

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de um novo aroma para chocolates de elevado valor comercial

Tese de Mestrado

de

Marta Alexandra Faria Ferreira

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado em

IMPERIAL - Produtos Alimentares, SA



Orientador na FEUP: Prof. Fernão Magalhães

Orientador na Imperial: Eng. Sofia Silva



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2010

Agradecimentos

Este espaço é dedicado a todos aqueles que contribuíram para a realização desta dissertação. A todos eles deixo aqui os meus mais sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar agradeço ao Professor Doutor Adélio Mendes, a forma como orientou o meu trabalho, a força e motivação que me passou e a cordialidade com que me tratou.

Não posso também deixar de agradecer a Eng.^a Margarida Catarino, pela sua orientação durante toda a dissertação, pelos seus conselhos e pela sua prontidão para me esclarecer qualquer dúvida.

Pretendo também deixar aqui os agradecimentos ao Eng. Luís Carlos Matos pela sua disponibilidade e apoio fornecido durante a execução laboratorial do projecto.

Quero ainda agradecer à Eng.^a Sandra Sá, ao Eng. Hugo Silva e ao Eng. Daniel Ferreira pela ajuda que me deram ao longo do projecto.

Como não poderia deixar de ser, agradeço a toda a minha família e amigos pelo apoio e compreensão demonstrados durante estes últimos meses, em especial à minha irmã e pais.

Resumo

O presente trabalho teve como principal objectivo, o desenvolvimento de um extracto aromático de vinho do Porto, com um teor em água inferior a 2% em massa e um teor em álcool inferior a 40% em volume, para incorporação em chocolates. O projecto foi sugerido pela empresa Portuguesa de chocolates, Imperial.

Tanto quanto é do conhecimento da autora, não existem publicações sobre a extracção de aromas de vinho para serem incorporados em chocolate.

Assim estudaram-se os processos mais promissores para a obtenção de concentrados aromáticos de vinho: nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), pervaporação e adsorção (PV).

A nanofiltração e a osmose inversa foram utilizadas na concentração do vinho, através de permeação de água e algum etanol, aplicando uma pressão no vinho superior à sua pressão osmótica. Deste modo obteve-se um retido com concentrações cerca de duas, três e seis vezes superiores à alimentação, utilizando uma pressão de 15 bar nos ensaios de nanofiltração e de 40 bar nos ensaios de osmose inversa.

Foi ainda estudado o processo de pervaporação aplicado ao vinho e às amostras de vinho concentradas obtidas por NF e OI. O processo mostrou uma elevada selectividade aos compostos de perfil aromático (álcoois superiores, ésteres e aldeídos) em detrimento do etanol e água.

De modo a diminuir o teor de água nos concentrados obtidos por NF, OI e PV, usou-se um adsorvente hidrofílico.

Verificou-se que o teor alcoólico das amostras influenciava a concentração de aromas, assim baixando a concentração de etanol, baixa-se a concentração dos restantes aromas. Desta forma, a concentração de aromas e a percentagem de água foram analisadas em relação à concentração de etanol.

Posto isto, concluir-se que a combinação de processos mais vantajosa na extracção de aromas do vinho é a que engloba o processo de pervaporação e adsorção. Esta combinação permite obter uma elevada concentração de aromas e uma baixa percentagem de água. Assim, o extracto obtido por estes processos apresenta um aumento, em relação ao vinho utilizado na alimentação, de cerca de 541% para o acetato de etilo, 193% para os álcoois amílicos, 203% para o isobutanol. Já o etanol e o propanol apresentam uma diminuição de cerca de 6% e de 41% respectivamente. Relativamente à água, verifica-se um aumento de 9%.

Palavras Chave (Tema): membranas, nanofiltração, pervaporação, Osmose inversa, adsorvente, aroma, chocolate

Abstract

This work had as its main objective the development of an aromatic extract of port wine, with less than 2% m/m of water and alcohol content below 40% v/v. The project was suggested by the Portuguese chocolate company, Imperial.

To the extent of the author's knowledge, there are no publications about the extraction of aromas from wine to be incorporated in chocolate.

Thus, the most promising processes for obtaining concentrated aromatic wine were studied: nanofiltration (NF), reverse osmosis (RO) adsorption and pervaporation (PV).

The nanofiltration and reverse osmosis were used in the concentration of wine by the permeation of water and some ethanol, applying pressure on wine side, this pressure should be higher than the osmotic pressure of wine. This way a retentate with concentration higher than the feed was obtained (about twice, four and six times).

The process of pervaporation applied to wine and wine samples concentrated by NF and RO was also studied. The process showed a high selectivity to aromatic compounds profile (higher alcohols, esters and aldehydes) instead of ethanol and water.

In order to reduce the water content in the samples obtained by NF, RO and PV, an hydrophilic adsorbent was used.

The study of various combinations of these methods showed that the combination of pervaporation with adsorption process has a higher aroma/ethanol selectivity. The aroma/ethanol selectivity is 0.06 for ethanal, 5.41 for ethyl acetate, 0.41 for propanol, 2.03 to isobutanol, 1.93 for amyl alcohols. The selectivity of water over ethanol is quite low, 0.09.

Keywords: membranes, nanofiltration, pervaporation, reverse osmosis, adsorbent, aroma, chocolate.

Índice

Índice	i
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2 Organização da Tese	2
2 Estado da Arte	3
2.1 Processos de Separação com Membranas.....	4
2.2 Classificação de Membranas	5
2.3 Transporte na membrana	6
2.3.1 Pressão como força motriz	6
2.3.2 Pervaporação - Potencial químico como força motriz.....	8
3 Descrição Técnica.....	11
3.1 Instalação Experimental	11
3.1.1 Instalação de nanofiltração e osmose inversa	11
3.1.2 Instalação de pervaporação	13
3.2 Membranas utilizadas	15
3.3 Ensaio de permeação	16
3.4 Métodos Analíticos	18
Determinação do teor alcoólico	18
Determinação da percentagem mássica de água.....	19
Determinação da concentração de Aromas.....	20
4 Resultados Experimentais e Discussão	21
4.1 Ensaio de Permeação	21
4.1.1 Fluxo de permeado	21
4.1.2 Retenção das membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa.....	22
4.2 Título alcoométrico.....	23
4.3 Quantidade água	25
4.4 Perfil de Aromas	26

4.5	Escolha do processo	29
5	Conclusões	31
6	Avaliação do trabalho realizado.....	33
6.1	Objectivos Realizados.....	33
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	33
6.3	Apreciação final	33
Anexo 1	Determinação da pressão osmótica e coeficiente de permeabilidade	37
Anexo 2	Determinação do teor alcoólico	38
	Preparação do destilado.....	38
	Procedimento	38
	Determinação do título alcoométrico volúmico por picnometria.....	38
	Procedimento	39
Anexo 3	Determinação da percentagem de água	40
	Procedimento	40

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Comparação entre os processos de nanofiltração e osmose inversa (adaptado de Mulder, 2000).</i>	8
<i>Tabela 2 - Características de operação das membranas utilizadas nos ensaios realizados (dados providos pelo fornecedor).</i>	15
<i>Tabela 3 - Aromas do vinho e respectivas características (adaptado de Catarino et al, 2007).</i>	16
<i>Tabela 4- Condições operatórias usadas nos ensaios de permeação.</i>	18
<i>Tabela 5 - Fluxos de permeado ao longo da concentração do vinho.</i>	21
<i>Tabela 6 - Fluxos de permeado em função da concentração inicial da alimentação, obtidos por pervaporação.</i>	22
<i>Tabela 7 - Retenção (%) para cada um dos compostos estudados nas membranas utilizadas nos processos de nanofiltração e osmose inversa.</i>	22
<i>Tabela 8 - Comparação do teor alcoólico medido por densidade e medido por índice de refração.</i> ...	23
<i>Tabela 9 - Percentagem em volume de álcool em função das várias concentrações de vinho. Medições efectuadas a 20°C.</i>	24
<i>Tabela 10 - Teor alcoólico dos permeados obtidos por pervaporação, realizados com alimentações com diferentes concentrações e posterior adsorção com adsorvente.</i>	24
<i>Tabela 11 - Teor alcoólico de cada um dos produtos obtidos pelas quatro combinações de processos estudadas.</i>	25
<i>Tabela 12 - Percentagem mássica de água contida nas amostras obtidas por nanofiltração e osmose inversa.</i>	25
<i>Tabela 13 - Percentagem mássica de água contida nas amostras obtidas por pervaporação seguidas de adsorção.</i>	26
<i>Tabela 14 - Percentagem de água nas amostras obtidas pelas diferentes combinações de processos estudadas.</i>	26
<i>Tabela 15 - Concentração dos aromas contidos no vinho utilizado como alimentação nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa.</i>	27
<i>Tabela 16 - Concentração dos aromas estudados, em função das várias concentrações de vinho obtidas por nanofiltração e osmose inversa.</i>	27
<i>Tabela 17 - Concentração dos aromas estudados, em função das várias concentrações de vinho obtidas por nanofiltração e osmose inversa.</i>	28
<i>Tabela 18 - Concentração dos aromas obtidos pelas diferentes combinações de processos estudadas.</i>	28
<i>Tabela 19 - Relação entre o teor alcoólico e aromas e água, normalizada.</i>	29

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Representação esquemática de duas fases divididas por uma membrana (adaptado de Mulder, 2000).</i>	5
<i>Figura 2 - Representação esquemática dos processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (adaptado de Mulder, 2000).</i>	7
<i>Figura 3 - Fotografia da instalação experimental utilizada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa.</i>	12
<i>Figura 4 - Esquema representativo da instalação utilizada na nanofiltração e osmose inversa. (1 - Tanque de alimentação, 2 - bomba centrífuga, 3 - módulo da membrana, 4 - reservatório de recolha, 5 - permutador de calor de placas, 6 - Rotâmetros, 7 - válvulas on/off, 8 - válvulas de agulha, 9 - válvula de diafragma, 10 - sensor de temperatura, 11 - manómetro. (adaptado de (Catarino et al, 2007)).</i> ...	13
<i>Figura 5 - Fotografia da instalação experimental utilizada nos ensaios de pervaporação.</i>	13
<i>Figura 6 - Esquema representativo da instalação utilizada nos ensaios de pervaporação (1 - tanque de alimentação, 2 - bomba, 3 - célula de permeação, 4 - reservatório de recolha, 5 - Reservatório de azoto liquido, 6 - bomba de vácuo, 7 - rotâmetro, 8 - permutador de calor de placas, 9 - manómetro, 10 - sensor de pressão, 11 - sensor de temperatura, 12 - válvulas de agulha, 13 - válvulas on/ off, 14 - válvulas de diafragma (adaptado de (Catarino et al, 2009)).</i>	15
<i>Figura 7 - Esquema representativo da estratégia usada na produção dos aromas.</i>	17
<i>Figura 8 - Montagem de destilação utilizada na determinação do teor alcoólico das amostras.</i>	19
<i>Figura 9 - Titulador usado na determinação da percentagem de água nos produtos obtidos.</i>	20
<i>Figura 10 - Fluxo de permeado em função da concentração de retido (■ teoria sorção-difusão, □ valores experimentais.)</i>	21
<i>Figura 11 - Fluxo de permeado como função da diferença de pressão a 30 °C.</i>	37
<i>Figura 12-Mensagem mostrada no titulador quando este encontra-se em condições para iniciar uma titulação.</i>	40
<i>Figura 13 - Pedido de inserção de amostra no depósito.</i>	40
<i>Figura 14 - Seringa utilizada na inserção das amostras no titulador.</i>	40
<i>Figura 15 - Curva de titulação mostrada ao longo da titulação.</i>	41
<i>Figura 16 - Resultado da titulação efectuada.</i>	41

Notação e Glossário

$A_{efectiva}$	Área efectiva de transferência na membrana	m^2
A	Coefficiente hidrodinâmico de permeabilidade	$g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot bar^{-1}$
C_f	Concentração na alimentação	
C_p	Concentração no permeado	
D_p	Difusividade efectiva do componente P	$cm^2 \cdot s^{-1}$
J_p	Fluxo do componente P no permeado	$g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$
m_p	Massa do permeado	g
R	Retenção de um componente	%
y_A	Fracção molar de um componente no permeado	
x_A	Fracção molar de um componente no retido	
$\alpha_{A/B}$	Selectividade do componente A em relação a B	
ΔP	Diferença de pressão	bar
$\Delta \pi$	Pressão osmótica	bar
μ_p	Potencial químico de p	$J \cdot mol^{-1}$

Lista de Siglas

IVDP	Instituto dos vinhos do Douro e Porto
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
OIV	Organisation Internationale de la Vigne et du Vin
PV	Pervaporação

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O objectivo principal do presente projecto foi o desenvolvimento de um extracto aromático de vinho do Porto com um baixo teor em água (inferior a 2 % em massa) e um teor em álcool não muito elevado (inferior a 40 % em volume), para incorporação em chocolates. Um tal aroma não existe presentemente no mercado, tendo o projecto sido sugerido pela empresa Portuguesa de chocolates, Imperial.

A combinação do chocolate com vinho desde há muito que é apreciada, tendo sido inclusivamente criados festivais dedicados exclusivamente a este tema, como é o caso do “Chocolate & Wine Festival” (Chocolate and Wine) Uma breve pesquisa sobre este tema, no motor de busca “Google”, proporciona centenas de endereços onde se encontra desde receitas em que se combina o vinho com o chocolate (Sprinkle Bakes), provas de degustação desta associação (Wine & Chocolate, Inc) a pacotes de ofertas (Vosgeschocolate)

Também várias casas vinícolas de renome têm associado a marca de chocolates, com o intuito de encontrar uma combinação perfeita entre o seu vinho e um chocolate, como é o caso da “Real Companhia Velha”. A companhia indicou alguns chocolates que melhor se conjugam com os seus vinhos (Real Companhia Velha).

Contudo, nem todas as associações de vinho e chocolate são perfeitas. Segundo os especialistas, em algumas das associações, o chocolate oculta o aroma do vinho (Revista Menu, 2006). Assim, o vinho para acompanhar o chocolate deve ser encorpado e ter uma boa untuosidade. Para além disso deve conter acidez e um teor de álcool razoável, para possibilitar a compatibilização (Revista Menu).

Deste modo, o Vinho do Porto será uma boa escolha para associar com chocolate. O Vinho do Porto distingue-se dos vinhos comuns pelas suas características: intensidade de aromas incomparáveis, persistência muito elevada de aroma e teor alcoólico elevado (compreendido entre 10 e 22 % vol.) (Instituto do Vinho do Douro e Porto). Os aromas do Vinho do Porto são normalmente frutados, podendo ainda, os mais antigos e de colheitas especiais, terem o aroma a noz e caramelo. (Adega Acácio 2009).

Deste modo, foram estudados processos de extracção e concentração de aromas do vinho, para uma posterior incorporação em chocolate, nomeadamente: nanofiltração, Osmose Inversa e Pervaporação. Os processos de separação por membranas, são processos promissores na redução de álcool e de água em bebidas alcoólicas, uma vez que permitem operar a baixas

temperaturas. Assim as propriedades organolépticas das bebidas são conservadas, o que não acontece com muitos outros processos utilizados com o mesmo fim (Labanda *et al*, 2009).

O facto de o produto ser completamente inovador em Portugal, traz inúmeras vantagens para a empresa, nomeadamente um bom posicionamento de mercado. O facto de o vinho ser conhecido internacionalmente, permite que o mercado alvo seja mais alargado, isto é, para além de um segmento de mercado que compreende a classe média alta portuguesa, o produto destina-se também a turistas.

1.2 Organização da Tese

De modo a facilitar a leitura e compreensão deste projecto, o documento foi dividido em diferentes secções.

No “estado da Arte” é feito um resumo da tecnologia usada no projecto.

Na secção de “Descrição Técnica”, é elaborada uma descrição detalhada da instalação experimental. São apresentadas as membranas utilizadas e é explicada a escolha de cada uma delas. Nesta secção são ainda expostas e explicadas as fases em que a componente experimental do projecto foi dividida. Por fim é apresentado um pequeno resumo dos métodos analíticos utilizados.

Na quarta secção são apresentados e discutidos os resultados experimentais desenvolvidos ao longo deste projecto.

Por fim, na última secção, são mostradas as principais conclusões do projecto desenvolvido.

2 Estado da Arte

Desde há muito tempo que se conhecem as propriedades benéficas para a saúde do chocolate e vinho tinto, devido ao seu alto teor em substâncias antioxidantes, tais como polifenóis. No entanto a conjugação destes dois produtos não é uma tarefa fácil, razão pela qual se tem verificado um aumento no investimento de algumas Companhias de Vinho do Porto em harmonizar vinhos de diferentes castas com diferentes tipos de chocolate (Vinhos Online, Real Companhia Velha).

O presente trabalho visa ir mais além, com o desenvolvimento de um extracto aromático de Vinho do Porto para incorporação em chocolates.

Tanto quanto é do conhecimento da autora, não existem publicações sobre a extracção de aromas de vinho para serem incorporados em chocolate. No entanto, foi recentemente desenvolvido e patenteado pelo Departamento de Engenharia Química da FEUP, um processo que consiste na extracção de compostos aromáticos de bebidas alcoólicas, tais como vinho e cerveja. Este extracto aromático pode ser incorporado em diferentes matrizes (Mendes *et al* 2008). No entanto, os extractos cuja aplicação final é a sua incorporação em chocolate devem obedecer a certos parâmetros, tais como um limite no teor de água e de álcool.

Os métodos mais promissores para a obtenção de concentrados aromáticos de vinho são os processos de separação por membranas e o uso de adsorventes, devido ao facto de serem compatíveis com aplicações alimentares e poderem ser processados a baixas temperaturas, protegendo assim os compostos do vinho que poderiam ser degradados pelo impacto térmico.

Em relação aos processos de membranas, a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) são usados para concentração de mosto de vinho e de vinho, uma vez que as membranas de NF e OI são muito permeáveis à água, podendo ser também permeáveis ao etanol. Além disso, apresentam uma retenção elevada para os compostos voláteis do vinho (constituintes importantes do perfil aromático) e para os compostos que conferem corpo e cor ao vinho (tais como, açúcares, sais, ácidos e polifenóis) (Labanda *et al*, 2009; László e Vatai, 2006; Catarino *et al*, 2007). Usando estes processos no modo de operação de concentração (sem adição de água ao retido), a água e o etanol são removidos através da membrana devido à aplicação de uma pressão no vinho que supera a sua pressão osmótica. Deste modo obtém-se um permeado constituído maioritariamente por água e etanol e um retido que corresponde ao concentrado de vinho que servirá de matéria-prima do chocolate. Os métodos mais promissores para a obtenção de concentrados aromáticos de vinho são os processos de separação por membranas e o uso de adsorventes, devido ao facto de serem compatíveis com aplicações alimentares e

poderem ser processados a baixas temperaturas, protegendo assim os compostos do vinho que poderiam ser degradados pelo impacto térmico.

A pervaporação (PV) é outro processo de membranas com elevada aplicação na extracção de compostos aromáticos de bebidas, tais como vinho. Este processo alia as características dos processos de membranas convencionais (NF e OI) ao facto de as membranas que usa para este fim, não porosas e hidrofóbicas, apresentarem uma elevada selectividade aos compostos do perfil aromático do vinho (álcoois superiores, ésteres e aldeídos) em detrimento do etanol e da água. Desta forma, conseguem-se obter extractos aromáticos muito concentrados sem teores elevados de etanol e água (Catarino *et al*, 2009).

De modo a diminuir o teor de álcool nos concentrados obtidos por NF, OI e PV, podem usar-se adsorventes hidrofílicos. O princípio de separação consiste na co-adsorção da água e outros compostos de baixo peso molecular (tais como etanol) nos centros activos dos adsorventes. Assim, combinando processos de membranas e adsorção é possível obter concentrados aromáticos que respeitem os requisitos necessários para serem incorporados em chocolate.

De modo a diminuir o teor de álcool nos concentrados obtidos por NF, OI e PV, podem usar-se adsorventes hidrofílicos. O princípio de separação consiste na co-adsorção da água e outros compostos de baixo peso molecular (tais como etanol) nos centros activos dos adsorventes. Assim, combinando processos de membranas e adsorção é possível obter concentrados aromáticos que respeitem os requisitos necessários para serem incorporados em chocolate.

2.1 Processos de Separação com Membranas

Os processos de separação por membranas, foram a principal tecnologia utilizada neste projecto.

Até há 25 anos atrás, as filtrações por membranas não eram consideradas técnicas de separação importantes. No entanto, este pensamento foi mudando e hoje em dia, esta tecnologia tem uma vasta área de aplicação (Mulder, 2000).

Existem vários processos de separação por membranas, e, cada um deles baseia-se em princípios de separação diferentes. Contudo, existe algo em comum em todos eles, a membrana. Esta pode ser considerada uma barreira que separa duas fases, controlando selectivamente o transporte de massa entre estas, Figura 1, (Mulder, 2000).

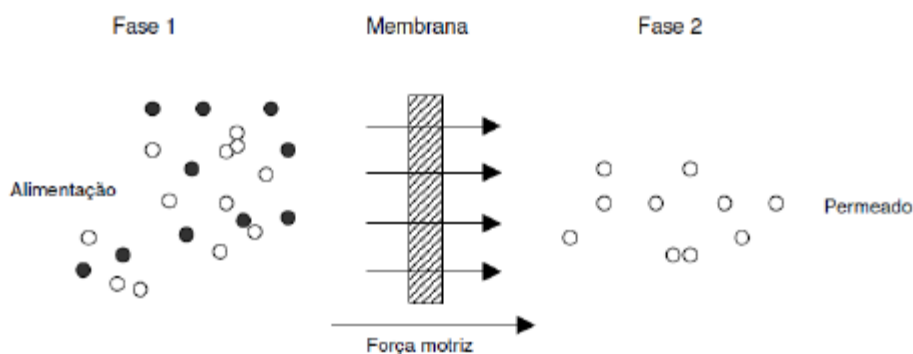


Figura 1 - Representação esquemática de duas fases divididas por uma membrana (adaptado de Mulder, 2000).

O transporte através da membrana realiza-se com base numa força motriz, que no caso dos processos de separação, é a diferença de pressão ou concentração entre os dois lados da membrana. (Mulder, 2000).

O desempenho ou eficiência de uma membrana é determinada por dois parâmetros, a selectividade e o fluxo de permeado. A selectividade de uma membrana pode ser expressa através da retenção (R) desta ou do factor de separação (α). A retenção é dada pela seguinte equação:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad (1)$$

em que C_f é a concentração da alimentação e C_p a concentração do permeado.

O valor da retenção varia entre 0% e 100%. A selectividade é dada pela Equação (2) em que y_A e y_B são as fracções molares dos componentes A e B no permeado e x_A e x_B as fracções molares do componente A e B na alimentação.

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (2)$$

Para soluções aquosas diluídas, é mais conveniente usar a retenção como forma de expressar a selectividade da membrana em relação a determinado soluto (Mulder, 2000).

2.2 Classificação de Membranas

As membranas são classificadas quanto à sua natureza, espessura, estrutura, tipo de transporte que efectuam e força motriz.

A classificação quanto à natureza da membrana divide-se em duas categorias, natural ou sintética. Uma vez que a membrana usada neste projecto é sintética, o estudo incidirá

maioritariamente sobre este tipo. As membranas sintéticas podem ainda ser divididas em orgânicas (p.e. poliméricas) ou inorgânicas (p.e. cerâmicas)

As membranas também se podem classificar quanto à sua estrutura, este é um ponto muito importante, uma vez que é a sua morfologia que vai determinar os mecanismos de separação e consequentemente as aplicações.

Relativamente à morfologia, as membranas são divididas em simétricas ou assimétricas. A espessura das membranas simétricas (porosas ou não) varia entre os 10 e 200 μm . Já as membranas assimétricas são constituídas por duas camadas. A camada superior normalmente tem uma espessura entre 0,1 e 0,5 μm e é suportada numa camada porosa com espessura entre os 50 e 150 μm (Mulder, 2000).

As membranas podem ser porosas ou não porosas (densas). As membranas não porosas são um filme denso onde o transporte se dá devido a uma diferença de pressão, concentração ou potencial químico. Estas membranas são utilizadas em processos como a pervaporação e osmose inversa (Baker, 2004). As membranas porosas são utilizadas em processos como a microfiltração, em que a gama de tamanho de poros é 0,1-10 μm ; ultrafiltração, em que a gama de tamanho de poros é de 2 a 100 nm; e nanofiltração em que os poros são menores que 2 nm (Mulder 2000).

2.3 Transporte na membrana

As membranas têm a capacidade de transportar um componente mais facilmente que os outros, devido às propriedades físicas e ou químicas entre a membrana e os compostos permeados.

O transporte através da membrana realiza-se devido à força motriz que actua nos componentes da alimentação, sendo o fluxo descrito pela Equação (3).

$$J_p = -D_p \frac{d\mu_p}{dx} \quad (3)$$

em que D_p é a difusividade efectiva do componente A e μ_p o potencial químico do componente P.

Os gradientes de pressão, concentração, potencial eléctrico ou temperatura, funcionam como força motriz, dependendo do tipo de separação que se está a efectuar.

2.3.1 Pressão como força motriz

Processos tais como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, são processos em que a pressão funciona como força motriz.

A principal característica deste tipo de processos é que o solvente é a fase contínua e que a concentração do soluto torna-se relativamente lenta. O tamanho das moléculas de soluto e as suas propriedades químicas são um facto determinante na escolha do tamanho de poros e a distribuição destes na membrana (Mulder, 2000).

Devido à pressão aplicada, o solvente e algumas moléculas de soluto permeiam através da membrana, enquanto outras moléculas são retidas por esta.

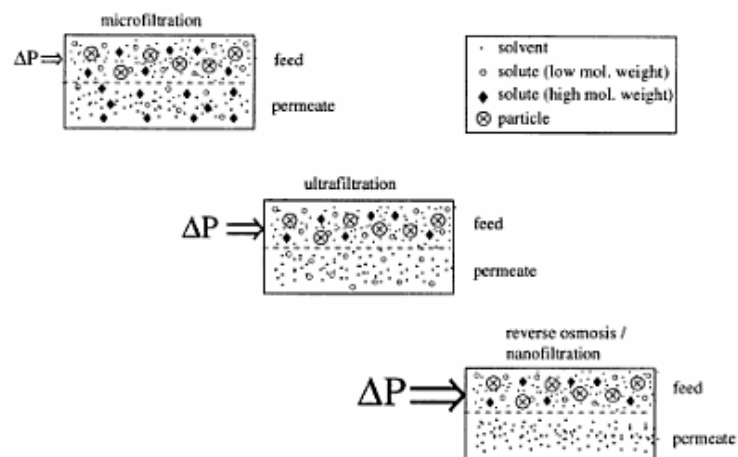


Figura 2 - Representação esquemática dos processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (adaptado de Mulder, 2000).

Como se verifica na Figura 2, o tamanho (ou massa molecular) das partículas permeadas decresce desde a microfiltração até à nanofiltração/osmose inversa. Deste modo, a resistência à transferência de massa aumenta e conseqüentemente a pressão aplicada também aumenta, para que o fluxo seja o mesmo.

2.3.1.1 Osmose inversa e nanofiltração

Os processos de osmose inversa, também definidos como hiperfiltração, e de nanofiltração serão discutidos na mesma secção. Apesar de semelhantes, estes processos têm gamas de operação diferentes, sendo que em osmose inversa trabalha-se entre os 10 e 100 bar, e na nanofiltração entre os 5 e 20 bar (Mulder, 2000). No entanto mais adiante serão referidas as principais diferenças entre os dois processos.

Tanto o processo de osmose inversa como o de nanofiltração são usados quando se pretende separar solutos de baixo peso molecular, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas, tais como a glucose ou a sacarose.

De modo a que o solvente atravesse a membrana, a pressão exercida na alimentação deve ser superior à pressão osmótica. A equação que se segue representa o fluxo de solvente (J_p),

neste tipo de processos, em função da pressão osmótica ($\Delta\pi$) e da pressão de alimentação (ΔP).

$$J_p = A(\Delta P - \Delta\pi) \quad (4)$$

O coeficiente de permeabilidade hidrodinâmico, relativo a cada membrana, é representado por A . As membranas de nanofiltração possuem poros com diâmetros entre 0,5 e 2 nm, o que implica uma baixa retenção de iões monovalentes; no entanto, mostram ter uma retenção muito elevada no que toca a iões bivalentes. Deste modo, está subentendido que as aplicações destes processos são diferentes. A tabela que se segue, mostra um resumo das principais diferenças entre os dois processos e as suas aplicações.

Tabela 1 -Comparação entre os processos de nanofiltração e osmose inversa (adaptado de Mulder, 2000).

	Osmose Inversa	Nanofiltração
Espessura	Camada superior $\approx 1 \mu m$ Sub-camada $\approx 150 \mu m$	Camada superior $\approx 1 \mu m$ Subcamada $\approx 150 \mu m$
Tamanho poros	Densa	0.5-2 nm
Princípio de separação	Sorção-difusão	Sorção-difusão
Material	Triacetato de celulose Poliamida aromática	Poliamida
Aplicações	Dessalinização de água do mar e salmoura Produção de água ultra-pura Concentração de sumos e açúcares	Dessalinização de salmoura Remoção de micropoluentes Tratamento de efluentes

2.3.2 Pervaporação – Potencial químico como força motriz

A pervaporação é um processo em que ocorre simultaneamente transferência de calor e massa., sendo que a membrana actua como uma barreira entre a fase líquida e a fase de vapor (Mulder, 2000).

Durante a pervaporação a alimentação, em estado líquido e à pressão atmosférica, entra em contacto com a membrana, e o permeado é removido sob a forma de vapor, pela zona inferior da membrana, que se encontra á pressão de saturação. A pressão na zona inferior da membrana pode ser alcançada através de uma bomba de vácuo (Mulde, 2000). Neste processo, usam-se membranas não porosas cuja natureza depende da aplicação a que se destina: hidrofílicas ou hidrofóbicas. A força motriz do processo consiste num gradiente de

potencial químico entre o lado da alimentação e do permeado. Este gradiente resulta de uma diferença na pressão parcial das espécies químicas nos dois lados da membrana. A pressão parcial dos compostos no lado da alimentação é proporcional à sua concentração e pressão de saturação a uma dada temperatura. Do lado do permeado, a pressão parcial dos compostos na fase gasosa é dada pela sua fracção molar e pela pressão total do permeado.

O processo de separação por pervaporação envolve três etapas essenciais:

- adsorção selectiva dos compostos na membrana, no lado da alimentação;
- difusão selectiva através da membrana;
- desorção na fase de vapor no lado do permeado.

O fluxo de permeado é calculado a partir da Equação (5), em que m_p é a massa do permeado condensado, $A_{efectiva}$ corresponde à área efectiva de transferência e t corresponde ao tempo de permeação (Catarino *et al*, 2009).

$$J_p = \frac{m_p}{A_{efectiva} t} \quad (5)$$

Já a selectividade de um composto relativamente a outro é avaliada a partir da equação (6):

$$\alpha_{i/j} = \frac{w_{p,i}/w_{f,i}}{w_{p,j}/w_{f,j}} = \frac{x_{p,i}/x_{f,i}}{x_{p,j}/x_{f,j}} \quad (6)$$

em que $w_{p,i/j}$ é a fracção mássica, no permeado, do componente em estudo e $w_{f,i/j}$ a fracção mássica do componente em estudo, no seio da alimentação e $x_{p,i/j}$ e $x_{f,i/j}$ são as fracções molares dos componentes no lado do permeado e alimentação, respectivamente (Catarino *et al*, 2009).

Devido à existência de uma fase líquida e uma gasosa, a pervaporação, é muitas vezes considerada um tipo de destilação extractiva, em que a membrana funciona como um terceiro componente.

A pervaporação é utilizada na extracção de aromas na indústria alimentar e farmacêutica, na remoção de compostos orgânicos voláteis em águas residuais ou em aplicações analíticas.

Como o campo de aplicações é muito vasto, as aplicações foram subdivididas:

- Misturas aquosas:
 - Desidratação: remoção de água de solventes orgânicos;
 - Remoção de compostos orgânicos voláteis da água.
- Misturas não aquosas:
 - Polares/apolares: álcoois/ aromáticos; álcoois/ alifáticos, entre outros;
 - Aromáticas/ alifáticas;

- Saturadas /insaturadas;
- Isómeros.

3 Descrição Técnica

No âmbito do trabalho experimental foram avaliados três processos diferentes de produção de aroma em várias combinações.

Na primeira fase, estudaram-se quatro processos de obtenção de aroma através de vários tipos de separação por membranas. Em todos os ensaios realizados na primeira fase do projecto, utilizou-se um vinho de pouca qualidade, uma vez que o vinho do Porto é um vinho mais caro.

A segunda fase do projecto consistiu na selecção do melhor método de extracção de aromas, para posterior incorporação no chocolate.

Na última etapa do projecto, estava previsto a produção do aroma utilizando como matéria-prima o vinho do Porto, sendo que esta etapa não foi realizada, sendo recomendada como trabalho futuro.

3.1 Instalação Experimental

Ao longo do projecto foram utilizadas duas instalações experimentais, uma de nanofiltração e osmose inversa, e outra de pervaporação.

3.1.1 Instalação de nanofiltração e osmose inversa

Os ensaios de nanofiltração e osmose inversa, foram realizados na mesma instalação experimental, Figura 3, uma vez que se trata de processos de separação semelhantes, como já foi anteriormente referido.

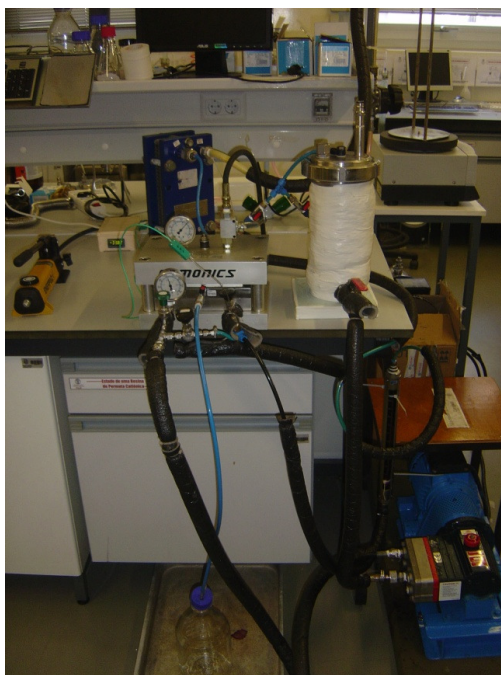


Figura 3 - Fotografia da instalação experimental utilizada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa.

No início de cada ensaio, o vinho a filtrar foi colocado no tanque, sendo a circulação deste, assegurada por uma bomba de modelo *D\G-03-X da Hydra-Cell*, com capacidade de 8 l.min^{-1} .

A operação conjunta de três válvulas agulha, Figura 4, permite um controlo da pressão e caudal dentro da célula de permeação. A pressão é medida por um manómetro de pressão que se encontra à entrada da célula.

O módulo da membrana, modelo *SEPA CF II da Osmonics*, é composto por uma célula e respectivo sistema de fecho. A alimentação é feita pelo bloco inferior, e o permeado sai pelo superior. Do lado do retido existe um “espaçador” que causa turbulência, diminuindo assim a espessura do filme na superfície da membrana. A área efectiva de transferência de massa é de $138,7\text{cm}^2$.

O retido é alimentado ao tanque de alimentação após a passagem através de um permutador de calor de placas, modelo *FH00-HJ-15 da Arsopi Thermal*, de modo a manter a temperatura deste no patamar desejado.

A figura que se segue, é uma representação esquemática da instalação experimental de nanofiltração e osmose inversa.

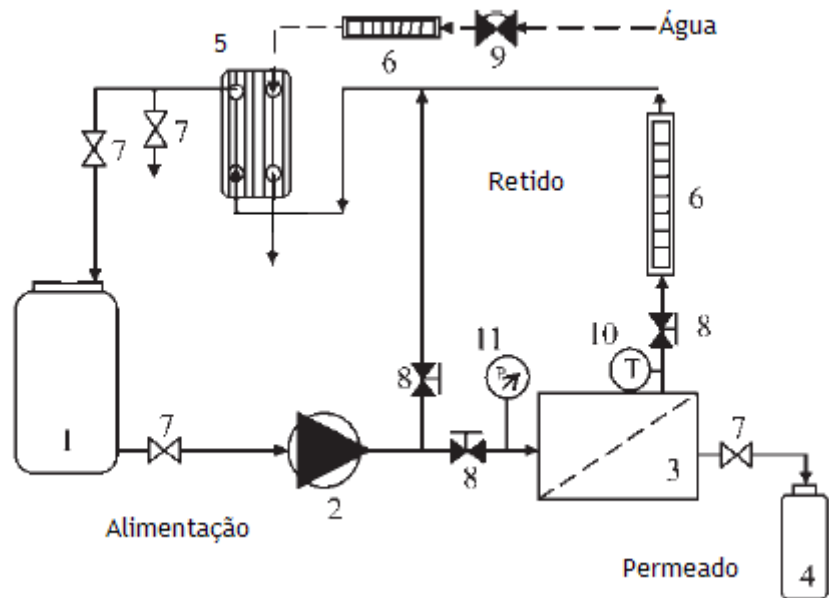


Figura 4 - Esquema representativo da instalação utilizada na nanofiltração e osmose inversa. (1 - Tanque de alimentação, 2 - bomba centrífuga, 3 - módulo da membrana, 4 - reservatório de recolha, 5 - permutador de calor de placas, 6 - Rotâmetros, 7 - válvulas on/off, 8 - válvulas de agulha, 9 - válvula de diafragma, 10 - sensor de temperatura, 11 - manómetro. (adaptado de Catarino *et al*, 2007).

3.1.2 Instalação de pervaporação

Os ensaios de pervaporação foram realizados na instalação experimental apresentada na Figura 5.



Figura 5 - Fotografia da instalação experimental utilizada nos ensaios de pervaporação.

Tal como na instalação de nanofiltração e osmose inversa, o fluido a filtrar é vertido no tanque de alimentação. No entanto, neste caso, a sua circulação é assegurada por uma bomba que eleva o fluido até à pressão máxima de 5 bar, uma vez que neste tipo de separação não são necessárias pressões elevadas.

A operação conjunta de três válvulas agulha, Figura 6, permite um controlo da pressão e caudal dentro da célula de permeação. A pressão é medida por um manómetro que se encontra à entrada da célula.

A célula de permeação é composta por duas secções e tem uma geometria circular. Na secção superior circula o fluido, isto é, o vinho. Este entra radialmente a partir do extremo exterior do perímetro da célula. A membrana é fixada entre as duas secções da célula e isolada por um *O-ring*. Na parte inferior da célula é aplicado o vácuo, aproximadamente 1 mbar, e são extraídos os aromas na forma de vapor.

O vácuo aplicado na célula é provocado por uma bomba de vácuo modelo *Edwards V5*.

A temperatura é medida através de um sensor de temperatura instalado na célula de permeação e é controlada através de um permutador de calor de placas (*FH00-HJ-15* da *Arsopi Thermal*).

Os aromas extraídos são recolhidos num reservatório em aço-inox, mergulhado em azoto líquido, onde são condensados.

A figura que se segue é uma representação esquemática da instalação usada nos ensaios de pervaporação.

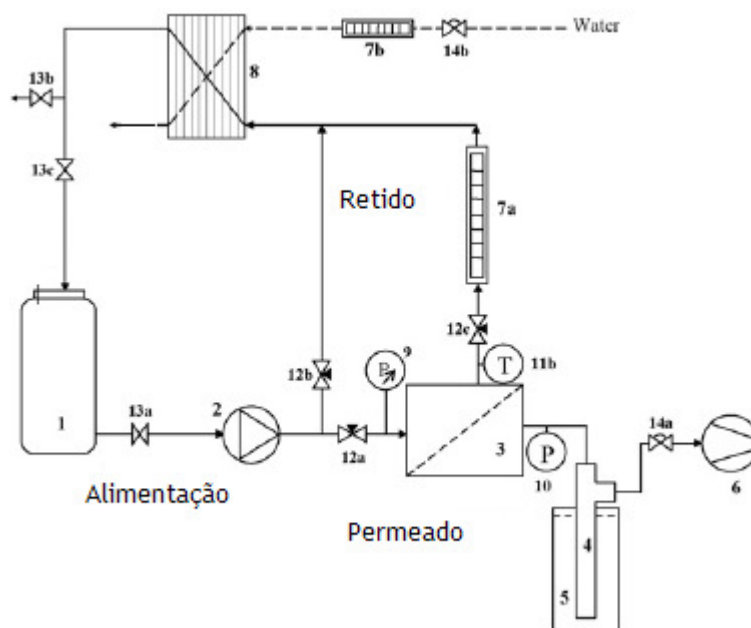


Figura 6 - Esquema representativo da instalação utilizada nos ensaios de pervaporação (1 - tanque de alimentação, 2 - bomba, 3 - célula de permeação, 4 - reservatório de recolha, 5 - Reservatório de azoto liquido, 6 - bomba de vácuo, 7 - rotâmetro, 8 - permutador de calor de placas, 9 - manómetro, 10 - sensor de pressão, 11 - sensor de temperatura, 12 - válvulas de agulha, 13 - válvulas on/ off, 14 - válvulas de diafragma (adaptado de (Catarino *et al*, 2009)).

3.2 Membranas utilizadas

Os ensaios de filtração realizados, como já foi anteriormente referido, serviram para escolher o melhor método de extracção de aromas de Vinho do Porto, para uma posterior incorporação em chocolate.

Nos ensaios foram utilizadas três membranas, descritas na tabela abaixo representada.

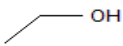
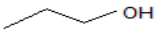
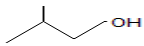
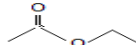
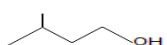

Tabela 2 - Características de operação das membranas utilizadas nos ensaios realizados (dados disponibilizados pelo fornecedor).

Membrana	Processo	pH	T _{máx} (°C)	P _{máx} (bar)
A	Nanofiltração	3-10	50	55
B	Osmose Inversa	n.d.	45	41
C	Pervaporação	n.d.	n.d.	n.d.

n.d- não disponibilizado

A escolha das membranas de nanofiltração e osmose inversa, teve por base, o tamanho dos poros destas e o tamanho das moléculas a reter (essencialmente aromáticas) e as moléculas a retirar (água). Na tabela que se segue são apresentados os principais aromas estudados e suas principais características.

Tabela 3 - Aromas do vinho e respectivas características (adaptado de Catarino *et al*, 2007).

Composto	Estrutura	Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Ponto de Ebulição	Aroma Típico	Grupo Funcional
Etanol		46	78	Alcoólico	Álcoois
Propanol		60	98	Alcoólico	Álcoois
Isobutanol		74	108	Alcoólico	Álcoois
Acetato de etilo		88	77	Frutado, solvente	Ésteres
Álcool isoamílico		88	132	Alcoólico, banana	Álcoois
Acetaldeído		44	20	Maça verde	Aldeídos

3.3 Ensaio de permeação

Tal como já foi referido, no início do capítulo, o projecto dividiu-se em 3 fases.

A primeira etapa consistiu no estudo de quatro processos de obtenção dos aromas do vinho para posterior incorporação no chocolate. Realizaram-se ensaios de permeação utilizando três processos de separação por membranas. A Figura 7, mostra de formas esquemática a estratégia usada para produzir os concentrados aromáticos.

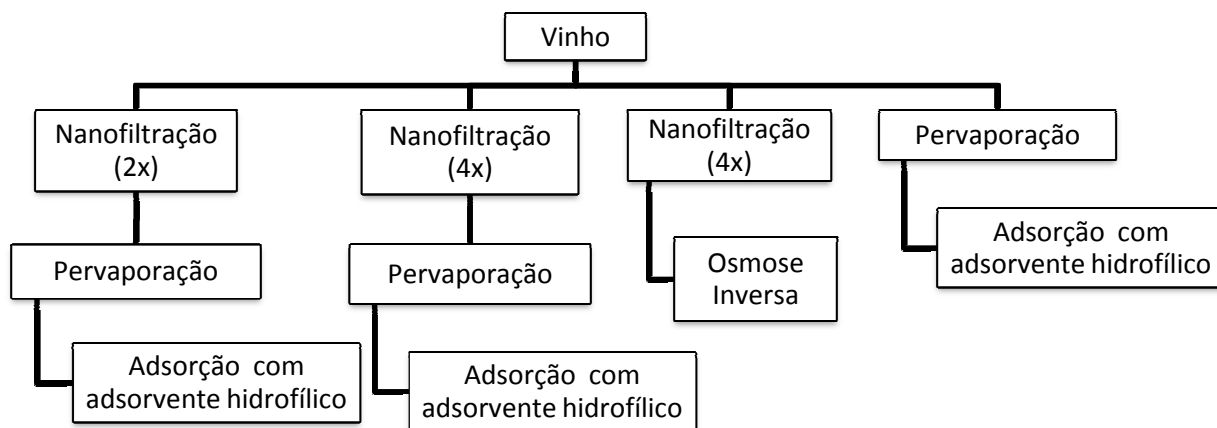


Figura 7 - Esquema representativo da estratégia usada na produção dos aromas.

Assim, realizaram-se ensaios de nanofiltração de modo a concentrar o vinho cerca de duas vezes e quatro vezes. Antes de iniciar os ensaios de nanofiltração foi necessário condicionar a membrana utilizada, uma vez que esta nunca tinha sido utilizada antes. Para tal, seguiu-se o procedimento aconselhado pelo fornecedor e que se encontra descrito em anexo. Os ensaios de nanofiltração foram realizados a 30 °C e a uma pressão de 15 bar. A escolha da pressão de operação teve por base a gama de pressões típicas neste tipo de separação (10-20 bar (Mulder, 2000)) e nas limitações da instalação, isto é, a pressão é regulada pela operação conjunta das válvulas agulha que se encontram à saída da célula, que também controlam o caudal. Assim, para aumentar a pressão é necessário fechar a válvula de saída, o que diminui o caudal. Deste modo, a melhor conjugação entre a pressão e caudal foram 15 bar e 5,4 l·min⁻¹, que corresponde a uma velocidade superficial na membrana de cerca de 0,59 m·s⁻¹ (Archer *et al*, 1999). Relativamente à temperatura, uma vez que esta favorece o fluxo e diminui a rejeição do etanol e da água (Catarino *et al*, 2007), escolheu-se a mais alta permitida pela bomba e pelo processo, ou seja 15 bar.

Após a obtenção dos vários concentrados de vinho (concentrado cerca de duas e quatro vezes) realizaram-se os ensaios de pervaporação sobre estas amostras. A membrana utilizada nesta separação foi condicionada previamente. Os ensaios de pervaporação foram realizados a 20 °C, 1,5 mbar no permeado e 2 bar na alimentação. Estas condições operatórias foram, tal como as anteriores, baseadas em estudos realizados (Catarino *et al*, 2009) e tendo em conta as limitações da instalação.

Depois de realizar os ensaios de pervaporação, e com o produto obtido por este processo, realizaram-se ensaios de adsorção com um adsorvente. O adsorvente utilizado tinha como principal característica a sua afinidade com a água e etanol.

Por fim realizaram-se os ensaios de osmose inversa. Tal como nos processos de separação anteriores, a membrana teve que ser condicionada antes de iniciar o ensaio. A pressão de operação, tal como no ensaio de nanofiltração, foi escolhida com base na gama de pressões

tipicamente utilizadas em osmose inversa (20-100 bar (Mulder, 2000)), atendendo ao facto de que o aumento da pressão favorece o fluxo (Catarino *et al*, 2007) e às limitações da instalação relativamente à relação entre o caudal e pressão. A escolha da temperatura de operação teve por base os mesmos critérios que na escolha nos ensaios de nanofiltração. Assim, os ensaios foram realizados a 35°C, 40 bar e com um caudal de 5,4 l·min⁻¹. A Tabela 4 resume as condições operatórias utilizadas nos ensaios realizados.

Tabela 4-Condições operatórias usadas nos ensaios de permeação.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Caudal (l·min ⁻¹)	Velocidade (m·s ⁻¹)
Nanofiltração	30	15	5.4	0.59
Osmose Inversa	35	40	5.4	0.59
Pervaporação	20	2 (alimentação) 1.5 × 10 ⁻³ (permeado)	5.4	0.18

3.4 Métodos Analíticos

Durante a realização deste projecto efectuaram-se várias análises aos produtos obtidos, nomeadamente ao teor alcoólico, a fracção de água e a concentração de aromas chave. Para cada uma das determinações foram utilizados métodos analíticos específicos.

Determinação do teor alcoólico

O teor alcoólico das amostras foi determinado segundo o método descrito no *Regulamento (CE) n° 2070/2000 da Comissão de 19 de Dezembro de 2000*, que estabelece métodos de análise comunitários de referência aplicáveis no sector das bebidas espirituosas.

Segundo a legislação portuguesa (Portaria 985/82 e NPI-2143), designa-se por teor alcoólico em volume de um vinho o número de dm³ de etanol contido em 100 dm³ desse vinho, sendo esses dois volumes medidos à temperatura de 20 °C. Esta definição está conforme a referida pelo OIV (*Organisation Internationale de la Vigne et du Vin*).

Segundo o método descrito no regulamento anteriormente referido, procede-se a uma destilação simples da amostra e posteriormente à determinação do teor alcoólico a partir do destilado, através de métodos como areometria, densimetria por balança hidrostática, refractometria (Curvelo-Garcia, 1988) e medição da densidade por picnometria (Jornal Oficial das Comunidades Europeias).

Na prática, durante o processo de destilação não se separa exactamente o etanol dos seus homólogos que existem em pequenas quantidades (álcoois superiores), pelo que o conjunto de álcoois voláteis é determinado como etanol. Assim, admite-se que o destilado de um vinho é uma mistura de água e etanol (Curvelo-Garcia, 1988). Deste modo, a OIV já fornece uma tabela em que sabendo a massa volúmica (obtida por picnometria ou densimetria) do destilado é possível obter o teor alcoólico. A tabela encontra-se no “*Recueil international des méthodes d’analyses- OIV*”.



Figura 8 - Montagem de destilação utilizada na determinação do teor alcoólico das amostras.

Determinação da percentagem mássica de água

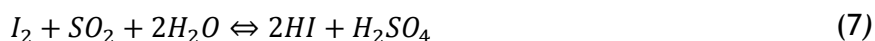
Um dos objectivos deste projecto foi conseguir um produto com uma baixa percentagem em água (inferior a 2% m/m). A técnica mais comum na determinação de água é uma titulação de Karl Fischer. Esta técnica é bastante utilizada devido à rapidez de execução, exactidão de resultados e facilidade de manuseamento (Radiometer, 2007).

Assim, utilizando um titulador automático, modelo *870 KF Titrino plus*, da *Metrohm*, como mostra a Figura 9, procedeu-se à análise das amostras.



Figura 9 - Titulador usado na determinação da percentagem de água nos produtos obtidos.

A titulação baseia-se na reacção de oxidação do dióxido de enxofre com o iodo, na presença de água, Equação (7) (Radiometer, 2007).



Em 1935, Karl Fischer, publicou a descrição de um novo método de titulação de água, utilizando a reacção descrita na Equação (7), num solvente não aquoso anidro, sendo o mais comum o metanol. Contudo, para deslocar o equilíbrio no sentido directo, é necessário neutralizar os ácidos. Em anexo encontra-se uma descrição do método de análise seguido.

Determinação da concentração de Aromas

O perfil de aromas foi determinado por cromatografia gasosa no Instituto dos Vinhos do Douro e Porto (IVDP). O aroma do vinho constitui uma das mais importantes características organolépticas definidoras da sua qualidade e da sua tipicidade. Nos vinhos, o aroma é essencialmente determinado pelos constituintes voláteis, nomeadamente alguns álcoois, ésteres, ácidos voláteis, ésteres e aldeídos (Curvelo-Garcia, 1988).

4 Resultados Experimentais e Discussão

4.1 Ensaio de Permeação

4.1.1 Fluxo de permeado

O fluxo de permeado foi medido em cada um dos ensaios de filtração. A Tabela 5 mostra o fluxo do permeado nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa, no fim de cada ensaio.

Tabela 5 - Fluxos de permeado em função da concentração do vinho na alimentação.

Processo	Concentração	$J_p \times 10^{-4} \text{ (g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$
NF	2x	2,05
NF	4x	1,65
OI	6x	1,46

Verifica-se que à medida que a concentração de retido aumenta, o fluxo de permeado diminui, deixando de obedecer à Equação (4). O desvio à teoria é mostrado na Figura 10, onde as colunas com preenchimento representam a teoria e as colunas sem preenchimento os valores obtidos experimentalmente.

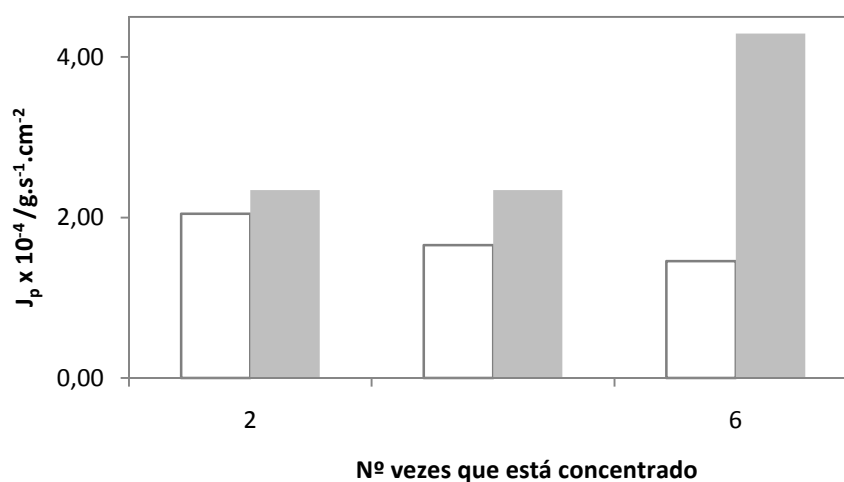


Figura 10 - Fluxo de permeado em função da concentração de retido (■ teoria sorção-difusão, □ valores experimentais.)

A diferença entre os valores experimentais e os teóricos pode dever-se ao facto da concentração de permeado aumentar, variando assim a pressão osmótica e aumentando a espessura do filme de polarização na superfície da membrana.

O fluxo de permeado nos ensaios de pervaporação foi calculado segundo a Equação (5). A Tabela 6 mostra os resultados experimentais obtidos para ensaios com diferentes concentrações de vinho na alimentação.

Tabela 6 - Fluxos de permeado em função da concentração inicial da alimentação, obtidos por pervaporação.

Concentração Inicial	$J_p \times 10^{-4} \text{ (g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$
Vinho	2,56
Vinho Concentrado 2x (NF)	1,72
Vinho Concentrado 4x (NF)	2,08

É de notar que para o vinho o fluxo de permeado é mais elevado, Tabela 6.

4.1.2 Retenção das membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa

Como foi referido no capítulo “Estado da Arte”, uma membrana caracteriza-se pela sua retenção, Equação (1) Assim calculou-se a retenção nas membranas de nanofiltração e osmose inversa para cada um dos compostos estudados, Tabela 7.

Tabela 7 - Retenção (%) para cada um dos compostos estudados nas membranas utilizadas nos processos de nanofiltração e osmose inversa.

Processo	Água (%)	Etanol (%)	Etanal (%)	Acetato de Etilo	Propanol (%)	Isobutanol (%)	Álcoois Amílicos (%)
NF	0,5212	12,5046	-14,9734	13,5748	7,9651	-10,4804	-13,5501
OR	5,2310	34,8416	11,9927	35,6275	54,6419	73,4645	78.3026

Tal como se previa, quer a membrana de osmose inversa quer a de nanofiltração têm uma retenção baixa à água e ao etanol. Obteve-se uma retenção negativa para alguns dos compostos no processo de nanofiltração. Este fenómeno pode dever-se ao facto de durante o ensaio o retido ir ficando concentrado, o que também poderá provocar um aumento na concentração do permeado. Contudo, é comum acontecer este fenómeno em compostos

orgânicos, durante a nanofiltração. Estão a ser efectuados estudos que permitam perceber-lo melhor (Mänttari, M. e Nyström, M., 2006).

4.2 Título alcoométrico

O teor de álcool, dos produtos obtidos, tal como foi referido, foi analisado conforme o método descrito no *Regulamento (CE) nº 2070/2000 da Comissão de 19 de Dezembro de 2000*.

Foram realizados testes, de modo a verificar qual seria o método mais rigoroso, a medição da densidade por picnometria ou do índice de refração, com soluções de título conhecido. A Tabela 8 mostra os resultados obtidos.

Tabela 8 - Comparação do teor alcoólico medido por densidade e medido por índice de refração.

Solução de Etanol (%)	% vol (Índice de refração)	Erro (%)	% vol. (Picnometria)	Erro (%)
1	2,34	133,89	0,8	17,44
5	6,55	31,04	6,0	19,28
10	10,76	7,65	10,2	2,46
15	16,05	6,97	15,4	2,56
20	20,93	4,66	20,5	2,61

Uma vez decidido o método a usar, procedeu-se à determinação do título alcoométrico das amostras. Assim, destilaram-se as amostras e mediu-se a densidade do destilado, a 20 °C, seguindo o método descrito no Anexo 2.

O teor alcoólico foi calculado a partir das tabelas fornecidas pela OIV, no “*Recueil international des méthodes d’analyses - OIV*”, capítulo “*Titre alcoométrique volumique*”.

A Tabela 9 mostra a variação do teor alcoólico com a concentração do vinho por nanofiltração e osmose inversa.

Tabela 9 - Percentagem em volume de álcool em função das várias concentrações de vinho. Medições efectuadas a 20°C.

Processo	Concentração Final	% vol Etanol
NF	2x	8,50
NF	4x	10,20
OI	6x	12,30

O teor alcoólico do vinho utilizado como alimentação era 13,70 % vol. Verifica-se que ao concentrar o vinho, o seu teor alcoólico baixa, em relação à alimentação. As moléculas de água e de etanol, são dos constituintes do vinho, as que apresentam menor tamanho molecular, assim são as que permeiam preferencialmente através da membrana.

Relativamente ao teor alcoólico nos concentrados, verifica-se uma ligeira subida nos mais concentrados. Esta situação pode dever-se ao facto de ao fim de algum tempo de permeação, começarem a sair outras moléculas que não a água e etanol.

Após os ensaios de pervaporação, com concentrações diferentes na alimentação, determinou-se o título alcoométrico das amostras, Tabela 10. Seguidamente, aplicou-se um adsorvente hidrofílico para a remoção de água. Após esta última operação determinou-se novamente o título alcoométrico das amostras, Tabela 10.

Tabela 10 - Teor alcoólico dos permeados obtidos por pervaporação, realizados com alimentações com diferentes concentrações e posterior adsorção com adsorvente.

Concentração da alimentação	% vol Etanol (após pervaporação)	% vol Etanol (após adsorção)
Vinho	72,57	95,29
Vinho concentrado 2x (NF)	43,50	45,46
Vinho concentrado 4x (NF)	49,62	64,70

Verifica-se que a pervaporação concentrou cerca de cinco vezes o etanol em relação à concentração deste na alimentação, Tabela 10. Verifica-se um ligeiro aumento do teor alcoólico nas amostras, após a aplicação do adsorvente, cerca de uma vez mais concentrado.

Por fim, comparou-se o teor alcoólico das quatro amostras finais, obtidas pela conjugação dos vários processos de filtração, Tabela 11.

Tabela 11 - Teor alcoólico de cada um dos produtos obtidos pelas quatro combinações de processos estudadas.

Combinação	% vol Etanol
NF 2x + PV + Adsorção	45,46
NF 4x + PV + Adsorção	64,70
PV + Adsorção	95,29
NF 4x + OI	12,30

A combinação do processo de pervaporação, tendo como alimentação vinho, com a aplicação do adsorvente, é a que apresenta um teor alcoólico mais elevado. Já a combinação do processo de nanofiltração, em que se concentra cerca de quatro vezes o vinho, com o processo de osmose inversa, é o que apresenta um teor alcoólico mais baixo. No entanto, para uma decisão final, a concentração de etanol deve ser comparada com os restantes parâmetros a analisar.

4.3 Quantidade água

Como foi anteriormente referido, as análises de água nas amostras foram efectuadas por titulação Karl Fischer.

A tabela que se segue, Tabela 12, apresenta a concentração de água em cada uma das amostras obtidas pelos processos de nanofiltração e osmose inversa.

Tabela 12 - Percentagem mássica de água contida nas amostras obtidas por nanofiltração e osmose inversa.

Processo	Concentração Final	Água (% m/m)
NF	2x	86,19
NF	4x	84.28
OI	6x	86.88

A Tabela 13, apresenta a concentração de água nas amostras obtidas a partir da combinação dos processos de pervaporação e adsorção.

Tabela 13 - Percentagem mássica de água contida nas amostras obtidas por pervaporação seguidas de adsorção.

Processo	Concentração Alimentação	Água (% m/m)
PV + Adsorção	Vinho	51.56
PV+ Adsorção	Vinho concentrado 2x (NF)	64.42
PV + Adsorção	Vinho concentrado 4x (NF)	60.07

O vinho utilizado como alimentação nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa continha cerca de 85,18 % massa de água. Note-se que as amostras concentradas duas e seis vezes, contêm um teor de água superior ao inicial. Este fenómeno pode ter origem no facto de não ser retirado apenas água durante a filtração, por exemplo o etanol também é permeado. Nas amostras obtidas pela combinação de pervaporação e adsorção, a percentagem de água não varia proporcionalmente com a percentagem na alimentação. Este facto pode dever-se à aplicação de adsorvente, isto é, pode não ter sido usados exactamente a mesma quantidade de adsorvente. Assim a água adsorvida em cada uma das amostras foi diferente.

Por último comparou-se a quantidade de água em cada uma das combinações de processos estudadas, Tabela 14.

Tabela 14 - Percentagem de água nas amostras obtidas pelas diferentes combinações de processos estudadas.

Combinação	Água (% m/m)
NF 2x + PV + Adsorção	64,42
NF 4x + PV + Adsorção	60,07
PV + Adsorção	51,56
NF 4x + OI	86,88

É de realçar o facto de que a combinação do processo de pervaporação do vinho com adsorção é o que apresenta um teor de água mais baixo.

4.4 Perfil de Aromas

O perfil de aromas foi determinado por cromatografia gasosa no Instituto dos Vinhos do Douro e Porto (IVDP).

A Tabela 15 mostra a concentração dos aromas principais do vinho utilizado como alimentação nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa.

Tabela 15 - Concentração dos aromas contidos no vinho utilizado como alimentação nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa.

Amostra	Etanal (mg·dm ⁻³)	Acetato de Etilo (mg·dm ⁻³)	Propanol (mg·dm ⁻³)	Isobutanol (mg·dm ⁻³)	Álcoois Amílicos (mg·dm ⁻³)
Vinho	38,90	63,10	38,10	42,50	223,60

Inicialmente analisou-se a concentração de cada um dos compostos aromáticos, resultante de cada um dos processos de filtração. Os valores obtidos nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Concentração dos aromas estudados, em função das várias concentrações de vinho obtidas por nanofiltração e osmose inversa.

Concentração final	Etanal (mg·dm ⁻³)	Acetato de Etilo (mg·dm ⁻³)	Propanol (mg·dm ⁻³)	Isobutanol (mg·dm ⁻³)	Álcoois Amílicos (mg·dm ⁻³)
Vinho concentrado 2x (NF)	57,60	58,20	23,00	57,00	276,90
Vinho concentrado 4x (NF)	50,80	45,60	31,90	51,60	285,50
Vinho concentrado 4x + (OI)	54,40	55,20	42,20	74,00	417,60

Note-se que tanto o acetato de etilo como o propanol apresentam concentrações mais baixas em relação à alimentação. Em relação aos restantes aromas analisados, verifica-se um ligeiro aumento em relação à concentração da alimentação.

A Tabela 17, apresenta a concentração de cada um dos compostos aromáticos nas amostras resultantes da combinação do processo de pervaporação com adsorção em função da concentração na alimentação.

Tabela 17 - Concentração dos aromas estudados, em função das várias concentrações de vinho obtidas por nanofiltração.

Alimentação	Etanal (mg·dm ⁻³)	Acetato de Etilo (mg·dm ⁻³)	Propanol (mg·dm ⁻³)	Isobutanol (mg·dm ⁻³)	Álcoois Amílicos (mg·dm ⁻³)
Vinho + Adsorção	17,40	2376,10	109,40	599,50	2995,60
Vinho concentrado 2x (NF) + Adsorção	138,10	1101,60	204,40	355,70	2033,20
Vinho concentrado 4x (NF) + Adsorção	252,00	1287,90	152,80	582,10	2850,30

Verifica-se um aumento da concentração de quase todos os aromas em relação ao vinho.

Por último, analisou-se a concentração dos aromas nas amostras obtidas pelas combinações dos vários processos estudadas,

Tabela 18 - Concentração dos aromas obtidos pelas diferentes combinações de processos estudadas.

Composto	NF 2x + PV + Adsorção	NF 4x + PV + Adsorção	PV + Adsorção	NF 4x +OI
Etanal (mg·dm ⁻³)	138,10	252,00	17,40	54,40
Acetato de Etilo (mg·dm ⁻³)	1101,60	1287,90	2376,10	55,20
Propanol (mg·dm ⁻³)	201,40	152,80	109,40	42,20
Isobutanol (mg·dm ⁻³)	355,70	582,10	599,50	74,00
Álcoois Amílicos (mg·dm ⁻³)	2033,20	2850,30	2995,60	417,60

A combinação do processo de pervaporação do vinho com adsorção, é o que apresenta uma maior concentração de acetato de etilo, isobutanol e álcoois amílicos. Relativamente ao propanol, apesar de não apresentar a maior concentração, é bastante elevada comparada

com a concentração do vinho. O etanal apresenta uma baixa concentração nesta combinação, obtendo-se a concentração mais alta na combinação do processo de nanofiltração, em que se concentra quatro vezes, combinado com pervaporação e adsorção.

4.5 Escolha do processo

De modo a escolher o processo mais adequado para a obtenção do aroma de vinho, analisou-se cada um dos parâmetros, para cada uma das combinações de processos estudadas, em relação ao teor de álcool e comparou-se com o valor inicial. Isto é, determinou-se a razão aroma/etanol e água/etanol e normalizou-se com a mesma razão do vinho que serviu de alimentação, Equação (6) e Tabela 19.

Tabela 19 - Relação entre o teor alcoólico, aromas e água. Valores normalizados.

Composto	NF 2x + PV + Adsorção	NF 4x + PV + Adsorção	PV + Adsorção	NF 4x +OI
Etanal/ Etanol	1,07	1,37	0,06	<u>1,56</u>
Acetato de Etilo/ Etanol	5,26	4,32	<u>5,41</u>	0,97
Propanol	<u>1,62</u>	0,85	0,41	1,23
Isobutanol	2,52	<u>2,90</u>	2,03	1,94
Álcoois Amílicos	<u>2,74</u>	2,70	1,93	2,08
Água (%m/m)	0,23	0,15	<u>0,09</u>	1,14

O método ideal deveria ter uma relação entre aroma/etanol elevada para cada um dos aromas e uma relação água/etanol baixa, as situações desejadas encontram-se sublinhadas na Tabela 19.

Assim, verifica-se que as duas melhores combinações são a que conjuga o processo de pervaporação e adsorção e a que conjuga os processos de nanofiltração (concentra quatro vezes) com pervaporação e adsorção, uma vez que são as que reúnem mais condições desejadas.

A combinação pervaporação com adsorção possui a melhor escolha em relação ao outro método, por dois motivos: possui uma menor relação etanol/água, este é um ponto muito importante, uma vez que as regras na incorporação de aromas no chocolate são bastante rígidas neste aspecto; envolve um menor número de operações, o que torna o processo mais simples e rápido.

Apesar disso, os objectivos propostos no inicio do projecto não foram cumpridos.

5 Conclusões

O objectivo principal do presente projecto consistiu no desenvolvimento de um extracto aromático de vinho do Porto com um baixo teor em água (inferior a 2 % em massa) e um teor em álcool não muito elevado (inferior a 40 % em volume), para incorporação em chocolates.

Nos vinhos, o aroma é essencialmente determinado pelos constituintes voláteis, nomeadamente alguns álcoois, ésteres, ácidos voláteis, ésteres e aldeídos

O estudo dos vários processos de separação e suas combinações permitiram conhecer o comportamento do vinho quando submetido a estes processos, nomeadamente aos processos de nanofiltração, osmose inversa e pervaporação.

Verificou-se que é possível concentrar o vinho até cerca de seis vezes conjugando os processos de nanofiltração e osmose inversa. No entanto trata-se de um processo extremamente lento, uma vez que o fluxo é baixo e vai diminuindo à medida que a concentração do retido aumenta e é necessário acrescentar tomas de vinho ao longo do processo de concentração, devido a limitações da instalação. O processo de pervaporação também apresenta um fluxo baixo, no entanto consegue-se atingir concentrações de aromas mais elevadas do que nos dois processos atrás referidos num espaço de tempo menor.

Verificou-se uma ligeira descida do teor alcoólico nas amostras dos ensaios realizados por nanofiltração e osmose inversa. Já nos permeados de pervaporação o teor alcoólico mostrou-se bastante superior ao teor alcoólico da alimentação.

Relativamente à concentração de água nas amostras obtidas, constatou-se que os permeados de pervaporação tinham um menor teor de água quando comparados com a alimentação. Em relação às amostras obtidas por nanofiltração e osmose inversa, o seu teor em água era muito elevado. Foi ainda testado um adsorvente hidrofílico na remoção da água das amostras. O adsorvente teve um bom desempenho. Em ensaios futuros é aconselhável a utilização de uma maior quantidade para uma adsorção eficaz.

O perfil de aromas foi analisado e constatou-se que, para a maioria deles, a concentração destes é mais eficaz por processos de pervaporação.

Através de quatro combinações diferentes de processos de separação, obteve-se amostras de extractos aromáticos do vinho. Após a análise dos parâmetros estabelecidos no início do projecto conclui-se que o melhor método para a extracção de aromas do vinho é a combinação do processo de pervaporação com um adsorvente hidrofílico. Embora este método não tenha atingido os objectivos propostos, é o que apresenta, quando comparado com a concentração de etanol, um teor em água mais baixo, cerca de 9%, podendo este valor

ser ainda melhorado com a aplicação de uma maior quantidade de adsorvente. Esta combinação apresenta elevadas selectividades de aromas relativamente ao etanol, 0,06 para o etanal, 5,41 para o acetato de etilo, 0,41 para o propanol, 2,03 para o isobutanol e 1,93 para os álcoois amílicos.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

O objectivo principal do presente projecto foi o desenvolvimento de um extracto aromático de vinho do Porto com um baixo teor em água (inferior a 2 % em massa) e um teor em álcool não muito elevado (inferior a 40 % em volume), para incorporação em chocolates.

Assim estudaram-se os processos mais promissores para a obtenção de concentrados aromáticos de vinho: nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), pervaporação e adsorção (PV), e suas combinações.

O extracto aromático obtido pela combinação do processo de pervaporação com o de adsorção, foi o que apresentou resultados melhores para os parâmetros estudados. Contudo os objectivos não foram totalmente cumpridos.

Devido há falta de tempo, não foi possível realizar os ensaios com o método escolhido usando como matéria-prima o vinho do Porto.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Ao logo do projecto, foram encontradas algumas dificuldades, sendo a primeira o tempo elevado de permeação nos ensaios de nanofiltração.

Também surgiram algumas dificuldades até se estabelecer o melhor método de determinação do teor alcoólico.

A demora na obtenção dos resultados das análises aos aromas, também foi um contratempo no projecto.

Relativamente ao trabalho futuro, o processo escolhido deve ser testado e optimizado no Vinho do Porto, de modo a conseguir-se um extracto aromático que cumpra com os requisitos.

6.3 Apreciação final

Com a realização deste projecto adquiri competências técnicas na área dos processos de separação por membranas, nomeadamente nas técnicas de nanofiltração, osmose inversa e pervaporação, como também na utilização de equipamentos de filtração e tituladores de Karl Fischer. Tais competências permitiram uma total liberdade na utilização destes equipamentos o que se revelou um factor de extrema importância no decorrer do trabalho realizado.

Apesar dos objectivos não terem sido cumpridos, foi possível estabelecer um método de extracção de aromas do Vinho do Porto, que apresenta resultados satisfatórios. Este método necessita agora de ser optimizado.

Referências

- Adega Acácio, <http://sites.google.com/site/adeaacacio/tipos-vinho-do-porto>, acessado a 11 de Julho de 2010.
- Archer, A.C., Mendes, A. M., Boaventura, R.A.R. (1999) Separation of an Anionic Surfactant by Nanofiltration. *Environmental Science and Technology*, 33, 2758-2764.
- Baker, R.W., (2004). *Membrane Technology and application*, 2ª edição, Wiley, West Sussex.
- Catarino, M., Mendes, A., Madeira, L.M. (2007). Alcohol removal from beer by reverse osmosis. *Separation Science and Technology*, 42, 3011-3027.
- Catarino, M., Ferreira, A., Mendes, A. (2009). Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 341, 51-59.
- Chocolate and Wine, <http://www.chocolatewinefestival.com/>, acessado a 11 de Julho de 2010.
- Curvelo-Garcia, A. (1998). *Controlo de Qualidade dos Vinhos*, Pentaedro Publicidade e Artes Gráficas Lda, Lisboa.
- Instituto do Vinho do Douro e Porto, <http://www.ivp.pt/index.asp>, acessado a 11 de Julho de 2010.
- Jornal Oficial das Comunidades Europeias, Regulamento (CE) nº 2070/2000 da Comissão de 19 de Dezembro de 2000, Bruxelas
- Labanda, J. , Vichi, S. Llorens, J. López-Tamames, E. (2009). Membrane separation technology for the reduction of alcoholic degree of a white model wine. *LWT- Food Science and Technology*, 42, 1390-1395.
- Mänttari, M., Nyström, M. (2006). Negative retention of organic compounds in nanofiltration. *Desalination*, 199, 41-42.
- Mendes, A., Madeira, L.M., Catarino, M. (2008). *Process for enriching the aroma profile of a dealcoholized beverage*, WO 099325.
- Mulder, M. (2000). *Basic principles of membrane technology*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- Radiometer, A (2007). *Karl Fischer Volumetric Titration Theory and Practice*.

- Real Companhia Velha, <http://www.realcompanhiavelha.pt/chocolate.cfm>, acessido a 11 de Julhos de 2010.
- Revista Menu, Abril 2006, http://revistamenu.terra.com.br/ed_89/materia_capa.htm, acessido a 11 de Julho de 2010.
- Richard W. Baker, Membrane Technology and Application, second edition, Wiley, 2004, west sunsex England
- Sprinkle Bakes, <http://www.sprinklebakes.com/2010/01/red-wine-chocolate-truffles.html>, acessido a 11 de Julho de 2010.
- Takács, L., Vatai, G. (2006). Osmotic pressure modeling of white wine diafiltration and red wine concentration by reverse osmosis. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, 2, 119-132.
- Vinhos Online, www.vinhos.online.pt, acessido a 10 de Julho de 2010.
- Vosgeschocolate, http://www.vosgeschocolate.com/category/wine_and_chocolate_gifts, acessido a 11 de Julho de 2010.
- Wine & chocolate, Inc, http://wineandchocolate.net/?page_id=8, acessido a 11 de Julho

Anexo 1 Determinação da pressão osmótica e coeficiente de permeabilidade

Segundo a teoria do transporte solução-difusão, Equação (1.1), o fluxo de permeado é proporcional à pressão aplicada. Assim, é possível determinar a pressão osmótica e o coeficiente de permeabilidade da membrana.

$$J_w = A(\Delta P - \Delta\pi) \quad (1.1)$$

Deste modo, de acordo com a Figura 11, e a Equação (1.1), sabendo que o fluxo deve ser zero quando a pressão osmótica é igual à pressão na membrana.

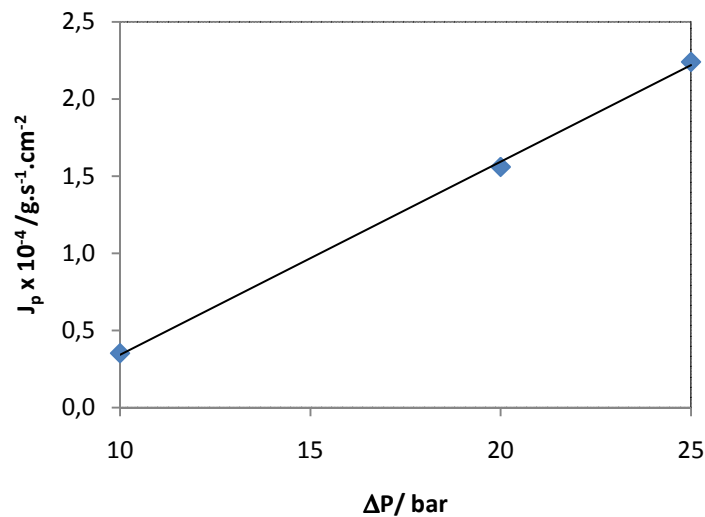


Figura 11 - Fluxo de permeado como função da diferença de pressão a 30 °C.

Assim, após uma regressão linear, a pressão osmótica foi obtida: 7.00 bar a 30°C. A partir do declive da recta obteve-se o coeficiente de permeabilidade: $1.30 \times 10^{-4} g \cdot s^{-1} cm^{-2} bar^{-1}$ a 30°C.

Anexo 2 Determinação do teor alcoólico

O método de determinação do teor alcoólico abaixo descrito, é sugerido *Regulamento (CE) nº 2070/2000 da Comissão de 19 de Dezembro de 2000*, que estabelece métodos de análise comunitários de referência aplicáveis no sector das bebidas espirituosas e reconhecido pela “*Organisation Internationale de la Vigne et du Vin*”.

Preparação do destilado

Este método é adequado para a preparação de destilados destinados à determinação do título alcoométrico volúmico real de bebidas espirituosas.

Procedimento

Medir 200 ml da bebida espirituosa num balão volumétrico.

Registar a temperatura do líquido ou manter o mesmo à temperatura de referência (20°C).

Vazar a amostra para o balão de fundo redondo do aparelho de destilação e lavar o balão volumétrico com três volumes de aproximadamente 20 ml de água destilada. Juntar as águas de lavagem ao conteúdo do balão de destilação.

Nota: Esta diluição é suficiente para as bebidas espirituosas com menos de 250 g de extracto seco por litro, evitando assim reacções de pirólise.

Introduzir alguns grânulos regularizadores da ebulição.

Introduzir 20 ml de água destilada no balão volumétrico de 200 ml inicial, que será utilizado para recolha do destilado.

Proceder à destilação, evitando os fenómenos de arrastamento e de carbonização e agitando de vez em quando o conteúdo do balão, até que o nível de destilado se situe alguns milímetros abaixo do traço de aferição do balão volumétrico

Quando a temperatura do destilado recolhido tiver baixado para a temperatura inicial do líquido, completar com água até ao traço de aferição e homogeneizar.

Este destilado será utilizado na determinação do título alcoométrico volúmico.

Determinação do título alcoométrico volúmico por picnometria

Este método consiste na determinação do teor alcoólico a partir da densidade, medida por picnometria. A técnica descreve a utilização de um picnómetro de 100 ml. Pode, porém, ser utilizado um picnómetro mais pequeno.

Procedimento

Calibração do picnómetro com uma balança de prato único

Determinar a massa do picnómetro limpo e seco (P).

Encher cuidadosamente o picnómetro com água destilada, sabendo a temperatura a que se encontra a água, determinando assim a massa do picnómetro cheio de água, P_1 .

Cálculos

A tara do picnómetro vazio calcula-se pela Equação (2.1), em que m é a massa do ar contido dentro do picnómetro, $m = 0.0012 \times (P_1 - P)$, e 0.0012 corresponde à densidade do ar seco a 20 °C e a 760 mmHg.

$$\text{Tara picnómetro vazio} = P - m \quad (2.1)$$

O volume do picnómetro a 20 °C é calculado pela equação que se segue, em que F_t corresponde ao factor de correcção da temperatura, constante da Tabela I do capítulo “Masse volumique à 20 °C et densité relative 20 °C/ a 20 °C”, do “Recueil international des méthodes d’analyses- OIV”.

$$V_{20^\circ\text{C}} = [P_1 - (P - m)] \times F_t \quad (2.2)$$

Por fim a massa da água contida no picnómetro a 20 °C é calculada pela Equação (2.3). O valor de 0.998203 corresponde à densidade da água a 20 °C.

$$M_{20^\circ\text{C}} = V_{20^\circ\text{C}} \times 0.998203 \quad (2.3)$$

Determinação do título alcoométrico da amostra em análise

Pesar o picnómetro com o destilado preparado anteriormente, P_2

Cálculos

A massa volúmica aparente é calculada pela seguinte equação.

$$\rho_{20^\circ\text{C}} = \frac{P_2 + (m - P)}{V_{20^\circ\text{C}}} \quad (2.4)$$

O título alcoométrico (% vol) é calculado a partir da Tabela III do capítulo “Titre alcoométrique volumique” do “Recueil international des méthodes d’analyses- OIV”

Anexo 3 Determinação da percentagem de água

A água foi determinada através de uma titulação Karl Fischer, utilizando um titulador automático *870 KF Titrino plus*, da *Metrohm*.

Procedimento

Previamente enche-se o depósito onde se dão as reacções com metanol.

Colocar o agitador em movimento para acondicionar o meio onde se vai realizar a titulação, até que aparece no visor a seguinte mensagem:

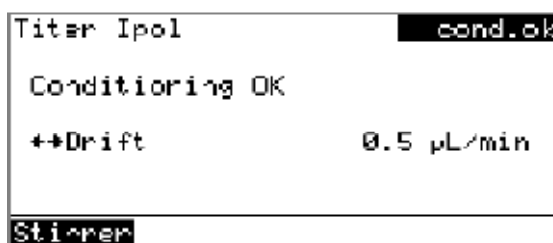


Figura 12-Mensagem mostrada no titulador quando este encontra-se em condições para iniciar uma titulação.

Pressionar o botão “*Start*”, a seguinte mensagem é mostrada:

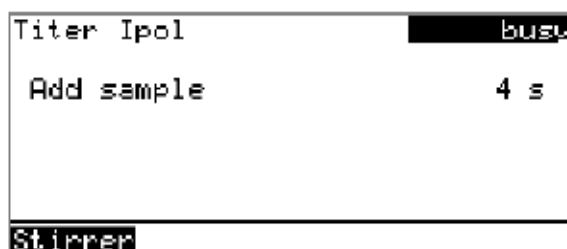


Figura 13 - Pedido de inserção de amostra no depósito.

Adicionar a amostra, previamente pesada, com a ajuda de uma seringa.



Figura 14 - Seringa utilizada na inserção das amostras no titulador.

Após terminar o tempo de inserção de amostra, pressionar “OK”.

Inserir a massa da amostra.

Escolher a opção “Accept”, pressionar “OK” seguido de “Start”.

O titulador inicia a titulação.

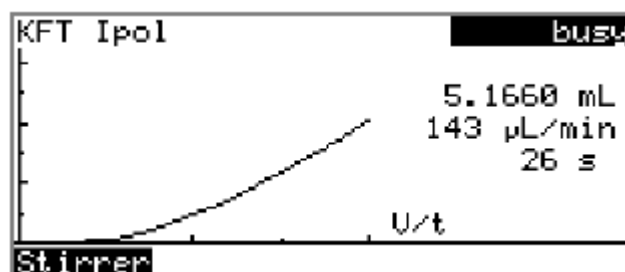


Figura 15 - Curva de titulação mostrada ao longo da titulação.

Quando a titulação for concluída, o aparelho emite um sinal sonoro e mostra a seguinte mensagem no visor.



Figura 16 - Resultado da titulação efectuada.

Pressionar “Back” para iniciar nova titulação.

O procedimento acima descrito foi baseado no manual de instalação e manuseamento do equipamento.