

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE MEMBRANAS CERÂMICAS NA CLARIFICAÇÃO DE VINHOS BRANCOS

K. Cristofoli^{1*}; D. R. Rocha¹; D. S. Biron.¹; C. P. Bergmann,² V. dos Santos¹; M.
Zeni¹

¹ Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul – UCS –
Caxias do Sul, Brasil

² Laboratório de Materiais Cerâmicos Universidade Federal do Rio Grande do Sul –
UFRGS – Porto Alegre, Brasil

* Rua: Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro: Petrópolis, Caxias do Sul, Brasil –
kristof@ucs.br

RESUMO

O uso de membranas cerâmicas apresenta diversas vantagens quando aplicadas à clarificação de vinhos brancos. A variação de porosidade, processos e fluxos de permeados são variáveis importantes no tratamento (filtração) de vinhos. Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência de tamanhos de poros de membranas cerâmicas de α -alumina em processo de filtração, quando submetidas a tratamentos térmicos (1450°C). As membranas cerâmicas, produzidas pela Tecnicer Ltda., foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria de mercúrio e testes hidráulicos (fluxo de permeado e retenção). Após o tratamento térmico foi observado por MEV e confirmado por porosimetria de mercúrio que ocorreu a diminuição dos poros, de 0,6 para 0,0037 μm . Os resultados de eficiência no tratamento de vinhos brancos apresentaram aumento do fluxo de permeado de 55,25 $\text{L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ para 72,06 $\text{L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, para membranas sem e com tratamento térmico, respectivamente.

Palavras-chaves: vinho, clarificação, filtração, membrana cerâmica.

INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas (PSM) têm apresentado grandes avanços nas mais diversas áreas, entre elas as de membranas inorgânicas. O avanço tecnológico alcançado na área de membranas cerâmicas está relacionado à possibilidade de obtenção de membranas com considerável diminuição dos tamanhos dos poros, permitindo sua utilização em processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração⁽¹⁾.

As membranas poliméricas apresentam limitação química se comparadas com as cerâmicas no que se refere ao uso de substâncias com pH alcalinos ou muito ácidos, por exemplo. Quando comparados com os metais, os materiais cerâmicos são mais resistentes se submetidos mecanicamente à compressão, apresentando durezas superiores, mesmo a elevadas temperaturas, resistem melhor ao desgaste e à corrosão e possuem uma baixa densidade^(2,3,4).

As membranas cerâmicas porosas que são comercializadas atualmente são desenvolvidas principalmente com alumina, zircônia, titânia e sílica. Estes minerais quando transformados possibilitam que sua modelagem atenda às necessidades de sua aplicação. O tamanho dos poros e o espaçamento entre eles são diretamente proporcionais ao tamanho original das partículas; portanto, quanto menores as partículas, menores serão os defeitos e melhor será a resistência mecânica⁽⁵⁾.

A temperatura de sinterização durante ou após o seu processamento tem influência significativa nos tamanhos de poros da membrana. Chaves et. al⁽¹⁾ verificaram que elevando a temperatura de sinterização houve um aumento no diâmetro médio dos poros das membranas cerâmicas e uma diminuição em sua porosidade. Esta redução na porosidade pode ser atribuída ao fato de que a elevação da temperatura de sinterização provoca, além de crescimento de grãos, formação de fase líquida, gerando assim uma maior densificação. A fase líquida favorece o crescimento de grãos e coalescência dos poros^(1,6).

Após a fermentação alcoólica, o vinho apresenta aspecto turvo devido às substâncias em suspensão como resíduos da fermentação e comportamento coloidal propiciado por compostos macromoleculares⁽⁷⁾. Este aspecto de turvação no vinho não tem aceitação no mercado consumidor, desta forma, para a sua comercialização a bebida deve apresentar menor turbidez. Neste sentido, a filtração começou a fazer parte do processo produtivo nas indústrias vinícolas, para tal, o uso primeiramente de terras diatomáceas e filtros de placas de celulose se mostrou um

sistema eficiente para tal finalidade, porém com o passar do tempo, a preocupação com o descarte adequado para as terras filtrantes como resíduo do processo, tem levado as vinícolas a buscarem alternativas para suprirem este entrave⁽⁸⁾.

Os PSM é um meio importante como uma solução da engenharia moderna, para implementar métodos inovadores de desenvolvimento de processos, visando diminuir os custos de produção, o tamanho do equipamento, a utilização de energia e a geração de resíduos. Os avanços na área de membranas de terceira geração (membranas cerâmicas) para a filtração de vinhos tem se sobressaído aos métodos tradicionais de filtração e clarificação destes produtos por justamente reduzir o número de auxiliares de filtração e proporcionar menores perdas de líquido permitindo uma melhor clarificação, além de possuírem um maior tempo de vida útil e possibilitam a sua retrolavagem^(2,3,4).

De acordo com Castelas & Serrano⁽⁸⁾ a microfiltração com tamanhos de poro de 0,4 µm ou maiores não influenciam nas características do vinho, enquanto que tamanhos de poro menores que 0,25 µm podem promover alterações nas características organolépticas do vinho. Entretanto poros de 0,2 µm não removem totalmente as bactérias.

Pinto *et al.*⁽⁹⁾ estudaram a clarificação de vinho branco por ultrafiltração utilizando membranas cerâmicas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ tubulares e concluíram que membranas cerâmicas com poros de diâmetros 0,05, 0,1, 0,2 e 0,3 µm não apresentaram variações significativas no permeado em relação ao vinho original nos parâmetros pH, açúcares redutores, acidez total, porcentagem de álcool e quantidade de SO_2 , o que se torna fundamental uma vez que preservam as características da bebida. Verificaram ainda, que a utilização da membrana com porosidade de 0,1 µm promoveu uma redução de 48,57% na turbidez, resultados apontados pelos autores como satisfatórios sendo que o objetivo de tal estudo era promover a clarificação deste pela filtração, diminuindo o conteúdo de matéria sólida.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo comparar diferentes tamanhos médios de poros para membranas cerâmicas de microfiltração, bem como, o tratamento térmico adotado nestas membranas quando de sua utilização para clarificação de vinhos brancos. MEV e porosimetria de mercúrio foram técnicas

utilizadas na caracterização das membranas, bem como, avaliação da turbidez do líquido permeado e medidas de fluxo do sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas membranas monocanal de material cerâmico (Tecnicer, Brasil) para a clarificação de vinho branco após finalizar a fermentação. A área total de superfície da membrana é de 0,00452 m², com diâmetro de 0,18 m. A membrana é feita de α -alumina. A velocidade utilizada no sistema foi de 2,09 m.s⁻¹, a qual é geralmente utilizada na filtração de vinhos⁽¹⁰⁾ em pressão de 0,5 bar.

A membrana cerâmica (M1) foi submetida a tratamento térmico a 1450°C, a uma taxa de aquecimento de 150°C.h⁻¹ durante 10 horas a fim de diminuir o seu tamanho de poro (M2).

A Figura 1 apresenta o sistema de filtração utilizado no trabalho. O sistema de micro e ultrafiltração foi mantido durante o processo de filtração no intervalo de temperatura de 20 – 20,5°C.

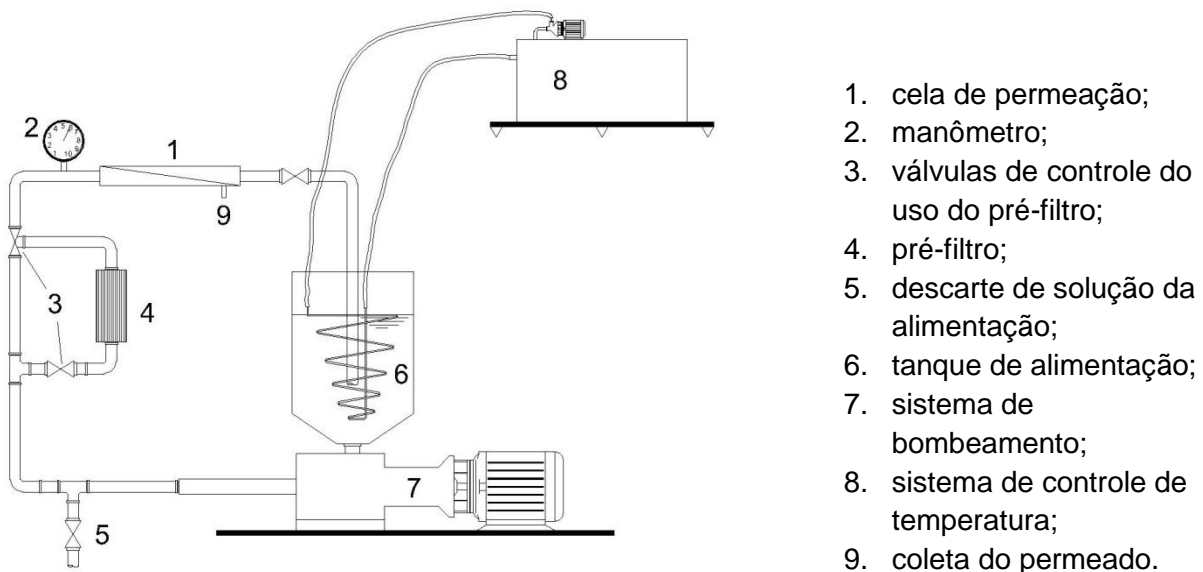


Figura 1: Representação esquemática do sistema de filtração utilizado.

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície das membranas cerâmicas foi realizada em microscópio da Scanning Electron Microscopy – ZEISS-LEICA/400. As membranas foram fraturadas e metalizadas por

meio de um *sputtering* com uma fina camada de ouro antes de sua caracterização e avaliação de sua morfologia.

O tamanho médio de poro foi determinado pela análise de porosimetria de intrusão de mercúrio. A análise foi realizada em um porosímetro Autopore II/9220 porosimeter (Micrometrics Instruments Corp.).

Coletas do permeado foram realizadas a cada 5 minutos a fim de se medir o fluxo do permeado no sistema, e realizar as análises necessárias no vinho filtrado. O fluxo de permeado foi calculado através da equação (A):

$$F = \frac{Vp}{t.A} \quad (A)$$

sendo, F é o fluxo do permeado, Vp o volume de permeado (L), t o tempo (h), e A a área de superfície filtrante (m²).

O vinho filtrado foi analisado por Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (winescan, FOSS) para os parâmetros: densidade relativa, teor alcoólico, açúcares redutores, pH, acidez total e acidez volátil. E a turbidez foi medida em turbidímetro marca Hach.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das membranas – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após o tratamento térmico as análises de MEV permitiram a visualização de uma distribuição mais homogênea dos poros da membrana (M2) em relação à membrana sem tratamento térmico (M1) Figura 2.

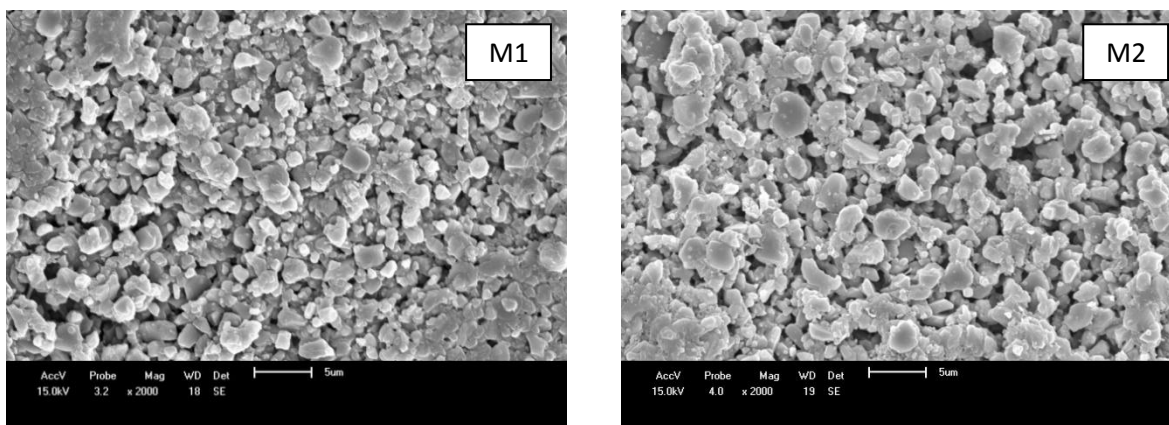


Figura 2: Micrografia da superfície das membranas cerâmicas M1 e M2, sem e com tratamento térmico, respectivamente.

Caracterização das membranas – Porosimetria De Mercúrio

Os resultados de valores médios de diâmetro de poro, obtidos por porosimetria de mercúrio, para M1 foi de 0,6 µm (Figura 3) e de 0,0037 µm, para M2 (após tratamento térmico) confirmando que o tratamento térmico foi eficiente a ponto de reduzir o tamanho de poro na ordem de 100 vezes, aproximadamente.

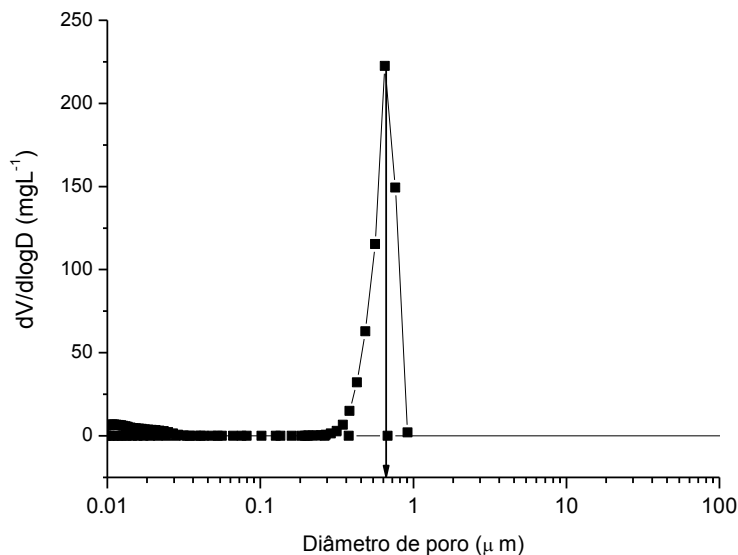


Figura 3: Obtenção do diâmetro médio de poro pela técnica de porosimetria de mercúrio para a amostra M1, membrana sem tratamento térmico.

Caracterização das membranas – Fluxo de Permeado

Para análise de fluxo de permeado, foram coletados volumes de vinho a cada 5 minutos pra calcular o fluxo de permeado no sistema. A Figura 4 apresenta os valores de fluxo obtidos para as diferentes membranas.

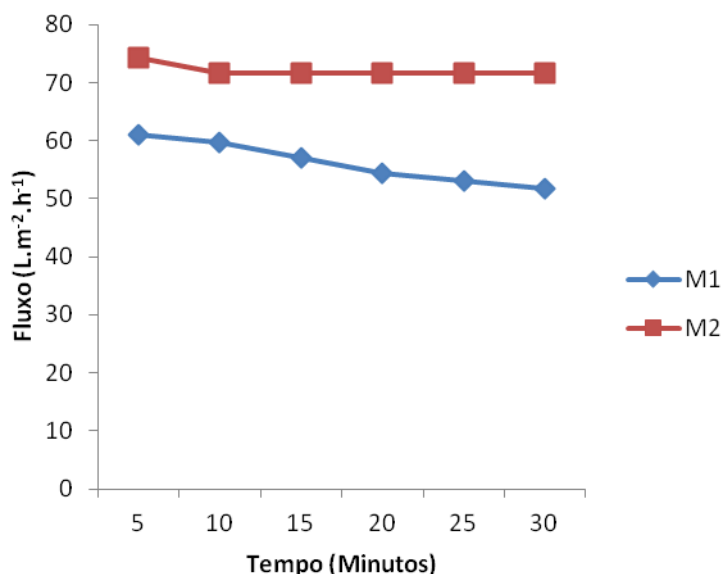


Figura 4: Fluxo de vinho permeado para as diferentes membranas, M1 e M2.

Na Figura 4 pode ser observado que as membranas que apresentam maior fluxo são as membranas com tamanho médio de poro menor, M2. Enquanto as membranas com menores diâmetros de poro tiveram uma redução de 30% no valor médio de fluxo foi possível com um tamanho de poro menor. Tal comportamento é também citado em Siskens⁽¹¹⁾, o qual aponta uma diminuição do fluxo de 85 L·m⁻²·h⁻¹ para membranas com tamanho de poro de 0,2 µm, para fluxos de 40-60 L·m⁻²·h⁻¹, para membranas com tamanho de poro maiores (M1).

Avaliação Físico-química do Vinho

A necessidade de obtenção de vinho límpido e com aspecto brilhante é desejável ao final de seu processo de elaboração. O vinho ao final de sua fermentação possui diversos componentes sólidos suspensos, entre eles as leveduras. Porém, as leveduras não influenciam tanto na filtração do vinho quanto a presença de colóides mucilaginosos, já as bactérias possuem um poder de obstrução variável, as bactérias acéticas e lácticas, por exemplo, por serem produtoras de polissacarídeos e materiais mucilaginosos podem promover uma maior obstrução dos poros⁽⁷⁾.

As análises físico-químicas dos vinhos permeados demonstram que as membranas cerâmicas utilizadas na filtração tangencial do vinho branco são eficazes na redução, quase que total de sua turbidez (NTU), Tabela 1.

Tabela 1: Valores de turbidez antes e após o processo de filtração do vinho com membranas de diferentes tamanhos médio de poro.

	Turbidez (NTU)
Inicial	542
M1	0,32
M2	0,36

Analisando as diferenças de tamanho médio de poro das membranas M1 e M2 não há influência significativamente na remoção dos sólidos do vinho, isto ocorrendo desde o início do processo de microfiltração, uma vez que ambas permitem a redução da turbidez do vinho desde o início da filtração. A Figura 5 apresenta o aspecto visual do vinho antes e após a filtração com M1.

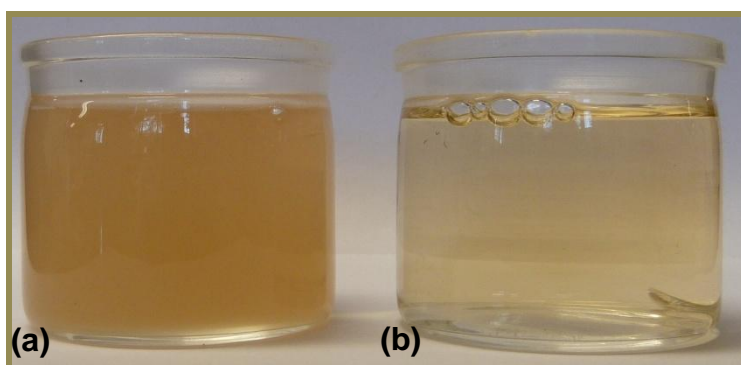


Figura 5: Diferença visual na turbidez do vinho: (a) antes da filtração, (b) após filtração com membrana cerâmica M1.

Foram realizadas análises físico-químicas tais como: densidade relativa, teor alcoólico, pH, acidez total e acidez volátil, com o objetivo de verificar se a microfiltração influenciava tais parâmetros físico-químicos típicos do vinho após permeação, não sendo observadas diferenças significativas nos parâmetros avaliados que possam alterar suas características iniciais.

CONCLUSÕES

De acordo com os ensaios realizados é possível concluir que o tratamento térmico utilizado para a membrana cerâmica foi eficiente na remoção da turbidez do vinho branco bem como, permite o aumento do fluxo de permeado em aproximadamente 30% quando comparado com a membrana sem tratamento térmico e de tamanho médio de poro maior.

REFERÊNCIAS

- (1) CHAVES, A.C.; LIRA, H.L.; NEVES, G.A.; SILVA, F.A.; LIMA, R.C.O.; FRANÇA, K.B. Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de massas incorporadas com argila, caulim e quartzo. *Cerâmica*, v. 59, p. 192-197, 2013.
- (2) CHERYAN, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Company, Pennsylvania, USA, 1998.
- (3) RAUTENBAC, R.; ALBRECHT, R. *Membrane Process*. New York: John Wiley & Sons. 1989.
- (4) SCOTT, K. *Handbook of Industrial Membranes*. Oxford: Elsevier Advanced Technology, Elsevier Science Publishers Ltd. 1995.
- (5) WEIR, M. R.; RUTINDUKA, E.; DETELLIER, C.; FENG, C. Y.; WANG, Q.; MATSUURA, T.; LE VAN MAO, R. Fabrication, characterization and preliminary testing of all-inorganic ultrafiltration membranes composed entirely of a naturally occurring sepiolite clay mineral, *J. Membrane Sci.* v.182. p. 41-50, 2001.
- (6) GERMAN, R. M., *Sintering Theory and Practice*. New York: Wiley, p. 109, 1996.
- (7) TOGORES, J.H.; *Tratado de Enologia*. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2003.
- (8) CASTELAS, B.; SERRANA, M. Utilisation des membranes dans Le traitement du vin, in: *Proceedings of the 1st International Conference on Inorganic Membranes*, 3-6 July 1989, Montpellier, France, p. 283-290.

⁽⁹⁾ PINTO, D.M.G.; BARROS, S.T.D.; BARROS Jr, C.; OLIVEIRA, R.C.; COSTA, S.C. Clarificação de vinho branco por ultrafiltração utilizando membranas cerâmicas. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.11, p.305-312, 2008.

⁽¹⁰⁾ RAYESS, Y.E.; ALBASI, C.; BACCHIN, P.; TAILLANDIER, P.; MIETTON-PEUCHOT, M.; DEVATINE, A. Cross-flow microfiltration of wine: Effect of colloids on critical fouling conditions. *Journal of Membrane Science*, v. 385-386, p. 177-186, 2011.

⁽¹¹⁾ SISKENS, C.A.M. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. Elsevier, 1996, p. 628.

EFFECT OF THERMAL TREATMENT OF CERAMIC MEMBRANES IN CLARIFICATION OF WHITE WINES

The use of ceramic membranes presents several advantages when applied to the clarification of white wines. The variation of porosity, processes and permeated flows are important variables in treatment (filtering) of wine. The aim of this work is evaluate the influence of pore size of α -alumina ceramic membranes on filtration process when submitted to heat treatment (1450 °C). Ceramic membranes, produced by Tecnicer Ltda, were characterized by scanning electron microscopy (SEM), mercury porosimetry and hydraulic tests (permeate flow and retention). After the heat treatment was observed by SEM, and corroborated by mercury porosimetry, a decreasing in pore size from 0.6 to 0.0037 μm . Efficiency results in the treatment of white wines had increased permeate flow from 55.25 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, for membranes without heat treatment, to 72.06 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, for membranes with heat treatment.

Key-words: wine, clarification, microfiltration, ceramic membrane.