu ligeiramente ou manteve-se estável, enquanto o Sulfuroso Total apresentou variações irregulares. Tal é explicado pela massa molecular do SO_2 (64 Da, ver Quadro 1) que é aproximadamente metade do MWCO da membrana (aprox. 100 Da) e portanto parte fica retida e parte segue para o permeado. Outra possível explicação é, mais uma vez, a repetibilidade associada à análise laboratorial.

A Prova do Ar demonstrou que todos os vinhos se encontram estáveis e que a Fermentação Maloláctica foi terminada em todos os vinhos analisados.

O Índice Fenóis Totais evoluiu de forma crescente com o aumento da concentração das amostras. Visto que a maior parte dos compostos fenólicos apresentam peso molecular superior ao MWCO da membrana utilizada, apesar desta medida não ser linear (como já foi explicado atrás), registou-se um forte aumento dos valores deste índice. Tendo em conta que as amostras apresentavam precipitado corado, é provável que a sua quantidade fosse ainda maior se as amostras fossem analisadas logo após a sua concentração.

A variação do teor em Antocianas Totais foi crescente com o aumento da concentração dos vinhos, com exceção da amostra 102, que apresentou uma evolução inconstante. Esta evolução é explicada pelas mesmas razões anteriormente referidas. É de notar que estas foram as únicas amostras onde a evolução do teor em Antocianas Totais foi tendencialmente crescente (Quadro 9 e 10).

A Intensidade da Cor aumentou com a crescente concentração das amostras, enquanto a Tonalidade apresentou relativa estabilidade.

Por fim, foram observados valores crescentes ou estáveis nos teores em Açúcares Redutores das diferentes amostras.

V.2. Análise das Tendências dos Vários Parâmetros com a Concentração do Vinho

Embora se possa estar a repetir alguns dados já expostos nas tabelas anteriores, a análise das tendências registadas na evolução dos diferentes parâmetros representa uma mais-valia assinalável para este trabalho. Isto porque através de gráficos, a visualização dos valores das diferentes concentrações é facilitada e assim é possível ter uma melhor perceção dos efeitos positivos ou negativos provocados pela utilização da NF na concentração de vinhos tintos.

Os parâmetros que não mostraram evolução ou com variações inconclusivas não são aqui apresentados, de modo a não sobrecarregar o trabalho com informações irrelevantes. Parâmetros como o Sulfuroso, Acidez Volátil ou pH, embora a sua importância não seja posta em causa, apresentaram evoluções estagnadas ou sem tendência definida e portanto não são analisados neste ponto.

V.2.1. Evolução dos diversos parâmetros analisados

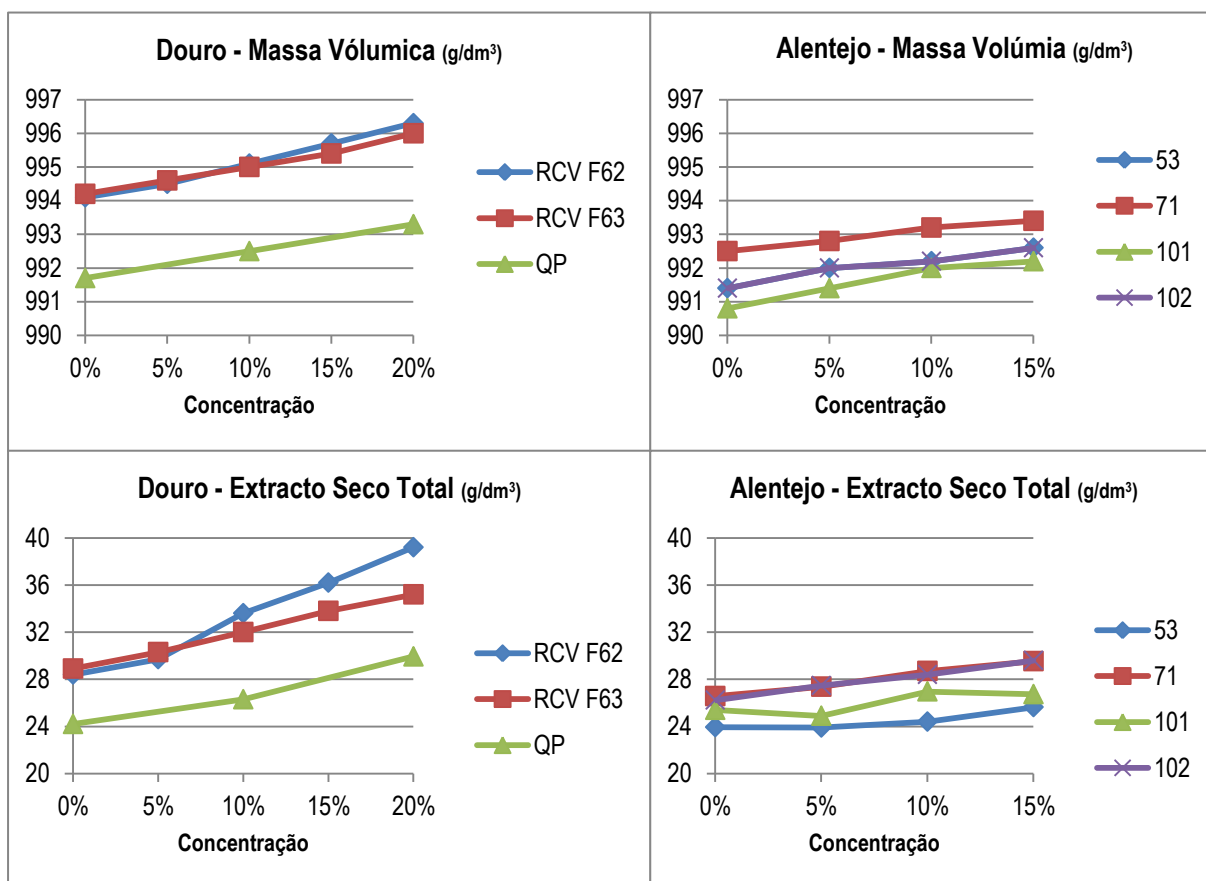


Figura 11 - Evolução da Massa Volúmica e Extracto Seco Total das amostras analisadas.
RCV – Real Companhia Velha; QP – Quinta do Passadouro

Observando a figura 12, podemos constatar que a evolução da Massa Volúmica é crescente, sendo mais marcada nas amostras RCV F62 e RCV F63. Este comportamento é o esperado devido á maior percentagem de compostos sólidos no vinho consoante a concentração deste aumenta.

Tal como foi observado nos gráficos da figura 12 correspondentes à Massa Volúmica, a tendência registada na evolução do Extrato Seco Total é crescente. Podemos ver no entanto, que as amostras provenientes da região do Douro apresentam uma tendência crescente mais forte que as amostras provenientes do Alentejo (no entanto, de notar que estas últimas apenas foram concentradas até 15%).

Estes resultados, mais uma vez, veem de encontro ao esperado, visto que a fração sólida dos componentes constituintes do vinho aumenta com o aumento da concentração.

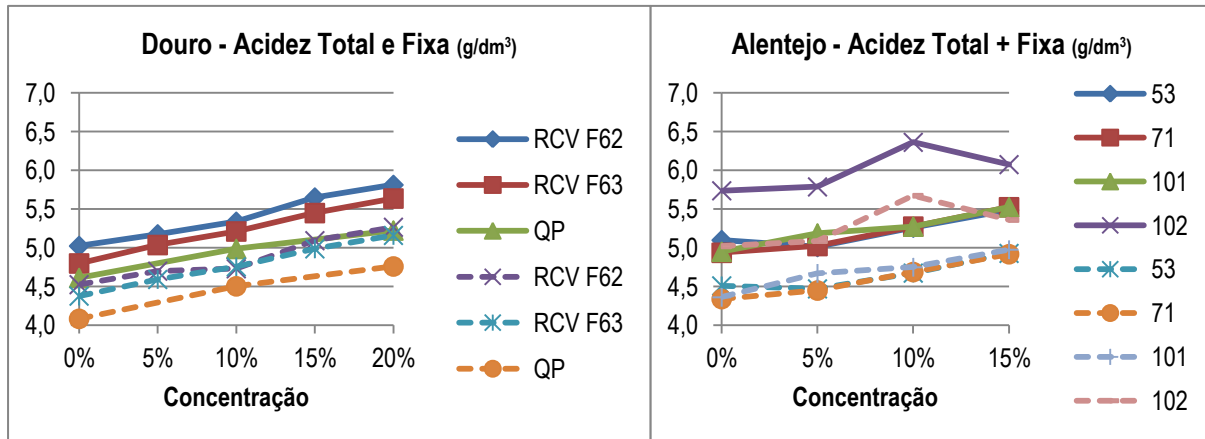


Figura 12 - Evolução da Acidez Total (linha contínua) e Fixa (linha tracejada) das amostras analisadas. RCV – Real Companhia Velha; QP – Quinta do Passadouro.

A Acidez Total é um dos parâmetros mais importantes no perfil dos vinhos e portanto é de extrema importância analisar corretamente a sua evolução. Como pode ser observado na Figura 13, a tendência é crescente na maioria das amostras, no entanto a amostra 102 apresenta uma ligeira redução da concentração 10% para 15%. A explicação para esta ténue descida pode ser erro experimental humano. Tal como nos parâmetros anteriores, a evolução esperada é uma evolução crescente.

Como esperado, a evolução da Acidez Fixa acompanha a Acidez Total, revelando uma tendência crescente com exceção, novamente, da amostra 102. Isto demonstra, também, que a evolução da Acidez Volátil foi relativamente estável.

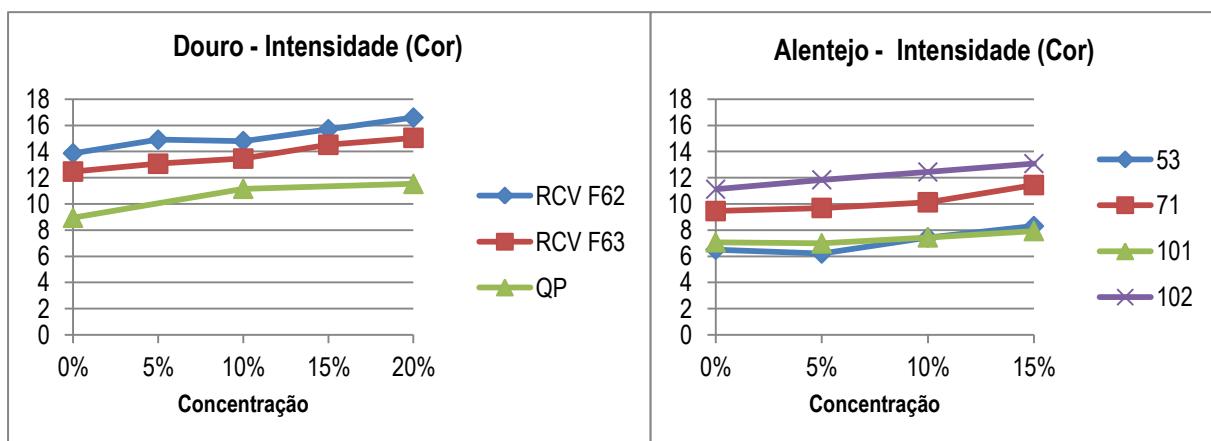


Figura 13 – Evolução da Intensidade da cor nas diferentes amostras.

Mais uma vez pode ser observado uma evolução crescente do parâmetro Intensidade da Cor. De notar que esta evolução esta presente em todas as amostras, o que denota uma tendência clara e inequívoca deste parâmetro, independentemente do vinho.

Este aumento da intensidade da cor pode ser explicado pelo aumento da proporção de matéria corante com o aumento da concentração do vinho.

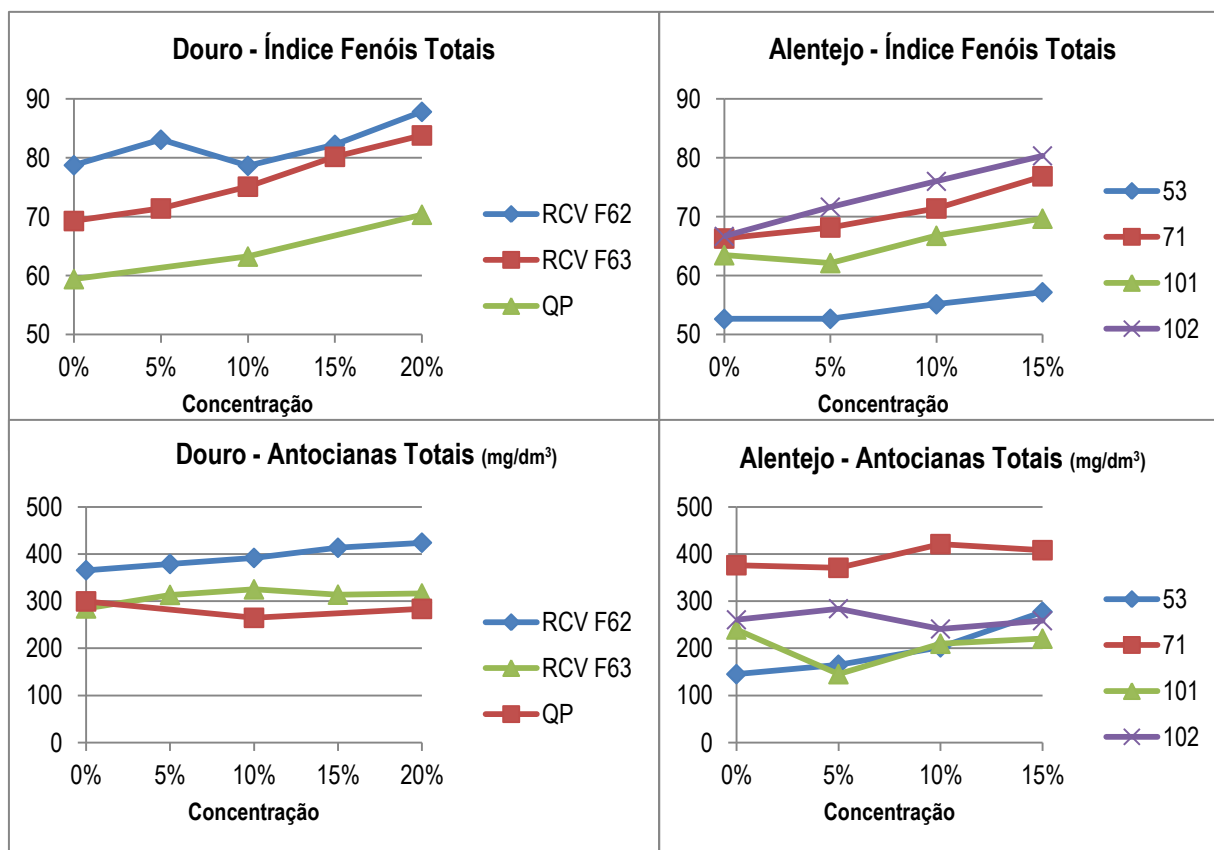


Figura 14 - Evolução dos Fenóis Totais e Antocianas Totais das diferentes amostras analisadas.

O Índice Fenóis Totais (IFT) apresenta uma variação tendencialmente crescente, como esperada. Todos os vinhos apresentam um aumento do IFT assinalável o que pode ser comprovado na análise sensorial através do aumento da adstringência e intensidade de cor em várias amostras. A única exceção acontece na amostra RCV F62 onde ocorre um decréscimo da concentração 5% para a 10% (Ver Figura 15).

Quanto ao teor em Antocianas Totais, este apresenta uma evolução variável e heterogênea entre as amostras, não sendo possível afirmar que existe uma tendência geral.

A explicação mais provável para esta heterogeneidade é a ocorrência de precipitado de matéria corante no fundo das garrafas, o que varia de garrafa para garrafa, e a interação das antocianas com a membrana.

V.2.2. Análise da Taxa de Concentração dos Diferentes Constituintes do Vinho

A Taxa de Concentração consiste na diferença percentual de cada parâmetro das diferentes amostras de vinho concentrado, quando comparados com os valores correspondentes da amostra original. Esta taxa permite compreender o comportamento dos diferentes parâmetros analisados. Este comportamento não foi linear, como seria expectável. Existem várias condicionantes, explicadas mais a frente, que impedem um comportamento modelar do soluto.

De modo a obter uma análise correta e conclusiva das taxas de variação dos diferentes parâmetros analisados é fundamental definir a Taxa de Concentração Padrão.

A Taxa de Concentração Padrão pode ser definida como o comportamento ideal, admitindo que o soluto é completamente rejeitado pela membrana e não interage com esta.

Através do seguinte raciocínio é possível definir matematicamente esta variação padrão:

$$\%P = (V_p/V_i) * 100 \quad (7)$$

Sendo: **%P** = Percentagem de Permeação; **V_i** = Volume Inicial; **V_p** = Volume Permeado

A partir da equação anterior, temos:

$$V_p = (\%P * V_i) / 100 \quad (8)$$

O volume num dado instante (V) é dado por:

$$V = V_i - V_p \quad (9)$$

Substituindo (8) em (9) temos:

$$V = (1 - (\%P/100)) * V_i \quad (10)$$

A concentração inicial de um determinado soluto é dada por: **C_i** = n / V_i. E de forma semelhante, a concentração num determinado instante durante o processo de concentração é: **C** = n / V. Onde **n** é número de partículas de um determinado composto do vinho; **V** é o volume num determinado momento; **C** a concentração num determinado momento; e **C_i** a concentração inicial.

Assumindo que o soluto não permeia pela membrana nem interage com a mesma o número de moléculas desse soluto manter-se-á constante. A partir da eq anterior temos que n=C.V, pelo que:

$$C.V = C_i.V_i \quad (11)$$

Substituindo a equação (10) na equação (11) e resolvendo em ordem a **C**, temos:

$$C = (C_i * V_i) / [(1 - (\%P/100)) * V_i] = C_i / (1 - (\%P/100)) \quad (12)$$

$$\text{Taxa de Variação Padrão} = [(C - C_i) / C_i] * 100 = [(C_i / (\%P/100)) - C_i] / C_i \Leftrightarrow$$

$$\text{Taxa de Concentração Padrão} = [1 / (1 - (\%P))] - 1 \quad (13)$$

Como pode ser comprovado pela equação 13, a variação “ideal” dos constituintes do vinho não é linear. Assim, com o aumento da concentração do vinho a Taxa de Concentração Padrão aumenta a um ritmo mais elevado.

A Curva Padrão representada nos gráficos seguintes foi elaborada utilizando os valores da Taxa de Concentração Padrão para cada amostra. De uma forma geral, pode ser observado em cada parâmetro uma evolução que acompanha a Curva Padrão, mas por norma com valores abaixo.

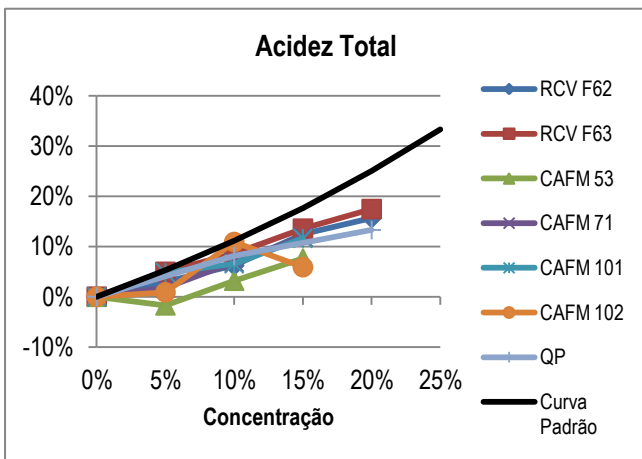


Figura 15 - Taxa de Concentração da Acidez Total.

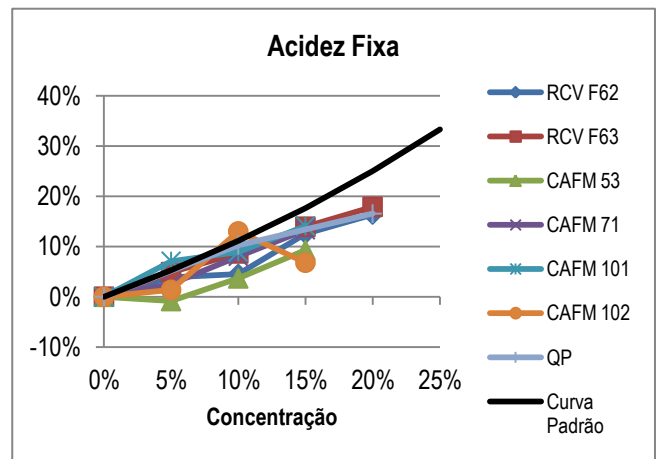


Figura 16 - Taxa de Concentração da Acidez Fixa.

Analisando a taxa de concentração dos valores obtidos para a Acidez Total e Fixa, pode ser observado um aumento desta com o aumento da concentração dos vinhos na maioria das amostras (Figura 16 e 17). Observa-se, também, que poucos valores coincidem com a curva padrão (estando maioritariamente abaixo) e que os valores têm tendência para se afastar da curva padrão com o aumento da concentração da amostra.

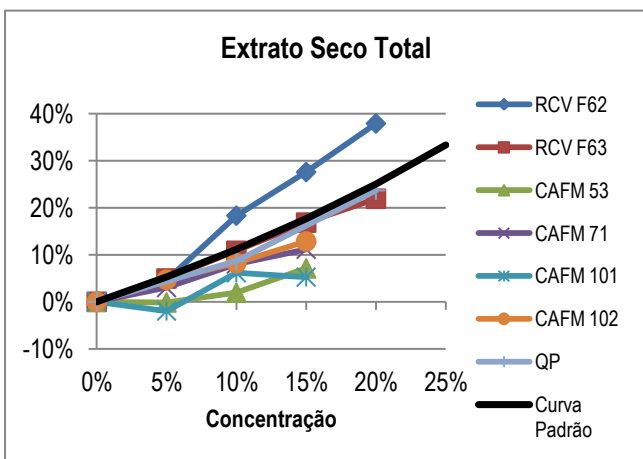


Figura 17 - Taxa de Concentração do Extrato Seco Total.

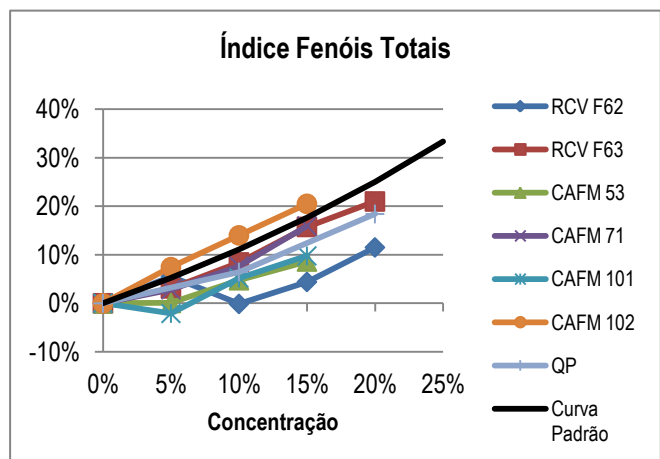


Figura 18 - Taxa de Concentração do Índice de Fenóis Totais

Tanto a taxa de concentração do Extrato Seco Total, como do Índice de Fenóis Totais variam de forma semelhante. Ambos apresentam tendências crescentes e acompanham o comportamento da curva padrão sem no entanto apresentarem valores iguais a esta. Com exceção da amostra RCV F62 no gráfico do Extrato Seco Total e a amostra SAFM 101 do gráfico do Índice Fenóis Totais, todas as amostras apresentam valores abaixo da curva padrão (Figuras 18 e 19).

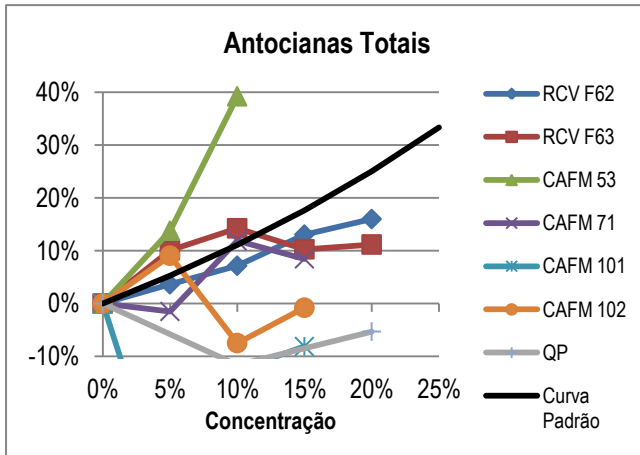


Figura 20 - Taxa de Concentração das Antocianas Totais.

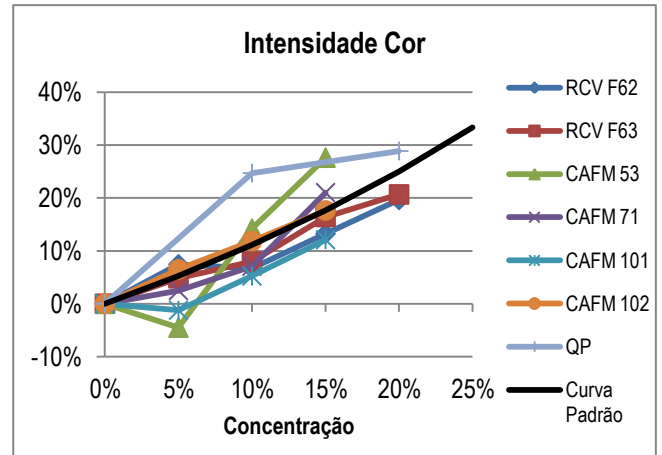


Figura 19 - Taxa de Concentração da Intensidade da Cor.

Quando se analisa o gráfico correspondente à taxa de concentração das Antocianas Totais (Figura 20), observa-se valores muito desfasados da Curva Padrão, o que indica evoluções heterogêneas. Como se pode ver na Figura 20, existem mesmo alguns valores que saem fora do intervalo de percentagens do gráfico. Tal facto era expectável de acontecer devido ao grande peso molecular destas substâncias, que contribui para uma possível adsorção de antocianas na membrana, e portanto uma retenção variável ao longo do processo de concentração. Outra explicação poderá ser a presença de precipitados corados nas garrafas das amostras.

Quanto à Intensidade da Cor, o seu comportamento é próximo da curva padrão (Figura 21). Tal era esperado, visto que com a concentrando o vinho, a percentagem de matéria corante presente em solução aumenta. Apesar da presença de precipitados corados nas garrafas (que poderiam levar a perda de Intensidade da Cor), a perda de volume das amostras poderá ter sido responsável pela evolução contrária, ou seja, pelo aumento deste parâmetro.

V.2.3. Principais Fatores Condicionantes da Evolução dos Parâmetros Analíticos

Relacionados com a evolução dos parâmetros analisados e com a Taxa de Concentração destes existem três fatores condicionantes deste processo:

- I. Possível passagem dos constituintes sólidos do vinho (soluto) para o permeado.
- II. Adsorção destes mesmos constituintes pela membrana.
- III. Possível evolução em garrafa (formação de precipitado).

Estes três fatores explicam porque os valores são diferentes da curva padrão de variação. Apesar da grande seletividade da membrana utilizada, existe sempre alguns constituintes que, em quantidades relativamente pequenas, conseguem passar para o permeado, além dos pretendidos (água e álcool). Este facto está intimamente ligado á relação entre o peso molecular dos constituintes e o MWCO da membrana. Como já foi anteriormente mencionado, o MWCO não é uma medida linear e está sujeito a alterações ao longo do processo. Logo, existem sempre algumas percentagens de compostos, que apesar de apresentarem pesos moleculares superiores ao MWCO, passam para o permeado.

A segunda das condicionantes enunciadas está relacionada com constituintes como as antocianas e taninos que podem ser adsorvidos pela membrana, ficando retidos e portanto deixam de fazer parte do retentado (vinho). Assim, os seus valores ao longo da concentração das amostras sofrem alguma instabilidade e imprevisibilidade, no entanto, como se tratam de quantidades relativamente pequenas, a sua influência no resultado final não tem grande relevância. De facto, no fim do processo experimental verificou-se que as membranas se encontravam tingidas de uma cor preta arroxeadada, o que comprova a retenção de matéria corante.

Outra condicionante acontece durante o período de tempo que as amostras estão em garrafa. Tendo em conta que o vinho não foi clarificado ou estabilizado e como as amostras foram analisadas alguns meses após a concentração do vinho, foi observado quantidades relativamente elevadas de precipitados corados e tartáricos na maioria das garrafas e como consequência parte da matéria corante não é contabilizada.

V.3. Análise Sensorial

A Análise Sensorial foi dividida em três sessões com intervalos de 15 minutos entre elas. O número de provadores foi o mínimo suficiente (8) para que os dados sejam estatisticamente válidos. As amostras encontravam-se codificadas com três algarismos aleatórios e foram analisadas com a ajuda de duas escalas de 1 a 5. Uma com 5 graus de intensidade para a Cor, Aroma e Gosto, e outra com 5 graus de “qualidade” para o Equilíbrio e Apreciação Global (ver Figura 10).

Como já foi atrás referido, efetuou-se o teste de *Grubbs* com o objetivo de encontrar os *outliers* e assim analisar corretamente os dados através da Média Aritmética e Desvio Padrão, de modo a perceber quais foram as preferências do painel. De seguida apresentam-se quatro tabelas com os resultados obtidos.

Quadro 11 – Médias Aritméticas e Desvio Padrão dos resultados da análise sensorial obtidos com as amostras da casa Real Companhia Velha. “Orig” refere-se ao vinho antes da concentração e “5%”, “10%”, “15%” e “20%” referem-se a amostras de vinhos concentrados e respetivas razões de permeação.

Amostra		F62 Orig	F62 5%	F62 10%	F62 15%	F62 20%	F63 Orig	F63 5%	F63 10%	F63 15%	F63 20%
Cor	Limpidez	3,4 ± 0,5	3,3 ± 0,7	3,3 ± 0,7	3,3 ± 0,7	3,1 ± 0,6	3,3 ± 0,5	3,1 ± 0,6	3,3 ± 0,5	3,5 ± 0,8	3,4 ± 0,5
	Intensidade	4,0 ± 0,4	4,0 ± 0,4	4,0 ± 0,4	4,0 ± 0,4	4,4 ± 0,5	4,3 ± 0,5	4,4 ± 0,5	4,3 ± 0,5	4,4 ± 0,5	4,4 ± 0,5
Aroma	Intensidade	4,0 ± 0,5	3,5 ± 0,9	3,9 ± 0,8	3,9 ± 1,0	3,5 ± 0,8	3,5 ± 0,5	3,8 ± 0,8	3,2 ± 0,8	3,8 ± 0,5	3,6 ± 0,8
	Frutado	3,0 ± 1,1	3,0 ± 1,2	3,3 ± 0,7	3,0 ± 1,2	2,9 ± 1,2	3,0 ± 1,1	3,1 ± 1,0	3,0 ± 1,1	3,6 ± 0,5	3,5 ± 0,8
	Floral	3,0 ± 1,1	2,8 ± 1,0	2,9 ± 1,0	2,9 ± 1,0	2,6 ± 0,9	2,1 ± 1,0	2,3 ± 1,0	1,9 ± 1,1	2,1 ± 1,0	2,0 ± 1,1
	Herbáceos	1,6 ± 0,7	1,6 ± 0,7	1,3 ± 0,5	1,5 ± 0,8	1,4 ± 0,5	1,0 ± 0,4	1,4 ± 0,5	1,4 ± 0,5	1,4 ± 0,7	1,3 ± 0,5
	Equilíbrio	3,6 ± 0,7	3,5 ± 0,8	3,8 ± 0,5	3,8 ± 0,9	3,2 ± 0,7	3,4 ± 0,7	3,4 ± 0,5	3,5 ± 0,8	3,8 ± 0,5	3,7 ± 0,8
Gosto	Intensidade	3,3 ± 0,7	3,4 ± 0,7	3,5 ± 0,8	3,6 ± 0,9	3,3 ± 0,9	3,5 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,5 ± 0,5	3,8 ± 0,8	3,3 ± 0,6
	Corpo	3,2 ± 0,7	3,3 ± 0,7	3,4 ± 0,9	3,6 ± 0,6	3,3 ± 0,9	3,6 ± 0,7	3,4 ± 0,5	3,1 ± 0,6	3,5 ± 0,8	3,2 ± 0,8
	Adstringência	2,5 ± 0,5	3,0 ± 0,5	2,8 ± 0,8	2,9 ± 1,0	3,0 ± 0,9	2,5 ± 0,9	2,8 ± 1,0	2,9 ± 1,0	3,0 ± 1,3	2,8 ± 0,9
	Amargo	1,4 ± 0,5	1,6 ± 0,5	1,5 ± 0,5	1,5 ± 0,8	1,6 ± 0,7	1,5 ± 0,8	1,4 ± 0,5	1,6 ± 0,9	1,9 ± 1,1	1,4 ± 0,5
	Acidez	2,5 ± 0,9	2,4 ± 0,5	2,5 ± 0,5	2,4 ± 0,7	2,4 ± 0,7	2,4 ± 0,9	2,1 ± 0,6	2,4 ± 0,6	2,6 ± 0,8	2,4 ± 0,6
	Persistência	3,0 ± 0,5	3,5 ± 0,8	3,1 ± 0,8	3,4 ± 0,9	3,4 ± 0,7	3,4 ± 0,8	3,0 ± 0,8	3,3 ± 0,7	3,5 ± 0,8	3,2 ± 0,8
	Equilíbrio	2,8 ± 0,5	3,4 ± 0,7	3,4 ± 1,0	3,6 ± 0,9	3,1 ± 0,8	3,7 ± 0,8	3,4 ± 0,9	3,3 ± 0,7	3,4 ± 0,8	3,3 ± 1,0
Apreciação Global	3,1 ± 0,8	3,5 ± 0,8	3,5 ± 1,1	3,6 ± 0,9	3,3 ± 0,9	3,6 ± 0,6	3,5 ± 0,8	3,3 ± 0,9	3,6 ± 0,6	3,3 ± 1,3	

Em primeiro lugar é possível observar-se algumas oscilações nos valores das médias, com a diferença de concentração da amostra. Começando por analisar a “Apreciação Global” constata-se uma possível preferência dos provadores para as amostras entre os 5% e os 15%, com destaque para a amostra concentrada a 15%.

Quanto aos restantes parâmetros avaliados, é de realçar a média alta da “Intensidade da cor” que mesmo assim apresenta um crescimento proporcional ao aumento da concentração do vinho. Quanto á “Intensidade de Aroma”

e “Intensidade de Gosto” é possível perceber que são mais elevados nas amostras 15% concentradas. O parâmetro “Corpo” é mais valorizado na amostra F62 15%, mas também na amostra F63 Original.

Percebe-se, portanto, que na opinião do painel, o vinho melhora globalmente quando concentrado, no entanto uma concentração excessiva parece prejudicar os dois vinhos aqui analisados.

Quadro 12 - Médias Aritméticas e Desvio Padrão dos resultados da análise sensorial obtidos com as amostras da casa Quinta Passadouro. “Original” refere-se ao vinho antes da concentração e “10%” e “20%” referem-se a amostras de vinhos concentrados e respectivas razões de permeação.

Amostra		Original	10%	20%
Cor	Limpidez	3,5 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,3 ± 0,5
	Intensidade	4,3 ± 0,5	4,1 ± 0,6	4,1 ± 0,6
Aroma	Intensidade	3,8 ± 0,8	3,7 ± 0,6	3,4 ± 0,5
	Frutado	3,3 ± 0,7	3,6 ± 0,9	3,3 ± 0,5
	Floral	2,3 ± 1,3	2,1 ± 1,0	2,1 ± 1,1
	Herbáceos	1,4 ± 0,5	1,4 ± 0,5	1,6 ± 0,7
	Equilíbrio	3,7 ± 0,8	3,6 ± 0,8	3,4 ± 0,5
Gosto	Intensidade	3,6 ± 0,8	3,4 ± 0,7	3,5 ± 0,8
	Corpo	3,5 ± 0,8	3,1 ± 0,8	3,8 ± 0,7
	Adstringência	2,9 ± 1,0	3,1 ± 0,8	2,8 ± 0,9
	Amargo	1,5 ± 0,5	1,5 ± 0,8	1,5 ± 0,8
	Acidez	2,6 ± 0,6	2,5 ± 0,8	2,6 ± 0,6
	Persistência	3,3 ± 0,9	3,3 ± 0,9	3,4 ± 0,7
	Equilíbrio	3,4 ± 0,8	3,3 ± 0,9	3,4 ± 0,9
Apreciação Global		3,6 ± 1,0	3,4 ± 0,7	3,5 ± 0,7

Observando a tabela rapidamente se percebe que, segundo o painel, com a concentração o vinho perdeu em Limpidez e Intensidade da cor, assim como Intensidade e Equilíbrio de Aroma e Gosto. Por outro lado observa-se um ligeiro aumento da amostra Original para a 10% nos parâmetros “Frutado” e “Adstringência”. Quanto á amostra concentrada a 20 %, constata-se um pequeno aumento nos parâmetros “Herbáceos”, “Corpo” e “Persistência”.

Neste caso, segundo a “Apreciação Global”, o painel preferiu a amostra Original, no entanto a diferença de valores em relação às amostras concentradas é pequena.

Quadro 13 - Médias Aritméticas e Desvio Padrão dos resultados da análise sensorial obtidos com as amostras 53 e 71 da Casa Agrícola Fernandes de Moura, Lda. “Orig” refere-se ao vinho antes da concentração e “5%”, “10%” e “15%” referem-se a amostras de vinhos concentrados e respetivas razões de permeação.

Amostra		53 Orig	53 5%	53 10%	53 15%	71 Orig	71 5%	71 10%	71 15%
Cor	Limpidez	3,4 ± 0,5	3,3 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,5 ± 0,5	3,0 ± 0,8	3,3 ± 0,7	3,3 ± 0,7	3,4 ± 0,7
	Intensidade	3,0 ± 0,4	3,0 ± 0,4	3,3 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,5 ± 0,5	3,5 ± 0,5	4,0 ± 0,4
Aroma	Intensidade	3,0 ± 0,4	3,1 ± 0,6	3,2 ± 0,7	3,3 ± 0,7	3,5 ± 0,5	2,9 ± 0,6	3,1 ± 0,6	3,6 ± 0,5
	Frutado	3,0 ± 0,5	2,9 ± 0,9	3,3 ± 0,5	2,9 ± 0,6	3,1 ± 0,4	2,9 ± 0,6	3,3 ± 0,5	3,6 ± 0,5
	Floral	1,6 ± 0,7	1,5 ± 0,5	1,9 ± 0,6	1,9 ± 0,6	1,9 ± 1,1	1,9 ± 0,8	2,1 ± 0,9	2,4 ± 1,6
	Herbáceos	1,6 ± 0,7	1,5 ± 0,8	1,3 ± 0,5	1,4 ± 0,5	2,1 ± 1,1	1,6 ± 0,9	1,5 ± 0,5	1,5 ± 0,8
	Equilíbrio	3,0 ± 0,0	2,9 ± 0,7	3,2 ± 0,4	3,3 ± 0,5	3,3 ± 0,7	2,9 ± 0,8	3,1 ± 0,8	3,6 ± 0,9
Gosto	Intensidade	3,0 ± 0,4	3,1 ± 0,6	3,3 ± 0,5	3,5 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,3 ± 0,7	3,3 ± 0,5	3,9 ± 0,6
	Corpo	2,6 ± 0,5	3,0 ± 0,8	3,2 ± 0,7	3,4 ± 0,5	3,1 ± 0,6	3,0 ± 0,8	3,4 ± 0,7	3,9 ± 0,6
	Adstringência	2,1 ± 1,0	2,4 ± 1,1	2,4 ± 1,1	2,8 ± 1,3	2,8 ± 0,7	2,8 ± 0,9	2,8 ± 0,9	2,9 ± 1,0
	Amargo	1,6 ± 0,9	1,6 ± 0,7	1,8 ± 0,7	1,9 ± 0,8	2,9 ± 1,1	2,1 ± 0,8	2,1 ± 1,0	2,5 ± 1,3
	Acidez	2,5 ± 0,5	2,5 ± 0,9	2,4 ± 0,9	2,9 ± 1,0	3,1 ± 0,6	2,8 ± 0,7	2,8 ± 0,7	2,8 ± 0,9
	Persistência	2,9 ± 0,6	3,1 ± 0,6	3,0 ± 0,5	3,5 ± 0,5	3,8 ± 0,7	3,4 ± 0,5	3,5 ± 0,5	3,7 ± 0,5
	Equilíbrio	2,6 ± 0,5	2,9 ± 0,6	3,2 ± 0,4	3,0 ± 0,8	2,8 ± 0,7	2,9 ± 1,0	3,4 ± 0,6	3,6 ± 0,5
Apreciação Global		2,6 ± 0,5	2,9 ± 0,6	3,0 ± 0,2	3,3 ± 0,5	2,9 ± 0,6	3,0 ± 1,1	3,4 ± 0,5	3,7 ± 0,7

Começando por analisar a amostra 53, pode-se observar melhorias quer na Limidez quer na Intensidade da Cor. Quanto ao Aroma também é notório que o painel de provadores notou uma melhoria significativa em todos os parâmetros, com exceção do “Frutado” que apresenta uma diminuição da média da amostra Original para a 5% e da 10% para a 15%. A tendência mantém no “Gosto”, onde se nota uma grande melhoria com a concentração do vinho. Por fim, a “Apreciação Global” confirma que o painel considerou que existiu uma melhoria geral com o aumento da percentagem de concentração.

A amostra 71 apresenta resultados com evoluções semelhantes à 53, apresentando uma melhoria geral à medida que a percentagem de concentração aumenta. De notar apenas uma ligeira diminuição nos parâmetros “Acidez” e “Persistência”, que são mais valorizados na amostra Original.

Neste caso pode-se observar então, uma tendência clara de melhoria dos vinhos com o aumento da concentração destes.

Quadro 14 - Médias Aritméticas e Desvio Padrão dos resultados da análise sensorial obtidos com as amostras 101 e 102 da Casa Agrícola Fernandes de Moura, Lda. “Orig” refere-se ao vinho antes da concentração e “5%”, “10%” e “15%” referem-se a amostras de vinhos concentrados e respetivas razões de permeação.

Amostra		101 Orig	101 5%	101 10%	101 15%	102 Orig	102 5%	102 10%	102 15%
Cor	Limpidez	3,0 ± 0,4	3,4 ± 0,5	3,5 ± 0,5	3,5 ± 0,5	3,5 ± 0,8	3,3 ± 0,7	3,4 ± 0,7	3,3 ± 0,7
	Intensidade	3,5 ± 0,5	3,8 ± 0,5	3,6 ± 0,5	3,8 ± 0,5	3,8 ± 0,5	3,9 ± 0,6	4,0 ± 0,4	4,0 ± 0,4
Aroma	Intensidade	3,6 ± 0,7	3,3 ± 0,7	3,6 ± 0,7	3,5 ± 0,5	3,3 ± 0,9	3,3 ± 0,9	3,4 ± 0,7	3,3 ± 1,0
	Frutado	2,9 ± 0,8	3,0 ± 0,8	3,1 ± 0,6	3,1 ± 0,8	3,0 ± 0,5	3,4 ± 0,9	3,4 ± 0,7	3,3 ± 1,0
	Floral	2,0 ± 0,5	1,9 ± 0,6	1,6 ± 0,5	1,8 ± 0,7	2,1 ± 0,8	2,3 ± 1,0	2,3 ± 1,2	2,0 ± 1,2
	Herbáceos	1,3 ± 0,5	1,5 ± 0,5	1,3 ± 0,5	1,6 ± 0,7	1,6 ± 0,7	1,6 ± 0,7	1,4 ± 0,5	1,0 ± 0,4
	Equilíbrio	3,1 ± 0,6	3,2 ± 0,5	3,1 ± 0,6	3,1 ± 0,6	3,4 ± 0,5	3,5 ± 1,2	3,5 ± 0,8	3,2 ± 1,0
Gosto	Intensidade	3,8 ± 0,5	3,8 ± 0,5	3,6 ± 0,7	3,5 ± 0,8	3,5 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,8 ± 0,7	3,3 ± 0,5
	Corpo	3,3 ± 0,5	3,5 ± 0,5	3,3 ± 0,7	3,4 ± 0,7	3,4 ± 0,7	3,4 ± 0,7	3,4 ± 0,7	3,4 ± 0,9
	Adstringência	3,1 ± 0,6	3,1 ± 1,0	3,3 ± 1,0	3,4 ± 1,1	2,5 ± 0,9	2,8 ± 1,0	3,1 ± 1,2	2,9 ± 1,0
	Amargo	2,1 ± 1,1	1,9 ± 1,0	1,9 ± 0,8	1,8 ± 0,9	1,9 ± 0,8	2,0 ± 0,8	1,9 ± 0,6	2,0 ± 1,2
	Acidez	2,6 ± 1,1	2,8 ± 1,0	2,6 ± 1,2	2,6 ± 0,9	2,6 ± 0,7	2,9 ± 0,8	2,8 ± 0,7	2,8 ± 0,5
	Persistência	3,5 ± 0,5	3,6 ± 0,7	3,5 ± 0,8	3,6 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,7 ± 0,8	3,9 ± 0,4	3,8 ± 0,7
	Equilíbrio	3,3 ± 0,5	3,4 ± 0,7	3,4 ± 0,5	3,5 ± 0,8	3,5 ± 0,5	3,6 ± 0,8	3,7 ± 1,0	3,4 ± 0,9
Apreciação Global		3,3 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,3 ± 0,5	3,3 ± 0,5	3,2 ± 0,4	3,5 ± 0,8	3,6 ± 0,8	3,4 ± 0,7

A amostra 101 uma valorização assinalável da Cor com a concentração do vinho. No entanto, apresenta algumas evoluções negativas, como a “Intensidade” de Aroma e Gosto. Na “Apreciação Global” percebe-se que o painel não encontrou grandes diferenças em a amostra Original e as amostras com diferentes percentagens de concentração.

Quanto á amostra 102 percebe-se que, no geral, as amostras mais valorizadas pelo painel foram as concentradas a 5% e 10%. A Cor, apesar de ter uma desvalorização da sua Limpidez, apresenta uma melhoria de Intensidade e o Aroma foi mais valorizado precisamente nas amostras 102 5% e 10%. A mesma tendência foi a observada nos diferentes parâmetros do “Gosto”.

Pode-se então afirmar que no caso destas amostras, os resultados não são conclusivos, ocorrendo oscilações de pontuação e portanto não existe nenhuma tendência evidente com o aumento da concentração dos vinhos.

De modo a obter uma análise completa dos dados obtidos, foi efetuada uma análise de variâncias ANOVA (95% de nível de confiança) recorrendo ao programa Excel do Office 2007. No entanto, todos os resultados desta análise deram as diferenças como não significativas, ou seja, todos os “*p-values*” foram muito superiores a 0,05 (ver análise referente à Apreciação Global em ANEXO 2).

É possível afirmar-se que a Análise Sensorial é pouco conclusiva e exceto alguns casos, não acompanha os resultados obtidos pela Análise Química. Uma das razões encontradas para tal poderá ser o número reduzido de provadores (apesar de 8 ser o número mínimo, é provavelmente insuficiente para se conseguir uma boa

amostragem, que apresente resultados robustos e relevantes). Outra possível causa poderá ser a diferença temporal entre a Análise Química e Sensorial que, com a evolução das amostras em garrafa, poderá ter alterado a qualidade destas.

Apesar destes resultados inesperados na análise sensorial, é de notar que alguns dias antes das provas com o painel do Instituto Superior de Agronomia foi efetuada uma prova com os Orientadores deste trabalho e a apreciação global dos vinhos foi muito positiva, havendo clara preferência pelas amostras concentradas. O que poderá ser explicado pela forma como a prova do painel foi conduzida. Provavelmente esta poderá ter sido muito extensa e exigente, o que poderá ter cansado os provadores, prejudicando as avaliações finais.

VI. Conclusões

Os objetivos propostos para o presente trabalho foram globalmente conseguidos. Foi possível estudar e comparar as diferentes percentagens de concentração das amostras de vinho recorrendo a análises químicas e sensoriais. Por outro lado foi também possível comprovar a viabilidade da NF como processo adequado para a concentração de vinho tinto.

No trabalho efetuado em laboratório, foram analisadas e caracterizadas as amostras originais e seguidamente as diferentes concentrações obtidas. Nos diferentes parâmetros estudados, foram observadas evoluções distintas e algumas inesperadas.

A Massa Volúmica apresentou globalmente pequenas variações crescentes, no entanto estas foram muito pouco expressivas.

No Teor Alcoólico apesar de se ter registado algumas evoluções inesperadas, é de notar que com a utilização da Nanofiltração é possível concentrar um vinho sem que o seu grau aumente de forma excessiva (ao contrário da Osmose Inversa).

Quanto ao Extrato Seco Total os valores foram globalmente os esperados. Este poderá ser um dos indicadores para o aumento da sensação de Corpo dos vinhos e portanto um dos principais fatores responsáveis pelo aumento da qualidade geral dos vinhos concentrados.

Tanto a Acidez Total, como naturalmente a Acidez Fixa, foram outros parâmetros que aumentaram com a crescente concentração do vinho, o que poderá contribuir para uma maior sensação de frescura no palato. Por outro lado a Acidez Volátil registou uma evolução constante.

As alterações registadas no teor de Anidrido Sulfuroso Livre e Total não são consideradas importantes. Isto porque nenhuma das variações foi superior à repetibilidade do processo laboratorial e portanto não pôs em causa a proteção química e microbiológica dos vinhos concentrados.

De forma geral, no Índice de Fenóis Totais foram observadas variações crescentes que acompanharam de forma global o aumento da concentração dos vinhos. Este parâmetro poderá ser considerado como um indicador da riqueza fenólica do vinho, e portanto podemos concluir que a concentração de vinho tinto por NF contribui para o aumento dos principais constituintes do vinho responsáveis pelos benefícios para a saúde humana.

O teor em Antocianinas Totais foi, provavelmente, o conjunto de resultados mais curiosos e inesperados. Foram observadas variações bastante distintas em todas as amostras sem que seja possível detetar uma tendência global. Esta heterogeneidade poderá ser explicada pela interação das Antocianinas com a membrana de NF utilizada e pela sua massa molecular elevada (quando comparada com o MWCO da membrana). Outra possível

explicação reside na observação de precipitados corados no fundo das garrafas das amostras. Apenas se pode concluir, portanto, que com a concentração de vinhos tintos, o teor de Antocianinas Totais sofre algumas alterações inconstantes.

Quanto à Cor, a Intensidade desta apresentou valores crescentes e constantes, com valores mais elevados para os vinhos provenientes da região do Douro. Estes resultados foram conforme o esperado e poder-se-á afirmar que esta poderá ser uma das grandes mais-valias da concentração de vinho.

Por fim, as alterações observadas nos Açúcares Redutores foram globalmente crescentes, acompanhando o aumento da concentração dos vinhos o que, para quem pretenda um seco vinho no fim da concentração deverá ser tomado em conta, pois foram observados alguns aumentos para lá do limite técnico.

Os resultados obtidos com a análise sensorial dos vinhos foram de certa forma inesperados e inconclusivos. Houve uma grande disparidade de avaliações e não foi possível detetar algumas das tendências que eram esperadas após a análise laboratorial.

Ainda assim é possível encontrar algumas prováveis preferências, embora não muito destacadas das restantes. Nos vinhos da Real Companhia Velha, foram preferidos os vinhos concentrados a 15% (Quadro 11). Por outro lado, nas amostras fornecidas pela Quinta do Passadouro, o vinho preferido foi o Original. Quanto aos vinhos provenientes da Casa Agrícola Fernandes de Moura, podemos afirmar que os preferidos foram os 53 15%, 71 15%, 101 5% e 102 10%. Apesar de as diferenças não serem muito grandes, podemos afirmar que existe uma possível preferência geral pelos vinhos concentrados.

Parâmetros como a Intensidade da Cor, Corpo, Intensidade do Gosto e Adstringência registaram evoluções crescentes relevantes para a apreciação final de cada amostra.

Este trabalho indica que a Nanofiltração é um processo com muito potencial na Concentração de vinhos. É possível contrariar a tendência para o aumento exagerado do teor alcoólico dos vinhos concentrados, melhorando significativamente características dos vinhos como a cor, acidez e composição fenólica. Assim é também possível especular um benefício suplementar para a saúde humana com a ingestão moderada de vinho tinto concentrado.

Em contrapartida existem algumas limitações deste processo, como a sensibilidade de colmatação da membrana, o que implica uma “limpeza” e clarificação minuciosa do vinho a concentrar, e o facto de existir apenas uma máquina em Portugal.

Com este trabalho ficam ainda algumas questões por responder. O porquê do comportamento tão heterogéneo das Antocianinas (sendo a interação destas com a membrana de NF uma possível desvantagem deste processo), e como se comportaram os vinhos brancos quando sujeitos a este processo de concentração são alguns dos temas que poderão ser futuramente estudados e trabalhados.

VII. Referências Bibliográficas

- Allgeier, S., Alspach, B., Vickers, J. (2005). **Membrane Filtration Guidance Manual**. Office of Water, USEPA, Cincinnati, Ohio, USA.
- Baker, R. (2004). **Membrane Technology and Applications**, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Ltd. San Francisco, Califórnia, USA, pp. 355.
- Bánvölgyi, S. (2009). **Concentration of Blackcurrant Juice and Red Wine by Integrated Membrane Processes**. Thesis Book. PhD School of Food Science. Corvinus University of Budapest. Budapest.
- Bánvölgyi, S., Kiss, I., Bekassy-Molnar, E., Vatai, G. (2006). **Concentration of red wine by nanofiltration**. *Desalination*, 198, pp. 8-15.
- Bischoff, J. K. (1991). **Concentration of Liquid Whole Egg by Vacuum Concentration**. M.S. thesis, Pennsylvania State University, University Park, PA.
- Brennan, J.G., Butters, J.R., Cowell, N.D., Lilly, A. E. V. (1996). **Los Operaciones de la Ingenieria de los Alimentos**. Acribia. Zaragoza, Espanha. 540pp.
- Conrad, K. M. (1991). **Concentration of Liquid Egg White by Vacuum Evaporation**. Ph.D. dissertation, The Pennsylvania State University, University Park, PA.
- Dette, S., S., Jansen, H. (2010). **Freeze Concentration of Black Currant Juice**. *Journal of Chemical & Engineering Technology*, 33: 762-766.
- Dias Cardoso, A. (2007). **O Vinho - da Uva à Garrafa**. Âncora Editora. Lisboa, Portugal.
- Fellows, P.J. (1997). **Food Processing Technology. Principles and Practice**. Woodhead Publishing Series in Food Science and Technology. Cambridge. Great-Britain. 505 p.
- 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: 255-264.
- Gonçalves, F., Pinho, M.N.N.C. (2003). **Processo integrado de nanofiltração para redução do teor alcoólico de bebidas**. Patente de Invenção Nacional Nº 102976.
- Gonçalves, F., Ribeiro, R., Neves, L., Ricardo-da-Silva, J.M., Laureano, O. (2009). **Redução do Teor Alcoólico de Vinhos por Nanofiltração**. Atas da 1ª Conferência Ibérica de Viticultura e Enologia (Alterações Climáticas na Viticultura e Enologia). Tapada da Ajuda, Lisboa, Portugal.
- Guilford, J.M., Pezzuto, J.M. (2011). **Wine and Health: A Review**. *American Journal of Oenology and Viticulture*, 62: 471-486.

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

Hernández, E., Raventós, M., Auleda, J.M., Ibarz, A. (2009). **Concentration of Apple and Pear Juice in a Mult-plate Freeze Concentrator.** Journal of Innovate Food Science and Emerging Technologies, 10: 348-355.

Hernández, E., Raventós, M., Auleda, J.M., Ibarz, A. (2010). **Freeze Concentration Must in a Pilot Falling Film Cryoconcentrator.** Journal of Innovate Food Science and Emerging Technologies, 11: 130-136.

International Code of Oenological Practices (2012). OIV Resolutions Adopted in Porto (Portugal). Consultado em: www.oiv.int

Jackson, R. (2008). **Wine Science: Principles and Applications.** 3rd Ed. Academic Press. Burlington, Massachusetts, USA.

Lança, M. (2011). **Desalcoolização Parcial de vinhos por Nanofiltração e Osmose Inversa – Efeito do nível de desalcoolização.** Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Viticultura e Enologia. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

Lemperle, T. (2010). **Evaluation of Nanofiltration membranes for the production of a dealcoholized beverage at 0,5% (v/v).** Thesis to complete the requirements for the European Masters of Oenology and Viticulture. Instituto Superior de Agronomia de Lisboa, Universidade Técnica de Lisboa.

Massot, A., Mietton-Puechot, M., Puechot, Milisic, V. (2008). **Nanofiltration and Reverse Osmosis in Winemaking.** Desalination, 231: 283-289.

Neves, L. (2008). **Optimização de desalcoolização 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 da Acidez Volátil. IPQ

NP 2142 (1986). Bebidas Alcoólicas e Espirituosas. Determinação da Massa Volúmica e Densidade Relativa. IPQ.

NP 2143 (1987). Bebidas Alcoólicas e Espirituosas. Determinação do Teor Alcoólico em Volume. IPQ.

NP 2220 (1987). Bebidas Alcoólicas e Espirituosas. Determinação dos Teores de Anidrido Sulfuroso Livre, Combinado e Total. IPQ.

NP 2222 (1988). Bebidas Alcoólicas e Espirituosas. Determinação do Teor de Extrato Seco Total. IPQ

NP 2224 (1988). Bebidas Alcoólicas e Espirituosas. Determinação do Teor de Açúcares Totais. IPQ.

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

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

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Dubourdieu, D. (2006). **Handbook of Oenology, Vol.2: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments**, 2nd Ed. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England.

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

Ricardo da Silva, J.M., Darmon, N., Fernandez, Y., Mitjavila, S. (1991). **Oxygen Free Radical Scavenger Capacity in Aqueous Models of Different Procyanidins from Grape Seeds**. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 39: 1549-1552.

Ricardo da Silva, J.M. (2005). **A Composição Fenólica dos Vinhos e o seu Efeito Benéfico para a Saúde**. Atas do Seminário "Fatores Agronómicos e Enológicos para obtenção de vinhos de qualidade". Lima, Perú.

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

VIII. Bibliografia Web

www.alfalaval.com

www.infopedia.pt

www.ivv.min-agricultura.pt

www.kochmembrane.com

www.lenntech.com

www.membranes.edu.au

www.memstar.com.au

www.niro.com

www.solmevini.com

IX. Anexos

Anexo 1

Ficha de Prova

Tese Mestrado de Viticultura e Enologia: Concentração de Vinhos por Nanofiltração

Francisco Santos Silva Garcia

Nome:		Data:							
Amostra		050	795	214	760	318	129	481	695
Aspecto	Limpidez								
	Intensidade da cor								
Aroma	Intensidade								
	Frutado								
	Floral								
	Herbáceos								
	Equilíbrio								
Gosto	Intensidade								
	Corpo								
	Adstringência								
	Amargo								
	Acidez								
	Persistência								
	Equilíbrio								
Apreciação Global									

Para Cor, Aroma e Gosto:

- 1 Inexistente
- 2 Pouco Intenso
- 3 Medianamente Intenso
- 4 Intenso
- 5 Muito Intenso

Para Equilíbrio e Apreciação Global:

- 1 Mediocre
- 2 Satisfatório
- 3 Bom
- 4 Muito Bom
- 5 Excelente

Ficha de Prova

Tese Mestrado de Viticultura e Enologia: Concentração de Vinhos por Nanofiltração

Francisco Santos Silva Garcia

Nome:		Data:												
Amostra		313	124	768	456	567	943	222	543	679	883	957	121	037
Aspecto	Limpidez													
	Intensidade da cor													
Aroma	Intensidade													
	Frutado													
	Floral													
	Herbáceos													
	Equilíbrio													
Gosto	Intensidade													
	Corpo													
	Adstringência													
	Amargo													
	Acidez													
	Persistência													
	Equilíbrio													
Apreciação Global														

Para Cor, Aroma e Gosto:

- 1 Inexistente
- 2 Pouco Intenso
- 3 Medianamente Intenso
- 4 Intenso
- 5 Muito Intenso

Para Equilíbrio e Apreciação Global:

- 1 Mediocre
- 2 Satisfatório
- 3 Bom
- 4 Muito Bom
- 5 Excelente

Anexo 2

Tratamento dos dados referentes à análise sensorial (Apreciação Global) através da análise estatística ANOVA do programa do Office 2007 Excel:

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
F62 Orig	8	24,5	3,0625	0,602679
F62 5%	8	28	3,5	0,571429
F62 10%	8	28	3,5	1,142857
F62 15%	8	29	3,625	0,839286
F62 20%	8	26	3,25	0,785714

ANOVA

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,65	4	0,4125	0,523216	0,719271	2,641465
Dentro de grupos	27,59375	35	0,788393			
Total	29,24375	39				

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
F63 Orig	8	28,5	3,5625	0,388393
F63 5%	8	28	3,5	0,571429
F63 10%	8	26,5	3,3125	0,78125
F63 15%	8	28,5	3,5625	0,388393
F63 20%	8	26	3,25	1,642857

ANOVA

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,6875	4	0,171875	0,227811	0,920966	2,641465
Dentro de grupos	26,40625	35	0,754464			
Total	27,09375	39				

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Original	8	27,5	3,4375	0,674107
10%	8	26	3,25	0,785714
20%	8	27,5	3,4375	0,816964

ANOVA

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,1875	2	0,09375	0,123529	0,884433	3,4668
Dentro de grupos	15,9375	21	0,758929			
Total	16,125	23				

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
53 Orig	8	21	2,625	0,267857
53 5%	8	23	2,875	0,410714
53 10%	8	24,5	3,0625	0,03125
53 15%	8	26	3,25	0,214286

ANOVA

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,710938	3	0,570313	2,468599	0,082677	2,946685
Dentro de grupos	6,46875	28	0,231027			
Total	8,179688	31				

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
71 Orig	8	23	2,875	0,410714
71 5%	8	24	3	1,142857
71 10%	8	27	3,375	0,267857
71 15%	8	29,5	3,6875	0,495536

ANOVA

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3,273438	3	1,091146	1,883751	0,155253	2,946685
Dentro de grupos	16,21875	28	0,579241			
Total	19,49219	31				

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
101 Orig	8	26	3,25	0,214286
101 5%	8	27	3,375	0,267857
101 10%	8	26,5	3,3125	0,209821
101 15%	8	26	3,25	0,214286

ANOVA

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,085938	3	0,028646	0,126437	0,943653	2,946685
Dentro de grupos	6,34375	28	0,226563			
Total	6,429688	31				

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
102 Orig	8	25,5	3,1875	0,138393
102 5%	8	28	3,5	0,571429
102 10%	8	28,5	3,5625	0,674107
102 15%	8	27,5	3,4375	0,53125

ANOVA

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,648438	3	0,216146	0,451437	0,718297	2,946685
Dentro de grupos	13,40625	28	0,478795			
Total	14,05469	31				