



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

**Controlo de Qualidade na Destilaria de
Subprodutos Vitivinícolas Ferreira
Gomes & Filhos**

Relatório de Estágio

Ana Lúcia Gonçalves Batista

Mestrado em Tecnologia Química

Tomar/ Novembro/ 2021



Instituto Politécnico de Tomar
Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Ana Lúcia Gonçalves Batista

**Controlo de Qualidade na Destilaria de
Subprodutos Vitivinícolas Ferreira
Gomes & Filhos**

Relatório de Estágio

Orientado por:

Doutora Dina Mateus, Instituto Politécnico de Tomar

Relatório de Estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para
cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em
Tecnologia Química

RESUMO

O presente relatório de estágio foi elaborado com base nas atividades desenvolvidas no estágio curricular do Mestrado em Tecnologia Química, realizado na Destilaria Ferreira Gomes & Filhos S.A.. A Ferreira Gomes & Filhos, situada em São Pedro de Tomar, transforma e valoriza os subprodutos das indústrias vitivinícolas.

Este estágio consistiu, maioritariamente, na realização diária de análises de rotina à matéria-prima (borra de vinho) que deu entrada na Destilaria e aos produtos finais e intermédios dos processos de produção nomeadamente da lavagem e processamento de bagaço de uva e da produção de aguardente vitícola. As análises realizadas mais importantes foram a determinação do teor alcoólico com ebuliómetro ou com alcoómetro, a determinação da acidez volátil e fixa pelo método de Cazenave-Ferré, a determinação do teor de humidade e a cromatografia gasosa usada para determinar a qualidade das borras de vinho.

Na parte final do estágio foi realizado um estudo preliminar para implementar e calibrar dois métodos de análise, determinação do teor alcoólico e tartárico, em amostras de piquetas (caldo resultante do processo de lavagem de bagaço de uva na banda difusora) no espectrofotómetro NIRS (Near-Infrared Spectroscopy) devido à sua rapidez de análise. Para as referidas calibrações o teor alcoólico foi determinado por ebuliometria, sendo este um método que já está validado no laboratório de controlo de qualidade da Destilaria, e o teor tartárico foi determinado por espectrofotometria UV/VIS, sendo este um método que foi implementado pela primeira vez no decurso deste estágio.

Em relação aos resultados deste estudo, pode-se afirmar que os resultados do teor alcoólico no NIRS foram considerados exatos, ao contrário dos resultados do teor tartárico.

Palavras-chave: álcool vínico, aguardente vitícola, bagaço de uva, destilação, teor alcoólico, teor tartárico, espectroscopia, subprodutos vitivinícolas

ABSTRACT

This internship report was based on the activities developed during the curricular internship of the Master's degree in Chemical Technology, held at Distillery Ferreira Gomes & Filhos S.A.. Ferreira Gomes & Filhos, located in São Pedro de Tomar, transforms and valorizes the by-products of the wine industries.

This internship consisted, mainly, on the daily routine analyses of the raw material (wine lees) entering the Distillery and of the final and intermediate products of the production processes namely the washing and the processing of grape marc and the production of lees spirit. The most important analyses performed were the determination of alcohol content with an ebulliometer or an alcoholmeter, the determination of volatile and fixed acidity by the Cazenave-Ferré method, the determination of moisture content and the gas chromatography used to determine the quality of wine lees.

In the final part of the internship a preliminary study was carried out to implement and calibrate two methods of analysis, alcohol and tartaric content determination, in samples of piquetas (broth resulting from the washing process of grape marc in the diffusion band) in the NIRS (Near-Infrared Spectroscopy) spectrophotometer due to its fast analysis. For these calibrations the alcohol content was determined by ebulliometry, which is a method that is already validated in the Distillery's quality control laboratory, and the tartaric content was determined by UV/VIS spectroscopy, which is a method that was implemented for the first time during this internship.

In relation to the results of this study, it can be stated that the NIRS results for the alcohol content were considered accurate, unlike the tartaric content results.

Keywords: wine alcohol, lees spirit, grape marc, distillation, alcohol content, tartaric content, spectroscopy, wine by-products

AGRADECIMENTOS

Primeiro que tudo quero agradecer ao Instituto Politécnico de Tomar e à empresa Destilaria Ferreira Gomes & Filhos S.A. pela oportunidade de ter realizado este estágio, tendo em conta a situação pandémica em que vivemos hoje.

Agradeço aos meus orientadores, à doutora Dina Mateus, ao Sr. João Gomes e também à Joana Bernardo que me ajudaram muito nesta etapa.

Obrigado a todos os patrões e funcionários com quem me cruzei na Destilaria, que me acolheram muito bem durante 6 meses e com os quais muito aprendi com os seus conhecimentos acerca dos processos de produção da Destilaria.

Índice

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
AGRADECIMENTOS	v
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Plano de estágio	1
1.2. Apresentação da empresa.....	2
1.3. Estrutura do relatório	4
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1. Destilação.....	5
2.2. Cromatografia gasosa.....	6
2.3. Espectroscopia UV/VIS.....	8
2.4. Espectroscopia no Infravermelho Próximo (Near-Infrared Spectroscopy - NIRS)	9
3. Processos de produção da Destilaria Ferreira Gomes & Filhos	11
3.1. Caracterização das matérias-primas e produtos	11
3.1.1. Bagaço de uva.....	11
3.1.2. Borra de vinho	12
3.1.3. Tartarato de cálcio	12
3.1.4. Aguardente vitícola.....	12
3.1.5. Álcool Bruto	13
3.1.6. Álcool Vínico Retificado.....	13
3.2. Lavagem e processamento de bagaço de uva	13
3.3. Produção de tartarato de cálcio	20

3.4.	Produção de aguardente vitícola	25
3.5.	Produção de álcool bruto e álcool vínico retificado	28
3.6.	Processos de produção	31
4.	Análises no laboratório de controlo de qualidade	33
4.1.	Lavagem e processamento de bagaço de uva	33
4.1.1.	Determinação do teor alcoólico com ebuliómetro.....	34
4.1.2.	Determinação da acidez volátil e fixa pelo método de Cazenave-Ferré... 35	
4.1.3.	Determinação do teor alcoólico com alcoómetro	37
4.1.4.	Determinação da acidez fixa do bagaço de uva.....	39
4.1.5.	Determinação do teor de humidade	39
4.2.	Borras de vinho	40
4.2.1.	Análise sensorial.....	40
4.2.2.	Destilação	41
4.2.3.	Cromatografia gasosa	41
4.2.4.	Determinação do teor alcoólico com alcoómetro	43
4.3.	Tartaratos de cálcio	44
4.3.1.	Determinação do teor de ácido tartárico total pelo método de Goldenberg	44
4.3.2.	Dosagem de ácido tartárico no estado de bitartarato.....	46
4.4.	Implementação e calibração de método de análise no espectrofotómetro NIRS46	
4.4.1.	Determinação da riqueza tartárica em piquetas por espectrofotometria UV/VIS	46
4.4.2.	Determinação da riqueza tartárica e alcoólica em piquetas com NIRS....	50
5.	Apresentação e discussão de resultados	51
6.	Conclusão e trabalho futuro	57
	Referências Bibliográficas.....	59
	Apêndices	61
	Anexos.....	65

Anexo A – Tabela da acidez fixa (tartárica) e volátil (acética)	65
Anexo B – Exemplo de uma tabela alcoolimétrica.....	66

Índice de Figuras

Figura 1- Destilaria Ferreira Gomes & Filhos S.A. [2].	3
Figura 2- Representação esquemática de uma coluna de destilação fracionada [4].	6
Figura 3- Representação esquemática de um cromatógrafo gasoso: 1- Gás de arraste; 2- Caudalímetro; 3- Injetor; 4- Coluna; 5- Forno; 6- Detetor; 7- Resíduo; 8- Sistema de registo de dados [5].	7
Figura 4- Representação esquemática do funcionamento de um espectrofotómetro de feixe simples [8].	8
Figura 5- Amostra de bagaço fermentado.	14
Figura 6- Amostra de rescaldo da destilação de piquetas.	14
Figura 7- Quadro da secção da banda difusora da Destilaria.	15
Figura 8- Amostra de piqueta.	15
Figura 9- Amostra de bagaço lavado.	15
Figura 10- Amostra de folhelho e engaço.	16
Figura 11- Amostra de grainha.	16
Figura 12- Diagrama de blocos simplificado do processo de lavagem e processamento de bagaço de uva.	17
Figura 13. 1- Principais equipamentos do processo de lavagem e processamento de bagaço de uva.	18
Figura 13. 2- Principais equipamentos do processo de lavagem e processamento de bagaço de uva.	19
Figura 14- Amostra de tartarato de borra (à esquerda) e de tartarato de piquetas (à direita).	20
Figura 15- Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de tartarato de cálcio.	22
Figura 16. 1- Principais equipamentos do processo de produção de tartarato de cálcio.	23
Figura 16. 2- Principais equipamentos do processo de produção de tartarato de cálcio.	24
Figura 17- Amostra de borra de vinho.	25
Figura 18- Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de aguardente vitícola.	27

Figura 19- Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de álcool bruto e de álcool vínico retificado.	30
Figura 20- Diagrama de blocos simplificado e resumido de todos os processos de produção apresentados: linha azul – rescaldo; linha tracejado vermelho (pode ou não acontecer) – destilado.	31
Figura 21- Determinação do teor alcoólico da piqueta com ebuliómetro.	35
Figura 22- Disco ebuliométrico.	35
Figura 23- Determinação da acidez do rescaldo (à esquerda) e da piqueta (à direita) com o destilador de Cazenave-Ferré.	37
Figura 24- Destilação de bagaço de uva.	38
Figura 25- Determinação do teor alcoólico com alcoómetro.	38
Figura 26- Determinação do teor de humidade na estufa do bagaço de uva (à esquerda) e da grainha (à direita).	40
Figura 27- Destilação de borra de vinho no destilador Raypa.	41
Figura 28- Frasco do cromatógrafo.	42
Figura 29- Cromatógrafo gasoso.	42
Figura 30- Densímetro digital.	42
Figura 31- Cromatograma de uma aguardente de borra de vinho.	43
Figura 32- Destilação de borra de vinho.	44
Figura 33- Espectrofotómetro UV/VIS.	48
Figura 34- Compartimento de cuvetes do espectrofotómetro UV/VIS.	48
Figura 35- Leitura de resultado no espectrofotómetro UV/VIS.	48
Figura 36- Espectrofotómetro NIRS.	50
Figura 37- Colocação da cuvete no espectrofotómetro NIRS.	50
Figura 38- Cuvete do espectrofotómetro NIRS: A – fechada; B – aberta.	50
Figura 39- Curva de calibração do espectrofotómetro UV/VIS.	52
Figura 40- Curva de calibração ajustada do espectrofotómetro UV/VIS.	53
Figura 41- Correlação entre o teor alcoólico medido no ebuliómetro e no espectrofotómetro NIRS, com a representação da bissetriz (tracejado preto) e da linha de regressão linear (tracejado vermelho).	54
Figura 42- Correlação entre o teor tartárico medido no espectrofotómetro UV/VIS e no espectrofotómetro NIRS, com a representação da bissetriz (tracejado preto).	55

Índice de Tabelas

Tabela 1- Concentrações (em g/hL) de alguns componentes presentes numa amostra de aguardente de borra de vinho.....	43
Tabela 2- Resultados das absorvâncias a 535 nm para a elaboração da curva de calibração do espectrofotómetro UV/VIS.....	52
Tabela A1- Resultados obtidos nos ensaios do estudo preliminar para implementar e calibrar dois métodos de análise no espectrofotómetro NIRS (continua).	61
Tabela A1- Resultados obtidos nos ensaios do estudo preliminar para implementar e calibrar dois métodos de análise no espectrofotómetro NIRS (continuação).	62
Tabela A1- Resultados obtidos nos ensaios do estudo preliminar para implementar e calibrar dois métodos de análise no espectrofotómetro NIRS (conclusão).....	63

Lista de Abreviaturas

abs – absorvância

AGA – Administração Geral do Alcool

DA – Documento de Acompanhamento de transporte de produtos vitivinícolas

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

f_d – Fator de diluição

FID – Flame Ionization Detector (Detetor de Ionização de Chama)

G₄ – Gooch com porosidade 4

NIR – Near-Infrared (Infravermelho Próximo)

NIRS – Near-Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho Próximo)

p - Pressão

PI – Padrão Interno

R² – Coeficiente de determinação

T - Temperatura

UV/VIS – Ultravioleta/Visível

V_{NaOH gasto} – Volume de NaOH (Hidróxido de sódio) gasto

Vol - Volume

V_{total} – Volume total

1. Introdução

1.1. Plano de estágio

O presente trabalho foi desenvolvido em contexto de estágio e surge no âmbito da unidade curricular de Trabalho Final de Mestrado, do 2º ano do Mestrado em Tecnologia Química do Instituto Politécnico de Tomar.

O estágio decorreu entre fevereiro e julho de 2021 na empresa Destilaria Ferreira Gomes & Filhos S.A. no Vale Florido, São Pedro de Tomar, tendo como orientador no Instituto Politécnico de Tomar a Doutora Dina Mateus e como orientadores na empresa o Engenheiro João Gomes e a Joana Bernardo. A empresa Ferreira Gomes & Filhos transforma e valoriza os subprodutos das indústrias vitivinícolas em produtos com valor comercial.

Durante o estágio acompanhou-se maioritariamente os processos de lavagem e processamento de bagaço de uva e de produção de aguardente vitícola, onde realizou-se várias análises diariamente.

Realizou-se alguns ensaios a amostras de tartarato de cálcio, resultantes do processo de produção de tartarato de cálcio da Destilaria.

Teve-se, ainda, a oportunidade de efetuar um estudo preliminar para implementar e calibrar dois métodos de análise no espectrofotómetro NIRS (Near-Infrared Spectroscopy – Espetroscopia no Infravermelho Próximo). Estes métodos consistiram na determinação do teor alcoólico e do teor tartárico em amostras de piquetas resultantes do processo de lavagem de bagaço de uva. Para as referidas calibrações o teor alcoólico foi determinado por ebulliometria (método já validado no laboratório de controlo de qualidade da Destilaria) e o teor tartárico por espectrofotometria UV/VIS (método implementado pela primeira vez no decurso deste estágio). Esta implementação de novos métodos de análise foi proposta pelo Engenheiro João Gomes uma vez que a análise com o espectrofotómetro NIRS é muito mais rápida do que com os outros dois métodos anteriormente mencionados.

1.2. Apresentação da empresa

A Destilaria Ferreira Gomes & Filhos S.A., ilustrada na Figura 1, é uma empresa familiar que começou em 1972 quando José Ferreira Gomes (pai de Armindo Ferreira Gomes, um dos atuais gerentes da empresa) fundou a empresa, em nome individual, com um pequeno alambique para destilar figos, produzindo aguardente. A produção foi melhorando até que o figo começou a ter um revés porque a produção de figo começou a ser abandonada quando acabou a intervenção do estado na compra do figo através da AGA (Administração Geral do Álcool).

Perante este cenário, a empresa começou a diversificar a atividade, trabalhando com outra matéria prima. Nos anos 90 a Ferreira Gomes & Filhos começou a fazer aguardente de produtos vitivinícolas, a partir do bagaço de uva, borras do vinho e do próprio vinho, que compra de Trás-os-Montes ao Algarve.

A partir de 1993 começou a fazer álcool dos sub-produtos do vinho para entregar ao Estado, ao abrigo de programas comunitários mas estes só se prolongaram até 2010. Mais uma vez a empresa teve que se reinventar e alterar o processo de fabrico. Começou então a produzir álcool retificado (álcool sanitário, vendido nas farmácias) que vende a granel [1].

Atualmente na Ferreira Gomes & Filhos produz-se álcool vínico retificado (álcool farmacêutico), álcool bruto (para biocombustível) e aguardente vitícola. Dos subprodutos separam a grainha de uva, obtida da lavagem e posterior processamento do bagaço, que é utilizada para fabrico de óleo alimentar e tartarato de cálcio, obtido a partir das borras de vinho e do bagaço de uva, matéria-prima utilizada no fabrico de ácido tartárico [2].



Figura 1- Destilaria Ferreira Gomes & Filhos S.A. [2].

A Destilaria Ferreira Gomes & Filhos produz e comercializa a nível nacional e internacional, tendo como principais clientes inseridos nos ramos da indústria alimentar e indústria farmacêutica [2].

A empresa tem preocupações no que à sustentabilidade ambiental e à economia circular diz respeito. A Destilaria dispõe de painéis solares, permitindo uma autonomia de energia elétrica em cerca de 30%. Assim como na produção de vapor para a destilação, sendo a caldeira alimentada com biomassa proveniente da matéria-prima (bagaço de uva) em detrimento de combustíveis fósseis usados até 2003, permitindo uma autonomia de 100% [2] [3].

No futuro, a Destilaria irá implementar um processo de digestão anaeróbia para tratamento de efluentes e conseqüente produção de biogás.

1.3. Estrutura do relatório

O presente relatório de estágio está organizado em seis capítulos.

O capítulo inicial destina-se à apresentação do plano de estágio e da empresa.

No segundo capítulo estão apresentadas sínteses de alguns fundamentos teóricos que permitem uma melhor compreensão dos capítulos seguintes apresentados.

Os quatro processos de produção existentes na Destilaria Ferreira Gomes & Filhos estão apresentados no capítulo 3.

Todas as análises realizadas no laboratório de controlo de qualidade da empresa no decurso deste estágio encontram-se descritas no capítulo 4 e estão organizadas em subcapítulos dependendo do tipo de amostra.

O capítulo 5 destina-se à apresentação e discussão de todos os resultados obtidos do estudo preliminar para implementar e calibrar dois métodos de análise no espectrofotómetro NIRS.

No capítulo 6 apresenta-se a conclusão e trabalho futuro.

Por fim, têm-se as referências bibliográficas, os apêndices e os anexos, respetivamente.

2. Fundamentos teóricos

Este capítulo destina-se à apresentação de uma síntese de alguns fundamentos teóricos da destilação, cromatografia gasosa, espectroscopia UV-VIS e Near-Infrared Spectroscopy (NIRS) para melhor compreensão quer dos processos de produção quer das análises realizadas no laboratório de controlo de qualidade apresentados posteriormente neste relatório.

2.1. Destilação

A destilação é um método de separação baseado no equilíbrio líquido/vapor.

Ao fornecer calor a uma mistura líquida, promovendo a sua vaporização parcial, obtém-se duas fases de composições diferentes, uma líquida e outra de vapor.

A diferença de composição das duas fases resulta da diferença de volatilidades dos vários componentes da mistura líquida inicial. Quanto maior for essa diferença entre as volatilidades maior será a diferença de composição entre as duas fases e, conseqüentemente, mais fácil será a separação por Destilação [4].

Na Destilaria Ferreira Gomes & Filhos é usada a destilação fracionada e estão equipados com colunas de destilação para esse fim. Este é o equipamento que promove a transferência de massa e calor entre as correntes líquidas e vapor saturado.

A coluna de destilação fracionada, Figura 2, é constituída por um recipiente cilíndrico com uma série de pratos no seu interior entre os quais circulam vapor e líquido em contracorrente.

As duas fases presentes em cada andar sofrem transferência de massa e calor e assume-se que se encontram em equilíbrio quando deixam o andar.

No topo desta coluna existe, geralmente, um condensador que condensa o vapor proveniente da coluna, sendo parte do condensado, designado por refluxo, reenviado para o prato superior. A parte do condensado que abandona a coluna designa-se por destilado.

Na base da coluna encontra-se, geralmente, um revaporizador ou ebulidor (permutador de vapor/líquido) que vaporiza parte da corrente de líquido da base, para o prato inferior, onde entra sob a forma de vapor. A corrente retirada na base da coluna designa-se por resíduo ou rescaldo [4].

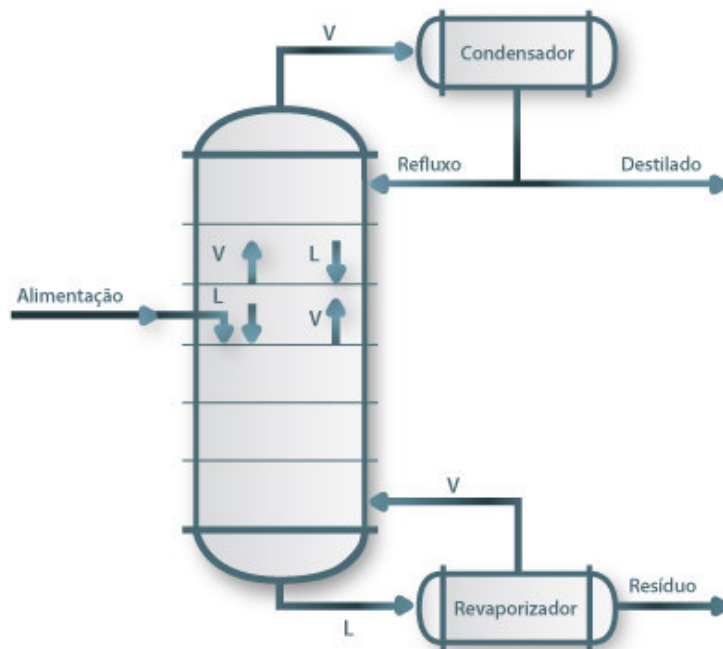


Figura 2- Representação esquemática de uma coluna de destilação fracionada: L – Líquido; V - Vapor [4].

2.2. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é um método físico de separação dos componentes de uma mistura (designados por analitos) devido às diferenças no comportamento destas substâncias num sistema bifásico onde uma das fases é imobilizada (fase estacionária) e a outra move-se numa direção específica em relação à fase estacionária (fase móvel). A fase estacionária é a amostra que é colocada dentro da coluna cromatográfica e a fase móvel é o gás de arraste [5].

O cromatógrafo gasoso presente no laboratório de controlo de qualidade da Destilaria Ferreira Gomes & Filhos é de detetor de ionização de chama (FID – Flame Ionization Detector) e tem como gás de arraste o azoto.

Um cromatógrafo gasoso é composto por vários elementos nomeadamente um injetor, uma coluna e um detetor como é possível observar no esquema da Figura 3.

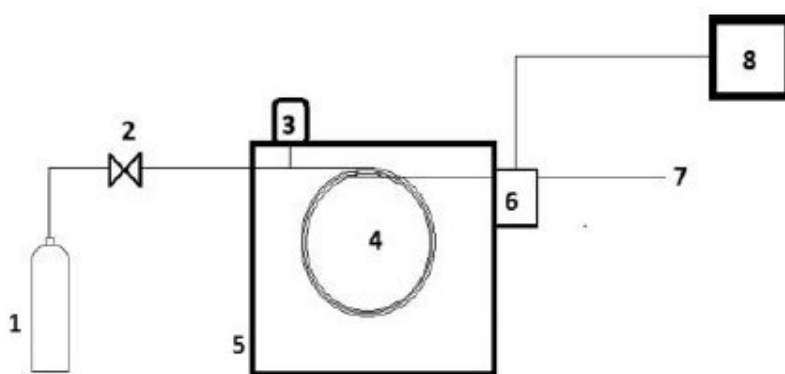


Figura 3- Representação esquemática de um cromatógrafo gasoso: 1- Gás de arraste; 2- Caudalímetro; 3- Injetor; 4- Coluna; 5- Forno; 6- Detetor; 7- Resíduo; 8- Sistema de registo de dados [5].

O gás de arraste (fase móvel) que transporta os analitos através da coluna e que é controlado com precisão permite a reprodutibilidade dos tempos de retenção.

A análise começa quando a amostra líquida é introduzida no injetor, que tem a dupla função de vaporizar a amostra e misturá-la com o gás de arraste na cabeça da coluna. A coluna é alojada num forno controlado por termóstato e é geralmente um tubo de diâmetro estreito que se enrola à sua volta com um comprimento que pode variar de 1 a mais de 100 m, dependendo do tipo e do conteúdo da fase estacionária. No final da coluna, a fase móvel passa por um detetor antes de sair para a atmosfera.

O registo essencial obtido para cada análise é denominado cromatograma, que corresponde a um diagrama bidimensional que representa a variação da quantidade de analito na fase móvel que sai da coluna ao longo do tempo.

Um analito é caracterizado pelo seu tempo de retenção, que representa o tempo decorrido entre a introdução da amostra até à deteção do pico máximo no cromatograma.

A separação está completa quando o cromatograma mostrar tantos picos cromatográficos quantos forem os componentes na mistura a ser analisada [6].

2.3. Espectroscopia UV/VIS

A espectroscopia UV/VIS é uma técnica analítica rápida que mede a absorvância ou a transmitância da luz e atua na região do espectro a um comprimento de onda na gama de 185 a 400 nm para ultravioleta e na gama de 400 a 800 nm para visível e, desta forma, permite a determinação da concentração de um analito em solução [6] [7].

O espectrofotômetro UV/VIS presente no laboratório de controle de qualidade da Destilaria Ferreira Gomes & Filhos é de feixe simples e utiliza cuvetes (células que contém a amostra líquida) de quartzo.

Um espectrofotômetro é constituído fundamentalmente por três módulos: a fonte o monocromador e o detetor, como é possível observar na Figura 4.

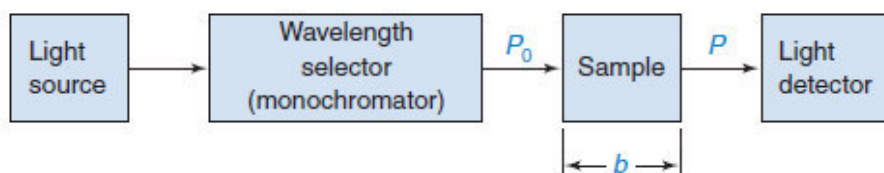


Figura 4- Representação esquemática do funcionamento de um espectrofotômetro de feixe simples [8].

A luz de uma fonte contínua é separada em bandas estreitas de comprimento de onda por um monocromador (um prisma ou rede), atravessa a amostra e é medida por um detetor.

A intensidade incidente, P_0 , é medida quando atinge o detetor com uma amostra de referência (um reagente branco como por exemplo água destilada) de comprimento b no compartimento de cuvetes. Quando a amostra de referência é substituída pela amostra de interesse, parte da luz é normalmente absorvida e a intensidade transmitida que atinge o detetor, P , é menor que P_0 .

O quociente P/P_0 é a transmitância, T . A absorvância, A , é diretamente proporcional à concentração e é definida como, $A = \log P_0/P = - \log T$ [6] [8].

2.4. Espectroscopia no Infravermelho Próximo (Near-Infrared Spectroscopy - NIRS)

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica analítica que usa a região do infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético. Ao medir a luz dispersa de e através de uma amostra, os espectros de reflexão NIR podem ser utilizados para determinar rapidamente as propriedades de um material sem alterar a amostra.

O espectrofotómetro NIRS presente no laboratório de controlo de qualidade da Destilaria Ferreira Gomes & Filhos é o DS2500 que atua na gama de 400 a 2500 nm e utiliza cuvetes com refletor de ouro.

3. Processos de produção da Destilaria Ferreira Gomes & Filhos

Neste capítulo apresenta-se uma breve descrição das principais matérias-primas e produtos da empresa no subcapítulo 3.1. para melhor compreensão dos processos de produção apresentados nos subcapítulos seguintes.

3.1. Caracterização das matérias-primas e produtos

As principais matérias-primas da Destilaria Ferreira Gomes & Filhos são produtos vitivinícolas como o bagaço de uva, composto pela grainha, pelo folhelho e pelo engaço e a borra de vinho.

Os principais produtos obtidos são a grainha, o tartarato de cálcio, a aguardente vitícola e os álcoois bruto e vínico retificado.

3.1.1. Bagaço de uva

De acordo com o Regulamento (CE) nº 491/2009 [9], o bagaço de uva é definido como o resíduo da prensagem de uvas frescas, fermentado ou não.

O bagaço é o principal subproduto da vinificação e é composto por três constituintes diferentes: grainhas, folhelhos e engaços.

Se for obtido de vinhos tintos, é designado bagaço fermentado com pouco teor de açúcar, se, por outro lado, for obtido de vinhos brancos, então o bagaço de uva não é totalmente fermentado apresentando um elevado teor de açúcares e é designado bagaço fresco [10].

Na Destilaria o bagaço de uva é valorizado pela extração de tartarato de cálcio e pela produção de álcool.

A grainha é a pevide do bago da uva.

Na Destilaria a grainha é separada do folhelho e do engaço, pelo processo de produção de lavagem e processamento de bagaço de uva, para que seja utilizada no fabrico de óleo alimentar.

O folhelho é a pele da uva e o engaço é a parte lenhosa do cacho que serve de suporte aos bagos da uva.

Na Destilaria o folhelho e o engaço resultam do processo de produção de lavagem e processamento de bagaço de uva em conjunto e são utilizados como biocombustível para alimentar a caldeira de produção de vapor e a fornalha.

3.1.2. Borra de vinho

Segundo o Regulamento (CE) nº 491/2009 [9], a borra de vinho é definida como o resíduo que fica depositado nos recipientes que contenham vinho (após fermentação) ou mosto de uvas aquando da sua armazenagem ou após algum tratamento autorizado, bem como o resíduo obtido pela filtração ou centrifugação destes produtos.

Na Destilaria a borra de vinho é valorizada pela extração de tartarato de cálcio e pela produção de aguardente vitícola ou álcool.

3.1.3. Tartarato de cálcio

Os sarros são resíduos de vinhos que se acumulam nas paredes dos recipientes que os contenham e são constituídos, essencialmente, por bitartarato de potássio e tartarato de cálcio [11].

Na Destilaria é obtido tartarato de cálcio a partir do bagaço de uva e da borra de vinho por acidificação e posterior adição de carbonato de cálcio. Depois de embalado é enviado para uma unidade de fabricação de ácido tartárico.

3.1.4. Aguardente vitícola

Segundo o Regulamento (CE) nº 110/2008 [12], designa-se aguardente vitícola uma bebida espirituosa obtida exclusivamente por destilação de borras de vinho.

Na Destilaria a aguardente vitícola apresenta um teor alcoólico de 77% em volume.

3.1.5. Álcool Bruto

Na Destilaria o álcool bruto apresenta um teor alcoólico de 92% em volume e é obtido através da destilação do líquido de lavagem do bagaço obtido no processo de lavagem e processamento de bagaço de uva.

3.1.6. Álcool Vínico Retificado

Na Destilaria o álcool vínico retificado apresenta um teor alcoólico de 96% em volume e é obtido através da destilação do líquido de lavagem do bagaço e/ou da destilação de aguardente vitícola de qualidade inferior.

3.2. Lavagem e processamento de bagaço de uva

Segue-se a descrição do processo de lavagem e processamento de bagaço de uva que está apresentado em diagrama de blocos simplificado na Figura 12 e os respetivos equipamentos apresentados nas Figuras 13.1 e 13.2.

Matéria-prima: bagaço de uva fermentado e fresco (não está totalmente fermentado)

Quando a matéria-prima chega à Destilaria, é retirada uma amostra (superior a 250 g) para análise do teor alcoólico no laboratório de controlo de qualidade e é guardada num saco de plástico fechado, identificado com o nome do fornecedor, a data de receção, a quantidade total no camião e o número do DA (Documento de Acompanhamento de transporte de produtos vitivinícolas).

A matéria-prima é armazenada em silos sendo disposta em várias camadas fortemente prensadas de forma a minimizar os espaços de ar e é coberta com um plástico para que não fique exposta ao ambiente externo. Durante a ensilagem é indispensável que o bagaço fresco fermente, a fim de que haja transformação do açúcar em álcool.

O bagaço fermentado, Figura 5, é depois transportado por uma telescópica para o tégão de receção que na sua base tem dois sem-fins, que transportam o bagaço para o

tapete da banda difusora para ser submetido a uma lavagem em contracorrente com o rescaldo da destilação de piquetas (a descrição de piquetas encontra-se mais à frente nesta página), Figura 6. O rescaldo entra na banda a aproximadamente 85°C e não apresenta teor alcoólico.



Figura 5- Amostra de bagaço fermentado.



Figura 6- Amostra de rescaldo da destilação de piquetas.

A banda difusora trabalha com injeção indireta de vapor sobreaquecido, à pressão de 1,96 bar e temperatura de 120°C, para retirar mais eficazmente a riqueza tartárica do bagaço e por cada quilograma de bagaço de uva que entra na banda corresponde a um litro de rescaldo.

O comprimento da banda difusora da Destilaria é de 30 m, o tapete do bagaço tem cerca de 27 m e a velocidade em condições normais é igual a 6,7 m/h logo calculando o tempo de lavagem do bagaço obtemos aproximadamente 4 horas.

Antes de entrar na banda difusora, o bagaço apresenta riqueza alcoólica e tartárica e quando entra em contacto com o líquido de lavagem (rescaldo da destilação de piquetas), através do processo de difusão, este extrai suavemente a riqueza alcoólica e tartárica contidas no bagaço, dando origem a um caldo rico em teor alcoólico (5%) e tartárico.

Este caldo é denominado piquetas. Piquetas é um termo espanhol que tem o mesmo significado que água-pé em Portugal mas para não confundir os funcionários com a água-pé proveniente dos silos o termo utilizado na Destilaria é piquetas apesar de no quadro da secção da banda difusora, Figura 7, estar descrito como água-pé.

Na Figura 7 observa-se o funcionamento mais detalhado da banda difusora.

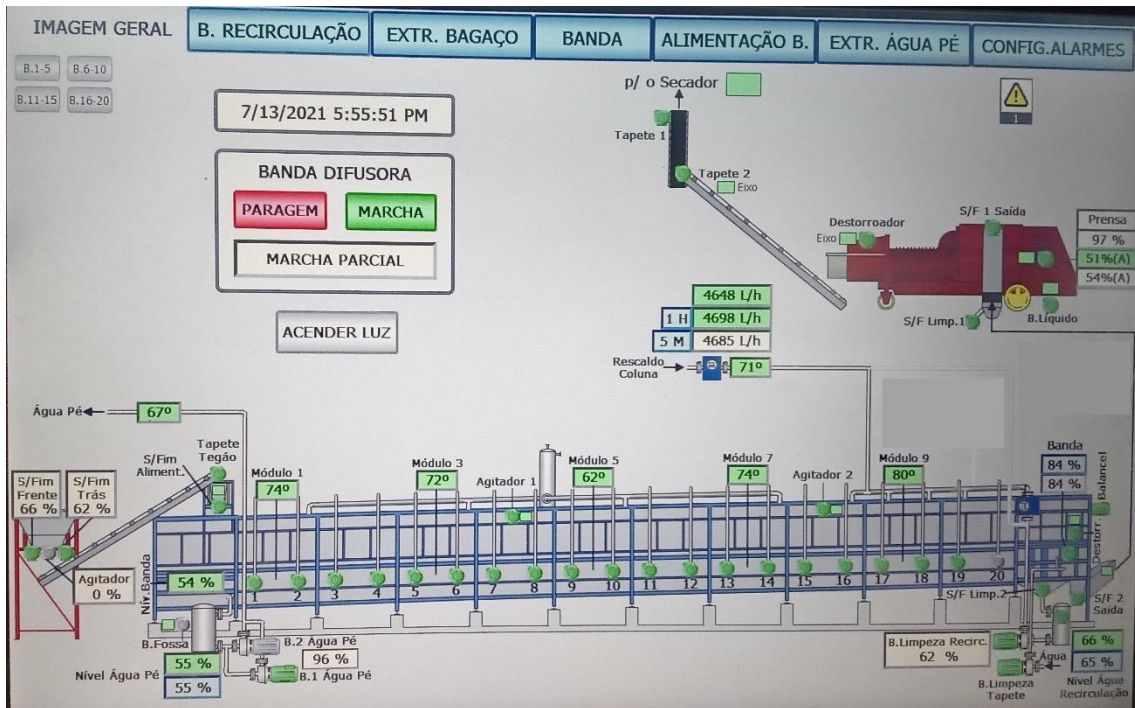


Figura 7- Quadro da secção da banda difusora da Destilaria.

As piquetas, Figura 8, obtidas são armazenadas em depósitos e posteriormente enviadas aos destiladores para obtenção de álcool bruto ou de álcool vínico retificado.

Nesta fase do processo obtém-se ainda o bagaço lavado, Figura 9, retirado pela parte final da banda, que se apresenta desalcoolizado e ainda com alguma riqueza tartárica (o ideal era que não tivesse nenhuma), e é transportado logo de seguida para uma prensa através de um sem-fim, onde ocorre o processo de prensagem para remover a maior parte da água existente. Esta água segue para a secção de produção de tartaratos da Destilaria.



Figura 8- Amostra de piqueta.



Figura 9- Amostra de bagaço lavado.

Depois da prensagem o bagaço é transportado através de um tapete rolante para o secador rotativo onde se processa a secagem, utilizando ar quente gerado na fornalha.

Resultante deste processo obtém-se o bagaço seco que é enviado para a etapa seguinte e o ar húmido, que para poder ser libertado para a atmosfera, é enviado para um sistema de quatro ciclones com o objetivo de retirar partículas de menor dimensão (poeiras), estas vão alimentar a fornalha.

Por fim temos a crivagem do bagaço seco onde se dá a separação da grainha do folhelho e engaço. O folhelho e o engaço, Figura 10, são utilizados como biocombustível na caldeira de produção de vapor da Destilaria e na fornalha para a secagem do próprio bagaço. A grainha, Figura 11, é transportada por via pneumática para o silo de armazenagem, para posteriormente ser vendida para uma unidade de extração de óleo alimentar.



Figura 10- Amostra de folhelho e engaço.



Figura 11- Amostra de grainha.

Apresentam-se, de seguida, o diagrama de blocos simplificado na Figura 12 e os principais equipamentos deste processo nas Figuras 13.1 e 13.2.

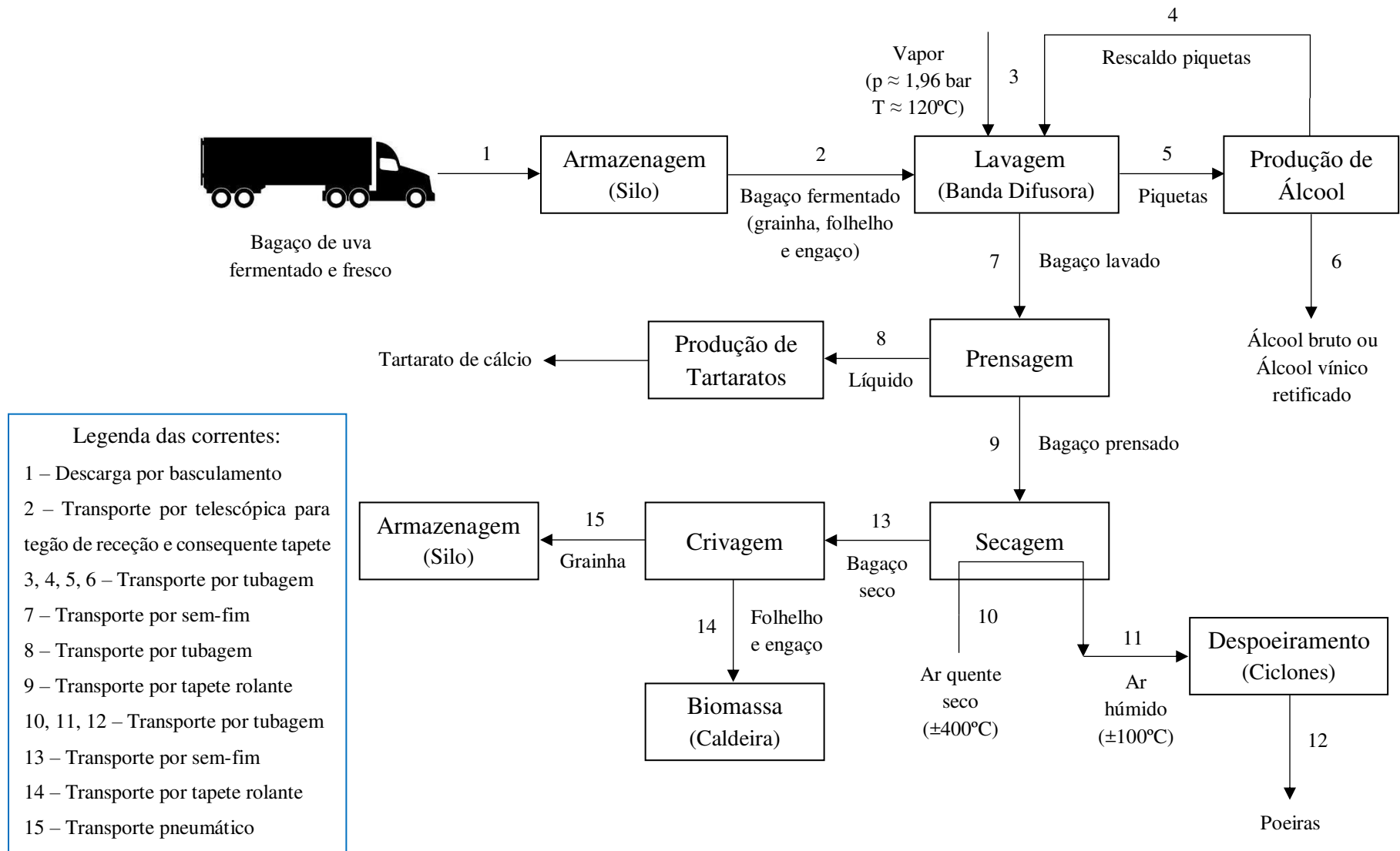


Figura 12- Diagrama de blocos simplificado do processo de lavagem e processamento de bagaço de uva.



A: Armazenamento de bagaço no silo



B: Tegião de receção



C: Transporte de bagaço para o tegião de receção



D: Banda difusora



E: Prensa



F: Transporte de bagaço para o secador

Figura 13. 1- Principais equipamentos do processo de lavagem e processamento de bagaço de uva.



G: Secador



H: Ciclones



I: Crivo



J: Folhelho e engaço para biomassa



K: Caldeira



L: Transporte pneumático da grainha para o silo

Figura 13. 2- Principais equipamentos do processo de lavagem e processamento de bagaço de uva.

3.3. Produção de tartarato de cálcio

Segue-se a descrição do processo de produção de tartarato de cálcio que está apresentado em diagrama de blocos simplificado na Figura 15 e os respetivos equipamentos apresentados nas Figuras 16.1 e 16.2.

Matéria-prima: rescaldo da destilação de borra de vinho ou rescaldo da destilação de piquetas

Aquando da destilação de borra de vinho para obter aguardente vitícola ou da destilação de piquetas para obter álcool piquetas, o rescaldo proveniente de cada destilação é enviado à secção de produção de tartaratos da Destilaria para se obter tartarato de borra ou tartarato de piquetas. Na Figura 14 pode-se observar que o tartarato de cálcio proveniente de piquetas é mais claro e com granulometria mais fina do que o de amostra de borra.



Figura 14- Amostra de tartarato de borra (à esquerda) e de tartarato de piquetas (à direita).

Inicialmente o rescaldo, aproximadamente a 100°C, é bombeado para uma bateria de 9 tanques, todos com agitação.

O primeiro tanque é o tanque de hidrólise onde é adicionado H_2SO_4 (Ácido sulfúrico) concentrado a 98% para dissolver o $KC_4H_5O_6$ (Bitartarato de potássio) e o pH baixa aproximadamente de 4,7 para aproximadamente 2,2.

No segundo tanque ocorre a neutralização com a adição de $CaCO_3$ (Carbonato de cálcio) aquoso de concentração não especificada para formar os cristais de $CaC_4H_4O_6$

(Tartarato de cálcio) através da reação do ião cálcio do CaCO_3 com o ião tartarato, e o pH altera-se para um valor de aproximadamente 4,5.

Seguem-se dois tanques de homogeneização, os tanques 3 e 4, onde já se pode observar alguns cristais de tartarato de cálcio. A passagem da calda entre os primeiros 4 tanques dá-se por equilíbrio de nível e entre os restantes tanques é por controlo manual.

Os restantes tanques, do 5 ao 9, são concentradores de precipitado munidos de hidrociclones que separam o líquido das partículas de tartarato. O líquido proveniente do hidrociclone é enviado para o tanque anterior e a calda concentrada em partículas é bombeada para o hidrociclone do tanque seguinte e assim sucessivamente até o precipitado do tanque 9 ser enviado para a centrifugadora.

No processo de centrifugação, o rescaldo líquido é enviado para a ETAR (Estação de Tratamento de Águas Residuais) e os cristais de tartarato de cálcio húmidos seguem para o secador rotativo com queimador de gás. O vapor de água resultante da secagem segue para o ventilador de extração.

Por fim, o tartarato de cálcio seco é transportado por via pneumática para o “big – bag” e armazenado, para posteriormente ser vendido para uma unidade de fabricação de ácido tartárico.

Apresentam-se, de seguida, o diagrama de blocos simplificado na Figura 15 e os principais equipamentos do processo nas Figuras 16.1 e 16.2.

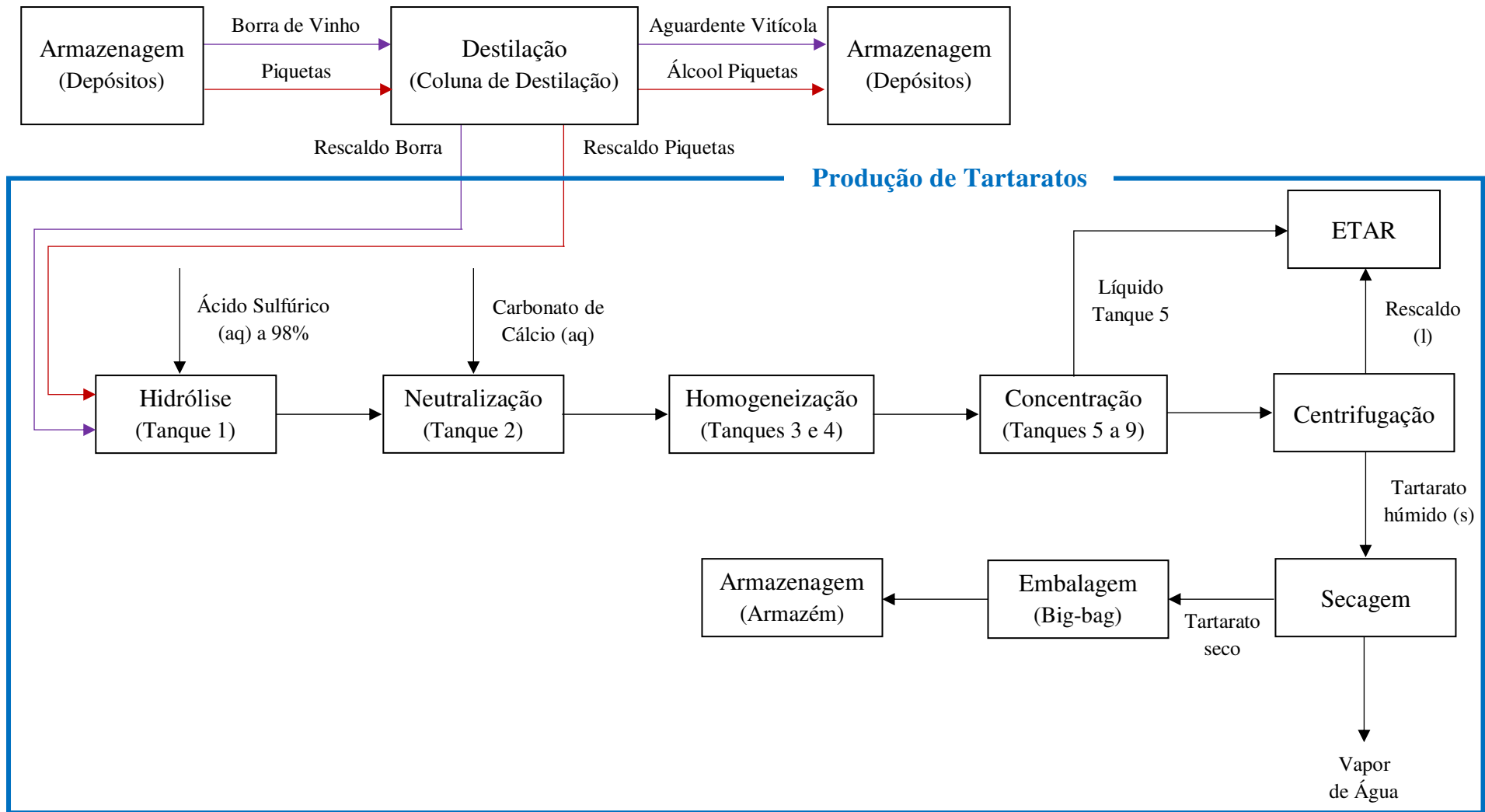


Figura 15- Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de tartarato de cálcio.



A: Depósitos de armazenagem



B: Coluna de destilação das piquetas (à esquerda) e das borras de vinho (à direita)



C: Tanque de hidrólise (à direita) e tanque de neutralização (à esquerda)



D: Tanque de homogeneização



E: Concentrador de precipitado munido de hidrociclone



F: Centrifugadora

Figura 16. 1- Principais equipamentos do processo de produção de tartarato de cálcio.



G: ETAR



H: Secador com queimador de gás



I: Ventilador de extração



J: Transporte pneumático do tartarato para o “big-bag”



K: Armazém

Figura 16. 2- Principais equipamentos do processo de produção de tartarato de cálcio.

3.4. Produção de aguardente vitícola

Segue-se a descrição do processo de produção de aguardente vitícola que está apresentado em diagrama de blocos simplificado na Figura 18.

Matéria-prima: borra de vinho

Quando a matéria-prima dá entrada na Destilaria, é retirada uma amostra (750 mL) e guardada numa garrafa de vidro fechada com uma rolha de cortiça identificada com o nome do fornecedor, a data de receção, a quantidade total na cisterna e o número do DA.

A amostra segue para análise no laboratório de controlo de qualidade para determinar a sua qualidade para, conseqüentemente, definir o depósito destino de armazenagem.

Na Figura 17 observa-se uma amostra de borra de vinho tinto.



Figura 17- Amostra de borra de vinho.

Inicialmente, a borra de vinho é bombeada do depósito de armazenagem para a coluna de destilação de borra para se dar início à destilação.

Esta coluna tem três entradas e duas saídas.

A entrada principal (meio da coluna) é a alimentação da borra de vinho, a segunda entrada (base da coluna) é a de injeção direta de vapor saturado à pressão de 2,5 bar e

temperatura de 127°C e a terceira entrada (topo da coluna) corresponde à recirculação proveniente dos condensadores.

Em relação às saídas têm-se o destilado (topo da coluna), designado por aguardente vitícola e que apresenta um teor alcoólico cerca de 77% vol e o rescaldo (base da coluna) que se apresenta desalcoolizado.

A aguardente vitícola é armazenada em depósitos mediante a sua qualidade. Se for de qualidade inferior será utilizada como alimentação no processo de produção de álcool vínico retificado, se for de qualidade superior tem como fim a certificação.

O rescaldo segue para a secção de produção de tartaratos da Destilaria.

Apresenta-se, de seguida, o diagrama de blocos simplificado na Figura 18.

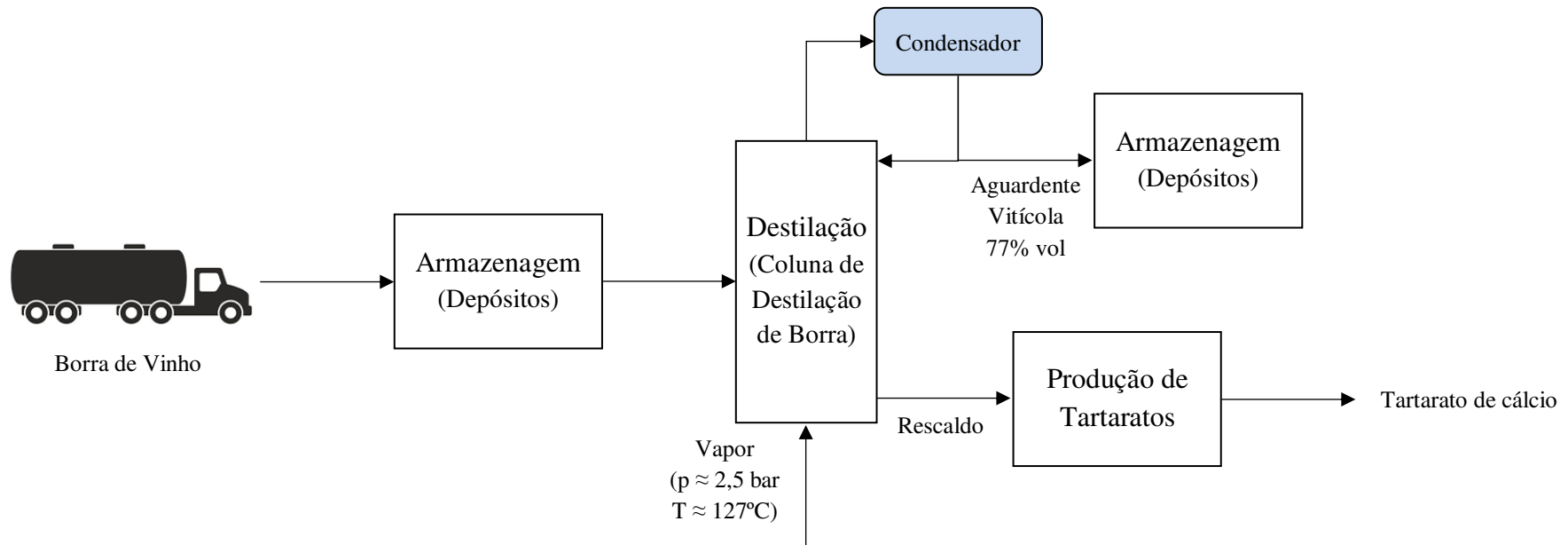


Figura 18- Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de aguardente vitícola.

3.5. Produção de álcool bruto e álcool vínico retificado

Segue-se a descrição dos processos de produção de álcool bruto e de álcool vínico retificado que estão apresentados em diagrama de blocos simplificado na Figura 19.

Matéria-prima: piquetas (álcool bruto) e aguardente vitícola de qualidade inferior e/ou álcool bruto (álcool vínico retificado)

Para a produção de álcool bruto têm-se como matéria-prima as piquetas, resultantes do processo de lavagem de bagaço de uva na banda difusora, que são bombeadas para a coluna de destilação de piquetas.

Esta coluna tem três entradas e duas saídas.

A entrada principal (meio da coluna) é a alimentação das piquetas, a segunda entrada (base da coluna) é a de injeção indireta de vapor saturado através de um ebulidor à pressão de 2,8 bar e temperatura de 131°C e a terceira entrada (topo da coluna) corresponde à recirculação proveniente dos condensadores.

Em relação às saídas têm-se o destilado (topo da coluna), designado por álcool bruto e que apresenta um teor alcoólico cerca de 92% vol e o rescaldo (base da coluna) que se apresenta desalcoholizado.

O rescaldo segue para a banda difusora onde se dá a lavagem de bagaço de uva.

O álcool bruto é armazenado em depósitos sendo posteriormente usado para biocombustíveis ou para obtenção de álcool vínico retificado.

A produção de álcool vínico retificado realiza-se através do processo de destilação fracionada em contínuo, à pressão atmosférica, utilizando três colunas de destilação, a hidrosetora, a retificadora e a desmetilizadora, e têm-se como matéria-prima apenas álcool bruto, apenas aguardente vitícola de qualidade inferior ou as duas em conjunto.

Todas as colunas estão equipadas com condensadores tubulares e a entrada de vapor é de forma direta na hidrosetora e de forma indireta nas restantes. Quando a injeção é de forma direta, o vapor entra diretamente na coluna, estando assim, em contacto direto com a mistura de alimentação enquanto que na injeção de forma indireta, o vapor não está diretamente em contacto com a corrente de alimentação sendo utilizado um ebulidor onde a mistura de alimentação é aquecida e vaporizada.

Inicialmente, a matéria-prima é bombeada para a entrada de alimentação da primeira coluna de destilação, designada por hidroseletora. Esta coluna trabalha com injeção direta de vapor, à pressão de 2,6 bar e temperatura de 129°C.

Na hidroseletora ocorre uma diluição com água para diminuir o teor alcoólico e, desta forma, facilitar a separação dos álcoois superiores (2-butanol, propanol, isobutanol, álcool alílico, n-butanol, 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol). No topo da coluna, os álcoois mais voláteis (etanal, acetato de etilo e metanol) condensam após passarem nos condensadores e voltam a entrar no topo da coluna. Na base da coluna, concentram-se os compostos orgânicos menos voláteis que seguem para a segunda coluna de destilação, designada por retificadora.

Na retificadora retifica-se o álcool, isto é, retira-se todas as impurezas possíveis e aumenta-se o teor alcoólico. Esta coluna é a que tem um maior número de pratos e trabalha com injeção indireta de vapor, à pressão de 2,6 bar e temperatura de 129°C.

O rescaldo (base da coluna) da retificadora segue para um pequeno depósito e posteriormente mais ou menos 50% é reintroduzido na hidroseletora e o restante é enviado para a ETAR.

O destilado da retificadora (topo da coluna), rico em metanol e etanol, segue para a terceira e última coluna de destilação, designada por desmetilizadora.

A desmetilizadora trabalha com injeção indireta de vapor, à pressão de 2,5 bar e temperatura de 127°C e tem como objetivo retirar o metanol.

Como o metanol é mais volátil que o etanol, volatiliza, condensa nos condensadores e segue para o depósito de armazenagem de metanol, enquanto que o etanol sai na base da coluna, apresentando um teor alcoólico cerca de 96% vol, e segue para o depósito de produção de álcool. Posteriormente seguirá para o depósito de armazenagem de álcool vínico retificado se a sua qualidade estiver em conformidade através de análise no laboratório de controlo de qualidade da Destilaria.

Apresenta-se, de seguida, o diagrama de blocos simplificado na Figura 19.

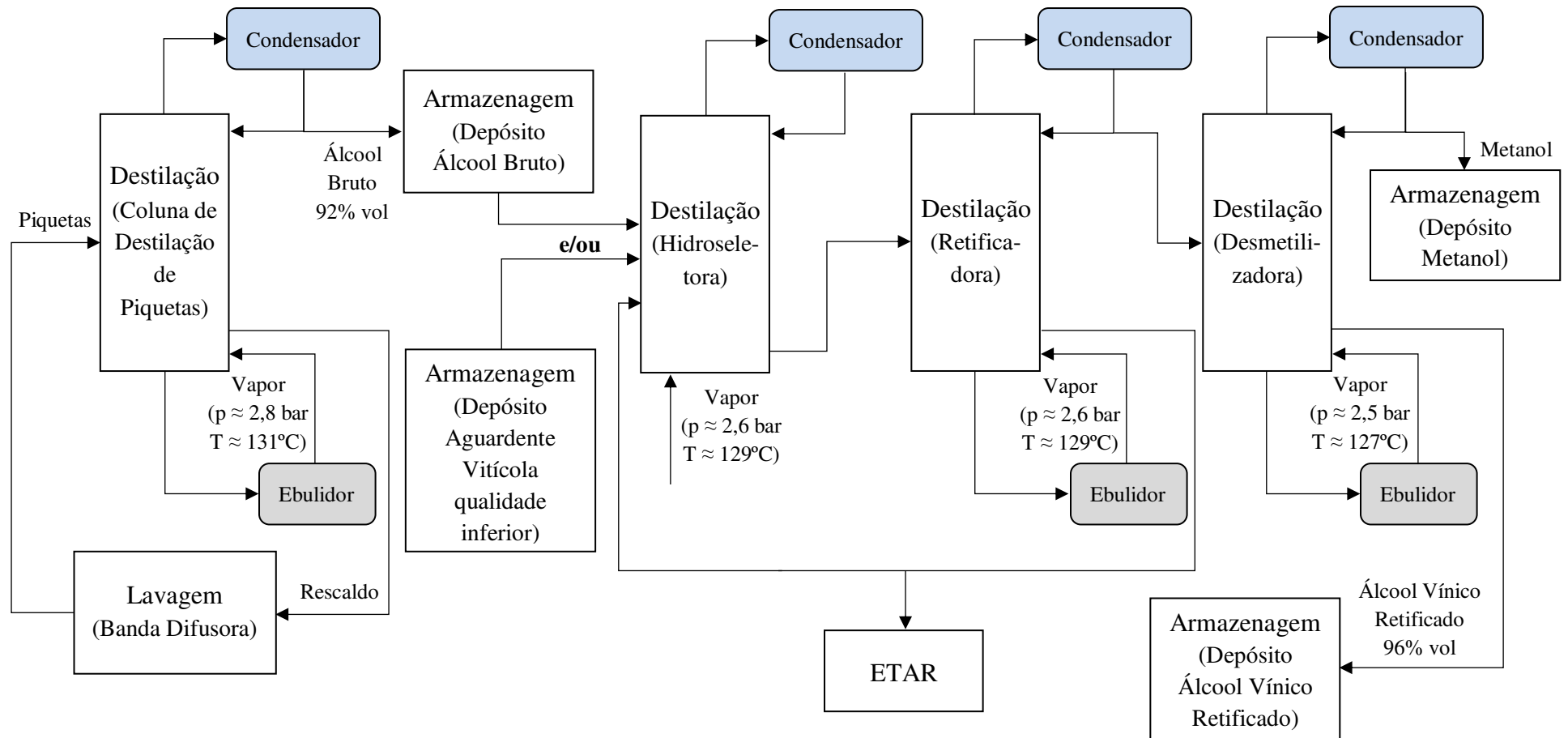


Figura 19- Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de álcool bruto e de álcool vínico retificado.

3.6. Processos de produção

Neste subcapítulo é apresentado, na Figura 20, um diagrama de blocos simplificado e resumido que apresenta todos os processos de produção descritos nos subcapítulos anteriores.

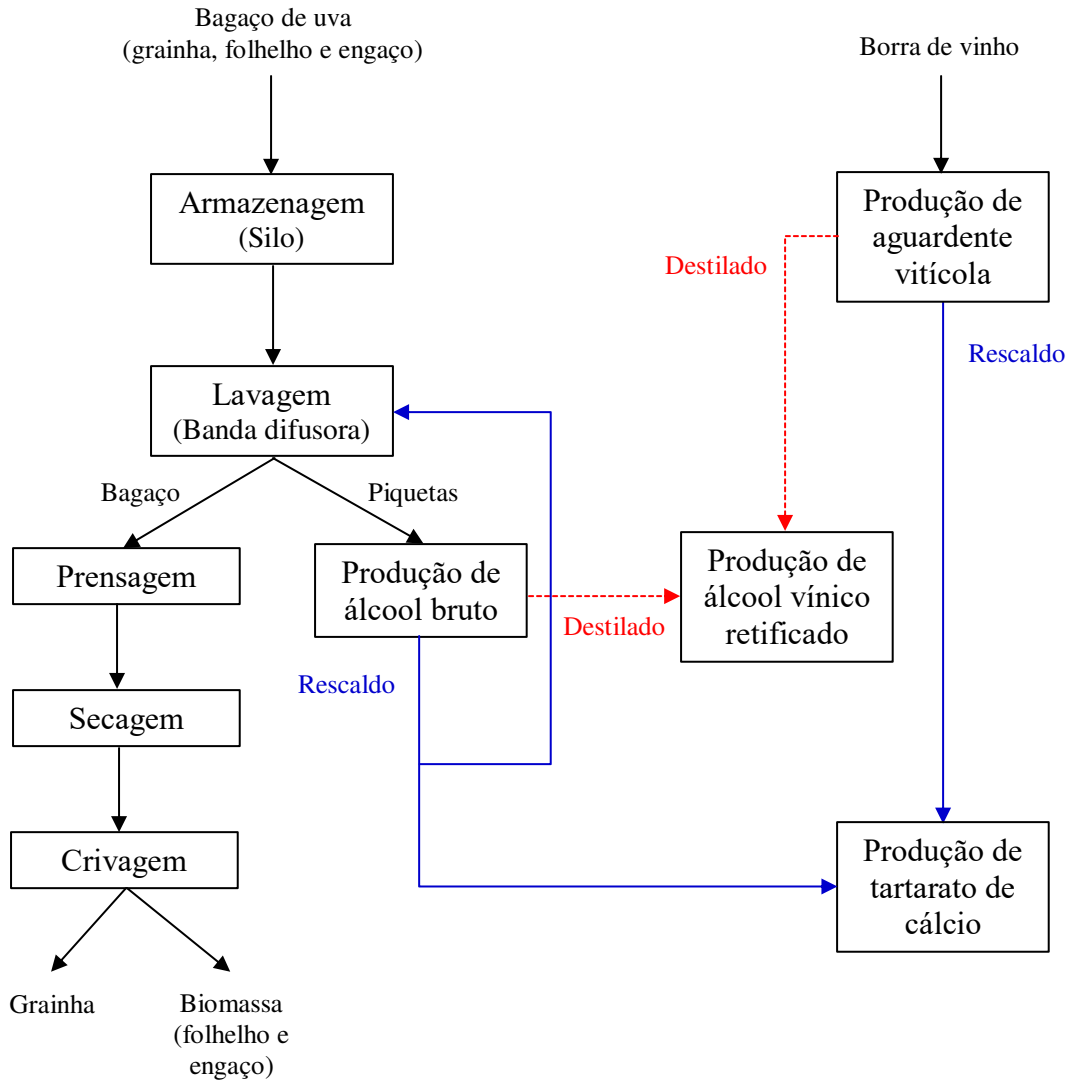


Figura 20- Diagrama de blocos simplificado e resumido de todos os processos de produção apresentados: linha azul – rescaldo; linha tracejado vermelho (pode ou não acontecer) – destilado.

4. Análises no laboratório de controlo de qualidade

Este capítulo destina-se à apresentação de todos os procedimentos experimentais das várias análises realizadas a diferentes amostras no laboratório de controlo de qualidade da Destilaria Ferreira Gomes & Filhos ao longo deste estágio e está organizado em subcapítulos.

O subcapítulo 4.1 apresenta as análises feitas ao processo de lavagem e processamento de bagaço de uva. Os subcapítulos 4.2 e 4.3 apresentam as análises realizadas às amostras de borras de vinho e de tartaratos de cálcio, respetivamente. Por fim, no subcapítulo 4.4 apresentam-se as análises feitas a amostras de piquetas, recolhidas no início da banda difusora, para o estudo preliminar da implementação e calibração de dois métodos de análise no espectrofotómetro NIRS.

As análises dos subcapítulos 4.1 e 4.2 são realizadas diariamente ao contrário das análises dos restantes capítulos que só foram implementadas no laboratório de controlo de qualidade da Destilaria no decurso deste estágio.

Para os primeiros três subcapítulos é apresentado, sempre que possível, um exemplo ou um valor médio para cada análise, sendo que o tratamento de resultados, apresentado no capítulo seguinte, só é feito para o subcapítulo 4.4.

4.1. Lavagem e processamento de bagaço de uva

No acompanhamento deste processo foram feitas análises às seguintes amostras: piqueta do início da banda difusora, rescaldo da coluna de destilação de piquetas que alimenta a banda difusora, grainha e bagaço de uva à entrada e à saída da banda difusora e à saída da prensa.

4.1.1. Determinação do teor alcoólico com ebuliómetro

Esta análise foi realizada a amostras de piqueta e rescaldo, como está representado na Figura 21.

O método ebuliométrico baseia-se na quantificação da percentagem de etanol através da determinação da temperatura de ebulição da amostra, que é convertida através de um disco ebuliométrico.

Procedimento:

Inicialmente ligou-se o sistema de refrigeração e acertou-se um dos ebuliómetros ANADIL com água até à marca inferior e o outro ebuliómetro com amostra até à marca superior, como se observa na Figura 21, depois ligou-se os ebuliómetros e esperou-se que entrassem em ebulição. Com o valor constante de temperatura da água em ebulição acertou-se o zero no disco ebuliométrico, da Figura 22, na escala de temperatura (escala móvel de circunferência menor), e com o valor constante de temperatura da amostra em ebulição determinou-se o valor do teor alcoólico correspondente através da escala de teor alcoólico do disco ebuliométrico (escala de circunferência maior).

O teor alcoólico do rescaldo é igual a zero e o da piqueta ronda os 5%.



Figura 21- Determinação do teor alcoólico da piqueta com ebulliômetro.

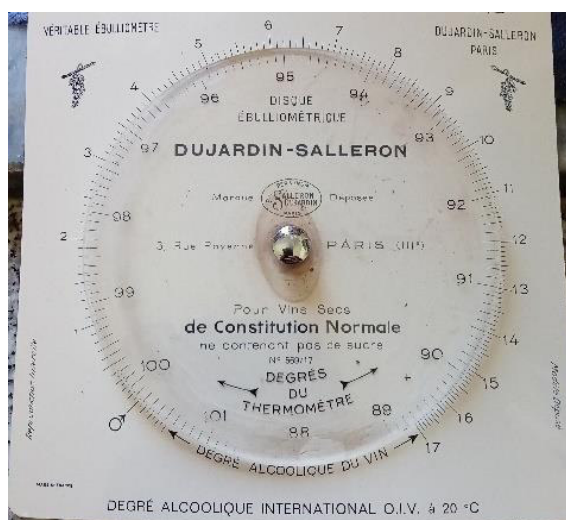


Figura 22- Disco ebulliométrico.

4.1.2. Determinação da acidez volátil e fixa pelo método de Cazenave-Ferré

Esta análise foi realizada a amostras de piqueta e rescaldo, como está representado na Figura 23.

O método de Cazenave-Ferré baseia-se na separação dos ácidos voláteis por arrastamento com vapor de água e posteriores titulações do destilado e do resíduo para se obter a acidez volátil e a acidez fixa, respetivamente.

Procedimento:

Inicialmente colocou-se no balão de Erlenmeyer superior de 500 mL do aparelho de destilação Cazenave-Ferré ANADIL 300 mL de água destilada e no borbulhador (rolha grossa de borracha) 10 mL de amostra.

De seguida ligou-se o sistema de refrigeração e o destilador de Cazenave-Ferré e deu-se início à destilação. Quando apareceu pequenas bolhas de ebulição tapou-se o orifício da rolha grossa do borbulhador.

Desligou-se o aparelho e destapou-se o orifício quando se recolheu 100 mL de destilado no balão de Erlenmeyer inferior.

Para a determinação da acidez volátil titulou-se os 100 mL de destilado recolhido com NaOH (Hidróxido de sódio) 0,1 M até cor carmim usando como indicador a fenolftaleína (5 gotas) e calculou-se a acidez volátil, expressa em gramas de ácido acético por litro, a partir dos dados da tabela do Anexo A obtendo-se a seguinte equação:

$$Acidez\ volátil\ (g/L) = \frac{V_{NaOH\ gasto} \times 3,37}{5,1} \quad (Equação\ 1)$$

Para a determinação da acidez fixa retirou-se 10 mL de amostra do borbulhador e titulou-se com NaOH 0,1 M até cor escura com espuma rosa usando como indicador a fenolftaleína (5 gotas). Mediu-se o volume restante do borbulhador para determinar o volume total e calculou-se a acidez fixa, expressa em gramas de ácido tartárico por litro, a partir dos dados da tabela do Anexo A obtendo-se a seguinte equação:

$$Acidez\ fixa\ (g/L) = \frac{V_{total}}{10} \times \frac{V_{NaOH\ gasto} \times 4,21}{5,1} \quad (Equação\ 2)$$

A acidez fixa da piqueta é maior que a do rescaldo uma vez que a riqueza tartárica do bagaço de uva está a ser transferida para o líquido de lavagem da banda difusora.



Figura 23-
Determinação da acidez
do rescaldo (à esquerda)
e da piqueta (à direita)
com o destilador de
Cazenave-Ferré.

4.1.3. Determinação do teor alcoólico com alcoómetro

Esta análise foi realizada a amostras de bagaço à entrada e à saída da banda difusora, como está representado na Figura 24.

Este método consiste na destilação simples da amostra e determinação do teor alcoólico do destilado com recurso a um alcoómetro.

Procedimento:

Pesou-se 250 g de amostra para um balão de destilação, adicionou-se 400 mL de água e agitou-se. De seguida, ligou-se o sistema de refrigeração e a manta de aquecimento e deu-se início à destilação.

Recolheu-se 250 mL de destilado e colocou-se o volume numa proveta não graduada onde de seguida, se introduziram o alcoómetro e o termómetro, como está representado na Figura 25.

Procedeu-se à leitura da temperatura e do teor alcoólico aparente e consultou-se as tabelas alcoolimétricas [13] (encontra-se um exemplo de uma tabela alcoolimétrica no Anexo B) para obter o valor de teor alcoólico real.

O bagaço de saída não apresenta teor alcoólico enquanto que o teor alcoólico do bagaço de entrada ronda os 5%.



Figura 24- Destilação de bagaço de uva.



Figura 25- Determinação do teor alcoólico com alcoómetro.

4.1.4. Determinação da acidez fixa do bagaço de uva

Esta análise foi realizada a amostras de bagaço à entrada e à saída da banda difusora.

Procedimento:

Aquando da conclusão da realização da determinação do teor alcoólico do bagaço de uva com alcoómetro, recolheu-se 10 mL do resíduo de destilação, titulou-se com NaOH 0,1 M até cor escura com espuma rosa usando como indicador a fenolftaleína (5 gotas) e calculou-se a acidez fixa a partir dos dados da tabela do Anexo A:

$$Acidez\ fixa\ (g/L) = \frac{V_{NaOH\ gasto} \times 4,21}{5,1} \quad (Equação\ 3)$$

A acidez fixa do bagaço de saída é menor que a do bagaço de entrada. O ideal era que a acidez fixa do bagaço de saída fosse igual a zero para que se pudesse aproveitar toda a riqueza tartárica presente no bagaço de uva para a produção de tartaratos de cálcio.

4.1.5. Determinação do teor de humidade

Esta análise foi realizada a amostras de grainha, bagaço à entrada da banda difusora e à saída da prensa, como está representado na Figura 26.

Procedimento:

Colocou-se um pouco de amostra na estufa Precisa HA60 espalhando o máximo possível (no caso de grainha pesou-se 3,5 g). Tapou-se a tampa e esperou-se pelo resultado final que representa a humidade residual a peso constante expressa em percentagem.

O teor de humidade de ambos os bagaços ronda os 55%.

O teor de humidade ideal da grainha é entre 8,5% e 10,5%. Isto deve-se ao facto da próxima etapa da grainha ser a extração de óleo. Se a grainha estiver muito seca não se irá conseguir extrair todo o óleo, se por outro lado, estiver muito húmida irá extrair-se óleo juntamente com água.



Figura 26- Determinação do teor de humidade na estufa do bagaço de uva (à esquerda) e da grainha (à direita).

4.2. Borrás de vinho

As seguintes análises foram feitas a amostras de borras de vinho que deram entrada na Destilaria.

4.2.1. Análise sensorial

A primeira análise é sensorial, esta pode dar uma ideia se a borra é de qualidade superior (aroma agradável tipo a fruta) ou inferior (aroma a esgoto).

Procedimento:

Anotou-se, a olho nu, a cor, a viscosidade e o aroma da borra de vinho.

4.2.2. Destilação

A segunda análise é a destilação no destilador RAYPA Enodest, representada na Figura 27.

Procedimento:

Colocou-se no recipiente do destilador RAYPA 150 mL de amostra de borra e, de seguida, ligou-se o sistema de refrigeração e o destilador e deu-se início à destilação.

Desligou-se o destilador quando se recolheu 20 mL de destilado.



Figura 27- Destilação de borra de vinho no destilador Raypa.

4.2.3. Cromatografia gasosa

Segue-se a análise mais importante, a cromatografia gasosa, porque é a que determina a qualidade da borra e consequentemente o depósito destino.

Procedimento:

Com os 20 mL de destilado de borra obtidos na análise anterior, preparou-se o frasco do cromatógrafo. Para a preparação do frasco, Figura 28, adicionaram-se 100 μ L de solução de padrão interno (composto por 50 mL de água destilada, 50 mL de álcool etílico absoluto e 0,68 mL de 4-metil-2-pentanol para 100 mL) e 1000 μ L de destilado de

borra e agitou-se. De seguida, colocou-se o frasco no seu devido lugar no cromatógrafo gasoso PerkinElmer Clarus 480 com Autosampler, Figura 29.

Mediu-se o teor alcoólico do destilado com um densímetro digital Anton Paar Snap 51, Figura 30, e deu-se início à análise através do computador que está conectado com o cromatógrafo.



Figura 28-
Frasco do
cromatógrafo.



Figura 29- Cromatógrafo gasoso.



Figura 30-
Densímetro
digital.

Depois de concluída a análise (demora cerca de 8 minutos), obteve-se o cromatograma onde foram identificados os picos: etanal, acetato de etilo, metanol, etanol, 2-butanol, propanol, isobutanol, álcool alílico, n-butanol, padrão interno (PI), 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol.

Na Figura 31 está representado, como exemplo, um cromatograma de uma aguardente de borra de vinho de qualidade superior, uma vez que as concentrações dos componentes apresentados na Tabela 1 estão dentro dos limites de acordo com o Decreto-lei do Diário da República de 08/02/2010 [14].

Tabela 1- Concentrações (em g/hL) de alguns componentes presentes numa amostra de aguardente de borra de vinho.

Componente	Decreto-lei	Amostra de aguardente de borra de vinho
Acetato de etilo	≤ 100	40,70
2-Butanol	≤ 4	0,77
Álcool alílico	≤ 1,5	0,78
n-Butanol	≤ 1,7	1,05

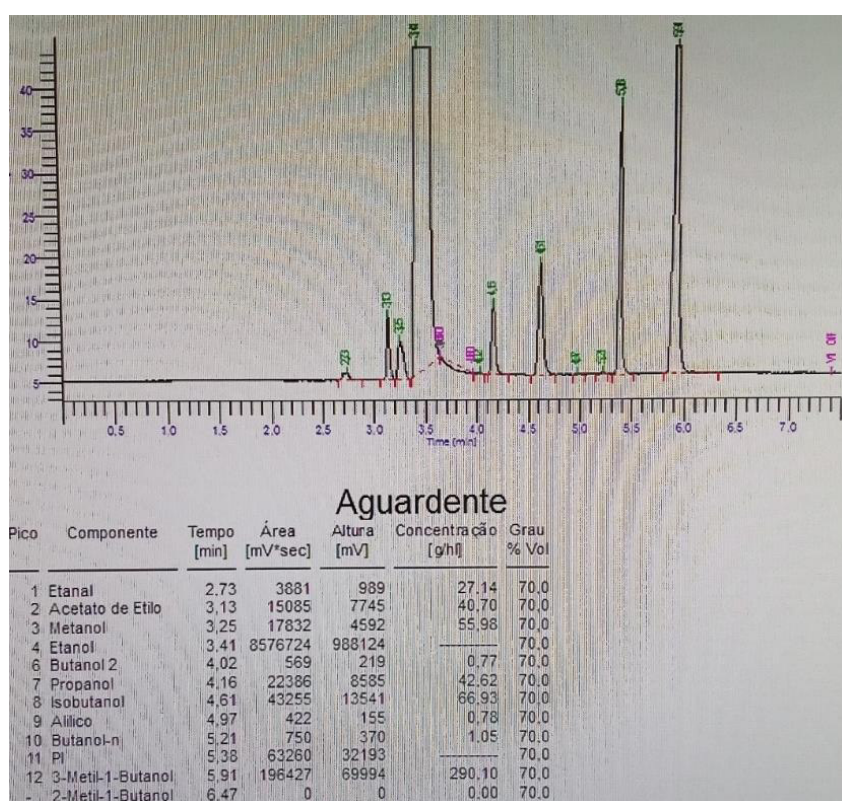


Figura 31- Cromatograma de uma aguardente de borra de vinho.

4.2.4. Determinação do teor alcoólico com alcoómetro

A última análise é a determinação do teor alcoólico com alcoómetro.

Na Figura 32 está representada a destilação de borra de vinho sendo o procedimento igual ao procedimento 4.1.3.

O valor médio do teor alcoólico da borra de vinho ronda os 8-10%.



Figura 32- Destilação de borra de vinho.

4.3. Tartaratos de cálcio

As seguintes análises foram feitas a amostras de tartarato de cálcio resultantes do processo de produção de tartarato de cálcio da Destilaria.

4.3.1. Determinação do teor de ácido tartárico total pelo método de Goldenberg

Procedimento:

Pesou-se 6 g de amostra de tartarato de cálcio e deitou-se num copo de 150 mL.

Juntou-se 18 mL de HCl (Ácido clorídrico) a 20% e 18 mL de água destilada.

Misturou-se muito bem desfazendo com cuidado todos os grumos e depois com esguicho de água destilada arrastou-se para o fundo todas as partículas aderentes à parede do copo.

Deixou-se em repouso durante 2 horas à temperatura ambiente.

Transferiu-se tudo para um balão volumétrico de 100 mL lavando bem o copo com esguicho e completou-se o volume.

Homogeneizou-se e filtrou-se em filtro de pregas seco.

Do filtrado pipetou-se 50 mL para um copo de 200 a 300 mL.

Juntou-se lentamente 10 mL de solução de K_2CO_3 (Carbonato de potássio) a 660 g/L.

Foi à placa elétrica a ferver lentamente para libertar o CO_2 (Dióxido de carbono), de princípio a espuma foi de bolhas muito pequenas mas terminada a expulsão de CO_2 a espuma de ebulição foi de bolhas grandes, em geral chegam 10 a 15 minutos de tempo de ebulição.

Transferiu-se tudo para um balão volumétrico de 100 mL lavando com esguicho, deixou-se arrefecer e completou-se o volume.

Homogeneizou-se e filtrou-se em filtro de pregas seco.

Do filtrado pipetou-se 50 mL (1,5 g de tartarato) para uma cápsula de porcelana e evaporou-se em banho-maria.

Dissolveu-se o resíduo em 5 mL de água destilada fervente e juntou-se 4 mL de $C_2H_4O_2$ (Ácido acético glacial) que correu gota a gota pelas paredes da cápsula para as lavar.

Misturou-se e agitou-se vivamente e cuidadosamente na placa durante 5 minutos e deixou-se de um dia para o outro.

Juntou-se 100 mL de álcool puro e agitou-se na placa durante 5 minutos para o precipitado se tornar granuloso e cristalino e deixou-se depositar.

Filtrou-se em cadinho de vidro G_4 passando o produto para o cadinho e lavando a cápsula e o cadinho com álcool puro pelo menos 8 a 10 vezes com 10 mL de cada vez.

Depois colocou-se o cadinho dentro de um copo com ± 400 mL de água destilada, foi a ferver para dissolver o bitartarato de potássio e titulou-se fervendo com NaOH 0,25 M até cor carmim usando como indicador a fenolftaleína (8 gotas).

Multiplicou-se o volume gasto de NaOH por 2,5 e o produto expressa o ácido tartárico correspondente a 100 g de matéria.

Esta análise foi realizada em dezasseis ensaios tendo-se obtido um valor médio de 40,1% e desvio padrão igual a 5,7%.

4.3.2. Dosagem de ácido tartárico no estado de bitartarato

Procedimento:

Em balão de 500 mL introduziu-se 2,350 g de amostra de tartarato de cálcio, juntou-se cerca de 400 mL de água destilada e ferveu-se cerca de 5 minutos.

Deixou-se arrefecer e perpez-se o volume.

Homogeneizou-se e filtrou-se em material seco.

Do filtrado pipetou-se 250 mL (=1,175 g de tartarato) para um copo de 500 a 600 mL.

Ferveu-se e titulou-se fervendo com NaOH 0,25 M até cor carmim usando como indicador a fenolftaleína (8 gotas).

Multiplicou-se o volume gasto de NaOH por 4 e o produto expressa a percentagem de bitartarato de potássio da amostra.

Esta análise foi somente realizada uma vez tendo-se obtido o valor de 0,4%.

4.4. Implementação e calibração de método de análise no espectrofotómetro NIRS

As seguintes análises foram realizadas a amostras de piqueta recolhidas no início da banda difusora.

4.4.1. Determinação da riqueza tartárica em piquetas por espectrofotometria UV/VIS

A - Preparação de reagentes

- Reagente 1

Pesou-se 17 g de AgNO₃ (Nitrato de prata) num copo. Adicionou-se 100 mL de água destilada e aqueceu-se para dissolver. Transferiu-se para um balão volumétrico de 1 L. Adicionou-se 300 mL de C₂H₄O₂ e perfazeu-se com água destilada.

- Reagente 2

Pesou-se 10 g de NH_4VO_3 (Metavanadato de amónio) num copo.

Pesou-se 54 g de $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ (Acetato de sódio) noutra copo.

Pesou-se 6,2 g de NaOH num terceiro copo. Adicionou-se 30 mL de água destilada e aqueceu-se para dissolver.

Adicionou-se num balão volumétrico de 1 L, 200 mL de água destilada e os reagentes pesados e perpez-se com água destilada.

B - Elaboração da curva de calibração do espectrofotómetro

Preparou-se 5 soluções diferentes de ácido tartárico, de concentração conhecida, compreendidas na faixa entre 1,0 e 3,0 g/L.

Para cada solução procedeu-se do seguinte modo:

Pipetou-se 5 mL da solução e transferiu-se para um tubo de ensaio esmerilado com rolha.

Adicionou-se 7,5 mL do Reagente 1 e 0,5 g de carvão ativado descolorante.

Agitou-se energicamente durante uns segundos.

Adicionou-se 7,5 mL do Reagente 2 e agitou-se de novo.

Filtrou-se o conteúdo usando um filtro de pregas. As primeiras frações do filtrado não foram tomadas para fazer a medição.

Recolheu-se 10 mL de filtrado e transferiu-se para uma cuvete de quartzo, Figura 34, e procedeu-se à medição da absorvância no espectrofotómetro UV/VIS de feixe simples HALO SB-10, Figura 33, a um comprimento de onda de 535 nm contra um branco de água destilada.

Na Figura 35 observa-se um exemplo de uma medição obtida.

No final, com os 5 valores de absorvância medidos, preparou-se a reta de calibração para obter a seguinte equação:

$$\text{Riqueza tartárica (g/L)} = (a + b \times \text{abs}_{535 \text{ nm}}) \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo:

a e b → valores obtidos na equação da reta de calibração;

abs → absorvância medida no espectrofotómetro UV/VIS a um comprimento de onda de 535 nm.



Figura 33- Espectrofotómetro UV/VIS.



Figura 34- Compartimento de cuvetes do espectrofotómetro UV/VIS.

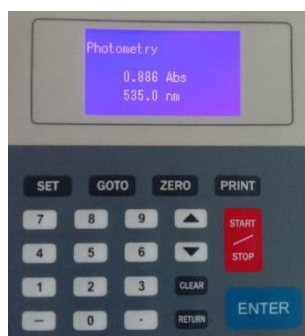


Figura 35- Leitura de resultado no espectrofotómetro UV/VIS.

C - Análise da riqueza tartárica em piquetas

Pipetou-se 10 mL de amostra de piqueta para uma proveta esmerilada de 100 mL com rolha.

Adicionou-se 1,5 mL de H₂SO₄ (Ácido sulfúrico).

Perfazeu-se com água destilada e agitou-se.

Pipetou-se 5 mL da solução e transferiu-se para um tubo de ensaio esmerilado com rolha.

Adicionou-se 7,5 mL do Reagente 1 e 0,5 g de carvão ativado descolorante.

Agitou-se energicamente durante uns segundos.

Adicionou-se 7,5 mL do Reagente 2 e agitou-se de novo.

Filtrou-se o conteúdo usando um filtro de pregas. As primeiras frações do filtrado não foram tomadas para fazer a medição.

Recolheu-se 10 mL de filtrado e transferiu-se para uma cuvete de quartzo e procedeu-se à medição da absorvância no espectrofotómetro UV/VIS a um comprimento de onda de 535 nm contra um branco de água destilada.

Procedeu-se ao cálculo da riqueza tartárica da seguinte forma:

$$\text{Riqueza tartárica (g/L)} = (a + b \times \text{abs}_{535 \text{ nm}}) \times f_d \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:

a e b → valores obtidos na equação da reta de calibração;

abs → absorvância medida no espectrofotómetro UV/VIS a um comprimento de onda de 535 nm;

f_d → fator de diluição da amostra igual a 10.

4.4.2. Determinação da riqueza tartárica e alcoólica em piquetas com NIRS

Para se poder analisar amostras de piqueta no espectrofotómetro NIRS DS2500 FOSS, Figura 36, primeiro criou-se um método para estas amostras no programa *NIRS DS2500* do computador conectado com o aparelho. Para este efeito efetuou-se uma cópia de um método existente para as borras de vinho. Neste método designado *Borras* é determinado o teor alcoólico e tartárico das borras, exatamente o que pretendemos para as piquetas. Assim sendo, criou-se o método *Piquetas*.

Procedimento:

Preparou-se a cuvete do espectrofotómetro NIRS, Figura 38, com 3 mL de amostra de piqueta, colocou-se a tampa e verificou-se se não havia bolhas ou espaços vazios entre o vidro e a peça banhada a ouro.

Colocou-se a cuvete bem encaixada no espectrofotómetro, como se mostra na Figura 37, fechou-se a tampa e deu-se início à análise através do computador.



Figura 36- Espectrofotómetro NIRS.

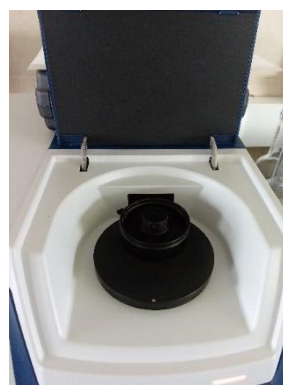


Figura 37- Colocação da cuvete no espectrofotómetro NIRS.



Figura 38- Cuvete do espectrofotómetro NIRS: A – fechada; B – aberta.

5. Apresentação e discussão de resultados

Este capítulo destina-se à apresentação e discussão de todos os resultados obtidos da tentativa de implementação e calibração de dois métodos de análise no espectrofotómetro NIRS, que era inicialmente o objetivo principal deste estágio.

No entanto estes ensaios só se iniciaram em junho devido ao atraso de encomendas, uma vez que não tínhamos todos os reagentes necessários para a determinação do teor tartárico por espectrofotometria e à falta de tempo, uma vez que este estágio coincidiu com a altura da chegada de muita matéria-prima à Destilaria, nomeadamente borra de vinho, e também com a necessidade de acompanhamento constante da banda difusora, um equipamento novo na empresa que só arrancou em novembro de 2020. Sendo assim, só foi feito um estudo preliminar.

Todas as análises deste capítulo foram realizadas a amostras de piqueta recolhidas no início da banda difusora e os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela A1 dos Apêndices.

Assim que a amostra (± 300 mL) chegou ao laboratório de controlo de qualidade, transferiu-se ± 40 mL para um gobelé de 50 mL e pôs-se em agitação na placa para homogeneizar e arrefecer enquanto que 65 mL da amostra foi usada para a análise do teor alcoólico com ebuliómetro pelo procedimento 4.1.1.

Com a amostra arrefecida pipetou-se em agitação 10 mL para uma proveta esmerilada de 100 mL com rolha e procedeu-se à análise do teor tartárico pelo procedimento 4.4.1-C e 3 mL para a cuvete do espectrofotómetro NIRS e procedeu-se à análise do teor tartárico e alcoólico pelo procedimento 4.4.2.

Para se poder efetuar o cálculo da riqueza tartárica por espectrofotometria UV/VIS foi necessário proceder primeiro à elaboração da curva de calibração através do procedimento 4.4.1-B e obtiveram-se os valores de absorvância correspondentes a cada concentração preparada apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Resultados das absorvâncias a 535 nm para a elaboração da curva de calibração do espectrofotómetro UV/VIS.

Concentração (g/L)	abs _{535 nm}
1,0	0,301
1,5	0,768
2,0	0,804
2,5	0,974
3,0	1,338

Com os dados presentes na Tabela 2, traçou-se a curva de calibração apresentada na Figura 39. Esta apresenta um R² (coeficiente de determinação) de 0,9235 e a seguinte equação da reta de calibração:

$$\text{Riqueza tartárica (g/L)} = (0,3049 + 2,0252 \times \text{abs}_{535 \text{ nm}}) \times f_d \quad (\text{Equação 6})$$

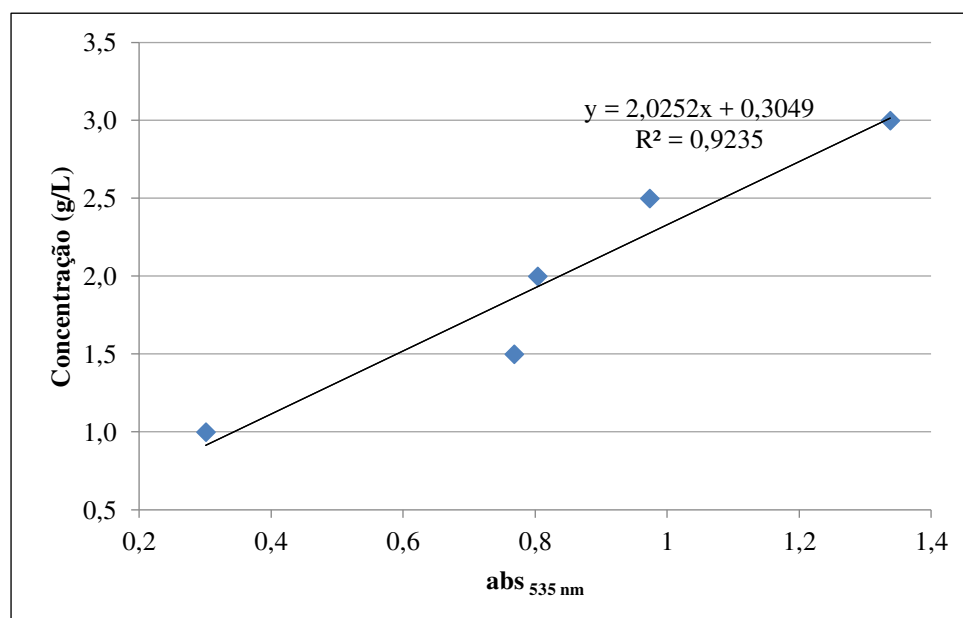


Figura 39- Curva de calibração do espectrofotómetro UV/VIS.

Analisando a representação gráfica da Figura 39, é possível ver que o segundo ponto correspondente à concentração de 1,5 g/L é o que está mais desviado da curva de calibração. Por este facto, optou-se por desprezar este ponto e, desta forma, obteve-se uma curva de calibração, representada na Figura 40, com um R^2 mais elevado, 0,9875, e a seguinte equação da reta de calibração:

$$\text{Riqueza tartárica (g/L)} = (0,4427 + 1,9694 \times \text{abs}_{535 \text{ nm}}) \times f_d \quad (\text{Equação 7})$$

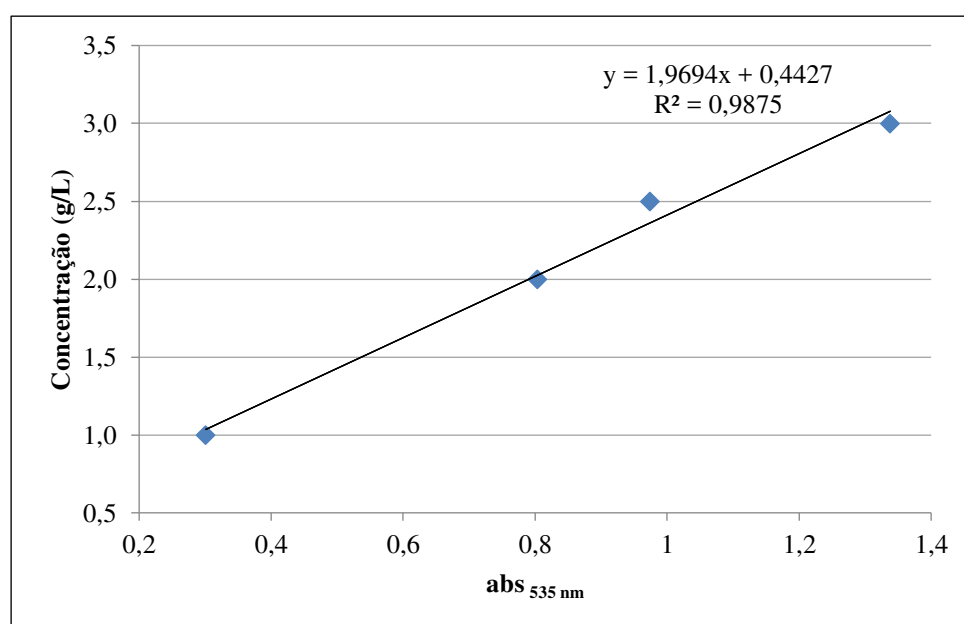


Figura 40- Curva de calibração ajustada do espectrofotómetro UV/VIS.

Mesmo assim, o R^2 é menor que 0,9999, que é o ideal em química analítica. Como só foi possível efetuar este estudo na parte final do estágio, sugere-se no futuro a elaboração de uma reta de calibração com mais pontos de forma a tentar melhorar o coeficiente de determinação.

Deste modo, todos os resultados da riqueza tartárica em piquetas foram calculados tendo em conta a equação da reta de calibração da Equação 7. Apresenta-se, de seguida, um exemplo de cálculo da riqueza tartárica onde a absorvância medida foi igual a 0,886 como está apresentado na Figura 35:

$$\text{Riqueza tartárica (g/L)} = (0,4427 + 1,9694 \times 0,886) \times 10 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \text{Riqueza tartárica (g/L)} = 21,9$$

Com os resultados obtidos do teor alcoólico determinado pelo ebulliómetro e pelo espectrofotómetro NIRS, apresentados na Tabela A1 dos Apêndices, obteve-se o seguinte gráfico da Figura 41.

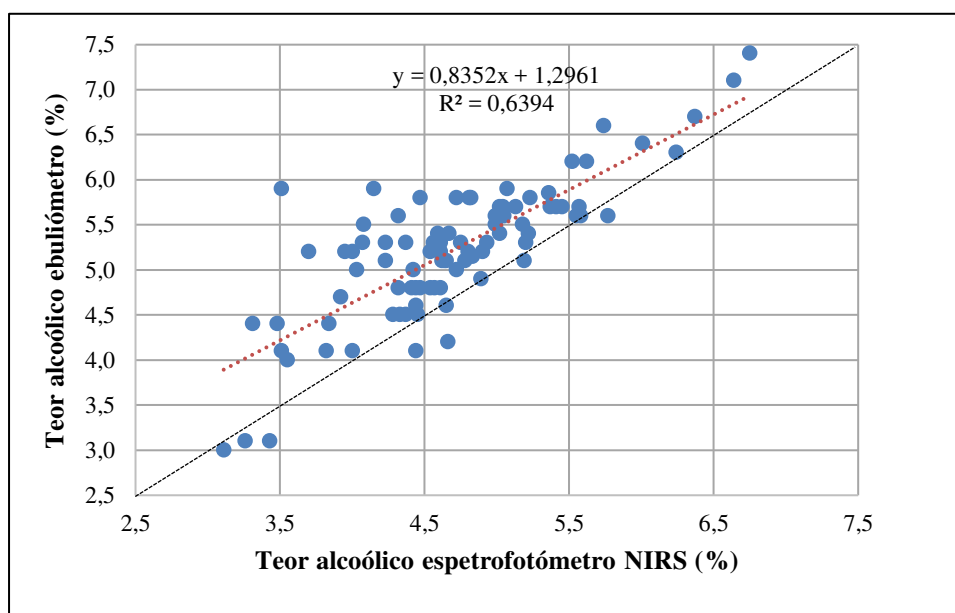


Figura 41- Correlação entre o teor alcoólico medido no ebulliómetro e no espectrofotómetro NIRS, com a representação da bisetriz (tracejado preto) e da linha de regressão linear (tracejado vermelho).

Analisando a representação gráfica da Figura 41, é possível observar que a maioria dos ensaios se encontra próxima da bisetriz e que o teor alcoólico medido no ebulliómetro é maior que o medido no espectrofotómetro NIRS. Sugere-se, assim, uma calibração do espectrofotómetro NIRS de acordo com esta observação, podendo usar-se para o efeito a reta de calibração da Equação 8 abaixo apresentada.

Obteve-se a seguinte equação da reta de regressão linear com um R^2 igual a 0,6394.

$$Teor\ alc.\ ebulli\ metro\ (\%) = 0,8352 \times Teor\ alc.\ NIRS + 1,2961 \quad (Equa\ c\ a\ o\ 8)$$

Mesmo tendo-se obtido um coeficiente de determina\ c\ a\ o\ abaixo do ideal e tendo em conta que os valores de refer\ e\ n\ c\ i\ a\ foram medidos com um m\ e\ t\ o\ d\ o\ de an\ a\ l\ i\ s\ e j\ a\ validado no laborat\ o\ r\ i\ o\ de controlo de qualidade, o m\ e\ t\ o\ d\ o\ ebulli\ o\ m\ e\ t\ r\ i\ c\ o\ , pode-se considerar que se obteve resultados exatos. Sugere-se, ainda, para trabalho futuro a utiliza\ c\ a\ o\ de tratamento estat\ i\ s\ t\ i\ c\ o\ dos resultados mais avan\ c\ a\ d\ o\ s.

Com os resultados obtidos do teor tart\ a\ r\ i\ c\ o\ determinado pelo espectrof\ o\ t\ o\ m\ e\ t\ r\ o\ UV/VIS e pelo espectrof\ o\ t\ o\ m\ e\ t\ r\ o\ NIRS, apresentados na Tabela A1 dos Ap\ e\ n\ d\ i\ c\ e\ s, obteve-se o seguinte gr\ a\ f\ i\ c\ o\ da Figura 42.

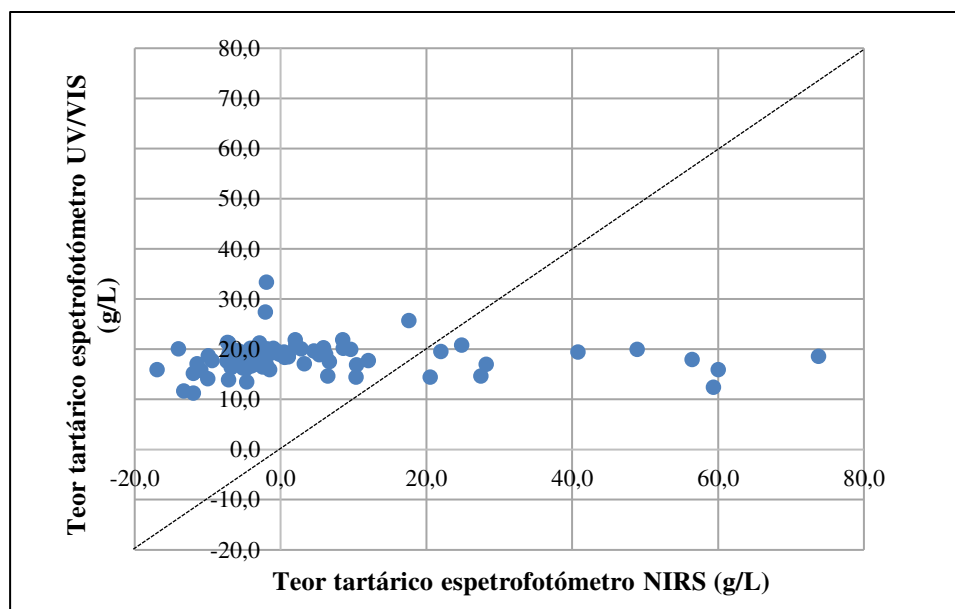


Figura 42- Correla\ c\ a\ o\ entre o teor tart\ a\ r\ i\ c\ o\ medido no espectrof\ o\ t\ o\ m\ e\ t\ r\ o\ UV/VIS e no espectrof\ o\ t\ o\ m\ e\ t\ r\ o\ NIRS, com a representa\ c\ a\ o\ da bissetriz (tracejado preto).

Analisando a representa\ c\ a\ o\ gr\ a\ f\ i\ c\ a\ da Figura 42, \ e\ poss\ i\ v\ e\ l\ observar que quase toda a totalidade dos ensaios est\ a\ o\ muito afastada da bissetriz e que a maioria dos ensaios teve resultado negativo do teor tart\ a\ r\ i\ c\ o\ medido com o espectrof\ o\ t\ o\ m\ e\ t\ r\ o\ NIRS.

Ao contrário do método anterior para determinação do teor alcoólico, os valores de referência do teor tartárico foram medidos com um método de análise implementado pela primeira vez no decurso deste estágio e ainda não está validado.

Para este caso não se pode considerar que se obteve resultados exatos, antes pelo contrário, os resultados são maus, tendo-se obtido resultados negativos sem significado físico.

Claramente que estes resultados precisam de ser melhorados e, como já referido anteriormente, este estudo foi somente feito na parte final do estágio, tendo-se iniciado logo utilizando amostras reais (amostras de piqueta) pelo que de futuro sugere-se, por exemplo, iniciar com amostras de soluções padrão de ácido tartárico para ver se os resultados batem certo ou até mesmo arranjar outro método de análise para os valores de referência.

6. Conclusão e trabalho futuro

Este estágio realizado na Destilaria Ferreira Gomes & Filhos contribuiu para complementar a minha formação académica e adquirir experiência e conhecimento num laboratório de controlo de qualidade de uma empresa que transforma e valoriza os subprodutos das indústrias vitivinícolas. Permitiu ainda conhecer os processos de fabrico deste tipo de indústria, nomeadamente a lavagem e processamento de bagaço de uva e as produções de aguardente vitícola, álcool vínico retificado, álcool bruto e tartarato de cálcio.

Durante o estágio tive oportunidade de realizar, diariamente, análises de rotina aos vários processos que decorrem na Destilaria e também, acompanhei a implementação de alguns novos métodos de análise.

Relativamente à implementação e calibração dos dois métodos de análise, de determinação da riqueza alcoólica e tartárica em amostras de piquetas no espectrofotómetro NIRS, devido à falta de tempo foi apenas feito um estudo preliminar, que necessita ainda de ser aprofundado. No entanto, pode-se afirmar que a determinação do teor alcoólico deu resultados exatos e do teor tartárico não.

Em trabalho futuro irá continuar a desenvolver-se este método no espectrofotómetro NIRS através da continuação do meu trabalho. Vai ser feita uma calibração de raiz utilizando uma reta de calibração nova.

Futuramente ainda vão ser desenvolvidos outros dois métodos de análise neste mesmo espectrofotómetro para determinar a riqueza tartárica e bitartárica de amostras de tartarato de cálcio uma vez que usando o método de Goldenberg, apresentado anteriormente neste trabalho, a realização é muito morosa.

Referências Bibliográficas

- [1] Seminário Regional O MIRANTE, “A polivalência como ingrediente para fazer crescer um negócio de família,” 24 Abril 2013. [Online]. Available: <https://omirante.pt/semanario/2013-04-24/identidade-profissional/2013-04-23-a-polivalencia-como-ingrediente-para-fazer-crescer-um-negocio-de-familia>. [Acedido em 1 Junho 2021].
- [2] Destilaria Ferreira Gomes e Filhos, “Uma tradição de aromas e sabores genuínos,” [Online]. Available: www.ferreiragomes.pt. [Acedido em 1 Junho 2021].
- [3] “Produção de aguardente e azeite é negócio de sucesso para a Ferreira Gomes & Filhos,” *Ribatejo Invest*, vol. 34, pp. 18-19, Julho 2018.
- [4] Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, “Destilação - Fundamentos,” [Online]. Available: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=67&Itemid=143. [Acedido em 15 setembro 2021].
- [5] P. Wiśniewska, M. Śliwińska, T. Dymerski, W. Wardencki e J. Namieśnik, “Application of Gas Chromatography to Analysis of Spirit-Based Alcoholic Beverages,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2015.
- [6] F. Rouessac e A. Rouessac, *Chemical Analysis - Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2^a ed., John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [7] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine e G. S. Patience, “Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible Spectroscopy[UV-Vis,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2018.
- [8] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 7^a ed., W. H. Freeman and Company, 2007.
- [9] *Regulamento (CE) n.º 491/2009 do Conselho - Jornal Oficial da União Europeia (PT) L154 - 17.6.2009*, p. 33.

- [10] C. M. Galanakis, *Handbook of Grape Processing By-products - Sustainable Solutions*, 1ª ed., Academic Press, 2017.
- [11] L. M. L. R. d. Silva, “Caracterização dos Subprodutos da Vinificação,” *Spectrum*, 2003.
- [12] *Regulamento (CE) nº 110/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho - Jornal Oficial da União Europeia (PT) L39 - 13.2.2008*, p. 34.
- [13] *Guide Pratique D'Alcoométrie*, 3ª ed., Poitiers, 1990.
- [14] *Decreto-lei do Diário da República 2ª série Nº 26, 8 de Fevereiro de 2010*, p. 5979.

Apêndices

Tabela A1- Resultados obtidos nos ensaios do estudo preliminar para implementar e calibrar dois métodos de análise no espectrofótopmetro NIRS (continua).

Data	Hora	Amostra	Espectrofótopmetro UV/VIS		Ebuliómetro	Espectrofótopmetro NIRS	
			abs 535 nm	Teor ácido tartárico (g/L)	Teor alcoólico (%)	Teor ácido tartárico (g/L)	Teor alcoólico (%)
11/06/2021	09:00	piqueta banda	0,508	14,4	5,7	10,46	5,41
14/06/2021	18:00	piqueta banda	0,506	14,4	5,3	20,62	4,23
15/06/2021	14:40	piqueta banda	0,406	12,4	4,7	59,47	3,92
16/06/2021	09:00	piqueta banda	0,515	14,6	5,9	27,53	4,15
16/06/2021	14:30	piqueta banda	0,583	15,9	5,9	60,10	3,51
17/06/2021	09:00	piqueta banda	0,684	17,9	5,2	56,51	4,00
17/06/2021	12:30	piqueta banda	0,637	17,0	5,1	28,26	4,23
17/06/2021	14:30	piqueta banda	0,714	18,5	5,2	73,84	3,95
17/06/2021	16:35	piqueta banda	0,757	19,3	5,3	40,89	4,07
18/06/2021	09:00	piqueta banda	1,076	25,6	4,5	17,69	4,37
18/06/2021	10:50	piqueta banda	0,785	19,9	5,5	49,01	4,08
18/06/2021	12:30	piqueta banda	0,767	19,5	4,0	22,04	3,55
18/06/2021	14:30	piqueta banda	0,831	20,8	4,1	24,91	3,51
22/06/2021	09:00	piqueta banda	0,519	14,6	6,6	6,55	5,74
22/06/2021	11:20	piqueta banda	0,721	18,6	6,2	1,13	5,52
22/06/2021	14:30	piqueta banda	0,789	20,0	5,8	9,71	5,23
22/06/2021	16:20	piqueta banda	0,674	17,7	-	-6,78	5,14
23/06/2021	09:00	piqueta banda	0,674	17,7	4,2	12,12	4,66
23/06/2021	10:45	piqueta banda	0,741	19,0	5,6	-6,96	5,77
23/06/2021	14:30	piqueta banda	0,704	18,3	4,6	-3,46	4,65
23/06/2021	16:10	piqueta banda	0,758	19,4	5,7	-1,45	5,37
24/06/2021	09:00	piqueta banda	0,886	21,9	5,6	2,12	5,58
24/06/2021	10:35	piqueta banda	0,720	18,6	5,6	-5,12	5,55
24/06/2021	11:40	piqueta banda	0,883	21,8	4,5	8,59	4,33
24/06/2021	14:30	piqueta banda	1,162	27,3	5,1	-2,01	4,62
24/06/2021	16:15	piqueta banda	1,466	33,3	3,1	-1,86	3,26
24/06/2021	17:35	piqueta banda	0,733	18,9	4,1	5,35	4,44
25/06/2021	08:55	piqueta banda	0,777	19,7	6,7	-5,87	6,37
25/06/2021	10:30	piqueta banda	0,722	18,6	6,4	-9,86	6,01
25/06/2021	12:00	piqueta banda	0,578	15,8	6,3	-10,84	6,24

Tabela A1- Resultados obtidos nos ensaios do estudo preliminar para implementar e calibrar dois métodos de análise no espectrofotómetro NIRS (continuação).

Data	Hora	Amostra	Espectrofotómetro UV/VIS		Ebuliómetro	Espectrofotómetro NIRS	
			abs 535 nm	Teor ácido tartárico (g/L)	Teor alcoólico (%)	Teor ácido tartárico (g/L)	Teor alcoólico (%)
25/06/2021	14:30	piqueta banda	0,672	17,7	7,1	-9,36	6,64
25/06/2021	16:00	piqueta banda	0,584	15,9	5,7	-16,83	5,57
29/06/2021	09:00	piqueta banda	0,764	19,5	5,1	-5,55	4,64
29/06/2021	10:30	piqueta banda	0,738	19,0	3,0	-3,21	3,11
29/06/2021	12:10	piqueta banda	0,802	20,2	3,1	5,95	3,43
29/06/2021	14:30	piqueta banda	0,762	19,4	5,1	-2,07	4,65
30/06/2021	09:00	piqueta banda	0,631	16,9	5,4	-1,86	5,02
30/06/2021	14:25	piqueta banda	0,849	21,1	4,8	-7,05	4,41
30/06/2021	16:00	piqueta banda	0,600	16,2	5,3	-5,12	4,56
01/07/2021	14:50	piqueta banda	0,581	15,9	6,2	-1,42	5,62
01/07/2021	15:50	piqueta banda	0,621	16,7	5,6	-3,89	5,05
01/07/2021	17:00	piqueta banda	0,794	20,1	4,8	-1,77	4,47
02/07/2021	09:00	piqueta banda	0,705	18,3	5,7	-5,14	5,45
02/07/2021	10:50	piqueta banda	0,604	16,3	5,3	-6,73	5,20
02/07/2021	12:20	piqueta banda	0,669	17,6	5,0	-7,29	4,72
02/07/2021	14:25	piqueta banda	0,654	17,3	5,7	-4,03	5,04
02/07/2021	16:15	piqueta banda	0,760	19,4	4,8	0,58	4,54
06/07/2021	08:00	piqueta banda	0,715	18,5	5,4	-4,12	5,22
06/07/2021	10:15	piqueta banda	0,636	17,0	5,6	-6,34	4,99
06/07/2021	12:00	piqueta banda	0,642	17,1	5,1	3,33	5,19
06/07/2021	16:50	piqueta banda	0,795	20,1	5,2	-4,08	4,90
07/07/2021	08:55	piqueta banda	0,661	17,4	5,5	6,74	4,99
07/07/2021	10:40	piqueta banda	0,592	16,1	5,7	-4,68	5,13
07/07/2021	12:10	piqueta banda	0,697	18,2	5,85	-6,91	5,36
07/07/2021	14:30	piqueta banda	0,800	20,2	5,8	-3,60	4,82
07/07/2021	16:20	piqueta banda	0,794	20,1	5,15	-13,92	4,83
08/07/2021	08:55	piqueta banda	0,773	19,6	4,1	-1,26	4,00
08/07/2021	10:35	piqueta banda	0,609	16,4	4,8	-2,36	4,61
08/07/2021	12:10	piqueta banda	0,778	19,7	4,5	-2,71	4,45
08/07/2021	14:30	piqueta banda	0,714	18,5	5,8	-5,97	4,81
08/07/2021	16:00	piqueta banda	0,740	19,0	5,2	-0,09	4,80
09/07/2021	09:00	piqueta banda	0,457	13,4	7,4	-4,57	6,75
09/07/2021	12:00	piqueta banda	0,725	18,7	5,9	-4,53	5,07

Tabela A1- Resultados obtidos nos ensaios do estudo preliminar para implementar e calibrar dois métodos de análise no espectrofotómetro NIRS (conclusão).

Data	Hora	Amostra	Espectrofotómetro UV/VIS		Ebuliómetro	Espectrofotómetro NIRS	
			abs 535 nm	Teor ácido tartárico (g/L)	Teor alcoólico (%)	Teor ácido tartárico (g/L)	Teor alcoólico (%)
13/07/2021	09:00	piqueta banda	0,479	13,9	4,9	-7,03	4,89
13/07/2021	10:30	piqueta banda	0,541	15,1	5,1	-11,89	4,78
13/07/2021	12:15	piqueta banda	0,654	17,3	5,2	-4,00	4,61
13/07/2021	14:35	piqueta banda	0,689	18,0	4,8	-4,27	4,57
13/07/2021	16:05	piqueta banda	0,706	18,3	4,8	-6,63	4,32
14/07/2021	09:00	piqueta banda	0,637	17,0	5,5	-3,12	5,18
14/07/2021	10:35	piqueta banda	0,705	18,3	5,0	0,62	4,42
14/07/2021	16:30	piqueta banda	0,797	20,1	4,1	-0,95	3,82
15/07/2021	09:00	piqueta banda	0,740	19,0	4,6	6,28	4,44
15/07/2021	10:45	piqueta banda	0,856	21,3	5,8	-7,18	4,72
15/07/2021	14:35	piqueta banda	0,737	18,9	5,3	-3,19	4,93
15/07/2021	16:05	piqueta banda	0,628	16,8	5,2	10,53	4,54
16/07/2021	09:00	piqueta banda	0,758	19,4	5,4	-3,72	4,59
16/07/2021	10:35	piqueta banda	0,849	21,1	5,8	-2,85	4,47
16/07/2021	14:30	piqueta banda	0,799	20,2	5,3	8,66	4,61
16/07/2021	16:25	piqueta banda	0,773	19,6	5,6	-0,47	4,32
21/07/2021	09:00	piqueta banda	0,345	11,2	4,4	-11,86	3,84
21/07/2021	10:45	piqueta banda	0,363	11,6	5,4	-13,18	4,67
21/07/2021	12:05	piqueta banda	0,489	14,1	5,2	-9,91	3,70
21/07/2021	14:35	piqueta banda	0,633	16,9	5,0	-1,99	4,03
21/07/2021	16:00	piqueta banda	0,712	18,4	4,4	1,11	3,48
22/07/2021	09:15	piqueta banda	0,716	18,5	5,7	-5,88	5,02
22/07/2021	10:35	piqueta banda	0,749	19,2	4,8	-1,18	4,44
22/07/2021	12:25	piqueta banda	0,830	20,8	5,3	2,18	4,37
22/07/2021	14:30	piqueta banda	0,772	19,6	5,3	4,66	4,75
23/07/2021	09:10	piqueta banda	0,794	20,1	4,4	2,87	3,31
23/07/2021	14:00	piqueta banda	0,640	17,0	4,5	-11,39	4,28

Anexos

Anexo A – Tabela da acidez fixa (tartárica) e volátil (acética)

TABELA DA ACIDEZ VOLATIL NOS VINHOS-

C C	Acética	Tartárica	C C	Acética	Tartárica	C C	Acética	Tartárica
SODA			SODA			SODA		
0,5	0,33	0,41	2,05	1,35	1,68	3,6	2,38	2,97
0,55	0,36	0,45	2,1	1,39	1,73	3,65	2,41	3,01
0,6	0,40	0,50	2,15	1,42	1,77	3,7	2,44	3,05
0,65	0,43	0,54	2,20	1,45	1,81	3,75	2,47	3,09
0,7	0,46	0,58	2,25	1,48	1,86	3,8	2,51	3,13
0,75	0,49	0,62	2,3	1,52	1,90	3,85	2,54	3,18
0,8	0,53	0,66	2,35	1,55	1,94	3,9	2,57	3,22
0,85	0,56	0,70	2,4	1,58	1,98	3,95	2,61	3,26
0,9	0,59	0,74	2,45	1,62	2,02	4,0	2,64	3,30
0,95	0,63	0,78	2,5	1,65	2,06	4,05	2,67	3,34
1,0	0,66	0,82	2,55	1,68	2,10	4,1	2,71	3,38
1,05	0,69	0,87	2,6	1,72	2,14	4,15	2,74	3,42
1,1	0,73	0,91	2,65	1,75	2,19	4,2	2,77	3,47
1,15	0,76	0,95	2,7	1,79	2,23	4,25	2,81	3,51
1,2	0,79	0,99	2,75	1,81	2,27	4,3	2,84	3,55
1,25	0,82	1,03	2,8	1,85	2,31	4,35	2,87	3,59
1,3	0,86	1,07	2,85	1,88	2,35	4,4	2,90	3,63
1,35	0,89	1,11	2,9	1,91	2,39	4,45	2,94	3,67
1,4	0,92	1,15	2,95	1,95	2,43	4,5	2,97	3,71
1,45	0,96	1,20	3,0	1,98	2,47	4,55	3,00	3,76
1,5	0,99	1,24	3,05	2,01	2,52	4,6	3,04	3,80
1,55	1,03	1,28	3,1	2,05	2,56	4,65	3,07	3,84
1,6	1,06	1,32	3,15	2,08	2,60	4,7	3,10	3,88
1,65	1,09	1,36	3,2	2,11	2,64	4,75	3,14	3,92
1,7	1,12	1,40	3,25	2,14	2,68	4,8	3,17	3,96
1,75	1,16	1,44	3,3	2,18	2,72	4,85	3,20	4,00
1,8	1,19	1,48	3,35	2,21	2,76	4,9	3,23	4,04
1,85	1,22	1,53	3,4	2,24	2,80	4,95	3,27	4,09
1,9	1,25	1,57	3,45	2,28	2,85	5,0	3,30	4,13
1,95	1,29	1,61	3,5	2,31	2,89	5,05	3,33	4,17
2,0	1,32	1,65	3,55	2,34	2,93	5,1	3,37	4,21

Anexo B – Exemplo de uma tabela alcoolimétrica

q°	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9
6 ...	9,5 1001	9,6	9,7	9,8	9,9	10,1	10,2	10,3	10,4	10,5
6,5...	9,5	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0	10,2	10,3	10,4	10,5
7 ...	9,4 1002	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2	10,4	10,5
7,5...	9,4	9,5	9,6	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2	10,3	10,4
8 ...	9,4 1002	9,5	9,6	9,7	9,8	10,0	10,1	10,2	10,3	10,4
8,5...	9,4	9,5	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	10,3	10,4
9 ...	9,3 1002	9,4	9,5	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2	10,3
9,5...	9,3	9,4	9,5	9,6	9,7	9,8	10,0	10,1	10,2	10,3
10 ...	9,2 1001	9,4	9,5	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2
10,5...	9,2	9,3	9,4	9,5	9,6	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2
11 ...	9,2 1001	9,3	9,4	9,5	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1
11,5...	9,1	9,2	9,3	9,4	9,5	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1
12 ...	9,1 1001	9,2	9,3	9,4	9,5	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0
12,5...	9,0	9,1	9,2	9,3	9,4	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0
13 ...	9,0 1001	9,1	9,2	9,3	9,4	9,5	9,6	9,7	9,8	9,9
13,5...	8,9	9,0	9,1	9,2	9,3	9,4	9,5	9,6	9,8	9,9
14 ...	8,8 1001	9,0	9,1	9,2	9,3	9,4	9,5	9,6	9,7	9,8
14,5...	8,8	8,9	9,0	9,1	9,2	9,3	9,4	9,5	9,6	9,7
15 ...	8,7 1001	8,8	8,9	9,0	9,1	9,2	9,4	9,5	9,6	9,7
15,5...	8,7	8,8	8,9	9,0	9,1	9,2	9,3	9,4	9,5	9,6
16 ...	8,6 1001	8,7	8,8	8,9	9,0	9,1	9,2	9,3	9,4	9,5
16,5...	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9	9,0	9,1	9,2	9,4	9,5
17 ...	8,5 1001	8,6	8,7	8,8	8,9	9,0	9,1	9,2	9,3	9,4
17,5...	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9	9,0	9,1	9,2	9,3
18 ...	8,3 1000	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9	9,0	9,1	9,2
18,5...	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9	9,0	9,1
19 ...	8,2 1000	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9	9,0	9,1
19,5...	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9	9,0
20 ...	8,0 1000	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9
20,5...	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8
21 ...	7,8 1000	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7
21,5...	7,8	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6

q°	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9
22 ...	7,7 1000	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,4	8,5
22,5...	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5
23 ...	7,5 1000	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4
23,5...	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3
24 ...	7,3 1000	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2
24,5...	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1
25 ...	7,1 1000	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0
25,5...	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9
26 ...	6,9 1000	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8
26,5...	6,8	6,9	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7
27 ...	6,7 1000	6,8	6,9	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6
27,5...	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5
28 ...	6,5 1000	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4
28,5...	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0	7,1	7,2	7,3
29 ...	6,3 1000	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0	7,1	7,1
29,5...	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8	6,8	6,9	7,0
30 ...	6,1 1000	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	6,6	6,7	6,8	6,9
30,5...	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8
31 ...	5,9 1000	6,0	6,1	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	6,7
31,5...	5,8	5,9	5,9	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6
32 ...	5,6 1000	5,7	5,8	5,9	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5
32,5...	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4
33 ...	5,4 1000	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9	6,0	6,1	6,1	6,2
33,5...	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8	5,8	5,9	6,0	6,1
34 ...	5,2 1000	5,3	5,4	5,5	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9	6,0
34,5...	5,1	5,2	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9
35 ...	4,9 1000	5,0	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8
36 ...	4,7 1000	4,8	4,9	5,0	5,1	5,2	5,2	5,3	5,4	5,5
37 ...	4,5 1000	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5,0	5,1	5,2	5,3
38 ...	4,2 1000	4,3	4,4	4,5	4,6	4,6	4,7	4,8	4,9	5,0
39 ...	4,0 1000	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7	4,7
40 ...	3,7 1000	3,8	3,9	4,0	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5