

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**

KARINE BRANDELLI PADILHA

**ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA APLICAÇÃO DO
PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA A FILTRAÇÃO DO
VINHO BRANCO**

CAXIAS DO SUL

2019

KARINE BRANDELLI PADILHA

**ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA APLICAÇÃO DO
PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA A FILTRAÇÃO DO
VINHO BRANCO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química da Universidade de Caxias do
Sul como parte dos requisitos para
obtenção do título de Engenheira
Química.

Área de concentração: Membranas.

Orientadora: Prof.^a Dr. Camila Baldasso

CAXIAS DO SUL

2019

KARINE BRANDELLI PADILHA

**ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA APLICAÇÃO DO
PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA A FILTRAÇÃO DO
VINHO BRANCO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química da Universidade de Caxias do
Sul como parte dos requisitos para
obtenção do título de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 24/06/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof.^a Dra. Luciani Tatsch Piemolini-Barreto
Universidade de Caxias do Sul – UCS

MSc. Lídia Kunz Lazzari
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Dedico este trabalho a minha mãe Franceli e a minha irmã Danielle por terem me acompanhado nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe, Franceli, por sempre estar presente em todas as etapas da minha graduação e sempre pelo grande incentivo, apoio e carinho, por nunca duvidar da minha capacidade e principalmente, por todo orgulho e amor que sempre demonstrou durante a minha vida acadêmica.

A minha irmã, Danielle, por todo encorajamento e suporte ao longo da minha trajetória acadêmica e por sempre estar presente não só nos momentos de necessidade. Aos meus demais familiares, pela compreensão nos momentos de ausência.

Um agradecimento especial a minha orientadora Camila Baldasso, pelo imenso conhecimento transmitido, pela disponibilidade, sugestões, confiança, paciência e em especial pelo carinho e amizade. Aos colegas da Vinícola Aurora, pelo grande conhecimento adquirido durante o período de estágio. Aos técnicos de laboratório da UCS, pelo suporte dado durante os ensaios realizados.

Aos meus amigos e colegas de graduação, Bruna Elisa Perini, Diego Ribeiro Flores, Matheus Moresco Paradinha, Augusto Felipe Chiella e Vinícius Felipe Chiella pelo suporte necessário durante a graduação, companheirismo, incentivo e por tornar a trajetória acadêmica mais aprazível.

RESUMO

A microfiltração tangencial utilizando membranas cerâmicas representa uma alternativa ao processo de filtração por terra diatomácea, que tem como finalidade a clarificação dos vinhos (redução da turbidez), sendo que este último, apesar de eficiente, acarreta em um elevado custo de operação e uma alta geração de resíduos sólidos, prejudiciais ao meio ambiente, quando indevidamente descartados. A fim de melhorar o processo comumente utilizado, a filtração através de membranas cerâmicas apresenta uma redução das operações unitárias necessárias para filtração, dos custos de operação e também dos resíduos sólidos gerados. Diferentes membranas foram avaliadas laboratorialmente, a fim de determinar o fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica das mesmas e posteriormente, avaliar a presença de sólidos suspensos no vinho permeado. As membranas cerâmicas de alumina testadas foram a MA – sem tratamento térmico – e a membrana MA-1450 – com sinterização a 1450°C – nas pressões de operação de 0,5 a 2,5 bar. De acordo com as permeabilidades obtidas, as pressões de operações selecionadas para o melhor funcionamento do sistema foram de 1,5 e 2,5 bar para as membranas MA e MA-1450 respectivamente. O valor de fluxo obtido para a membrana MA foi muito superior (95,30 L/m²h, para a pressão de 1,5 bar) ao da membrana MA-1450 (10,75 L/m²h, para a pressão de 2,5 bar), devido ao fato desta apresentar um tratamento térmico, ocasionando uma redução do tamanho dos poros. De acordo com os ensaios realizados, a fim de atender uma demanda industrial, para a membrana MA a área filtrante necessária estimada foi de 100 m², dividida em vários módulos, para uma melhor operação do processo. Em quesitos de turbidez, para um vinho bruto com turbidez inicial de 220 NTU, as membranas apresentaram, em média, uma redução de 99,55% da turbidez inicial, apresentando não só uma turbidez desejável – inferior a 1,1 NTU –, como também apresentou os padrões analíticos em conformidade com o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. O processo proposto neste trabalho, conta com uma mínima geração de resíduos, visto que não necessita de aditivos para filtração, em contrapartida, a filtração por terra diatomácea tem uma geração de resíduos anual estimada de 355 toneladas. Em quesitos econômicos, as etapas do processo de filtração por terra diatomácea conta com um custo anual estimado de R\$ 638.077,90, desde a compra da matéria prima filtrante até seu descarte final, já a filtração utilizando membranas cerâmicas conta com um custo para implantação de R\$ 402.960,00, sendo que em um ano de operação da filtração por terra é possível implantar o sistema de filtração utilizando membranas. Deste modo, baseado nas análises realizadas neste trabalho, o processo de separação por membranas é relevante para uma possível aplicação industrial para a filtração do vinho branco, visto que é técnica e economicamente viável.

Palavras-chave: membrana cerâmica, microfiltração, turbidez, permeabilidade, resíduos sólidos.

ABSTRACT

Tangential microfiltration using ceramic membranes represents an alternative to the diatomaceous earth filtration process, which aims to clarify wines (reduce turbidity), that although efficient, entails a high operating cost and a high generation of solid waste, which is harmful to the environment, when not properly disposed. In order to improve the process commonly used, the filtration through ceramic membranes presents a reduction of the unitary operations necessary for filtration, of the operation costs and also of the solid residues generated. Different membranes were evaluated in the laboratory in order to determine the permeate flow and hydraulic permeability of the membranes and subsequently evaluate the presence of suspended solids in the permeate wine. The ceramic alumina membranes tested were MA - without heat treatment - and MA-1450 - with sintering at 1450°C - at operating pressures of 0.5 to 2.5 bar. According to the permeabilities obtained, the operating pressures selected for the best functioning of the system were 1.5 and 2.5 bar for the membranes MA and MA-1450 respectively. The flow value obtained for the membrane MA was much higher (95.30 L/m²h, for the pressure of 1.5 bar) than for the membrane MA-1450 (10.75 L/m²h, for the pressure of 2.5 bar), due to the fact that this membrane presents a thermal treatment, causing a reduction in the size of the pores. According to the tests performed, in order to meet an industrial demand, for the MA membrane the necessary filtering area estimated was 100 m², divided into several modules, for a better process operation. In terms of turbidity, for a raw wine with initial turbidity of 220 NTU, the membranes presented, on average, a reduction of 99.55% of the initial turbidity, presenting not only a desirable turbidity - less than 1.1 NTU -, but also presented the analytical standards in accordance with the Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. The process proposed in this work has a minimum waste generation, since it does not require additives for filtration, on the other hand, diatomaceous earth filtration has an estimated annual waste generation of 355 tons. In economic terms, the stages of the diatomaceous earth filtration process have an estimated annual cost of R\$ 638,077.90, from the purchase of the filtering raw material to its final disposal, while the filtration using ceramic membranes has a cost of R\$ 402,960.00, and in one year of operation of earth filtration it is possible to implement the filtration system using membranes. Thus, based on the analyses performed in this work, the membrane separation process is relevant for a possible industrial application for white wine filtration, since it is technical and economically viable.

Keywords: ceramic membrane, microfiltration, turbidity, permeability, solid waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma geral dos processos produtivos dos vinhos	19
Figura 2 – Mecanismo de filtração	22
Figura 3 – Diferentes processos para obtenção da terra diatomácea.....	24
Figura 4 – Fluxograma do processo de filtração por terra diatomácea	25
Figura 5 – Equipamento para filtração por placas	27
Figura 6 – Diferentes configurações modulares de membranas (a) Placa; (b) Tubular; (c) Espiral; (d) Fibra oca e capilar	29
Figura 7 – Diferença entre escoamento convencional e tangencial.....	33
Figura 8 – Aplicação da MF tangencial em diferentes etapas do processo	35
Figura 9 – Diferentes configurações internas de membranas cerâmicas	36
Figura 10 – Diagrama do programa experimental realizado	43
Figura 11 – Diagrama esquemático do processo experimental	44
Figura 12 – Gráfico referente ao fluxo de permeado em função da pressão hidráulica para as membranas MA e MA-1450.....	48
Figura 13 – Gráfico referente ao fluxo de permeado obtido para o vinho bruto para as membranas MA e MA-1450	49
Figura 14 – Gráfico referente ao fluxo de permeado de vinho para as membranas MA e MA-1450 para análise do <i>fouling</i>	51
Figura 15 – Gráfico do fluxo de água recuperado após a limpeza das membranas MA e MA-1450	52
Figura 16 – Amostras filtradas em laboratório	53
Figura 17 – Diagrama do processo da vinícola onde a amostra foi coletada.....	55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Diferenças nos principais tipos de PSM	30
Quadro 2 – Membranas a serem utilizadas no procedimento experimental	42
Quadro 3 – Métodos de análise dos parâmetros requisitados	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comercialização de vinhos do RS	17
Tabela 2 – Parâmetros em NTU para classificação dos vinhos.....	21
Tabela 3 – Rendimento médio para filtração por diferentes terras diatomáceas	24
Tabela 4 – Diferentes fluxos de permeado obtidos para diferentes membranas	36
Tabela 5 – Composição do produto final exigida por legislação	37
Tabela 6 – Resultados experimentais obtidos pela autora	38
Tabela 7 – Propriedades de transporte obtidas para cada membrana	39
Tabela 8 – Fluxos médios obtidos para as diferentes membranas	39
Tabela 9 – Valores de turbidez obtidos para cada membrana.....	40
Tabela 10 – Comparativo das análises físico-químicas das amostras.....	54
Tabela 11 – Custo das terras filtrantes.....	56
Tabela 12 – Consumo terra diatomácea para filtração vinho branco.....	57
Tabela 13 – Relação custo das terras com consumo.....	57
Tabela 14 – Quantidade de resíduo gerada e custo para descarte	58
Tabela 15 – Especificações para a membrana MA	59
Tabela 16 – Especificações para a bomba.....	60
Tabela 17 – Custo estimado para ambos os processos de filtração.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LPQM	Laboratório de Pesquisas em Química de Materiais
MA	Membrana de Alumina
MA-1450	Membrana de Alumina com tratamento térmico a 1450 °C
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MM	Massa Molar
NF	Nanofiltração
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
OIV	Organização Internacional da Vinha e do Vinho
OI	Osmose Inversa
PSM	Processos de Separação por Membranas
PTFE	Politetrafluoretileno
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UF	Ultrafiltração

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔP	Diferença de pressão
$^{\circ}C$	Graus Celsius
μm	Micrômetro, equivale a 10^{-6} metros
atm	Atmosfera
bar	Unidade de pressão, equivale a 1 atmosfera
C_0	Concentração da espécie na alimentação
C_p	Concentração da espécie no permeado
cm	Centímetros
cm^2	Centímetros quadrados
Da	Darcy, unidade de área, equivale a $1 \mu m^2$
g/L	Gramas por litro
hl/h/m ²	Hectolitros por hora por metro quadrado
J_p	Fluxo de permeado
kg	Quilograma
kg/m^3	Quilogramas por metro cúbico
kg/m^2h	Quilogramas por metro quadrado hora
L_p	Permeabilidade hidráulica
L/h	Litro por hora
L/m^2	Litro por metro quadrado
L/mh^2	Litro por metro quadrado por hora
L/m^2hbar	Litro por metro quadrado por hora por bar
m/s	Metro pro segundo
m/v	Massa/Volume
m^2	Metro quadrado
meq/L	Miliequivalente por litro
mL	Mililitros
mm	Milímetros
Pa.s	Pascal segundo
R\$	Reais
T	Tonelada
US\$/m ²	Dólares por metro quadrado
v/v	Volume/Volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	VINHOS	17
2.1.1	Dados estatísticos	17
2.1.2	Definição	18
2.1.3	Processo produtivo	18
2.1.3.1	Processo produtivo do vinho branco	19
2.1.3.2	Clarificação	21
2.1.3.3	Filtração	22
2.1.3.3.1	<i>Filtração por terra diatomácea</i>	23
2.1.3.3.2	<i>Filtração por placas</i>	26
2.2	MEMBRANAS	28
2.2.1	Processos de separação por membranas	30
2.2.1.1	Filtração por membranas nas indústrias vitivinícolas	33
2.3	COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE FILTRAÇÃO POR TERRA DIATOMÁCEA E FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS	37
2.3.1	Viabilidade econômica	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	MATERIAIS	42
3.2	PROGRAMA EXPERIMENTAL	43
3.3	METODOLOGIA	43
3.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	46
3.5	ANÁLISE ECONÔMICA	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	FLUXO DE PERMEADO E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA	48
4.2	FLUXO DE PERMEADO COM VINHO	49
4.3	ANÁLISE DO <i>FOULING</i>	50

4.4	ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA	53
4.5	ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA.....	56
4.5.1	Análise dos custos da filtração com terra diatomácea	56
4.5.2	Análise dos custos da filtração com membrana cerâmica.....	59
4.5.3	Comparação dos custos do processo de filtração com terra diatomácea e filtração utilizando membranas cerâmicas	60
5	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE A – TABELAS REFERENTES AOS ENSAIOS REALIZADOS	67

1 INTRODUÇÃO

O mercado industrial vitivinícola brasileiro ocupa o 14^o lugar no ranking mundial de produção de vinhos. Representa uma das principais atividades econômicas da região sul que produziu em 2018 cerca de 663,2 milhões de quilos de uva, onde 50% foi destinado a produção de vinhos (IBRAVIN, 2018; OIV, 2017).

Os vinhos quando classificados por cor são divididos em branco, rose e tinto. A diferença entre eles não é apenas na coloração, mas também no processo produtivo empregado. Para o vinho branco, ocorre a remoção imediata da casca e das sementes da uva na hora da extração do mosto, pois são elas que fornecem a coloração ao produto.

A etapa de clarificação, realizada principalmente para os vinhos brancos, é essencial para a obtenção de um produto final de qualidade. Tem como finalidade a remoção da turbidez – através da filtração – gerada pelas matérias sólidas presentes provenientes dos resíduos do processo.

O processo convencional mais utilizado pelas vinícolas para clarificar o vinho é a filtração por terra diatomácea. Apesar de eficiente, gera uma grande quantidade de resíduos sólidos que necessitam de um descarte adequado, pois além dos resíduos provenientes do material filtrante não poderem ser reaproveitados, são prejudiciais ao meio ambiente.

Com a necessidade de melhorias no processo atual, as membranas têm ganhado um lugar importante nas indústrias vitivinícolas. Além de controlar o fluxo de permeado da espécie desejada, em comparação a filtração por terras, não há a geração de resíduos sólidos oriundos do material filtrante, não é necessária a adição de aditivos para realizar a filtração e – diferentemente do processo convencional – é possível filtrar, clarificar e estabilizar o produto em menos etapas.

A grande limitação da utilização do processo de separação por membranas é o *fouling* (colmatação da membrana através da deposição do resíduo gerado sobre esta) causado ao longo do tempo de utilização, que acaba reduzindo a taxa de fluxo de permeado bem como a retenção das matérias sólidas, afetando a viabilidade econômica do processo.

Como alternativa para a redução do *fouling*, surge a aplicação de um escoamento tangencial em membranas cerâmicas, pois devido ao fluido percorrer paralelamente a superfície da membrana, ocorre um menor acúmulo de partículas

sólidas na camada filtrante. Além de possuir uma maior vida útil que as membranas poliméricas, esse tipo de membrana permite a realização de uma limpeza agressiva com solventes, que irão desobstruir as partículas presentes nos poros, recuperando assim o fluxo de permeado inicial.

Apesar de serem mais empregadas antes do engarrafamento para um acabamento final do produto, elas podem substituir a maior parte das etapas dos processos de filtração convencionais utilizados. A aplicação de membranas acaba reduzindo o número de operações unitárias necessárias para clarificar o produto final, sem alterar as características organolépticas do vinho.

1.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem como objetivo principal analisar a viabilidade do processo de separação por membranas na filtração do vinho branco, a fim de reduzir a quantidade de operações unitárias utilizadas atualmente.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos para este estudo consistem em:

- a) analisar a viabilidade técnica a partir de análises físico-químicas comparativas entre o produto obtido pelo sistema proposto (membranas), com aquele gerado pelo sistema comumente utilizado (terra diatomácea);
- b) estimar a área filtrante necessária para que o processo de separação utilizando membranas atenda a demanda filtrada atualmente;
- c) comparar a quantidade de rejeitos do processo proposto com o atual;
- d) avaliar a viabilidade econômica da substituição do processo utilizado atualmente pelo processo proposto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VINHOS

2.1.1 Dados estatísticos

O mercado vitivinícola brasileiro está em constante evolução e expansão. Por representar uma importante atividade econômica para várias regiões, mas principalmente para as do sul do país, tal mercado representa uma grande parte da economia brasileira. Atualmente, o país ocupa a 14ª posição no ranking mundial de produção de vinhos. (WÜRZ *et al.*, 2016).

Conforme um levantamento de dados realizados pelo Instituto Brasileiro do Vinho (IBRAVIN), o Rio Grande do Sul é o maior produtor de uvas do Brasil, correspondendo a 90% da produção nacional. Em 2018, chegou a 663,2 milhões de quilogramas produzidos, sendo que 50% são destinados à produção de vinhos e derivados, e o restante para a produção de sucos e derivados (IBRAVIN, 2018).

De acordo com um levantamento da Organização da Vinha e do Vinho (OIV) (2017), o consumo brasileiro de vinhos é em média de 1,7 litros por pessoa por ano, cerca de 330 milhões de litros consumidos pela população anualmente, ocupando o 17º lugar no ranking mundial.

A Tabela 1 mostra os dados referentes a quantidade de vinhos comercializada no Rio Grande do Sul, conforme dados da IBRAVIN.

Tabela 1 – Comercialização de vinhos do RS

Vinhos de mesa (milhões de litros)				
Ano	2014	2015	2016	2017
Branco	26,7	25,7	28,7	20,6
Rosado	1,4	1,4	1,4	1,1
Tinto	177,9	180,5	145,9	152,0
Total	206,0	207,6	165,9	173,7

Vinhos finos (milhões de litros)				
Ano	2014	2015	2016	2017
Branco	4,4	4,3	4,1	3,6
Rosado	0,2	0,2	0,2	0,2
Tinto	14,7	15,3	15,0	11,8
Total	19,3	19,8	19,2	15,6

Fonte: Adaptada de IBRAVIN (2018).

2.1.2 Definição

A Portaria nº 229 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1988) define vinho como: “bebida obtida a partir da fermentação alcóolica completa ou parcial da uva fresca, esmagada ou não, ou do mosto (parte líquida da uva) simples ou virgem, com um conteúdo de álcool adquirido mínimo de 7% (v/v a 20 °C)”.

O Diário Oficial da República Federativa do Brasil classifica os vinhos em duas grandes categorias: os finos, produzidos a partir da espécie *Vitis vinífera*, com uvas provenientes do continente europeu, e os vinhos de mesa, considerados mais comuns, feitos a partir de uvas da espécie *Vitis labrusca*, originadas do continente americano (BRASIL, 1988).

Se classificados por cor, os vinhos podem ser divididos em três categorias: branco, rose e tinto. Essa divisão não se dá apenas pelo tipo de uva utilizado, mas também pelo sabor e principalmente pelo processo produtivo empregado. (JACKSON, 2008).

2.1.3 Processo produtivo

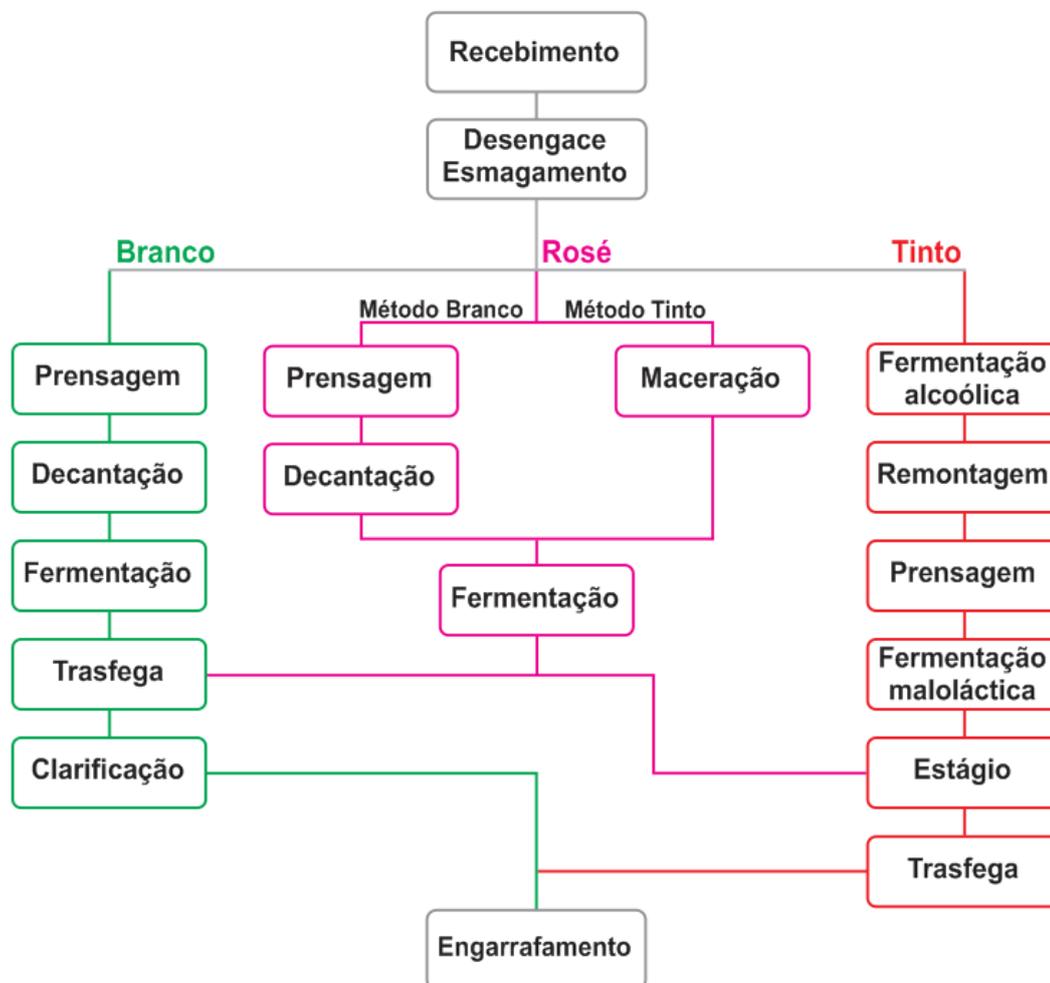
Para a produção do vinho tinto, geralmente realizado com uvas escuras como *Cabernet Sauvignon*, *Pinot Noir*, entre outras, não há o descarte da casca nem da semente para a realização da fermentação, pois o que dá a cor avermelhada ao produto são esses dois componentes. Além disso, alguns são armazenados em barris de carvalho, onde ocorre uma maior oxigenação na mistura, suavizando o sabor do vinho (CONSANI, 2017).

No processo produtivo do vinho branco, utilizam-se uvas brancas como *Chardonnay*, *Pinot Grigio*, entre outras, e antes da fermentação do mosto, ocorre a separação imediata da casca e das sementes para que não haja a passagem da matéria corante para o produto. Esses são armazenados em tanques de aço inoxidável, a fim de reduzir a oxidação, garantindo um sabor mais cítrico e fresco (CONSANI, 2017).

O vinho rosé encontra-se entre o vinho tinto e o vinho branco. Para obter a cor rosada, o produto é deixado em contato com a casca da uva por um breve período de tempo (JACKSON, 2008).

A Figura 1 traz um fluxograma demonstrando as principais diferenças dos três processos produtivos dos vinhos.

Figura 1 – Fluxograma geral dos processos produtivos dos vinhos



Fonte: Adaptada de Consani (2017).

2.1.3.1 Processo produtivo do vinho branco

Após o recebimento da matéria-prima, ocorre uma separação inicial dos cachos da uva, denominados “ráquis”. Em seguida, a matéria-prima é esmagada em um curto espaço de tempo para evitar a oxidação precoce do mosto. Logo depois, o produto é encaminhado para uma prensa, onde irá ocorrer a extração do mosto. É realizada uma compressão suave dos frutos, para que não ocorra o esmagamento da casca e das sementes, evitando uma contaminação da matéria corante no produto (RIZZON; DALL’AGNOL, 2009).

A etapa seguinte consiste na adição de metabissulfito de potássio. Além de inibir a multiplicação de microrganismos contaminantes, este composto estimula as

leveduras e também protege a oxidação e a cor dos vinhos (RIZZON; DALL'AGNOL, 2009).

Os autores também afirmam que uma das etapas fundamentais do processo é a extração do líquido. Consiste na separação da parte sólida (casca e semente) do líquido (mosto). Essa extração deve ser lenta para controlar a produção de borra, que deve ser inferior a 10%. Após a separação, o líquido é transportado com o auxílio de uma bomba para um tanque de aço inoxidável, que deve ser mantido a uma temperatura inferior a 10 °C, a fim de evitar uma fermentação alcóolica precoce.

Outra etapa pré-fermentativa é a clarificação do mosto, que contém resíduos do processo como matérias sólidas, colóides, entre outros, desfavoráveis a fermentação. Assim, o líquido límpido é separado da borra após a floculação e a precipitação desses resíduos. Em seguida é realizada a sedimentação a baixas temperaturas, num período de 18 a 24 horas (RIZZON; MENEGUZZO, 1996).

A clarificação do mosto também pode ser realizada por trasfega manual, onde ocorre a decantação da borra e após, o material é transferido para outro tanque. Esse processo só é viável para pequenos processos produtivos devido ao tempo que as partículas demoram a decantar e o custo de mão de obra (JACKSON, 2008).

Jackson (2008) também menciona que quando for necessário um engarrafamento precoce do vinho, a trasfega manual pode ser substituída pela centrifugação. Porém, este último processo, apesar de ser mais rápido, é mais oneroso.

Após a separação das partículas sólidas presente no mosto é realizada a fermentação alcóolica. Microrganismos denominados leveduras da linhagem *Saccharomyces cerevisiae* são adicionados ao mosto, onde irão transformar o açúcar presente em etanol e gás carbônico, além de produtos secundários em menor quantidade (BRASIL, 1988).

Segundo Rizzon e Dall'Agnol (2009), após a fermentação alcóolica o vinho ainda não pode ser engarrafado, visto que ainda possui partículas em suspensão, o que os tornam turvos. As partículas menores e mais leves demoram mais tempo para sedimentar, necessitando assim de um processo adicional para clarificar o produto, com o propósito de obter um produto final límpido e brilhante.

2.1.3.2 Clarificação

A etapa de clarificação tem como finalidade principal a remoção da turbidez, gerada pelas matérias sólidas presentes. Porém, essa etapa também consegue remover microrganismos e outras substâncias em suspensão que acabam dificultando a estabilização do produto final (LAZARINI; FALCÃO, 1999).

Para o consumidor, a limpidez do vinho é um fator determinante na hora da compra, não apenas pelo aspecto visual, mas também por representar uma maior qualidade e segurança (PEYNAUD, 1993).

Se realizada após o período necessário para a decantação adequada das partículas em suspensão, juntamente com uma boa estabilização do vinho, a trasfega é suficiente para gerar um produto límpido e estável. Entretanto, a necessidade de engarrafar o produto logo após a fermentação para atender as necessidades do mercado, faz com que sejam necessárias etapas adicionais de filtração para obter-se uma clarificação adequada (JACKSON, 2008).

A efetividade do processo de clarificação pode ser assegurada através da medição da turbidez do vinho. A Tabela 2 traz parâmetros para classificar um vinho como brilhante ou turvo. De acordo com Ribéreau-Gayon *et al.*, (2006), valores obtidos entre os dois extremos são considerados aceitáveis.

Tabela 2 – Parâmetros em NTU para classificação dos vinhos

	Brilhante	Turvo
Vinho Branco	< 1,1	> 4,4
Vinho Rosé	< 1,4	> 5,8
Vinho Tinto	< 2,0	> 8,0

Fonte: Ribéreau-Gayon *et al.* (2006).

A turbidez é medida através da difusão que a luz causa em contato com as partículas presentes no líquido, assim, o turbidímetro mede a intensidade da luz difundida, gerando resultados em NTU (unidade nefelométrica de turbidez) (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

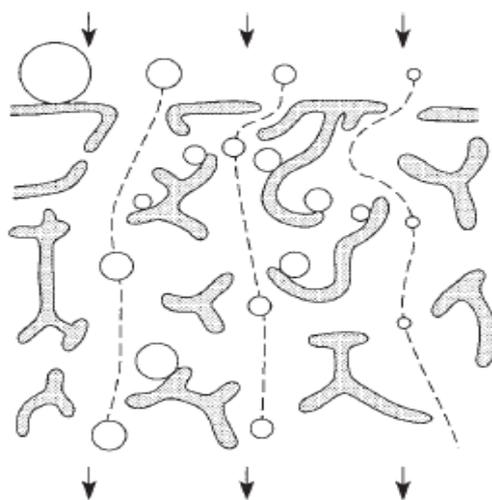
A clarificação não é obtida através de uma única operação. É necessário realizar a filtração do mosto primeiro, que irá a remover a maior parte das partículas sólidas presentes em suspensão. Pode ser realizada por diferentes processos,

muitas vezes utilizados em sequência. Os mais empregados nas vinícolas são a filtração por terra diatomácea ou por placas (LAZARINI; FALCÃO, 1999).

2.1.3.3 Filtração

Jackson (2008) define filtração como a retenção física de partículas sobre um material poroso, que bloqueia a passagem das partículas maiores que o tamanho do poro do filtro utilizado, como demonstrado na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo de filtração



Fonte: Jackson (2008).

A filtração dos vinhos começou a fazer parte de diversas etapas do processo, não apenas antes do engarrafamento, a fim de assegurar a qualidade do produto final. A limpeza e esterilização frequente dos filtros são essenciais, e eventualmente, até a troca dos mesmos (Banvolgyi *et al.*, 2006).

Ribéreau-Gayon *et al.* (2006) afirmam que há vários tipos de filtração que podem ser empregados no processo, variando o tipo de filtro e o equipamento apropriado para o funcionamento.

Banvolgyi *et al.* (2006) relatam que a filtração por placas de celulose e terra diatomácea são indicadas para líquidos que contêm matérias sólidas em suspensão com tamanho de partículas maiores. Enquanto que, para uma filtração que consiga eliminar partículas menores e microrganismos contaminantes é utilizado membranas poliméricas, cerâmicas ou até compósitas.

2.1.3.3.1 Filtração por terra diatomácea

A terra diatomácea, também denominada “diatomita”, é uma rocha proveniente de fósseis de seres aquáticos, composta por 85 % de sílica, que possui uma resistência elevada com partículas rígidas e abrasivas. Possui uma baixa massa específica aparente e sua coloração pode ser cinza, branca ou avermelhada. Quando empregada em processos de filtração, ela age pelo princípio de adsorção. Dependendo do fluxo de vinho e do tamanho de partícula presente, diferentes formulações estão disponíveis. Podem apresentar um tamanho de partícula entre 4 e 500 μm (SOUZA *et al.*, 2003).

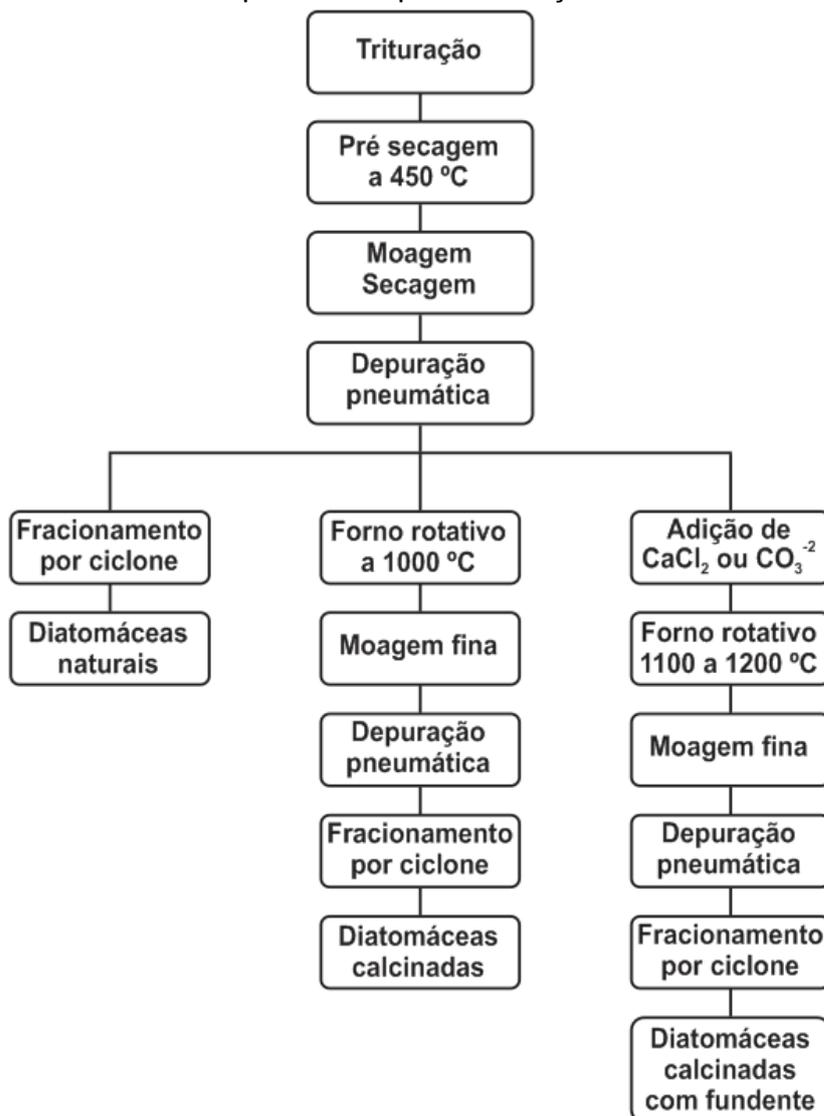
A terra diatomácea deve ser armazenada em um lugar seco e longe de produtos com um odor muito forte, pois ela fixa facilmente os compostos voláteis que posteriormente podem ser transferidos ao vinho (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

Jackson (2008) alega que ela tem sido utilizada para clarificação de vinhos desde o século 19, visto que possui uma grande porosidade após ser processada. Ainda, há três tipos de terra diatomácea que podem ser obtidos:

- a) natural: possui coloração cinza. É triturada e seca a fim de formar um pó contendo partículas finas. A filtração resulta em uma boa clarificação, porém o fluxo de líquido aplicado deve ser baixo e pode conter resíduos de matéria orgânica, que podem contaminar o produto;
- b) calcinada a 1000 °C: possui coloração rosada ou avermelhada. É triturada e aquecida a fim de produzir um pó livre de matéria orgânica. Apresenta partículas maiores em sua composição, capazes de uma boa filtração e um fluxo satisfatório;
- c) calcinada a 1100-1200 °C na presença de cloreto de cálcio ou carbonato: é produzida com a intenção de obter partículas ainda maiores e uma estrutura mais solta. A filtração não é tão eficiente, no entanto é mais rápida.

A Figura 3 apresenta o processo de obtenção dos três tipos de terra diatomácea.

Figura 3 – Diferentes processos para obtenção da terra diatomácea



Fonte: Carvalheira (2010).

Cada tamanho de partícula apresentará um rendimento diferente no momento da filtração. A Tabela 3 traz valores de um rendimento médio de filtração em hectolitros por hora por metros quadrados para diferentes tamanhos de partículas. A unidade Darcy consiste em uma unidade de área, equivalendo a aproximadamente $9,87 \times 10^{-13} \text{ m}^2$, ou $0,987 \text{ } \mu\text{m}^2$, podendo ser aproximada a $1 \text{ } \mu\text{m}^2$.

Tabela 3 – Rendimento médio para filtração por diferentes terras diatomáceas

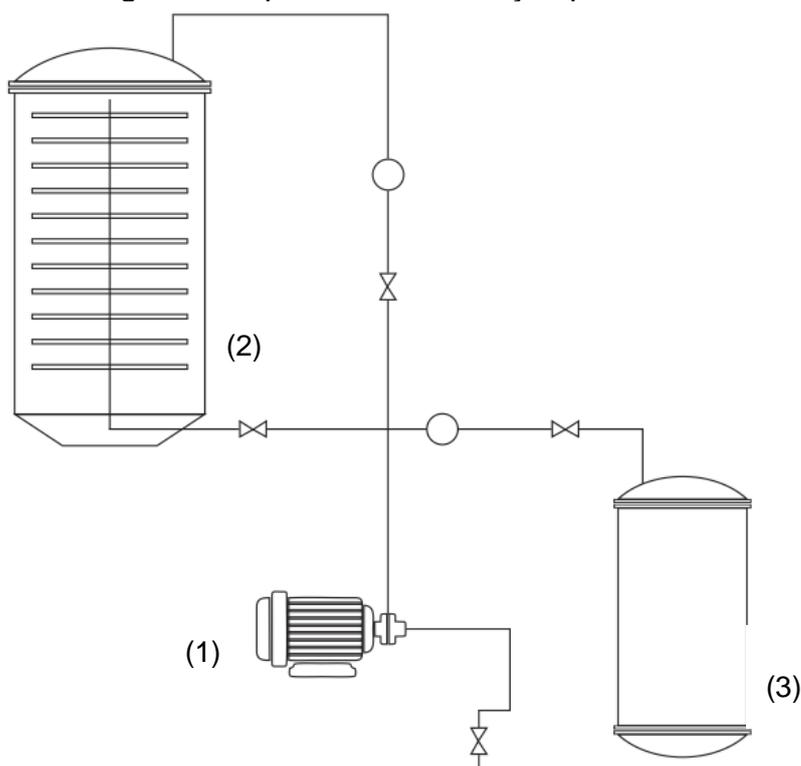
	Área superficial da partícula		
	1.5 Darcy	0.35 Darcy	0.06 Darcy
Rendimento médio (hl/h/m ²)	20	15	7

Fonte: Adaptada de Ribéreau-Gayon *et al.* (2006).

O equipamento para a filtração por terra diatomácea consiste na formação de uma pré-capa horizontal de terra. Esta possui uma espessura de 1,5 mm, distribuída sobre bandejas feitas de aço inoxidável ou algum material sintético, alocadas dentro de um tanque (JACKSON, 2008).

O líquido a ser filtrado é transportado com o auxílio de uma bomba, chegando ao tanque pela parte superior, percolando pelas bandejas contendo a pré-capa de terra diatomácea. Após o término da filtração, o líquido limpo é removido pela parte inferior do tanque, deixando o processo, conforme mostra a Figura 4 (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

Figura 4 – Fluxograma do processo de filtração por terra diatomácea



Fonte: Adaptada de Ribéreau-Gayon *et al.* (2006). Legenda:
(1) bomba pneumática; (2) filtro terra; (3) tanque pulmão.

Ribéreau-Gayon *et al.* (2006) também citam que para obter um controle da clarificação durante o processo, algumas vinícolas colocam na tubulação de saída do tanque, tubos de vidro ou acrílico, com a finalidade de visualizar o produto após a filtração para verificar a eficiência do processo.

Uma clarificação ineficiente pode ser causada pelo entupimento dos filtros, devido ao tamanho de partícula muito grande presente no líquido a ser filtrado, assim, não sendo possível reter as partículas menores (EL RAYESS *et al.*, 2011).

El Rayess *et al.* (2011) também afirmam que a má operação do filtro e mudanças bruscas na pressão acabam forçando a passagem do líquido pelas bandejas, assim, a pré-capa de terra filtrante pode desmanchar completamente ou apenas soltar algumas partículas, contaminando o produto já filtrado.

A composição final dos vinhos pode apresentar – devido a uma contaminação acidental após a fermentação - pequenas quantidades de metais pesados, presentes, entretanto, em quantidades inferiores aos limites considerados tóxicos. A terra diatomácea, por exemplo, é responsável pela contaminação por ferro (JACKSON, 2008).

Esse processo de filtração possui uma boa eficiência, porém, também conta com algumas desvantagens. A principal é a necessidade de realizar um descarte adequado do resíduo do processo resultante das terras utilizadas, visto que com o passar do tempo, elas perdem a sua capacidade filtrante, que não tem como ser recuperada ou reaproveitada (PINTO *et al.*, 2008).

As terras filtrantes também podem ser classificadas como perigosa devido à presença de sílica cristalina em sua composição. Longos períodos de exposição podem causar irritações nos olhos e vias aéreas. Problemas de saúde e ambientais têm levado as vinícolas a procurarem alternativas para esse processo (EL RAYESS *et al.*, 2011).

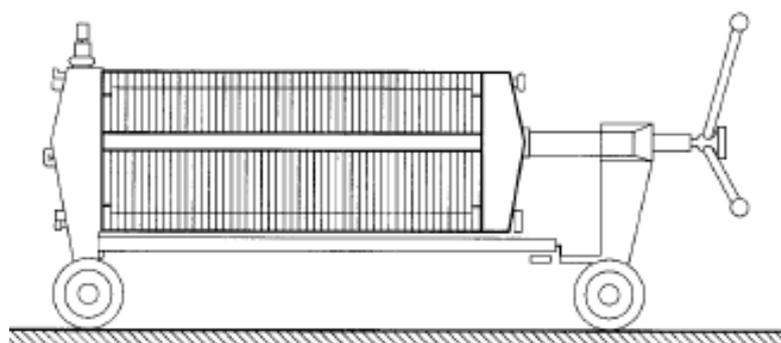
2.1.3.3.2 *Filtração por placas*

O processo de filtração por placas, também denominadas de “*deep flat-sheet filters*” (filtros de folhas planas), consiste em um módulo com placas permeáveis feitas de fibras vegetais inertes, normalmente a celulose, podendo ser combinadas com compostos granulares para favorecer a filtração. Sua porosidade pode variar entre 0,8 a 18 μm (JACKSON, 2008).

Dependendo da eficiência desejada, as fibras de celulose são produzidas mais grossas ou mais finas e após, os compostos granulares são adicionados. Variações na composição inicial e final da mistura filtrada faz com que a composição dos filtros ao longo do equipamento seja diferente. Filtros com um tamanho de poro muito pequeno tendem a colmatar rapidamente, por isso são posicionados no final do equipamento (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

Complementar ao explicado por Jackson (2008), Ribéreau-Gayon *et al.* (2006) acrescentam que o sistema consiste nas folhas de celulose alocadas em bandejas verticais, geralmente de aço inoxidável ou algum outro material inerte, conforme mostra a Figura 5. É realizado através de filtração a vácuo e a mistura a ser filtrada é constantemente agitada por vibração para que as matérias sólidas não decantem. Os tamanhos de equipamento podem variar, porém, geralmente possuem grandes superfícies internas, capazes de reter volumes do líquido turvo de até 3 L/m².

Figura 5 – Equipamento para filtração por placas



Fonte: Ribéreau-Gayon *et al.* (2006).

A distribuição dos filtros é realizada assimetricamente, tendo os de maior diâmetro de poro na entrada do equipamento. O volume do poro representa de 70-85% do volume total do filtro, assim, o líquido se move lentamente através dos canais onde as partículas são retidas. As placas são montadas em filtros padrão, assim possibilitando a variação da superfície total de filtração, sendo possível modificar a quantidade de placas no equipamento (JACKSON, 2008).

Ribéreau-Gayon *et al.* (2006) citam que os valores recomendados pelos fabricantes para um ciclo de 8 horas de filtração é 5600-7200 L/m². A grande heterogeneidade das placas faz com que seja difícil obter um bom resultado para a filtração.

Para realizar esse tipo de filtração, é necessário realizar uma pré-filtração através de sedimentação espontânea, centrifugação ou por terra diatomácea, pois os filtros são muito suscetíveis a colmatação. O vinho branco deve apresentar uma turbidez inferior a 1,0 NTU e um número de microrganismos menor que 100 por mL antes de entrar no filtro (CARVALHEIRA, 2010).

El Rayess e Mietton-Peuchot (2014) relatam que muitas vezes, apenas a filtração por placas ou terra diatomácea não são o suficiente para um produto final

límpido e estável. Por isso, o processo de separação por membranas ganhou um lugar importante nas indústrias vitivinícolas. Sua propriedade chave é a habilidade de controlar o fluxo de permeado pela membrana da espécie desejada.

2.2 MEMBRANAS

De acordo com Habert, Borges e Nobrega (2006), membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável que separa duas fases homogêneas e restringe parcial ou totalmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases. Ainda, Vicente (2012) aponta que – segundo suas aplicações - elas são categorizadas de acordo com sua morfologia, tipo de material e também pela forma e a configuração modular em que está inserida.

Conforme sua morfologia podem ser classificadas de acordo com sua porosidade e pelo grau de simetria. Quanto à porosidade, podem ser densas ou porosas. Nas membranas densas as partículas permeiam através da difusão com o material, já nas porosas, não há interação das partículas com o material, elas trafegam pelos poros. Quanto à porosidade, podem ser isotrópicas (simétricas), onde o tamanho do poro é praticamente constante ao longo de toda membrana ou anisotrópicas (assimétricas), apresentando tamanho de poro variado ao longo da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA; 2006).

Quando classificadas pelo tipo de material, as membranas produzidas sinteticamente são feitas a partir de materiais orgânicos, na maioria polímeros por serem extremamente versáteis; e inorgânicos, como metais, vidros e cerâmicos (BAKER, 2012).

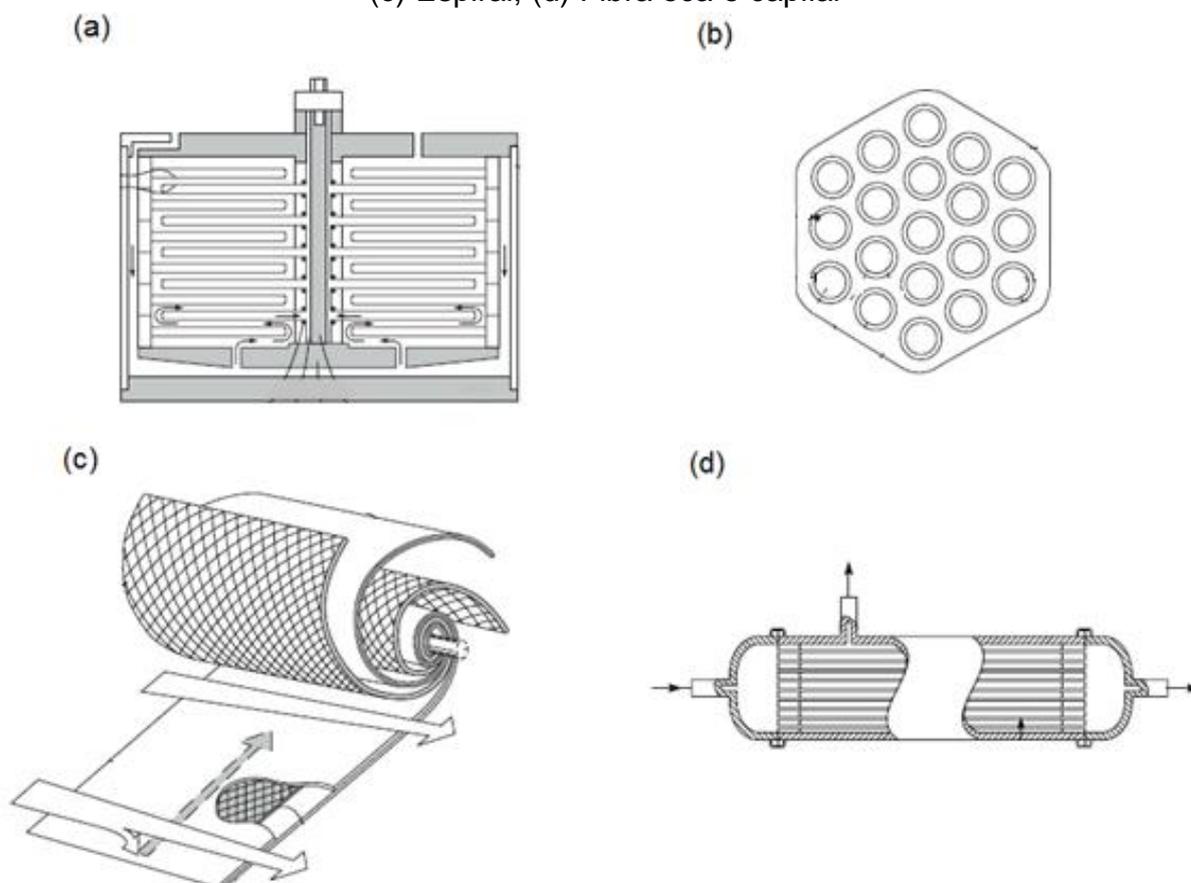
Habert, Borges, Nobrega (2006) relatam que as membranas orgânicas são confeccionadas a partir de materiais sintéticos ou poliméricos (polipropileno, poli(fluoreto de vinilideno), poli(carbonato), poli(éter imida)) com diferentes características químicas e físicas. Elas possuem uma vida útil menor, porém tem um menor custo de produção e são mais fáceis de fabricar.

As membranas inorgânicas cerâmicas, mais recentes no mercado, são produzidas basicamente por óxidos de silício, alumínio, zircônio ou titânio. Elas possuem uma maior estabilidade química e mecânica, suportam altas temperaturas, alta hidrofobicidade, apresentam uma vida útil maior e – por serem resistentes a

solventes – são mais fáceis de limpar, contudo, são mais caras (BAKER, 2012; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Se categorizadas por forma e configuração modular, podem vir em módulos de placas, tubulares, espirais ou fibras ocas e capilares, como demonstra a Figura 6.

Figura 6 – Diferentes configurações modulares de membranas (a) Placa; (b) Tubular; (c) Espiral; (d) Fibra oca e capilar



Fonte: Adaptada de Habert, Borges e Nobrega (2006) e Li (2007).

Segundo Baker (2012), os módulos em placas possuem a membrana alocada dentro de duas placas para que a mistura seja forçada pela sua superfície. Estes permitem um bom controle de alimentação e permeado, porém o grande número de pratos leva ao alto custo do equipamento.

As membranas tubulares possuem uma boa resistência ao *fouling* devido a uma boa hidrodinâmica do fluido, assim, ela compensa por seu alto custo. São compostas de tubos contendo as membranas, alocados em um módulo maior. O permeado é removido de cada tubo e transportado para o coletor (BAKER, 2012).

Para a configuração espiral, as membranas são envelopadas em torno de espaçadores em volta de um tubo coletor central perfurado, esse módulo é alocado

em um tubo. A alimentação dá-se axialmente através da membrana, onde permeia pelas camadas, espirala em direção ao centro onde o permeado sai pelo tubo central de coleta (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

De acordo com Baker (2012), a diferença entre as membranas de fibra oca e as capilares é o diâmetro. As de fibra oca possuem um diâmetro externo inferior a 0,5 mm, já as capilares podem variar o diâmetro de 0,5 a 3,0 mm. Em comparação as demais configurações modulares possíveis, as membranas de fibra oca e as capilares possuem a vantagem de não precisar de um suporte, assim reduzindo o custo de produção do módulo. O escoamento é diretamente influenciado pelo diâmetro das membranas. Quando menor o diâmetro, pior será a transferência de massa do fluido que escoar dentro da membrana.

2.2.1 Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) tem se tornado cada vez mais utilizados nas indústrias devido aos inúmeros tipos de separações que pode realizar. O transporte do fluido pela membrana ocorre através da presença de uma força motriz, podendo ser por gradiente de pressão ou de concentração (LI, 2007).

Esse tipo de processo é vantajoso devido a sua economia energética, pois a separação ocorre sem a necessidade de mudança de fase, é capaz de processar compostos termolábeis, pois operam a temperatura ambiente e há a possibilidade de escalonamento a partir do aumento do número de módulos desejados. Os PSM mais aplicados nas indústrias são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) (VICENTE, 2012).

O Quadro 1 traz as principais diferenças e aplicações para cada tipo de PSM.

Quadro 1 – Diferenças nos principais tipos de PSM (continua)

Processo	Microfiltração	Ultrafiltração	Nanofiltração	Osmose Inversa
Tamanho de poro (μm)	0,09 a 10	0,004 a 0,1	0,001 a 0,005	> 0,002
Força Motriz (ΔP)	0,5 - 2 atm	1 - 7 atm	5 - 25 atm	18 - 80 atm
Material Retido	Material em suspensão, bactérias (MM > 500k Da)	Colóides, macromoléculas (MM > 5.000 Da)	Moléculas de massa molar (500 < MM < 2.000 Da)	Todo material solúvel ou em suspensão

(conclusão)

Processo	Microfiltração	Ultrafiltração	Nanofiltração	Osmose Inversa
Material Permeado	Água e sólidos dissolvidos	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Água (solvente)
Aplicações	Clarificação de vinhos, cervejas, concentração de células	Concentração de proteínas, recuperação de óleos	Purificação de enzimas, bioreatores	Dessalinização e desmineralização de águas

Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006).

Habert, Borges e Nobrega (2006) relatam que independente do tipo de membrana a ser utilizado dois parâmetros são fundamentais para caracterizá-las para o processo: fluxo de permeado e capacidade seletiva.

O fluxo de permeado (J) é representado pela vazão do fluido (mássica, volumétrica ou molar) por unidade de área da membrana, conforme as Equações 1 e 2. Ele varia ao longo do tempo, alterando o desempenho da membrana. Esse desempenho pode ocorrer devido a deterioração da membrana, sujidade ou *fouling* (VICENTE, 2012).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \times R_T} \quad (1)$$

$$R_T = R_m + R_{cp} + R_f \quad (2)$$

Onde:

ΔP = pressão aplicada (bar);

μ = viscosidade da solução que permeia a membrana (Pa.s);

R_T = resistência total ao fluxo (m^{-1});

R_m = resistência hidráulica da membrana (m^{-1});

R_{cp} = resistência associada à camada de polarização de concentração (m^{-1});

R_f = resistência devida ao *fouling* (m^{-1}).

Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006), a seletividade é diretamente associada ao tamanho dos poros da membrana e com o tamanho das partículas

presentes no fluido. É determinada através do Coeficiente de Rejeição ou Retenção (R), de acordo com a Equação 3.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (3)$$

Onde:

C_p = concentração da espécie no permeado (mol/L);

C_0 = concentração da espécie na alimentação (mol/L).

Assim, quando o coeficiente R for igual a zero, a concentração da espécie no permeado é a igual a concentração na alimentação, deste modo, a membrana não possui uma boa capacidade seletiva para a espécie em questão. Quando R for igual a um, a membrana apresenta uma boa seletividade, pois no permeado não irá conter a espécie presente na alimentação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

El Rayess e Mietton-Peuchot (2014) afirmam que o processo de filtração deve ser eficiente em termos de retenção das matérias sólidas e possuir uma taxa de fluxo de permeado adequada. Esses critérios podem ser difíceis de conciliar devido à incrustação causada ao longo do tempo pela solução alimentada, que acaba reduzindo a taxa de fluxo bem como as características de retenção, afetando diretamente a viabilidade econômica do processo.

Para controlar o *fouling* das membranas, faz-se necessário monitorar certos parâmetros de operação dos filtros, como por exemplo, o fluxo de alimentação aplicado. No entanto, El Rayess e Mietton-Peuchot (2014) também ressaltam que o *fouling* também depende da interação entre a membrana e o soluto.

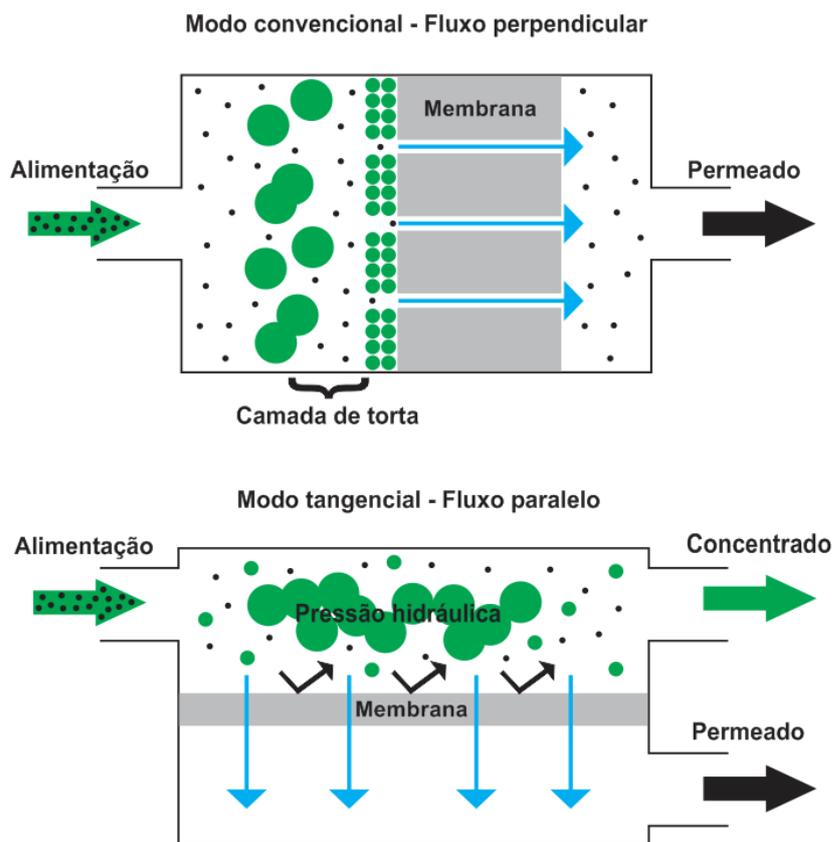
Outra forma de amenizar o *fouling* é através do escoamento aplicado. Habert, Borges e Nobrega (2006) mencionam que dois tipos de escoamento podem ser utilizados: o modo convencional (*dead-end*) e o modo tangencial (*cross-flow*), conforme mostra a Figura 7.

No modo convencional, o fluido é alimentado perpendicularmente através da membrana, promovendo o acúmulo das partículas maiores que o tamanho do poro, causando a colmatação da membrana através da formação de uma torta na superfície da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Já no modo tangencial, Habert, Borges e Nobrega (2006) dizem que o fluido de alimentação passa paralelamente a superfície da membrana, reduzindo a

formação de uma camada de torta sobre a mesma permitindo, assim, uma alta permeabilidade e a operação de um sistema em estado quase estacionário.

Figura 7 – Diferença entre escoamento convencional e tangencial



Fonte: Adaptada de Habert, Borges e Nobrega (2006).

Os PSM em fluxo tangencial têm sido muito aplicados como um processo alternativo para clarificação de vinhos. Essa técnica consegue substituir as filtrações utilizadas atualmente, visto que a utilização de membranas traz inúmeras melhorias no processo (OLIVEIRA; MENDES; BARROS, 2006).

2.2.1.1 Filtração por membranas nas indústrias vitivinícolas

O processo de filtração por membranas tem se tornado uma tecnologia emergente nas indústrias vitivinícolas. É uma alternativa para os processos convencionais de filtração, realizados através de terra diatomácea e filtros placa, que acabam gerando uma grande quantidade de resíduos sólidos, que irão envolver custos para o descarte e também um perigo ambiental (PINTO *et al.*, 2008).

Esse processo apresenta inúmeras vantagens. A separação é realizada de forma contínua, em um processo automatizado e com um baixo consumo energético e também pode ser combinada com outros processos de separação. Não requer a adição de aditivos e gera uma quantidade mínima de resíduos (VICENTE, 2012).

Segundo Motounet (2002), ao analisar os elementos responsáveis pela turvação do vinho, três grupos são considerados:

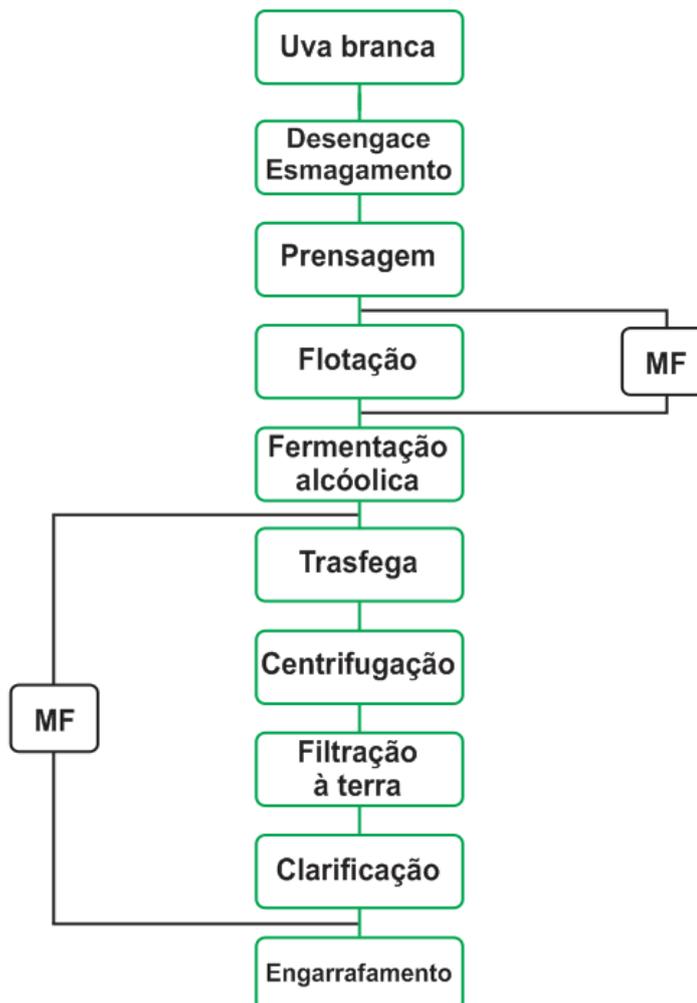
- a) primeiro grupo: partículas maiores que 0,1 μm , constituído por partículas visíveis a olho nu. São elas fragmentos da uva, precipitados de matéria corante, resíduos provenientes do processo produtivo;
- b) segundo grupo: constituído por coloides (macro moléculas e agregados moleculares como polissacarídeos, proteínas, polifenóis) de tamanho entre 0,001 e 1 μm . Essas partículas difundem a luz incidente, causando a turbidez do mesmo;
- c) terceiro grupo: conjunto de partículas dissolvidas no produto, como os minerais, ácidos orgânicos, poliois.

Os dois primeiros grupos são os determinantes para a turvação do vinho, e são eles que devem ser removidos pela filtração. Devido ao tamanho das partículas a serem removidas, utiliza-se as membranas de microfiltração com tamanho de poro entre 0,45 e 10 μm , capazes de remover as matérias em suspensão sem afetar a qualidade organoléptica do vinho (MOTOUNET, 2002).

Mesmo com a escolha da membrana adequada, a grande desvantagem desse processo é a incrustação causada na membrana após o uso contínuo. Isso afeta diretamente custos operacionais e de manutenção. A fim de evitar esse problema, para a clarificação do vinho branco são utilizadas membranas de microfiltração em modo tangencial (EL RAYESS *et al.*, 2011).

Apesar de serem mais utilizadas antes do engarrafamento, elas também podem ser aplicadas em outras partes do processo, visto que conseguem clarificar, estabilizar e esterilizar o produto em uma operação contínua de filtração, sem comprometer as características do vinho. A Figura 8 demonstra as etapas em que a microfiltração pode ser empregada.

Figura 8 – Aplicação da MF tangencial em diferentes etapas do processo



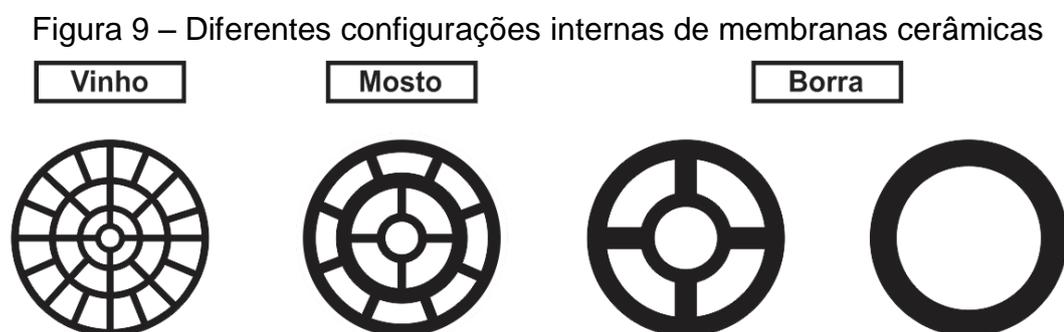
Fonte: Adaptada de El Rayess *et al.* (2011).

Ainda, tal tipo de filtração pode ser aplicada em substituição da flotação do mosto, assim otimizando o tempo de processo, pois não há a necessidade da decantação das matérias sólidas suspensas. Também pode ser empregada após a fermentação alcóolica, reduzindo assim inúmeras operações unitárias necessárias para a obtenção de um produto final límpido e estável (CRISTOFOLI, 2016; URKIAGA *et al.*, 2002).

Os compostos orgânicos presentes no vinho podem comprometer o funcionamento das membranas poliméricas, reduzindo o fluxo de permeado e consequentemente a capacidade produtiva (EL RAYESS *et al.*, 2011).

Como alternativa, surgem as membranas cerâmicas, hidrofílicas, mais resistentes mecanicamente, a altas temperaturas e pressões, também permitem a aplicação de uma alta velocidade tangencial, possuem maior vida útil e maior facilidade de limpeza devido à resistência a solventes agressivos (LI, 2007).

A Figura 9 mostra as diferentes configurações das membranas cerâmicas que podem ser aplicadas para cada etapa de filtração. Estas têm sido muito utilizadas nas vinícolas para filtração tanto do mosto, da borra como também do vinho, variando o tamanho do poro utilizado e a quantidade de canais internos (EL RAYESS *et al.*, 2011).



Fonte: Adaptada de El Rayess *et al.* (2011).

Para as indústrias vitivinícolas, há um grande volume de líquido a ser filtrado, por isso, aplicar um fluxo de alimentação com uma baixa vazão acaba inviabilizando o processo. Para tal, utilizam-se membranas cerâmicas de módulo tubular, o que permite uma maior velocidade de escoamento. Esse módulo pode possuir um único canal, ou multicanais, que favorecem um regime de escoamento turbulento (EL RAYESS; MIETTON-PEUCHOT, 2014).

Para minimizar o *fouling* e manter o fluxo de permeado, El Rayess *et al.*, (2011) relatam que o processo deve operar abaixo do fluxo crítico, sendo que este consiste no maior fluxo de permeado obtido sem sua redução com o tempo. A Tabela 4 apresenta valores de fluxo de permeado obtidos por diferentes autores para filtração do vinho branco, utilizando diferentes membranas e diferentes tamanhos de poro.

Tabela 4 – Diferentes fluxos de permeado obtidos para diferentes membranas

	Pressão	Tipo de membrana	Fluxo médio
Gonçalves, Fernandes, e Pinho (2001)	1 bar	Polimérica de placas (1,0 μm)	84,3 L/hm ²
Urkiaga <i>et al.</i> (2002)	1,2 bar	Polietersulfona (0,45 μm)	226 L/hm ²
		Acetato de celulose (0,45 μm)	941 L/hm ²
Oliveira, Mendes e Barros (2006)	2 bar	Cerâmica tubular (0,05 μm)	150 kg/hm ²
Pinto <i>et al.</i> (2008)	5 bar	Cerâmica tubular (0,1 μm)	168 kg/hm ²

Fonte: Autora (2018).

Tanto os processos convencionais de filtração quanto os processos de separação por membranas apresentam suas vantagens e desvantagens. Deste modo, faz-se necessária a realização de um estudo mais aprofundado sobre os métodos propostos, a fim de selecionar o que possui uma melhor eficiência e também uma melhor viabilidade econômica.

2.3 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE FILTRAÇÃO POR TERRA DIATOMÁCEA E FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS

De acordo com a Portaria nº 229 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1988), alguns parâmetros são requeridos ao produto final, independente ao tipo de filtração utilizada. Para o vinho de mesa, que engloba também vinhos frisantes, finos e comuns, os parâmetros necessários encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição do produto final exigida por legislação

	Parâmetro	Máximo	Mínimo
Açúcares totais (g/L)	Seco	4,0	-
	Meio Seco	25,0	4,1
	Doce ou Suave	80,0	25,1
	Alcól etílico (Gay Lussac) a 20°C	14,0	7,0
	Acidez total (meq/L)	130,0	55,0
	Acidez volátil (corrigida) (meq/L)	20,0	-
	Sulfatos totais, em sulfato de potássio (g/L)	1,0	-
	Anidrido sulfuroso total (g/L)	0,25	-
	Cloretos totais, em cloreto de sódio (g/L)	0,20	-
Cinzas (g/L)	Vinho comum branco	-	1,3
	Vinho fino e especial branco	-	1,0

Fonte: Adaptada de BRASIL (1988).

Embora não exista um parâmetro especificado pela legislação para a turbidez do vinho, é a primeira característica observada e exigida pelos consumidores. A Tabela 2 (apresentada na Seção 2.1.2.2) indica os limites de turbidez considerados aceitáveis de acordo com Ribéreau-Gayon *et al.* (2006).

Cristofoli (2016) realizou ensaios de filtração utilizando os métodos convencionais e o processo de separação de membranas. Comparou os diferentes métodos utilizados pelas vinícolas como trasfega, centrifugação, filtração com terra

diatomácea e filtração tangencial com membrana polimérica. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados experimentais obtidos pela autora

Etapa	Tempo (h)	Produto final (L/h)	Turbidez (NTU)
Trasfega	3,2	19.000	337,0
Centrifugação	10,7	6.000	15,8
Filtração terra diatomácea	7,85	8.880	4,2
Filtração membrana polimérica	12,3	291,6	0,45

Fonte: Adaptada de Cristofoli (2016).

Para tal estudo, a autora utilizou 56 kg de terra diatomácea para filtrar 60.000 litros de vinho branco e concluiu que – apesar da grande quantidade de material filtrante – a filtração foi ineficiente em termos de turbidez. Além disto, ressalta-se que tal método requer um descarte adequado do resíduo gerado, visto que este é maléfico ao meio ambiente.

A autora também utilizou uma membrana polimérica de fibra oca, com uma área filtrante de 24 m², após os métodos convencionais para obter a limpidez desejada. Com os valores de turbidez obtidos pelas filtrações convencionais, faz-se necessário uma etapa adicional para clarificar o vinho, pois o mesmo não atingiu os valores aceitáveis (< 1,1 NTU) segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (2006).

A utilização de membranas poliméricas só é possível se houver antes etapas pré-clarificantes, pois sendo muito suscetível ao *fouling*, o vinho precisa ter uma quantidade de matérias sólidas relativamente baixa ao entrar na membrana (JACKSON, 2008).

Visto que estas possuem limitações e a necessidade de otimização de etapas do processo, é proposta a substituição dessas etapas por uma única etapa de microfiltração tangencial com membranas cerâmicas.

A autora realizou testes para determinar o fluxo de permeado médio das membranas selecionadas a pressão de 1 bar, os resultados encontram-se na Tabela 7. A MCM apresentou os maiores valores de fluxo hidráulico. Isso se deve ao tamanho de poro (aproximadamente 5,0 µm), e a presença de multicanais que permitem um escoamento turbulento.

Tabela 7 – Propriedades de transporte obtidas para cada membrana

Configuração	Membrana	Fluxo de permeado médio (L/hm ²)	Permeabilidade hidráulica (L/hm ² bar)
Monocanal	Alumina (MA)	108,3	135,8
	Alumina com tratamento térmico (MA-1450)	152,1	192,4
	Mulita (MM)	98,6	102,5
Multicanal	Dióxido de Zircônio e dióxido de Titânico (MCM)	3.496,6	2045,9

Fonte: Adaptada de Cristofoli (2016).

Os resultados obtidos pela autora assemelham-se aos encontrados por El Rayess *et al.* (2012), que realizaram estudos com uma membrana de dióxido de zircônio e dióxido de titânio com 44 canais e tamanho de poro aproximado de 0,2 µm, e obtiveram uma permeabilidade de 1.050 L/m²hbar, assim corroborando os resultados encontrados por Cristofoli (2016).

Os fluxos médios de água e permeado de vinho branco obtidos pela autora encontram-se na Tabela 8. Pode-se observar que o fluxo de vinho reduziu consideravelmente quando comparado ao fluxo de água obtido antes dos ensaios. Essa redução deve-se a presença de matérias orgânicas no vinho, que promovem o *fouling* (PINTO *et al.* 2008). Após a limpeza das membranas, o fluxo de água foi recuperado e até alcançou valores superiores aos iniciais, podendo comprovar que o *fouling* causado é reversível.

Tabela 8 – Fluxos médios obtidos para as diferentes membranas

	Membranas			
	MA	MA-1450	MM	MCM
Fluxo de água antes da MF (L/m ² h)	126,9	164,0	80,0	517,3
Fluxo de vinho (L/m ² h)	41,0	60,8	21,0	346,3
Fluxo de água após a MF (L/m ² h)	72,5	103,1	39,0	406,2
Fluxo de água após a limpeza (L/m ² h)	144,4	175,7	88,9	520,0

Fonte: Adaptada de Cristofoli (2016).

Em comparação aos resultados obtidos, tem-se o estudo de Oliveira, Mendes e Barros (2006) que utilizaram uma membrana cerâmica tubular de dióxido

de titânio e alumina, com uma área de 0,005 m² e um diâmetro médio de poro de 0,05 µm, a uma pressão de 2 bar e obtiveram em seus ensaios, fluxos de permeado de vinho de 150 kg/m²h.

Em questões de turbidez, a Tabela 9 expõe a média dos valores de obtidos por Cristofoli (2016) nos ensaios realizados para as membranas testadas. O valor inicial da turbidez do vinho bruto a ser filtrado foi de 720 NTU.

Tabela 9 – Valores de turbidez obtidos para cada membrana

	TURBIDEZ (NTU)			
	MA	MA-1450	MM	MCM
Início	0,37	0,23	28,8	4,27
Meio	0,48	0,25	21,5	31,0
Fim	0,43	0,28	21,2	73,0
MÉDIA	0,43	0,25	23,8	36,1

Fonte: Adaptada de Cristofoli (2016).

As membranas MA e MA-1450 obtiveram valores excelentes de turbidez, abaixo do padrão aceitáveis por Ribéreau-Gayon *et al*, (2006) para vinhos brancos (< 1,1 NTU).

Contudo, a membrana MM apresentou valores muito superiores aos aceitáveis (23,8 NTU). Isso deve-se ao tamanho do poro da membrana ser maior que as partículas sólidas presentes no vinho. A membrana multicanal (MCM) também não obteve valores aceitáveis para a turbidez (36,1). Isso pode-se atribuir ao tipo do material utilizado ou ao formato dos poros presentes em sua configuração. Com os valores obtidos, futuramente pode-se avaliar a utilização das membranas MM e MCM para filtração de borra, visto que para isso não há a necessidade de obter uma turbidez muito baixa (< 1,1 NTU).

Pode-se avaliar que as membranas MA e MA-1450 obtiveram os melhores resultados de turbidez e valores aceitáveis para o fluxo de permeado. Esses ensaios corroboram a possível substituição dos processos utilizados atualmente (trasfega, centrifugação, filtração por terra diatomácea, filtração por placas) por uma microfiltração tangencial utilizando membranas cerâmicas. Essa substituição propicia uma redução no número de operações unitárias e o tempo de processo, a perda em volume do produto, redução de gastos e também a eliminação dos resíduos sólidos provenientes da filtração por terras.

2.3.1 Viabilidade econômica

Os Estados Unidos lideraram o mercado mundial de produção de diatomita, cerca de 770 mil toneladas em 2013, correspondendo a aproximadamente 36% da produção mundial, seguido pela China (cerca de 420 mil toneladas por ano, 19,6%) e pela Dinamarca (cerca de 325 mil toneladas por ano, 15,1%) (KLEIN, 2014).

A produção brasileira de terra diatomácea no ano de 2013 foi de 1,9 mil toneladas, não sendo o suficiente para atender o mercado interno (31 mil toneladas). É necessário importar de países como o México (67%), Argentina (20%), Estados Unidos (4%), Áustria (3%) e China (3%) (KLEIN, 2014; FRANÇA, LUZ, INFORÇATI, 2005).

Segundo Klein (2014), a comercialização de diatomita em 2013 para utilização como agente de filtração foi de 855 toneladas (45% da produção total brasileira). O estado da Bahia é o maior produtor de terra diatomácea do país, sendo que cerca de 85% são destinados a clarificação de vinhos, cervejas, óleos, entre outros.

Em 2012, o preço médio para importação dos Estados Unidos de diatomita para aplicação em processos de filtração foi de 274 dólares por tonelada. Já em 2015, esse valor subiu para cerca de 310 dólares por tonelada. Esses valores não abrangem taxas de transporte e impostos (CRANGLE, 2016).

De acordo com Goulart (2010), em média cada ciclo de filtração utilizando terra diatomácea filtra e clarifica 1.000,000 litros de cerveja, utilizando 800 quilos deste material filtrante. Já para a filtração de vinhos, informações sobre a quantidade de material filtrante são escassas.

Levantamentos realizados pela Blue Tech Research (2015), módulos de membranas poliméricas para tratamento de águas em geral tem sido vendidos por 35-50 US\$/m² de membrana. Já os módulos de membranas cerâmicas custam o dobro do preço, cerca de 100 US\$/m². De acordo com Nandi, Uppaluri, Purkait (2008), baseado nos preços dos materiais cerâmicos, o custo estimado seria de 130 US\$/m². Mesmo com o valor mais elevado, elas possuem condições de operação mais flexíveis que as membranas poliméricas e, se adequadamente operadas, podem ter uma vida útil de 20 anos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar os objetivos gerais e específicos apresentados, fez-se o uso da metodologia de um programa experimental. Essa metodologia consistiu na análise do comportamento de um objeto de estudo, neste caso o vinho branco, sob a influência de diferentes variáveis em condições controladas, com a finalidade de observar os resultados inferidos no objeto.

3.1 MATERIAIS

O objeto de estudo deste trabalho foi o vinho branco seco, denominado como vinho bruto, coletado em uma vinícola localizada na cidade de Bento Gonçalves.

O vinho filtrado por terra diatomácea para a realização das comparações dos resultados obtidos foi cedido pela mesma vinícola após a filtração do mesmo. O vinho filtrado pelas membranas foi coletado após a etapa de fermentação alcóolica do processo.

As membranas cerâmicas utilizadas foram disponibilizadas pelo Laboratório de Pesquisas em Química de Materiais (LPQM) da Universidade de Caxias do Sul, do fornecedor Tecnicer Cerâmica. A membrana MA não sofreu nenhum tratamento térmico e foi utilizada pela primeira vez neste ensaio. Já a membrana MA-1450 foi submetida a um tratamento térmico de 1450 °C e já havia sido utilizada anteriormente. Suas especificações encontram-se no Quadro 2.

Quadro 2 – Membranas a serem utilizadas no procedimento experimental

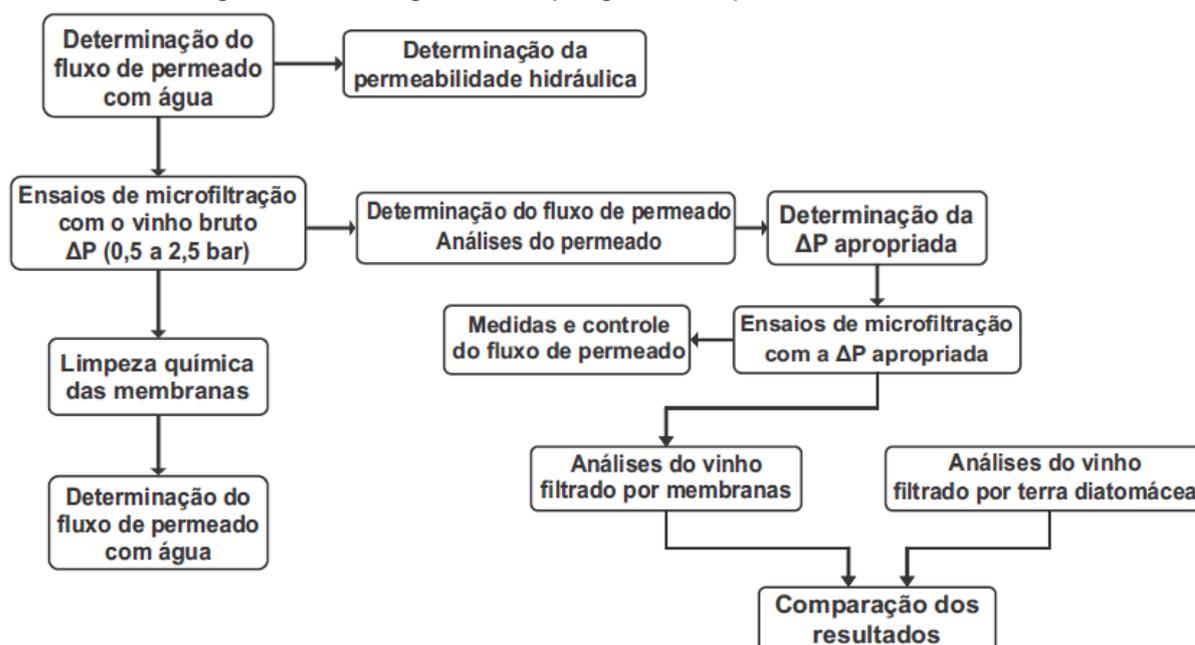
Configuração	Codificação	Diâmetro interno	Comprimento	Área filtrante	Material
Monocanal	MA	0,8 cm	21 cm	52,78 cm ²	Alumina (Al ₂ O ₃)
	MA-1450		20,5 cm	51,52 cm ²	Alumina (Al ₂ O ₃) tratamento térmico 1450 °C

Fonte: Autora (2019).

3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental elaborado para este trabalho consistiu na avaliação da influência da substituição da filtração por terra diatomácea pelo processo de separação por membranas de microfiltração cerâmicas, a fim de comparar os parâmetros finais obtidos pelos dois processos. A Figura 10 esquematiza as etapas determinadas no programa experimental realizado.

Figura 10 – Diagrama do programa experimental realizado



Fonte: Autora (2018).

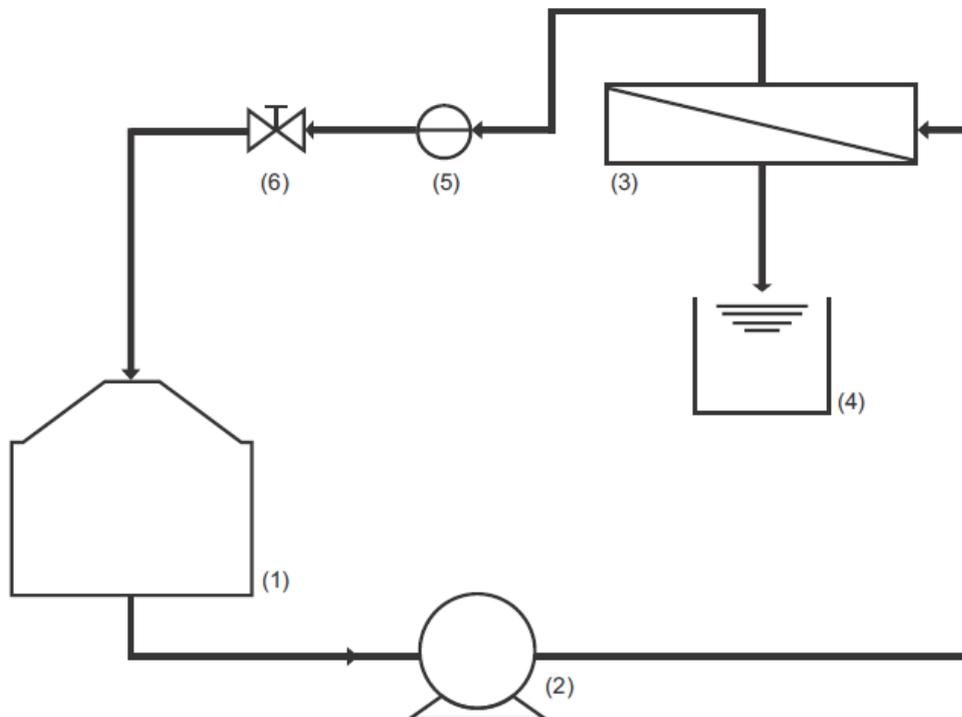
Os efeitos causados nas membranas, o comportamento do processo ao longo do tempo, o fluxo de permeado obtido e o comportamento na qualidade do vinho filtrado também foram avaliados.

3.3 METODOLOGIA

O vinho bruto foi armazenado em um tanque de abastecimento onde será bombeado até o módulo contendo a membrana, passando por um manômetro para o controle da pressão de alimentação. O permeado foi recolhido em um recipiente separado e o concentrado recirculado para o tanque de abastecimento, a fim de simular um estado estacionário.

A Figura 11 mostra a representação esquemática do processo de microfiltração tangencial utilizando membrana cerâmica realizado no Laboratório de Pesquisas em Química de Materiais (LPQM).

Figura 11 – Diagrama esquemático do processo experimental



Fonte: Autora (2018). Legenda: (1) tanque de abastecimento; (2) bomba; (3) módulo da membrana; (4) permeado; (5) manômetro e (6) válvula.

A vazão do sistema de filtração foi controlada através da medição do volume filtrado com uma proveta, durante um período de 10 minutos, em triplicata, com o auxílio de um cronômetro. A pressão aplicada foi controlada diretamente no manômetro de pressão hidrostática (em bar), variando a mesma de 0,5 a 2,5 bar. O volume coletado – em mL – foi convertido para litros (L), o tempo – em minutos – convertido para horas (h) e com a área da membrana (em m^2), foi calculado o fluxo de permeado (L/m^2h).

A primeira determinação realizada foi permeabilidade hidráulica das membranas (L_p) utilizando água destilada, variando a pressão de 0,5 a 2,5 bar, a fim de obter a melhor pressão de operação que permita um bom fluxo de permeado. Em seguida, a permeabilidade utilizando o vinho bruto também foi determinada para as mesmas pressões da água.

A permeabilidade hidráulica pode ser definida como a capacidade de permeação da membrana à água pura, ou seja, a quantidade de permeado por unidade de tempo por unidade de área superficial por unidade de pressão aplicada.

Determinada através da inclinação da reta resultante da representação gráfica do fluxo de permeado com água destilada (J_p) em função da pressão aplicada, de acordo com a Equação 4.

$$J_p = L_p \times \Delta P \quad (4)$$

Onde:

J_p = fluxo de permeado da água (L/m²h);

ΔP = pressão aplicada (bar);

L_p = permeabilidade hidráulica (L/m²hbar).

Após a determinação da melhor pressão de operação para o processo, foi realizado um procedimento de limpeza química nas membranas, a fim de recuperar o fluxo de permeado obtido. A limpeza procedeu-se da seguinte forma:

- a) primeiramente o sistema foi enxaguado com água sem a aplicação de pressão para a remoção das matérias sólidas residuais provenientes do vinho e após, uma pressão de 3 bar foi aplicada para uma limpeza inicial dos poros;
- b) após, uma solução aquosa de hipoclorito de sódio a 20 % (v/v) foi recirculada no sistema por um período de tempo, a uma pressão de 3 bar;
- c) em seguida, o sistema foi alimentado com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 1 % (m/v) e recirculada por um período de tempo sem pressão e após a uma pressão de 3 bar, a fim de remover o resto de contaminantes orgânicos;
- d) por fim, o sistema foi alimentado com água destilada para a remoção dos solventes alcalinos utilizados anteriormente. A recirculação da água deu-se até a água de enxágue atingir um pH entre 5,0 e 7,0.

Após a limpeza das membranas, a determinação da permeabilidade hidráulica utilizando água destilada foi determinada novamente a fim de analisar se o *fouling* causado na membrana é reversível ou irreversível.

Se as condições iniciais do fluxo de permeado de água forem reestabelecidas, o sistema está apto para seguir novos ensaios. Caso contrário, uma limpeza com uma solução aquosa de ácido cítrico 1 % (m/v) é realizada. Essa limpeza é possível devido a alta resistência química que as membranas cerâmicas apresentam.

3.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Ao término dos ensaios, o vinho filtrado pelas membranas foi analisado no laboratório da Vinícola Cooperativa Aurora, em duplicata, de acordo com os parâmetros requisitados pela Portaria nº 229 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1988).

Essas análises também foram realizadas para o vinho bruto e para o vinho filtrado por terra diatomácea. Mesmo não sendo requeridos pela norma, os parâmetros como pH e turbidez também foram analisados. O Quadro 3 mostra o método de análise para cada parâmetro requisitado.

Quadro 3 – Métodos de análise dos parâmetros requisitados

Parâmetro	Método de análise
pH	Potenciométrico. Medidor de pH calibrado com soluções padrão de pH 2 e 4
Turbidez (NTU)	Determinada através de um turbidímetro, onde a amostra é colocada diretamente na célula do aparelho
Densidade (kg/m ³)	Determinada através de uma balança hidrostática.
Açúcares totais (g/L)	Método Fehling, titulometria de oxi-redução.
Alcól etílico (Gay Lussac)	Destilação realizada em um destilador eletrônico automático.
Acidez total (meq/L)	Método titulométrico acidimétrico.
Acidez volátil (meq/L)	Destilação direta (Cazenave-Ferré) seguida de titulação.
Anidrido sulfuroso total (g/L)	Método Ripper, titulometria.

Fonte: Autora (2019).

3.5 ANÁLISE ECONOMICA

Para fins comparativos, os custos para compra de terra filtrante e descarte da mesma foram cedidos por uma vinícola localizada na cidade de Bento Gonçalves. Os valores apresentados neste trabalho aplicam-se apenas a esta determinada empresa, a fim de poder realizar um estudo mais aprofundado da viabilidade econômica para ambos os processos de filtração apresentados no projeto. As informações foram divulgadas com a autorização da empresa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios executados e também uma análise e discussão destes, além de informações adicionais necessárias para o trabalho em questão.

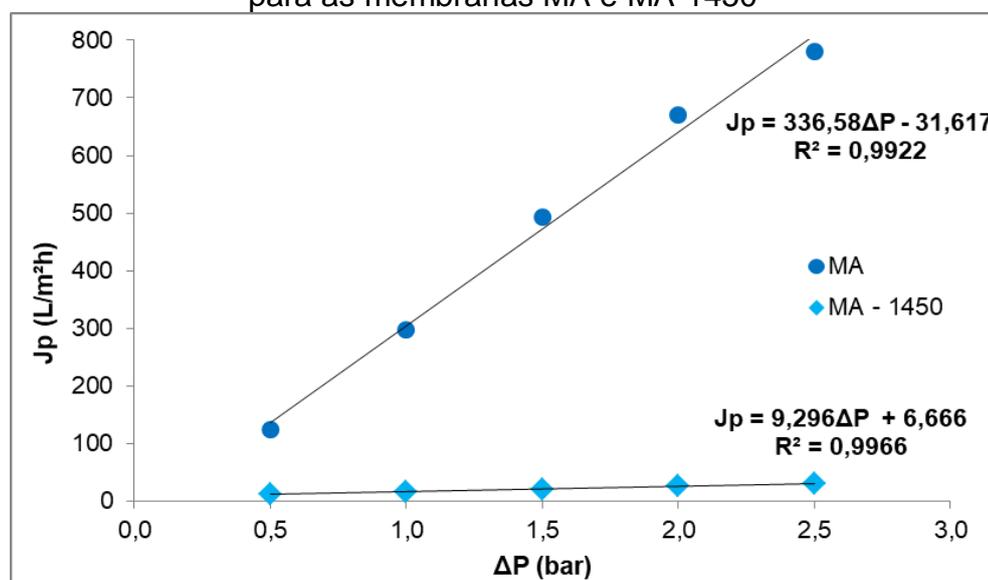
4.1 FLUXO DE PERMEADO E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA

A caracterização das membranas consistiu na determinação e verificação experimental do fluxo de permeado com água destilada, permeabilidade hidráulica e o *fouling* causado.

Existem diversas maneiras de produzir as membranas, deste modo, mesmo que o material utilizado seja o mesmo, membranas de diferentes fabricantes podem apresentar uma estrutura distinta – como espessura, tortuosidade, porosidade –. Tais variações estruturais repercutem nas características de cada membrana, alterando, por exemplo, o fluxo de permeado, permeabilidade hidráulica e o *fouling*.

O controle do fluxo de permeado de acordo com a pressão aplicada para ambas as membranas foi realizado em triplicata. Esses resultados estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Gráfico referente ao fluxo de permeado em função da pressão hidráulica para as membranas MA e MA-1450



Fonte: Autora (2019).

Conforme apresentado na Figura 12, a diferença de fluxo obtido para as membranas dá-se em função ao tratamento térmico que a membrana MA-1450 foi

submetida, que acarretou em uma reorganização da estrutura interna da membrana durante a sinterização. Esta reorganização tende a ocasionar uma redução no tamanho dos poros devido a coalescência dos mesmos, assim, reduzindo o fluxo de permeado (ROMANO, PANDOLFELLI, 2006).

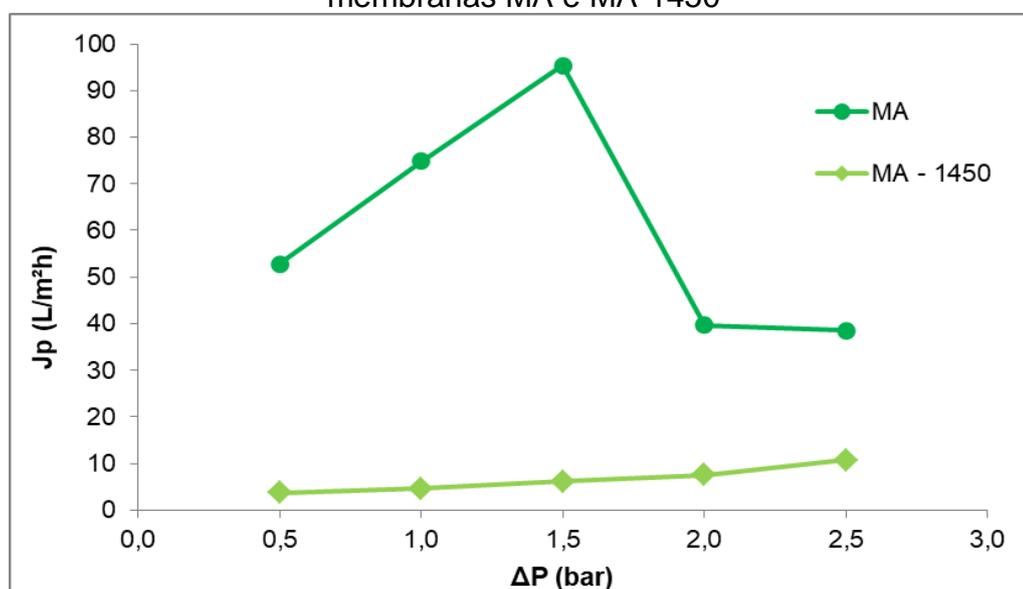
O comportamento do fluxo em relação a pressão transmembrana aplicada é linear, ou seja, quanto maior a pressão no sistema, maior será o fluxo de água obtido. Essa afirmação só pode ser feita em relação a água pura destilada, pois em sua composição não há a presença de sujidades e partículas que possam bloquear os poros da membrana.

A permeabilidade hidráulica das membranas é obtida através do coeficiente angular da reta, sendo 336,58 L/m²hbar e 9,296 L/m²hbar para as membranas MA e MA-1450 respectivamente. Isto indica que a membrana MA apresenta, a princípio, uma eficiência operacional superior a membrana MA-1450, visto que esta permite a filtração de permeado com um fluxo mais elevado.

4.2 FLUXO DE PERMEADO COM VINHO

A fim de obter a melhor pressão para operar o sistema, foi determinado o fluxo de permeado com o vinho – em duplicata – para todas as pressões testadas com água, como mostra a Figura 13. A pressão de operação escolhida foi aquela que obteve um valor de fluxo que mais se aproximou ao fluxo obtido com água.

Figura 13 – Gráfico referente ao fluxo de permeado obtido para o vinho bruto para as membranas MA e MA-1450



Fonte: Autora (2019).

Após analisar os resultados obtidos, a pressão de operação escolhida foi de 1,5 bar (que obteve um fluxo de 95,30 L/m²h) para a membrana MA e 2,5 bar (que obteve um fluxo de 10,75 L/m²h) para a MA-1450. O declínio de fluxo apresentado para a membrana MA após a pressão de 1,5 bar, dá-se devido a uma aceleração do *fouling*, pois quanto maior a pressão aplicada, mais rápido irá ocorrer o depósito de matéria nos poros da membrana.

Comparando as Figuras 12 e 13, pode-se observar uma diferença nos fluxos de permeado obtidos. Isso ocorre visto que o vinho bruto – que possui uma matriz muito complexa – possui em sua composição a presença de partículas que acabam causando uma redução no fluxo. Nos casos em que o sistema é alimentado com uma solução (e não um composto puro), inicialmente o fluxo tem um comportamento linear e a medida que ocorre um aumento na pressão, este sofre uma redução. Essa redução dá-se devido a polarização por concentração, ou seja, há uma maior concentração de espécies retidas próximo a superfície da membrana. Dessa maneira, a certo valor de pressão – variável para cada tipo de membrana – acarreta em um aumento na resistência ao transporte. Para o caso da membrana MA-1450, a pressão que ocasionaria uma redução no fluxo corresponde a um valor maior que 2,5 bar, visto que para os valores ensaiados, o fluxo apresentou-se linear.

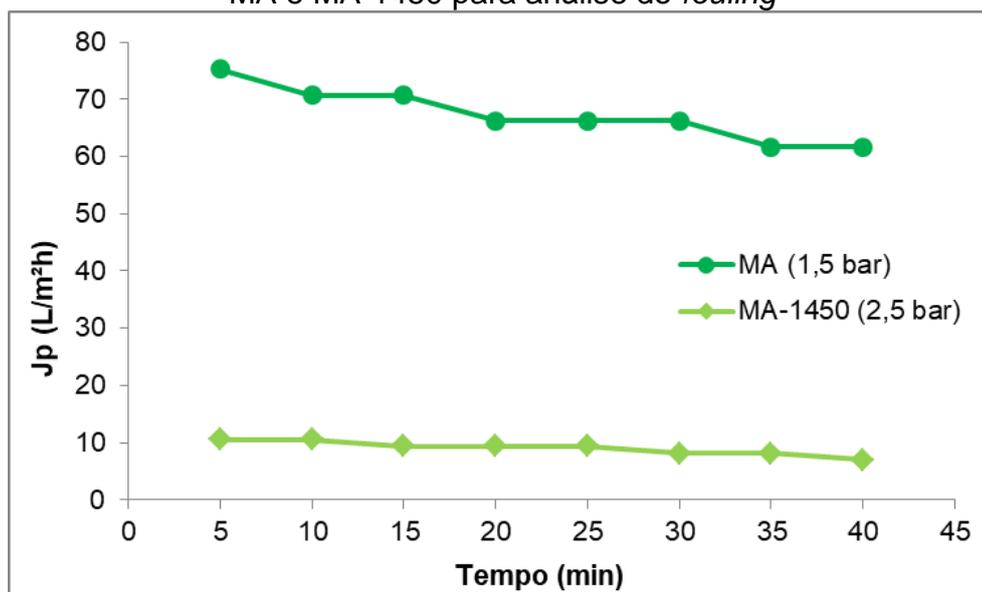
Após a determinação da melhor pressão de operação para as duas membranas, as amostras foram filtradas e o volume necessário para a realização das análises foi coletado em duplicata e em dias diferentes.

4.3 ANÁLISE DO FOULING

O *fouling* é a principal causa do declínio do fluxo de permeado e da perda de qualidade do produto obtido, e pode ser explicado por diversos fenômenos, sendo alguns deles: os depósitos inorgânicos, também denominados de *scaling*, a adsorção de moléculas orgânicas pelas membranas; uma deposição de partículas coloidais; o crescimento microbiano causado pela adesão e aumento de bactérias na superfície da membrana – também denominado *biofouling*. No sistema de membranas, esses fenômenos podem ocorrer individualmente e também simultaneamente, dependendo da solução alimentada na mesma (BAKER, 2012).

Para a pressão de operação selecionada, em ambas as membranas foi analisado o *fouling* causado. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Gráfico referente ao fluxo de permeado de vinho para as membranas MA e MA-1450 para análise do *fouling*



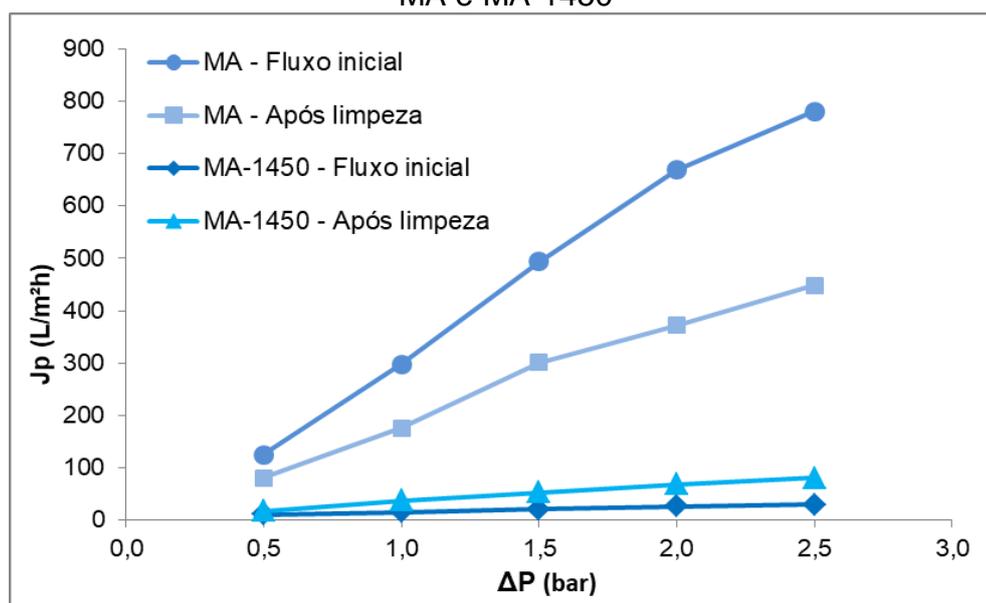
Fonte: Autora (2019).

Conforme apresentado na Figura 14, nas pressões de operação selecionadas para cada membrana, o controle do *fouling* foi realizado durante um período de 40 minutos, com a coleta de fluxo de permeado obtido a cada 5 minutos. Pode-se observar que, para ambas as membranas o *fouling* não foi significativo, sendo ele mais acentuado para a membrana MA do que para a membrana MA-1450. Isso ocorre devido ao tratamento térmico que essa foi submetida, pois com a redução no tamanho de seus poros, o *fouling* não dá-se tão intenso.

A causa e prevenção desse *fouling* depende muito da solução de alimentação do processo. Ele ocorre na maioria dos PSM e não pode ser desprezado, visto que é o maior limitante para a utilização deste tipo de filtração. Contudo, pode ser amenizado com a escolha adequada das condições de operação e também com a realização de uma limpeza periódica das membranas.

Após os ensaios de microfiltração com o vinho bruto, as membranas passaram por uma limpeza química. Em seguida, uma análise do fluxo de permeado com água destilada foi realizada novamente, a fim de determinar a reversibilidade do *fouling* causado nas membranas, baseado na recuperação ou não do fluxo de permeado. Os resultados encontram-se na Figura 15.

Figura 15 – Gráfico do fluxo de água recuperado após a limpeza das membranas MA e MA-1450



Fonte: Autora (2019).

Pode-se observar na Figura 15 que para a membrana MA-1450, após a realização da limpeza química o fluxo de permeado foi recuperado e até alcançou valores superiores ao inicial (cerca de 238% de recuperação do fluxo). Essa recuperação superior ao fluxo inicial obtido para a membrana pode ser explicada devido ao tratamento térmico que a mesma foi submetida, o que acaba causando um *fouling* mais superficial nos poros da membrana.

Já para a membrana MA, o fluxo foi recuperado parcialmente (cerca de 59% de recuperação de fluxo), contudo, isso não significa que o *fouling* é irreversível. Pelo fato da membrana MA ser nova e nunca utilizada anteriormente, acredita-se que ao aplicar pressão no módulo a membrana sofreu uma compactação.

Essa compactação dá-se devido a uma deformação mecânica presente na matriz da membrana. Essa deformação ocorre em operações onde a força motriz do processo é a utilização de pressão. Assim, a estrutura da membrana torna-se mais densa, o que acarreta em uma redução no fluxo de permeado (PERSSON, GEKAS, TRAGARGH, 1995).

De acordo com Diel (2010), essa redução do fluxo de permeado com água destilada, quando operado em regime de refluxo total, ocorre devido ao adensamento da estrutura da membrana, em virtude da aplicação de uma pressão mais alta que a pressão de operação ideal. Quanto maior a pressão, maior será a redução do fluxo e maior o fenômeno de compactação, explicando assim a ausência

de recuperação total do fluxo de permeado com água destilada após a limpeza química da membrana.

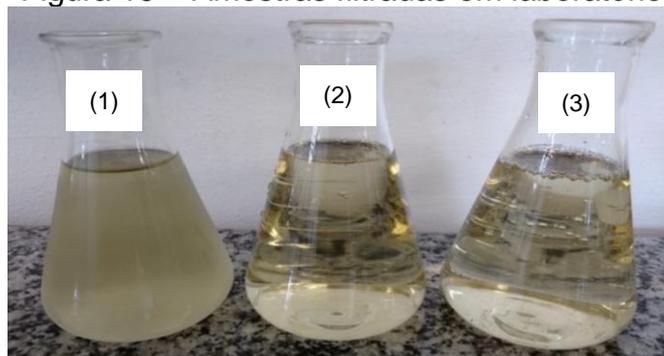
Essa compactação é mais presenciada em membranas poliméricas, devido a sua estrutura orgânica. As membranas cerâmicas não deveriam ceder a altas pressões, contudo, baseado nos dados experimentais obtidos para a membrana MA, observa-se a ocorrência deste fenômeno (indicando a compactação da estrutura da membrana), possivelmente devido a presença de partículas orgânicas presentes em sua estrutura e também do fato da membrana ser nova e nunca utilizada anteriormente. Geralmente essa compactação ocorre a pressões hidrostáticas acima de 4 bar, porém cada membrana possui uma estrutura singular, assim não podendo prever com exatidão uma pressão de compactação padrão (DIEL, 2010).

Para se afirmar com exatidão se o fenômeno ocorrido na membrana foi uma compactação ou se o *fouling* realmente é irreversível, seria necessário realizar uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) na estrutura interna da mesma, a fim de realizar uma autópsia precisa do ocorrido.

4.4 ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA

Após a realização dos ensaios laboratoriais, o vinho bruto e os vinhos filtrados foram encaminhados para análise das propriedades físico-químicas obtidas. O vinho filtrado com terra diatomácea pela vinícola também foi analisado, a fim de comparar os resultados. Todas as amostras foram analisadas pelo mesmo laboratório (Vinícola Cooperativa Aurora), a fim de eliminar diferenças nos métodos de análise. A Figura 16 apresenta as amostras filtradas em laboratório e os resultados das análises físico-químicas estão apresentados na Tabela 10.

Figura 16 – Amostras filtradas em laboratório



Fonte: Autora (2019). Legenda: (1) Vinho bruto; (2) Vinho filtrado pela membrana MA; (3) Vinho filtrado pela membrana MA-1450.

Tabela 10 – Comparativo das análises físico-químicas das amostras

Amostra / Parâmetro	Vinho bruto	MA (média)	Desvio padrão MA	MA-1450 (média)	Desvio padrão MA-1450	Terra diatomácea
Densidade (kg/m³)	994,5	995,05	0,071	994,25	0,354	995,1
Álcool (% v/v)	9,78	9,5	0,212	9,42	0,099	9,4
Acidez total (meq/L)	86	88	0,0	81	1,414	88
Acidez volátil (meq/L)	1,8	2,1	0,141	1,9	0,141	2,5
Anidrido sulfuroso (g/L)	0,040	0,036	0,001	0,038	0,006	0,061
Açúcares (g/L)	0,80	0,93	0,042	0,31	0,021	0,91
pH	3,14	3,14	0,042	3,07	0,028	3,22
Turbidez (NTU)	202	0,82	0,057	1,00	0,021	1,93

Fonte: Autora (2019).

Ao analisar os resultados obtidos para ambos os processos de filtração, verifica-se que ambas as membranas obtiveram todos os padrões analíticos exigidos por legislação em conformidade com o MAPA, comprovando assim a viabilidade técnica do processo.

Os padrões de identidade obtidos pelas análises físico-químicas das amostras filtradas pelas membranas foram muito similares entre si. Porém, o processo de filtração utilizando terra diatomácea gerou um produto final com valores da acidez volátil e anidrido sulfuroso superiores aos obtidos pela filtração utilizando membranas, que, mesmo estando de acordo com os parâmetros exigidos por legislação, acabam causando uma acidez indesejada no vinho.

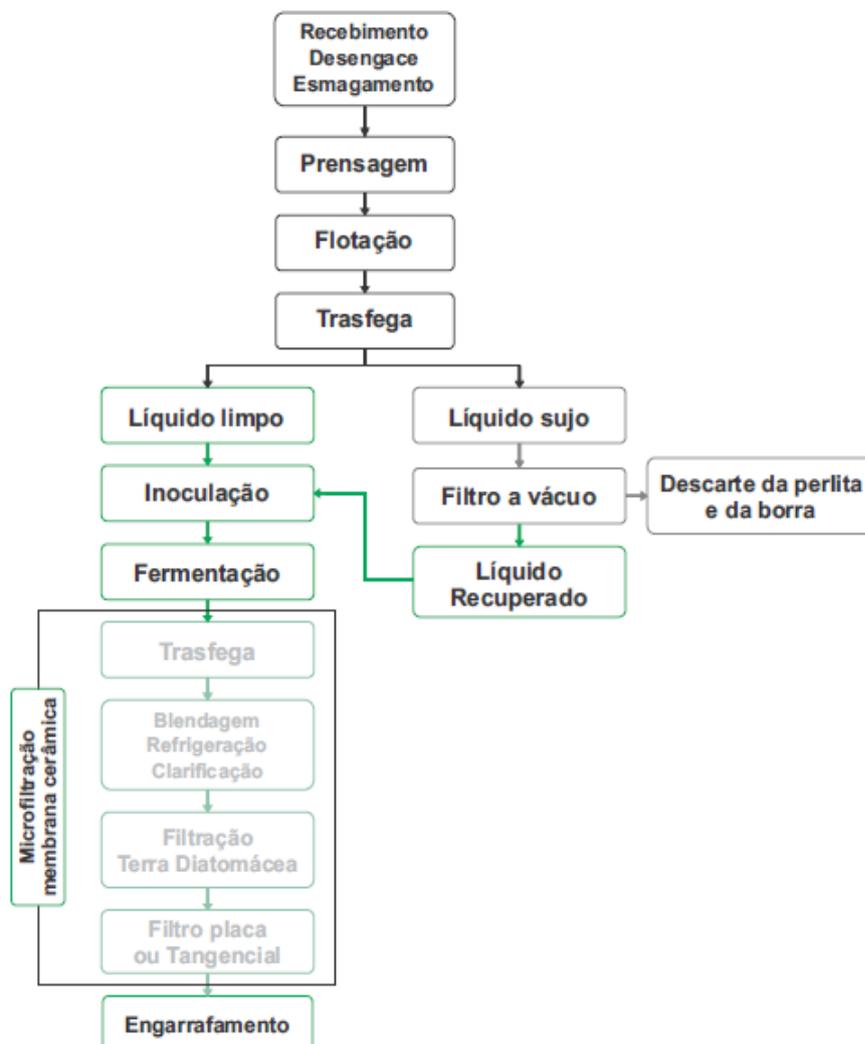
Em quesitos de turbidez, as membranas filtraram o vinho com eficiência, obtendo valores de turbidez de 0,82 e 1,00 NTU para as membranas MA e MA-1450 respectivamente. Já a filtração utilizando terra diatomácea obteve uma turbidez final de 1,93 NTU, não estando de acordo com o valor aceitável apresentado na Tabela 2 (< 1,1 NTU). A vinícola em questão possui uma etapa adicional de filtração para atingir um valor de turbidez aceitável para seu produto final.

Além de apresentar os melhores valores de turbidez, em quesitos de fluxo de permeado, a membrana MA apresentou valores muito superiores aos da MA-1450, assim, a análise a viabilidade econômica foi realizada de acordo com os padrões obtidos para essa membrana.

O diagrama apresentado na Figura 17 representa as alterações necessárias no fluxograma produtivo da vinícola a qual foi coleta a amostra, a fim de adequar a

utilização de membranas cerâmicas no processo. Tal substituição, além de reduzir o número de operações unitárias presente, visa obter um produto final de qualidade igual ou superior ao obtido com a utilização do processo vigente.

Figura 17 – Diagrama do processo da vinícola onde a amostra foi coletada



Fonte: Autora (2019).

Baseado nos resultados obtidos das análises, pode-se afirmar que o método de filtração do vinho branco utilizando membranas cerâmicas é tecnicamente viável, não só pelas análises obtidas do produto final, mas também pela redução do número de operações unitárias que se obtêm ao substituir o processo antigo – por filtração com terra diatomácea – pelo proposto neste trabalho. Ainda, destaca-se que, por ser um sistema que não utiliza uma matéria prima filtrante, a utilização de membranas cerâmicas não gera uma grande quantidade de resíduos sólidos, e os resíduos gerados por este processo seriam provenientes do vinho, não necessitando de um descarte apropriado.

4.5 ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA

Com a finalidade de avaliar a viabilidade econômica do processo proposto, as informações apresentadas a seguir foram cedidas por uma vinícola e autorizadas a serem utilizadas neste trabalho para fins comparativos. As informações referentes às membranas foram obtidas diretamente com fornecedores.

4.5.1 Análise dos custos da filtração com terra diatomácea

Atualmente, a vinícola conta com o processo apresentado na Figura 17, utilizando terra filtrante em duas partes do processo. Primeiramente, no filtro a vácuo, que conta com uma área filtrante de 30 m² e uma capacidade filtrante de 6.000 - 9.000 L/h. Esse filtro tem a finalidade de filtrar a borra grossa, a fim de recuperar e reaproveitar o líquido limpo obtido. O tipo de terra filtrante utilizada neste filtro é a perlita, sendo o mesmo utilizado no turno da manhã para filtração da borra do vinho branco, e a tarde para filtração da borra do vinho tinto. Este é abastecido com aproximadamente 540 kg por turno, sendo utilizado principalmente nos meses de dezembro a abril, no período da safra da uva.

Em uma segunda etapa do processo, ocorre a utilização do filtro terra, com uma área filtrante de 8 m² e uma capacidade de filtração de 9.000 L/h. Nesse filtro, são utilizadas mais de um tipo de terra diatomácea, com diferentes tamanhos de grão, dependendo da composição do produto a ser filtrado.

Os tipos de terra utilizados e seus respectivos custos para compra encontram-se na Tabela 11. Para fins comparativos com o mercado internacional, de acordo com a BM&F BOVESPA (2019), a cotação média do dólar para o ano de 2018 foi de R\$ 3,65 e para o ano de 2019 – considerando os meses de Janeiro a Março – é de R\$ 3,76.

Tabela 11 – Custo das terras filtrantes

Terra filtrante	Tipo	Utilização	Custo por quilograma
Supercel	Diatomácea fina	Filtro terra	R\$ 6,51
FW 12	Diatomácea média		R\$ 5,90
Dicalite	Diatomácea grossa		R\$ 6,05
Drenopor	Diatomácea com celulose		R\$ 19,50
Perlitta	Perlita	Filtro a vácuo	R\$ 3,90

Fonte: Autora (2019).

A Tabela 12 apresenta a quantidade de vinho branco filtrado por mês para os anos de 2018 e 2019 e também a quantidade de terra diatomácea utilizada para essa filtração.

Tabela 12 – Consumo terra diatomácea para filtração vinho branco

Período	Quantidade filtrada (L)	Terra utilizada (g/L)	Consumo total (Kg)	
2018	Janeiro	966.000	0,538	519,71
	Fevereiro	1.955.900	0,598	1.169,63
	Março	2.588.200	0,550	1.423,51
	Abril	1.959.200	0,581	1.138,30
	Mai	2.285.500	0,595	1.359,87
	Junho	2.117.300	0,610	1.291,55
	Julho	3.478.000	0,594	2.065,93
	Agosto	2.800.800	0,609	1.705,69
	Setembro	2.015.900	0,604	1.217,60
	Outubro	2.501.700	0,614	1.536,04
	Novembro	1.627.800	0,606	986,45
	Dezembro	1.182.900	0,585	692,00
TOTAL	25.479.200	7,084	15.106,28	
2019	Janeiro	1.211.000	0,595	720,55
	Fevereiro	961.200	0,610	586,33
	Março	1.196.700	0,603	721,61
	TOTAL	3.368.900	1,808	2028,49

Fonte: Autora (2019).

Como as quantidades de cada tipo de terra não são exatas, baseado no consumo de terra utilizada realizou-se uma estimativa do custo necessário para o processo em questão. Essa estimativa está apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 – Relação custo das terras com consumo

Tipo	Percentual utilizado (%)	Quantidade utilizada 2018 (Kg)	Custo (R\$)	Quantidade utilizada 2019* (Kg)	Custo (R\$)
Diatomácea fina	40	15.106,28	39.366,75	2.028,49	5.282,19
Diatomácea média	30		26.738,12		3.590,43
Diatomácea grossa	20		18.278,60		2.454,47
Diatomácea celulose	10		29.457,25		3.955,56
Perlita**	100	129.600,00	505.440,00	32.400,00	126.360,00
TOTAL		144.706,28	619.250,71	34.428,49	141.642,64

* Referente aos meses de Janeiro a Março;

** Considerando a utilização de 540 Kg por dia, e 20 dias uteis no mês;

Fonte: Autora (2019).

Como demonstra a Tabela 13, uma estimativa do custo do processo de filtração utilizando terra diatomácea para o ano de 2018 foi de R\$ 619.250,71. Essa estimativa não abrange funcionários ou equipamentos, apenas a matéria-prima necessária para a filtração.

Além do custo elevado que o processo de filtração por terra possui, a mesma também necessita de um descarte adequado, realizado por uma empresa terceirizada, que conta com um custo aproximado de R\$ 53,00 por tonelada. Os dados referentes a esse descarte estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Quantidade de resíduo gerada e custo para descarte

	Período	Resíduo descartado (T)	Custo para descarte
2018	Janeiro	42,06	R\$ 2.228,92
	Fevereiro	51,64	R\$ 2.736,66
	Março	49,94	R\$ 2.646,56
	Abril	43,88	R\$ 2.325,38
	Maior	39,62	R\$ 2.099,60
	Junho	30,60	R\$ 1.621,54
	Julho	24,92	R\$ 1.320,76
	Agosto	20,68	R\$ 1.095,78
	Setembro	17,32	R\$ 917,70
	Outubro	14,72	R\$ 780,16
	Novembro	11,94	R\$ 632,56
	Dezembro	7,96	R\$ 421,62
	TOTAL	355,23	R\$ 18.827,19
2019	Janeiro	40,64	R\$ 2.153,66
	Fevereiro	97,63	R\$ 5.174,39
	Março	99,82	R\$ 5.290,20
	TOTAL	238,08	R\$ 12.618,24

Fonte: Autora (2019).

Destaca-se que os resíduos gerados saem do processo misturados, não sendo possível realizar a sua separação. Deste modo, o resíduo descartado conta com a presença de terra diatomácea, perlita e, também, resíduos da borra filtrada.

Em questões de descarte do material filtrante, o custo para o ano de 2018 foi de R\$ 18.827,19. Ainda, pode-se afirmar que a vinícola em questão apresentou um gasto total no ano de 2018 de aproximadamente R\$ 638.077,90 apenas com o processo de filtração por terra, desde a compra da matéria prima, até seu descarte final.

Além do alto custo, o processo em questão também gera uma quantidade elevada de resíduos (355 toneladas/ano), que mesmo com descarte adequado, acaba impactando o meio ambiente. Em contrapartida, a filtração por membranas possui uma menor geração de resíduos e assim, um menor impacto ambiental.

4.5.2 Análise dos custos da filtração com membrana cerâmica

A empresa em questão opera com um filtro terra de vazão 9.000 L/h, com uma área filtrante de 8 m². A membrana MA apresentou uma vazão de 0,503 L/h, para uma área filtrante de 0,005278 m² (a pressão de 1,5 bar e fluxo de 95,30 L/m²h). Baseado nesses dados, a área da membrana utilizada foi redimensionada a fim de atender a vazão utilizada pela empresa. Com a área filtrante necessária, foi solicitada uma cotação ao fornecedor, de acordo com as especificações que a empresa possui. Essas especificações estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Especificações para a membrana MA

Especificações	
Fabricante	Tecnicer
Tipo	Cerâmica de Alumina (Al ₂ O ₃)
Vida útil	15 anos
Valor	R\$ 381.150,00
Tamanho do poro	0,5 µm
Diâmetro do tubo	30 mm
Comprimento do tubo	1000 mm
Área filtrante do tubo	0,09425 m ²
Área filtrante necessária	100 m ²
Número de tubos necessários	1100
Quantidade de tubos por módulo	50
Quantidade de módulos	22

Fonte: Autora (2019).

Além dos módulos contendo as membranas, para o funcionamento do processo é necessário uma bomba. A mesma foi selecionada de acordo com a vazão requerida e a norma necessária de acordo com o tipo de produto a ser filtrado. As especificações da mesma encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 – Especificações para a bomba

Especificações	
Fabricante	Ingersoll Rand / ARO
Tipo	Penumática de duplo diafragma
Modelo	EXP 1" - Sanitária FDA
Vida útil	10 anos
Valor	R\$ 21.810,00
Vazão máxima	12.264 L/h
Pressão máxima	8,3 bar
Diâmetro máximo de sólidos	3,2 mm
Codificação	SD10R-CSS-STK-B00
Carcaça central (motor)	Polipropileno branco
Carcaça úmida (fluido)	Aço Inoxidável 316L eletropolido
Esferas e Diafragmas	Teflon (PTFE)

Fonte: Adaptada de ARO (2019).

A análise econômica para esse processo de filtração não contou com funcionários necessários para operar os módulos e também não levou em consideração os solventes necessários para realizar a limpeza das membranas. A análise realizada foi primordial, baseada num levantamento dos equipamentos necessários para implantar o sistema de filtração proposto (membranas e bomba), a fim de comparar com os custos estimados para a operação do sistema de filtração por terra.

4.5.3 Comparação dos custos do processo de filtração com terra diatomácea e filtração utilizando membranas cerâmicas

Baseado nos custos obtidos para operar o sistema de filtração por terra – para o ano de 2018 – e os dados obtidos pelos fornecedores das membranas e da bomba, é possível estimar e comparar os custos aproximados para ambos os processos, conforme mostra a Tabela 17.

Tabela 17 – Custo estimado para ambos os processos de filtração

Processo	Custo estimado
Filtração por terra diatomácea	R\$ 638.077,90 ⁽¹⁾
Filtração por membranas cerâmicas	R\$ 402.960,00 ⁽²⁾

Fonte: Autora (2019).

⁽¹⁾ Estimado a partir do custo para compra e descarte de terra filtrante;

⁽²⁾ Estimado a partir do custo para compra das membranas e da bomba;

Uma comparação dos custos estimados apresentados na Tabela 17 mostra que o valor necessário para implantar o processo proposto neste projeto é inferior ao custo estimado para operação do sistema utilizando terras filtrantes. Assim, os custos necessários para operar o processo de filtração utilizando terras no período de um ano cobriria o valor necessário para implantar o sistema de filtração utilizando membranas.

Lembrando que estes custos com a compra da membrana MA e da bomba não seriam anuais, mas sim de acordo com a vida útil dos mesmos (15 anos para as membranas e 10 anos para a bomba, segundo os fornecedores). Os custos anuais para o sistema proposto seriam provenientes apenas dos custos com manutenção e limpeza dos equipamentos.

A partir da análise econômica realizada, é possível afirmar que a substituição do processo de filtração por terra diatomácea pelo processo de filtração utilizando membranas cerâmicas é economicamente viável.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste projeto possibilitou uma análise mais profunda da viabilidade da substituição do processo de filtração por terra diatomácea pela filtração utilizando membranas cerâmicas. Tendo em vista os aspectos observados, pode-se afirmar que o processo de separação por membranas permite a obtenção de um produto final com qualidade superior ao atual.

Diferentes membranas foram testadas laboratorialmente a diferentes pressões, a fim de selecionar a que melhor se adequou ao produto filtrado. A membrana MA foi a que apresentou melhores condições de operações a uma pressão de 1,5 bar. Além disso, ao comparar as análises físico-químicas realizadas nas amostras, essa membrana obteve os menores valores de turbidez e também, os padrões analíticos apresentaram-se de acordo com os padrões de identidade e qualidade do vinho estabelecido pelo MAPA.

Quando analisado em uma escala industrial, o processo de filtração de vinhos conta com um elevado fluxo de produto filtrado, devido a alta demanda do mercado. Baseado nos experimentos laboratoriais realizados, para que a membrana MA possa ser aplicada industrialmente, uma estimativa da área filtrante necessária para atender a demanda atual seria de 100 m², o que possibilitaria atender um fluxo de 9.530,1 L/h.

Como especificado anteriormente, o processo de filtração por terra diatomácea conta com uma elevada quantidade de resíduos sólidos (cerca de 355 toneladas/ano na empresa a qual obteve-se os dados utilizados neste trabalho), que precisam de um descarte adequado, pois são prejudiciais ao meio ambiente. O processo proposto neste trabalho conta com uma menor geração de resíduos, visto que não necessita de aditivos para a filtração.

Ao realizar uma análise econômica de ambos processos, com o custo anual necessário para operar o sistema de filtração por terra diatomácea (compra e descarte) é possível implantar o sistema necessário para o funcionamento do processo de filtração utilizando membranas cerâmicas.

De modo geral, ao realizar um estudo mais profundo, pode-se afirmar que o processo de separação por membranas proposto para filtrar o vinho branco, além de reduzir a quantidade de operações unitárias utilizadas atualmente corresponde a uma alternativa técnica e economicamente viável.

REFERÊNCIAS

AFNOR Standart NF EM 27027 (ISO 7027) – April 1994 “Water Quality – Turbidity Analysis” – OIV. Compendium of International Methods for Spirits, Alcohols and the Aromatic Fractions in Beverages – 1994.

ARO. **Bombas pneumáticas de duplo diafragma série expert**. São Paulo, SP: 2015. 60 p.

BANVOLGYI, Szilvia *et al.* Concentration of red wine by nanofiltration. **Desalination**, v. 198, p. 8-15, 2006.

BAKER, Richard William. **Membrane technology and applications**. 3th ed. California: John Wiley and Sons Ltd, c2012.

BECCHETTI, Romolo. Metodi di analisi dei vini e delle bevande spiritose. 6ª ed; pag. 3-14, 19-41. 1999.

BLUE TECH RESEARCH. **Ceramic Membranes For Water And Wastewater Treatment**. Vancouver: Blue Tech Research, 2015. Disponível em: <<https://www.bluetechresearch.com/reports/ceramic-membranes-water-wastewater-treatment/>>. Acesso em: 01 out. 2018.

BM&F BOVESPA, BOLSA DE VALORES DE SÃO PAUL. **A Nova Bolsa**. Disponível em <<http://www.bmfbovespa.com.br>> Acesso em: 25 maio 2019.

BRASIL, Ministério da Agricultura. **Instrução Normativa nº 24 de 08 de setembro de 2005**. Estabelecer critérios mínimos para avaliação dos métodos analíticos do MAPA. Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 08 set. 2005. Seção 1, pt 2.

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.

CARVALHEIRA, José. **Filtração dos Vinhos**. 2010. 40 p. Slides. Curso intensivo de conservação, estabilização e engarrafamento de vinhos.

CONSANI, Daniel. **As verdadeiras diferenças entre o vinho tinto e o vinho branco**. 20 out. 2017. Disponível em: <<https://www.ivini.com.br/blogs/news/as-verdadeiras-diferencas-entre-o-vinho-tinto-e-o-vinho-branco>>. Acesso em: 23 set. 2018.

CRANGLE, Robert D. Diatomite. **U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**. p. 58-59. jan. 2016. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diatomite/mcs-2016-diato.pdf>>. Acesso em: 30 set. 2018.

CRISTOFOLI, Kélen. **Clarificação de vinho branco por microfiltração utilizando diferentes membranas cerâmicas e compósitas**. 2016. 121 f. Tese (Doutorado) –

Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Caxias do Sul, dez. 2016.

Determinação dos açúcares redutores expressos em açúcar invertido (Método a volume constante Lane Eynon), p. 7845.

Doseamento dos açúcares redutores expressos em açúcar invertido ou em D-Glucose (Método Luff-Schoorl) p. 7843.

DIEL, Jefferson Luís. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2010.

EL RAYESS, Youssef; MIETTON-PEUCHOT, Mme. Integrated membrane processes in winemaking. In: _____. **Integrated membrane operations in the food production**. GRUYTER, 2014, cap 7, p. 147-162.

EL RAYESS, Youssef *et al.* Cross-flow microfiltration applied to oenology: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 382, p.1-19, 2011.

EL RAYESS, Youssef *et al.* Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**. Elsevier, v. 16, p. 398-408, 2012.

FRANÇA, Silvia Cristina Alves; LUZ, Adão Benvindo; INFORÇATI, Paulo Francisco. Diatomita. In: LUZ, Adão Benvindo; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Rochas & Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005, cap nº 18, p. 399-411.

GONÇALVES, Fernando; FERNANDES, Cristina; PINHO, Maria Noberta. White wine clarification by micro/ultrafiltration: effect of removed colloids in tartaric stability. **Separation and Purification Technology**. v. 22-23, p. 423-429, 2001

GOULART, Marcos Roberto. **Metodologias para reutilização do resíduo industrial, terra de diatomácea, proveniente da filtração e clarificação da cerveja**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Lages, out. 2010.

HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. IBRAVIN. Instituto Brasileiro do Vinho. Qualidade marca a safra de uva 2018 no Rio Grande do Sul. 2018. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/Noticia/qualidade-marca-a-safra-de-uva-2018-no-rio-grande-do-sul/367>>. Acesso em: 27 set. 2018.

IBRAVIN – INSTITUTO BRASILEIRO DO VINHO. **Comercialização de vinhos - Empresas do Rio Grande do Sul - Brasil**. [S.l.]: 2018.

INSTITUTO de tecnologia de alimentos. **Manual técnico de análise química de alimentos**. Campinas, 1990.

JACKSON, Ronald S. **Wine Science: principles and applications**. 3th ed. California: Elsevier, 2008.

KLEIN, Sergio Luiz. Diatomita. **Diretoria de Planejamento e Desenvolvimento da Mineração**. 2014. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/diatomita-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 01 out. 2018.

LAZARINI, Federico Carro; FALCÃO, Thays. **Vinho tinto: clarificação**. 1999. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus1/feira/prfruta/vinhotin/clarifi.htm>>. Acesso em: 28 set. 2018.

LI, Kang. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**. Ukraine: Jonh Wiley and Sons Ltd, c2017.

Method OIV – MA – AS2-08/ Resolution Oeno 4/200 / Determination by Nephelometric Analysis. Compendium of International Methods of wine and must analysis. 2012, vol. 1.

MOUTOUNET, Michel. Filtração. **Revista Internet Técnica do Vinho**. nº 1. p. 1-6. 2002.

NANDI, B.K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M.K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for microfiltration applications. **Applied Clay Science**. nº 42. p. 102-110. 2008.

OLIVEIRA, Ricardo Cardoso de; MENDES, Elisabete Scolin; BARROS, Seuli Teresa Davantel de. 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 - 2017, In: 40º Congresso Mundial da Vinha e do Vinho, Brasil, 2017.

PEARSON, David. **The Chemical Analysis of Foods**. 6 ed. London: J & A. Churchill. 1970.

PERSSON, K.M.; GEKAS, V.; TRAGARGH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. **Journal of Membrane Science**, vol.100, p. 155-162, 1995.

PEYNAUD, Emile. **Conhecer e trabalhar o vinho**. 4 ed. Lisboa: Litexa, 1993.

PINTO, Daniel Mário Gomes *et al.* Clarificação de vinho branco por ultrafiltração utilizando membranas cerâmicas. **Brazilian Journal of Food Technology**, São Paulo, v. 11, n. 4, p. 305-312, out./dez., 2008.

REGULAMENTO (CEE) nº 2676/1990 DA COMISSÃO de 17 de novembro de 1990 que determina métodos de analyses comunitários aplicáveis no setor de vinhos. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, p. 123.

REPÚBLICA, Diário 1 série-A. Ministério da Agricultura, desenvolvimento rural e pesca. **Decreto 290/2003 de 15 de novembro**. Estabelece as características e regula o acondicionamento e a rotulagem dos determinados açúcares constituídos por sacarose, glucose e fructose destinados a alimentação humana.

RIBÉREAU-GAYON, Pascal *et al.* **Handbook of Enology: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments**. 2nd ed, v. 2. England: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

RIBÉREAU-GAYON, J. PEYNAUD, E; SUDRAUD, P. Ciências y Técnicas del Vino. Tomo 1. Editorial Hemisfério Sur. pg 428, 1980.

RIPPER, M. J. Prakt. **Sulfur dioxide (Resolution Oeno 377/2009) Method OIV – MA-AS323-04B**. Compendium of International Methods of wine and must analysis edition 2012, volume 1 included. Resolutions adopted in Porto (Portugal) 9th A.G – 24 June 2011.

RIZZON, Luiz Antenor; DALL'AGNOL, Irineo. **Vinho Branco**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

RIZZON, Luiz Antenor; MENEGUZZO, Júlio. Influência da clarificação do mosto na composição e na qualidade do vinho branco. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 14, n. 2, p. 171-180, jul./dez. 1996.

ROMANO, R.C.O.; PANDOLFELLI, V.C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p.213-219, 2006.

SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Produção de vinhos e espumantes no Brasil. 2014. Disponível em: <<http://www.sebraemercados.com.br/producao-de-vinhos-e-espumantes-no-brasil/>>. Acesso em: 28 set. 2018.

SOUZA, G. P. *et al.* Caracterização de material compósito diatomáceo natural. **Cerâmica**, v. 49, n. 309, p. 40-43, 2003.

TECNICER, Tecnologia Cerâmica Ltda. São Carlos, SP: 2019.

URKIAGA, Ana *et al.* Membrane comparison for wine clarification by microfiltration. **Desalination**, Amsterdam, v. 148, n. 1-3, p. 115-120, apr., 2002.

VICENTE, Cristina Ribeiro. **Influência da microfiltração tangencial na qualidade do vinho filtrado**. 2012. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) – Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, maio 2012.

WURTZ, Douglas André *et al.* Panorama e perspectivas da comercialização de espumantes no Brasil. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INOVAÇÃO EM CADEIAS PRODUTIVAS DO AGRONEGÓCIO, 2., 2016, Caxias do Sul. **Anais...** Caxias do Sul: 26 e 27 ago. 2016. Disponível em: <<http://www.ucs.br/etc/conferencias/index.php/IIsimposioinovacaoagronegocio/simpoinovacaoagronegocioucs/paper/viewFile/4597/1442>>. Acesso em: 22 set. 2018.

APÊNDICE A – TABELAS REFERENTES AOS ENSAIOS REALIZADOS

Tabela A.1 – Fluxo de permeado obtido com água destilada para as membranas MA e MA-1450

Pressão (bar)	Fluxo (L/m ² h)	
	MA	MA-1450
0,5	124,80	11,24
1,0	298,00	15,88
1,5	493,52	20,53
2,0	669,37	25,96
2,5	780,56	29,44

Fonte: Autora (2019).

Tabela A.2 – Fluxo de permeado obtido com vinho bruto para as membranas MA e MA-1450

Pressão (bar)	Fluxo (L/m ² h)	
	MA	MA-1450
0,5	52,76	3,78
1,0	74,88	4,65
1,5	95,30	6,1
2,0	39,71	7,55
2,5	38,57	10,75

Fonte: Autora (2019).

Tabela A.3 – Comparação dos fluxos de permeado obtidos para o vinho bruto na pressão de operação selecionada para as membranas MA e MA-1450

Tempo (min)	Fluxo (L/m ² h)	
	MA	MA-1450
	P = 1,5 bar	P = 2,5 bar
5	75,33	10,52
10	70,76	10,52
15	70,76	9,35
20	66,20	9,35
25	66,20	9,35
30	66,2	8,18
35	61,63	8,18
40	61,63	7,02

Fonte: Autora (2019).

Tabela A.4 – Fluxo de permeado com água destilada recuperado após a limpeza química das membranas MA e MA-1450

P (bar)	MA			MA-1450		
	Fluxo água inicial (L/m ² h)	Fluxo água após limpeza (L/m ² h)	% recuperado	Fluxo água inicial (L/m ² h)	Fluxo água após limpeza (L/m ² h)	% recuperado
0,5	124,80	80,55	64,54	11,24	18,02	160,32
1,0	298,00	175,85	59,01	15,88	37,19	234,19
1,5	493,52	300,65	60,92	20,53	53,46	260,40
2,0	669,37	372,12	55,59	25,96	68,57	264,14
2,5	780,55	448,14	57,41	29,44	80,20	272,42

Fonte: Autora (2019).