



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS
TESE DE DOUTORADO

CLARIFICAÇÃO DE VINHO BRANCO POR MICROFILTRAÇÃO
UTILIZANDO DIFERENTES MEMBRANAS CERÂMICAS E
COMPÓSITAS

KÉLEN CRISTOFOLI

Orientadora: Prof^ª Dr^a Mára Zeni Andrade

Coorientadora: Prof^ª Dr^a Venina dos Santos

Caxias do Sul
Dezembro de 2016.

KÉLEN CRISTOFOLI

**CLARIFICAÇÃO DE VINHO BRANCO POR MICROFILTRAÇÃO
UTILIZANDO DIFERENTES MEMBRANAS CERÂMICAS E
COMPÓSITAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul visando a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Profa. Dra. Mára Zeni e coorientação da Profa. Dra. Venina dos Santos.

Caxias do Sul
Dezembro de 2016.

C933c Cristofoli, Kélen

Clarificação de vinho branco por microfiltração utilizando diferentes membranas cerâmicas e compósitas / Kélen Cristofoli. – 2016.

121 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Mara Zeni.

Coorientação: Venina dos Santos.

1. Vinho branco. 2. Microfiltração. 3. Membrana cerâmica. 4. Clarificação. 5. Permeabilidade. I. Zeni, Mara, orient. II. Santos, Venina dos, coorient. III. Título.

KÉLEN CRISTOFOLI

“Clarificação De Vinho Branco Por Microfiltração Utilizando Diferentes Membranas
Cerâmicas E Compósitas”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul visando a
obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 15 de dezembro de 2016.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Mára Zeni Andrade
Orientadora
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Venina dos Santos
Coorientadora
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Antonio Luis Venezuela
Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas. Gostaria de expressar toda a minha gratidão e apreço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para esta tese. A todos quero manifestar os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço imensamente a meus pais Francelino e Erci, pelo suporte que sempre proporcionaram em minha caminhada. Por terem acreditado em mim, e por sempre estarem ao meu lado, mesmo em jornadas difíceis.

À minha irmã, Cristiane, por estar sempre ao meu lado e me apoiar em qualquer decisão.

Ao meu sobrinho Bernardo, que apesar de ainda não conseguir compreender estas palavras, é dono de um futuro brilhante.

Às professoras Dra. Mára Zeni Andrade e Dra. Venina dos Santos pela orientação, confiança, apoio e oportunidade de compartilhar seu conhecimento científico durante este trabalho.

À Vinícola Salton S.A. por possibilitar a realização deste trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul e ao CNPq pelo apoio financeiro para que este trabalho fosse concluído.

Por fim, agradeço a Deus por ter me proporcionado a vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE SIGLAS.....	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3. REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1. VINHOS	20
3.1.1. Clarificação do vinho	22
3.1.2. Estabilização do vinho	22
3.2. PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)	25
3.2.1. Membranas	26
3.2.2. Composição das membranas	31
3.3. PERMEABILIDADE, FLUXO E FOULING.....	33
3.4. RESISTÊNCIAS	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1. Membranas	39
4.2. Processo de Preparação de Membranas Compósitas cerâmica-polímero	40
4.3. Caracterização das Membranas	41
4.3.1. Difração de Raios X - DRX	41
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – FESEM	42
4.3.3. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	42
4.3.4. <i>Cut-Off</i> Molecular.....	42
4.4. Sistema de Microfiltração.....	43
4.5. Compactação das Membranas	44
4.6. Medidas da Permeabilidade Hidráulica.....	45
4.7. Ensaio de Permeabilidade do Vinho	45
4.8. Resistências	45
4.9. Lavagem	46

4.10.	Caracterização do vinho permeado	47
4.10.1.	Análises físico-químicas	47
4.10.2.	Turbidez	47
4.10.3.	Índice de Polifenóis Totais – IPT	47
4.10.4.	Teste de proteínas	48
4.10.5.	Estabilização tartárica	48
4.10.6.	Determinação de Potássio	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1.	Caracterização das Membranas	49
5.1.1.	Difração de Raios X.....	49
5.1.2.	MORFOLOGIA.....	50
5.1.3.	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	60
5.1.4.	Ensaio de <i>Cut-Off</i> Molecular	65
5.2.	Ensaio de Permeabilidade	68
5.2.1.	Compactação das Membranas	68
5.2.2.	Velocidade Tangencial.....	69
5.2.3.	Permeabilidade Hidráulica	70
5.2.4.	Pré-filtro	74
5.2.6.	Análise do <i>Fouling</i>	83
5.3.	Caracterização do Vinho	87
5.3.1.	Turbidez	87
5.3.2.	Análises Físico-químicas	92
5.3.3.	Estabilidade Tartárica	97
5.3.4.	Proteínas.....	98
5.4.	Comparação de métodos.....	100
6.	CONCLUSÕES.....	105
7.	CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	107
8.	REFERÊNCIAS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do processo de elaboração do vinho (El Rayess, 2011-adaptado).	21
Figura 2: Tipos de PSM mais difundidos.....	26
Figura 3: Tipos de membranas (Ravanchi et al., 2009).	27
Figura 4: Diferentes tipos de membranas tubulares: (a) monocanal e (b) multicanal. ...	31
Figura 5: (a) Estrutura cristalina da alumina (Woodward, 2016).....	32
Figura 6: Formas alotrópicas do TiO ₂ . (a) anatase; (b) rutilo; (c) brookita (Landmann et al., 2012).....	33
Figura 7: Representação esquemática do mecanismo de <i>fouling</i> durante a filtração do vinho (El Rayess et al. 2011).....	35
Figura 8: Membranas cerâmicas monocanal e multicanal, vista superior (a) monocanais e (b) multicanal; e lateral (c).	40
Figura 9: Fluxograma apresentando as técnicas utilizadas para a caracterização das membranas testadas.....	41
Figura 10: Representação esquemática do sistema de MF onde: (1) tanque de abastecimento; (2) bomba; (3) pré-filtro; (4) manômetros; (5) módulo de membrana; (6) permeado, e (7) válvula.	44
Figura 11: Fluxograma das análises físico-químicas realizadas no vinho antes e após o processo de microfiltração.....	47
Figura 12: Difratograma das diferentes membranas testadas: (a) membrana de alumina (MA); (b) membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1450°C (MA-1450); (c) membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1600°C (MA-1600); (d) membrana de mulita (MM); (e) membrana multicanal (MCM).	50
Figura 13: Micrografias das membranas: a) superfície interna da membrana de alumina (MA); b) Seção transversal interna da membrana (MA); c) superfície interna da membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1450°C (MA-1450); d) seção transversal interna da membrana de alumina submetida a	

tratamento térmico a 1450°C (MA-1450); e) superfície interna da membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1600°C (MA-1600); f) seção transversal interna da membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1600°C (MA-1600).	52
Figura 14: Micrografias da membrana MM: a) superfície interna da membrana de mulita (MM); b) seção transversal interna da membrana de mulita (MM).	53
Figura 15: Microscopia da membrana multicanal (MCM): (a) Seção transversal, onde: 1 é a camada filtrante, 2 é a camada intermediária, e 3 é o suporte; (b) superfície interna da membrana MCM, (c) seção transversal, interface entre a morfologia 1 e 2, (d) seção transversal, interface entre a morfologia 2 e 3; (e) superfície externa.	54
Figura 16: Micrografias das membranas compósitas MCE e MCI: a) Superfície interna da membrana compósita MCI; b) Superfície externa da membrana compósita MCI; c) Seção transversal interna da membrana compósita MCI; d) Superfície interna da membrana compósita MCE; e) Superfície externa da membrana compósita MCE; f) Seção transversal externa da membrana compósita MCE.	56
Figura 17: Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das membranas avaliadas: (a) superfície interna da membrana MA; (b) superfície interna da membrana MA-1450; (c) superfície interna da membrana MA-1600; (d) superfície interna da membrana MM; (e) superfície externa da membrana MCE; (f) superfície interna da membrana MCI.	58
Figura 18: Espectroscopia de dispersão de energia para as diferentes morfologias da membrana multicanal, MCM: (a) superfície interna (região 1 da Figura 15 (a)); (b) camada intermediária (região 2 da Figura 15 (a)); (c) suporte (região 3 da Figura 15 (a)).	59
Figura 19: Perfis de distribuição de poros obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio das membranas em estudo.	60
Figura 20: Porosimetria por intrusão de mercúrio da membrana MCM.	62
Figura 21: Volume de mercúrio intrudado em função do diâmetro médio de poro das membranas: (a) membrana de alumina (MA), membrana de alumina	

submetida a tratamento térmico a 1450°C (MA-1450), e, membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1600°C (MA-1600); (b) membrana de mulita (MM), e membrana multicanal; (c) membrana compósita externa (MCE), e membrana compósita interna (MCI).....	63
Figura 22: Comportamento do fluxo de permeado nos testes de microfiltração com diferentes membranas utilizando proteínas (albumina bovina, albumina de ovo e tripsina, todas com concentração de 0,5 g.L ⁻¹); (a) membrana MA; (b) MA-1450; (c) MM; (d) MCE, e, (e) MCI.	66
Figura 23: Fluxo permeado de água em função do tempo para compactação das membranas a pressão de 4,0 bar e velocidade de 2,1 m.s ⁻¹	69
Figura 24: Fluxo da água em diferentes velocidades utilizando membrana de alumina (MA).....	70
Figura 25: Comportamento do fluxo de permeado de água destilada em diferentes pressões em função do tempo para as membranas testadas no sistema de microfiltração.....	71
Figura 26: Permeabilidade hidráulica das membranas testadas em diferentes pressões.	72
Figura 27: Influência do uso do pré-filtro de polietileno no fluxo de permeado do vinho branco, utilizando diferentes membranas, em 1,0 bar: (a) membrana de alumina, MA; (b) membrana de alumina tratada termicamente, MA-1450; (c) membrana de mulita, MM; (d) membrana compósita externa, MCE; (e) membrana compósita interna, MCI.....	75
Figura 28: Fluxo de vinho branco permeado durante a microfiltração com diversas membranas testadas, em pressão de 1,0 bar, sem pré-filtro e velocidade de 2,1 m.s ⁻¹	76
Figura 29: Variação do fluxo de vinho branco permeado em função do tempo em diferentes pressões transmembrana aplicadas: (a) membrana de alumina – MA; (b) membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1450°C – MA-1450.	78
Figura 30: Variação do fluxo de vinho branco permeado em função do tempo em diferentes pressões transmembrana aplicadas na membrana de mulita – MM.	79

Figura 31: Variação do fluxo de vinho branco permeado em função do tempo em diferentes pressões transmembrana aplicadas: (a) membrana compósita – MCE; e (b) membrana compósita - MCI.	80
Figura 32: Comportamento do fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para as membranas MA, MA-1450, MM, MCE e MCI.....	81
Figura 33: Fluxo de vinho permeado em diferentes pressões sem etapa de lavagem entre pressões, utilizando a membrana MA-1450.	82
Figura 34: Micrografias das membranas (a) e (c) antes da microfiltração e, (b) e (d) após o processo de microfiltração, com <i>fouling</i>	83
Figura 35: R_M e R_F apresentadas pelas diferentes membranas ao fluxo de água a 1,0 bar.	85
Figura 36: Resistência total apresentada pelas membranas, 1,0 bar.	86
Figura 37: Resistência ao <i>fouling</i> em função da pressão transmembrana aplicada para as diferentes membranas.....	87
Figura 38: Aparência do vinho bruto (a); vinho filtrado através da membrana de mulita, MM; e (c) vinho filtrado através da membrana de alumina submetida a tratamento térmico, MA-1450.	91
Figura 39: Imagens de microscópio ótico (10x) do precipitado formado no vinho após a filtração com membranas: (a) MA-1450; (b) MCE, e (c) MCI.	97
Figura 40: Sistema de microfiltração utilizado nos ensaios de permeabilidade.....	100
Figura 41: Fluxograma dos métodos convencionais utilizados pela indústria para a clarificação do vinho branco; o método sugerido por este trabalho; e, os métodos propostos baseado nos resultados obtidos durante o trabalho.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos filtros poliméricos e cerâmicos para a filtração de vinho (Úbeda, 2000-adaptado).....	29
Tabela 2: Valores de fluxos obtidos por diversos autores de acordo com o tamanho de poro da membrana e o tipo de membrana utilizada.	36
Tabela 3: Codificação das membranas utilizadas nos ensaios de filtração.	39
Tabela 4: Características dos processos de <i>dip-coating</i> das membranas compósitas.	40
Tabela 5: Condições utilizadas na análise de difração de raios X das amostras de membranas cerâmicas.	42
Tabela 6: Proteínas utilizadas para o ensaio de <i>cut-off</i> molecular.....	43
Tabela 7: Características apresentadas pelas membranas avaliadas por porosimetria por intrusão de mercúrio.....	65
Tabela 8: Fluxo médio e retenção de diferentes proteínas nos ensaios de microfiltração das soluções proteicas.	67
Tabela 9: Propriedades de transportes apresentadas pelas membranas avaliadas.	73
Tabela 10: Resumo dos fluxos médio de vinho permeado nas diferentes membranas utilizadas, 1,0 bar.	77
Tabela 11: Fluxo médio de vinho permeado para cada membrana avaliada em diferentes pressões.	81
Tabela 12: Verificação dos fluxos de água antes e após o processo de microfiltração do vinho, e após o processo de limpeza das membranas (pressão 1,0 bar).....	84
Tabela 13: Valores de turbidez (NTU) para o vinho filtrado nas membranas MA, MA-1450, MM, MCE e MCI de acordo com o tempo de MF, 1,0 bar.	88
Tabela 14: Valores de turbidez (NTU) para o vinho filtrado na membrana MCM de acordo com o tempo de MF, 1,0 bar.	89
Tabela 15: Valores de turbidez obtidos no vinho permeado em diferentes pressões de acordo com a membrana utilizada.	92
Tabela 16: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado de acordo com as membranas avaliadas, obtidos durante 180 min e a 1,0 bar de pressão.	93

Tabela 17: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MA em diferentes pressões.	95
Tabela 18: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MA-1450 em diferentes pressões.	95
Tabela 19: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MM em diferentes pressões.....	95
Tabela 20: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MCE em diferentes pressões.	96
Tabela 21: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MCI em diferentes pressões.	96
Tabela 22: Concentração de potássio presente no vinho antes e após os processos de MF de acordo com a membrana utilizada.	98
Tabela 23: Resultado da presença ou ausência de proteínas no vinho permeado de acordo com o tipo de membrana utilizada.....	99
Tabela 24: Tempo gasto para a realização de diferentes etapas da clarificação de um vinho branco por métodos convencionais.	101

LISTA DE SIGLAS

μm	Micrômetros
μ_w	Viscosidade da água
ΔP	Variação de pressão
A	Área filtrante da membrana
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
IBRAVIN	Instituto Brasileiro do Vinho
IMC	Instituto de materiais cerâmico
IPT	Índice de polifenóis totais
J_p	Fluxo de permeado
J_w	Fluxo da água
L_p	Permeabilidade hidráulica
LPQM	Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais
LQUI	Laboratório de química
MA	Membrana de alumina
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MA-1450	Membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1450°C
MA-1600	Membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1600°C
MCE	Membrana compósita de alumina com revestimento externo de poliamida 66
MCI	Membrana compósita de alumina com revestimento interno de poliamida 66
MCM	Membrana multicanal
MF	Microfiltração
MM	Membrana de mulita
NF	Nanofiltração
NTU	Unidades nefelométricas de turbidez
OI	Osmose inversa

OIV	Organização Internacional da Vinha e do Vinho
PA66	Poliamida 66
PSM	Processos de separação por membranas
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
R_C	Resistência por concentração
R_F	Resistência ao <i>fouling</i>
R_M	Resistência da membrana
RP	Retenção de proteínas
R_T	Resistência total
t	Tempo
UF	Ultrafiltração
V	Volume

RESUMO

A microfiltração tangencial aplicada à clarificação de vinho branco tem se tornado uma importante alternativa aos processos convencionais de filtração na indústria vinícola, como a filtração por terras diatomáceas, trasfega e centrifugação. O uso de membranas cerâmicas tem despertado interesse para esta finalidade. Neste trabalho, diferentes membranas cerâmicas e compósitas tubulares, mono e multicanal, de diferentes tamanhos de poro, foram avaliadas quanto à sua morfologia e testes de permeabilidade hidráulica e do vinho branco, a fim de verificar a influência da estrutura destas no fluxo de vinho branco permeado, bem como, avaliar a presença de resíduos sólidos suspensos no vinho permeado decorrente de seu processo de clarificação. As membranas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), porosimetria por intrusão de mercúrio, testes de permeabilidade e retenção de proteínas. O tamanho médio de poro apresentado pelas membranas variou de 0,0056 a 5,0 μm . As membranas compósitas apresentaram ótima retenção proteica, 99%, para solutos com massa molar acima de 45 kDa. Membranas de α -alumina tratadas termicamente a 1450°C e membranas compósitas de α -alumina/poliamida 66 demonstraram, em média, redução de 99,9% da turbidez inicial do vinho, sendo possível reduzir de 720 NTU para, em média, 0,30 NTU, com possibilidade de estabilização tartárica em sete dias e fluxos de permeado que variaram de 60,8 a 8,8 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente, a 1,0 bar de pressão. Por outro lado, membranas de mulita e titânia não demonstraram eficiência para a clarificação, sendo que o vinho permeado pela membrana de mulita apresentou turbidez de 20 NTU e aumento do índice de polifenóis totais (IPT). Membranas compósitas permitiram a redução de 37% no valor de IPT do vinho branco. O baixo valor de turbidez obtido nos vinhos permeados pelas membranas de alumina e compósitas demonstra forte perspectiva da utilização destas membranas na clarificação do vinho branco.

Palavras-chave: vinho branco, clarificação, microfiltração, membrana cerâmica, permeabilidade.

ABSTRACT

The tangential microfiltration applied to the clarification of white wine has become an important alternative to conventional filtration processes in the wine industry, for example, the filtration diatomaceous earth, land transfer and centrifugation. The use of ceramic membranes has awakened interest for this purpose. In this work, different and tubular composite ceramic membranes, mono and multi-channel, of different sizes of pore, were evaluated for their morphology and hydraulic permeability tests and white wine, in order to verify the influence of the structure of these in white wine flow permeated as well, evaluate the presence of suspended solids in the waste wine due to its process of clarification. The membranes were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy by field emission (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), porosimetria by mercury intrusion tests, permeability and protein retention. The average pore size presented by membranes ranged from 0.0056 to 5.0 μm . Composite membranes showed great protein retention, 99%, for solutes with molecular weight up to 45 kDa. α -alumina membranes treated thermally to 1450°C and composite membranes of α -alumina/polyamide 66 showed, on average, 99.9% reduction of wine's turbidity, being possible to reduce from 720 NTU to average 0.30 NTU, with possibility of tartaric stabilization in seven days and permeate fluxes that ranged from 60.8 to 8.8 $\text{L. m}^{-2}\text{h}^{-1}$, respectively, the 1.0 bar pressure. On the other hand, mullite and titania membranes have not shown effectiveness for clarification, the wine permeated by the membrane of mullite presented turbidity of 20 NTU and increase the rate of total polyphenols (IPT). Composite membranes have enabled the reduction of 37% in the value of IPT of the white wine. The low turbidity value obtained in wine permeated by composite and alumina membranes, strong perspective of use demonstrates of these membranes in the clarification of white wine.

Keywords: white wine, clarification, microfiltration, ceramic membrane, permeability.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com dados da Organização Mundial da Vinha e do Vinho (OIV) de 2015, o Brasil ocupa a 15ª posição no ranking de maiores produtores de vinho do mundo, com uma produção anual de 2,8 milhões de hectolitros, muito distante da Itália, maior produtora de vinhos do mundo, com produção anual de aproximadamente 50,0 milhões de hectolitros. Apesar destes dados, o Brasil tem mantido este volume de produção desde 2013, e o Rio Grande do Sul tem se destacado dentro do cenário vitivinícola como o maior produtor de uvas e vinhos do Brasil. Sua produção, no ano de 2015, foi de aproximadamente 256 milhões de litros de vinhos e espumantes, o que representa 90% da produção nacional (OIV, 2016).

O vinho branco após a fermentação alcoólica necessita ser clarificado, em função de sua aparência turva, caracterizada pela presença de materiais suspensos como coloides, leveduras, precipitados orgânicos e restos celulares. A clarificação, remoção desta turbidez, tem sido feita, tradicionalmente, por meio de filtros de terras diatomáceas e centrifugação. Porém, o uso de terras diatomáceas tem onerado consideravelmente este processo, em função do resíduo gerado por esta etapa, o qual necessita correta disposição após o seu uso.

O desenvolvimento da produção vinícola no país depende, principalmente, do desenvolvimento de novas tecnologias, uma vez que esse processo ainda é muito tradicional, embora diferentes processos tenham sido implementados na produção de vinhos.

No intuito de desenvolver alternativas para a otimização deste processo surgem os processos de separação por membranas (PSM) que possibilitam a redução de operações unitárias e tempo de processo dentro da vinícola. Por apresentar-se como uma tecnologia promissora pode promover a realização de quatro etapas: clarificação, centrifugação, filtração e estabilidade biológica, proteica e tartárica, em um único processo de filtração por membranas, apresentando como benefício à redução do custo de produção uma vez que a microfiltração diminui o uso de insumos e coadjuvantes de clarificação.

As vantagens da microfiltração, sob determinadas condições ótimas, quando comparada com os processos convencionais de clarificação, as quais incluem a filtração à terra e à vácuo, residem no fato de possibilitar maior rendimento do produto final,

uma vez que diminui as perdas de vinho pela diminuição de etapas de processos, reduz os custos operacionais e diminui os resíduos acumulados durante a clarificação

Os PSM são processos econômicos, rápidos, otimizam a área de ocupação, são seletivos e permitem a utilização de outros processos em sequência. Portanto, diante deste contexto, o uso de PSM, tais como a microfiltração usando membranas de diferentes materiais na clarificação de vinhos é relevante e foco deste estudo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo geral verificar a aplicabilidade de membranas cerâmicas e compósitas, de diferentes materiais, no processo de microfiltração de vinho branco como forma de redução de operações unitárias para o processo de clarificação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- caracterizar as membranas cerâmicas e compósitas (cerâmica/polímero) quanto à sua estrutura, composição e morfologia;
- avaliar as características funcionais das membranas estudadas em relação ao fluxo de permeado, permeabilidade hidráulica e *fouling*;
- avaliar as condições de operação do sistema de microfiltração como pressão, velocidade e uso de pré-filtro;
- caracterizar o vinho permeado quanto aos parâmetros como: densidade, álcool, açúcar, pH, acidez total e volátil, IPT, potássio e proteínas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. VINHOS

O Rio Grande do Sul tem se destacado dentro do cenário vitivinícola como o maior produtor de uvas e vinhos do Brasil, representando 90% da totalidade de uvas produzidas no país, o que corresponde a 777 milhões de quilos de uva por ano. Visto isso é de grande interesse que pesquisas como esta sejam desenvolvidas na principal região do país que chega a produzir em média 330 milhões de litros de vinho e mosto. No último ano o Rio Grande do sul comercializou aproximadamente 256 milhões de litros de vinhos e espumantes, representando um aumento de 6,8% em comparação ao ano de 2014 (Flanzy, 2003; Brasil, 2016; Uvibra, 2016).

O vinho é uma bebida alcoólica que resulta da fermentação do mosto de uvas frescas, sãs e maduras, por intermédio de micro-organismos (leveduras) que transformam o açúcar do mosto da uva em, principalmente, etanol e gás carbônico, além de alguns componentes secundários em quantidades variadas, porém sua composição é muito mais abrangente e complexa (Brasil, 1988a). Entre as substâncias que compõem o vinho estão os açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, sais minerais e orgânicos, compostos fenólicos, substâncias nitrogenadas, proteínas, compostos voláteis e aromáticos variando suas quantidades em função do tipo de vinho, o que caracteriza o mesmo como uma matriz complexa (Flanzy, 2003).

Alguns parâmetros analíticos relacionados à composição do vinho estão descritos nos Padrões de identidade e qualidade do vinho, estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio da Portaria N.º 229, de 25 de outubro de 1988, e que devem ser considerados no momento da elaboração e posterior comercialização de vinhos e derivados dos vinhos (Brasil, 1988b).

Após a fermentação alcoólica, o vinho apresenta-se com aspecto turvo devido às substâncias em suspensão, tais como resíduos da fermentação e ao comportamento coloidal propiciado por compostos macromoleculares (Togores, 2003). Apesar de não haver um limite específico para a turbidez descrita em legislação, este aspecto de turvação no vinho não possui boa aceitação pelo mercado consumidor; desta forma, para a sua comercialização, a bebida deve apresentar menor turbidez.

Vinhos cada vez mais límpidos e brilhantes tornaram-se uma das grandes exigências do mercado consumidor como sinônimo de qualidade e segurança alimentar.

Para garantir tais qualidades, as indústrias vinícolas fazem uso de várias técnicas nas diversas etapas do processo de elaboração de um vinho. A Figura 1 representa o esquema de elaboração de vinho tinto e branco evidenciando as etapas que podem fazer uso de processo de microfiltração (MF).

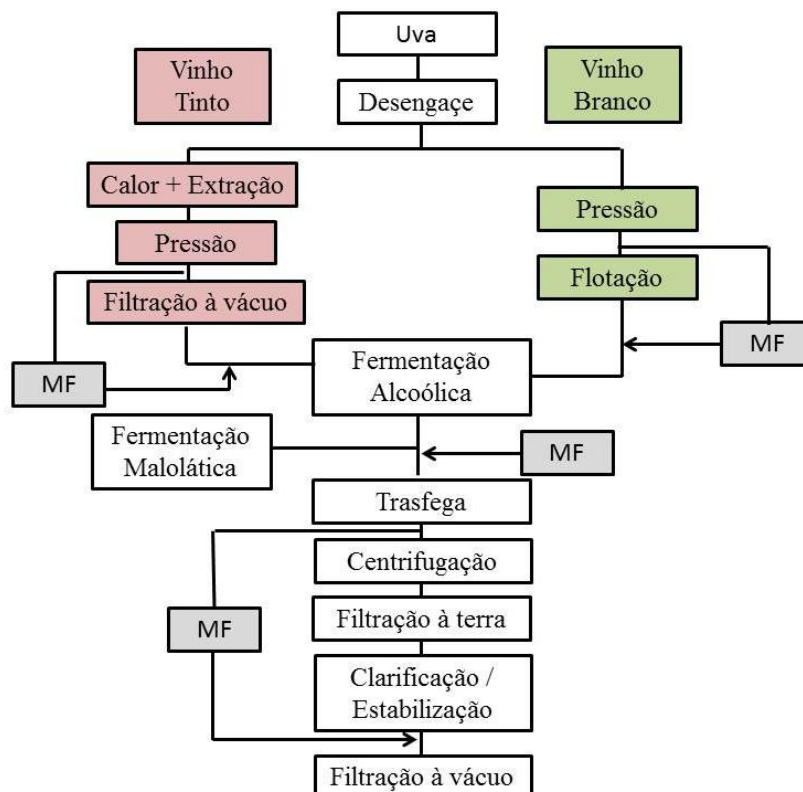


Figura 1: Representação esquemática do processo de elaboração do vinho (El Rayess, 2011-adaptado).

No processo de obtenção do vinho branco, a microfiltração pode ser utilizada em substituição ao processo de flotação do mosto, o qual consiste em separar materiais suspensos por decantação; após a fermentação alcoólica em substituição à filtração a vácuo e à centrifugação (remoção de turbidez); na eliminação de material suspenso durante e após a etapa final; na diminuição do uso de anidrido sulfuroso; ou então para evitar a fermentação alcoólica de mostos.

Ribéreau-Gayon et al. (2006) e El Rayess et al. (2011) destacam a importância da limpidez nos vinhos antes de seu engarrafamento, uma vez que vinhos turvos ou com depósitos remanescentes no fundo da garrafa podem ser percebidos como um sinal de deterioração do produto, sendo a limpidez a primeira qualidade visual esperada pelo consumidor. Neste sentido esses autores apontam que valores ideais de turbidez para o vinho branco e tinto após filtração seriam inferiores a 1,1 e 2,0 NTU, respectivamente.

A qualidade visual, ou seja, de apresentação do vinho, seja ele tinto ou branco é a primeira qualidade a ser avaliada pela limpidez do produto. Sendo que esta deve se manter durante todo o processo de comercialização até o momento de consumo do vinho. Ao mesmo tempo, organizações e instituições estão exigindo cada vez mais requisitos de segurança alimentar. Neste sentido, as vinícolas buscam na clarificação e estabilização do vinho a redução ou mesmo a eliminação de defeitos de limpidez que possam provocar desequilíbrio físico-químico ou microbiológico nos vinhos.

3.1.1. Clarificação do vinho

A clarificação do vinho, geralmente, é realizada mediante filtração e processos de colagem com a utilização de bentonita, caseínas ou outros, e tem o objetivo de promover e conservar a limpidez, e evitar desvios durante a sua evolução natural.

A etapa de clarificação do vinho, considerado uma das etapas finais do processo de elaboração do vinho, demanda um período de tempo maior, pois depende de alguns fatores externos como temperatura e a adição de agentes clarificantes para que se possa promover a estabilidade do vinho. A clarificação, etapa amplamente empregada em vinícolas, é realizada por meio da adição de agentes clarificantes que atuam sobre as partículas que promovem a turbidez ou instabilidade nos vinhos de forma a estabilizá-los, prevenindo a formação de depósitos durante o armazenamento e garantindo a limpidez em longo prazo, seguido de uma filtração, seja esta por meio de membranas ou por terras diatomáceas (Tschiersch et al. 2010; Ficagna et al. 2016).

3.1.2. Estabilização do vinho

A uva apresenta como particularidade em sua composição o ácido tartárico, geralmente em uma quantidade de sobressaturação (1,5 a 3,0 g.L⁻¹), porém, ainda em equilíbrio com o pH, teor alcoólico e a presença natural de certos inibidores. Sais desse ácido são suscetíveis a formar cristais com o potássio e o cálcio (este último em quantidades inferiores), principalmente quando submetidos a fatores externos que promovam um desequilíbrio como, por exemplo, o abaixamento de temperatura e a radiação ultravioleta, e fatores internos como a mudança de pH e a presença de coloides protetores, e desta forma promover a formação de cristais (Bosso et al. 2016; Flanzky, 2003).

As arestas e ângulos dos cristais possuem sítios ativos que atraem os íons aumentando o tamanho do cristal. A presença de coloides impede a germinação cristalina. A filtração provoca uma instabilidade no vinho, por retirar ou neutralizar as substâncias inibidoras da precipitação tartárica, e desta forma, aumentar a eficácia da estabilização (Flanzy, 2003; Gonçalves et al., 2001).

O vinho pode ser estabilizado por meios químicos ou físicos, dependendo das condições estruturais das vinícolas.

3.1.2.1. Estabilização química

A estabilização do vinho por métodos químicos pode se dar a partir da utilização da adição de ácido metatartárico, carboximetilcelulose de sódio ou manoproteínas.

- a) **Ácido metatartárico** - é um inibidor da nucleação, pois impede o crescimento de núcleos de hidrogenotartarato de potássio cobrindo-os à medida que precipitam no vinho, evitando desta maneira o crescimento dos mesmos, assim como a formação de cristais visíveis. Dependendo do grau de esterificação desse ácido, pode ocasionar opalescência no vinho, sendo necessária sua filtração em processo posterior (Ribereau-Gayon et al., 1998). Esse tipo de tratamento é indicado para vinhos de consumo rápido, pois seu tratamento previne precipitações por um período máximo de 9 meses, sendo que o limite máximo de sua adição é de 10 g.h.L^{-1} (Flanzy, 2003).
- b) **Manoproteínas** - As manoproteínas são oriundas das paredes celulares das leveduras, podendo ser adicionadas na forma comercial ou, então, liberadas durante a fermentação alcoólica e/ou estágio sobre borras, como resultados da sua autólise (Simões, 2014). Esses compostos inibem a cristalização dos sais do ácido tartárico, pois condicionam o crescimento dos cristais por se ligarem aos pontos de nucleação, impedindo a expansão da estrutura dos mesmos (Gerbaud et al., 2010; Guise et al., 2014).
- c) **Carboximetilcelulose** – por ser considerada um polímero, sua estrutura permite que tenha função de coloide protetor. Suas cargas negativas atuam

sobre os grupos carboxilas permitindo a adsorção sobre os cristais de hidrogenotartarato de potássio, inibindo o seu crescimento, bem como, diminuindo os íons livres de K^+ e Ca^{2+} que participam na cristalização (Rodriguez-Clemente et al., 1990; Flanzky et al., 2003).

3.1.2.2. Estabilização física

A estabilização física pode ser à frio ou por eletrodiálise.

- a) Tratamento a frio** – é a mais comum e utilizada largamente pelas vinícolas. Esse procedimento visa submeter o vinho a uma temperatura próxima do seu ponto de congelamento durante, aproximadamente, 3 semanas, de forma a promover a cristalização de elementos que estão sobressaturados (Flanzky et al., 2003).

Este método necessita de tanques de armazenamento que tenham isolamento térmico para que o vinho possa permanecer durante alguns dias a baixas temperaturas, o que torna o método oneroso e de elevado custo, além de necessitar de uma etapa prévia como, por exemplo, clarificação por centrifugação ou filtração para remoção dos coloides protetores ou outros constituintes interferentes que possam prejudicar na precipitação dos sais (Úbeda, 2000).

Após a formação dos cristais de hidrogenotartarato de potássio é necessário a sua remoção por filtração, sendo fundamental que esta seja realizada à baixa temperatura para evitar que os cristais se redissolvam. Ao mesmo tempo, baixas temperaturas podem promover a oxigenação do vinho, visto que os gases se dissolvem mais rapidamente nessas temperaturas (Ribéreau-Gayon et al., 1998).

- b) Eletrodiálise** – Apesar de muitos autores defenderem a utilização desta técnica, no Brasil ainda é pouco difundida por exigir um elevado custo inicial. Esse método está baseado na separação de íons, sob a ação de um campo elétrico, através de membranas seletivas alternadamente catiônicas e aniônicas. No caso da estabilização tartárica, os íons potássio e cálcio dos vinhos são eliminados através das membranas catiônicas, enquanto os íons

bitartarato são eliminados através das membranas aniônicas. Desse modo, a eletrodialise apresenta a vantagem de não interferir nos outros componentes do vinho que influenciam nas características organolépticas, e permitir que somente uma parte do vinho seja submetida a este procedimento, geralmente para vinhos brancos (Garzón, 2011; Santos et al. 2000).

Em função da qualidade exigida pelo consumidor, pela necessidade de substituição de clarificantes de origem animal exigida pela nova lei de alergênicos e pela otimização do tempo durante o processo de clarificação e estabilização, a filtração começou a fazer parte das diversas etapas do processo produtivo das indústrias vinícolas, principalmente nas etapas finais do processo de elaboração. Hoje existem vários tipos de filtração para vinhos que vão desde uma filtração mais grosseira, com o uso de terras diatomáceas e placas de celulose, até uma filtração que elimine possíveis contaminantes biológicos com o auxílio de membranas poliméricas, cerâmicas ou compósitas (Banvolgyi et al. 2006; Brasil, 2015).

O uso de terras diatomáceas e filtros de placas de celulose se mostraram como um sistema eficiente para tal finalidade primeiramente, porém com o passar do tempo, a preocupação com o descarte adequado para as terras filtrantes como resíduo do processo, tem levado vinícolas a buscarem alternativas para suprirem esse entrave (Pinto et al., 2008).

3.2. PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Os processos de separação por membranas (PSM), como uma solução da Engenharia moderna, é um meio importante para implementar métodos inovadores de desenvolvimento de processo. Atualmente, a tecnologia de membranas é aplicada no processo produtivo em diversas indústrias, tais como a farmacêutica, de alimentos, de bebidas, biotecnológica, metalúrgica, automotiva, têxtil, farmacêutica, química e no tratamento de água para aplicações domésticas e ambientais. Geralmente são utilizados na indústria em substituição a processos como a destilação, liquefação, centrifugação e evaporação.

Os PSM mais difundidos industrialmente são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), (Figura 2). Enquanto a

MF remove partículas em suspensão e coloidais, a UF permite a remoção de partículas e moléculas maiores que 10 nm. A NF é um PSM que permite a difusão de íons monovalentes da solução e rejeita os íons divalentes e multivalentes. A OI, no entanto, rejeita todos os sais em solução aquosa, de forma que a classificação dessas membranas ocorre pela porcentagem de rejeição a determinados íons, sob condições específicas (Barreado-Damas et al., 2010).

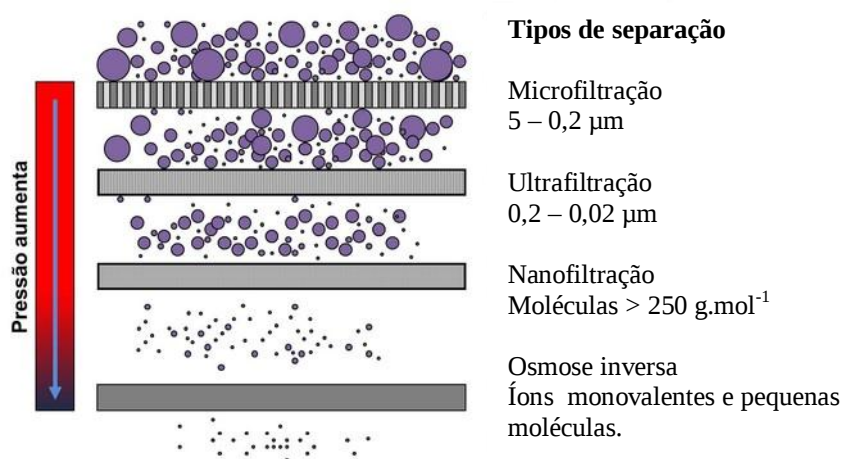


Figura 2: Tipos de PSM mais difundidos.

A utilização de membranas tem sido considerada uma tecnologia emergente e que apresenta inúmeras vantagens, entre elas o processo de separação ser realizado de forma contínua com baixo consumo de energia e facilmente combinado com outros processos de separação, sem a necessidade de adição de aditivos (tecnologia limpa), e com a mínima geração de resíduos (Dahm et al., 2000).

3.2.1. Membranas

As membranas são barreiras seletivas, permeáveis ou semipermeáveis, que restringem parcial ou totalmente espécies de um determinado tamanho, possuindo propriedades físico-químicas direcionadas à retenção do componente da mistura a ser retido, como por exemplo, tamanho de poro, pressão transmembrana, velocidade de fluxo e agentes químicos associados a fenômenos físico-químicos superficiais (Trevisoli, 2010; Basile et al. 2015).

Em decorrência desses fatos, todas as etapas de clarificação, estabilização e esterilização do vinho por métodos convencionais (centrifugação, filtração com terras,

estabilização a frio, entre outras) podem ser substituídas por uma única operação contínua utilizando uma ou mais membranas (Kazemi et al., 2013).

De acordo com a aplicação a que se destinam as membranas, é que se define a morfologia. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em densas e porosas. Os principais tipos de membranas estão apresentados na Figura 3.

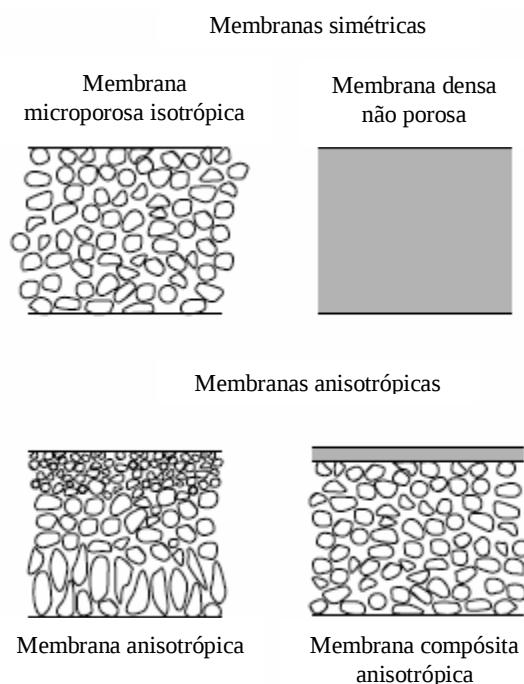


Figura 3: Tipos de membranas (Ravanchi et al., 2009).

Ambas as membranas, densas ou porosas, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, ou seja, podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (Ravanchi et al., 2009). Membranas anisotrópicas possuem maior aplicação nas indústrias vinícolas uma vez que permitem menores perdas de carga, devido à sua estrutura possuir uma camada na parte superior do suporte.

Existem dois grandes grupos de membranas, as quais estão separadas de acordo com o tipo de material utilizado na fabricação: as orgânicas e as inorgânicas. As membranas orgânicas são preparadas a partir de materiais poliméricos, tais como a poliamida, polietileno, polissulfona, celulose e PVDF, enquanto as membranas inorgânicas são preparadas com materiais cerâmicos, vítreos e/ou metálicos. A escolha entre uma e outra deve ser em função das características do produto a ser filtrado, como

por exemplo, pH, tamanho de partículas, produto que se quer obter, durabilidade da membrana, facilidade de limpeza da membrana, entre outros (Silva et al. 2015a).

As membranas poliméricas, comercialmente, são as mais utilizadas nos PSM, mas apresentam limitações, tais como durabilidade, resistência a temperaturas maiores, pouca resistência a altas pressões, entre outras. O vinho e/ou espumante apresentam em sua composição diversos compostos orgânicos como constituintes, entre eles açúcares, compostos fenólicos e ácidos orgânicos. Tais componentes podem comprometer as membranas poliméricas, diminuindo o fluxo de permeado destas, reduzindo assim, a capacidade produtiva destas vinícolas (El Rayess et al., 2011).

Diante das limitações das membranas poliméricas surgem como alternativa as membranas cerâmicas, despertando o interesse pelas indústrias de alimentos e bebidas, pois proporcionam alternativas mais econômicas e com maior controle para o desenvolvimento desta tecnologia de separação. Podem-se citar algumas das principais vantagens que as tornam mais interessantes quando comparadas às poliméricas: alta resistência química frente a ambientes agressivos (ácidos e/ou básicos), resistência a elevadas temperaturas, suportam elevadas pressões, permitem filtração com alta velocidade tangencial (regime de escoamento turbulento), maior vida útil e facilidade de limpeza (podem ser limpas com vapor e esterilizadas), além de possuírem alta hidrofília (Cheryan, 1998; Rautenbac & Albrecht, 1989; Scott, 1995).

De acordo com Mallada & Menéndez (2008) e Úbeda (2000), as membranas inorgânicas são produzidas há mais de 30 anos, mas só recentemente passaram a ter destaque no mercado. Geralmente, as membranas cerâmicas são utilizadas em aplicações de maior exigência, como em temperatura elevadas, altas pressões e ambientes corrosivos, além de facilitarem a limpeza e possuírem maior vida útil, enquanto as poliméricas possuem processos de obtenção relativamente mais simples além de apresentar menor custo, o que justifica a sua grande adesão do mercado, porém com limitações nos processos de lavagens.

A Tabela 1 apresenta as principais vantagens e desvantagens das membranas poliméricas e cerâmicas.

Úbeda (2000) sugere a utilização de outras técnicas prévias à filtração por membrana polimérica de fibra oca como, por exemplo, centrifugação, filtração por placas entre outras, para evitar o desgaste ou inutilização de membranas poliméricas precocemente.

Tabela 1: Características dos filtros poliméricos e cerâmicos para a filtração de vinho (Úbeda, 2000-adaptado)

Filtros Poliméricos (Fibra oca)	Filtros Cerâmicos
Durante o processo de filtração se obstruem mais facilmente	Obstrução mais lenta
Fluxo inverso limitado capaz de reduzir o efeito da polarização por concentração. Permite lavagens a baixas pressões	Diminuição do caudal lentamente, pois permite fluxo inverso com maiores pressões
Baixa resistência mecânica	Elevada resistência mecânica
Limitação na utilização de líquidos carregados, uma vez que pode provocar <i>fouling</i> irreversível nos canais das fibras ocas que, geralmente, possuem um lúmen de 1 – 1,5 mm	Possibilidade de utilização de líquidos carregados. Colmatção tardia, pois possuem lúmen em torno de 3,5 mm. No caso de obstrução destes, é possível submeter a membrana a pressões elevadas (15 – 20 bar)
Os vinhos a serem filtrados devem estar isentos de partículas de bentonita e/ou carvão ativo em suspensão, pois podem provocar danos e obstruções irreversíveis nas fibras poliméricas	A presença destas partículas pode promover uma diminuição no rendimento do fluxo do permeado, porém não causam danos irreversíveis, uma vez que, possuem vantagem para limpeza.

Entretanto, tanto as membranas poliméricas quanto as cerâmicas tradicionais, necessitam de estudos para melhoria das suas características. Surgem então, as membranas compósitas e as com superfícies funcionais, ou seja, membranas que podem ter sua superfície modificada com a finalidade de atender determinadas propriedades, entre elas, a molhabilidade e o anti-*fouling*. A utilização de dois diferentes materiais pode apresentar um efeito sinérgico. As membranas compósitas, como as cerâmicas com deposição de polímero em sua superfície, podem ter propriedades diferentes das

membranas constituídas por um único material (Yang et al., 2015; Bet-Moushoul et al., 2016).

O tamanho, a distribuição e a forma dos poros da membrana são parâmetros fundamentais na sua permisseletividade, e pode ser justificada pela separação do movimento de um dos componentes dispersos através da membrana por meio dos seguintes mecanismos: exclusão por tamanho; diferença no coeficiente de difusão; diferença na carga elétrica; diferença na solubilidade e diferença na adsorção e/ou reatividade sobre as superfícies (Trevisoli, 2010; Bhave, 1991). Isto permite que um produto (filtrante ou permeado) fique com uma concentração maior de determinado componente da mistura do que o outro (Queiroz, 2004).

A aplicabilidade da membrana depende do tamanho médio de seus poros, sendo comum na membrana tamanhos de poros com certa distribuição em torno de um diâmetro médio, e não com um tamanho único de poros (Trevisoli, 2010). Para a MF, o diâmetro médio dos poros está no intervalo de 0,1 a 10 μm , e para a UF entre 0,001 e 0,1 μm (Maia, 2006).

Membranas cuja aplicação é para a filtração de vinhos possuem, geralmente, tamanhos médios de poros de 0,45, 0,64 e 1,2 μm (Maia, 2006). De acordo com Burggraaf & Cot (1997), as membranas de MF com tamanhos de poro maiores que 0,4 μm não influenciam nas características do vinho, enquanto que tamanhos de poros de 0,25 μm ou menores podem provocar algum desequilíbrio nas características organolépticas.

As membranas de ultra e microfiltração apresentam poros muito pequenos, o que promove uma significativa perda de vazão. No caso do vinho, o volume de líquido a ser filtrado é muito grande, de modo que vazões pequenas tornam-se um problema que pode inviabilizar o uso de tais membranas. Para minimizar este problema, Cot (1991) e Oliveira et al. (1996) sugerem que a perda de vazão pode ser reduzida diminuindo ao máximo a espessura da membrana cerâmica. Membranas cerâmicas tubulares são largamente utilizadas em processos de MF e UF, quando ocorre a possibilidade de operação com velocidades de escoamento maiores. As membranas tubulares podem ainda apresentar um único canal ou serem multicanais, (Figura 4). Estas últimas favorecem um fluxo de escoamento turbulento, diminuindo a quantidade de depósitos sobre a superfície da membrana (Bet-Moushoul et al., 2016)

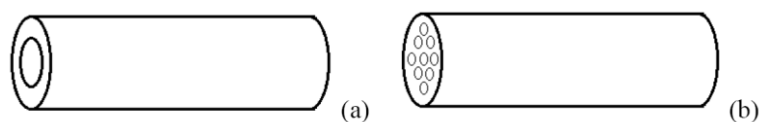


Figura 4: Diferentes tipos de membranas tubulares: (a) monocanal e (b) multicanal.

Membranas densas e porosas podem ser classificadas como isotrópicas e anisotrópicas. As membranas isotrópicas apresentam diâmetro de poro regular em toda a sua espessura, enquanto as membranas anisotrópicas não apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, tendo o seu diâmetro de poro aumentado à medida que se aprofunda a camada filtrante. Isto permite um melhor fluxo de permeado (Scot, 1995).

As membranas compósitas são frequentemente assimétricas e são formadas a partir de uma camada filtrante sobre um suporte. Para fluxos aquosos, é fundamental o uso de membranas com superfície hidrofílica, pois caso contrário poderá causar o *fouling* (Ravanchi et al., 2009).

3.2.2. Composição das membranas

As primeiras membranas eram fabricadas com acetato de celulose, porém suas limitações quanto à resistência mecânica, microbiológica, à temperatura e ao pH logo deram origem às membranas de segunda geração. Estas de segunda geração, por sua vez, possuem maior resistência e são produzidas a partir de polímeros como a polissulfona e a poliacrilonitrila (Togores, 2003).

As membranas de terceira geração, chamadas de minerais, apresentam características que lhe proporcionam resistência química, mecânica e térmica, além de possuírem um tempo de vida quase ilimitado, podendo ser limpas e desinfetadas muito facilmente (Mallada & Menéndez, 2008).

3.2.2.1. Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas são fabricadas com materiais constituídos de alumina (Al_2O_3), dióxido de silício (SiO_2), zircônia (ZrO_2) e dióxido de titânio (TiO_2), isolados ou formando combinações.

A alumina (Al_2O_3) é um material cerâmico que se apresenta em diferentes formas estruturais como mineral coríndon (α - Al_2O_3) que apresenta maior teor de alumínio (52,9%), diásporo (α - AlOOH) e gibbisita (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$). A α - Al_2O_3 possui estrutura cristalina hexagonal compacta com uma classe de cristais e uma sub-rede de oxigênio octaedros, conforme ilustrado na Figura 5 (Constantino et al., 2002; Davis, 2010). Cada fase cristalina da alumina está relacionada com diferentes propriedades e os parâmetros de processamento para diversas aplicações.

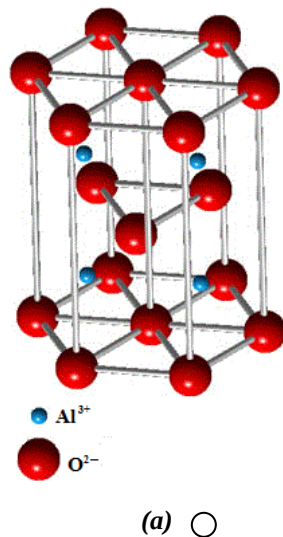


Figura 5: Estrutura cristalina da alumina (Woodward, 2016).

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é formada em temperaturas acima de 1400°C e apresenta duas estruturas cristalinas, a tetragonal e a ortorrômbica. A estrutura ortorrômbica é a mais estável, podendo ser caracterizada pelo desdobramento do pico no difratograma de raios X próximo a 26° , enquanto que a estrutura tetragonal é caracterizada por um único pico a 26° . Possui excelentes propriedades térmicas e mecânicas (Fernandes, 2014; Campos & Thim, 2010).

O dióxido de titânio (TiO_2) apresenta três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e brookita, sendo que apenas as formas alotrópicas anatase e rutilo, são produzidas comercialmente, sendo o rutilo a mais comum. Nas três fases do TiO_2 , o átomo de titânio está coordenado a seis átomos de oxigênio, e, cada oxigênio por três átomos de titânio. A geometria tetragonal está presente nas formas rutilo e anatase, enquanto que a brookita é ortorrômbica (Figura 6) (Landmann et al., 2012).

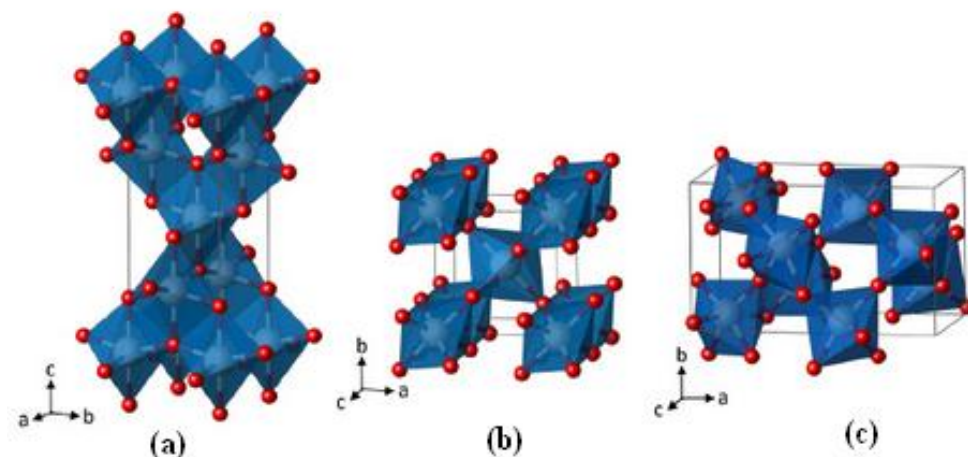


Figura 6: Formas alotrópicas do TiO_2 . (a) anatase; (b) rutilo; (c) brookita (Landmann et al., 2012).

3.2.2.2. Membranas Poliméricas

Polímeros, tais como a poliamida 66 (PA66), podem ser utilizados como membranas por apresentarem características hidrofílicas, boa resistência mecânica, estabilidade química e resistência ao ataque microbológico, evitando assim a formação de *biofouling* (Lin et al., 2006). Além destas características, a poliamida pode apresentar retenção salina, o que pode promover no vinho, além da clarificação, também a estabilização tartárica, ou seja, a redução de compostos como o hidrogenotartarato de potássio que podem, com o tempo, causar turvação no produto engarrafado (Bettiol, 2004).

3.3. PERMEABILIDADE, FLUXO DE PERMEADO E FOULING

As membranas apresentam propriedades relacionadas ao processo de separação, tais como a permeabilidade, fluxo e resistência. O fluxo é representado pela vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área de permeação da membrana. Para fluxos volumétricos, a fórmula para a sua obtenção está descrita na Equação 1, ou seja, é expressa como o volume do fluído que atravessa uma unidade de área da membrana em uma determinada pressão e tempo

$$J_p = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

onde J_p ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) é o fluxo de permeado, V (L) o volume de permeado, A (m^2) área filtrante da membrana, e, t (h) o tempo necessário para permear determinado volume do líquido.

A separação dos fluídos pode ocorrer pela ação de uma ou mais forças motrizes como a pressão, concentração e diferencial de potencial elétrico, sendo que para membranas porosas a força motriz é a pressão transmembrana (Hernández et al., 1990).

No caso do fluxo de permeado da água pura, a chamada permeabilidade hidráulica, este é diretamente proporcional à pressão (ΔP), de acordo com a Equação 2

$$J_p = L_p \Delta P \quad (2)$$

onde L_p a permeabilidade hidráulica da membrana ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar$) e ΔP a pressão transmembrana.

A permeabilidade hidráulica (L_p) pode ser calculada de acordo com a fórmula de Hagen-Poiseuille representada na Equação 3

$$L_p = \frac{\varepsilon \cdot R_p^2}{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \Delta x} \quad (3)$$

onde ε é a porosidade superficial da membrana; R_p é o raio do poro (m); μ é a viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s); τ é o fator de tortuosidade dos poros (poros cilíndricos, igual a 1), e Δx é a espessura da membrana (m).

Os sistemas de filtração, de modo geral, possuem duas configurações de escoamento: o modo convencional (*dead-end*) e o modo tangencial (*cross-flow*). No escoamento tangencial, a solução flui paralelamente à superfície da membrana enquanto que o permeado é transportado transversalmente à mesma. No escoamento convencional, a alimentação escoia perpendicularmente à superfície da membrana, promovendo o acúmulo de partículas na superfície provocando, algumas vezes, a formação de uma camada semelhante a uma torta (Mulder, 1996). A filtração, cujo escoamento é do tipo tangencial, diminui a formação da camada de depósitos na superfície da membrana, mantendo-a com espessura reduzida, propiciando um sistema em estado quase estacionário por um longo período de tempo, por isso é o modo mais indicado e mais utilizado pelas indústrias vinícolas (Ripperger & Altmann, 2002). No momento em que o fluxo constante é alcançado ocorre o equilíbrio entre o transporte de partículas para a torta e o transporte de volta das partículas para o tanque de abastecimento (El Rayess et al., 2011).

Apesar das vantagens, a MF e UF com o uso de membranas, tanto cerâmica quanto polimérica, apresentam um fator limitante quanto ao fluxo de permeado, o qual tende a diminuir em função do tempo, devido à formação do *fouling*. Para o vinho, a principal causa do *fouling* está associada ao acúmulo de macromoléculas, cristais inorgânicos e compostos coloidais (Vernhet et al., 2003; Laura & Cortalezzi, 2013; Li et al., 2010).

Os principais fenômenos limitantes para os PSM são o acúmulo de substâncias próximas à superfície da membrana, designado de polarização por concentração, e o *fouling* que é caracterizado por um conjunto de fatores, tais como bloqueio de poros, adsorção, precipitação de substâncias, entre outros. El Rayess et al. (2011) apresentam três diferentes mecanismos para o *fouling* que ocorre durante a filtração do vinho, (Figura 7). Na MF do vinho a polarização por concentração não é muito aplicada pelo fato de que o vinho é um fluido complexo que contém macromoléculas e partículas que possuem baixo coeficiente de difusão.

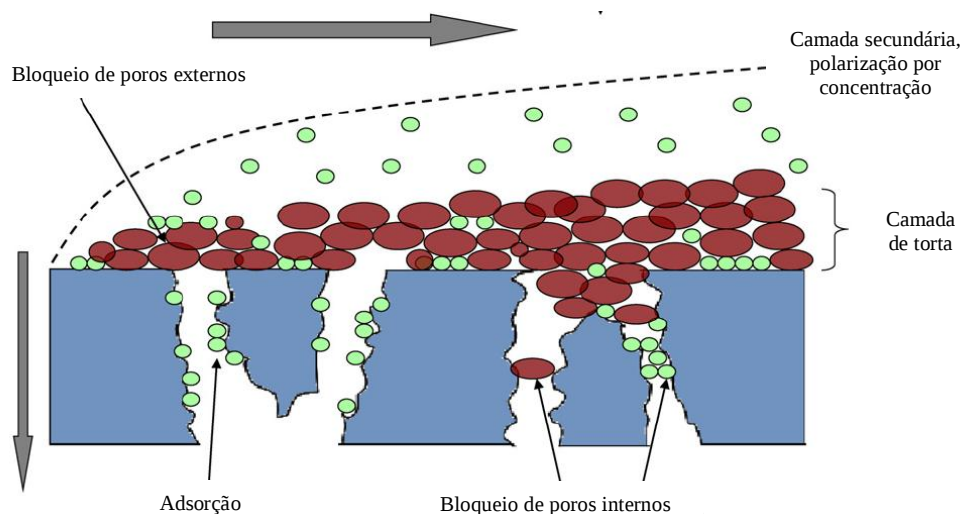


Figura 7: Representação esquemática do mecanismo de *fouling* durante a filtração do vinho (El Rayess et al. 2011).

Uma das maneiras de minimizar a redução do fluxo de permeado é fazer com que o processo opere abaixo do fluxo crítico. Field et al. (1995) definem o fluxo crítico como sendo o maior fluxo de permeado no qual não se observa a diminuição do fluxo com o tempo. Acima desse fluxo crítico é observado o *fouling* irreversível, pois nesta condição ocorre um maior arraste das partículas que causam a formação da torta. Dessa

forma, o sistema deve ser operado abaixo do fluxo crítico para que seja possível garantir a sustentabilidade do processo pela minimização do *fouling* e da redução da frequência de limpezas.

O fluxo limite é alcançado quando, à medida que a pressão do sistema aumenta, o fluxo de permeado deixa de ser linear tendendo a estabilizar. Dessa forma, o fluxo de permeado não aumenta com a pressão e não pode mais ser descrito pelo modelo de Hagen-Poiseuille. De acordo com Bacchin et al. (2006), o fluxo limite corresponde ao fluxo para o qual a ocorrência de *fouling* reduz a permeação pela membrana e ocorrem alterações de viscosidade e concentração na solução.

Vinhos brancos podem diminuir o fluxo de permeado de $275 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para $110 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, ou seja, aproximadamente 60% durante o processo de microfiltração, enquanto que vinhos tintos baixam para fluxos de $11 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (Burggraaf & Cot, 1996). A Tabela 2 apresenta valores de fluxos obtidos por diversos autores utilizando diferentes membranas.

Tabela 2: Valores de fluxos obtidos por diversos autores de acordo com o tamanho de poro da membrana e o tipo de membrana utilizada.

	Pressão	Membrana	Fluxo médio
Urkiaga et al. (2002)	1,2 bar	Polietersulfona $0,45 \mu\text{m}$	$226 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
		Acetato de Celulose $0,45 \mu\text{m}$	$941 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
Pinto et al. (2008)	5,0 bar	Alumina $0,1 \mu\text{m}$	$168 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
Manninger et al. (1998)	3,0 bar	Óxido de Zircônio $0,5 \mu\text{m}$	$20,16 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
Gonçalves et al. (2001)	1,0 bar	Polimérica de flúor $1,0 \mu\text{m}$	$100 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$

Outro fator que pode influenciar significativamente no fluxo do permeado é a temperatura do vinho, uma vez que este é função da viscosidade dinâmica e esta é função da temperatura. A velocidade de escoamento, por sua vez, quando aumentada provoca um aumento da turbulência do escoamento e consequente diminuição da camada polarizada (Palacios et al., 2001).

O desenvolvimento de membranas mais robustas, com menor tendência ao *fouling* e, ao mesmo tempo, com maiores resistências química, mecânica e térmica, além de propiciarem fluxos de permeado satisfatórios, é um objetivo a ser alcançado para aumentar as aplicações e o uso dos PSM.

3.4. RESISTÊNCIA

A resistência da membrana é causada por fatores geométricos, tais como o tamanho e a distribuição dos poros, espessura da membrana, hidrofiliicidade e hidrofobicidade. Dentre os principais limitantes do fluxo de permeado em PSM estão a polarização por concentração, o *fouling* e a resistência intrínseca da membrana.

A resistência total (R_T) da membrana é dada pelo somatório das resistências da membrana (R_M), do *fouling* (R_F) e da polarização por concentração (R_C), porém como a polarização por concentração não é aplicável ao vinho (El Rayess et al., 2011), a resistência total neste caso será:

$$R_T = R_M + R_F \quad (4)$$

A resistência total da membrana é inversamente proporcional à permeabilidade, sendo considerada como a própria resistência da membrana quanto a fatores geométricos como tamanho, distribuição de poros e espessura da membrana, assim como, a afinidade entre o solvente e a superfície da membrana (Silva & Scheer, 2011).

A resistência da membrana pode ser calculada a partir da medida do fluxo de água permeada como alimentação em uma membrana nova, para que desta forma não ocorra interferência da polarização de concentração ou da camada polarizada, bem como, de *fouling* (Equação 5)

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w} \quad (5)$$

onde μ_w é a viscosidade da água (M.Pa.S), e J_w é o fluxo da água (L.m⁻².h⁻¹).

A resistência causada pelo *fouling* é calculada medindo-se o fluxo de água pura após o processo de microfiltração menos a resistência da membrana (R_M) (Equação 6)

$$R_F = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot J_w} - R_M \quad (6)$$

Boissier et al. (2008) obtiveram valores de resistência de *fouling* para vinho tinto utilizando membranas de polipropileno na faixa de $7 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$.

Ulbricht et al. (2009) evidenciaram em seus trabalhos sobre filtração de vinho que membranas com mesma estrutura e tamanho de poro, porém diferentes materiais, podem ter performances diferentes de filtração. Os polissacarídeos e os polifenóis adsorvidos nas membranas podem causar *fouling* irreversível. Essa adsorção está relacionada com a energia livre na superfície da membrana, no caso da interação da superfície da membrana de alumina com os polissacarídeos, ocorre uma interação entre a parte positiva da alumina e a carga negativa do polissacarídeo.

Ao longo de toda a revisão bibliográfica apresentada e das considerações relatadas anteriormente, fica evidente o grande e crescente número de trabalhos realizados nesta área visando a obtenção de vinhos clarificados por diferentes métodos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a avaliação da viabilidade da aplicação das membranas estudadas no processo de MF de vinhos, foi utilizado vinho branco da variedade chardonnay, safra 2013, proveniente da região da Serra Gaúcha, fornecido pela Vinícola Salton S.A. O vinho utilizado para os ensaios foi recolhido logo após o término da fermentação alcoólica, designado para este trabalho por vinho bruto. Os métodos e os demais materiais utilizados estão descritos neste capítulo.

4.1. Membranas

Foram utilizadas membranas cerâmicas monocanais e multicanal, de acordo com a Tabela 3. As membranas cerâmicas monocanal foram adquiridas da empresa Tecnicer Cerâmicas do Brasil, enquanto que a multicanal é da empresa Tami Industries (França). O diâmetro interno dos tubos cerâmicos monocanal é de 0,8 cm e 18 cm de comprimento, com área filtrante de 45,2 cm², enquanto que a multicanal possui 39 canais, diâmetro interno de 2,5 cm, comprimento de 21 cm e área filtrante igual a 165,0 cm².

A membrana MA-1450 foi submetida a um tratamento térmico à temperatura de 1450°C, a uma taxa de aquecimento de 150°C·h⁻¹ durante 10 h, com o objetivo de reduzir o tamanho dos poros (LACER/UFRGS), enquanto a membrana MA-1600 foi tratada termicamente a 1600°C pela própria empresa fabricante (Tecnicer).

Tabela 3: Codificação das membranas utilizadas nos ensaios de filtração.

Membrana	Configuração	Material	Codificação
Cerâmica	(Monocanal)	Alumina (Al ₂ O ₃)	MA
Cerâmica	(Monocanal)	Alumina (Al ₂ O ₃) submetida a tratamento térmico de 1450°C	MA-1450
Cerâmica	(Monocanal)	Alumina (Al ₂ O ₃) submetida a tratamento térmico de 1600°C	MA-1600
Cerâmica	(Monocanal)	Mulita (Al ₂ O ₃ e SiO ₂)	MM
Cerâmica	(Multicanal)	Dióxido de zircônio (ZrO ₂) e dióxido de titânio (TiO ₂)	MCM
Compósita	(Monocanal)	Alumina (Al ₂ O ₃) e poliamida 66 (deposição externa)	MCE
Compósita	(Monocanal)	Alumina (Al ₂ O ₃) e poliamida 66 (deposição interna)	MCI

A Figura 8 apresenta as imagens das membranas utilizadas nesse trabalho. Todas as membranas monocanais apresentam as mesmas dimensões.

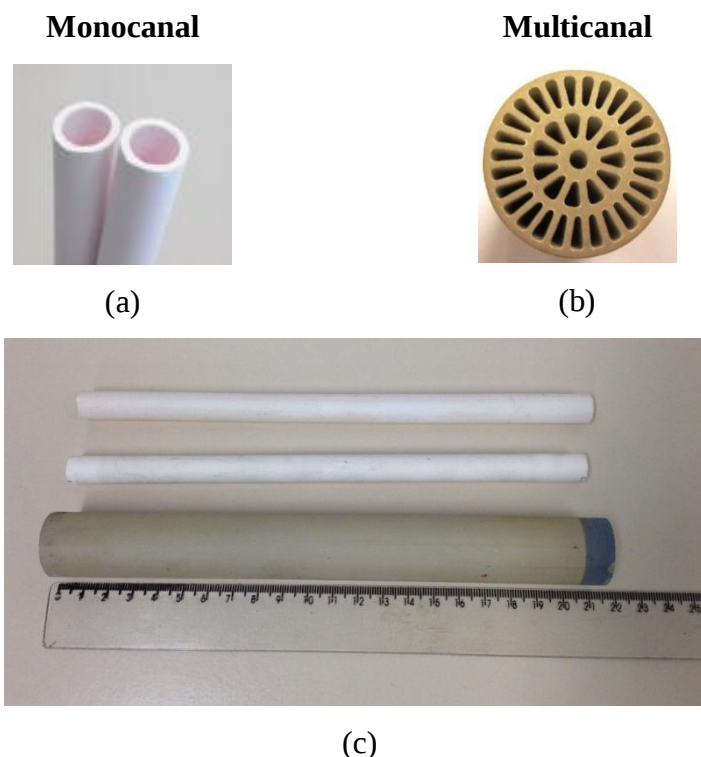


Figura 8: Membranas cerâmicas monocanal e multicanal, vista superior (a) monocanais e (b) multicanal; e lateral (c).

4.2. Processo de Preparação de Membranas Compósitas Cerâmica-Polímero

Foram preparadas duas membranas compósitas, ambas constituídas por um tubo cerâmico de alumina (suporte) com uma camada de poliamida 66 (PA66). As membranas foram preparadas pelo processo de *dip-coating* de uma solução de poliamida 66 na parte interna da membrana (MCI) e na parte externa do tubo cerâmico (MCE). Na Tabela 4 são apresentadas as características dos processos de *dip-coating* para cada membrana.

Tabela 4: Características dos processos de *dip-coating* das membranas compósitas.

Membrana	Camada de polímero	Quantidade de polímero	Solvente utilizado
MCE	Superfície externa	20% (m/v)	Ácido clorídrico
MCI	Superfície interna	5% (m/v)	Ácido fórmico

Os tubos cerâmicos ficaram em contato com a solução de polímero por 2 h, sendo em seguida retirados e deixados sobre um suporte universal para que o excesso de polímero fosse removido. Posteriormente foram imersos em um banho de água destilada por 30 min de maneira a formar a camada do polímero por inversão de fases. Após a formação da camada de PA66 as membranas compósitas foram secas em estufa por 12 h a 100°C (Mulder, 1996).

4.3. Caracterização das Membranas

As membranas foram avaliadas quanto à sua estrutura por meio das técnicas apresentadas no fluxograma da Figura 9.

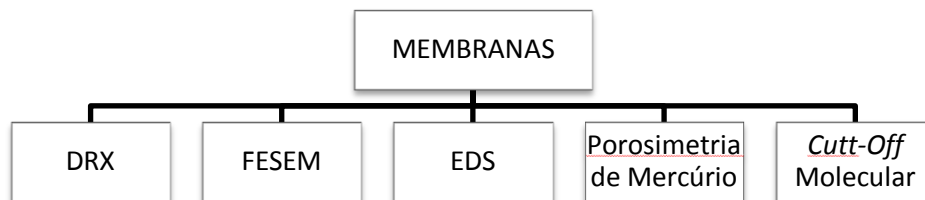


Figura 9: Fluxograma apresentando as técnicas utilizadas para a caracterização das membranas testadas.

4.3.1. Difração de Raios X - DRX

Fragmentos das membranas cerâmicas foram trituradas em almofariz de ágata e analisadas em difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, no LCMIM/UCS. A Tabela 5 apresenta as condições do instrumento utilizado para as análises de DRX nas amostras de membranas de acordo com Sainz et al. (2010) e Cunha et al. (2014).

Tabela 5: Condições utilizadas na análise de difração de raios X das amostras de membranas cerâmicas.

Parâmetro	Condições de análise	
	MA, MA-1450, MA-1600 e MCM	MM
Passo angular	0,05°	0,025
Intervalo angular	2 a 80°	10 a 80°
Tempo de integração	1 s por ângulo	3 s por ângulo
Velocidade de Varredura	2° por min	2° por min

Para as membranas compósitas de cerâmica/polímero (MCE e MCI) não foram realizadas análises de DRX devido a presença do polímero.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – FESEM

Análises de FESEM foram realizadas, tanto da superfície quanto da seção transversal das membranas, em um microscópio da marca TESCAN modelo Mira 3 acoplado a um detector EDS no LCMIM/UCS. Pequenos pedaços das membranas foram fraturados e então metalizados com uma fina camada de ouro depositado por pulverização catódica durante 2,5 min antes de sua caracterização.

Neste mesmo equipamento foi realizado análises da composição dos materiais por espectroscopia de energia dispersiva em 3 diferentes pontos do material (EDS).

4.3.3. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

Ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizados para a determinação do tamanho médio de poros e a distribuição de poros das membranas usando o equipamento de marca Quantachrome Instruments Poremaster, modelo PM-60-17, realizado no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da UCS. As amostras foram previamente tratadas termicamente a 100°C por um período de 12 h para a remoção e/ou eliminação de resíduos orgânicos.

4.3.4. Ensaio de Ponto de Corte da Membrana

Soluções de proteínas de diferentes massas molares foram utilizadas para a determinação do percentual de retenção e estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6: Proteínas utilizadas para o ensaio de ponto de corte das membranas

Proteína	Tamanho (kDa)	Marca
Albumina de ovo	45	INLAB
Albumina bovina	66	INLAB
Tripsina	20	INLAB

As proteínas utilizadas neste trabalho foram escolhidas por possuírem tamanhos semelhantes às proteínas do vinho.

As soluções foram preparadas individualmente na concentração de 0,5 g.L⁻¹. Durante o ensaio foram medidos os fluxos permeados de água pura e das soluções protéicas a cada 10 min, a pressão constante de 1,0 bar. A concentração da alimentação e do permeado foram medidas a partir da leitura da absorbância no comprimento de onda de 280 nm utilizando um Espectrofotômetro de ultravioleta-visível da marca Thermo Spectronic, modelo Genesys 10UV, no LPQM/UCS.

A absorvância foi transformada em concentração pelo uso de uma curva de calibração de absorvância x concentração de proteína. A retenção da proteína (%RP) foi calculada pela Equação (7):

$$\% RP = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (7)$$

onde, *RP* a % de proteína retida, *C_p* é a concentração de proteína do permeado, e *C_f* é a concentração de proteínas da solução de alimentação.

4.4. Sistema de Microfiltração

O sistema de microfiltração utilizado está representado na Figura 10. O fluido (água ou vinho) foi bombeado do tanque de alimentação para um sistema de filtração por uma bomba. Utilizou-se, em determinados ensaios para fins de comparação, um filtro cartucho (pré-filtro) fabricado pela Hidrofiltros do Brasil Ltda., constituído de uma carcaça de acrílico e elemento filtrante de polipropileno com tamanho nominal de poro de 1 µm. O pré-filtro teve por objetivo reter impurezas em suspensão que poderiam danificar a membrana. O fluido foi resfriado por um sistema de serpentina de vidro, disposto no interior do tanque de alimentação, para manter a temperatura de trabalho

entre 20 e 20,5°C durante os ensaios de microfiltração. Todo o sistema é constituído de aço inoxidável e operado em modo tangencial. Todos os ensaios de microfiltração foram realizados no LPQM/UCS.

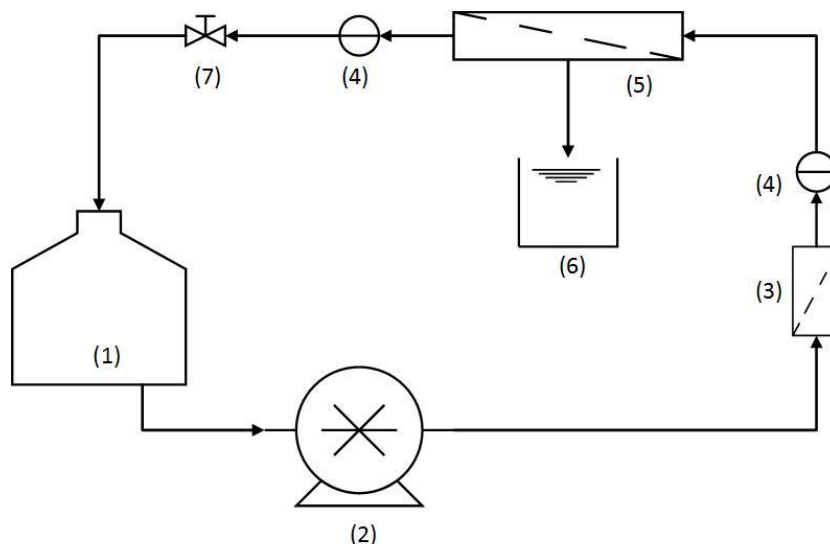


Figura 10: Representação esquemática do sistema de MF onde: (1) tanque de abastecimento; (2) bomba; (3) pré-filtro; (4) manômetros; (5) módulo de membrana; (6) permeado, e (7) válvula.

Nos ensaios de permeabilidade hidráulica foram testadas diferentes frequências da bomba (35, 45, 55 e 70 Hz) o que conferem ao sistema as velocidades de 2,1; 2,9; 3,5 e 4,6 m.s⁻¹, respectivamente.

El Rayess et al. (2012) sugerem a velocidade de 2,0 m.s⁻¹ como velocidade convencional para a MF do vinho, o que evita danos ao vinho. Essa velocidade corresponde a 2306 números de Reynolds e caracteriza um regime de fluxo laminar.

4.5. Compactação das Membranas

Ensaio de compactação da membrana foram realizados ao início de cada MF verificando-se sua permeabilidade hidráulica para, na sequência, proceder com os ensaios de MF do vinho. O objetivo da compactação é promover o adensamento da microestrutura das membranas a fim de evitar resultados que possam ser interpretados de forma errônea.

A compactação das membranas foi realizada até a obtenção de fluxo permeado de água constante com o tempo, em pressão acima da pressão de operação para a MF do vinho, ou seja, 4,0 bar e velocidade de $2,1 \text{ m.s}^{-1}$.

Todas as membranas antes de serem utilizadas nos ensaios, pela primeira vez, foram submetidas a uma lavagem com solução aquosa de hidróxido de sódio 5% (m/v) em banho de ultrassom por 5 min a fim de remover algum resíduo do processo de fabricação. O equipamento utilizado foi um Ultrassom da marca Unique, modelo USC - 1400A. Este procedimento foi realizado na LPQM/UCS.

4.6. Medidas da Permeabilidade Hidráulica

A permeabilidade hidráulica (L_p) é obtida pelo coeficiente angular da regressão linear das medidas de fluxo permeado obtidos em cada pressão transmembrana (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 bar) durante 30 min, com coleta de permeado a cada 5 min. Para cada nova pressão esperou-se um tempo de 5 min para iniciar a contagem do fluxo, para que a estrutura da membrana se acomodasse à pressão aplicada. O fluxo de permeado representa a vazão de permeado por unidade de área da membrana. Sua determinação se dá pela força motriz aplicada e pela resistência apresentada pela membrana de acordo com a Equação 1.

4.7. Ensaio de Permeabilidade do Vinho

Ensaio de permeabilidade do vinho foram realizados para as membranas descritas na Tabela 3. Os valores de fluxo de permeado foram obtidos realizando a coleta de vinho permeado a cada 10 min, durante um período de 3 h, de acordo com a Equação 1. Várias pressões transmembranas foram testadas para avaliação do comportamento do vinho sendo elas 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 bar.

4.8. Resistência

Os dados de permeabilidade hidráulica foram utilizados para a determinação da resistência da membrana (R_M), de acordo com a Equação 5.

Antes e após cada ensaio de MF do vinho foram realizadas ensaios de permeabilidade hidráulica, na qual foi circulada água pelo sistema durante 30 min à

pressão de 1,0 bar. Inicialmente, o fluxo de água foi medido para determinar a resistência intrínseca da membrana. Ao final de cada ensaio, a medida do fluxo de água foi realizada para determinar o valor da resistência irreversível, ou seja, do *fouling* irreversível, assim como, após o processo de lavagem da membrana e do sistema. Para o cálculo da resistência total foi utilizada a Equação 4, e para a resistência ao *fouling* utilizou-se a Equação 6.

4.9. Lavagem

Antes de se utilizar uma membrana nova foi realizado um pré-tratamento com ultrassom, visando à remoção de qualquer resíduo remanescente do processo de fabricação destas. O processo constituiu em mergulhar o tubo cerâmico em uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 5% (m/v) e colocar ao ultrassom por 5 min.

Após cada ensaio de filtração foi realizado o procedimento de limpeza química com o objetivo de restabelecer o fluxo e as propriedades funcionais da membrana, bem como limpeza do sistema. Este procedimento consiste em:

I. *Enxágue do sistema*: utilizando água destilada realizou-se o enxágue do sistema, a fim de remover a solução residual do processo de microfiltração do vinho. Esse procedimento foi realizado na ausência de pressão.

II. *Limpeza com solução de hipoclorito de sódio*: foi recirculada uma solução aquosa de hipoclorito de sódio a 20% (v/v) por 20 min sem pressão no sistema e mais 10 min com 1 bar de pressão.

III. *Limpeza alcalina*: nesta etapa o sistema foi alimentado com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 1% (m/v). Essa solução recirculou pelo sistema por 30 min, para a remoção de contaminantes orgânicos, sendo que destes 20 min sem pressão no sistema e mais 10 min com 1 bar de pressão.

IV. *Enxágue do sistema*: foi recirculada água destilada pelo sistema para a remoção da solução alcalina. O procedimento foi realizado várias vezes até o pH da água de enxague atingir pH entre 5,0 e 7,0.

Caso as condições iniciais fossem reestabelecidas, monitoradas por medidas de fluxo de água destilada, o sistema estaria apto para novos ensaios. Caso não estivessem, o procedimento de limpeza era realizado com uma lavagem ácida, ou seja, com uma solução aquosa de ácido cítrico 1,0% (m/v) por 30 min.

4.10. Caracterização do vinho permeado

Análises físico-químicas foram realizadas no vinho branco antes da microfiltração e no vinho permeado para avaliação da eficiência do processo de microfiltração. As características do vinho avaliadas estão descritas na Figura 11.

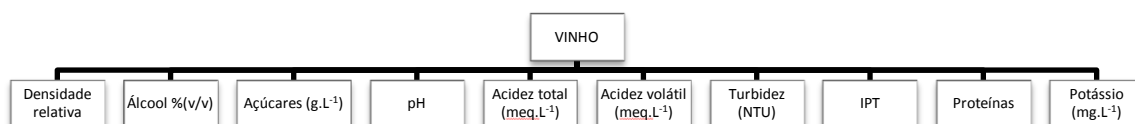


Figura 11: Fluxograma das análises físico-químicas realizadas no vinho antes e após o processo de microfiltração.

4.10.1. Análises físico-químicas

Os parâmetros: densidade relativa, álcool (% v/v), açúcares (g.L⁻¹), pH, acidez total (meq.L⁻¹) e acidez volátil (meq.L⁻¹) foram determinados usando o equipamento WineScan Auto, FOSS, no Laboratório de Enoquímica da Vinícola Salton, conforme Cuadrado et al. (2004). Para a realização destas análises as curvas de calibração foram ajustadas e então validadas de acordo com Cristofoli et al. (2013). Os Padrões de identidade e qualidade do vinho estabelecidos pelo MAPA foram utilizados como parâmetros comparativos (Brasil, 1988b).

4.10.2. Turbidez

A turbidez foi realizada a partir de leitura direta em turbidímetro 2100Q HACH, calibrado com soluções padrão de 1,0, 10 e 100 NTU, junto ao Laboratório de Enoquímica da Vinícola Salton. Esse parâmetro é o mais significativo para avaliação da eficiência da membrana na clarificação do vinho branco por meio da MF.

4.10.3. Índice de Polifenóis Totais – IPT

A determinação do Índice de Polifenóis Totais foi obtida pela quantificação de grupos com propriedades químicas semelhantes, utilizando um Espectrofotômetro UV-visível Gênesis 10UV e leitura em 280 nm. O ensaio foi realizado no Laboratório de

Enoquímica da Vinícola Salton. O resultado foi expresso por um índice conforme proposto por Rizzon (2010).

4.10.4. Teste de proteínas

O teste de proteína é uma avaliação qualitativa da presença ou não de proteínas no vinho, cujo método consiste no aquecimento de 100 mL do vinho a 80°C durante 30 min. Medidas de turbidez foram realizadas antes e após o aquecimento, diferenças superiores a 2 unidades entre as medidas iniciais e finais caracterizam presença de proteínas (Sarmiento et al., 2000; Salazar et al., 2007). O teste de proteínas foi realizado no laboratório de enoquímica da Vinícola Salton.

4.10.5. Estabilização tartárica

Este ensaio tem a finalidade de verificar se o vinho está estabilizado ou não em relação à quantidade de cristais de hidrogenotartarato de potássio, formados ou não, após submeter o vinho a baixas temperaturas, entre 0 a 5°C por alguns dias. Para esse trabalho, o vinho foi armazenado a 5°C por um período máximo de 30 dias.

4.10.6. Determinação de Potássio

Análises de potássio foram realizadas no vinho antes e após a MF em um fotômetro de chamas B462 Micronal, no LQUI/UCS. A curva de calibração foi preparada com KCl (Dinâmica, pureza de 99-100,5%) nas concentrações de 5, 10, 15 e 20 mg.L⁻¹. As amostras de vinhos foram diluídas 50 vezes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das Membranas

Neste item estão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio para a caracterização das membranas utilizadas no estudo, bem como os ensaios de permeabilidade hidráulica e ponto de corte das membranas.

5.1.1. Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas com o intuito de verificar a composição das membranas testadas. Os difratogramas para as membranas testadas encontram-se na Figura 12.

De acordo com os picos apresentados no difratograma da membrana de alumina, Figura 12 (a), foi possível associar estes com os picos característicos da α -alumina, cuja estrutura é romboédrica, identificados pelos picos de 2θ : 25,6; 35,15; 37,8 e 43,35°, conforme as cartas cristalográficas ICSD nº 73725 e 10425. Para as membranas cerâmicas de alumina que passaram por tratamento térmico, Figura 12 (b) e (c), observam-se os mesmo picos em 2θ , caracterizando predominância da fase α -alumina.

A estrutura cristalina da mulita, tipo ortorrômbica, pode ser identificada pelo difratograma da mulita, Figura 12 (d), onde se observa um desdobramento do pico 26° referente aos planos cristalinos (120) e (210), relatado por Campos & Thim (2007) e observado nas cartas cristalográficas ICSD código 66444, 43298 e 23726.

No difratograma da membrana multicanal (MCM), Figura 12 (e), é possível verificar somente picos referentes à titânia (TiO_2) em suas duas formas cristalográficas: anatase e rutilo. Os picos em 2θ : 27,4; 35,8; 41,8; 44,7; 54,6 e 56,4° são característicos da fase rutilo, e os picos em 2θ : 38,6; 54,3; 62,7; 68,8 e 70,4° correspondem a fase anatase (Wang et al., 2009; Santos et al., 2015). A informação do fornecedor da membrana quanto à sua composição é que a membrana apresenta titânia e zircônia, porém pelo resultado de DRX não foi observado os picos característicos da zircônia (ICSD 9852 e ICSD 9161). Este fato fica evidenciado também pela análise de EDS, Figura 18.

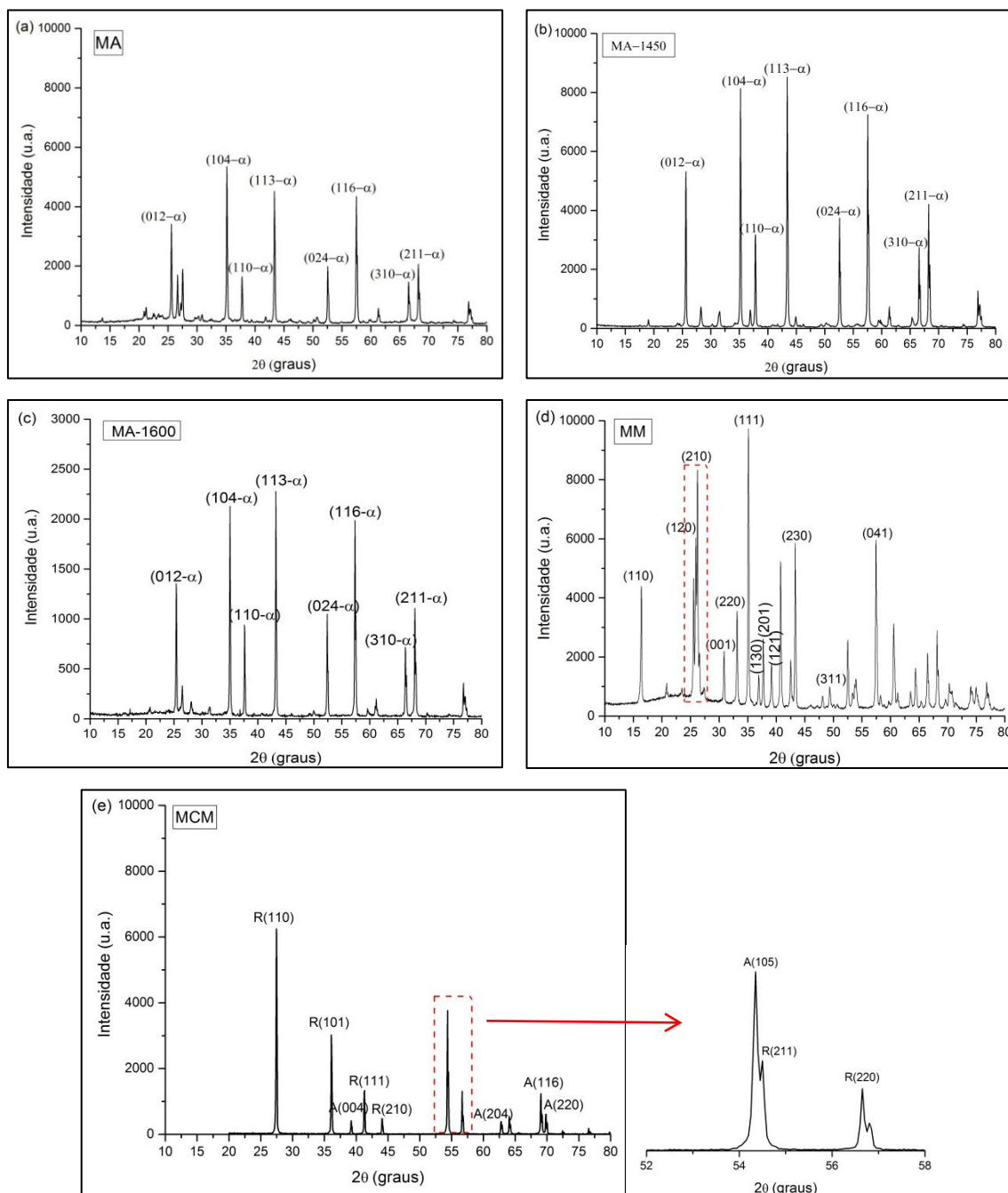


Figura 12: Difratoograma das diferentes membranas testadas: (a) membrana de alumina (MA); (b) membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1450°C (MA-1450); (c) membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1600°C (MA-1600); (d) membrana de mulita (MM); (e) membrana multicanal (MCM). A: fase anatase. R: fase rutilo.

5.1.2. MORFOLOGIA

A Figura 13 apresenta as diferentes morfologias das superfícies internas e das seções transversais internas para as membranas de alumina utilizadas sem tratamento

térmico (MA) e submetidas a tratamento térmico (MA-1450 e MA-1600), obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM).

A morfologia apresentada pela membrana de alumina (MA), Figura 13 (a) e (b), é caracterizada por uma distribuição de dimensão e geometria de partículas com formatos irregulares e alguns macrovazios podem ser observados na superfície desta membrana. Não são observados na superfície defeitos como trincas e fissuras. Segundo Silva et al. (2015b), o processo de extrusão utilizado na conformação de tubos cerâmicos promove alinhamento das partículas de forma a minimizar defeitos.

A temperatura de sinterização e o tratamento térmico provocaram alteração na morfologia das membranas. Uma maior temperatura de sinterização (1600°C), Figura 13 (e) e (f), ocasionou uma densificação com consequente diminuição de macrovazios quando comparada à morfologia da membrana que foi sinterizada a 1450°C, Figura 13 (c) e (d), além de promover um arredondamento das partículas e a coalescência dos grãos, como observado por Silva (2010) e Silva et al. (2015a).

De acordo com as micrografias obtidas para as membranas MA, MA-1450 e MA-1600, tais membranas apresentam estrutura isotrópica.

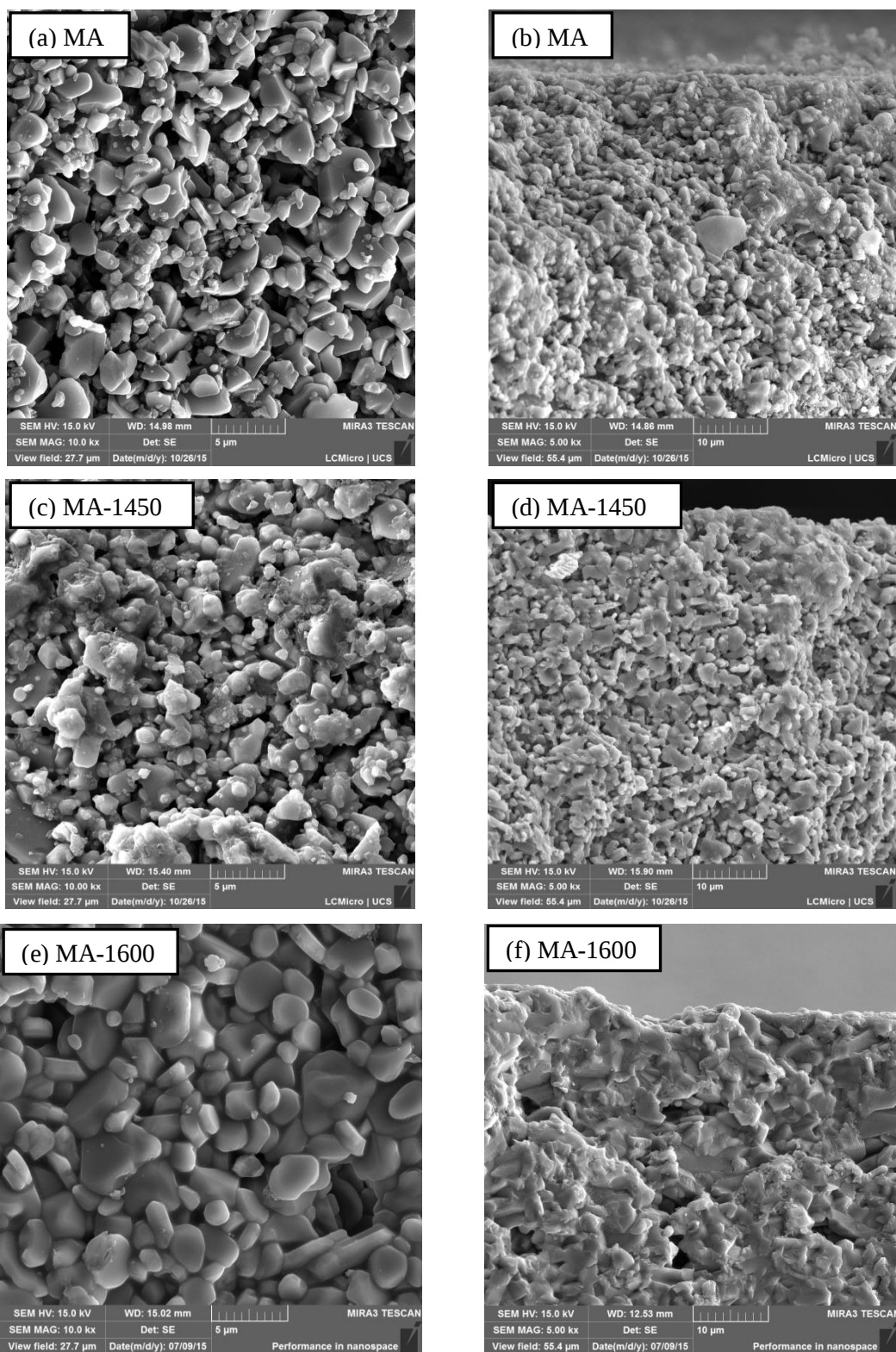


Figura 13: Micrografias das membranas: a) superfície interna da membrana de alumina (MA); b) Seção transversal interna da membrana (MA); c) superfície interna da membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1450°C (MA-1450); d) seção transversal interna da membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1450°C (MA-1450); e) superfície interna da membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1600°C (MA-1600); f) seção transversal interna da membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1600°C (MA-1600).

A Figura 14 apresenta as micrografias das superfícies e das seções transversais das membranas de mulita (MM) e da membrana multicanal (MCM).

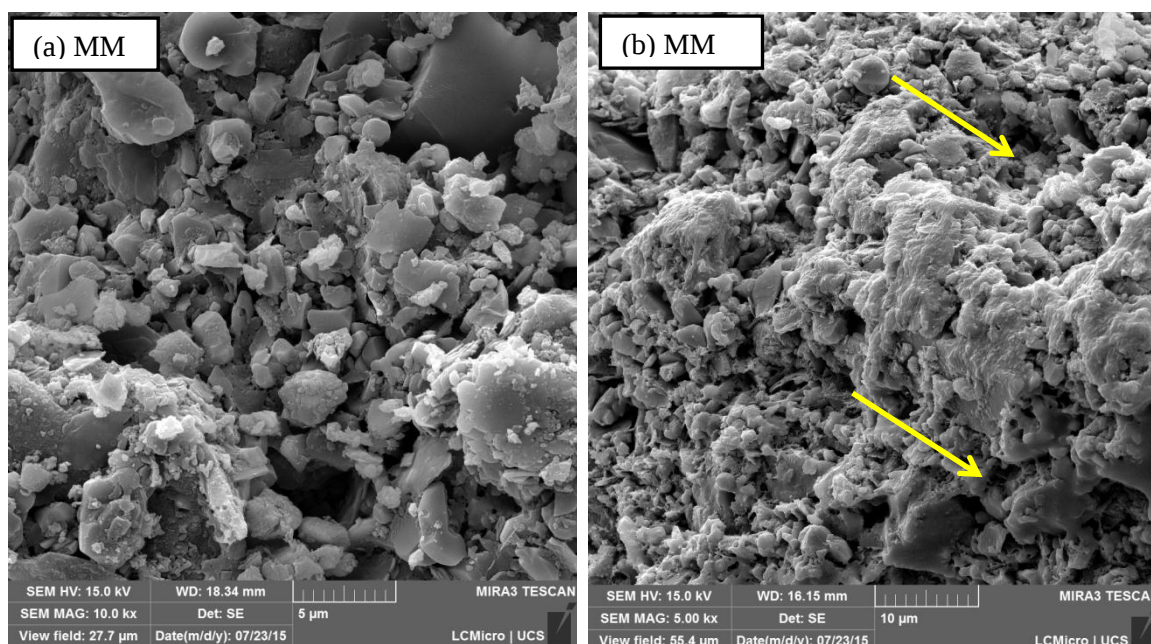


Figura 14: Micrografias da membrana MM: a) superfície interna da membrana de mulita (MM); b) seção transversal interna da membrana de mulita (MM).

A membrana de mulita (MM), Figura 14 (a), apresentou aglomerados de grãos bastante irregulares e heterogêneos, com espaços interparticulares na superfície do material e depressões em sua estrutura, o que pode, por sua vez, influenciar na elevada rugosidade do material (flechas amarelas). Em função desta rugosidade pode ocorrer maior deposição de solutos sobre a superfície do material e, desta forma, diminuir significativamente fluxo do permeado (Zhao et al., 2015).

É possível evidenciar a diferença na morfologia entre as membranas de alumina (MA), Figura 13 (a), e mulita (MM), Figura 14 (a). A membrana MA apresenta uma estrutura mais organizada com superfície porosa, estrutura de grãos variáveis e espaços vazios, similar às micrografias obtidas por Kumar & Roy (2008) em membrana de alumina com tamanho médio de poro de 0,3 µm, e por Silva et al. (2012). A membrana MM apresenta uma estrutura onde os contornos de grãos são irregulares e os poros são aparentemente maiores.

A morfologia da membrana MCM da seção transversal, superfície interna e externa podem ser vistas nas micrografias apresentadas na Figura 15.

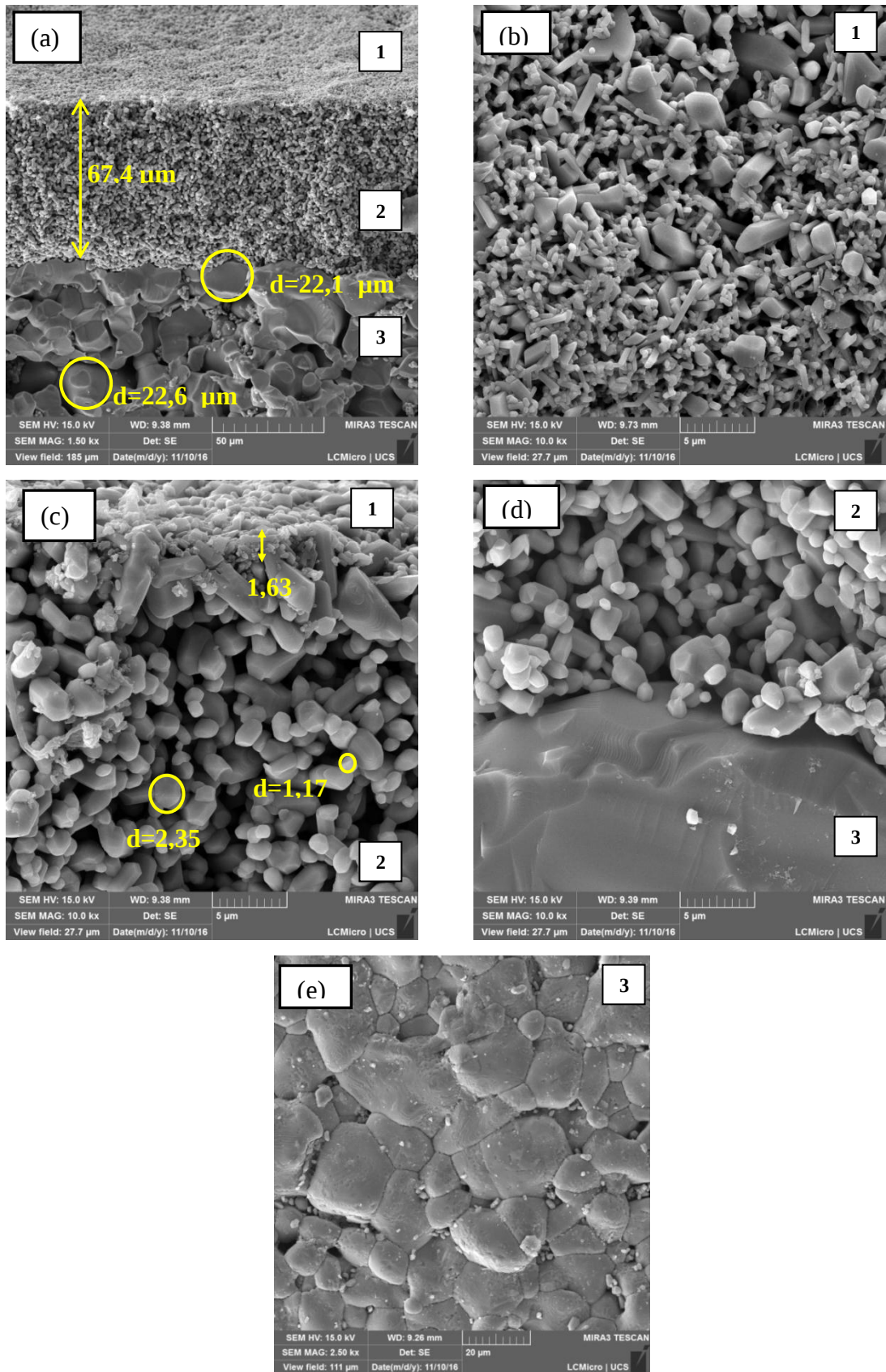


Figura 15: Microscopia da membrana multicanal (MCM): (a) Seção transversal, onde: 1 é a camada filtrante, 2 é a camada intermediária, e 3 é o suporte; (b) superfície interna da membrana MCM, (c) seção transversal, interface entre a morfologia 1 e 2, (d) seção transversal, interface entre a morfologia 2 e 3; (e) superfície externa.

De acordo com a micrografia obtida da membrana multicanal MCM (Figura 15) é possível visualizar que esta é constituída por três diferentes estruturas, que apresentam tamanhos de grãos diferentes entre si. Dentre as morfologias apresentadas pela membrana MCM é possível identificar a presença de: um suporte poroso com tamanho médio de partículas de 22,6 e 22,1 μm (região 3, Figura 15 (a)); de uma camada intermediária de espessura de 67,4 μm e partículas de tamanho de 2,35 e 1,17 μm (região 2, Figura 15 (a) e (c)), e a camada filtrante de espessura aproximada de 1,63 μm (região 1, Figura 15 (a) e (c)). A camada filtrante está presente na parte interna de cada canal.

A camada intermediária preenche as lacunas entre os grandes poros do suporte e os pequenos poros da camada superior, sendo que a camada superior é responsável pela seletividade e a estrutura suporte proporciona resistência mecânica da membrana. A presença de diferentes morfologias em membranas assimétricas é requerida quando se deseja obter fluxos altos, isto se deve ao fato da camada filtrante ser muito fina e seletiva (Silva et al., 2012).

A Figura 15 (e) mostra a superfície externa da membrana MCM na qual se observam a coalescência dos grãos com presença de espaços entre os eles.

As micrografias das membranas compósitas estão apresentadas na Figura 16. Para as membranas compósitas, além da superfície interna e a seção transversal interna, é apresentada também, a superfície externa.

A presença de PA66 nas membranas pode ser vista na Figura 16. As membranas compósitas de alumina com poliamida 66 apresentaram morfologias diferentes. A utilização de ácido fórmico como solvente para a poliamida, membrana MCI, Figura 16 (a), (b) e (c), promoveu a formação de uma camada de esferas na superfície interna da membrana o qual aumentou a resistência ao fluxo, uma vez que, os grãos da alumina não são possíveis de visualização, assim como os que foram observados por Lin et al. (2006). A formação dessas esferas é devido a rápida coagulação do polímero na superfície da membrana quando há o contato entre o banho de coagulação e a solução do polímero (Shih et al., 2005; Lin et al., 2006; Poletto et al., 2011).

O ácido clorídrico utilizado na preparação da membrana MCE, Figura 17 (d), (e) e (f), fez com que a poliamida preenchesse os poros da membrana, com poros visivelmente maiores do que com o ácido fórmico.

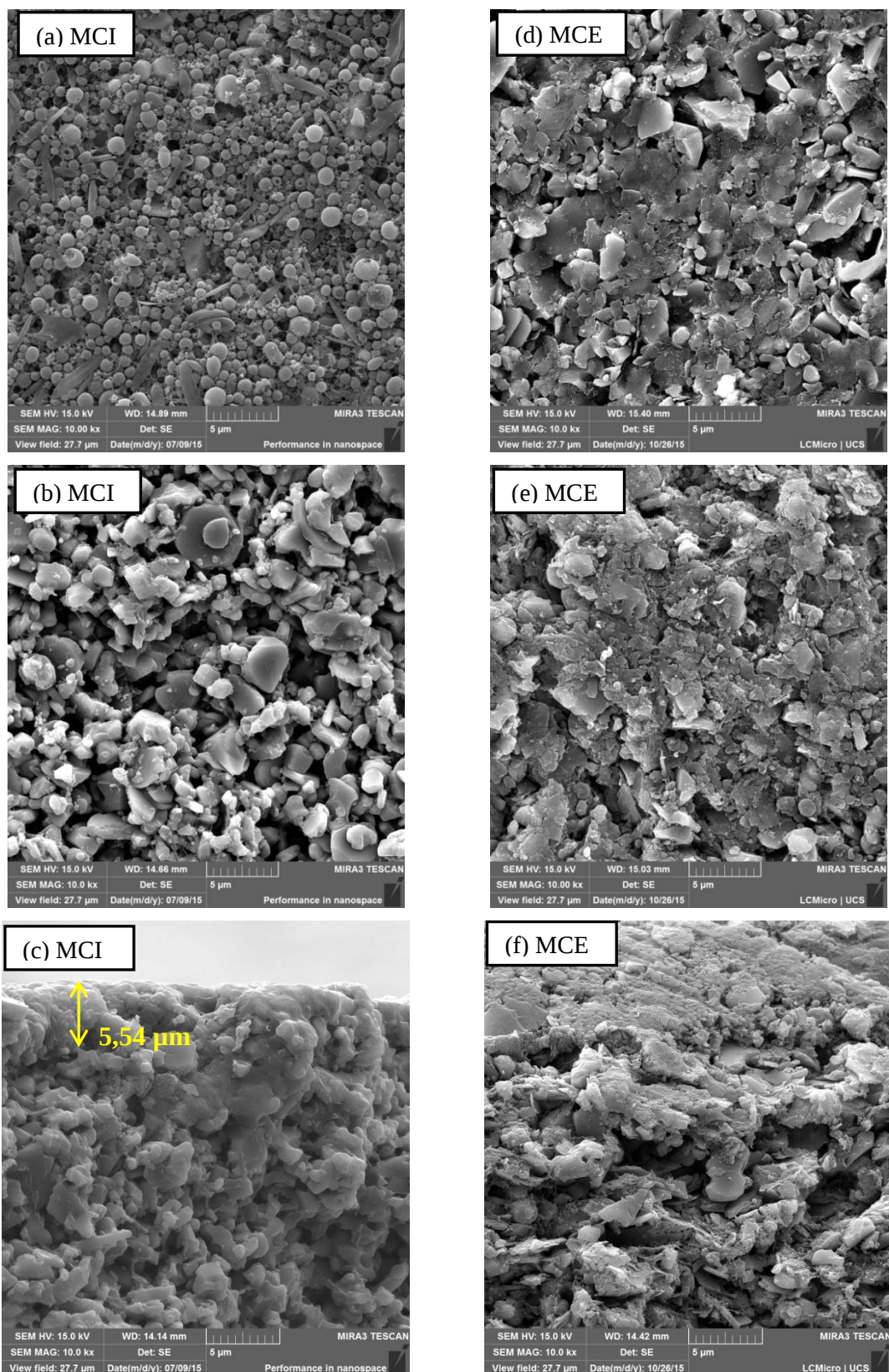


Figura 16: Micrografias das membranas compósitas MCE e MCI: a) Superfície interna da membrana compósita MCI; b) Superfície externa da membrana compósita MCI; c) Seção transversal interna da membrana compósita MCI; d) Superfície interna da membrana compósita MCE; e) Superfície externa da membrana compósita MCE; f) Seção transversal externa da membrana compósita MCE.

Mediante as micrografias das membranas compósitas apresentadas foi possível a obtenção de uma fina camada filtrante de poliamida 66 aderida ao suporte poroso de alumina com espessura de 5,54 μm , Figura 16 (c). Para a membrana MCE não foi possível calcular a espessura da camada de poliamida depositada. A deposição de uma camada polimérica no suporte cerâmico tende a diminuir a porosidade da membrana que, por sua vez, diminui o fenômeno de polarização (Silva et al., 2015b). Para a membrana MCI não foi possível calcular a espessura desta camada em função de la não estar bem definida.

A partir das micrografias não foi possível estimar com precisão os tamanhos de poros. Foram realizadas análises de porosimetria por intrusão de mercúrio para fazer esta estimativa.

A Figura 17 ilustra o resultado da composição química obtida por EDS das membranas. Podem-se observar para as amostras MA, MA-1450 e MA-1600 picos relacionados ao alumínio, oxigênio, magnésio e silício. Em temperaturas de 1450 e 1600°C observa-se, também, a presença de cálcio e potássio. A presença de ouro em todas as amostras diz respeito ao preparo das amostras.

A membrana MM apresentou picos referentes ao alumínio, silício e oxigênio, demonstrando que o material é composto por alumina e óxido de silício, o que está de acordo com a composição indicada pelo fornecedor, alumina - Al_2O_3 (65%), e sílica – SiO_2 (35%).

Ambas as membranas compósitas apresentaram composição semelhante a membrana MA, com a presença de oxigênio e alumínio. O pico de carbono deveria apresentar intensidade maior e deveria apresentar nitrogênio justificando a presença da PA66. A presença da *top-layer* de PA66 pode ser confirmada por MEV (Figura 16).

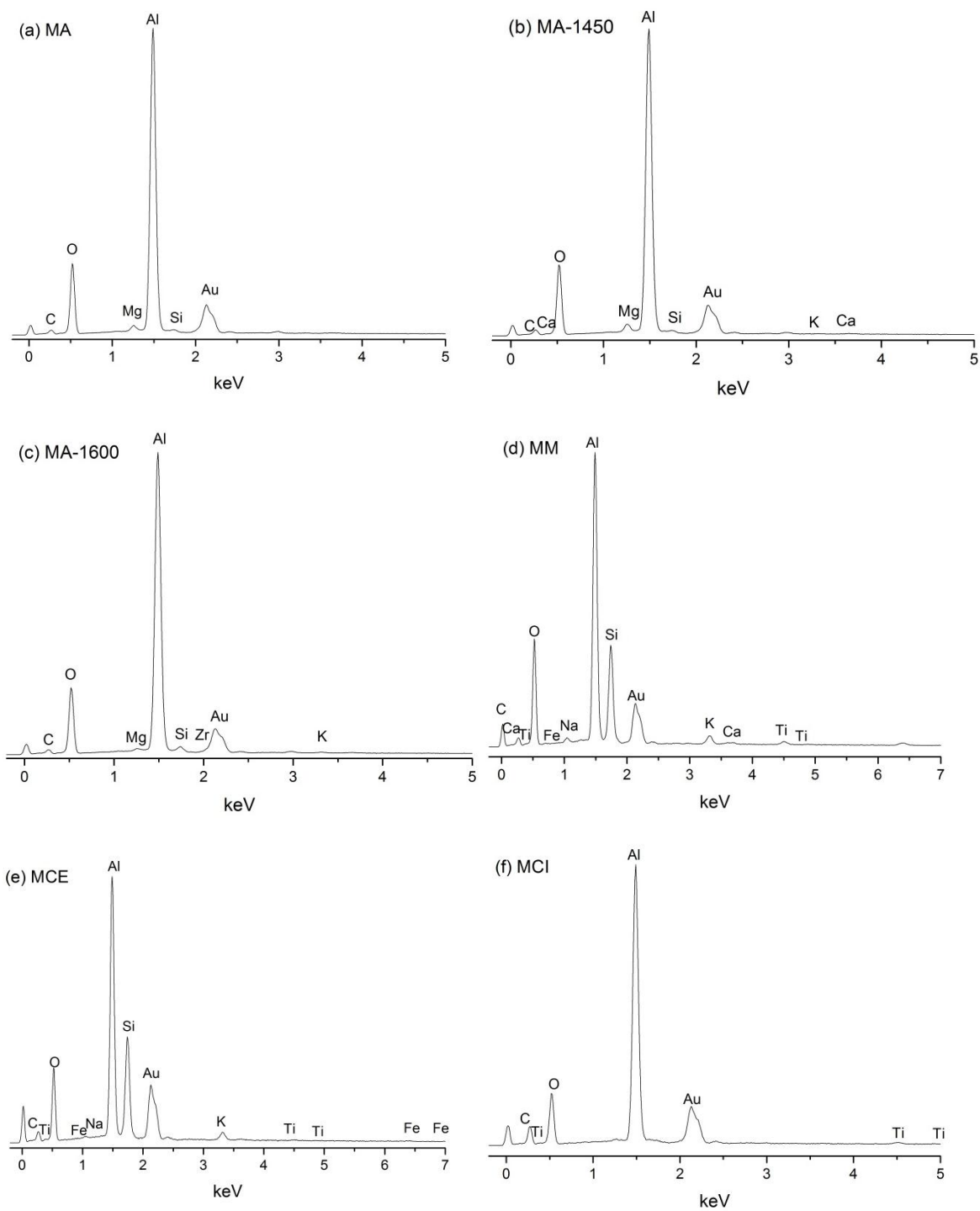


Figura 17: Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das membranas avaliadas: (a) superfície interna da membrana MA; (b) superfície interna da membrana MA-1450; (c) superfície interna da membrana MA-1600; (d) superfície interna da membrana MM; (e) superfície externa da membrana MCE; (f) superfície interna da membrana MCI.

Para a membrana multicanal, MCM, Figura 18, realizou-se EDS das diferentes morfologias apresentadas pela membrana.

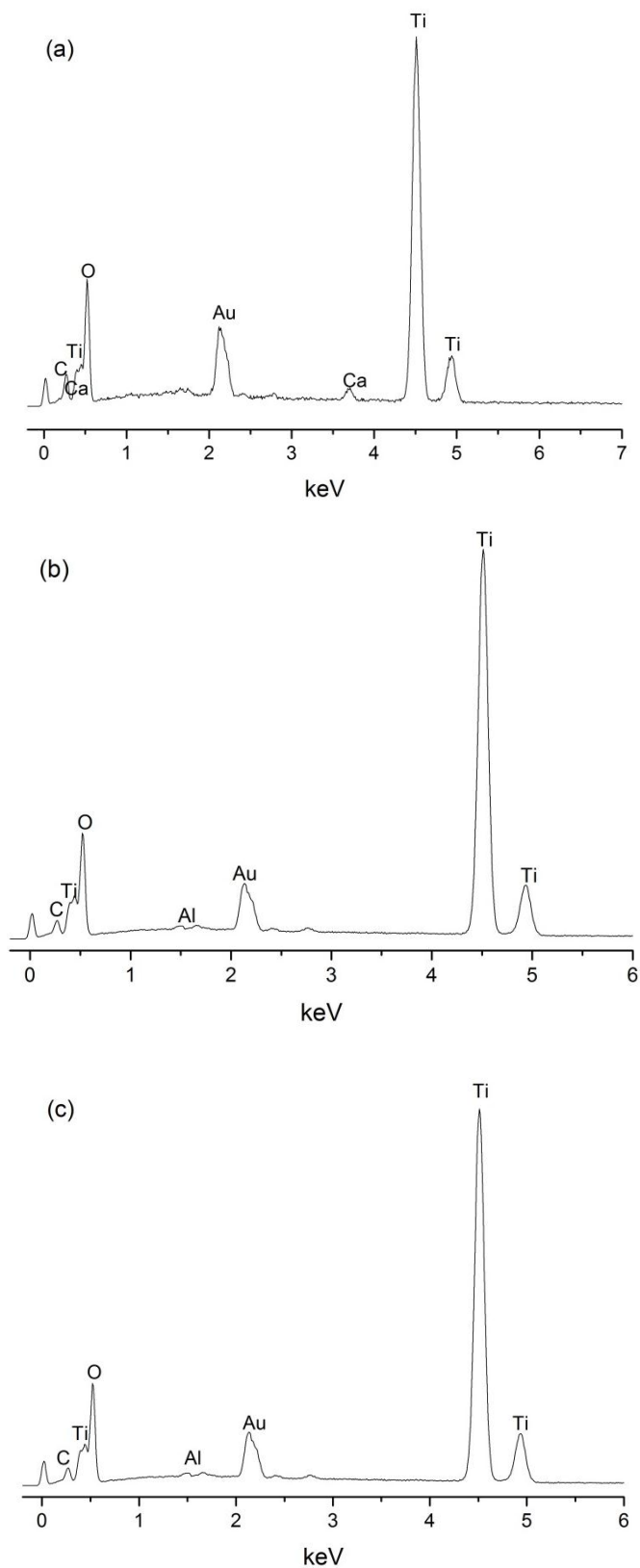


Figura 18: Espectroscopia de dispersão de energia para as diferentes morfologias da membrana multicanal, MCM: (a) superfície interna (região 1 da Figura 15 (a)); (b) camada intermediária (região 2 da Figura 15 (a)); (c) suporte (região 3 da Figura 15 (a)).

Pelas análises elementares é possível concluir que a superfície interna da membrana MCM possui a presença do elemento cálcio, além do titânio e oxigênio. Acredita-se que o cálcio presente possa estar relacionado a impurezas presentes na matéria-prima. As demais morfologias da camada intermediária e do suporte apresentam somente oxigênio e titânio, o que corrobora com a interpretação feita no difratograma de DRX desta membrana no qual não se observam picos referentes ao zircônio.

5.1.3. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

As análises de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizadas com a finalidade de determinar o tamanho médio dos poros das membranas avaliadas. A Figura 19 apresenta a distribuição dos tamanhos de poros das membranas.

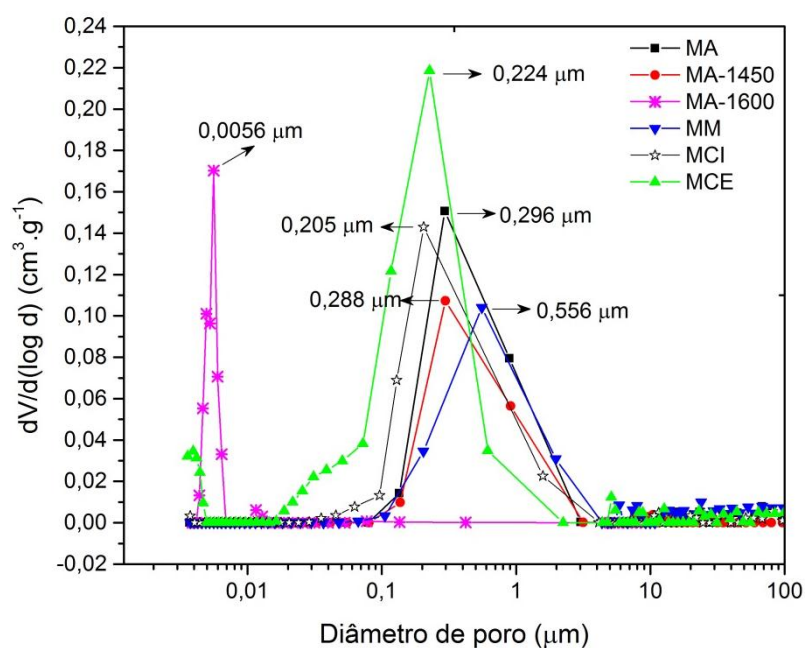


Figura 19: Perfis de distribuição de poros obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio das membranas em estudo.

A membrana de alumina (MA) apresentou distribuição de poros com diâmetros predominantes na faixa de 0,1 a 1,3 μm, com pico máximo médio de 0,296 μm, sendo esta faixa de tamanho de poros característico de membranas de MF. Quando submetida ao tratamento térmico a 1450°C (MA-1450), seu tamanho médio de poro diminuiu para 0,288 μm, enquanto que a membrana submetida a 1600°C (MA-1600) apresentou

diminuição acentuada do tamanho médio de poro, obtendo o valor de 0,0056 μm . Com isto fica evidenciado que o tamanho de poro é fortemente influenciado pela temperatura durante o processo de tratamento térmico à qual a membrana é submetida, promovendo a junção entre as partículas que estão em contato uma com a outra e, conseqüentemente, a densificação com crescimento de grãos (Silva et al. 2013; Richerson, 1992).

As membranas compósitas de alumina com poliamida, MCI e MCE, apresentaram redução do tamanho médio de poros de 30 e 24%, respectivamente, em relação a MA. A MCE apresentou variação de poros com diâmetros variando entre 0,02 e 1,5 μm , o maior intervalo de tamanho de poro das membranas avaliadas.

Biron et al. (2015) obtiveram tamanho médio de poro de 0,35 μm trabalhando com membrana compósita de alumina e poliamida. Esta redução do tamanho de poro para as membranas compósitas está associada ao preenchimento dos poros pelo polímero (PA66), confirmando a interação entre o substrato e o polímero, de forma a produzir uma membrana seletiva para possibilitar a separação de solutos de baixa massa molar.

A membrana de mulita (MM) apresentou um dos maiores tamanho de poro (0,556 μm) evidenciando a maior porosidade dentre as membranas estudadas, Figura 19. Silva et al. (2013) encontraram valor de tamanho médio de poros para membrana de mulita sinterizada a 1150°C de 0,58 μm , valor muito próximo do obtido neste trabalho, sendo considerada adequada para o uso em MF.

A membrana MCM, Figura 20 apresentou dois valores máximos para tamanho médio de poro 4,7 e 5,3 μm . Em comparação com as demais membranas, esse valor de tamanho de poro é, em média, 10 vezes superior. De acordo com Bet-Moushoul et al. (2016) no processo de MF as membranas apresentam tamanhos de poro compreendidos entre 1,0 e 0,01 μm . Este valor de tamanho de poro encontrado justifica os elevados resultados de permeabilidade do vinho obtido para esta membrana e que estão descritos no item 5.2.5, bem como, a turbidez obtida no vinho permeado (item 5.3.1), o que a torna inviável para o seu uso em MF de vinhos brancos.

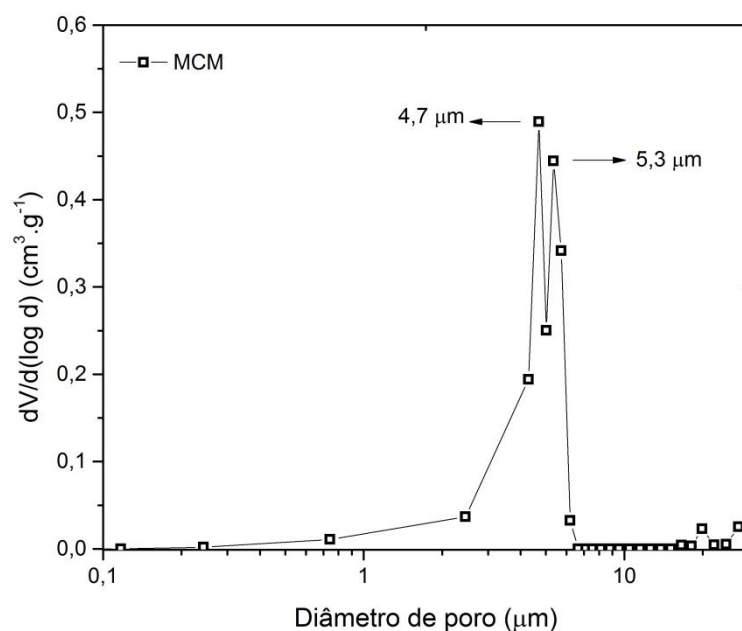


Figura 20: Porosimetria por intrusão de mercúrio da membrana MCM.

Tratamentos térmicos realizados em membranas de alumina em temperaturas próximas a 1500°C favorecem a predominância de grãos maiores com consequente diminuição do volume de poros abertos na estrutura da membrana, o que por sua vez promove um material com maior densidade (Del Colle et al., 2011). A redução do volume do poro pode ser visto na Figura 21 evidenciando o fenômeno da densificação.

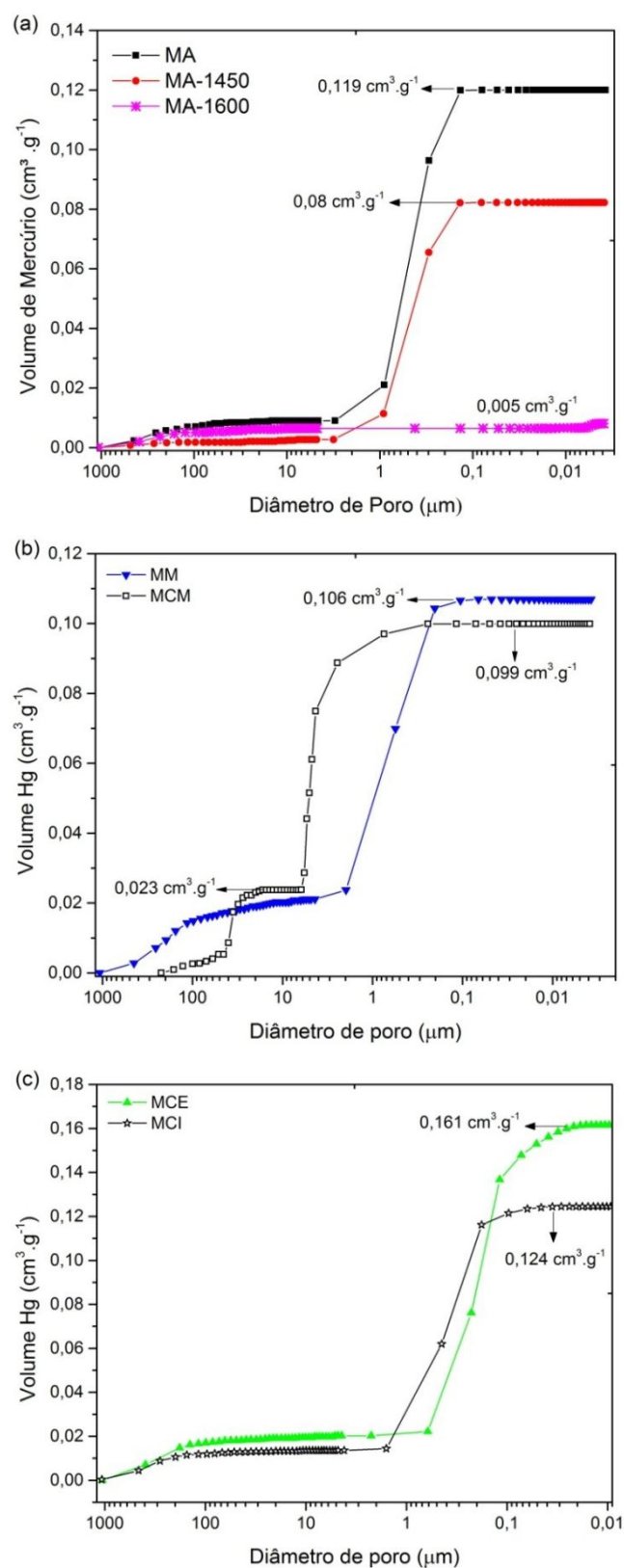


Figura 21: Volume de mercúrio intrudido em função do diâmetro médio de poro das membranas: (a) membrana de alumina (MA), membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1450°C (MA-1450), e, membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1600°C (MA-1600); (b) membrana de mulita (MM), e membrana multicanal; (c) membrana compósita externa (MCE), e membrana compósita interna (MCI).

As três membranas de alumina apresentaram inicialmente um aumento no volume de mercúrio intrudado, seguido de um volume constante. A membrana MA apresentou volume de mercúrio intrudado de $0,119 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ que é superior as amostras MA-1450 e MA-1600. Conforme Villas Bôas et al., (2007), a alumina pode apresentar contração volumétrica de 60% quando submetida à tratamentos térmicos. Sendo assim, é possível obter estruturas com porosidade específica para utilização como meio filtrante.

Para a membrana (MA-1600), cujo tratamento térmico foi realizado a 1600°C , a alta temperatura pode ter promovido uma densificação da membrana a tal ponto de impedir a passagem de água por ela, mesmo a uma pressão máxima de 4 bar (resultado a ser apresentado posteriormente), além de diminuição na sua porosidade.

O comportamento observado para a MCM durante a intrusão do mercúrio é corroborado com os resultados de FESEM observados para a morfologia desta membrana. O volume de mercúrio intrudado nesta membrana foi inferior ao volume de mercúrio intrudado para a membrana MA. Inicialmente ocorre um aumento acentuado no volume de mercúrio intrudado, seguido de um volume constante e novamente um aumento considerável no volume. Lowell & Shields (1991) citam que este volume, que inicialmente é preenchido rapidamente em baixas pressões, ocorre em espaços interparticulares. O aumento da pressão posterior promove, paralelamente, o aumento de mercúrio intrudado no interior do material, em cavidades mais estreitas entre as partículas. Dependendo da distribuição, tamanho, forma e geometria de empacotamento das partículas, podem existir espaços interparticulares de diversas dimensões e formas que irão se preenchendo progressivamente à medida que a pressão é aumentada (Mata, 1998).

A Tabela 7 apresenta os dados de diâmetro médio e volume de poro obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio.

Tabela 7: Características apresentadas pelas membranas avaliadas por porosimetria por intrusão de mercúrio.

Membrana	Diâmetro médio de poro (μm)	Volume de poro ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
MA	0,296	0,119
MA-1450	0,288	0,08
MA-1600	0,0056	0,005
MM	0,556	0,106
MCM	5,0	0,099
MCE	0,205	0,161
MCI	0,224	0,124

5.1.4. Ensaios de Ponto de Corte das Membranas

Foram realizados ensaios de MF no sistema com a finalidade de determinar o ponto de corte das membranas utilizadas, bem como, a retenção de proteínas pelas mesmas. A Figura 22 apresenta os resultados de fluxo de permeado das soluções proteicas.

Como pode ser observado na Figura 22, as membranas apresentaram comportamentos distintos. Com exceção da membrana MCE, as demais apresentaram fluxos menores durante a microfiltração para a solução proteica de tripsina.

As membranas compósitas (MCI e MCE) apresentaram diminuição do fluxo de permeado em comparação às demais. Isto se deve, provavelmente, a camada de poliamida 66 que foi depositada na superfície interna e externa das membranas e que preencheram os poros, diminuindo desta forma, a capacidade de permeação das membranas frente às proteínas.

Quando comparadas as membranas MCE e MCI, a membrana MCE apresentou maior fluxo para as soluções proteicas em relação a MCI. Isto pode ser atribuído à morfologia apresentada pela membrana MCE, decorrente do uso do ácido clorídrico como solvente. Poletto et al. (2012) também obtiveram valores de fluxo de permeado superiores para membranas de poliamida 66 que foram produzidas a partir de ácido

clorídrico para os testes de permeabilidade proteica quando comparados aos fluxos de membranas utilizando o ácido fórmico.

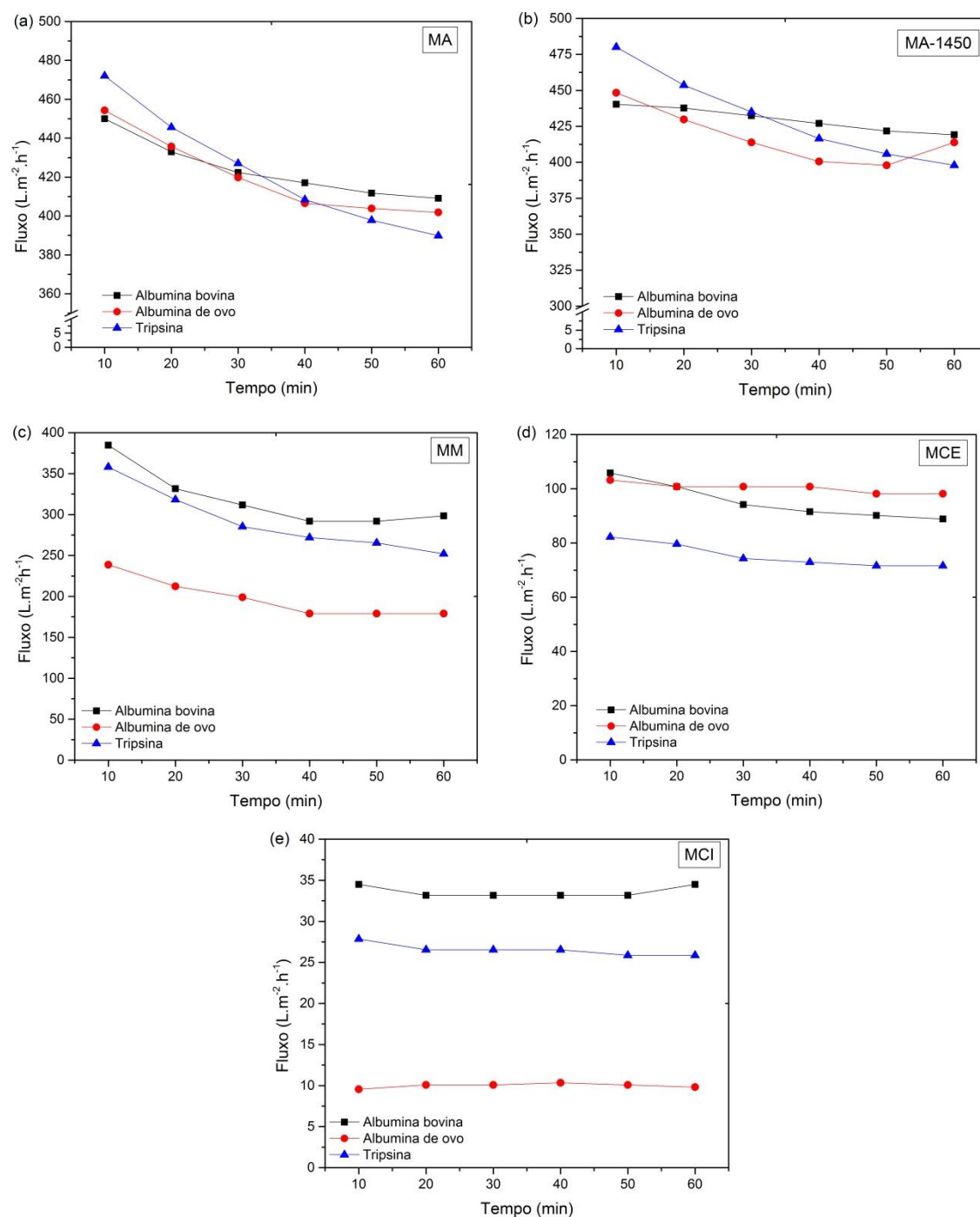


Figura 22: Comportamento do fluxo de permeado nos testes de microfiltração com diferentes membranas utilizando proteínas (albumina bovina, albumina de ovo e tripsina, todas com concentração de $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); (a) membrana MA; (b) MA-1450; (c) MM; (d) MCE, e, (e) MCI.

A membrana MM apresentou fluxo menor em relação as demais membranas. Tal resultado pode estar relacionado ao fato da MM apresentar morfologia diferente, bem como, composição, promovendo a formação de camada de polarização (camada de proteína) sobre a superfície da membrana, alterando de forma negativa o fluxo de permeado (Chen et al., 2012).

Safapour et al. (2015) obtiveram uma membrana de osmose inversa de poliamida impregnada com TiO_2 e óxido de grafeno, cuja principal característica é a propriedade anti-fouling, tendo esta apresentado ótimos resultados na redução do fouling avaliado a partir da soluções de albumina bovina.

A Tabela 8 apresenta os resultados de fluxo médio de permeado na MF das soluções proteicas e a retenção de proteínas para as membranas MA, MA-1450, MM, MCI e MCE. Para as membranas MA-1600 e MCM não foi realizado este ensaio, devido ao fato de que a membrana MA-1600 não apresentou permeabilidade a água e a membrana MCM não apresentou resultados satisfatórios na MF do vinho, como é discutido no item 5.2.5.

Tabela 8: Fluxo médio e retenção de diferentes proteínas nos ensaios de microfiltração das soluções proteicas.

Membrana	Fluxo Médio ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)			Retenção (%)		
	Albumina Bovina	Albumina de Ovo	Tripsina	Albumina Bovina	Albumina de Ovo	Tripsina
MA	419,7	423,3	431,5	77,0	88,0	44,4
MA-1450	429,7	417,3	423,5	85,9	74,5	49,8
MM	318,3	197,8	291,8	71,2	58,0	21,2
MCI	33,6	9,9	26,5	98,0	99,0	55,0
MCE	95,2	100,3	75,3	86,5	86,0	49,3

O baixo fluxo de permeado apresentado pela membrana MCI durante a microfiltração da proteína de albumina de ovo, pode estar associado também, à característica desta membrana em reter 98% das proteínas com massa molar acima de 45 kDa, Tabela 8. Segundo Arthanareeswaran et al. (2006) o ponto de corte molar de uma membrana está relacionado à massa do soluto no qual a rejeição é maior que 80%. Sendo assim, ambas membranas compósitas, MCI e MCE, podem ser utilizadas em processos de microfiltração para retenção de solutos com massa molar maior que 45 kDa, pois apresentaram retenção de 99 e 86%, respectivamente, enquanto que

nenhuma das membranas testadas apresentaram rejeição de solutos com massa molar próximas a 20 kDa.

De modo geral, as membranas seguem a mesma tendência na rejeição de proteínas de acordo com a ordem de massa molecular: tripsina < albumina de ovo < albumina bovina. O aumento da massa molar do soluto implica em diminuição de fluxo de permeado e consequente aumento da rejeição do soluto.

5.2. Ensaios de Permeabilidade

Neste item estão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade hidráulica e permeabilidade do vinho branco para as membranas testadas, com exceção da membrana MA-1600 que não apresentou permeabilidade para água, bem como, os dados de fluxos obtidos durante a compactação das membranas, a escolha da velocidade tangencial a ser utilizada e as resistências das membranas e do *fouling* em relação ao fluxo de permeado.

5.2.1. Compactação das Membranas

A compactação das membranas foi realizada com o escoamento de água destilada a pressão de 4 bar até fluxo constante. Optou-se por realizar a compactação a uma pressão acima das pressões que seriam utilizadas nos ensaios do vinho.

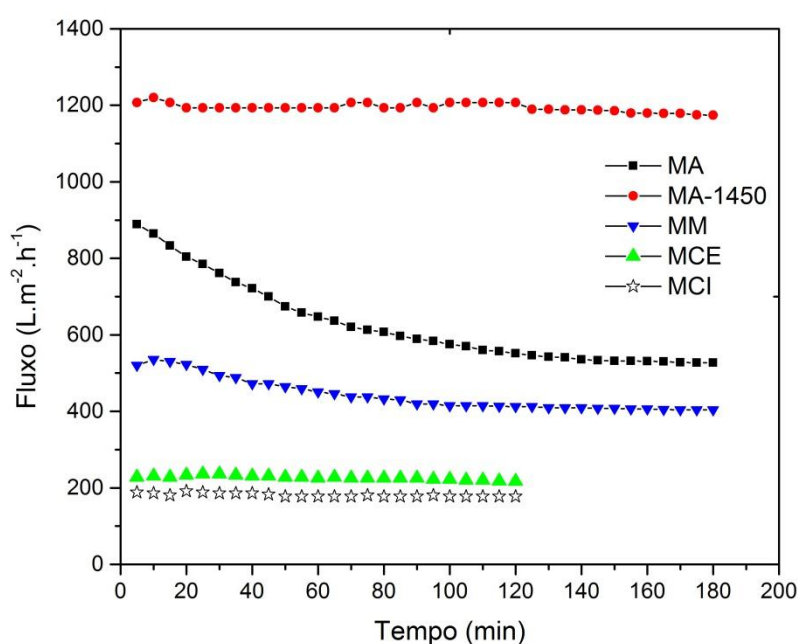


Figura 23: Fluxo permeado de água em função do tempo para compactação das membranas a pressão de 4,0 bar e velocidade de 2,1 m.s⁻¹.

Na Figura 23 se observa que a membrana MA-1450 e as compósitas MCE e MCI apresentaram fluxo constante desde o início do experimento, por isso o ensaio de compactação para estas membranas foi finalizado aos 120 min.

Para as membranas MA e MM o fluxo de permeado de água tornou-se constante a partir dos 130 e 90 min, respectivamente. O comportamento do fluxo de permeado no início do ensaio apresentou-se elevado, decrescendo ao longo do período de ensaio. Esta diminuição pode ser atribuída, segundo Silva et al. (2015b), ao tempo de hidratação das membranas com a água utilizada no ensaio. Tal atração promove a formação de uma camada de água na parte superior do suporte de alumina aumentando, assim, a resistência ao fluxo.

Sendo assim, neste trabalho optou-se por realizar a compactação das membranas sempre a cada novo ensaio, de forma a garantir que toda membrana testada fosse submetida às mesmas condições previamente.

A compactação da membrana se torna necessária, uma vez que, quando aplicada uma dada pressão sobre a membrana pode ocorrer adensamento da microestrutura da mesma causando o decréscimo do fluxo de água pura com o tempo. Desta forma, uma avaliação das características de compactação da membrana pode evitar erros de interpretação dos experimentos, pois a compactação pode ser confundida com outros fenômenos de redução de fluxo como o *fouling* ou a polarização por concentração (Diel, 2010).

5.2.2. Velocidade Tangencial

Ensaio de permeabilidades de água foram realizados em diferentes velocidades tangenciais para verificar a influência desta no fluxo de permeado da água utilizando a membrana MA, e estão mostradas na Figura 24. Este ensaio foi realizado somente com esta membrana, pois acredita-se que as demais possuem o mesmo comportamento, além dos dados da literatura indicarem velocidades próximas a 2,1 m.s⁻¹.

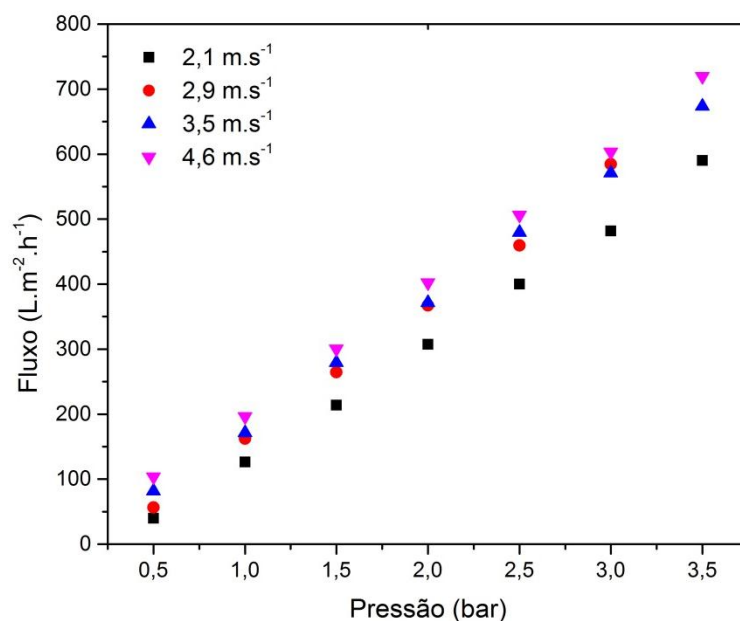


Figura 24: Fluxo da água em diferentes velocidades utilizando membrana de alumina (MA).

O aumento da velocidade favoreceu o aumento do fluxo de água como apontado por Burggraaf & Cot (1997), sendo possível aumentar o fluxo de vinho permeado, de $35 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ para $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, aumentando-se a velocidade de $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ para $4,37 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Altos valores de velocidade tangencial tendem a prevenir o *fouling* facilitando o processo de limpeza, ou seja, aumentando a velocidade pode-se reverter os efeitos da diminuição de fluxo, pois a turbulência na superfície da membrana, provocada pela velocidade tangencial, promove o arraste de partículas grandes depositadas na superfície da membrana (Palacios et al., 2002).

Porém, o aumento da velocidade pode gerar aumento no consumo de energia, além de intensificar a aeração do vinho durante o processo de MF e promover, desta forma, maior oxidação dos componentes mais susceptíveis à presença do ar no vinho (El Rayess et al., 2012). De acordo com isto, optou-se pela realização dos ensaios na velocidade de $2,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.2.3. Permeabilidade Hidráulica

A Figura 25 apresenta os resultados de fluxo de permeado para a água destilada em função das diferentes pressões transmembranas aplicadas às membranas estudadas. Como a permeabilidade hidráulica é afetada pela mudança de temperatura, o ensaio foi

realizado a $20,0^{\circ}\text{C} \pm 0,5$. Pode-se observar uma diferença expressiva entre os fluxos de permeado obtidos para as membranas.

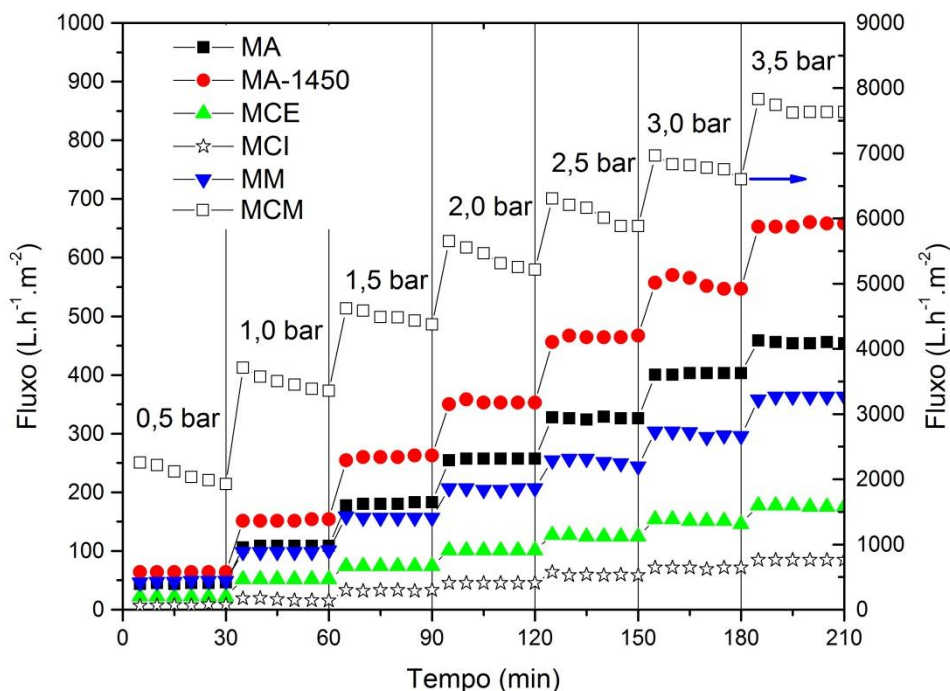


Figura 25: Comportamento do fluxo de permeado de água destilada em diferentes pressões em função do tempo para as membranas testadas no sistema de microfiltração.

As membranas MA, MA-1450, MM, MCE e MCI apresentaram fluxos de permeado mais constantes em cada pressão avaliada, porém a membrana MCM apresentou maior variação de fluxo de permeado dentro do intervalo de cada pressão. A membrana multicanal (MCM) por possuir maior área filtrante ($165,0 \text{ cm}^2$) possibilitou maiores fluxos de permeado para a água destilada.

A membrana submetida ao tratamento térmico a 1450°C (MA-1450) apresentou a segunda maior permeabilidade hidráulica, Figura 25 e 26. Quando comparada à membrana MA, é possível verificar que a membrana MA-1450 possibilita um fluxo de água permeada superior, ou seja, $152,08 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ enquanto a membrana MA apresenta um fluxo de $108,3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, a 1,0 bar. Biron et al. (2015) trabalharam com membrana de alumina semelhante, porém com tamanho de poro de $0,65 \mu\text{m}$, e obtiveram fluxos de água de $65 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, nesta mesma pressão.

Na Figura 26 estão apresentados os fluxos médios para a água em função da pressão transmembrana aplicada. Para as membranas avaliadas neste trabalho, os valores de fluxo médio aumentaram linearmente com a pressão transmembrana aplicada

(Figura 26) o que indica que se mantiveram estáveis quando aplicadas ao processo de permeação.

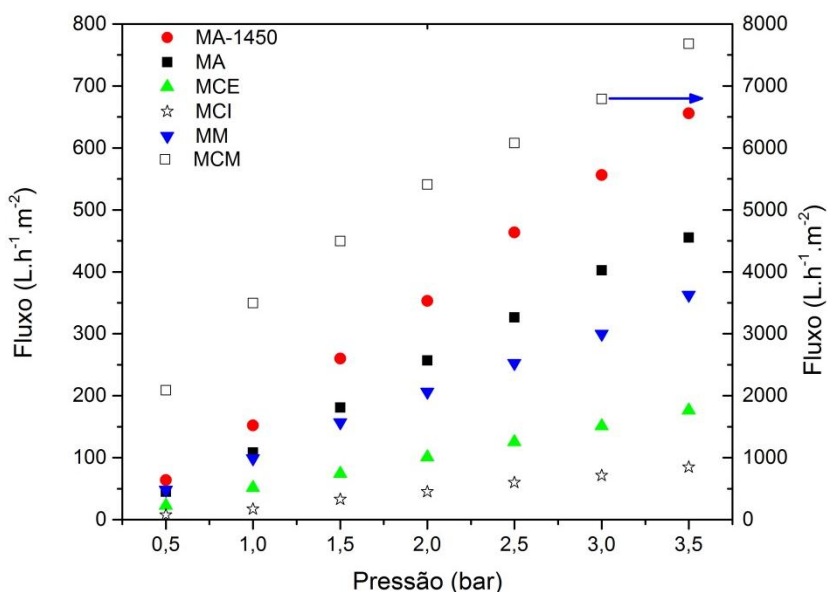


Figura 26: Permeabilidade hidráulica das membranas testadas em diferentes pressões.

O fluxo médio da água permeada na membrana MM, a 1,0 bar de pressão, foi de 98,6 L.m⁻².h⁻¹. Abbasi et al. (2010) trabalhando com membrana de mulita de tamanho médio de poro de 0,289 µm, volume de 0,0068 cm³/g a 1,0 bar de pressão, obteve fluxos de água de 18 L.m⁻².h⁻¹. Silva et al. (2013) apresentam fluxo de água para membrana de mulita de 244,1 kg.h⁻¹.m⁻² utilizando membrana de mulita com tamanho médio de poro de 0,58 µm. A membrana de mulita (MM), apesar de ter apresentado tamanho médio de poros maiores na análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, isto não se refletiu em maior permeabilidade.

Membranas compósitas, MCE e MCI, por sua vez, apresentaram redução de fluxo de 52,3 e 84,1%, respectivamente, quando comparadas ao suporte cerâmico MA, em 1,0 bar. Este comportamento reflete os resultados da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, em que a PA66 provocou uma diminuição do tamanho de poro com consequente diminuição de fluxo de permeado. O valor de fluxo de água permeado para a membrana MCI, 17,2 L.m⁻².h⁻¹, foi semelhante ao valor obtido por Biron et al. (2015) realizando a deposição de uma camada de poliamida em suporte de alumina, 18 L.m⁻².h⁻¹, refletindo na menor permeabilidade hidráulica encontrada.

Gonçalves et al. (2001) obtiveram valores de permeabilidade hidráulica para membranas poliméricas de flúor de 1,0 μm em sistema de MF de 225 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e de 104 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para UF.

A membrana MA-1600 não apresenta dados de permeabilidade hidráulica pelo fato de não ter permitido a passagem de água nas pressões testadas. Acredita-se que isto se deve à estrutura densa que a membrana apresentou.

Os valores de fluxo de permeado médio (pressão 1,0 bar) e a permeabilidade hidráulica, obtida pelo coeficiente angular da curva entre o fluxo de permeado e a pressão transmembrana aplicada, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Propriedades de transportes apresentadas pelas membranas avaliadas.

Membrana	Fluxo de permeado médio ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)*	Permeabilidade hidráulica ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)
MA	108,3	135,8
MA-1450	152,1	192,4
MM	98,6	102,50
MCM	3.496,6	2045,9
MCE	51,7	50,6
MCI	17,2	25,1

*Fluxo de permeado médio à pressão de 1,0 bar.

A membrana multicanal, MCM, apresentou os maiores valores de fluxo hidráulico para as membranas avaliadas em todas as pressões transmembrana. O elevado fluxo apresentado em 1,0 bar, 3.496,6 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, está relacionado ao seu tamanho de poro, aproximadamente 5,0 μm , e ao seu regime de escoamento turbulento. Zanini (2013) utilizando membrana de 39 canais e tamanho de poro de 0,45 μm obteve fluxo médio de 7.000 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, a 1,0 bar, e permeabilidade hidráulica de 4.736,9 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. El Rayess et al. (2012) obteve valor de permeabilidade de 1.050 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}$ trabalhando com membrana de $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ de 44 canais, tamanho médio de poro de 0,2 μm e área filtrante de 0,118 m^2 , valor inferior ao obtido neste trabalho.

5.2.4. Pré-filtro

O uso do pré-filtro de polietileno no sistema que antecede a membrana, como forma de realizar um pré-tratamento na amostra de vinho, reduziu o fluxo médio de vinho permeado nas membranas MA e MA-1450 em, respectivamente, 46% e 15%. Para a membrana compósita MCE houve aumento de 30% no fluxo médio, conforme a Figura 27. As membranas MM e MCI não apresentaram diferenças significativas no fluxo com e sem o uso do pré-filtro.

Como um dos principais objetivos da utilização de membranas nos processos indústrias está ligado à redução de custos, a utilização de pré-filtro poderia vir a ampliar os gastos no processo. Desta forma, optou-se por não utilizar o pré-filtro nos ensaios de permeabilidade do vinho. No entanto, El Rayess et al. (2012) apontam a importância da utilização de pré-filtro polimérico antes da membrana cerâmica de 0,2 µm para obter a estabilização tartárica e prevenir o crescimento de micro-organismos.

Outras forma de pré-tratamento do vinho também são indicadas por Albasi et al. (2011) como, por exemplo, a realização de centrifugação do vinho em etapa que antecede a MF, de maneira a proteger a membrana. Neste caso o aumento de uma operação unitária no processo pode tornar o processo oneroso.

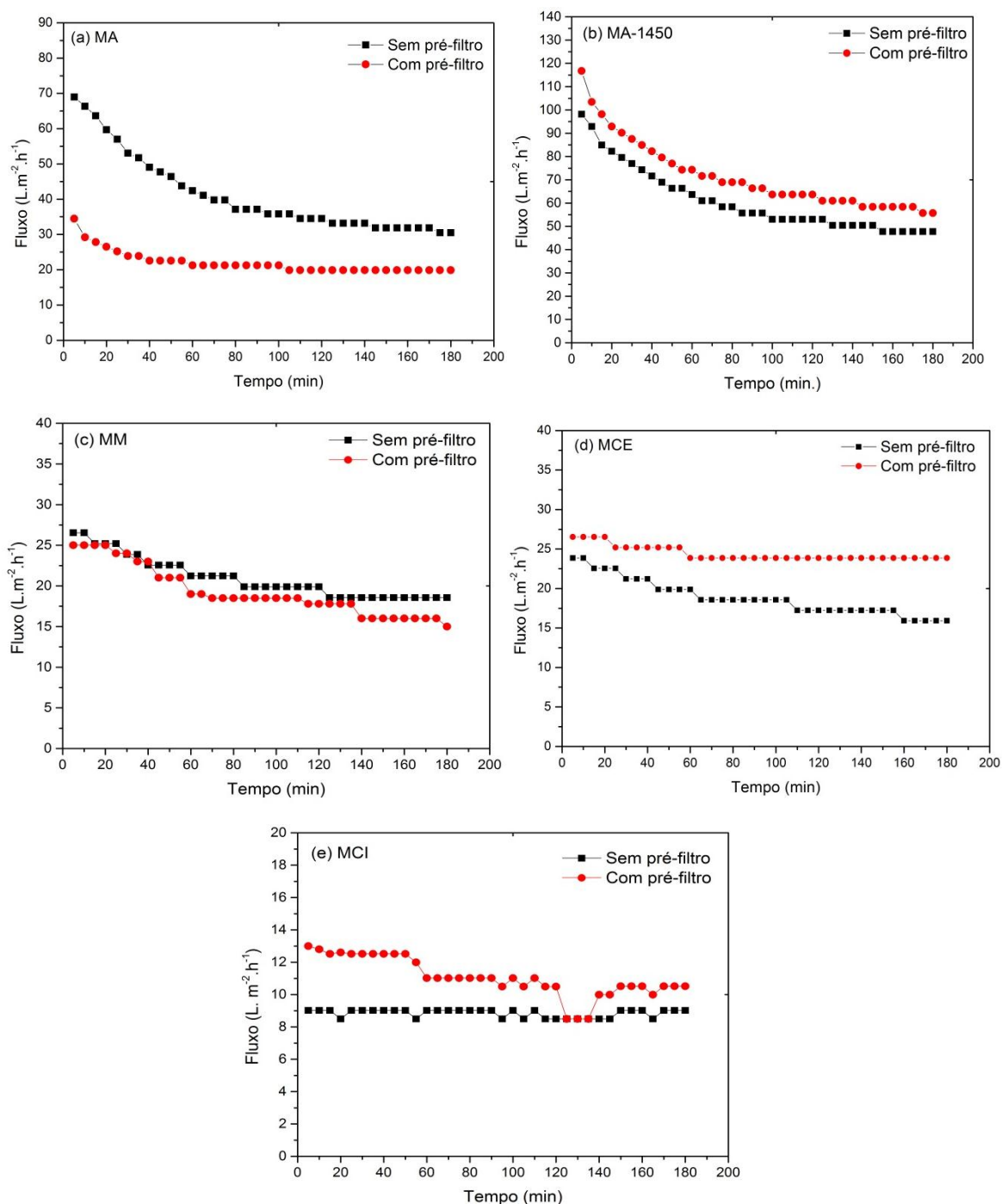


Figura 27: Influência do uso do pré-filtro de polietileno no fluxo de permeado do vinho branco, utilizando diferentes membranas, em 1,0 bar: (a) membrana de alumina, MA; (b) membrana de alumina tratada termicamente, MA-1450; (c) membrana de mulita, MM; (d) membrana compósita externa, MCE; (e) membrana compósita interna, MCI.

5.2.5. Permeabilidade do Vinho

Ensaio de permeabilidade do vinho foram realizados com todas as membranas, exceto a MA-1600, pois esta não permitiu a passagem do líquido através dela. Os fluxos obtidos durante a MF do vinho branco estão apresentados na Figura 28.

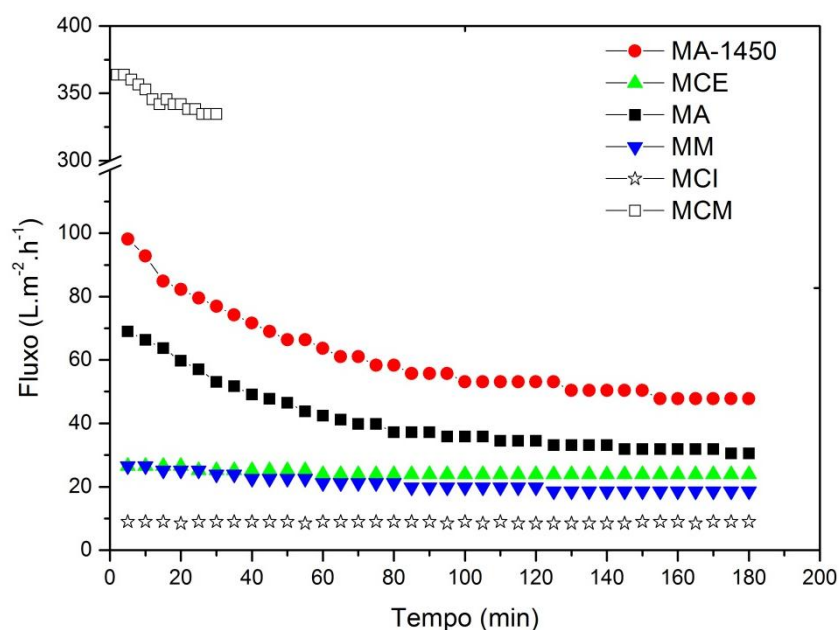


Figura 28: Fluxo de vinho branco permeado durante a microfiltração com diversas membranas testadas, em pressão de 1,0 bar, sem pré-filtro e velocidade de 2,1 m.s⁻¹.

O fluxo de permeado diminuiu, consideravelmente, com o tempo de processamento dos ensaios realizados para as membranas cerâmicas com e sem tratamento térmico, MA-1450 e MA, respectivamente. Nessas membranas, o fluxo tornou-se estável a partir de 80 min após o início da filtração, enquanto que Vernhet et al. (2003) obtiveram fluxos estáveis após 2 h de filtração, partindo de um vinho com turbidez de 80 NTU.

A diminuição do fluxo pode ser atribuída à matriz complexa do vinho após a fermentação alcoólica, a qual apresenta moléculas de soluto, tais como ácidos orgânicos, sais e polifenóis, além de coloides e partículas de tamanho consideráveis como leveduras, precipitados orgânicos e restos celulares que acabam promovendo o *fouling* (Pinto et al., 2008; Massot et al., 2008).

Todo permeado foi coletado, enquanto que o retido retornou para o tanque de alimentação, tornando o vinho dentro do tanque de alimentação cada vez mais concentrado, e desta forma, contribuindo para o aumento do *fouling*. Foi realizada análise físico-química de alguns parâmetros no vinho permeado para fins de acompanhamento da clarificação que estão discutidos no item 5.3 (Tabelas 13 e 15).

Analizando o fluxo das membranas compósitas e de mulita, é possível observar que este é constante durante praticamente todo o tempo de filtração. Já a membrana

multicanal (MCM) teve seu ensaio finalizado aos 30 min pelo fato de que o vinho permeado não estava atendendo o principal fator determinante para a clarificação via MF, a turbidez (Urkiaga et al., 2002).

Gonçalves et al. (2001) trabalhando com sistema de MF com membrana polimérica 1,0 μm , obtiveram valores iniciais de fluxo de permeado de 129,3 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ reduzindo a 35% o fluxo de permeado ao final do processo, com sistema operando a 1 bar.

A Tabela 10 apresenta um resumo do fluxo médio do vinho permeado pelas membranas avaliadas e apresentadas na Figura 28.

Tabela 10: Resumo dos fluxos médio de vinho permeado nas diferentes membranas utilizadas, 1,0 bar.

	MA	MA-1450	MM	MCM	MCE	MCI
Fluxo ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	41,04	60,78	20,96	346,32	24,42	8,84

Diferenças no formato dos poros poderão ter ocorrido nas membranas compósitas após o recobrimento com PA66. Conforme Fang & Shi (2005) membranas com estruturas esponjosas tendem a ter maior *fouling*, devido a sua rede de poros, membranas com poros de estrutura cilíndrica, por outro lado, tendem a apresentar menor resistência.

Pressões baixas, 0,5 e 1,0 bar, permitiram fluxo de vinho permeado constante durante o processo de MF no período de ensaio avaliado, enquanto que o aumento da pressão favorece uma diminuição acentuada dos fluxos de acordo com o tempo, como pode ser observado nas Figuras 29, 30 e 31.

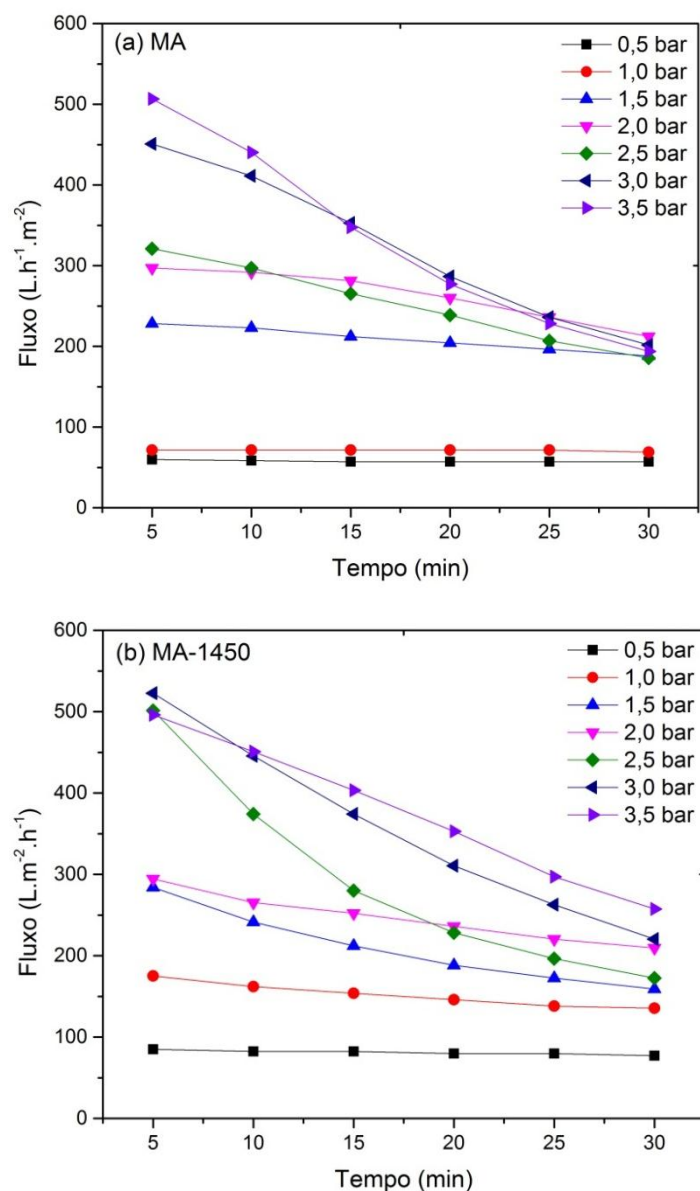


Figura 29: Variação do fluxo de vinho branco permeado em função do tempo em diferentes pressões transmembrana aplicadas: (a) membrana de alumina – MA; (b) membrana de alumina submetida a tratamento térmico a 1450°C – MA-1450.

Os fluxos médios de vinho permeado para as membranas de alumina MA, sem tratamento térmico, e a membrana MA-1450, submetida a tratamento térmico, obtidos durante 30 min de microfiltração e 1,0 bar, foram de 71,2 e 151,6 $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, respectivamente. Pinto et al. (2008) obtiveram fluxo de permeado de 152 e 138 $\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ com membranas de alumina de tamanho de poro de 0,2 e 0,3 μm , em 1,0 bar, respectivamente.

Oliveira et al. (2006) encontraram fluxos de vinho branco permeado de $150 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ utilizando membrana cerâmica de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com tamanho de poro de $0,05 \mu\text{m}$ e pressão de 2,0 bar.

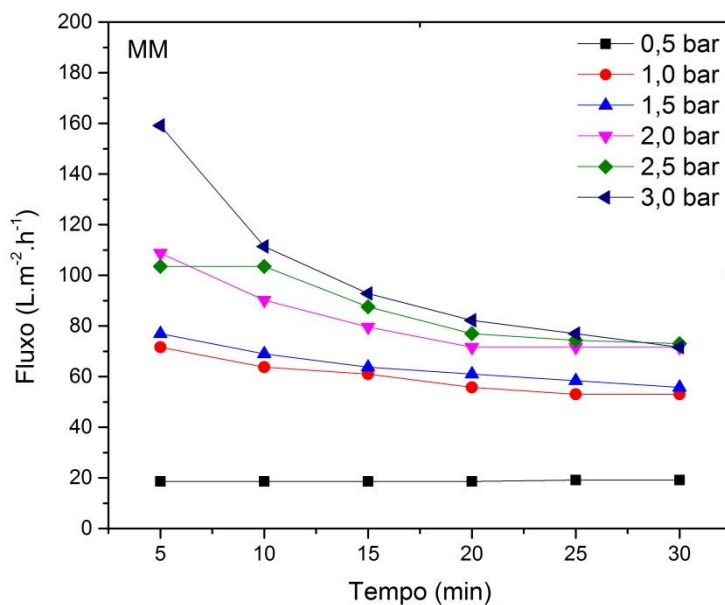


Figura 30: Variação do fluxo de vinho branco permeado em função do tempo em diferentes pressões transmembrana aplicadas na membrana de mulita – MM.

O comportamento de fluxo estável apresentado pela membrana MM em pressão de 0,5 bar, está de acordo com o apontado por Oliveira et al. (2006a). A utilização de pressão baixa, porém com fluxos de permeados menores, refletem vantagens para tempos longos de filtração, por apresentar condições menos polarizadas. O *fouling* é bem menor e o fluxo se estabiliza rapidamente em valores superiores aos dos fluxos estáveis quando utilizado condições mais severas de pressão.

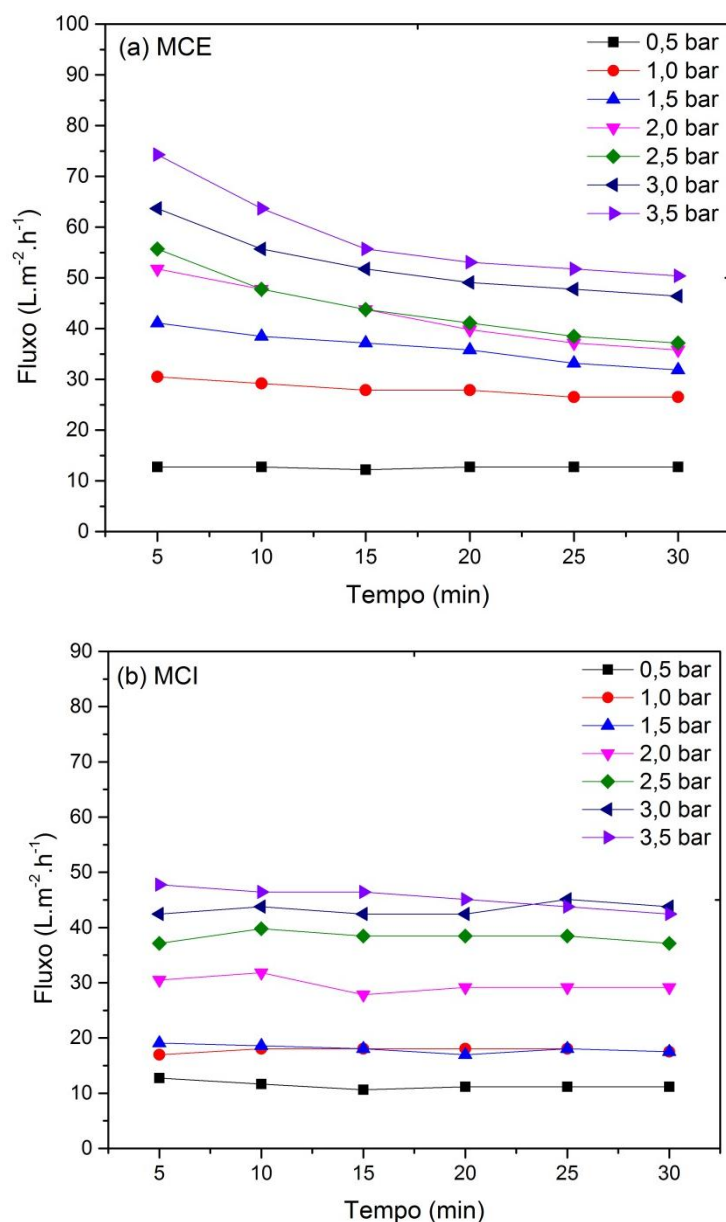


Figura 31: Variação do fluxo de vinho branco permeado em função do tempo em diferentes pressões transmembrana aplicadas: (a) membrana compósita – MCE; e (b) membrana compósita – MCI.

O fluxo inicial em pressões mais altas, acima de 1,5 bar, é mais elevado para as membranas MA, MA-1450, MM e MCE, porém este cai rapidamente com o tempo de operação. A membrana MCI foi a única membrana que apresentou fluxo constante em todas as pressões avaliadas.

Como é notado na Figura 32, o fluxo de vinho permeado é proporcional a pressão aplicada, no entanto, as curvas não possuem a mesma linearidade que o fluxo hidráulico. Este comportamento ocorre devido a maior quantidade de soluto que chega a superfície da membrana, quando em pressões mais elevadas, intensificando o fenômeno

de polarização por concentração, e consequentemente, maior tendência em formar o *fouling*.

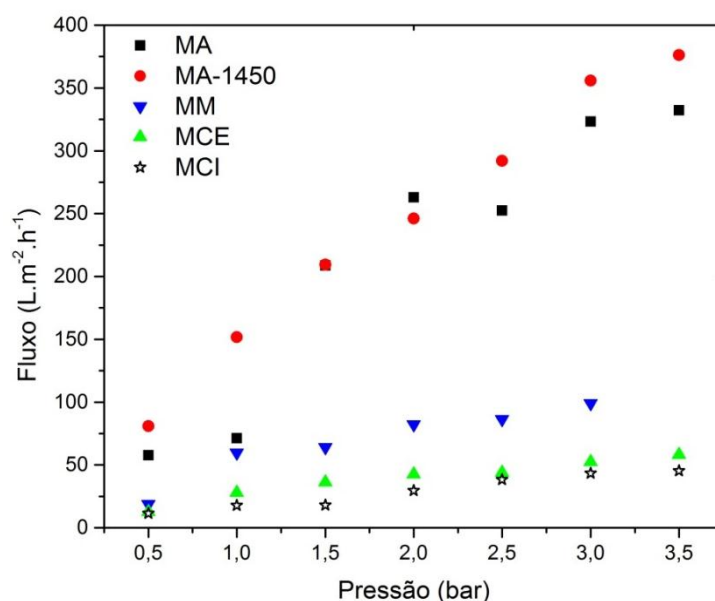


Figura 32: Comportamento do fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para as membranas MA, MA-1450, MM, MCE e MCI.

A Tabela 11 apresenta os valores de fluxo médio de vinho permeado obtido nos processos de MF para cada membrana em diferentes pressões.

Tabela 11: Fluxo médio de vinho permeado para cada membrana avaliada em diferentes pressões.

Membranas	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)						
	0,5 bar	1,0 bar	1,5 bar	2,0 bar	2,5 bar	3,0 bar	3,5 bar
MA	57,7	71,2	208,7	263	252,4	323,2	332,2
MA-1450	80,9	151,6	209,5	246,2	292,0	355,9	376,2
MM	18,7	59,7	64,1	82,2	86,4	99,0	-
MCM*	346,3	515,8	-	-	-	-	-
MCE	12,6	28,0	36,2	42,7	43,9	52,4	58,1
MCI	11,4	17,8	18,0	29,6	38,2	43,3	45,3

*Optou-se por não dar continuidade a este ensaio com a membrana MCM, devido ao elevado valor de turbidez apresentado pelo vinho permeado.

De modo geral, o fluxo de permeado com água aumenta linearmente com o aumento da pressão transmembrana, porém com o vinho branco este comportamento não tem sido observado, principalmente quando o aumento da pressão se dá de modo contínuo durante o processo de filtração, ou seja, o aumento da pressão se dá sem a etapa de lavagem entre uma pressão e outra, como mostra a Figura 33.

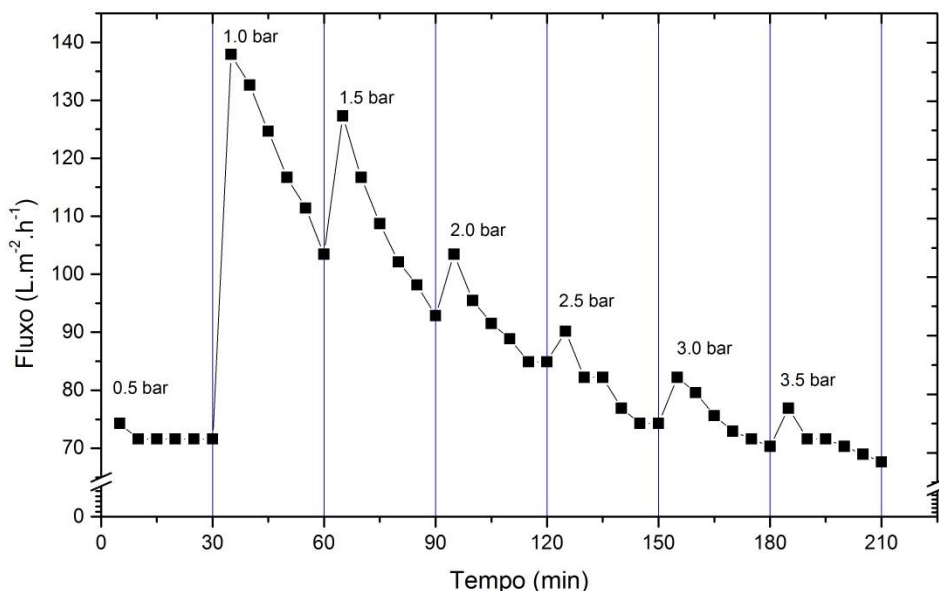


Figura 33: Fluxo de vinho permeado em diferentes pressões sem etapa de lavagem entre pressões, utilizando a membrana MA-1450.

O aumento da pressão transmembrana de 0,5 para 1,0 bar, promoveu aumento de fluxo de permeado, porém para as demais pressões verificou-se a diminuição do fluxo de permeado. Na microfiltração, o aumento da pressão transmembrana promove aumento do *fouling* na membrana, ao contrário do que prevê a Lei de Darcy, o ganho no fluxo de permeado não é proporcional à pressão aplicada (Vernhet et al., 2002).

De acordo com estudos realizados por Gonçalves et al. (2001), durante a clarificação de vinho branco com membrana polimérica de 1,0 µm de diâmetro, encontraram também aumento de fluxo com o aumento da pressão até 1,0 bar, após este valor o aumento da pressão provocou diminuição de permeado. Palacios et al. (2002) observaram comportamento semelhante a este, utilizando vinho do tipo xerez com membranas de PVDF de 0,45 µm, em que o fluxo de vinho permeado possuía uma relação linear até determinada pressão transmembrana e acima deste valor o fluxo tornava-se independente da pressão, ou seja, a pressão transmembrana ótima (Vernhet et al. (2002) e Pinto et al. (2008)

5.2.6. Análise do Fouling

As imagens de FESEM, Figura 34, mostram a camada de *fouling* na superfície interna das membranas após o processo de microfiltração do vinho. Foram realizadas micrografias somente de duas membranas, MA e MA-1450, com a finalidade de verificar a camada de *fouling* formada na superfície interna das membranas durante o PSM.

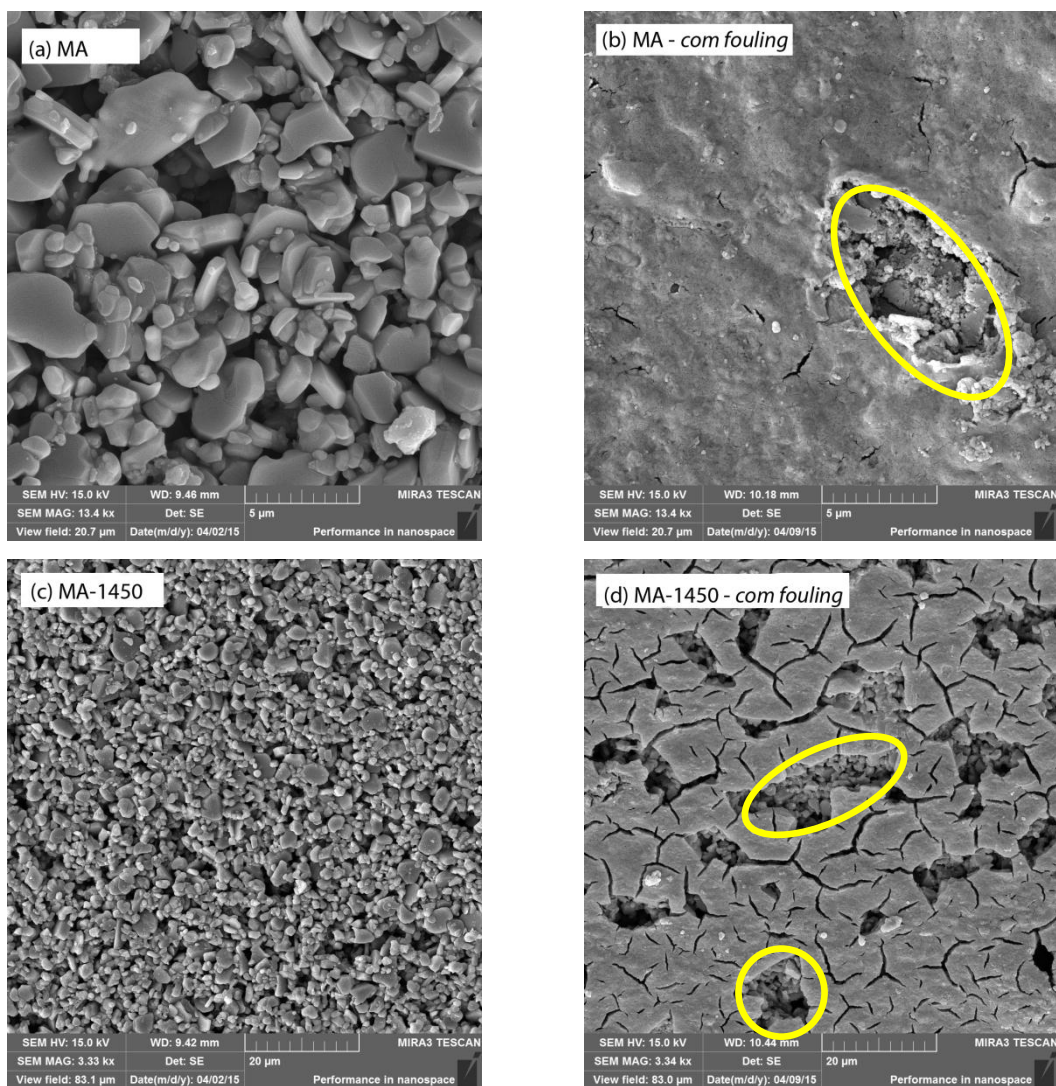


Figura 34: Micrografias das membranas (a) e (c) antes da microfiltração e, (b) e (d) após o processo de microfiltração, com *fouling*.

Na Figura 34 (b) e (d) é possível notar que a superfície interna das membranas MA e MA-1450 estão recobertas por uma camada de partículas e possui somente alguns espaços vazios que possibilitam a visualização da camada de alumina (áreas destacadas por círculos amarelos). A formação da camada de *fouling* afeta seriamente o desempenho da membrana devido ao bloqueio parcial ou total dos poros, o que acarreta

em uma mudança na distribuição do tamanho de poro ou da massa molar média de corte da mesma. Por isso o *fouling* é considerado um fator crítico em muitos PSM sendo o principal limitante para esta operação.

Boissier et al.. (2008) analisando micrografias das superfícies das membranas utilizadas na filtração do vinho e das partículas ali depositadas, observou que diferentes pressões podem levar a diferentes formas de *fouling*, sendo que para vinhos brutos (após a fermentação alcoólica) a presença de leveduras favorece a remoção do *fouling* enquanto que depósitos formados por bactérias e outros agregados apresentam maiores dificuldades de remoção quando altas pressões são aplicadas.

Acredita-se que a formação de *fouling* ocorra principalmente por bloqueio externo de poros na superfície interna, caracterizando a predominância de partículas retidas com dimensões maiores que o diâmetro das membranas, pois após o processo de limpeza é possível verificar o reestabelecimento do fluxo, Tabela 12.

Tabela 12: Verificação dos fluxos de água antes e após o processo de microfiltração do vinho, e após o processo de limpeza das membranas (pressão 1,0 bar).

Membrana	Fluxo de água ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)		
	Antes da MF	Após a MF	Após a limpeza
MA	126,9	72,5	144,4
MA-1450	164,0	103,1	175,7
MM	80,0	39,0	88,9
MCM	517,3	406,2	520
MCE	51,7	27,2	53,9
MCI	21,2	12,2	25,4

É possível verificar que após a etapa de limpeza das membranas com solução de hipoclorito de sódio 20% (v/v) e solução de hidróxido de sódio 1% (m/v) o fluxo de água foi recuperado, alcançando valores superiores aos iniciais. El Rayess et al. (2012) em seu trabalho sobre a avaliação do *fouling* causado pela microfiltração tangencial do vinho por membrana cerâmica, considera adequado uma recuperação de fluxo mínima de 15% comparado ao fluxo inicial, caso este valor não seja alcançado, repetidos procedimentos de limpeza devem ser realizados.

Deste modo, é possível inferir que o *fouling* causado pela MF tangencial do vinho branco é reversível em todas as membranas avaliadas, uma vez que, o fluxo após os procedimentos de limpeza são novamente alcançados.

5.2.7. Resistências ao fluxo

A Figura 35 representa a resistência causada pela própria membrana em objeção ao fluxo do permeado (R_M) e a resistência ao *fouling* (R_F).

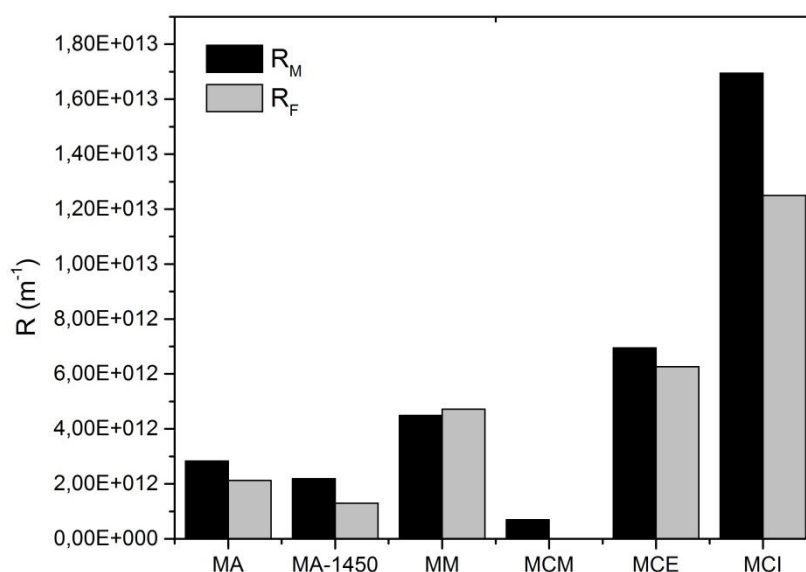


Figura 35: R_M e R_F apresentadas pelas diferentes membranas ao fluxo de água a 1,0 bar.

A membrana multicanal (MCM) foi a membrana que apresentou menor R_M ao fluxo da água, enquanto a membrana compósita (MCI) apresentou o maior valor de resistência. Isto está de acordo com o fluxo de permeado que estas membranas mostram (Figura 26) podendo ser atribuído ao tamanho de poro que estas membranas apresentam.

É possível ainda observar que o *fouling* tem papel fundamental na resistência das membranas, uma vez que a resistência causada pelo *fouling* é a soma das resistências de adsorção, bloqueio de poros e formação de torta, estando esta resistência mais presente nas membranas compósitas, principalmente na membrana MCI. A Figura 35 apresenta as resistências causadas pelo *fouling* nas membranas avaliadas.

Kumar & Roy (2008) utilizando membranas de alumina, de tamanho de poro na faixa de 0,3 – 0,8 μm obtiveram valor máximo de R_F de $16.10^{12} m^{-1}$, a pressão de 1,0 bar em tempo máximo de 30 min para a MF de uma solução de leveduras do tipo

Saccharomyces cerevisiae, principal componente indesejável do vinho ao final da fermentação alcoólica e um dos responsáveis por causar *fouling* nas membranas.

O aumento da resistência está relacionado ao aumento da quantidade de soluto próximo à superfície da membrana, o que provoca o aumento da camada polarizada de concentração e o entupimento dos poros causando a redução do fluxo; sabe-se que uma polarização por concentração severa aumenta a tendência ao *fouling* (Kumar & Roy, 2008).

Na Figura 36 está representada a resistência total das membranas, a qual corresponde a soma da resistência da membrana e a resistência ao *fouling*.

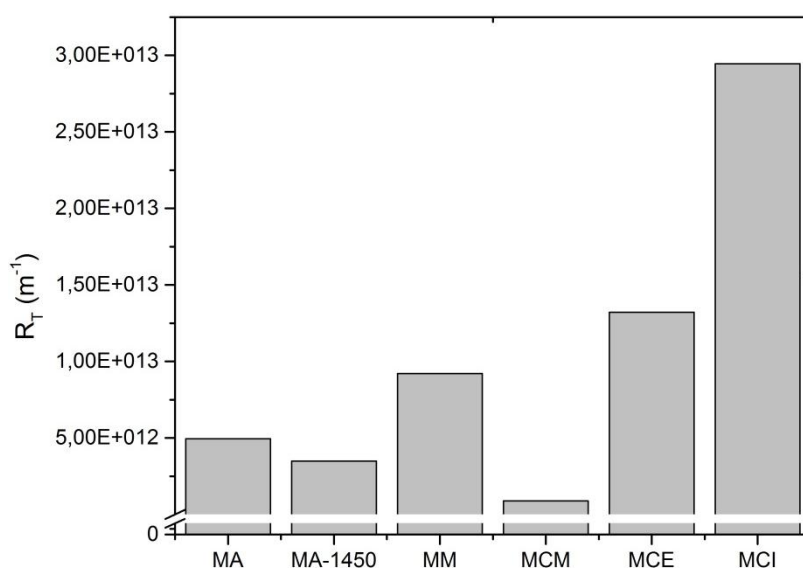


Figura 36: Resistência total apresentada pelas membranas, 1,0 bar.

A influência da pressão na resistência ao *fouling* das membranas está apresentada na Figura 37. A resistência ao *fouling* para a membrana MCM não está contemplada, em virtude do ensaio de MF ter sido finalizado a pressão de 1,0 bar, não tendo, portanto dados de fluxo para pressão de 3,0 bar.

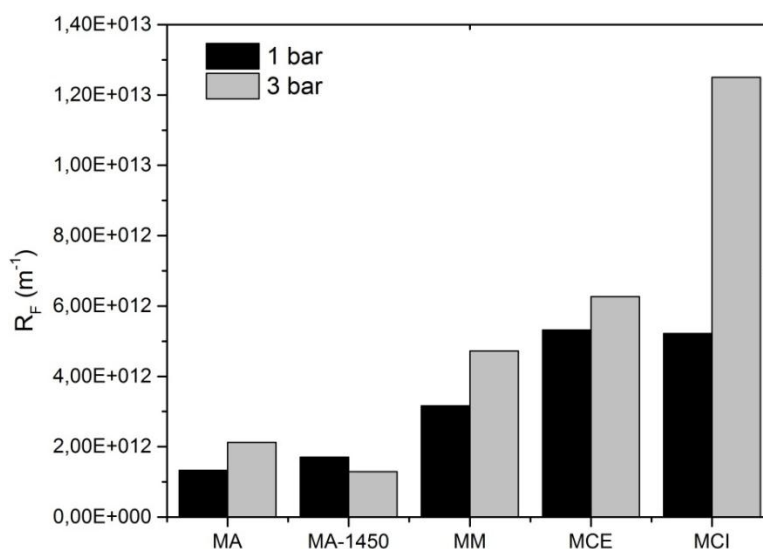


Figura 37: Resistência ao *fouling* em função da pressão transmembrana aplicada para as diferentes membranas.

De acordo com os dados de resistência apresentados para as membranas MA, MM, MCE e MCI, é possível observar que, em ambas as pressões, a resistência da membrana (R_M) foi maior que a causada pelo *fouling* (R_F). Sendo que, a R_F é maior quanto maior foi a pressão aplicada.

Boissier et al. (2008) também encontraram aumento na resistência da membrana de acordo com o aumento da pressão transmembrana na filtração de vinho tinto atribuindo este comportamento ao aumento da camada de depósito ou à compactação deste depósito.

5.3.Caracterização do Vinho

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos relacionados à caracterização do vinho antes e após o processo de MF ao que se refere a análises de turbidez, densidade, álcool, açúcares redutores, pH, acidez total, acidez volátil, índice de polifenóis totais, potássio e proteínas.

5.3.1. Turbidez

A cada ensaio de permeabilidade do vinho foi avaliada a turbidez do vinho permeado a fim de acompanhar e determinar a condição de operação, bem como, o tipo de membrana que resultasse em um permeado com característica de turbidez aceitável, ou seja, inferior a 1,0 NTU. As medidas de turbidez foram realizadas a cada coleta de

vinho permeado, ou seja, a cada 10 min para as membranas MA, MA-1450, MM, MCE e MCI, e a cada 2 min para a membrana MCM.

As Tabelas 13 e 14 mostram os valores de turbidez obtidos no vinho permeado ao longo do processo de MF para cada membrana testada, durante um período de 180 min, a pressão de 1,0 bar. A turbidez do vinho inicial, vinho bruto, foi de 720 NTU.

A limpidez de um vinho é uma das principais características condicionantes para determinar a qualidade desta bebida, além de ser a primeira qualidade avaliada pelo consumidor, podendo fazer com que o produto perca seu valor de mercado caso não se apresente límpido.

Tabela 13: Valores de turbidez (NTU) para o vinho filtrado nas membranas MA, MA-1450, MM, MCE e MCI de acordo com o tempo de MF, 1,0 bar.

TEMPO (min)	TURBIDEZ (NTU)				
	MA	MA-1450	MM	MCE	MCI
Início	720	720	720	720	720
10	0,37	0,23	28,8	0,27	0,30
20	0,31	0,24	17,6	0,27	0,34
30	0,53	0,25	22,3	0,47	0,22
40	0,43	0,28	24,0	0,33	0,25
50	0,44	0,25	23,3	0,35	0,30
60	0,47	0,26	19,4	0,28	0,26
70	0,40	0,27	19,0	0,28	0,31
80	0,33	0,23	19,7	0,26	0,31
90	0,48	0,25	21,5	0,35	0,27
100	0,42	0,29	20,3	0,29	0,33
120	0,38	0,23	20,1	0,28	0,34
140	0,38	0,19	19,4	0,4	0,45
160	0,40	0,25	19,9	0,41	0,33
180	0,43	0,28	21,2	0,38	0,31
Média	0,41 ± 0,04	0,25 ± 0,01	21,17 ± 2,0	0,33 ± 0,05	0,30 ± 0,03
Concentrado	759	742	733	765	756

Os vinhos permeados das membranas de alumina (MA), alumina submetida a tratamento térmico (MA-1450) e membranas compósitas (MCE e MCI) apresentaram valores de turbidez satisfatórios e semelhantes entre si, Tabela 13, ficando dentro dos valores aceitáveis indicados por Vernhet et al. (2003), ou seja, inferiores a 1,0 NTU e próximos aos valores obtidos por Urkiaga et al. (2002).

Entretanto, a membrana de mulita, MM, não apresentou resultados aceitáveis para o parâmetro turbidez durante todo o ensaio de MF, resultando em valores superiores a 1,0 NTU. A grande presença de partículas e moléculas no vinho bruto com tamanhos inferiores ao tamanho dos poros desta membrana podem ter permeado pela membrana e contribuído para o aumento da turbidez em relação às demais.

Os resultados mostrados na Tabela 13 demonstram a estabilidade do sistema de microfiltração para estas membranas durante todo o período de ensaio, uma vez que, os resultados de turbidez são mantidos constantes ao longo do tempo.

Para a membrana multicanal, MCM, as medidas de turbidez foram realizadas a cada 2 min em função do elevado fluxo de vinho permeado que esta membrana apresentou. Os valores de turbidez do vinho permeado obtido pela filtração com esta membrana estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de turbidez (NTU) para o vinho filtrado na membrana MCM de acordo com o tempo de MF, 1,0 bar.

TEMPO (min)	TURBIDEZ (NTU)
	MCM
Início	720
2	4,27
4	6,45
6	31,0
8	65,0
10	73,0
Média	35,9 ± 26,4
Concentrado	713

Urkiaga et al. (2002) testando membranas de diferentes materiais, encontraram valor de turbidez de 3,26 NTU para o vinho utilizando membrana de polipropileno de 5 μm de diâmetro de poro, mesmo tamanho de poro da membrana MCM utiliza neste trabalho. Porém, os valores de turbidez apresentado pela MCM são superiores. Esta diferença nos valores de turbidez pode estar associada ao tipo do material utilizado na composição da membrana bem como o formato dos poros destas.

Cabe ressaltar que a diminuição na turbidez inicial foi de 99,94%, o que demonstra que o processo de MF com estas membranas (MA, MA-1450, MCE e MCI) foi eficaz no que se refere à diminuição da turbidez do vinho bruto. Urkiaga et al. (2002) obtiveram valor de turbidez de 0,12 NTU, utilizando membranas de polietersulfona com 0,2 μm , porém partindo de um vinho com turbidez inicial de 3,65 NTU, o que confere uma redução de 96,7%.

Pinto et al. (2008) conseguiram redução de 48,6% na turbidez do vinho branco após microfiltração utilizando membrana de alumina com tamanho médio de poro de 0,1 μm , a 5 bar, atingindo o valor de 17 NTU. Utilizando a membrana de mulita (MM) foram obtidos valores de turbidez semelhantes a este trabalho.

A Figura 38 apresenta o aspecto visual do vinho bruto (antes da filtração) e após o processo de MF de acordo com a membrana utilizada. Como o vinho filtrado através das membranas MA, MA-1450, MCE e MCI apresentaram valores de turbidez semelhantes, optou-se por apresentar somente a imagem do vinho permeado pela membrana MA-1450 em comparação ao aspecto do vinho filtrado pela membrana MM.

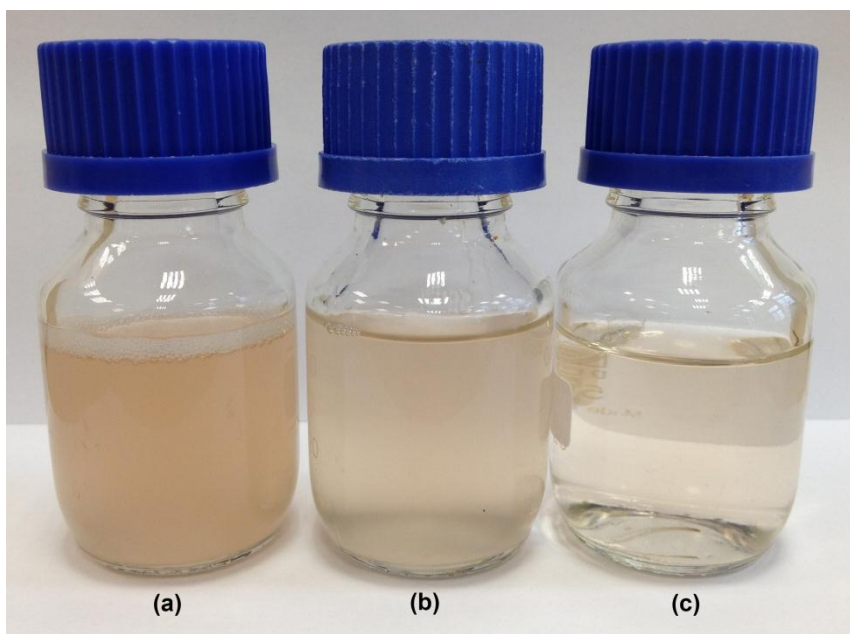


Figura 38: Aparência do vinho bruto (a); vinho filtrado através da membrana de mulita, MM; e (c) vinho filtrado através da membrana de alumina submetida a tratamento térmico, MA-1450.

De modo geral, as membranas MA, MA-1450, MCE e MCI apresentaram resultados aceitáveis para o parâmetro turbidez desde os primeiros instantes da MF, mantendo estes valores constantes durante todo o período de MF. Porém, as membranas MM e MCM extrapolaram o valor máximo de turbidez considerado adequado neste trabalho. Tendo a membrana MCM apresentado um comportamento distinto das demais membranas, a qual demonstrou um aumento gradativo dos valores de turbidez ao longo do processo de MF, fato que não foi observado nas demais membranas.

Os valores de turbidez obtidos no vinho permeado para as diferentes membranas durante o ensaio de MF em diferentes pressões (relativo aos ensaios de MF apresentados nas Figuras 29, 30 e 31), estão listados na Tabela 15.

Os valores de turbidez apresentados na Tabela 15 foram semelhantes aos obtidos no ensaio de permeabilidade da Tabela 13. É possível observar que o vinho permeado através da membrana MM apresenta turbidez de 17,8 NTU quando aplicado uma pressão transmembrana de 0,5 bar, enquanto que em pressões mais elevadas, 3,5 bar, o valor de turbidez é de 68,0 NTU, o que representa um aumento de 280% neste parâmetro. Valores estes que estão acima do limite aceitável, 1,0 NTU.

Tabela 15: Valores de turbidez obtidos no vinho permeado em diferentes pressões de acordo com a membrana utilizada.

Membrana	Turbidez (NTU)						
	0,5 bar	1,0 bar	1,5 bar	2,0 bar	2,5 bar	3,0 bar	3,5 bar
Início	720						
MA	0,31	0,33	0,4	0,43	0,47	0,48	0,53
MA-1450	0,27	0,33	0,24	0,25	0,23	0,31	0,31
MM	17,8	23,3	24,4	29,3	30,8	37,7	68,0
MCE	0,28	0,30	0,31	0,30	0,34	0,30	0,40
MCI	0,27	0,29	0,30	0,30	0,33	0,34	0,32

Fato semelhante foi observado para o vinho permeado através da membrana MA, porém em menor proporção. Para esta, o valor inicial foi de 0,31 NTU, em pressão de 0,5 bar, e apresentando um máximo de turbidez na pressão de 3,5 bar igual a 0,53 NTU, representando um aumento de 74% em função do aumento da pressão transmembrana, porém ainda dentro do limite estabelecido como turbidez máxima de 1,0 NTU.

O aumento da pressão transmembrana promoveu aumento dos valores de turbidez do vinho permeado nas membranas MA e MM. Para as demais membranas, MA-1450, MCE e MCI, os valores de turbidez para o vinho permeado por estas membranas, não apresentaram alterações durante o aumento das pressões.

Pinto et al. (2008) observaram aumento dos valores de turbidez para vinho branco microfiltrado utilizando membrana cerâmica de tamanhos de poro de 0,2 e 0,3 μm , quando aumentaram a pressão transmembrana de 1,0 para 3,0 bar. Porém, quando utilizaram membranas de UF de tamanhos de poro de 0,05 e 0,1 μm a turbidez apresentou menor variação.

5.3.2. Análises Físico-químicas

A cada coleta de permeado foram realizadas análises físico-químicas a fim de acompanhar possíveis alterações que o processo de MF poderia causar no vinho permeado. Os parâmetros determinados foram: densidade, álcool, açúcares redutores, pH, acidez total, acidez volátil e IPT.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados das análises físico-químicas obtidos nos processos de microfiltração do vinho branco utilizando diferentes membranas e comparados ao vinho bruto.

Tabela 16: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado de acordo com as membranas avaliadas, obtidos durante 180 min e a 1,0 bar de pressão.

Membrana	Densidade Relativa	Álcool (% v/v)	Açúcares (g.L ⁻¹)	pH	Acidez total (meq.L ⁻¹)	Acidez volátil (meq.L ⁻¹)	IPT
Vinho Bruto	0,9932	11,18	2,63	3,30	88,18	5,42	9,44
MA	0,9926	10,93	2,55	3,31	87,03	5,61	6,30
MA-1450	0,9928	11,02	2,33	3,32	86,51	5,23	6,25
MM	0,9934	11,05	2,52	3,29	86,92	4,09	13
MCM	0,9936	11,07	2,08	3,31	88,97	4,78	-
MCE	0,9934	10,98	2,31	3,39	84,51	4,90	5,97
MCI	0,9943	10,89	1,73	3,35	84,18	4,78	5,81
Padrão*	-	10,0 – 13,0	0 – 4,0	-	55,0 – 130,0	0 – 20,0	-

*Padrões de identidade e qualidade do vinho, estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Portaria N° 229, de 25 de outubro de 1988.

A concentração de álcool apresentou mínima redução em todos os ensaios independente da membrana utilizada. Para o vinho permeado através da membrana MCI o valor de álcool obtido foi de 10,89% (v/v) enquanto que o vinho bruto apresentou concentração de 11,18% (v/v). A legislação brasileira, por meio da Portaria N.º 229, de 25 de outubro de 1988, prevê um intervalo de álcool de 10,0 a 13,0% (v/v) para este parâmetro.

Oliveira et al. (2006b) encontraram diminuição de aproximadamente 8% na concentração de álcool no vinho branco da variedade chardonnay, após a filtração com membrana tubular de TiO₂/Al₂O₃ de tamanho de poro de 0,05 µm, ou seja, uma redução de 11 para 10,2% v/v. Processos de MF de vinho em escala industrial, com membrana polimérica, tem apresentado uma redução de até 0,20% (v/v) na concentração de álcool em relação ao vinho bruto.

A maior parte das membranas avaliadas neste trabalho permitiram uma redução no IPT do vinho permeado. A membrana de alumina submetida a tratamento térmico (MA-1450) apresentou uma redução de 33% na quantidade de polifenóis removida pela membrana durante a MF. A membrana de mulita (MM) promoveu um aumento do

índice de polifenóis, o que pode estar relacionado com a interação do material com o líquido, uma vez que se observou uma alteração na coloração deste, podendo ter promovido uma maior oxidação nos compostos fenólicos. Já as membranas compósitas, MCE e MCI reduziram em 37 e 38%, respectivamente, a quantidade de polifenóis no vinho permeado.

Os compostos fenólicos são fundamentais para os vinhos tintos, porém para os vinhos brancos e espumantes, estes valores devem ser baixos para não provocarem amargor na boca. El Rayess et al. (2012) estudaram o efeito de alguns polifenóis na composição de vinhos e atribuíram a estes compostos a responsabilidade pelo *fouling* causado na membrana. Ribereau-Gayon et al. (2003) observaram a redução de 8% na concentração de taninos em vinho branco após filtração em membrana polimérica de 0,65µm.

A modificação da superfície de meios filtrantes tem sido estudada por Vasilev & Smith (2016) e avaliada a interação de diferentes grupos funcionais com os constituintes do vinho tinto. O grupo $-NH_2$ da poliamida (utilizada como revestimento superficial em suportes cerâmicos) torna a superfície da membrana mais hidrofílica e, por sua vez, pode sofrer protonação influenciada pelo pH do vinho, 3,30. A elevada positividade da superfície tende a atrair compostos carregados eletronegativamente como, por exemplo, polissacarídeos, polifenóis e até mesmo proteínas. Isto pode justificar a redução nos valores de IPT apresentados pelas membranas compósitas, MCE e MCI.

As Tabelas 17, 18, 19, 20 e 21 apresentam os resultados dos parâmetros: densidade, álcool, açúcar, pH, acidez total, acidez volátil e IPT para os vinhos permeado pelas membranas MA, MA-1450, MM, MCE e MCI em diferentes pressões 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 bar.

Tabela 17: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MA em diferentes pressões.

Pressão	Densidade Relativa	Álcool (% v/v)	Açúcares (g.L ⁻¹)	pH	Acidez total (meq.L ⁻¹)	Acidez volátil (meq.L ⁻¹)	IPT
Início	0,9932	11,18	2,63	3,30	88,18	5,42	9,44
0,5	0,9927	10,98	2,61	3,30	87,21	5,32	6,77
1,0	0,9926	10,93	2,55	3,31	87,03	5,61	6,30
1,5	0,9927	10,92	2,39	3,31	87,98	5,33	6,30
2,0	0,9929	10,93	2,22	3,30	87,45	5,66	6,00
2,5	0,9929	10,90	2,43	3,29	87,46	6,09	6,98
3,0	0,9927	10,91	2,56	3,28	87,01	5,76	6,56
3,5	0,9927	10,89	2,45	3,29	87,03	5,09	6,02

Tabela 18: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MA-1450 em diferentes pressões.

Pressão	Densidade Relativa	Álcool (% v/v)	Açúcares (g.L ⁻¹)	pH	Acidez total (meq.L ⁻¹)	Acidez volátil (meq.L ⁻¹)	IPT
Início	0,9932	11,18	2,63	3,30	88,18	5,42	9,44
0,5	0,9932	11,04	2,56	3,30	87,65	5,98	6,23
1,0	0,9928	11,02	2,33	3,32	86,51	5,23	6,25
1,5	0,9928	11,02	2,45	3,33	86,76	5,01	6,34
2,0	0,9928	11,00	2,67	3,32	87,39	5,09	6,78
2,5	0,9929	10,98	2,43	3,32	86,98	5,15	6,45
3,0	0,9929	11,03	2,21	3,32	86,88	5,21	6,32
3,5	0,9930	11,03	2,29	3,31	86,32	5,21	6,32

Tabela 19: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MM em diferentes pressões.

Pressão	Densidade Relativa	Álcool (% v/v)	Açúcares (g.L ⁻¹)	pH	Acidez total (meq.L ⁻¹)	Acidez volátil (meq.L ⁻¹)	IPT
Início	0,9932	11,18	2,63	3,30	88,18	5,42	9,44
0,5	0,9935	11,01	2,53	3,30	87,88	4,09	12,9
1,0	0,9934	11,05	2,52	3,29	86,92	4,09	13
1,5	0,9934	11,05	2,11	3,30	87,45	4,11	13,1
2,0	0,9935	11,00	2,18	3,30	87,65	4,15	13,76
2,5	0,9935	10,98	2,56	3,29	86,76	4,54	13,98
3,0	0,9935	11,04	2,49	3,31	86,89	4,15	13,09

3,5	0,9935	11,04	2,35	3,30	87,01	4,18	14,2
-----	--------	-------	------	------	-------	------	------

Tabela 20: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MCE em diferentes pressões.

Pressão	Densidade Relativa	Álcool (% v/v)	Açúcares (g.L ⁻¹)	pH	Acidez total (meq.L ⁻¹)	Acidez volátil (meq.L ⁻¹)	IPT
Início	0,9932	11,18	2,63	3,30	88,18	5,42	9,44
0,5	0,9932	10,99	2,31	3,38	85,21	5,34	6,01
1,0	0,9934	10,98	2,31	3,39	84,51	4,90	5,97
1,5	0,9933	10,98	2,34	3,37	84,32	5,78	5,76
2,0	0,9933	10,93	2,66	3,37	84,35	5,25	5,98
2,5	0,9933	10,97	2,17	3,37	84,97	5,01	5,99
3,0	0,9934	10,92	2,29	3,38	84,90	5,03	6,00
3,5	0,9933	10,94	2,28	3,37	85,09	5,09	5,87

Tabela 21: Resultados analíticos do vinho bruto e do vinho permeado para a membrana MCI em diferentes pressões.

Pressão	Densidade Relativa	Álcool (% v/v)	Açúcares (g.L ⁻¹)	pH	Acidez total (meq.L ⁻¹)	Acidez volátil (meq.L ⁻¹)	IPT
Início	0,9932	11,18	2,63	3,30	88,18	5,42	9,44
0,5	0,9938	10,90	2,45	3,34	84,98	5,45	5,91
1,0	0,9943	10,89	1,73	3,35	84,18	4,78	5,81
1,5	0,9939	10,91	2,14	3,34	84,97	4,78	5,88
2,0	0,9939	10,89	2,22	3,35	85,03	4,98	5,76
2,5	0,9938	10,84	2,42	3,35	84,03	5,01	4,98
3,0	0,9942	10,91	2,01	3,37	84,45	4,56	5,67
3,5	0,9942	10,92	2,09	3,34	84,76	4,92	5,88

Os parâmetros densidade, álcool, açúcar, pH, acidez total, acidez volátil e IPT não apresentaram variação com o aumento da pressão transmembrana. Com exceção do IPT, os demais itens mostraram-se constantes ao longo do processo de filtração e apresentaram pouca variação antes e após a MF.

5.3.3. Estabilidade Tartárica

Após cada ensaio de MF os volumes coletados de permeados foram armazenados sob refrigeração (5°C) para verificar o comportamento do permeado quanto à formação de precipitados ou possíveis turvações. A formação de precipitado ocorreu com as membranas MA-1450, após sete dias de armazenamento, e com MCE e MCI após oito dias de armazenamento. Primeiramente, o precipitado foi analisado por microscópio ótico com um aumento de 10 vezes para verificar o formato do precipitado (caso fosse levedura ou cristais) e proceder com a sua identificação.

A Figura 39 apresenta as imagens obtidas por microscópio ótico dos precipitados formados nos vinhos filtrados pelas membranas MA-1450, MCE e MCI.

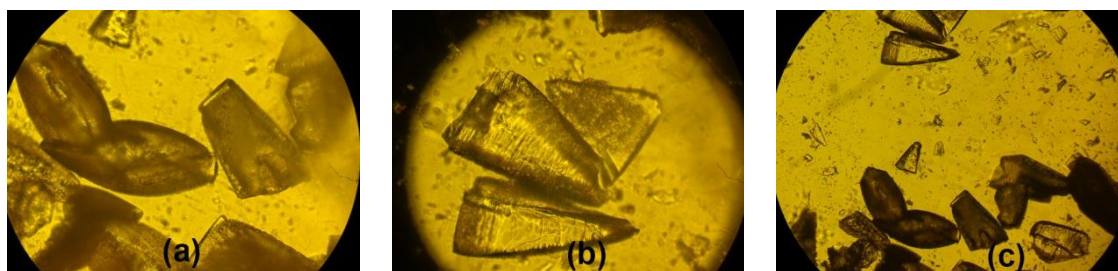


Figura 39: Imagens de microscópio ótico (10x) do precipitado formado no vinho após a filtração com membranas: (a) MA-1450; (b) MCE, e (c) MCI.

Os precipitados formados se apresentam na forma de cristais, devido ao formato mostrado nas imagens como pontas, descartando-se a possibilidade de ser aglomerados de leveduras. Acredita-se que possam ser cristais de hidrogeno tartarato de potássio que tenham se formado durante o armazenamento do vinho em temperatura de 5°C.

Como forma de identificar este precipitado, procedeu-se com a análise do metal potássio no vinho antes e após a MF (após o período em temperaturas baixas). Os resultados das análises de potássio estão mostrados na Tabela 22.

Tabela 22: Concentração de potássio presente no vinho antes e após os processos de MF de acordo com a membrana utilizada.

Membranas	Concentração de potássio (mg.L ⁻¹)	
	Antes MF	Após MF
MA		185,1
MA-1450	186,8	108,6
MCE		166,7
MCI		146,8

Para o vinho permeado através das membranas MM e MCM não se realizou este ensaio, devido ao fato de terem apresentado elevada turbidez.

Diminuições na concentração de potássio nos vinhos permeados foram observadas quando utilizada as membranas MA-1450, MCE e MCI no processo de MF. O vinho bruto (antes da MF) apresentou concentração de 186,8 mg.L⁻¹ de potássio, enquanto que o vinho filtrado utilizando a membrana MA-1450 apresentou valor de 108,8 mg.L⁻¹. A diminuição neste valor representa a quantidade de potássio que precipitou sob a forma de hidrogenotartarato de potássio.

O vinho permeado pela membrana MA não apresentou formação de precipitado dentro dos 30 dias ao qual ficou submetido à baixas temperaturas. A utilização desta membrana pode não ser favorável no processo de estabilização tartárica, uma vez que, o vinho filtrado através dela demandará um tempo superior para estabilização à frio. No entanto, as demais membranas além de promoverem a clarificação do vinho elas também podem atuar na estabilidade tartárica removendo os nucleotídeos formadores de cristais e tornando o processo de estabilização tartárica mais rápida, quando esta for realizada por tratamento a frio.

A relação entre a clarificação do vinho e a estabilidade tartárica reside no fato de que os coloides, que são inibidores naturais dos nucleotídeos formadores de cristais de sais, são removidos pela microfiltração tornando o meio mais susceptível para a formação e precipitação do hidrogeno tartarato de potássio (Gonçalves et al., 2001).

5.3.4. Proteínas

As proteínas estão presentes em pequenas quantidades no vinho branco e podem variar de 50 a 100 mg.L⁻¹. Mesmo em quantidades baixas, a presença de proteínas pode

promover, principalmente, no vinho branco a formação de névoa (*haze*) e até mesmo sedimentos, por meio de agregados de proteínas com metais, como o cobre, ou com os compostos fenólicos e, também, pela sua desnaturação (Vasilev & Smith (2016); Van Sluyter et al., 2015; Jaeckels et al., 2016; Dambrouck et al., 2003).

A remoção de proteínas é geralmente realizada por meio da adição de bentonita (carga negativa) que absorve moléculas carregadas negativamente. Porém, componentes benéficos das propriedades sensoriais, como aromas, também podem ter perda de qualidade ou até mesmo removidos. Neste sentido, a análise de proteína no vinho permeado teve como objetivo verificar a capacidade das membranas quanto à retenção de proteínas como uma alternativa ao uso de agentes de clarificação, como as bentonitas.

A Tabela 23 apresenta o resultado das análises de proteína nos vinhos permeados de acordo com as membranas utilizadas. Por ser um método qualitativo, o resultado é apresentado no formato de presença ou ausência de proteínas.

Tabela 23: Resultado da presença ou ausência de proteínas no vinho permeado de acordo com o tipo de membrana utilizada.

Membrana	Proteínas
MA	Presença
MA-1450	Presença
MM	Presença
MCE	Presença
MCI	Presença

* Não foi realizado este ensaio para a membrana MCM.

Todas as membranas utilizadas apresentaram presença de proteínas no vinho permeado, ou seja, após submetidas ao calor os vinhos apresentaram turvação. As quitinases e as taumatinas são as principais proteínas do vinho responsáveis pela turvação, e estão relacionadas ao mecanismo de defesa das uvas durante a sua maturação. Devido a sua estabilidade ao pH ácido, bem como, seu mecanismo de resistência à proteólise, as proteínas persistem após o processo de vinificação (Falconer et al., 2010).

Tais proteínas possuem massa molar compreendidas na faixa de 12,6 a 30 kDa, o que justifica a ineficiência destas membranas para a remoção de proteínas, visto que o

ponto de corte das membranas testadas são superiores a este valor, conforme apresentado no item 5.1.4.

Salazar et al. (2007) conseguiram reduzir a quantidade de proteínas de um vinho da variedade pinot noir utilizando um sistema híbrido de MF (membrana cerâmica) com coluna de adsorção (óxido de zircônia), e ao mesmo tempo aumentar o fluxo de permeado em 15-20%.

5.4. Comparação de métodos

Neste item é apresentado uma comparação de diferentes métodos utilizados pela indústria vinícola na clarificação do vinho branco como, a trasfega, centrifugação, filtração à terra, a filtração tangencial por membranas poliméricas de polietileno, em comparação com a MF tangencial por membranas cerâmicas e compósitas propostas neste trabalho.

O vinho bruto, ou seja, o vinho no final da fermentação alcoólica foi dividido em duas partes. Uma parte deste vinho bruto, 500 litros, foi separada para a realização de ensaios de permeabilidade do vinho em uma planta piloto (Figura) na Universidade de Caxias do Sul com diferentes membranas cerâmicas e compósitas; e, outra parte foi submetida aos processos convencionais de clarificação na vinícola.



Figura 40: Sistema de microfiltração utilizado nos ensaios de permeabilidade.

Um dos objetivos deste trabalho era reduzir ao máximo o número de operações unitárias utilizadas na clarificação do vinho branco pelo método convencional, em uma única operação, a MF com membranas cerâmicas.

A cada etapa do processo convencional análises de turbidez foram sendo realizadas e o tempo gasto com cada etapa/método foi contabilizado e está apresentado na Tabela 24.

Tabela 24: Tempo gasto para a realização de diferentes etapas da clarificação de um vinho branco por métodos convencionais.

Etapa	Demanda de tempo⁽¹⁾ (h)	Produto final (L.h⁻¹)	Turbidez⁽²⁾ (NTU)
Trasfega	3,2	19.000	337,0
Centrifugação	10,7	6.000	15,8
Filtração por terras diatomáceas	7,85	8.880	4,18
Clarificação / Estabilização⁽³⁾	696	-	0,98
Filtração por membrana polimérica (fibra oca)	12,3	291,6 ⁽⁴⁾	0,45

Volume inicial de vinho utilizado para estas etapas: 60.000 L.

⁽¹⁾ O tempo de limpeza e preparo dos equipamentos já estão contabilizados na demanda de tempo.

⁽²⁾ Turbidez inicial do vinho: 720 NTU.

⁽³⁾ Estabilização a frio, temperatura = -2°C.

⁽⁴⁾ Volume de permeado: 291,6 L.m⁻².h⁻¹ considerando a área filtrante da membrana (total de 24 m²).

A centrifugação permitiu a redução de turbidez de 337,0 para 15,8 NTU, porém com valor acima do considerado, 1,0 NTU, sendo, portanto, necessário mais uma etapa para reduzir a turbidez e favorecer o processo de estabilização. O tempo gasto nesta etapa foi de 10,7 h.

A filtração por terras diatomáceas, embora apresente valores de turbidez do vinho permeado próximos aos valores obtidos na filtração por membranas, possui o inconveniente do resíduo gerado neste processo. O resíduo das terras é considerado contaminante e necessita de descarte correto, para tal, as vinícolas pagam para dispor este tipo de material em locais apropriados para esta finalidade ou então para empresas que reprocessam este material. Sendo que o consumo de terra diatomácea para filtrar

60.000 litros de vinho branco foi de 56 kg. A filtração antes da estabilização é fundamental para remover e/ou neutralizar a presença de substâncias que inibem a precipitação tartárica, e desta forma melhorar a eficácia da estabilização (Flanzy, 2003).

Clarificação / Estabilização: o método utilizado nesta etapa foi o tratamento à frio, no qual o vinho permaneceu por 696 horas à baixas temperaturas, o equivalente a 29 dias, até que o potássio em excesso no vinho fosse precipitado sob a forma de hidrogenotartarato de potássio. Embora o fator condicionante turbidez já tenha sido obtido ao final da etapa de estabilização, houve a necessidade da remoção dos cristais por meio da filtração, sendo fundamental que esta seja realizada a baixa temperatura para evitar que os cristais se redissolvam (Ribereay-Gayon et al., 1998)

A utilização de membranas poliméricas de fibra oca para a filtração do vinho na última etapa do processo convencional somente é possível, pois o vinho já possui uma turbidez relativamente baixa. A utilização de membranas poliméricas, do tipo fibra oca, limita a sua utilização para vinhos previamente clarificados por métodos de colagem e que tenham passado por outra etapa de filtração. Este tipo de membrana é indicado somente para vinhos em fase final de elaboração (Úbeda, 2000).

Esta limitação apresentada pelas membranas poliméricas, do tipo fibra ocas, o fator sustentabilidade dentro da perspectiva da mínima geração de resíduos e a otimização de etapas dentro de um processo, foram fatores que motivaram o desenvolvimento da pesquisa e que nos tornou ousados em propor a substituição de todos os processos acima descritos por uma única etapa, baseada na MF com membranas cerâmicas.

O fluxograma das etapas de um método convencional a ser seguido para a clarificação do vinho branco; a etapa proposta como objetivo deste trabalho, e os métodos propostos de acordo com os resultados obtidos durante a pesquisa estão apresentados na Figura 41.

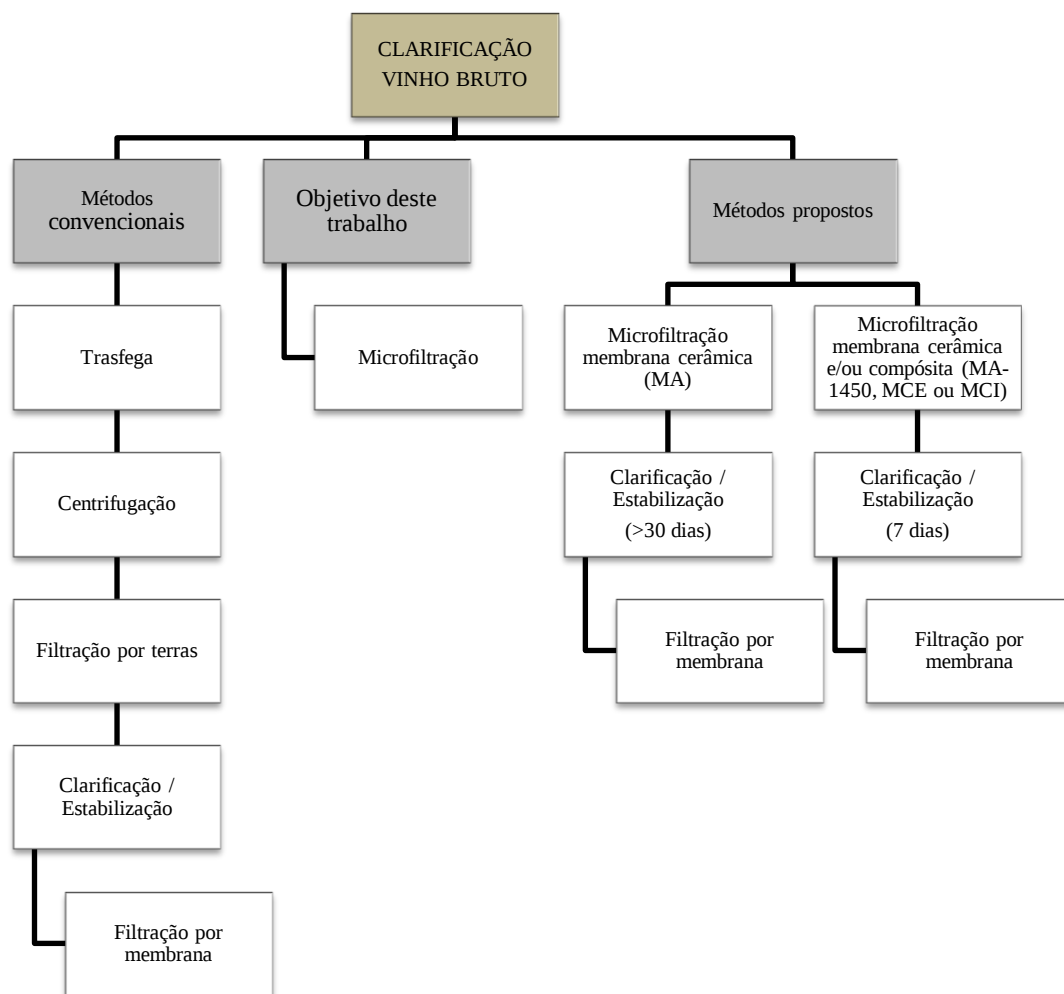


Figura 41: Fluxograma dos métodos convencionais utilizados pela indústria para a clarificação do vinho branco; o método sugerido por este trabalho; e, os métodos propostos baseado nos resultados obtidos durante o trabalho.

A redução de duas etapas, a trasfega e centrifugação, e a substituição da filtração com terras diatomáceas por MF com membranas cerâmicas ou compósitas, faz com que o processo de clarificação tenha menor perda de líquido ao final.

A etapa da trasfega teve uma perda de 3,3% em volume e a centrifugação 1%, o que confere uma redução de 2580 litros. Perda esta que é evitada quando utilizada a MF com membrana cerâmica e/ou compósita. O sistema de microfiltração utilizado para o desenvolvimento deste trabalho não torna possível calcular ou estimar a perda de líquido nesta etapa porém, Ribereau- Gayon et al. (2006) prevê uma perda de 0,2% de volume quando utilizado membrana cerâmica de 0,2 μm e pressão variável de 0,7 a 1,3 bar.

O método proposto permite ainda, a redução de gastos com a não utilização e posterior disposição das terras diatomáceas oriundas da filtração. Além de promover a estabilização tartárica em um curto período, quando utilizada as membranas MA-1450, MCE e MCI, o que representa uma redução no consumo energético considerável, uma vez que, o vinho fica submetido a temperaturas baixas por um período de 7 dias, e não 30 dias como é o caso da membrana MA ou mesmo no método convencional.

6. CONCLUSÕES

A possibilidade de outra alternativa para a clarificação do vinho branco ao invés dos métodos convencionais, utilizando microfiltração, foi avaliada neste estudo. A clarificação do vinho por meio do uso de um processo de separação por membranas, utilizando membranas cerâmicas, permite a obtenção de vinhos com baixos valores de turbidez.

Diferentes materiais constituintes das membranas cerâmicas tendem a comprometer consideravelmente a clarificação, ou até mesmo, inviabilizar a sua utilização para esta finalidade.

O aumento da pressão transmembrana de 1,5 para 3,5 bar pouco influencia na qualidade do vinho permeado quando utilizada as membranas MA, MA-1450, MCE e MCI, uma vez que, a turbidez se manteve constante ao longo do ensaio de microfiltração. O fluxo de vinho permeado neste intervalo de tempo apresentou rápido declínio para as membranas MA e MA-1450 tendendo para um único valor de fluxo de permeado, enquanto que a membrana MCI apresentou fluxos constantes em todas as pressões utilizadas. Desta forma, pressões de 0,5 e 1,0 bar favorecem fluxos constantes e consequente diminuição do consumo de energia.

A utilização de membranas de α -alumina, tanto como suporte quanto combinada com poliamida, permitem a obtenção de vinho permeado abaixo de 1,0 NTU desde o primeiro instante de filtração, se mostrando como uma boa opção para a MF do vinho branco, uma vez que, os parâmetros analíticos do vinho permeado estão contemplados dentro dos padrões de identidade e qualidade do vinho estabelecidos pelo MAPA.

A estabilização tartárica por meio da utilização das membranas MA-1450, MCE e MCI no processo de MF do vinho branco promove a diminuição do tempo de submissão ao frio do vinho de 30 para 7 dias, como consequência, a perda de líquido envolvida é menor. Além disto, estas membranas reduziram a quantidade de polifenóis, evitando que se utilize produtos que tenham esta ação.

As membranas avaliadas não apresentam funcionalidade para a estabilização proteica dos vinhos, uma vez que apresentaram resultados positivos para tais compostos mesmo após a MF sendo necessário, portanto, a utilização de algum aditivo ou coadjuvante para realizar esta etapa.

De modo geral, a membrana MA-1450 apresentou as melhores características para ser utilizada na clarificação de vinho branco por microfiltração, por apresentar boa permeabilidade, baixos valores de turbidez e menor custo de aquisição.

7. CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

- Testar as membranas quanto a sua capacidade de remoção de pesticidas no vinho. Conforme estudos desenvolvidos por Doulia et al. (2016), sobre a avaliação da remoção de 11 diferentes grupos de pesticidas de vinho branco com diferentes membranas de tamanho de poro de 0,45 μm , entre elas, membranas de poliamida.
- Realizar modificações nas superfícies das membranas para avaliar a sua capacidade de estabilização microbiológica para vinhos.
- Realizar modificações na planta piloto do sistema de microfiltração com a inclusão do mecanismo de retrolavagem, a fim de proporcionar comparação com o sistema industrial e permitir maiores taxas de fluxo de permeado.
- Utilizar coluna contendo resina de troca iônica (copolímero de ácido metacrílico-divinilbenzeno e/ou copolímero de estireno-divinilbenzeno sulfonado) em sequência à microfiltração para remoção do potássio de modo a formar um sistema híbrido (Conforme recente Resolução da Anvisa - RDC Nº 123, de 4 de novembro de 2016).

8. REFERÊNCIAS

- ABBASI, M.; MIRFENDERESKI, M.; NIKBAKHT, M.; GOLSHENAS, M.; MOHAMMADI, T. Performance study of mullite and mullite-alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment. **Desalination**, v.259, p.169-178, 2010.
- ARTHANAREESWARAN, G.; LATHA, C.C.; SRINIVASAN, K.; MOHAN, D.; RAAJENTHIREN, M. Studies on cellulose acetate/low cyclic dimmer polysulfone blend ultrafiltration membranes and their application. **Separation Science and Technology**, v. 41, p. 2895-2912, 2006.
- BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R.W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**. v.281, p. 42–69, 2006.
- BANVOLGYI, S.; KISS, I.; BEKASSY-MOLNAR, E.; VATAI, G. Concentration of red wine by nanofiltration. **Desalination**, v. 198, p. 8-15, 2006.
- BASILE, B.; CASSANO, A.; RASTOGI, N.K. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Process and Applications, 1ª Edição, Elsevier Science Publishers, 2015.
- BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; BES-PIÁ, A.; IBORRA-CLAR, M.I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA, J.A. Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. **Desalination**. v.250, p. 623-628, 2010.
- BETTIOL, V.R. **Estudo da influência do ClO₂ sobre membranas de poliamida para osmose inversa**. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- BET-MOUSHOUL, E.; MANSOURPANAH, Y.; FARHADI, K.; TATATABAEI, M. TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. **Chemical Engineering Journal**, v.283, p.29-46, 2016.
- BHAVE, R.R. **Inorganic membranes: synthesis, characteristics, and applications**. New York, 1991.

- BIRON, D.S.; POLETO, P.; DUARTE, J.; ZENI, M.; BERGMANN, C.P.; SANTOS, V. Preparation and characterization of PA66/alumina composite membrane. **Materials Research**, v.18, p.748-755, 2015.
- BOISSIER, B.; LUTIN, F.; MOUTOUNET, M.; VERNHET, A. Particles deposition during the cross-flow microfiltration of red wines – incidence of the hydrodynamic conditions and of the yeast to fines ratio, **Chemical Engineering and Processing**, v.47, p. 276 – 286, 2008.
- BOSSO, A.; MOTTA, S.; PETROZZIELLO, M.; GUAITA, M.; ASPROUDI, A.; PANERO, L. Validation of a rapid conductimetric test for the measurement of wine tartaric stability. **Food Chemistry**, n.212, p. 821-827, 2016.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Lei Nº 7.678, de 8 de novembro de 1988 (a)**. Dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria Nº 229, de 25 de outubro de 1988(b)**. Aprova as normas referentes à complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho.
- BRASIL, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/uva>. Acesso em 20 de setembro de 2016.
- BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, **Resolução – RDC Nº 26, de 02 de julho de 2015**. Dispõe sobre os requisitos para rotulagem obrigatória dos principais alimentos que causam alergias alimentares.
- BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, **Resolução – RDC Nº 123, de 04 de novembro de 2016**. Dispõe sobre os aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso em vinhos.
- BURGGRAAF, A.J.; COT, L. **Fundamentals of inorganic membrane science and technology**. 4ª Ed. Elsevier Science Publishers, 1996.
- CAMPOS, T.M.B.; THIM, G.P. **Estudo da síntese da mulita através do processo sol-gel com aditivos químicos**, Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA, 2007.

- CHEN, L.; TIAN, Y.; CO, C.; ZHANG, J.; LI, Z. Interaction energy evaluation of soluble microbial products (SMP) on different membrane surfaces: Role of the reconstructed membrane topology. **Water Research**, v. 46, p. 2693-2704, 2012.
- CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**, Technomic Publishing Company, Pennsylvania, USA, 1998.
- CONSTANTINO, V.R.; ARAKI, K.; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v.25, n.3, p. 490-498, 2002.
- COT, L., **Les Membranes Inorganique: Une Nouvelle Classe de Materiaux Céramique**, Journal de Chimie Physique, n. 88, p. 2083-2095, 1991.
- CRISTOFOLI, K.; KLEIN, T., BADALOTTI, D.A.; SEIDENFUS, J.F. Técnicas de análise de vinhos por FTIR: uma perspectiva para a indústria vinícola brasileira. **Revista Brasileira de Viticultura e Enologia**, n. 5, p. 72-79, 2013.
- CUADRADO, M.U.; CASTRO, J.C.; PÉREZ-JUAN, P.M.; GARCÍA-OLMO, J.; GÓMEZ-NIETO, M.A. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis in enology: determination or screening of fifteen parameters in different types of wine. *Analytica Chimica Acta*, v.527, p. 81-88, 2004.
- CUNHA, G.C.; ROMÃO, L.P.C.; MACEDO, Z.S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. **Power Technology**, v. 254, p. 344-351, 2014.
- DAHM, K.; HANUS, D.; SEMMENS, M. **Membrane technology: an innovative alternative in wastewater treatment**. Minnesota: Water Environment Research Foundation, 2000.
- DAMBROUCK, T.; MARCHAL, R.; DELAHAUT, M.L.; PARMENTIER, M.; MAUJEAN, A.; JEANDET, P. Immunodetection of proteins from grape and yeast in a white wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.51, p. 2727-2732, 2003.
- DAVIS, K. Material Review: Alumina (Al₂O₃). **School of Doctoral Studies (European Union) Journal**, p. 109 -114, 2010.

- DEL COLLE, R.; FORTULAN, C.A.; FONTES, S.R. Manufacture and characterization of ultra and microfiltration ceramic membranes by isostatic pressing. **Ceramics International**, v.37, p. 1161-1168, 2011.
- DIEL, J.L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- DOULIA, D.S.; ANAGNOS, E.K.; LIAPIS, K.S.; KLIMENTZOS, D.A. Removal of pesticides from white and red wines by microfiltration. **Journal of Hazardous Materials**, v.317, p.135-146, 2016.
- EL RAYESS, Y.; ALBASI, C.; BACCHIN, P.; TAILLANDIER, P.; RAYNAL, J.; PEUCHOT, M.M.; DEVATINE, A. Cross-flow microfiltration applied to enology: A review. **Journal of Membrane Science**, v.382, p.1-19, 2011.
- EL RAYESS, Y.; ALBAS, C.; BACCHIN, P.; TAILLANDIER, P.; PEUCHOT, M.M.; DEVATINE, A. Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine. *Innovative food Science and Emerging Technologies*. v.16, p. 398-408, 2012.
- FALCONER, R.; MARANGON, M.; Van SLUYTER, S.C., NEILSON, K.A., CHAN, C., WATERS, E.J. Thermal stability of thaumatin-like protein, chitinases, and invertase isolated from sauvignon blanc and Semillon juice and their role in haze formation in wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.975-980, 2010.
- FANG, H.H.P.; XI, X.L. Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge. **Journal of Membrane Science**, v.264, p. 161-166, 2005.
- FERNANDES, L. **Formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS’s)**. Dissertação. Universidade de São Paulo, 2014.
- FICAGNA, E.; ZAMPIVA, M.P.; ROSSATO, S.B.; ROMBALDI, C.V. Efeito de diferentes clarificantes proteicos sobre as características cromáticas e composição fenólica de vinho merlot. **Revista Brasileira de Viticultura e Enologia**, nº 8, p. 82-88, 2016.

- FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J.A.; GUPTA, B.B. Critical flux concept for microfiltration fouling. **Journal of Membrane Science**, v.100, p. 259-272, 1995.
- FLANZY, C. **Enologia: Fundamentos Científicos y Tecnológicos**. 2ª Edição, AMV. Ediciones; Ediciones Mundi Prensa. Madrid, 2003.
- GARCIA, A. R., et al. Interactions of L-Alanine with Alumina as Studied by Vibrational Spectroscopy. **Langmuir**, p. 10164-10175, 2007.
- GARZÓN, M.L.V. **Estabilização tartárica de vinhos produzidos na Serra Gaúcha através da eletrodiálise**. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- GERBAUD, V., GABAS, N., BLOUIN, J., CRACHEREAU, J. C. Study of wine tartaric acid salt stabilization by addition of carboxymethylcellulose (CMC): comparison with the “protective colloids” effect. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, 44(4), 231-24, 2010.
- GONÇALVES, F.; FERNANDES, C.; PINHO, M.N. White wine clarification by micro/ultrafiltration: effect of removed colloids in tartaric stability. **Separation and Purification Technology**. v.22-23, p. 423-429, 2001.
- GUISE, R.; FILIPE-RIBEIRO, L.; NASCIMENTO, D.; BESSA, O.; NUNES, F.M.; COSME, F. Comparison between different types of carboximethylcellulose and other oenological additives used for White wine tartaric stabilization. **Food Chemistry**, n. 156, p. 250-257, 2015.
- HABERT, A. C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. E-papers. Rio de Janeiro, 2006.
- HEIMANN, R.B. **Classic and Advanced Ceramics**. Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2010.
- HERNÁNDEZ, A.; TEJERINA, F.; ARRIBAS, J.I.; MARTÍNEZ, L.; MARTÍNEZ, F. **Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa**. Vol. 4, Universidad de Murcia, 1990.
- JAECKELS, N.; MEIER, M.; DIETRICH, H.; WILL, F.; DECKER, H.; FRONK, P. Influence of polysaccharides on wine protein aggregation. **Food Chemistry**, v.2000, p. 38-45, 2016.

- KAZEMI, M.A.; SOLTANIEH, M.; YAZDANSHENAS, M. Mathematical modeling of crossflow microfiltration of diluted malt extract suspension by tubular membranes, **Journal of Food Engineering**. v.116, p. 926-933, 2013.
- KUMAR, S.M.; ROY, S. Filtration characteristics in dead-end microfiltration of living *Saccharomyces cerevisiae* cells by alumina membranes. **Desalination**, v.229, p. 348-361, 2008.
- LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G.; The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite - TiO_2 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.24, p. 1 – 6; 2012.
- LAURA, L.; CORTALEZZI, M.M.F. Ceramic membrane filtration of organic compounds: Effect of concentration, pH, and mixtures interactions on fouling. **Separation and Purification Technology**. V.118, p. 762-775, 2013.
- LI, M.; ZHAO, Y.; ZHOU, S.; XING, W. Clarification of raw rice wine by ceramic microfiltration membranes and membrane fouling analysis. **Desalination**, v.256, p. 166-173, 2010.
- LIN, D.J.; CHANG, C.L.; LEE, C.K.; CHEG, L.P. Fine structure and cristallinity of porous Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system. **European Polymer Journal**, v.42, p. 356-367, 2006.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J.E. **Powder Surface Area and Porosity**, Springer Science, Third Edition, 1991.
- MAIA, D.F. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas para separação de óleo/água**. Tese, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2006.
- MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. **Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and applications**. 1st Ed. Volume 13, Elsevier Science Publishers, 2008.
- MANNINGER, K.; GERGELY, S.; BÉKASSY-MOLNÁR, E. Pretreatment effect on the quality of white and red wines using cross-flow ceramic membrane filtration. **Acta Alimentaria**. p. 377, 1998.
- MASSOT, A.; MIETTON-PEUCHOT, M.; PEUCHOT, C.; MILISIC, V. Nanofiltration and reverse osmosis in winemaking. **Desalination**. v.231, p. 283-289, 2008.

- MATA, V.L.G. **Caracterização de meios porosos: porosimetria, caracterização 3D e tomografia seriada aplicação a suportes catalíticos**. Tese. Faculdade de Engenharia do Porto, Portugal, 1998.
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2^a Ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.
- OLIVEIRA, C.M.A.; SANTOS, L.A. e BOSCHI, A.O., **Preparo e Caracterização de Filme Fino Poroso de Al₂O₃ Via Sal de Alumínio pelo Processo Sol-Gel**, Anais do Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CBECIMAT), p. 79, 1996.
- OLIVEIRA, R.C.; INNOCENTI, T.; ALVES, J.A.; BARROS, S.T.D.; MENDES, E.S. Estudo do mecanismo de *fouling* em vinho e cerveja. **Cesumar**, v.8, p.97-104, 2006a.
- OLIVEIRA, R.C.; MENDES, E.S.; BARROS, S.T.D. Estudo reológico do vinho branco clarificado por membrana cerâmica. **Acta Scientiarum Technology**, v.28, p.165-171, 2006b.
- OIV - ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DA UVA E DO VINHO, World Vitiviniculture Situation - 2016, In 39º Congresso Mundial da Vinha e do Vinho, Brasil, 2016.
- PALÁCIOS, V.M.; CARO, I.; PÉREZ, L. Comparative study of crossflow microfiltration with conventional filtration of sherry wines. **Journal of Food Engineering**, v. 54, p. 95-102, 2002.
- PERSSON, K. M.; GEKAS, V.; TRAGARDH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. **Journal of Membrane Science**. v.100, p. 155-162, 1995
- PINTO, D.M.G.; BARROS, S.T.D.; BARROS Jr, C.; OLIVEIRA, R.C.; COSTA, S.C. Clarificação de vinho branco por ultrafiltração utilizando membranas cerâmicas. **Brazilian Journal of Food Technology**, p. 305-312, 2008.
- POLETTO, P.; DUARTE, J.; THURMER, M.B.; SANTOS, V.; ZENI, M. Characterization of Polyamide 66 Membranes Prepared by Phase Inversion Using Formic Acid and Hydrochloric Acid Such as Solvents. **Materials Research**, v. 14, p.547-551, 2011.

- POLETO, P.; DUARTE, J.; LUNKES, M.S.; SANTOS, V.; ZENI, M.; MEIRELES, C.S.; FILHO, G.R.; BOTTINO, A. Avaliação das características de transporte em membranas de poliamida 66 preparadas com diferentes solventes. **Polímeros**, v.22, nº3, p. 273-277, 2012.
- QUEIROZ, V.M.S. **Estudo experimental do escoamento e da concentração de mistura no processo de filtração tangencial de suspensões macromoleculares**. Dissertação, Universidade de São Paulo, 2004.
- RAUTENBAC, R.; ALBRECHT, R. **Membrane Process**. New York: John Wiley & Sons. 1989.
- RAVANCHI, M.T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination*, v.235, p. 199-244, 2009.
- RIBÉREAU-GAYON P., GLORIES Y., MAUJEAN A.; DUBOURDIEU, D. **Traité d’oenologie: Tome 2, Chimie du Vin, Stabilisation et Traitement**. Dunod, Paris, 1998.
- RIBEREAU-GAYON, P.; GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Handbook of Enology, The chemistry of wine, stabilization and treatments**, v.2. 2ª Edição. Dunod: Paris, 2006.
- RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and use in Design**, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1992.
- RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. Crossflow microfiltration – state of the art. **Separation and Purification Technology**, v.26 p. 19- 31, 2002.
- RIZZON, L.A. **Metodologia para análise de vinho**. Embrapa Informação Tecnológica; Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2010.
- RODRIGUEZ-CLEMENTE, R.; CORREA-GOROSPE, I.; DE CASTRO, J.J. A new method for the stabilization of wines with respect to the potassium bitartrate precipitation. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.41, p.16-20, 1990.
- SAFARPOUR, M.; KHATAEE, A.; VATANPOUR, V. Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO with

- improved desalination performance. **Journal of Membrane Science**, v.489, p. 43-54, 2015.
- SAINZ, M.A.; SERRANO, F.J.; AMIGO, J.M.; BATISTA, J.; CAVALLERO, A. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 403-412, 2000.
- SANTOS P.C.; PEREIRA J.; GONÇALVES O.M.; SIMÕES F.; PINHO M. N. Ensaio de estabilização tartárica em vinhos portugueses: Estudo comparativo da electrodiálise e de um método tradicional. **Ciência e Técnica Vitivinícola**. v.15, p.95–108, 2000.
- SANTOS, D.M.; NAVAS, J.; AGUILAR, T.; SANCHEZ-CORONILLA, A.; ALCANTARA, R.; FERNANDEZ-LORENZO, C.; BLANCO, G.; CALLEJA, J.M. Study of thulium doping effect and enhancement of photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**. n. 161, p. 175-184, 2015.
- SARMENTO, M.R.; OLIVEIRA, J.C.; SLANTER, M.; BOULTON, R.B. Influence of intrinsic factors on conventional wine protein stability tests. **Food Control**, v.11, p.423-432, 2000.
- SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. Oxford: Elsevier Advanced Technology, Elsevier Science Publishers. 1995.
- SHIH, C.H.; GRYTE, C.; CHENG, L.P. Morphology of membranes formed by the isothermal precipitation of polyamide solutions from water/ formic acid systems. **Journal of Applied Polymer Science**. v.96, p.944-960, 2005.
- SILVA, L.L.O. **Síntese e caracterização de suportes de alumina usados em membranas cerâmicas**. Dissertação, Belo Horizonte, 2010.
- SILVA, V.R.; SCHEER, A.P. Estudo do processamento por microfiltração de soluções aquosas de pectina em membranas cerâmicas. **Acta Scientiarum Technology**, v.33, n. 2, p. 215-220, 2011.
- SILVA, L.L.O.; VASCONCELOS, D.C.L.; NUNES, E.H.M.; CALDEIRA, L.; COSTA, V.C.; MUSSE, A.P.; HATIMONDI, S.A.; NASCIMENTO, J.F.; GRAVA, W.; VASCONCELOS, W.L. Processing, structural characterization and

- performance of alumina supports used in ceramic membranes. **Ceramics International**, v. 38, p. 1943-1949, 2012.
- SILVA, F.A.; LIRA, H.L.; CHAVES, A.C.; NEVES, G.A.; FRANÇA, K.B. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mulita. **Cerâmica**, n.59, p. 481-486, 2013.
- SILVA, M.C.; FREITAS, N.L.; LIRA, H.L. Confecção de membranas cerâmicas assimétricas em diferentes geometrias: avaliação da morfologia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.10, n.2, p.95-101. 2015(a).
- SILVA, M.C.; LIRA, D.S.; FREITAS, N.L.; LIRA, H.L. Membranas cerâmicas assimétricas tubulares: influência do tempo de deposição da camada filtrante na morfologia das membranas. **Revista Matéria**, v.20, n.2, p. 335-343, 2015(b).
- SIMÕES, M. **Estabilização tartárica em vinhos**. Dissertação. Universidade de Évora, Évora, Portugal, 2014.
- TOGORES, J.H.; **Tratado de Enología**. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2003.
- TREVISOLI, A.M.S. **Estudo experimental da microfiltração tangencial com membrana cerâmica aplicada na clarificação da vinhaça**. Tese. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- TSCHIERSCH, C.; NIKFARDJAM, M.S.P.; SCHMIDT, O.; SCHWACK, W. Degree of hydrolysis of some vegetable proteins used as fining agents and its influence on polyphenol removal from red wine. **European Food Research Technology**, v. 231, p.65-74, 2010.
- ÚBEDA, R.M. **Teoría de la clarificación de mostos y vinos y sus aplicaciones prácticas**. Mundi Prensa: Madrid, 2000.
- ULBRICHT, M.; ANSORGE, W.; DANIELZIK, I.; KONIG, M.; SCHUESTER, O. Fouling in microfiltration of wine: the influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. **Separation and Purification Technology**, v.68, p. 335-342, 2009.
- URKIAGA, A.; FUENTES, L.L.; ACILU, M.; URIARTE, J. Membrane comparison for wine clarification by microfiltration. **Desalination**, v.148, p. 115-120, 2002.

- USHIKUBO, F. **Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração da polpa diluída de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.)**, Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.
- UVIBRA, União Brasileira de Vitivinicultura, Comercialização de vinhos e derivados. Disponível em http://www.uvibra.com.br/pdf/comercializacao2010a2015_dez.pdf. Acesso em 20 de setembro de 2016.
- VAN SLUYTER, S.C.; MCRAE, J.M.; FALCONER, R.J.; SMITH, P.A.; BACIC, A.; WATERS, E.J.; MARANGON, M. Wine protein haze: Mechanisms of formation and advances in preservation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.63, p, 4020-4030, 2015.
- VASCONCELOS, D.C.L.; NUNES, E.H.M.; VASCONCELOS, W.L. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 1374-1379, 2012.
- VASILEV, A.M.; SMITH, P.A. Surface modification influencing adsorption of red wine constituents: The role of functional groups. **Applied Surface Science**. v.386, p.14-23, 2016.
- VERNHET, A.; CARTALADE, D.; MOUTOUNET, M. Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines. **Journal of Membrane Science**, v.211, p. 357-370, 2003.
- VILLAS BÔAS, M.O.C.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V.C. Cerâmicas porosas para aplicação em altas temperaturas. **Cerâmica**, v. 53, p. 361-367, 2007.
- WANG, D.; YANG, Q.; GUO, Y.; SHAO, Y.; SHI, J.; ZHANG, J.; **Controllable Synthesis of TiO₂ Crystals with Variable Morphology by Atmospheric Pressure Plasma Jet**. 19th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, Alemanha, 2009.
- WOODWARD, P.M. Disponível em: <https://chemistry.osu.edu/~woodward/ch754/struct/Al2O3.htm>. Acesso em: 02 de novembro de 2016.

YANG, H.C.; LUO, J.; LV, Y.; SHEN, P.; XU, Z.K. Surface engineering of polymer membranes via mussel-inspired chemistry. **Journal of Membrane Science**, v.483, p. 42-50, 2015

ZANINI, M. **Caracterização de membrana cerâmica multicanais de microfiltração**, Trabalho de conclusão de curso, Caxias do Sul, 2013.

ZHAO, L.; SHEN, S.; HE, Y.; HONG, H.; LIN, H. Influence of membrane surface roughness on interfacial interactions with sludge flocks in a submerged membrane bioreactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 84-90, 2015.