



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CRISTIANO QUINTINO FURTADO

UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS NO TRATAMENTO DE VINHOS
TINTOS

CAMPINA GRANDE - PB

2016



CRISTIANO QUINTINO FURTADO

**UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS NO TRATAMENTO DE VINHOS
TINTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Kepler Borges França (PhD)
Orientador

CAMPINA GRANDE - PB

2016



CRISTIANO QUINTINO FURTADO

UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS NO TRATAMENTO DE VINHOS
TINTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Dissertação Apresentada em 14 de Abril de 2016.

Prof. Dr. Kepler Borges França (PhD)
UFCEG - Presidente

Prof. Dr. Giuliano Elias Pereira
EMBRAPA Semiárido – Examinador

Prof. Hélio de Lucena Lira (PhD)
UFCEG – Examinador

Prof. Dr. Ângela Maria Santiago
UEPB – Examinador

Prof. Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira
UFCEG – Examinador

Aos meus bravos e queridos pais, Expedito e Francisca, pelo companheirismo, apoio incondicional, amor e compreensão.

Aos meus companheiros, amigos de uma vida, meus irmãos amados, Sofia e Capistrânio.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais, irmãos e familiares que me deram suporte nos momentos difíceis, sempre que precisei.

A minha noiva Luanna Pereira, pelo apoio, amor e compreensão.

Ao Prof. Dr. Kepler Borges França, pela orientação e apoio.

A Mariana Medeiros, Kelly Alves, Sonáli Amaral, Rodrigo Vieira, João Utemberg, Manoel Ferreira, Maniza Fernandes, Pricilla Dantas, Raquel Santos, Tuana Medeiros, Francisco Rubens, Theódulo Fernandes, Aparecida Ribeiro, Julyanna Pessoa, Carolina Dantas, e a toda família LABDES, valiosos amigos que pude conhecer ao longo do curso de mestrado.

Ao casal Alisson Nascimento e Tassila Neves companheiros de mestrado, sempre presentes nas horas de estudo e descontração. Como foi importante conhecê-los!

A Nilton Silva pelo incentivo e encorajamento.

A equipe do Laboratório de Enologia da EMBRAPA Semiárido, Pesquisador Giuliano Elias Pereira, Joyce Fagundes, Antônio Mendes e Ayrlan Oliveira, pelo auxílio na pesquisa e desenvolvimento do trabalho.

A equipe do Laboratório de Controle Microbiológico da EMBRAPA Semiárido, especialmente ao Pesquisador Carlos Alberto Tuão Gava, também pelo auxílio na pesquisa e desenvolvimento do trabalho.

A Vinícola Santa Maria e Vinícola Vale do São Francisco, pela disponibilidade em contribuir com o estudo fornecendo amostras.

Aos companheiros de apartamento em Campina Grande – PB e em Piranhas – AL pelos conselhos e momentos de descontração.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de conclusão deste curso.

Aos colegas de trabalho do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Alagoas, em especial a Rodrigo Leite, Cecília Castelli, Ellen Abreu, Simone Alves, Simone Amaro, Maria Josimere, José Cristian, Juliana Moraes, Robenilson Ferreira e Augusto Rubim, pelo companheirismo e troca de experiências profissionais.

A CAPES, pelo auxílio financeiro, indispensável à realização deste trabalho.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente, agradeço.

“Caminho se conhece andando
Então vez em quando é bom se perder
Perdido fica perguntando
Vai só procurando
E acha sem saber
Perigo é se encontrar perdido
Deixar sem ter sido
Não olhar, não ver
Bom mesmo é ter sexto sentido
Sair distraído espalhar bem-querer.”

Chico César

RESUMO

No presente trabalho, estudou-se a utilização de membranas cerâmicas em um processo de microfiltração de vinho tinto. A membrana MR1-20, composta por uma mistura de argila e alumina, com configuração cilíndrica de um canal, tamanho aproximado de 22-23 cm e poros variando entre 0,5 e 0,9 μm foi utilizada em um sistema de microfiltração do tipo *dead-end*. O fluxo do permeado bem como a qualidade do vinho filtrado foram investigados sob diferentes pressões transmembranares (0,5, 1,0 e 1,5 bar). Observou-se um aumento do fluxo com o aumento da pressão, sendo que o maior aumento foi obtido com a pressão de 1,5 bar. Todos os ensaios revelaram comportamentos similares, sendo notada uma diminuição exponencial do fluxo de permeado durante o processo. Uma etapa para a caracterização da membrana com vinho experimental foi realizada a fim de identificar a pressão operacional ótima. A pressão de 0,5 bar foi a que apresentou melhores resultados operacionais, e portanto foi selecionada para o desenvolvimento dos experimentos subsequentes. Após a determinação da pressão ótima de operação (0,5 bar), 3 amostras comerciais de vinho tinto foram filtradas e análises físico-químicas bem como microbiológicas foram realizadas antes e após o procedimento da microfiltração para determinação da eficiência da membrana cerâmica no tratamento de vinho tinto. Em seguida, os resultados foram comparados com valores estipulados pela legislação brasileira. Os resultados dessa pesquisa mostraram que a membrana cerâmica MR1-20 foi eficiente no tratamento de vinhos tintos, obtendo uma diminuição de 97% na turbidez e redução de aproximadamente 65% das bactérias mesófilas e leveduras. Além disso, o índice de cor foi minimamente reduzido (6%). Porém, a dificuldade de manutenção do fluxo de operação bem como a não esterilização do vinho foram considerados fatores que devem ser melhor compreendidos e elucidados em estudos futuros.

Palavras-chave: Membrana cerâmica, vinho tinto, microfiltração.

ABSTRACT

In this research, the use of ceramic membranes in a process of microfiltration of red wine was studied. The MR1-20 membrane, made of a mixture of clay and alumina, presenting a cylindrical configuration with one channel, length of approximately 22-23 cm and pores size varying between 0,5 and 0,9 μm was used in a dead-end type of microfiltration system. The permeate flow as well as the quality of the filtered wine were investigated under different trans-membrane pressures (0,5, 1,0 e 1,5 bar). It was observed an increase in the flow with an increased pressure, and the greater increment was achieved with a pressure of 1,5 bar. All tests showed similar behavior and an exponential decrease in the permeate flow during the process was observed. A step for membrane characterization with experimental wine was carried out with the objective of identifying the best operational. The pressure of 0,5 bar presented the best operational outcomes, and therefore was selected for the development of further experiments. Following the determination of the best operational pressure (0,5 bar), 3 samples of commercial red wine were filtered and physic-chemical analyses as well as microbiological analyses were performed before and after the microfiltration process to determine the efficiency of ceramic membranes for treating red wine. Following that, the results were compared with the standards presented in the Brazilian legislation. The outcomes of this research have shown that the ceramic membrane MR1-20 was efficient to treat red wines, decreasing 97% of turbidity and reducing approximately 65% of mesophilic bacteria and yeast. Moreover, the color index was slightly reduced (6%). However, the difficulty of maintaining the operational flow as well as the non-sterilization of the wine was the identified factors that must be better understood and clarified in future studies.

Keywords: *ceramic membrane, red wine, microfiltration.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fluxograma de processamento do vinho.....	20
Figura 2: Distribuição de patentes de acordo com o critério processo x produto.	30
Figura 3: Distribuição de patentes de acordo com as áreas de aplicação	31
Figura 4: Distribuição de patentes de acordo com os países depositantes	32
Figura 5: Evolução dos depósitos de patentes ao longo dos anos.	32
Figura 6: Esquema de visualização do processo de filtração	33
Figura 7: Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT <i>et al.</i> , 2006).	35
Figura 8: Relação tipo, tamanho e processo de filtração possíveis (Adaptado: SILVA, 2015).	36
Figura 9 – Esquema do sistema de microfiltração utilizado nos ensaios experimentais.....	42
Figura 10: Fluxograma de procedimento experimental.....	42
Figura 11: pHmetro do laboratório de Enologia da Embrapa Semiárido.....	44
Figura 12: Etapas da realização da análise de acidez volátil.....	45
Figura 13: Análise de Acidez total	46
Figura 14: Destilador e balança Gibertini.....	47
Figura 15: Etapas para realização da análise de dióxido de enxofre livre e total.....	48
Figura 16 - Fluxo de permeado do ensaio de microfiltração da Amostra 4 em função do tempo de operação com utilização de diferentes pressões transmembranares.	52
Figura 17 – Visualização da formação de “ <i>faulling</i> ” na membrana após a filtração da amostra 4 com pressões 0,5, 1,0 e 1,5 e 1,5 bar.	53
Figura 18 - Variação do fluxo médio de filtrado dos ensaios de microfiltração da amostra 4 em função das pressão transmembranar.	54

Figura 19 – Turbidez média da amostra 4 filtrada sob diferentes pressões, como também da amostra antes da filtração.	55
Figura 20 – Amostra 4 antes e o depois do tratamento com a MC na pressão de 1bar. Na esquerda o vinho antes do tratamento e na direita o vinho após microfiltração com membrana cerâmica.....	55
Figura 21 - Resultados das análises de Intensidade de cor da amostra 4 confronto as diferentes pressões operacionais dos ensaios de microfiltração.....	56
Figura 22 – Percentual de retenção de antocianinas e compostos fenólicos totais da amostra 4 confronto as diferentes pressões utilizadas nos ensaios de microfiltração.....	57
Figura 23 - Concentrações de acidez total e volátil antes e após o tratamento de microfiltração com membrana cerâmica para as amostras 1, 2 e 3.....	59
Figura 24 – Comparação dos valores médios de intensidade de cor das amostras 1, 2 e 3, antes de depois da microfiltração com membrana cerâmica em processo “ <i>dead end</i> ”.	60
Figura 25 - Comparação dos valores médios de turbidez dos amostras 1, 2 e 3, antes de depois da microfiltração com membrana cerâmica em processo “ <i>dead end</i> ”.	61
Figura 26 - Resultados do teor de álcool etílico para comparação entre o antes e o depois na microfiltração com membrana cerâmica para as amostras 1, 2 e 3 filtradas em processo “ <i>dead end</i> ”.	62
Figura 27 - Relação extrato seco empeso e extrato seco reduzido antes e após a microfiltração das amostras 1, 2 e 3.....	62
Figura 28 - Relação da concentração leveduras e bactérias totais antes e após a microfiltração com membrana cerâmica nas amostras 1, 2 e 3.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Número de documentos de patente por palavra-chave.....	29
Tabela 2 – Relação de Amostas, códigos e locais de coleta.....	40
Tabela 3 – Características da Membrana Cerâmica.	41
Tabela 4: Pressões utilizadas para cada ensaio.....	43

LISTA DE SIGLAS

Escritório Europeu Espacenet - EPO

Índice de Cor - IC

Índice de Polifenais Totais - IPT

Instituto Nacional de Propriedade Industrial - INPI

Laboratório de Membranas Cerâmicas - LABCEM

Laboratório de Referência em Dessalinização - LABDES

Membrana Cerâmica - MC

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA

Nutriente Agar - NA

Organização Mundial da Propriedade Intelectual - OMPI

Patent Cooperation Treaty - PCT

Produto Interno Bruto - PIB

Tonalidade - T

United States Patent and Trademark Office - USPTO

Vale do Submédio São Francisco - VSMSF

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVO.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	OS VINHOS TROPICAIS E O VALE DO SUBMÉDIO SÃO FRANCISCO (VSMSF).....	18
3.2	CARACTERÍSTICAS GERAIS DO VINHO	19
3.3	COMPOSIÇÃO DO VINHO.....	21
3.3.1	Ácidos Orgânicos	21
3.3.2	Etanol	22
3.3.3	Compostos Fenólicos	22
3.3.4	Carboidratos	23
3.3.5	Compostos Nitrogenados	24
3.3.6	Partículas Em Suspensão	24
3.3.6.1	<i>Leveduras</i>	24
3.3.6.2	<i>Bactérias</i>	25
3.3.6.3	<i>Cristais de tartarato</i>	26
3.3.6.4	<i>Agregados colóidais</i>	26
3.4	IMPORTÂNCIA DA FILTRAÇÃO	27
3.4.1	Filtração e clarificação do vinho: tendências tecnológicas através da prospecção de documentos de patente	27
3.4.1.1	<i>Procedimento metodológico de prospecção</i>	28
3.4.1.2	<i>Informações colhidas e discussão</i>	29
3.4.1.3	<i>Objetos nas Patentes depositadas</i>	29
3.4.1.4	<i>Áreas de aplicação das tecnologias</i>	30

3.4.1.5	<i>Países depositantes</i>	31
3.4.1.6	<i>Depósitos ao longo dos anos</i>	32
3.5	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	33
3.5.1	Membranas Cerâmicas (MC)	34
3.5.2	Microfiltração de vinho	37
3.5.3	Comportamento do Fluxo	37
3.5.4	Parâmetros de controle e Eficiência da MC	38
4	MATERAIS E MÉTODOS	40
4.1	AMOSTRAS DE VINHOS	40
4.2	MEMBRANAS CERÂMICAS E SISTEMA DE MICROFILTRAÇÃO	41
4.3	CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO	42
4.4	ENSAIOS DE MICROFILTRAÇÃO E LAVAGEM DO SISTEMA	43
4.5	METODOLOGIA DE ANÁLISE	43
4.5.1	Análises clássicas	44
4.5.1.1	<i>pH</i>	44
4.5.1.2	<i>Acidez volátil</i>	44
4.5.1.3	<i>Acidez total</i>	45
4.5.1.4	<i>Densidade relativa, teor alcoólico e extrato seco</i>	46
4.5.1.5	<i>Dióxido de enxofre livre e total</i>	47
4.5.2	Análises espectrofotométricas e Índice de Polifenóis Totais (IPT)	48
4.5.2.1	<i>Polifenóis totais</i>	48
4.5.2.2	<i>Antocianinas monoméricas totais</i>	49
4.5.3	Cor e Tonalidade	50
4.5.4	Análises Microbiológicas	50
4.5.4.1	<i>Contagem Padrão de aeróbios mesófilos</i>	50
4.5.4.2	<i>Contagem padrão de leveduras em placas</i>	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52

5.1	MELHOR PRESSÃO DE TRABALHO DA MC COM VINHO TINTO.....	52
5.1.1	Determinação das condições de operação	52
5.1.1.1	<i>Fluxo de operação.....</i>	52
5.1.1.2	<i>Turbidez.....</i>	54
5.1.2	Intensidade de cor.....	56
5.1.3	Seleção de valores de variação de pressão.....	58
5.2	ENSAIOS NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE OPERAÇÃO	58
5.2.1	Acidez total e acidez volátil.....	58
5.2.2	Intensidade de cor e Turbidez	60
5.2.3	Determinação de álcool e estrato seco.....	61
5.2.4	Determinações microbiológicas	63
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

Na viticultura tropical brasileira, devem-se acentuar algumas particularidades em confronto às zonas tradicionais de produção de uvas para a vinificação no mundo. Essa área de produção está localizada entre os paralelos 8-9° do hemisfério Sul, em uma região de clima tropical semiárido, com temperatura média anual de 26°C, elevados índices de insolação e água abundante para a irrigação (TONIETTO e TEIXEIRA, 2004). A junção destes fatores permite que à videira tenha um desenvolvimento contínuo e produção ao longo do ano, possibilitando a colheita de duas a três safras/ano dependendo do ciclo da cultivar utilizada (CARNEIRO e COELHO, 2007).

O Vale do Submédio São Francisco, é grande produtora de vinhos finos. Sua produção iniciada na década de 1980 com tintos de uvas variedade *Syrah*, além de vinhos brancos e espumantes com a variedade *Moscatel* (CARNEIRO e COELHO, 2007). Por ser uma região relativamente nova na produção de vinhos finos, existem ainda, muitos parâmetros a serem conhecidos e processos a serem melhorados.

Nos últimos tempos tem-se observado um relevante aumento na preocupação por parte dos consumidores com a qualidade dos vinhos admitidos a sua dieta alimentar. Tal fato obriga os produtores a terem um maior cuidado com seu produto, impulsionando a melhoria da qualidade do vinho produzido através do uso de tecnologias mais eficazes.

Na vinificação, diferentemente do processo de fabricação de outras bebidas alcoólicas, a qualidade e propriedades finais não são exatamente previsíveis. Apesar dos diferentes procedimentos empregados, a metodologia de elaboração do vinho ainda obedece a um método tradicional (URKIAGA, FUENTES, *et al.*, 2002). A filtração responde como uma das etapas determinantes na qualidade desse produto por fornecer limpidez e, também, a estabilização microbiológica ao vinho (VICENTE, 2012).

O uso de membranas tem se mostrado uma tecnologia promissora para este propósito devido a sua habilidade em realizar clarificação/filtração/higienização em uma etapa simples e contínua; apresentam também vantagens como: economia de energia, alta seletividade e separação de termolábeis; aliadas a fluxos tangenciais, respondem com um menor custo operacional, de investimento e diminuição do tempo de processamento (NETA, 2005). Além da simplificação da linha de processo fabril, oferece eliminação do uso da terra e seus problemas ambientais (EL RAYESS, 2000).

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a eficiência da utilização de membranas cerâmicas (M.C.) na filtração de vinhos finos tintos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar ensaio de filtração com M.C. para verificar uma melhor pressão de operação, maior fluxo de permeado, possível necessidade de pré-tratamento da alimentação, taxa de reciclo e qualidade do permeado;
- Comparar a taxa de variação dos compostos presentes no permeado em relação ao de alimentação, bem com as possíveis variações as amostras de diferentes vinhos;
- Comparar os resultados analíticos obtidos com padrão descrito pela legislação vigente e determinar a adequação ou não dos vinhos tratados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OS VINHOS TROPICAIS E O VALE DO SUBMÉDIO SÃO FRANCISCO (VSMSF)

Regiões de clima temperado situadas entre os paralelos 35-40° no Hemisfério norte, onde estão os Estados Unidos, o Canadá, França, Espanha, Itália, Portugal e Alemanha, e entre 29-42° no Hemisfério Sul, onde estão o Chile, a Argentina, os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, a África do Sul, a Austrália e a Nova Zelândia, são regiões tradicionalmente conhecidas pela produção de vinhos (PEREIRA, 2015; TONIETTO e CARBONNEAU, 1999). Países como Índia, Tailândia, Mianmar, Vietnam e Bangladesh, no Hemisfério Norte, e a Venezuela, no Hemisfério Sul, também estão produzindo vinhos tropicais (TONIETTO e PEREIRA, 2011).

O VSMSF é uma das novas regiões vitivinícolas, com produção de uvas destinadas à elaboração de vinhos. O Vale localiza-se no semiárido nordestino que tem vegetação típica de caatinga. Localizado a uma altitude em torno de 350 metros, os vinhedos situam-se entre 9° e 10° de latitude sul. A produção de vinhos é concentrada, mais precisamente, no VSMSF, nas cidades de Lagoa Grande, Santa Maria de Boa Vista, no Pernambuco e Casa Nova, na Bahia (CARNEIRO e COELHO, 2007; PEREIRA, 2008; TONIETTO e TEIXEIRA, 2004).

A localidade possui clima semiárido tropical, condições que exigem irrigação, apresentam intensa incidência de raios solares, índice pluviométrico concentrado entre dezembro e março, temperatura média anual de 26°C e umidade relativa do ar de 50% (IBRAVIN, 2009. PEREIRA *et al.*, 2007).

A produção concentra-se em vinhos caracterizados pela sua jovialidade e aromas frutados, enquadrados dentro de um novo conceito – o Vinho Tropical. Os vinhos brancos produzidos são fáceis de serem consumidos, leves e com aromas florais; os tintos apresentam variedades desde os leves, jovens, sem pretensões de guarda, até os encorpados, que passam um período em barricas (PEREIRA, 2013). Alguns vinhos do Vale já conquistaram espaço fora do País, sendo exportados para Alemanha, Dinamarca, Estados Unidos, Inglaterra e Japão (CARNEIRO; COELHO, 2007; TONIETTO; CARBONNEAU, 2004; TONITETTO; CARBONNEAU, 1999).

Sob condições de irrigação controlada e tratamento adequado do solo, o VSMSF pode ofertar até duas safras e meia por ano, gerando frutos de caráter único. As variedades de uvas viníferas mais cultivadas são a *Cabernet Sauvignon*, *Shiraz*, *Merlot*, *Tannat*, *Ruby Cabernet*, *Tempranillo*, *Alicante* (CARNEIRO e COELHO, 2007; PEREIRA, SOARES, *et al.*, 2008; PEREIRA, 2013)

Todas estas características tornam a região do VSMSF e suas vinícolas, potenciais exportadoras de vinhos finos e o Brasil um dos pioneiros em produção e exportação de vinhos tropicais. Além disso, as indústrias situam-se em áreas de intensa atividade mercantil com grande potencial de expansão tanto da vitivinicultura quanto do consumo de vinho, que tem se pronunciado cada vez mais com a constatação científica dos benefícios a saúde com a ingestão moderada, e com a valorização da tipicidade e do produto regional. Gerando concretas possibilidades de aumento do consumo interno e desenvolvimento das exportações.

3.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO VINHO

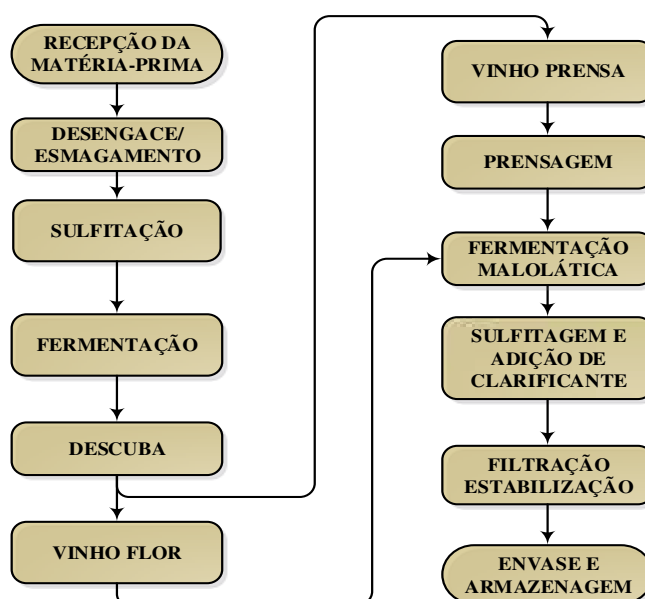
A vinificação, Figura 1, pode ser definida como um conjunto de operações ou procedimentos, que são conduzidos para que as uvas e/ou seus sucos sejam transformados em vinho. Existem, de modo geral, dois tipos principais de produção de vinho, vinificação em branco, que se trata de um processo de fermentação alcoólica realizada na ausência da casca ou sem maceração (PINTO, BARROS, *et al.*, 2008); e vinificação em tinto, que é a fermentação alcoólica conduzida na presença de cascas e sementes, esse tipo só pode ser feito com uvas tintas (FILHO, 2010).

Segundo a Legislação Brasileira Lei nº 10.970 de 12/11/2004 - que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, incluindo outras providências -, vinho fino é a bebida obtida por fermentação do mosto simples de uvas maduras, sãs e frescas, ou pela fermentação do suco de uvas, com teor alcoólico entre 8,6% e 14% em volume, elaborado mediante processos tecnológicos adequados que assegurem a otimização de suas características sensoriais, produzidos exclusivamente de variedades *Vitis vinífera*.

No processo de elaboração é essencial o controle do transporte e a seleção das uvas; a supervisão das cubas de fermentação, procedimentos enológicos legais, avaliação correta e adequada do período de fermentação, estes fatores não devem ser negligenciados e são determinantes para a qualidade total do produto. Além disso, elementos meteorológicos, principalmente, temperatura, umidade e radiação solar, exercem grande influência sobre o desenvolvimento, produção e qualidade da uva destinada à elaboração de vinhos (GUERRA, MANDELLI, *et al.*, 2009).

O gatilho inicial da produção reside no planejamento sobre o tipo de vinho a ser elaborado, a partir daí seguem as etapas de produção conforme Figura 1.

Figura 1: Fluxograma de processamento do vinho.



Na colheita e posterior recepção pela adega, às uvas vindas do parreiral sofrem resfriamento a fim de evitar perdas aromáticas; desengace, que consiste na separação do engaço das bagas, fundamental para evitar sabores herbáceos no vinho, e posterior liberação do suco com o esmagamento (GIOVANNINI e MANFROI, 2009, GUERRA, MANDELLI, *et al.*, 2009). A sulfitação ou sulfitagem do mosto com uso do dióxido de enxofre em proporções adequadas contribuem na profilaxia do meio, além de desempenhar ações antioxidantes, auxiliando numa perfeita condução da fermentação (GUERRA, MANDELLI, *et al.*, 2009; SANTOS, 2004).

Na fermentação alcoólica são gerados componentes fundamentais da bebida como o álcool etílico, alguns aromas e compostos fenólicos responsáveis pela coloração além de outros fenólicos, ou seja, é nessa etapa em que o mosto da uva transforma-se em vinho. Aqui é exigido o controle da temperatura, que deve ficar em torno de 25°C, com adição de antioxidantes para evitar crescimento de bactérias indesejáveis, permitindo o crescimento e multiplicação das *Saccharomyces cerevisiae*, microrganismo responsável por esse processo; o contato com o ar também deve ser cuidadosamente controlado, na etapa de maceração alcoólica remontagens em presença de oxigênio devem ser promovidas principalmente para favorecer multiplicação celular das leveduras (GIOVANNINI e MANFROI, 2009; PEYNAUD, 1977a e 1997b).

A etapa de descuba consiste em separar o mosto em fermentação das partes sólidas das uvas, em suspensão ou decantadas, o bagaço. Esse momento é fixado pela queda na temperatura da fermentação, paralização do desprendimento de gás carbônico e pela intensidade de cor que o vinho adquire. Além da prova sensorial, para caracterizar esse momento, também é necessário o controle da densidade, que deverá estar compreendida entre 1,010 e 1,015g/cm³ conforme Rizzon e Manfroi (2006), ou de acordo com a metodologia de produção adotada pelo Enólogo responsável.

O primeiro vinho que escorre é denominado vinho flor ou gota, com o objetivo de extrair o máximo de vinho, a parte sólida pode ser submetida a processos de prensagem, podendo ou não ser incorporado ao primeiro vinho (TOGORES, 2011).

Uma segunda fermentação, mais lenta, a malolática, ocorre a transformação do ácido málico em ácido láctico. Esse segundo processo fermentativo é conduzido por bactérias lácticas que convertem ácido málico em láctico, o que diminui levemente a acidez total, ajuda na estabilidade microbiológica do meio e aumenta a complexidades do aroma e sabor do vinho, com aparecimento de notas típicas desta fermentação (PEYNAUD, 1977a e 1997b).

As trasfegas, nada mais são que transferência do vinho de um recipiente para outro a fim de separá-lo dos sólidos insolúveis; filtração, que serve para retirada de micropartículas indesejáveis do vinho; estabilização, recomendada principalmente para vinhos tintos, cuja estrutura química é muito complexa; engarrafamento e arrolhamento (GRERRA *et al.*, 2009).

3.3 COMPOSIÇÃO DO VINHO

Água, álcoois, açúcares, ácidos orgânicos, proteínas e aminoácidos, polifenóis, pigmentos, sais minerais e vitaminas são, de maneira geral, os elementos que constituem o vinho. São de grande complexidade química, pois cada constituinte é composto por dezenas, às vezes por centenas de compostos químicos. (FILHO, 2010; MOTA *et al.*, 2009; PEYNAUD, 1997).

3.3.1 Ácidos Orgânicos

Os ácidos orgânicos têm significativa contribuição na qualidade de vinhos, sendo responsáveis por influências na estabilidade e impressões organolépticas. Contribuem também com as propriedades microbiológica e físico-química, devido ao comportamento conservante (EL RAYESS *et al.*, 2000; JACKSON, 2008), têm papel significativo na manutenção do pH, uma vez que, para vinhos tintos, um pH baixo permite uma cor mais estável e a medida que

esse sobe, causa mudanças nas antocianinas de coloração vermelha, tornando-as azuladas (GIOVANNI e MANFROI, 2009). Esses ácidos podem estar presentes no vinho através das uvas utilizadas na formulação ou serem formados durante o processo de fermentação.

Os ácidos tartárico, málico e cítrico representam a maioria dos ácidos encontrados em uvas viníferas. Já entre os formados durante a fermentação estão os ácidos pirúvico, acético, láctico, oxaloacético, succínico e fumárico (EL RAYESS *et al.*, 2000; GIOVANNI e MANFROI, 2009).

Esses ácidos representam dois tipos de acidez no vinho: acidez volátil, formada principalmente pelo ácido acético, mas contendo quantidades pequenas de outros ácidos carboxílicos; e a acidez fixa, delegados pelos ácidos não voláteis, onde na maioria estão os ácidos tartárico e málico. Essa última acidez é a que mais controla o pH do vinho, dependendo das condições climáticas, flutuam entre valores de 2,0 – 5,0g/L (GIOVANNI e MANFROI, 2009; JACKSON, 2008).

3.3.2 Etanol

Dentre os diferentes álcoois presentes no vinho, o etílico, além de ser o mais importante, apresenta-se em quantidade bastante elevada. A fermentação é a principal fonte desse álcool que, quando conduzida sobre condições normais, pode gerar, paulatinamente, um acúmulo de aproximadamente 15% de etanol no vinho (RAYESS *et al.*, 2011; JACKSON, 2008; RIBÉAU-GAYON *et al.*, 2006).

Esse álcool primário realiza função seletiva no desenvolvimento de microrganismos, o que dá a levedura *Saccharomyces cerevisiae* certa vantagem por sua parcial insensibilidade ao etanol, garantindo-lhe dominância no processo fermentativo; fornece característica desinfetante, que combinada com a acidez, exerce grande influência sobre a estabilidade e potencial para envelhecimento ou guarda do vinho. Atua como solvente de diversas substâncias com características aromáticas, além de participar do odor característico do vinho, solvendo ainda, compostos de coloração, o que influi fortemente nas propriedades organolépticas dessa bebida alcoólica (RIBÉAU-GAYON *et al.*, 2006).

3.3.3 Compostos Fenólicos

De acordo com RIBREAU-GAYON *et al* (2006) esses compostos possuem grande importância enológica, pois se apresentam como substâncias determinantes na diferenciação dos vinhos tintos e brancos, devido à presença ou não de antocianinas. No vinho tinto, atuam

de maneira mais acentuada na cor, adstringência e corpo. Advêm de diferentes partes das uvas e são extraídos durante a vinificação. Sua estrutura é variável e dependente da idade do vinho na barrica ou no tanque ou na garrafa (ABE *et al.*, 2007; RIBÉAU-GAYON *et al.*, 2006). Apresentam ainda importante papel na saúde dos consumidores de vinho, exercendo atividades antioxidante, antiinflamatória, antimicrobiana e anticarcinogênica (ABE *et al.*, 2007).

Os compostos fenólicos podem ser classificados em flavonoides e não flavonoides. Dentre os primeiros estão às antocianinas, que estão presentes apenas em vinhos tintos, as flavonas, flavanonas, isoflavonas, flavonóis e flavanóis; e do segundo grupo fazem parte os ácidos benzoicos e seus derivados, e ácidos cinâmicos e seus derivados (ARCHELA e H., 2013; RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

3.3.4 Carboidratos

Os carboidratos, nas plantas, são formados a partir do gás carbônico e água pelo processo de fotossíntese. São moléculas importantíssimas na produção do vinho. Na forma mais simples, os monossacarídeos, são utilizados, via glicólise, para produção do álcool, o que caracteriza o vinho como bebida alcoólica. Contribuem também na formação do aroma e corpo do vinho (JACKSON, 2008; RIBÉAU-GAYON, GLORIES, *et al.*, 2006).

Quando estão na sua forma elementar, os hidratos de carbono são chamados genericamente de açúcares, que possuem, entre outras características, o sabor doce. Dentre os açúcares presentes nas uvas, a glicose e frutose são as hexoses mais importantes (RIBÉAU-GAYON, GLORIES, *et al.*, 2006), estão em concentrações que variam de 80 a 240 g/L. Algumas delas se polimerizam e formam a sacarose, um dissacarídeo que aparece em uma concentração de 10 g/L (JACKSON, 2008).

A quantidade de açúcares é fundamental para o metabolismo das leveduras, é da glicose e frutose que as *Saccharomyces cerevisiae* retiram a energia necessária para se desenvolverem e realizarem o processo de transformação do mosto em vinho (BARATA, MALFEITO-FERREIRA e LOUREIRO, 2012). Essas hexoses são totalmente consumidos pelas leveduras no processo de fermentação. Existem ainda, no mosto, porções de açúcares que as leveduras não conseguem fermentar, os açúcares não fermentescíveis ou residuais. No vinho de mesa fino seco, segundo a Portaria do Ministério da Agricultura nº 229/88, o teor de açúcares residuais não podem ultrapassar 5g/L de glicose.

Há também aqueles carboidratos mais complexos, os polissacarídeos, que resultam principalmente da solubilização de substâncias pécticas da casca e polpa da uva (RIBÉAU-GAYON, *et al.*, 2006).

3.3.5 Compostos Nitrogenados

Os vinhos tintos, quando comparados aos brancos, contêm uma concentração maior de componentes nitrogenados, por vezes, chega a ser o dobro. Tal quantidade reside na técnica enológica empregada para obtenção desse vinho, com temperaturas mais altas na maceração alcoólica, isso torna mais fácil à dissolução dos componentes azotados presentes na casca e sementes; também advindo da autólise das leveduras mortas (PEYNAUD, 1997; RIBÉAU-GAYON, *et al.*, 2006; TOGORES, 2011).

A essa fração azotada podemos incluir uma forma inorgânica e várias formas orgânicas. A concentração da primeira reflete diretamente na rapidez em que a fermentação se processa bem como no potencial fermentativo do mosto, os sais de amoníacos são a condição mais predominante dessa forma azotada. Na forma orgânica estão principalmente alguns aminoácidos, como a prolina, arginina, valina, lisina e metionina, alguns oligopeptídeos e polipeptídeos e várias proteínas de diferentes pesos moleculares.

3.3.6 Partículas Em Suspensão

Após a etapa de fermentação apresenta aspecto turvo, com grande número de partículas em suspensão como leveduras, bactérias, resíduos diversos das uvas, cristais de sais de tartarato, partículas amorfas, gomas, mucilagens e outras. Essas partículas são responsáveis pela turvação e suspensões ou coloides. São importantíssimas na vinificação, principalmente quando se trata de filtração do vinho e podem, ocasionalmente, aparecerem no produto final (PINTO, *et al.*, 2008; VERNHET e MOUTOUNET, 2002).

3.3.6.1 Leveduras

Na vinificação, as leveduras produzem uma grande diversidade de compostos, junto com o etanol como principal produto. Os metabólitos da fermentação contribuem com as características sensoriais e identidade do vinho, de modo que sua qualidade passa a depender do tipo e quantidade destes componentes (NETA, 2005; TOGORES, 2011).

Entre as várias espécies de leveduras que conduzem o processo de vinificação, a *Saccharomyces cerevisiae* é a que mais se destaca. Outras espécies como as *Brettanomyces*,

Kluyveromyces, *Schizosaccharomyces*, *Torulaspora*, *Zygosaccharomyces* e *Saccharomycodes*, também podem estar presentes durante a fermentação ou envelhecimento do vinho (JIMENEZ-CLEMENTE *et al.*, 2004; LONVAUD-FUNEL *et al.*, 2010; RAYESS *et al.*, 2011), sendo leveduras de contaminação.

No decorrer da fermentação alcoólica o número de leveduras pode atingir cerca de 10^7 – 10^8 células por mililitro. Com o fim da fermentação, as leveduras morrem, e a população viável cai consideravelmente, situando-se em cerca de 100/mL. Por possuírem um tamanho considerável, decantam com mais facilidade e podem ser removidas por operações de decantação e trasfega (TOGOIRES, 2011; LONVAUD-FUNEL *et al.*, 2010; RAYESS *et al.*, 2011).

3.3.6.2 Bactérias

O fato de o vinho oferecer um pH ácido (3,0 – 3,8) e ter uma considerável porção alcoólica, torna-o seletivo, e poucas espécies de bactérias são capazes de crescer. Se tratando de condições nutritivas e de temperatura do meio, são microrganismos mais exigentes, em relação às leveduras. As bactérias associadas à vinificação são basicamente as láticas e as acéticas (TORTORA, FUNKE e CASE, 2002; TOGOIRES, 2011; BARATA *et al.*, 2012).

As bactérias láticas são de extrema importância na enologia, principalmente para vinificação em tinto, têm um papel de conduzirem uma segunda fermentação, a malolática, que acontece no vinho tinto e em alguns brancos. Agem, portanto, na bioconversão do ácido málico em ácido lático. São do grupo das bactérias gram-positivas, facultativas quanto à presença de oxigênio e possuem tamanho pequeno, entre 0,5 e 1,0 μm (AVILA e DAUT, 1997; LONVAUD-FUNEL *et al.*, 2010; RAYESS *et al.*, 2011).

A população de bactérias ácido-láticas varia na ordem de 10^2 - 10^4 UFC/mL, cresce durante a fermentação alcoólica, atinge 10^5 UFC/mL, depois, devido à redução drástica dos nutrientes essenciais e toxicidade do meio provocado pelo crescimento das leveduras, ocorre um declínio acentuado do número dessas bactérias. Após a fermentação as *Oenococcus oeni* perfazem cerca de 80% das bactérias láticas que restaram no vinho (LONVAUD-FUNEL *et al.*, 2010; TOGOIRES, 2011).

As acéticas são consideradas microrganismos de adulteração, indesejáveis em vinhos, aumentam a concentração de ácido acético, o que leva a um aumento na acidez volátil, conferindo característica ruim a bebida. Pertencem ao grupo das gram-negativas e seu crescimento está estritamente associado à condição de aerobiose. As *Acetobacter* são a espécie mais encontrada (LONVAUD-FUNEL *et al.*, 2010).

3.3.6.3 *Cristais de tartarato*

No seu estado natural, em quaisquer vinhos, inevitavelmente, haverá a presença de íons, o que é considerado normal pois os mesmos são classificados como soluções supersaturadas e, portanto, instáveis (RIBÉAU-GAYON *et al.*, 2006). Com a formação do álcool durante a fermentação alcoólica, a solução entra em um nível crítico de supersaturação e os cátions K^+ e Ca^{2+} tendem a se associarem com o ácido tartárico e salinificam, formando principalmente cristais de bitartarato de potássio, tartarato de potássio e tartarato de cálcio. O que ocasiona o aparecimento de um precipitado no fundo das garrafas quando armazenadas à temperaturas mais baixas (PEYNAUD, 1997; RAYESS *et al.*, 2000; RIBÉAU-GAYON *et al.*, 2006).

O fenômeno da cristalização dos sais é espontâneo e se desenrola sob condições de temperaturas baixas. Para evitar que esse evento ocorra no produto já engarrafado, os vinhos são submetidos a uma operação denominada estabilização a frio, onde, antes do engarrafamento, o vinho é exposto a condições de frio artificial para que haja ocorrência da cristalização, precipitação e decantação de boa parte dos sais (ANDRADE, 2012). Este tipo de tratamento é justificado pelo fato destes sais serem indesejáveis pelo consumidor, apesar de não interferirem na qualidade geral do produto (RIBÉAU-GAYON, *et al.*, 2006; ANDRADE, 2012).

3.3.6.4 *Agregados colóidais*

No vinho, aos coloides são incluídos as proteínas e taninos condensados, polissacarídeos neutros, tais como pectinas e gomas, e também polímeros mais complexos como as glicoproteínas de origem microbiana (RIBÉAU-GAYON *et al.*, 2006). Estes agregados são responsáveis por alterações físico-químicas no vinho, alterando principalmente a qualidade visual, como também, quando em contato por períodos prolongados, conferem aromas e sabores estranhos ao vinho (RAYESS *et al.*, 2000; RIBÉAU-GAYON *et al.*, 2006; PINTO *et al.*, 2008).

3.4 IMPORTÂNCIA DA FILTRAÇÃO

3.4.1 Filtração e clarificação do vinho: tendências tecnológicas através da prospecção de documentos de patente

Considerada como sendo uma prática enológica lícita (BRASIL, 1988), e vanguarda à grande competição nos mercados, as vinícolas têm buscado, soluções para a colocação de seus produtos e expansão de seus comércios. Além do mercado interno, as oportunidades nos mercados estrangeiros com o objetivo de ganhar e sustentar vantagens competitivas, também estão sendo visadas. A essa decisão, são envolvidos um crescente comprometimento de recursos de todos os tipos (ZEN, 2012).

As operações de clarificação e/ou de filtração apresentam-se como soluções para um mercado cada vez mais competitivo e um público consumidor cada vez mais exigente, além do vinho requerer essas operações. Togores (2011), diz que, no processo histórico, a filtração tem sido considerada como uma operação necessária para alcançar a qualidade em vinhos. Assim, para o vinho ser comercializado, deve apresentar melhor limpidez possível antes do engarrafamento, evitando futuras precipitações. Para tanto, são submetidos à clarificação por colagem, sucedida por filtração (PINTO, BARROS, *et al.*, 2008; VERNHET e MOUTOUNET, 2002).

Por filtração entende-se a passagem do vinho por um meio poroso muitas vezes seletivo, onde não é permitido a passagem de partículas sólidas, ou seja, é um procedimento mecânico cujo objetivo é reter as substâncias colmatantes, em suspensão ou não, geradas nos diversos processos de elaboração do vinho (PEYNAUD, 1977). Consiste no transporte do vinho turvo através de uma camada filtrante com poros muito pequenos, com isso, as partículas e impurezas, que estão em suspensão, são retidas nessa camada, passando apenas o vinho límpido (RAYESS, ALBASI, *et al.*, 2011).

Os clarificantes consistem em substâncias que são intencionalmente adicionadas ao vinho, essas devem ser previstas em legislação, capazes de coagular e produzir flocos maiores, esses grumos sedimentam e arrastam consigo as partículas que causam a turvação e clarificam o vinho (BINDON, HOLT, *et al.*, 2014). São chamados de colas, genericamente, e por regra geral, são proteínas. Esse procedimento é feito desde os tempos antigos e sempre foi preferível o uso de produtos naturais como leite, clara de ovo, sangue (PAYUDE, 1977). Atualmente gelatinas, albuminas, caseínas e bentonita também são exemplos de clarificantes utilizados.

Na área tecnológica, a necessidade de estudos prospectivos é evidente e promissora para qualquer projeto de desenvolvimento. As recentes mudanças no comportamento, saúde e direcionamento da economia, ocorridas principalmente nas duas últimas décadas, indicam que ainda há um longo caminho a ser percorrido, o que torna necessária a utilização de mecanismos alternativos que orientem o futuro. O estudo de prospecção tecnológica é um desses caminhos e é considerado uma ótima ferramenta para busca de oportunidades de mercado (DICKEL, *et al.*, 2015).

A pesquisa por prospecção tecnológica designa atividades de prospecção centradas nas mudanças tecnológicas, em mudanças na capacidade funcional ou no tempo e significado de uma inovação (AMPARO *et al.*, 2012). Visa incorporar informação ao processo de gestão tecnológica, tentando prever possíveis estados futuros da tecnologia ou condições que afetam sua contribuição para as metas estabelecidas.

3.4.1.1 *Procedimento metodológico de prospecção*

Para a obtenção de dados atualizados referentes aos documentos de patentes e propriedade intelectual relacionados à filtração ou clarificação do vinho, foram realizadas consultas nos bancos de dados de patentes. A busca é gerida pela utilização de palavras ou expressões-chave sobre o assunto a ser prospectado. Para isso foram empregados os termos em inglês para a pesquisa avançada (*Advanced Search*) no Escritório Europeu Espacenet (EPO), Assim foram utilizadas as palavras ou expressões-chave e suas combinações: **“clarification of wine”, “filtration of wine” e “wine filtration”¹**.

A pesquisa avançada (*Advanced Search*), na base de dados europeia, foi escolhida pois compreende uma coleção completa de pedidos de patentes em mais de 80 países, incluindo os pedidos de patentes nacionais, Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), norte americanos, *United States Patent and Trademark Office (USPTO)* e via *Patent Cooperation Treaty (PCT)*.

Os dados coletados nos documentos de patentes foram tratados e discutidos pela análise de relevantes informações extraídas destes documentos, permitindo traçar um perfil superficial dos depositantes, ressaltando os principais países detentores destas tecnologias, principais áreas de aplicação, evolução dos depósitos nos últimos anos, entre outros aspectos.

¹ Tradução das palavras-chave utilizadas: *clarification of wine* – clarificação do vinho; *Filtration of wine* – filtração do vinho; *wine filtration* – filtração do vinho.

3.4.1.2 *Informações colhidas e discussão*

Após as buscas efetuadas nos escritórios europeu (Espacenet – EPO), brasileiro (INPI) e norte-americano (USPTO), foram totalizados 27 (vinte e sete) documentos de patentes. Aos quais, conforme Tabela 1, podemos observar que quase todas as patentes estão depositadas no EPO.

Tabela 1: Número de documentos de patente por palavra-chave

Palavras-chave	USPTO	EPO
“clarification of wine”	0	2
“Filtration of wine”	0	1
“Wine filtration”	1	23
Total	1	26
	27	

Após essa etapa, um documento de patente foi desconsiderado da análise, uma vez que aparece em duplicidade nos dados coletados. Não existem depósitos realizados no banco de dados do INPI para essa pesquisa. Os resultados foram tratados e serão expressos seguidamente.

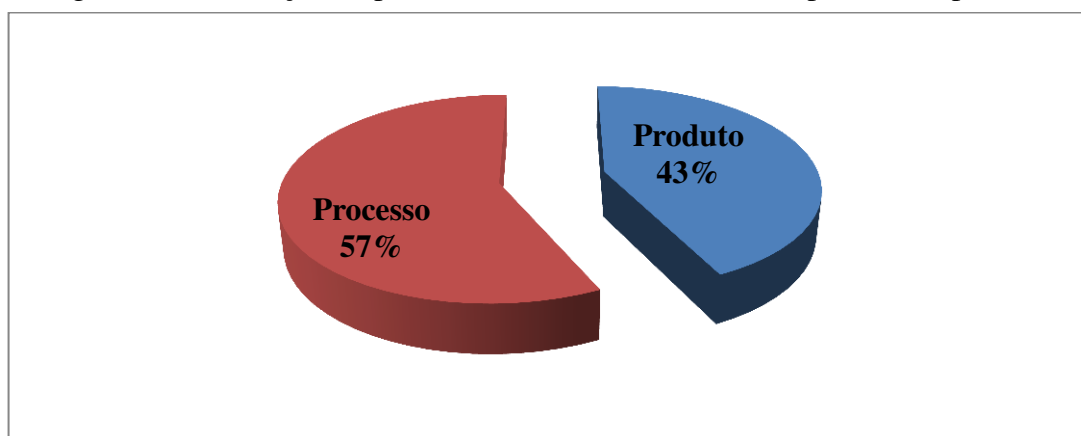
3.4.1.3 *Objetos nas Patentes depositadas*

Das 26 (vinte e seis) patentes restantes, pouco mais da metade (16), referem-se à metodologia de processos, enquanto 12, aplicam-se a produtos. O fato do total desta análise ser 28 (16+12), que é um número maior que a quantidade de patentes encontradas (26), ocorre porque alguns documentos apresentam tanto inovação em produto quanto em processo.

A adoção de metodologias e/ou produtos que retirem total ou parcialmente as substâncias, na prática, são de grande importância, pois fornecem, além de uma cor com o mínimo de turbidez possível, vinhos com uma estabilidade maior (STANKOVIC *et al.*, 2004).

O vinho é um meio muito rico e complexo, formado por vários componentes dentre eles, coloides, ácidos, microrganismos, precipitados orgânicos, sais, glicosídeos, pigmentos, vitaminas, compostos fenólicos, etc. (BINDON, HOLT, *et al.*, 2014; RAYESS, ALBASI, *et al.*, 2011 ; VERNHET e MOUTOUNET, 2002). A Figura 2, mostra a relação entre o número de patentes e processos.

Figura 2: Distribuição de patentes de acordo com o critério processo x produto.

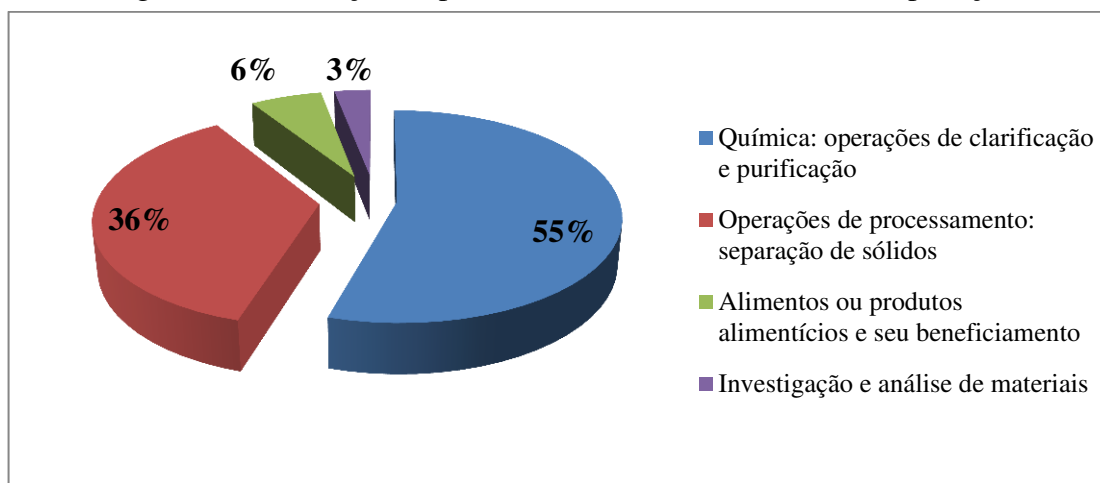


3.4.1.4 Áreas de aplicação das tecnologias

O vinho bruto apresenta três grupos de partículas com tamanhos variados. Os solutos, incluindo os íons, ácidos orgânicos e compostos fenólicos, têm tamanho menor que 1 nm; os coloides, formados por polissacarídeos, compostos fenólicos polimerizados e agregados coloidais, estão entre 1nm e 1 μ m de tamanho; outras partículas, que compreendem algumas leveduras e bactérias que ficaram, detritos celulares, agregados coloidais, e cristais de tartarato de potássio, com tamanhos acima de 1 μ m (NETA, 2005; RAYESS, ALBASI, *et al.*, 2011).

A Figura 3 mostra que dentre as áreas de aplicação que as patentes depositadas abrangem, a maior área refere-se à química, mais especificadamente, na classe de purificação e clarificação de substâncias. Ainda com grande destaque, de acordo com a Figura 3, estão às operações de processamento, mais especificadamente, as operações de separação de sólidos. Segundo Pinto *et al* (2008), os produtores de vinho utilizam, para a separação sólido-líquido, tecnologias tradicionais: como a centrifugação, filtros de placas de celulose, filtros de terra diatomácea e utilização de aditivos clarificantes ou agentes de floculação. Esses procedimentos são realizados para que o vinho ganhe limpidez. Peynaud (1977a) e Rayess (2000) relatam que a turbidez alterada do vinho pode influenciar negativamente nas suas características sensoriais, pois as partículas em suspensão interferem na degustação, podem passar sabores e aromas ruins pela sua hidrólise e frequentemente é sinal de algum problema na conservação ou deficiência nos processos de filtração e/ou clarificação.

Figura 3: Distribuição de patentes de acordo com as áreas de aplicação



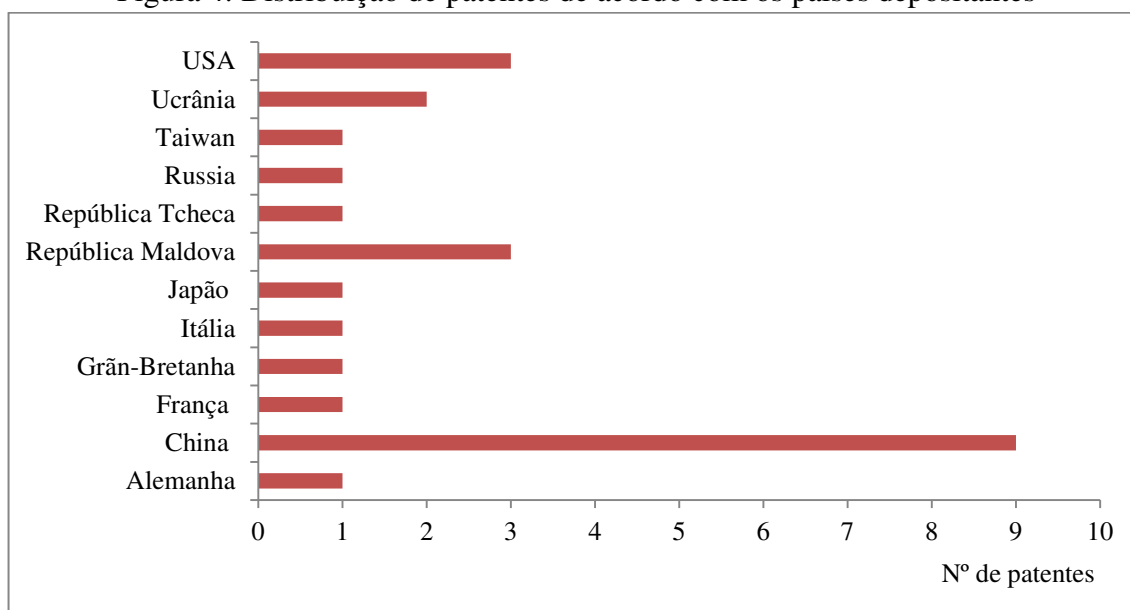
3.4.1.5 Países depositantes

A China apresentou a maior titularidade das patentes depositadas (Figura 4). Isto pode estar associado ao fato da China ter usado melhor o sistema internacional de patentes, com um forte aumento de pedidos de patente, segundo a Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI).

Em 2006, a China pediu o registro de 3.910 patentes internacionais, um aumento de 56,8% em comparação ao ano anterior. O notável aumento dos índices nesse ano reside no incentivo à inovação e à tecnologia nacional como prioridades no 11º Plano Quinquenal, que vigorou a partir do segundo semestre de 2006. O país tem investido 1,23% do seu Produto Interno Bruto (PIB) em pesquisa e desenvolvimento e o plano é aumentar para 2,5% em 2025. O EUA, referência nessa área, dedicam 20,76% do PIB para esses fins (REVISTA MACAU, 2006).

Vale ressaltar que o número alto de depósitos (Figura 4) de patentes não traduz exatamente como sendo uma sociedade inovadora, uma vez que a inovação só acontece quando a mesma sociedade absorve as tecnologias fazendo uso das mesmas. Paralelamente, um reduzido número de patentes não indica que o sistema de patentes do país seja ineficaz.

Figura 4: Distribuição de patentes de acordo com os países depositantes

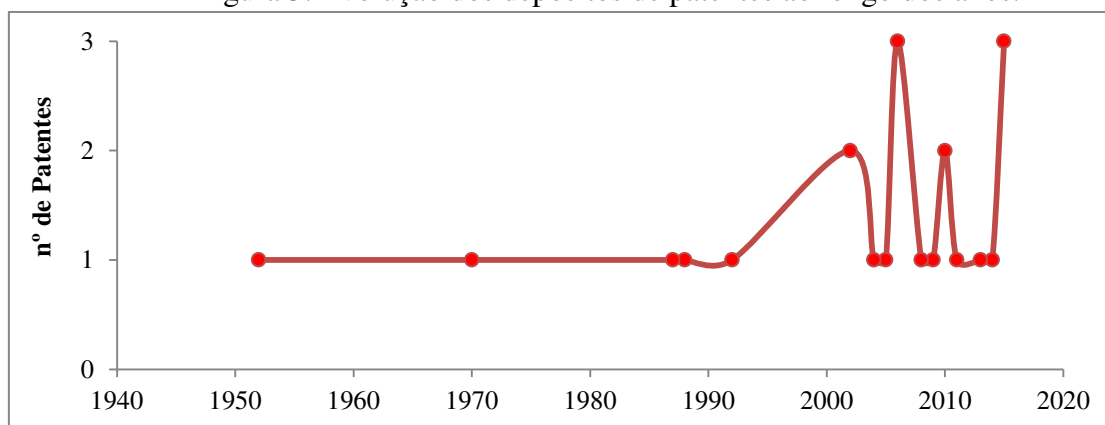


3.4.1.6 Depósitos ao longo dos anos

Apesar do vinho ser uma bebida milenar, o primeiro pedido de patentes relacionado à filtração ou clarificação foi depositado em 1952, como pode ser visto na Figura 5. Trata-se de uma patente que descreve um procedimento de filtração do vinho. A patente, US2596392 (A), tem titularidade nos EUA e foi depositada por Fessler Julius H. a qual também pertence à titularidade.

O número de documentos de patentes quase não se alterou por vários anos, isso, de maneira nenhuma, reflete os avanços nas áreas de filtração e clarificação de vinhos. Muitas vezes a tecnologia ou métodos empregados são depositados com títulos diferentes das palavras-chaves utilizadas.

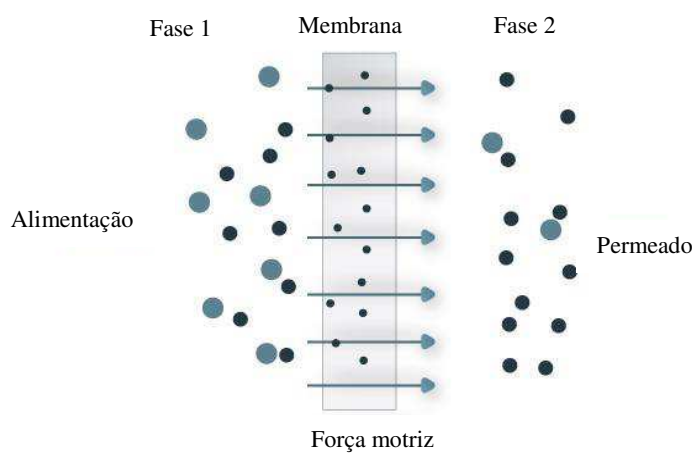
Figura 5: Evolução dos depósitos de patentes ao longo dos anos.



3.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Na Tecnologia de Alimentos a separação sólido-líquido é uma operação muito frequente. Ela está presente na indústria de sucos de frutas, bebidas alcoólicas, leite e derivados, óleos vegetais, entre outros. Trata-se do transporte de uma mistura heterogênea, contendo um sólido e um líquido, através de um meio poroso com auxílio de um gradiente de pressão, onde, o sólido fica retido e o líquido permeia o filtro. O componente que fica retido no meio filtrante constitui o resíduo, torta, ou ainda o concentrado, e o que passa por esse recebe o nome de filtrado ou permeado. Geralmente, nesses setores, o líquido é a porção que mais interessa. Observemos a Figura 6:

Figura 6: Esquema de visualização do processo de filtração



Fonte: (MULDER, 1991).

Dentre os processos de separação sólido-líquido, onde são utilizadas membranas, estão a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise (HABERT *et al.*, 2006). Sendo que, em processos com vinhos a utilização da microfiltração vem se tornando promissora na substituição dos métodos convencionais. Essa tecnologia é usada para melhorar a qualidade não só do vinho, como de outras bebidas (SEGUENKA *et al.*, 2014).

As principais vantagens da utilização dos processos de separação por membranas são a alta seletividade, a simplicidade de escalonamento, fácil associação a outros sistemas de filtração, permitem a obtenção de permeado com características específicas, de simples condução e que ainda possibilita associação a outros sistemas. Dentre as desvantagens o auto custo, quando comparado a técnicas convencionais, é um dos maiores gargalos dessa tecnologia (SILVA e LIRA, 2014).

O processo convencional de filtração do vinho, quando a vinícola utiliza, geralmente é por meio da utilização de terra de diatomácea, associado ou não a membranas. Algumas indústrias utilizam técnicas de osmose ou eletrólise para prevenir a aparição de cristais de tartarato e bitartarato (PINTO *et al.*, 2008). As terras de diatomáceas classificam-se como produtos perigosos devido à presença de sílica cristalina, que pode causar irritação dos olhos e vias respiratórias. Apresentam ainda um impacto negativo no meio ambiente (RAYESS *et al.*, 2011). Depois de utilizadas, as terras, só devem ser descartadas quando realizado um tratamento, pois constituem fonte de contaminação.

A filtração por membranas tem aparecido como uma tecnologia promissora para este propósito, devido à sua capacidade em realizar a clarificação/filtração/higienização em uma etapa simples em operação contínua (URKIAGA *et al.*, 2002).

A operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão de obra (SILVA, 2015). Nessa operação é usada bomba para pressurizar o afluente, direcionando-o ao canal de alimentação do módulo. Nesse mesmo canal, antes da entrada das membranas, é utilizado um *by-pass* com intuito de regular a pressão no canal de alimentação. Um outro canal é posicionado nas saídas do módulo de membrana para recolher o permeado, que geralmente sai a pressão atmosférica. Para remoção dos sólidos que se acumulam na superfície das membranas são implementadas diferentes tecnologias de acordo com o tipo de módulo e limpeza requerida.

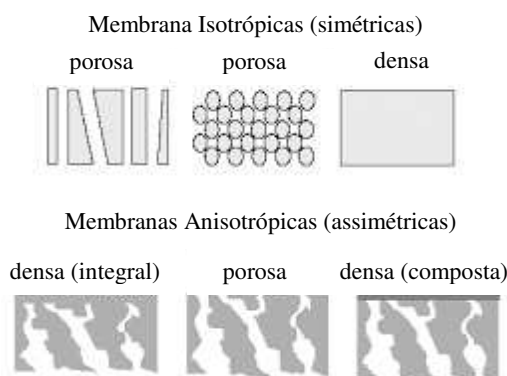
3.5.1 Membranas Cerâmicas (MC)

Como abordado anteriormente, as membranas são uma barreira que separam duas fases, restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies presentes na fase. Possuem particularidades no tocante à composição, origem, estrutura e morfologia. Podem ser classificadas como naturais ou biológicas e sintéticas, orgânicas ou inorgânicas. As biológicas são as membranas encontradas em nosso organismo, realizam função de seleção de diferentes substâncias. As inorgânicas são as advindas de materiais cerâmicos, carbônicos, de vidro ou metais, são as que apresentam melhor funcionalidade em processos industriais de filtração. As membranas orgânicas são as fabricadas a partir de polímeros orgânicos, como papel. Todas apresentam vantagens e desvantagens relativas que vão variar de acordo com o processo e necessidade em questão (SILVA e LIRA, 2014).

Quanto a estrutura elas podem ser divididas em simétricas ou isotrópicas e assimétricas ou anisotrópicas. As simétricas são as que apresentam estrutura uniforme ao longo de toda a espessura, já as assimétricas ou anisotrópicas possuem uma estrutura variável ao longo da

espessura. Na sua morfologia (Figura 7), podem ser densa ou porosa, podendo apresentar quaisquer das estruturas tratadas anteriormente:

Figura 7: Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT *et al.*, 2006).



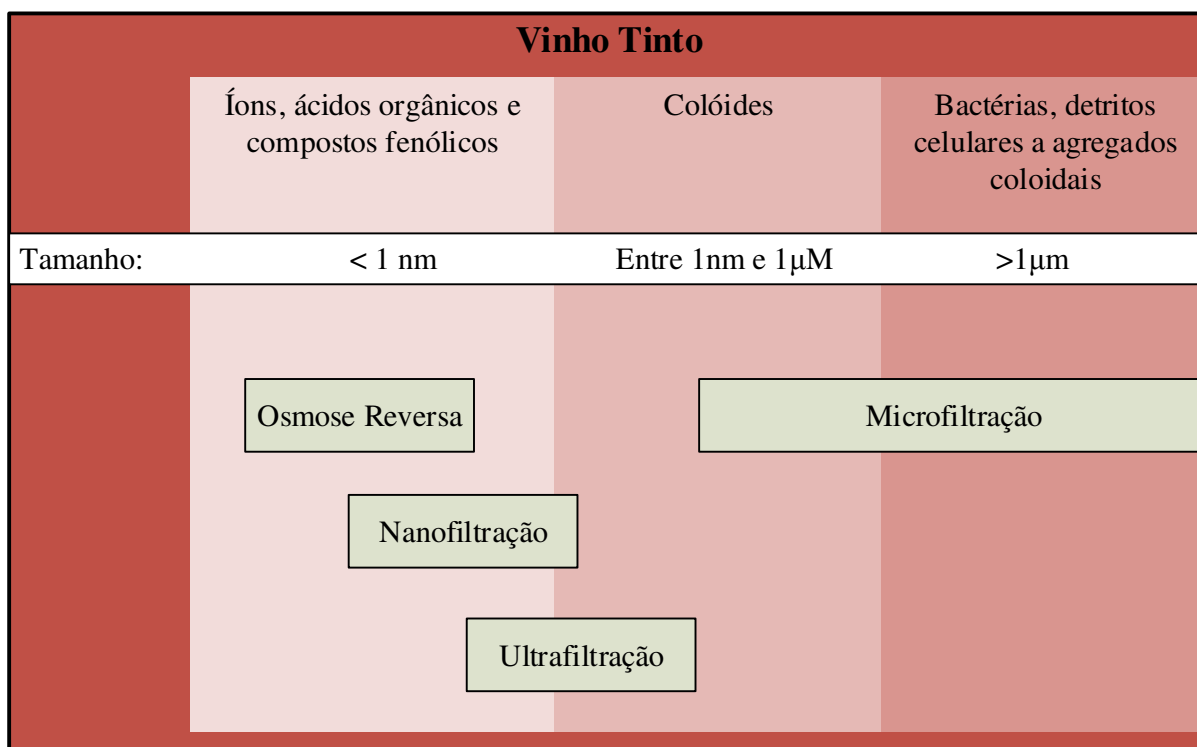
As membranas cerâmicas são de estrutura anisotrópica e morfologia que varia entre porosa e densa composta. São de grande interesse em processos de separação em virtude da estabilidade química e térmica mais altas, em comparação às membranas poliméricas. Conseguem realizar filtração em temperaturas superiores a 500°C e em valores de pH de 1 a 14, além de filtrarem substâncias das mais diversas naturezas. Podem ser limpas com substâncias químicas agressivas, solventes orgânicos ou vapor de água quente em refluxo (BENFER *et al.*, 2001).

Para que ocorra a separação, é necessário que os componentes da mistura transpassem a membrana. Existem três formas básicas de transporte de massa: transporte ativo, passivo e transporte facilitado. Quando falamos de membranas cerâmicas, o transporte passivo é o que se pronuncia, onde a membrana age como uma barreira física, onde todos os componentes da solução heterogênea são transportados com a ajuda de uma forma motriz. A seletividade desse transporte ocorre de acordo com a dimensão do componente (MACEDO, 2014).

Exclusão por tamanho, diferença no coeficiente de difusão, diferença de carga elétrica, diferença na solubilidade, diferença na adsorção e/ou reatividade sobre superfícies, são os diferentes mecanismos de permeação que as membranas possuem (MAIA, 2006). Em se tratando de vinhos, o mecanismo de separação é dado por exclusão por tamanho das partículas diversas encontradas. Desta forma, a aplicabilidade da membrana é em função do diâmetro de seus poros.

Por meio da Figura 8 podemos observar que as membranas de microfiltração são adequadas ao tratamento de filtração em vinhos tintos, visto que abrangem praticamente todos os componentes que precisam ser separados.

Figura 8: Relação tipo, tamanho e processo de filtração possíveis (Adaptado: SILVA, 2015).



Membranas de microfiltração apresentam poros bastante pequenos, de forma que há uma significativa perda de vazão. É necessário escolher o momento, ponto na linha de produção, certo para realizar o processo de filtração, evitando reduções drásticas de vazão.

O processo de separação por membranas cerâmicas vem sendo cada dia mais aceito, fato que reside nas várias vantagens que esse tipo de membrana possui como, dentre elas destacam-se:

- Estabilidade Química: podem ser aplicadas em ambientes hostis, pois são altamente resistentes e atuam com ampla faixa de pH se comparadas com as membranas poliméricas, que sofrem degradação em meio ácido ou na presença de solventes orgânicos (SILVA e LIRA, 2006);
- Estabilidade Biológica: Os materiais cerâmicos são imunes aos ataques biológicos (SILVA, 2009);
- Resistência a altas temperaturas: As membranas cerâmicas podem ser empregadas em temperaturas bem mais elevadas como nos processos de separação de gases, especialmente em combinação com reações químicas, onde a membrana é usada como barreira seletiva para remover um dos componentes formados (SILVA, 2015);
- Longa vida operacional: Apesar da sua constituição apresentar um material frágil e quebradiço, as membranas cerâmicas, quando manuseadas cuidadosamente e

observada à manutenção preventiva adequada, apresentam um tempo de vida útil bem mais elevado que as membranas poliméricas (SILVA, 2015);

- **Facilidade de Limpeza:** Especialmente em processos como microfiltração e ultrafiltração é comum ocorrer o fenômeno de entupimento dos poros “*foullings*”. As obstruções nos poros das membranas provocam um decréscimo rápido no fluxo, fazendo-se necessárias limpezas constantes. As membranas cerâmicas permitem a utilização de todos os tipos de agentes de limpeza, e ainda o processo de retrolavagem, que consiste em direcionar o fluxo no sentido contrário ao do processo normal de funcionamento do sistema (SILVA, 2015).

3.5.2 Microfiltração de vinho

Após as fermentações, alcoólica e/ou malolática, a filtração geralmente é realizada com o acompanhamento de componentes clarificantes (STANKOVIC *et al.*, 2004; FILHO, 2010). A microfiltração simplifica significativamente esse processo, uma vez que realiza clarificação, estabilização e a esterilização do vinho, operações distintas e de igual importância, numa única etapa, eliminando assim o auxílio de substâncias clarificantes e matérias de filtração (terras de diatomáceas). Esse processo de filtração refere-se a filtrações que utilizam membranas porosas para separação de partículas em suspensão com diâmetros que variam entre 0,1 e 5,0 μm (NETA, 2005; PINTO *et al.*, 2008).

A eliminação dos custos do trabalho e economia de tempo, redução de perda de vinho e de energia por combinação de vários tratamentos em uma única operação e redução e eliminação de agentes de clareamento, são as principais vantagens da utilização de microfiltração. Porém é necessária a observação de parâmetro de operação, uma vez que a escolha correta desses parâmetros trará sucesso a microfiltração (SEGUENKA *et al.*, 2014).

3.5.3 Comportamento do Fluxo

Nos processos de filtração com membranas, quando a pressão é usada como força motriz, geralmente o fluxo de permeado varia conforme o tempo. Aspectos relacionados à deterioração da membrana, à polarização de concentração e à sujidade ou *fouling*, quase sempre, causam alteração no desempenho da membrana. Esses aspectos são inerentes à operação de filtração e, costumeiramente, conduzem a uma redução significativa do fluxo de permeado.

Quase não se observa deterioração de natureza química nas membranas cerâmicas (MAIA, 2006; STANKOVIC *et al.*, 2004; PINTO *et al.*, 2008). Por outro lado, os agentes físicos: pressões elevadas, que conduzem a uma compactação dos poros e; temperaturas não controladas podem conduzir a alterações responsáveis pela deterioração que são irreversíveis (MAIA, 2006).

A polarização por concentração se dá, quando, na formação de um gradiente de concentração de partículas junto à superfície da membrana, cria uma resistência adicional à transferência de massa. Este gradiente forma-se devido à retenção parcial dos solutos, ou à permeação preferencial de solvente, conduzindo assim à acumulação de material na superfície da membrana. Esse processo é um processo reversível, e pode muitas vezes ser minimizada, ou até mesmo eliminada, por alteração dos parâmetros operacionais levando a uma dispersão dos solutos armazenados à superfície da membrana, diminuindo o gradiente de concentração (SILVA, 2015).

A incrustação ou *fouling* leva a uma diminuição gradativa do permeado e pode ser caracterizado como um fenômeno reversível ou irreversível, provocado por interações físico-químicas entre a membrana e vários componentes da alimentação. Ainda, a relação do tamanho do poro, dimensão do componente e gradiente de pressão, estão diretamente ligados ao fluxo da membrana (MULDER, 1991; BENFER, POPP, *et al.*, 2001).

3.5.4 Parâmetros de controle e Eficiência da MC

Segundo Habert *et al.* (2006); Pinto *et al.* (2008) os parâmetros que influenciam no processo de filtração com membranas cerâmicas obedecem certa generalidade, observemos:

- Condições operacionais - pressão transmembranar, temperatura, velocidade de escoamento, fator de concentração;
- Propriedades físicas do fluido - viscosidade, densidade, massas molares e difusividades na membrana dos componentes presentes;
- Características intrínsecas da membrana - tortuosidade, tamanho, distribuição dos poros e natureza química.

As propriedades que determinam o desempenho ou a eficiência de uma membrana são alta seletividade e fluxo permeado: boa estabilidade mecânica, térmica e química sob as condições de operação; baixa tendência à formação de incrustações e boa compatibilidade com o ambiente de operação.

Fatores como polarização por concentração, resistência intrínseca da membrana, formação da camada gel, a adsorção de solutos na parede dos poros ou na superfície da membrana e a obstrução de poros, podem contribuir como resistência adicional à permeação.

Assim, pelo modelo das resistências em série, o fluxo de permeado, J , virá, em função da pressão aplicada, ΔP :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_T} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

- ΔP : Pressão aplicada;
- μ : Viscosidade da solução que permeia a membrana;
- R_T : Resistência total ao fluxo através da membrana.

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

Onde:

- R_m , R_{cp} e R_f são respectivamente: resistência hidráulica da membrana, a associada à camada de polarização de concentração e da resistência devida ao *fouling*.

Em sequencia, a (Equação 3, trará uma noção acerca da retenção que a membrana realiza sobre partículas e também sobre os componentes físico-químicos e microbiológicos da substância:

$$R = \frac{(c_a - c_p)}{c_a} = 1 - \frac{c_p}{c_a} \quad (\text{Equação 3})$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS DE VINHOS

Nos ensaios efetuados foram utilizados vinhos produzidos na Região do Vale do Submédio Rio São Francisco, classificados em vinhos tintos finos de mesa, de acordo com a Lei n. 10.970 de 12 de novembro de 2004 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. As amostras utilizadas foram doadas pelas vinícolas da região quando estavam em fase de estabilização a frio.

Essa estabilização a frio acontece quando os vinhos já sofreram fermentações alcoólica e malolática, e está sendo induzido a formação antecipada de cristais de tartarato e bitartarato, assim como o aguardo a decantação de boa parte dos sedimentos que o vinho ainda carrega. Nessa fase o vinho é considerado bruto e ainda passará por operações de trasfega e filtração até chegar à etapa de guarda, engarrafamento ou corte e posterior engarrafamento (RIBÉAU-GAYON, GLORIES, *et al.*, 2006; AMARANTE, 2010; TOGORES, 2011).

Foram utilizadas amostras comerciais e experimentais de acordo com a Tabela 2:

Tabela 2 – Relação de Amostas, códigos e locais de coleta.

Tipo de mostra	Código da amostra	Local da produção
Vinho gota*	Amostra 1	Vinícola A
Vinho prensa*	Amostra 2	Vinícola A
Vinho Ruby Cabernet*	Amostra 3	Vinícola B
Vinho Sirah**	Amostra 4	Laboratório de Enologia da EMBRAPA SEMIÁRIDO

*Vinho comercial; **Vinho experimental.

A Vinícola “A” não revelou a casta de procedência das amostras doadas, a informação foi considerada confidencial. Tal ocorrência não compromete a pesquisa baseado no fato que sempre, qualquer casta de uvas proporcionará um vinho onde sempre haverá substâncias sedimentadas e/ou em suspensão durante sua fase de elaboração, bastando, essa informação para o presente estudo.

A Amostra 1, obtida pelo escorrimento natural do mosto em fermentação, vinho gota ou flor, é caracterizado por ser um vinho com menos partículas em suspensão; a Amostra 2, devido ao seu processo de obtenção (a prensagem) possui uma quantidade bem maior de sedimentos e/ou substâncias particuladas em suspensão; a Amostra 3, vinho monovarietal,

obtido de uma única casta de uvas, aguardava apenas a filtração final para posterior engarrafamento; e a Amostra 4, também um vinho monovarietal, foi produzido para fins de pesquisa no Laboratório de Enologia da EMBRAPA Semiárido.

Todas as amostras foram coletadas em um único dia e armazenadas em câmara fria a 5°C, exceto a amostra experimental que já se encontrava armazenada no local do estudo na dada temperatura.

O processo de produção, genericamente, obedeceu aos mesmos preceitos, passando pelas etapas produtivas descritas no item 3.2 deste trabalho. Neste estudo não foi considerado o modo ou técnicas de vinificação, considerada essencial apenas o fato do vinho ainda necessitar do procedimento de filtração para ser finalizado.

A amostra 4 foi escolhida, inicialmente, por existir maior volume disponível para caracterização da membrana cerâmica (MC), visto que a produção dessa amostra é exclusiva para estudo e não para fins comerciais.

4.2 MEMBRANAS CERÂMICAS E SISTEMA DE MICROFILTRAÇÃO

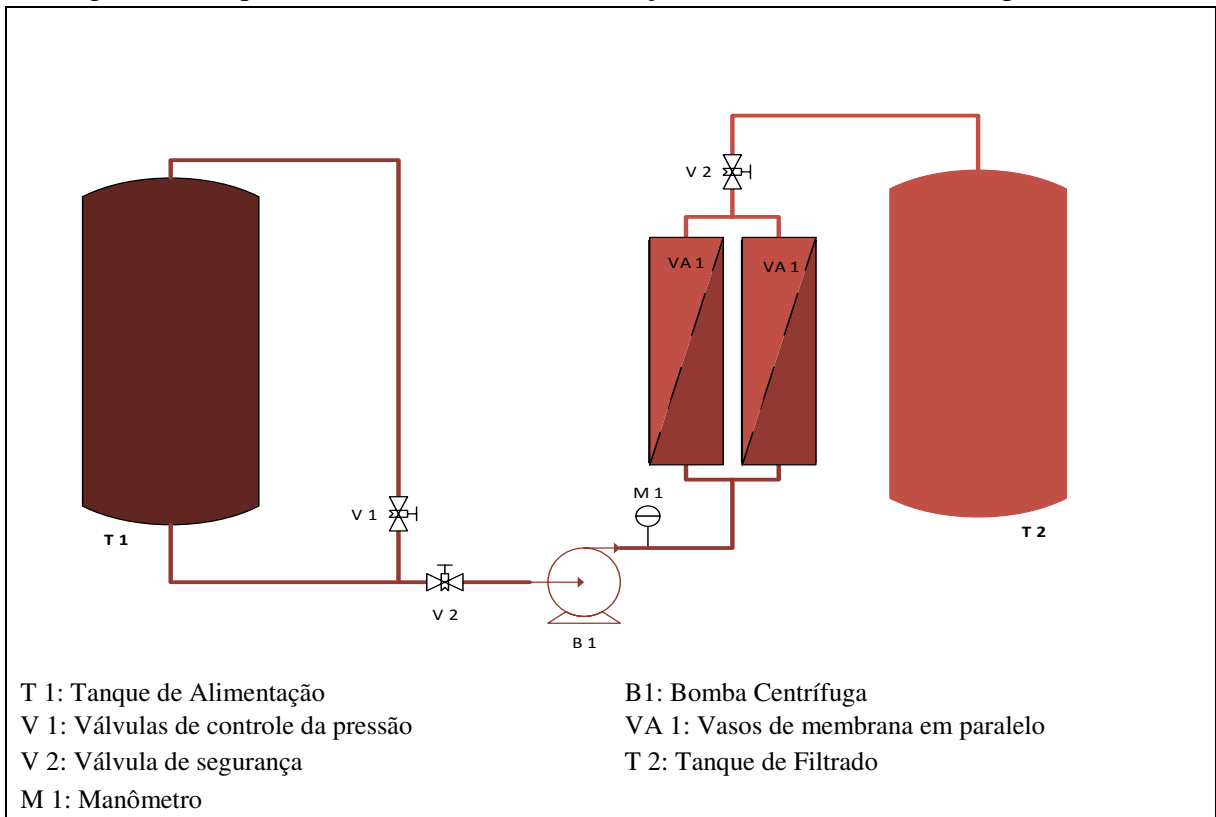
Os ensaios de microfiltração foram realizados no sistema experimental de filtração conforme Figura 9, com a utilização de Membrana Cerâmica, descrita na Tabela 3.

A membrana, assim como o sistema de filtração, foram desenvolvidos no Laboratório de Membranas Cerâmicas – LABCEM e no Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES, respectivamente, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Tabela 3 – Características da Membrana Cerâmica.

Membrana MR1-20	
Formato	Cilíndrico com um canal
Constituição	Alumina e argila
Porosidade	≅ 40%
Tamanho de poro	0,5 – 0,9 μm
Diâmetro Interno (Di)	2,2 – 2,3 cm
Comprimento (L)	20 cm

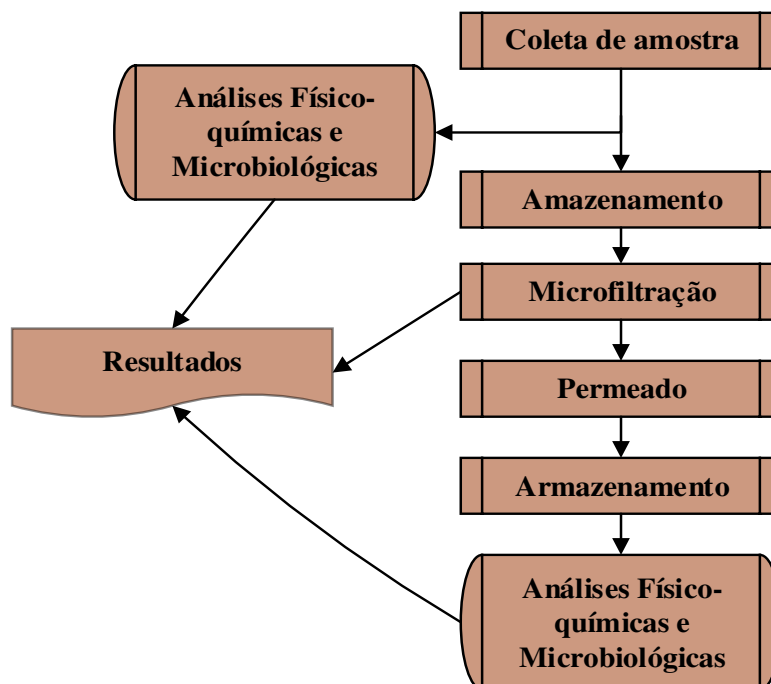
Figura 9 – Esquema do sistema de microfiltração utilizado nos ensaios experimentais.



4.3 CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO

O procedimento experimental está descrito na Figura 10 e contempla seguintes etapas.

Figura 10: Fluxograma do procedimento experimental



4.4 ENSAIOS DE MICROFILTRAÇÃO E LAVAGEM DO SISTEMA

Os ensaios de microfiltração (Figura 9) foram conduzidos sobre diferentes condições de operação com o objetivo de avaliar os efeitos que essas conjunções exerceram sobre a qualidade do permeado, o vinho filtrado. Considerou-se as pressões de trabalho descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Pressões utilizadas para cada ensaio

Ensaio	Pressão de trabalho
Ensaio A	0,5 bar
Ensaio B	1,0 bar
Ensaio C	1,5 bar

Os testes foram realizados com recirculação de concentrado durante um tempo aproximado de 60 minutos à temperatura de 20 – 25°C. As pressões foram mantidas no decorrer de todos os ensaios e a cada 5 minutos foram coletadas amostras para o cálculo do fluxo e análises físico-químicas de controle.

Ao final dos ensaios as membranas foram retiradas do sistema e submetidas a um procedimento simples de lavagem para remoção das substâncias sólidas dispersas no vinho que ficaram aderidas a elas.

O programa de lavagem consistiu em submergir as membranas em água deionizada a temperatura ambiente (25°C) por 15 minutos em aparelho de ultrassom. Em seguida, a água deionizada fria era trocada por água deionizada a 50°C e as membranas retornavam a submersão no aparelho de ultrassom por mais 15 minutos. Terminados os tempos em água fria e quente, as membranas seguiam para secagem em estufa a 100 °C.

O sistema também foi limpo com água deionizada a temperatura ambiente (25°C), inicialmente sem recirculação, logo após 5 minutos, o sistema era mantido sob recirculação por cerca de 10 minutos.

4.5 METODOLOGIA DE ANÁLISE

Foram realizadas análises físico-químicas e microbiológicas antes e após a microfiltração das amostras, procurando identificar os parâmetros mais influenciados pelo processo. Os valores encontrados foram comparados com valores fixados à legislação vigente no país. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos valores encontrados.

4.5.1 Análises clássicas

4.5.1.1 *pH*

O Ph foi medido com auxílio de pHmetro (Figura 11), previamente calibrado com soluções tampão de pH4,00 e pH7,00 a temperatura de 20° C de acordo com metodologia da AOAC (1998).

Figura 11: pHmetro (Tecnal, modelo Tec-3MP) do laboratório de Enologia da Embrapa Semiárido.



4.5.1.2 *Acidez volátil*

Essa acidez refere-se aos ácidos que podem ser removidos por destilação, corresponde à soma dos ácidos graxos da série acética presentes no vinho em estado livre ou solidificado. A separação desses ácidos ocorre por meio do arraste do vapor da água.

Para a determinação da acidez volátil, Figura 12, foi utilizada a metodologia adaptada do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA, conforme Manual de Métodos de Análises de Bebidas e Vinagres (BRASIL, 2005) e procedimentos da OIV (1990).

Foi realizada a destilação de 20 mL da amostra de vinho em destilador Oenochemical Eletronic Distilling Unit (Gilbertini, modelo Super D.E.E) até obter 240 mL de destilado, sendo 100 mL do destilado titulado com NaOH 0,1N e indicador fenolftaleína e o restante utilizado para correções, em seguida a mostra foi titulada com iodo a 0,02N e indicador amido para desconto do teor de SO₂ livre e total. A acidez volátil foi calculada e corrigida em gramas por litro expresso em ácido acético.

Figura 12: Etapas da realização da análise de acidez volátil.



$$AVC (g.L^{-1}) = \{[(n1 - (n2 \cdot 0,1) - (n3 \cdot 0,005))] \cdot 0,06\} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

- *AVC*: Acidez volátil corrigida;
- *n1*: Volume em mL de hidróxido de sódio gasto na primeira titulação;
- *n2*: Volume em mL de iodo gasto na segunda titulação;
- *n3*: Volume em mL de iodo gasto na terceira titulação.

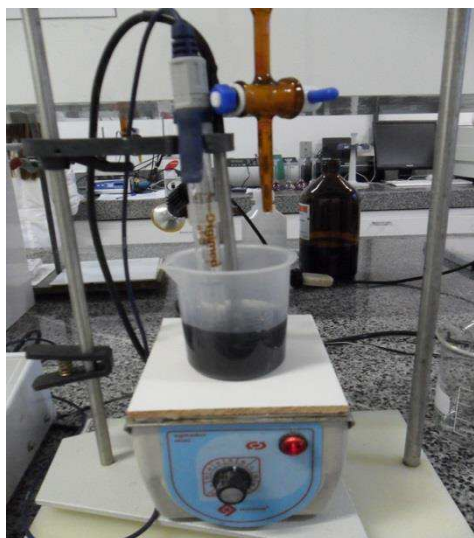
4.5.1.3 Acidez total

A acidez total representa a combinação entre a acidez volátil e a acidez fixa, ou seja, englobam todos os ácidos orgânicos não incluídos sob a categoria de voláteis. Corresponde à soma dos ácidos tituláveis quando o vinho é neutralizado com solução alcalina.

A determinação da acidez total dos vinhos foi realizada utilizando-se a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), que consiste na titulação dos ácidos com solução padronizada de hidróxido de sódio a 0,1N, até atingir pH 8,2, ponto em que ocorre a neutralização dos ácidos (Figura 13).

Foram utilizadas alíquotas de 5 mL de vinho, foram diluídas em 50 mL de água deionizada para a análise. Foi utilizado mini agitador magnético (Tecnal, modelo TE-0853) e pHmetro (Tecnal, modelo Tec-3MP) previamente calibrado segundo recomendações do fabricante.

Figura 13: Análise de Acidez total



Para determinação de acidez total utilizou-se a seguinte (Equação 4):

$$\text{Acidez total (g.L}^{-1}\text{)} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \cdot N \cdot 1000 \cdot 0,075)}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

- V_{NaOH} : Volume em mL de solução de NaOH gasto na titulação;
- N : Normalidade da solução de NaOH;
- 0,075: Equivalente grama do ácido tartárico;
- V_{amostra} : Volume da amostra.

4.5.1.4 Densidade relativa, teor alcoólico e extrato seco

A densidade relativa, o teor alcoólico e o extrato seco foram determinados através de análises adaptados pelo Laboratório de Enologia da Embrapa Semiárido, com base nas análises descritas pela AOAC (1998) e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2005).

Para determinação da densidade foi utilizada balança hidrostática (Gibertini, modelo Super Alcomat), obtendo-se o valor do parâmetro a partir da leitura de 80 mL de cada amostra, a temperatura de 20°C.

O teor alcoólico dos vinhos, Figura 14, foi determinado após a destilação do vinho por arraste por vapor em destilador Super DEE (Gibertini R). Para isto, foi adicionado 100 mL da amostra, 10 mL de óxido de cálcio a 12% e três gotas de antiespumante em um balão volumétrico. Após o resfriamento do destilado obtido de cada amostra, procedeu-se a quantificação do teor alcoólico a partir da leitura do mesmo em balança hidrostática (Gibertini

R), a temperatura de 20°C e o resultado foi obtido através da leitura de 100 mL da amostra e expresso em % V/V (OIV, 1990).

A determinação do extrato seco, Figura 14, foi realizada pela diferença entre a leitura da amostra de vinho pura e a leitura da amostra desalcoholizada por meio de arraste a vapor (OIV, 1990). Para isto, utilizou-se do Modulo de Leitura AlcoMat-2 da Balança Hidrostática Densi-Mat, que determina o valor do extrato seco total de vinhos ou mostos com a densidade entre 0,990 e 1,160, a uma temperatura entre 15 e 25° C em g.L⁻¹.

Figura 14: Destilador e balança Gibertini.



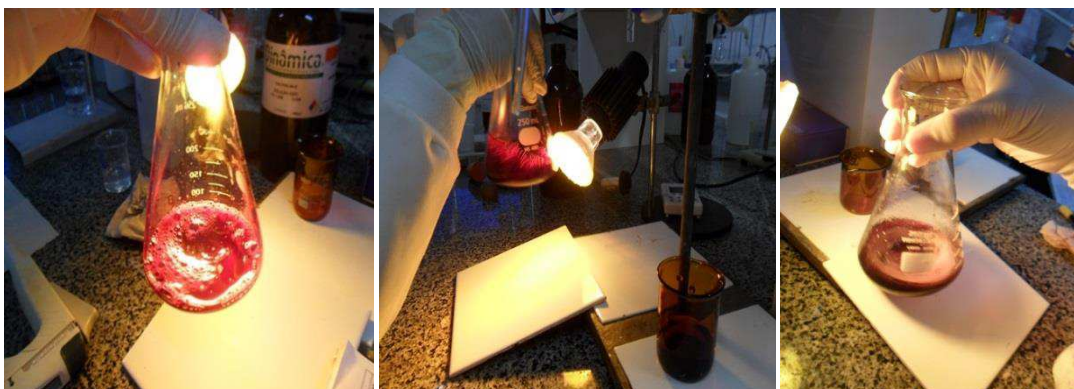
4.5.1.5 Dióxido de enxofre livre e total

Dióxidos de enxofre livre e total foram determinados pelo método titulométrico de *Ripper*, Figura 15, que se baseia na titulação do vinho com uma solução padronizada de iodo, em meio ácido utilizando solução de amido como indicador do ponto de viragem (OIV, 1990).

Para a determinação do dióxido de enxofre livre, adicionou-se a 25 mL de amostra, 2,5 mL de ácido sulfúrico 1:3 e 2 mL de solução de amido 1% (indicador), titulando-se com solução de iodo 0,02N até o ponto de viragem.

A determinação do dióxido de enxofre total foi realizada pipetando-se 25 mL da amostra, adicionando-se 12,5 mL de hidróxido de sódio a 1N e deixando em repouso durante 15 minutos. Passado este tempo foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico 1:3 (diluído em água destilada) e 2 mL de solução de amido 1% e titulando com solução de iodo 0,02N até o ponto de viragem.

Figura 15: Etapas para realização da análise de dióxido de enxofre livre e total.



A determinação da concentração de dióxido de enxofre total ou livre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) presente nas amostras foi através da (Equação 5):

$$SO_2 \text{ livre ou total} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{V_{\text{gasto}} \cdot N \cdot fc \cdot 32.100}{V_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

- V_{gasto} : Volume em mL de solução de iodo gasto na titulação;
- N : Normalidade da solução de iodo (0,02N);
- fc : Fator de correção da solução de iodo;
- V_{amostra} : Volume de amostra utilizado (1mL).

4.5.2 Análises espectrofotométricas e Índice de Polifenóis Totais (IPT)

Seguindo o método desenvolvido por Harbertson e Spayd (2006) o índice de polifenóis totais foi determinado no comprimento de onda de 280nm utilizando espectrofotômetro Biomol, modelo SP-220. Anteriormente as leituras, foi feita a diluição de 1 mL de amostra em 100 mL de água destilada aferida em balão volumétrico. O cálculo da quantidade de polifenóis foi realizado através do valor obtido no espectrofotômetro multiplicado pelo fator de diluição da amostra, nesse caso, 100.

4.5.2.1 Polifenóis totais

Para quantificar os compostos fenólicos totais presentes nos vinhos, utilizou-se método desenvolvido por Singleton e Rossi (1965). Trata-se de um método colorimétrico, que fundamenta-se na redução dos ácidos fosfomolibdico e fosfotúngstico em solução alcalina.

A coloração azul é resultante da redução do reagente de *Folin-Ciocalteu* pelos compostos fenólicos presentes na amostra. A absorção de luz pela solução azul é medida espectrofotometricamente, lendo-se a absorbância no comprimento de onda de 765nm em espectrofotômetro UV-visível, Biomol, modelo SP-220. A curva de calibração foi obtida utilizando-se cinco concentrações de soluções de ácido gálico, variando entre 0,01 e 0,05 g ácidoL⁻¹. Realizou-se a curva padrão com variações de concentrações de ácido gálico e acetona 70%, acrescida de 5 mL de *Folin-Ciocalteu* 10%, agitou em vórtex por 5 segundos, entre 1 e 8 minutos pipetou-se 4 mL de carbonato de sódio 7,5%, agitou-se novamente e incubou por 2 horas ao abrigo da luz, o espectrofotômetro foi zerado com 1 mL de acetona 70%, 5 mL de *Folin-Ciocalteu* 10% e 4 mL de carbonato de sódio a 7,5%. A leitura foi feita a 760 nm em cubeta de vidro. O extrato da amostra obtido com 100 µL de vinho e 1,9 mL de acetona 70%, foi agitado e deixado em repouso por 20 minutos. Em seguida pipetou-se alíquota de 250 µL, adicionou-se 750 µL de acetona 70%, e adicionou-se 5 mL de *Folin-Ciocalteu* 10%, agitou-se em vórtex por 5 segundos entre 1 e 8 minutos pipetou-se 4 mL de carbonato de sódio 7,5%, agitou-se novamente e incubou por 2 horas ao abrigo da luz. O espectrofotômetro foi zerado com 1 mL de acetona 70%, 5 mL de *Folin-Ciocalteu* 10% e 4 mL de carbonato de sódio a 7,5%. A leitura foi realizada a 760 nm em cubeta de vidro. Ao final para calcular o teor dos fenólicos nas amostras usou-se a equação de regressão calculada através da curva padrão.

4.5.2.2 *Antocianinas monoméricas totais*

A metodologia utilizada na determinação de antocianinas totais nos vinhos foi pela diferença de pH, de acordo com Lee *et al.* (2005). Foram elaboradas duas soluções tampão, uma de cloreto de potássio 0,025M adicionada de ácido clorídrico P.A até pH 1,0, a outra de acetato de sódio 0,4M adicionada de ácido clorídrico P.A até pH 4,5. As amostras de vinhos foram diluídas (1/10) com as soluções tampão e fez-se a leitura em 520 nm e 700 nm, tanto no tampão de pH1,0 quanto de pH 4,5. A leitura a 700 nm foi realizada para descontar a turbidez da amostra. O valor da absorbância final (AF) foi calculado a partir da Eq.6:

$$A_F = (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH\ 1,0} - (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH\ 4,5} \quad (\text{Equação 6})$$

A concentração de pigmentos no suco foi calculada e representada como cianidina-3-glicosídeo, conforme a Eq. 7:

$$\text{Antocianinas (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{(A_F \cdot Mm \cdot FD \cdot 1000)}{(\varepsilon \cdot 1)} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde: Mm = massa molar da antocianina (449,2); FD = fator de diluição (10), e ε = absorvividade molar da cianidina 3-glicosídeo (26900).

4.5.3 Cor e Tonalidade

O procedimento utilizado para a determinação da intensidade de cor (IC) e da tonalidade (T) dos vinhos foi o método espectrofotométrico descrito por Rizzon (2010). Para isso foi realizada a leitura da absorbância das amostras de vinhos, foi realizada sem diluição após centrifugação por 5 minutos a 3000 rpm, colocando uma alíquota de cada amostra em cubeta de quartzo com 0,5 cm de percurso óptico nos comprimentos de onda de 420 (detectada tons amarelos), 520 (detecta tons vermelhos) e 620nm (detecta tons roxos/lilás), utilizando espectrofotômetro da marca Biomol, modelo SP-220.

O resultado da intensidade de coloração dos vinhos foi obtido a partir da soma das absorbâncias das amostras nos três comprimentos de onda e a tonalidade pela razão entre a absorbância nos comprimentos de onda de 420nm e 520nm.

4.5.4 Análises Microbiológicas

Foram realizadas análises microbiológicas para conhecimento da população antes e após os ensaios de microfiltração. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata e os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos valores encontrados.

4.5.4.1 Contagem Padrão de aeróbios mesófilos

Para contagem de aeróbios mesófilos através de unidades formadoras de colônia por mililitro de vinho (UFC/mL), utilizou-se o método de plaqueamento em superfície, colocando-se 100 μ l de cada diluição em placas de Petri estéreis contendo meio de cultura “*Nutrient agar*” (NA), previamente preparado, esterilizado e resfriado a 45°C e adicionado para cada 500 mL de meio 500 μ l de uma solução cloreto de 2,3,5 trifeniltetrazolio (TTC) a uma concentração de 1g/L - O TTC é um componente utilizado para colorir as colônias e facilitar a leitura; na sequência as placas foram incubadas a temperatura ambiente. As leituras foram efetuadas com 48 horas de incubação.

4.5.4.2 *Contagem padrão de leveduras em placas*

Para contagem de leveduras de unidades formadoras de colônia por mililitro de vinho (UFC/mL), utilizou-se o método de plaqueamento em superfície, colocando-se 100µl de cada diluição em placas de Petri estéreis contendo meio de cultura “*Batata, Dextrose, agar*” (BDA), previamente preparado, esterilizado e resfriado a 45°C adicionado para cada 500 mL de meio 500µl de uma solução cloreto de 2,3,5 trifeniltetrazolio (TTC) a uma concentração de 1g/L - O TTC é um componente utilizado para colorir as colônias e facilitar a leitura; em seguida incubando-as a temperatura ambiente. As leituras foram efetuadas com 48 horas de incubação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MELHOR PRESSÃO DE TRABALHO DA MC COM VINHO TINTO

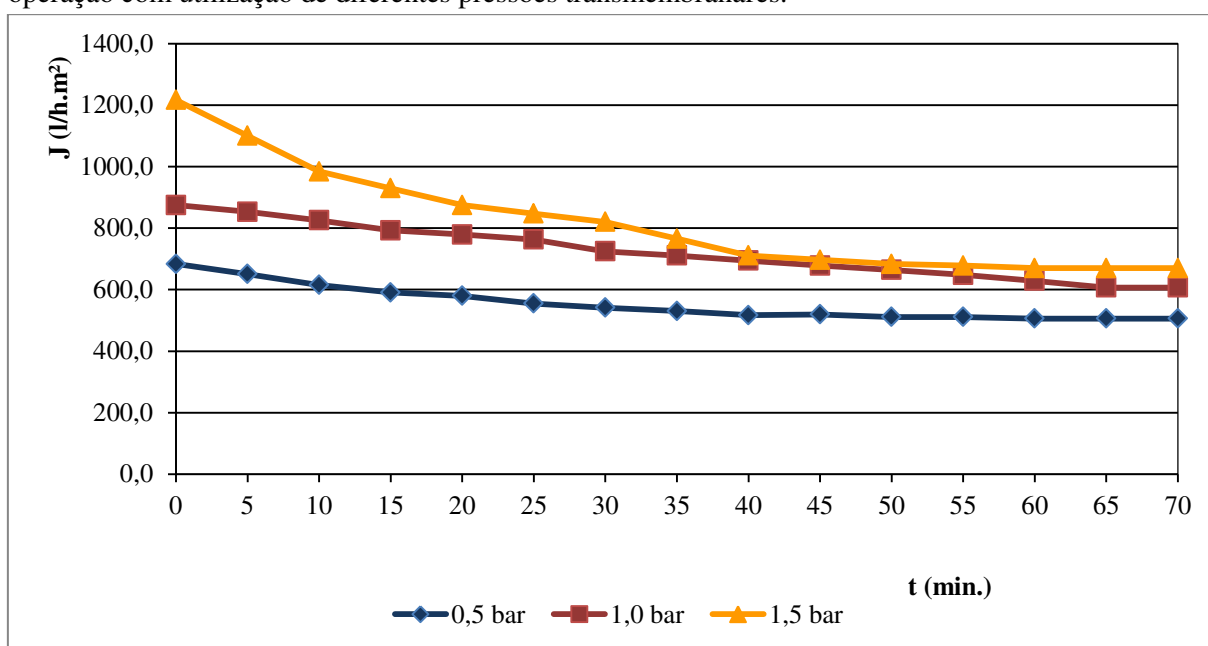
Para a realização da etapa de escolha da melhor pressão de trabalho da MC, foi utilizada a Amostra 4, por apresentar um volume maior de vinho tinto, fator importante, já que o experimento foi conduzido em duplicata em três pressões: 0,5, 1,0 e 1,5, respectivamente.

5.1.1 Determinação das condições de operação

5.1.1.1 Fluxo de operação

A Figura 16 mostra o gráfico comparativo do fluxo do vinho, amostra 4, através da membrana cerâmica MR01-20, nos experimentos de microfiltração com pressões transmembranares de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.

Figura 16 - Fluxo de permeado do ensaio de microfiltração da Amostra 4 em função do tempo de operação com utilização de diferentes pressões transmembranares.



Verifica-se que todos os fluxos tiveram um comportamento similar. No início da microfiltração o fluxo de permeado diminui com uma maior intensidade, devido à formação da camada de incrustação e a queda torna-se menos acentuada ao longo da operação, com tendência a tornarem-se constantes após os 40 minutos de filtração.

Observa-se ainda, que a condução do experimento com pressão 1,5 bar, mostra-se com uma queda mais acentuada, porém com fluxo de permeado ainda superior aos de 0,5 e 1,0 bar.

Isso se deve ao fato de que a utilização de pressões maiores tornam a camada de incrustação maior, o que pode aumentar a resistência do meio filtrante.

Pinto *et al* (2008) também observaram que, a uma dada pressão, as substâncias em suspensão no vinho podem formar interações com a membrana, facilitando a formação de *fouling*, o que dificulta a passagem de fluido através dela. Quanto maior for a pressão utilizada maior será a espessura da camada de incrustação formada e maior será a resistência do fluxo (NETA, 2005; ANDRADE, 2012).

A **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** ilustra o aspecto da membrana e a camada de partículas que se agregaram. Percebe-se que quanto maior a pressão maior será a camada de depósito de partículas sobre a membrana.

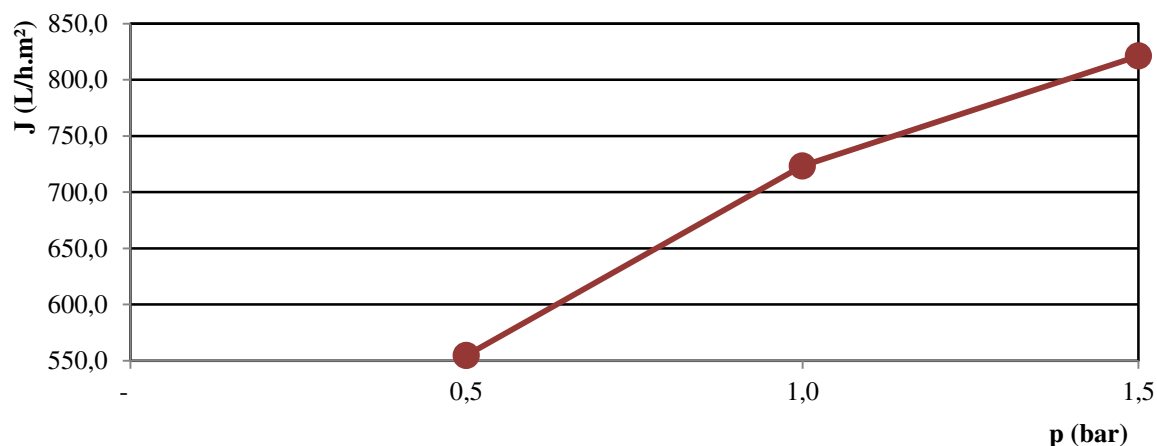
Figura 17 – Visualização da formação de “*fouling*” na membrana após a filtração da amostra 4 com pressões 0,5, 1,0 e 1,5 e 1,5 bar.



Observa-se ainda que, a membrana utilizada à pressão de 1,5 bar, apresenta uma camada mais espessa de sedimentos, o que explica a diminuição do fluxo do vinho filtrado sob a mesma condição de pressão. Como o sistema trata de uma filtração “*dead-end*”, filtração normal – onde as partículas de maior diâmetro não atravessam a membrana e se acumulam na sua superfície; há uma maior formação de torta, o que causa o entupimento de alguns poros e consequentemente diminui o fluxo de permeado.

Considerando os fluxos médios – obtidos através do cálculo da média aritmética de todos os valores dos três experimentos; como mostra a Figura 18, podemos observar melhor a influência que a pressão exerce sobre o fluxo.

Figura 18 - Variação do fluxo médio de filtrado dos ensaios de microfiltração da amostra 4 em função das pressão transmembranar.



A Figura 18 mostra que o aumento da pressão transmembranar causou um aumento do fluxo de permeado, sendo, portanto, 1,5 bar a pressão que obteve o melhor fluxo de filtrado.

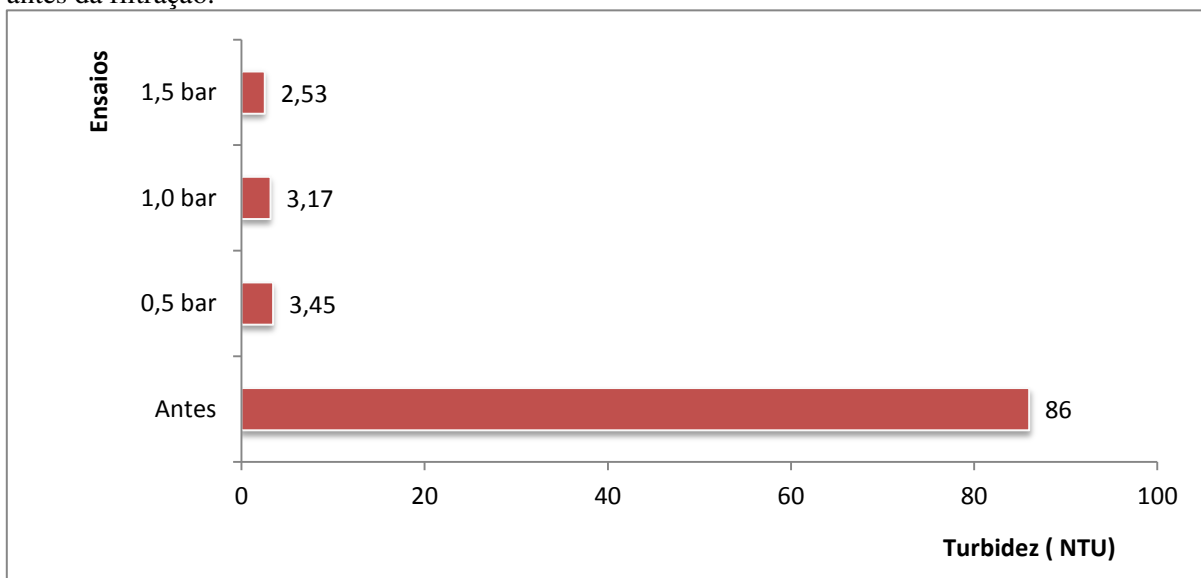
Entre as diretrizes, que norteiam o comportamento da membrana na microfiltração de diferentes líquidos, a relação entre pressão de trabalho e fluxo de permeado é sempre utilizada para determinar uma melhor condição de operação (NETA, 2005). Deve existir um valor ideal de pressão para cada fluido a ser filtrado, o que fará com que o fluxo atinja seu melhor volume. Tratando-se de vinho, nem sempre a maior quantidade de fluxo é o que apresenta melhor qualidade de permeado (RAYESS, *et al.*, 2011).

5.1.1.2 Turbidez

Rayess *et al.* (2000), Bindo *et al.* (2014) e Seguenka, *et al.* (2014) corroboram que a turbidez é um parâmetro analítico fundamental para analisar a qualidade do vinho. No Brasil não existe parâmetro legal a esse requisito, mas é interessante que apresente um valor baixo, ficando a critério do enólogo da vinícola a tomada de decisão a respeito desse aspecto. Ao final da microfiltração, é esperado que o vinho apresente aspecto diferente, com o menor número de partículas em suspensão possível.

Na Figura 19 podemos observar os valores de turbidez para os ensaios realizados com a amostra 4 nas condições de pressão 0,5, 1,0 e 1,5 bar respectivamente, como também o da mesma amostra antes do processo de microfiltração.

Figura 19 – Turbidez média da amostra 4 filtrada sob diferentes pressões, como também da amostra antes da filtração.



Quando se compara o resultado da turbidez média, com o vinho antes da microfiltração, percebe-se que em todos os ensaios houve uma diminuição significativa, de 95,98% a 97%, o que corrobora o fato da membrana cerâmica conseguir reter a grande maioria das partículas em suspensão dos vinhos.

Ao observar a Figura 20, pode-se ter uma ideia do quanto à diminuição da turbidez representa em termos visuais.

Figura 20 – Amostra 4 antes e o depois do tratamento com a MC na pressão de 1bar. Na esquerda o vinho antes do tratamento e na direita o vinho após microfiltração com membrana cerâmica.



Segundo Ribereau-Gayon *et al.*, (2006), vinhos tintos com valores de turbidez abaixo de 2 NTU apresentam-se com aspecto brilhante, vinhos com turbidez entre 2 e 8 NTU, apresentam-se com aparência de pouco turvo a turvo e, para valores acima de 8 NTU considera-se um vinho com uma turbidez alta e geralmente apresenta névoas ou talcos visíveis, marcando uma aparência turva.

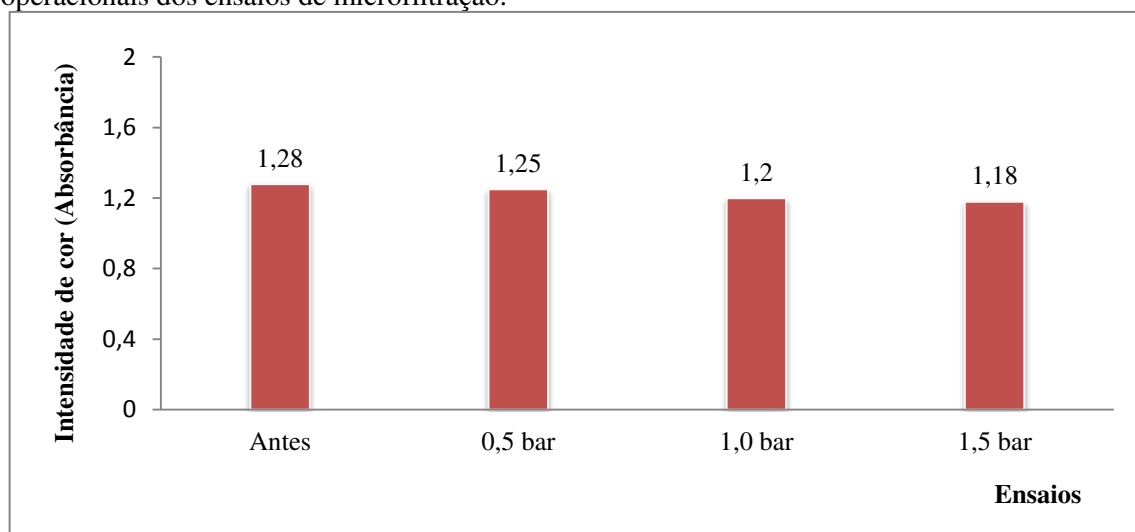
A membrana MR01-20 conseguiu diminuir cerca de 97 % da turbidez, a uma pressão de 1,5 bar e pouco menos que isso, 96,3 e 96% para as pressões 1,0 e 0,5 bar, respectivamente. Portanto, a membrana ficou muito próxima de deixar o vinho com um aspecto brilhante, sendo que a faixa de turbidez conseguida, sob todas as operações de pressões estudadas, já deixa um efeito visível, e resultado bastante favorável como mostra faixa de turbidez recomendada na literatura.

5.1.2 Intensidade de cor

A cor é definitivamente, um dos aspectos mais importantes em vinhos tintos, uma vez que sua intensidade, dentro de um conjunto de características sensoriais, é a que primeiro observamos. A intensidade de cor pode informar sobre possíveis defeitos de qualidade. Quando os vinhos são tratados por processos de microfiltração, espera-se que haja uma redução mínima, não interferindo na impressão global desse aspecto.

Na Figura 1 podem ser observadas as diferentes intensidades de cor obtidas quando a amostra 4 foi filtrada sob diferentes condições de pressões utilizadas na microfiltração, também o valor do vinho antes do processo com as membranas.

Figura 21 - Resultados das análises de Intensidade de cor da amostra 4 em diferentes pressões operacionais dos ensaios de microfiltração.

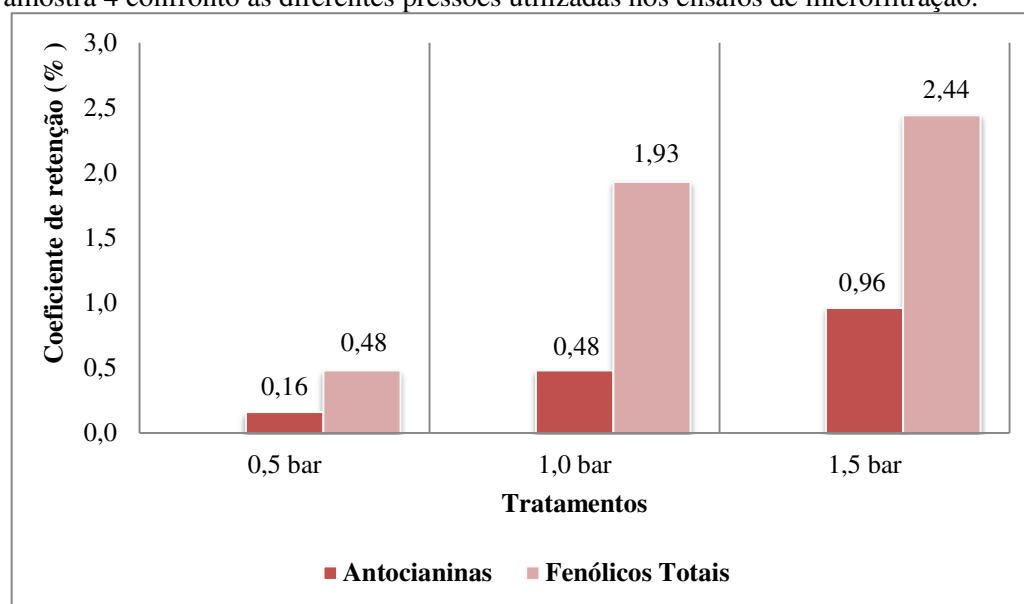


É possível verificar que existe uma perda progressiva na intensidade da cor, ou seja, a medida que a pressão é aumentada mais expressiva se torna essa perda. No caso da amostra 4, vinho filtrado a uma pressão de 0,5 bar, a perda foi de aproximadamente 3,5%, enquanto que no permeado a uma pressão de 1,0 bar a queda foi de quase 5%, e na pressão de 1,5 bar essa perda chegou a 7%.

Segundo Ribereau-Gayon *et al.*, (2006), os valores de índice de cor podem variar, no caso dos tintos, entre 0,3 – 1,8, a depender de quais os parâmetros de vinificação foram adotados e também a espécie da uva utilizada. Todos os valores encontram-se dentro do intervalo e os números relativamente baixos de perda na coloração mostram que mesmo em pressões mais elevadas a MC pouco altera a intensidade de cor do vinho tinto.

Na Figura 22, podem ser observadas as taxas de retenção para fenólicos totais e as antocianinas, componentes que contribuem fortemente com o índice de cor nos vinhos tintos.

Figura 22 – Percentual de retenção de antocianinas e compostos fenólicos totais da amostra 4 confronto as diferentes pressões utilizadas nos ensaios de microfiltração.



Percebe-se que o percentual de retenção aumenta conforme é aumentada a pressão de trabalho, principalmente no tocante aos compostos fenólicos totais. Porém ainda são valores relativamente baixos para ambos componentes. Nota-se que a pressão de 0,5 bar que obteve o menor índice de retenção, apresentando-se como melhor pressão nesse quesito.

Esses valores corroboram com o fato da membrana cerâmica, nas condições de pressão analisadas, não modificar de maneira severa a cor no vinho tinto, o que é de suma importância para procedimentos de filtração em vinhos tintos.

5.1.3 Seleção de valores de variação de pressão

Com a análise dos parâmetros anteriores, determinou-se que o valor ótimo para a pressão de trabalho foi o de 0,5 bar. Verificou-se que nesse tratamento houve uma menor perda de componentes de coloração, conforme as Figuras 21 e 22; aliada a uma satisfação na diminuição da turbidez, que, apesar de não ser o valor mais baixo, apresenta notável diminuição dos componentes que causam a turvação, estando também muito próxima aos resultados encontrados para as pressões 1,0 e 1,5 bar, conforme a Figura 19.

5.2 ENSAIOS NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE OPERAÇÃO

Após a seleção da melhor pressão de operação, repetiu-se ensaios de microfiltração do vinho tinto. Utilizou-se para esse experimento as amostras 1, 2 e 3, descritas na Tabela 2 do item 4.1. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos correspondem a uma média dos valores encontrados.

Dessa vez os resultados foram comparados com valores preconizados pela Portaria nº 229 de 25 de outubro de 1988, que aprova o regulamento e normas referentes aos padrões de identidade e qualidade do vinho. Vale ressaltar que alguns atributos, por exemplo, a turbidez não é prevista em legislação, dependendo apenas da apreciação do técnico responsável para sua mensuração, desde que cumpram todos os outros parâmetros.

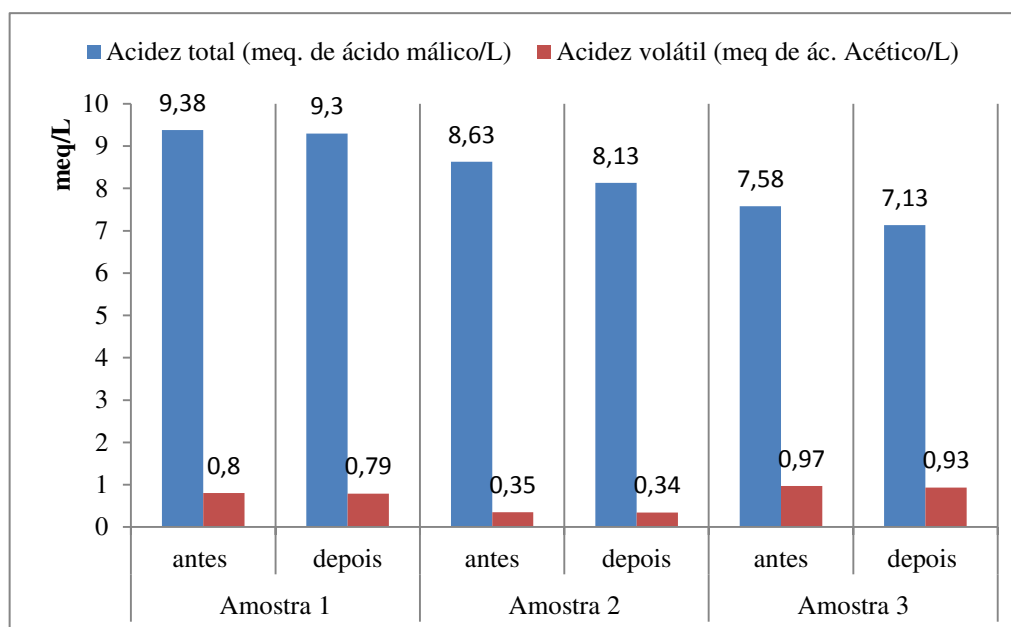
5.2.1 Acidez total e acidez volátil

A acidez dos vinhos tintos influencia sua estabilidade e coloração, constitui uma das características gustativas mais importantes e é formada pela acidez fixa e volátil. Os valores de acidez total, somatório de acidez fixa e volátil, considerados normais, variam em um intervalo muito amplo. A legislação estabelece, para o vinho tinto fino, um mínimo de 55 mEq/L e um máximo de 130,0 mEq/l de acidez total.

A acidez volátil é um dos fatores que depreciam a qualidade do vinho. A legislação estabelece, para o vinho fino, um máximo de 20,0 mEq/l de acidez volátil. Neste parâmetro, valores elevados indicam a presença de microrganismos indesejáveis após a elaboração, principalmente o *Acetobacter*, que eventualmente pode converter o vinho em vinagre.

Na Figura 23 podem ser acompanhados os valores de acidez total e volátil para as amostras 1, 2 e 3, antes e após o tratamento com membranas cerâmicas.

Figura 23 - Concentrações de acidez total e volátil antes e após o tratamento de microfiltração com membrana cerâmica para as amostras 1, 2 e 3.



Na Figura 23, é importante notar que cada amostra parte de um valor inicial distinto para os parâmetros de acidez total e volátil, visto que constituem amostras diferentes e, portanto, com características iniciais também diferentes. Percebe-se que, pouco foi a variação entre os valores de acidez antes e após o tratamento de microfiltração com membranas cerâmicas para todas as amostras. Isso revela que a membrana cerâmica não interfere nesses parâmetros.

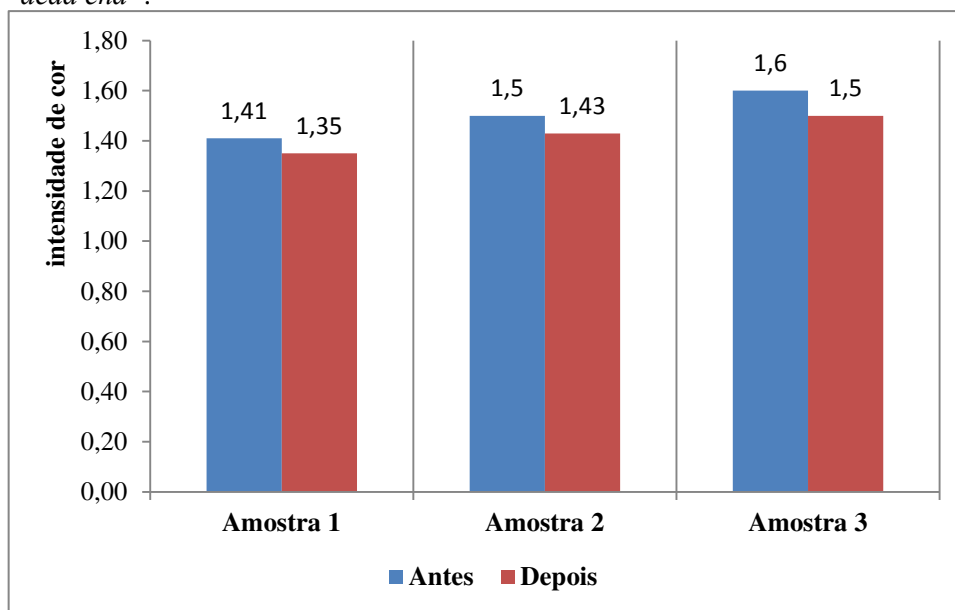
Nos resultados para acidez total (Figura 23), verifica-se que a membrana cerâmica não apresenta qualquer efeito negativo. Ainda, se compararmos a acidez total antes e o depois para cada amostra, veremos que não há diferenças significativas para o vinho filtrado por membranas cerâmicas, a variação foi menor que 6% para todas as amostras. Os vinhos apresentam-se dentro do intervalo estabelecido por lei, ou seja, um resultado entre 40 e 130 mEq/L,

Para a acidez volátil todas as amostras também estão dentro do exigido. Praticamente não houve variações na comparação dos valores encontrados, antes e após a microfiltração com membrana cerâmica, para as amostra 1, 2 e 3. Vale lembrar que a Portaria nº 229 de 25 de agosto de 1988, ainda em vigência, prevê um máximo de 20 meq/L para acidez, não considerando um valor mínimo.

5.2.2 Intensidade de cor e Turbidez

A Figura 24 representa o impacto da microfiltração com membranas cerâmicas sobre as características cromáticas dos vinhos analisados.

Figura 24 – Comparação dos valores médios de intensidade de cor das amostras 1, 2 e 3, antes e depois da microfiltração com membrana cerâmica em processo “*dead end*”.



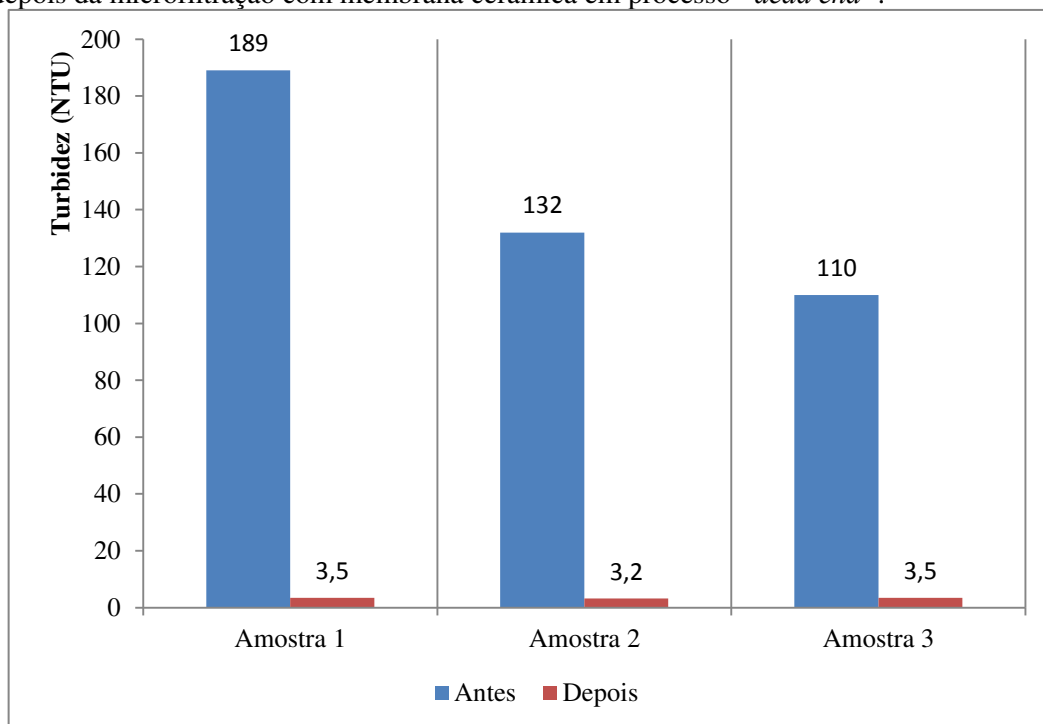
Como observado, a microfiltração com membranas cerâmicas em processo “*dead end*” retém uma pequena quantidade de cor dos vinhos. Verificou-se que todas as amostras apresentam diminuição, quando comparadas ao vinho antes da operação. Isto acontece de forma bastante reduzida e não gera mudanças significativas na aparência geral dos vinhos, cada amostra apresentou um comportamento singular, sendo, portanto, característica própria de cada vinho essa particularidade. Não há parâmetros para esse aspecto, recomendado apenas para que fique acima de 0,3 (RIBÉAU-GAYON, *et al.*, 2006).

Ribereau-Gayon (2006) afirma que as perdas de cor apresentam-se de forma diferente para cada vinho, gerando alterações variadas na tonalidade de cor, comprovando a teoria de que cada vinho tem um comportamento diverso quanto à filtração.

A turbidez por outro lado, obteve significativa redução, ao redor de 98% de retenção, o que é considerado um excelente resultado para o processo (ANDRADE, 2012; PINTO, *et al.*, 2008) (RIBÉAU-GAYON, *et al.*, 2006).

Os resultados para a turbidez podem ser observados na Figura 25.

Figura 25 - Comparação dos valores médios de turbidez dos amostras 1, 2 e 3, antes de depois da microfiltração com membrana cerâmica em processo “*dead end*”.



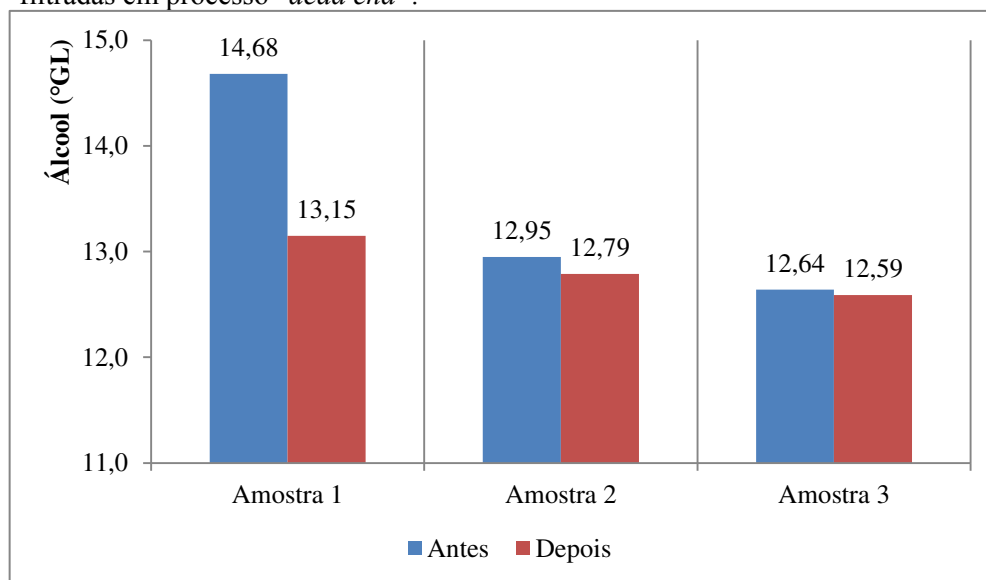
Não existem valores de referência nem limitativo na legislação brasileira para turbidez, esses valores são determinados pela apreciação do técnico responsável da vinícola. Porém Ribeau-Gayon *et al.*, (2006), orienta para que esses valores fiquem até 8 NTU, onde se apresentam com uma turvação pouco visível.

5.2.3 Determinação de álcool e extrato seco

A legislação exige que sejam seguidos parâmetros de graduação alcoólica, relação álcool em peso/extrato seco. Também é interessante, em processos de filtração, que sejam acompanhados valores de microrganismos, além dos outros acima mencionados.

Na Figura 26, podemos observar a variação do percentual alcoólico de todas das amostras estudadas.

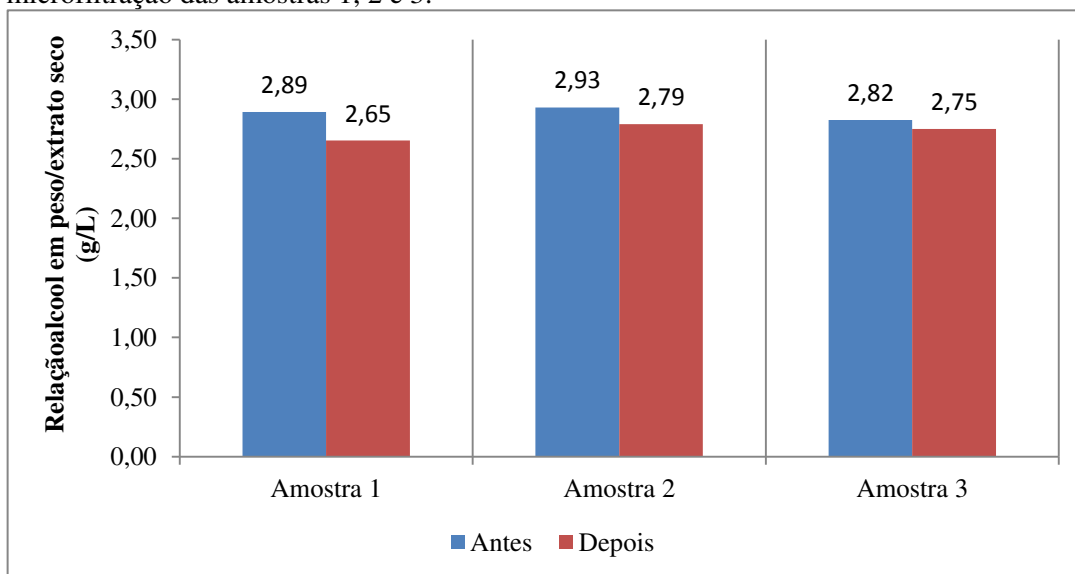
Figura 26 - Resultados do teor de álcool etílico para comparação entre o antes e o depois na microfiltração com membrana cerâmica para as amostras 1, 2 e 3 filtradas em processo “*dead end*”.



Verifica-se que a concentração de álcool etílico diminui ligeiramente, para todas as amostras microfiltradas, mas essa diminuição não afeta a qualidade do vinho, nem os deixa fora dos padrões legais, situados entre 8,6 e 14% °GL (BRASIL, 1988).

Na Figura 27, pode-se visualizar os valores de extrato seco.

Figura 27 - Relação extrato seco em peso e extrato seco reduzido antes e após a microfiltração das amostras 1, 2 e 3.



Para vinho tinto, a legislação prevê um valor de até 4,8 g/L, portanto, verificando-se a Figura 27, podemos constatar que, todas as amostras obtiveram resultados positivos, permanecendo dentro dos parâmetros legais.

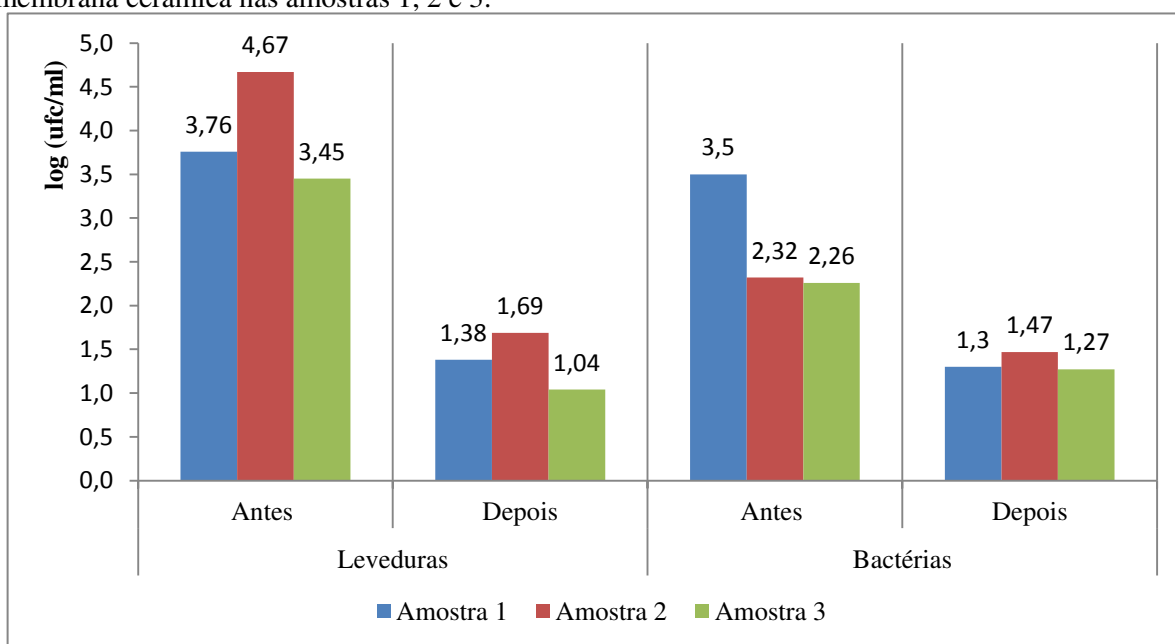
A relação álcool em peso/extrato seco (figura27) fornece um indicativo sobre o equilíbrio entre os constituintes fixos do vinho, representados pelo extrato seco reduzido, e os voláteis, representados pelo álcool. Essa relação tem a finalidade de detectar as demasiadas correções do grau alcoólico, eventualmente aplicadas nos mostos. É também um indicativo para detectar a fraude no vinho.

5.2.4 Determinações microbiológicas

A concentração de microrganismos é um fator também importante de se avaliar num processo de filtração, apesar de não ser previsto em legislação.

A Figura 28 mostra os valores para o vinho antes e após o tratamento com membranas cerâmicas. A membrana cerâmica conseguiu reduzir a população microbiana em todas as amostras, deixando com valores aproximados de $1 \log_{10}$, valor que poderia ser maior se houvesse uma padronização maior entre os tamanhos de poro da membrana. Porém considera-se favorável a redução.

Figura 28 - Relação da concentração leveduras e bactérias totais antes e após a microfiltração com membrana cerâmica nas amostras 1, 2 e 3.



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos conclui-se que o processo de microfiltração “*dead end*” com a utilização de membranas cerâmicas, é uma alternativa bastante interessante para a filtração de vinhos tintos. Onde a pressão transmembranar influenciou características do permeado, sendo o fluxo do filtrado dependente da pressão aplicada, ocorrendo uma diminuição inicial e conforme o tempo de filtração avançava o fluxo reduzia.

A Incrustação formada da MC aumentava conforme aumento da pressão transmembranar. Também, quanto maior a pressão aplicada, maior será a perda de intensidade de cor, parâmetro que alterou-se até 6% após a realização do processo. Ainda, um efeito parecido acontece com a turbidez, sendo esse muito mais marcante e benéfico ao processo de microfiltração, houve redução, em média, de 97% no seu teor, não havendo muitas diferenças entre as pressões utilizadas. A pressão de 0,5 bar foi a mais indicada, posto que o processo conduzido sob essa pressão mostrou-se tão eficaz quanto as pressões maiores.

Os vinhos tem um comportamento diferente perante o tratamento, no entanto, todos obedecem ao mesmo padrão dos parâmetros analisados. Pela comparação das amostras com valores postos na legislação, concluiu-se que a utilização de membranas cerâmicas no processo de microfiltração deixou o vinho enquadrado nos parâmetros legais. Havendo ainda uma significativa redução na taxa de microrganismos. Sendo indicados, entretanto, procedimentos de pré-filtração para que a diminuição dos parâmetros de turbidez e microrganismos sejam melhorados.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Estudo da influência do sistema de microfiltração com MC nas características sensoriais do vinho;
- Estudo da influência de um sistema com MC em série para o tratamento de vinhos;
- Comparação na utilização de MC no tratamento de bebidas alcoólicas e não alcoólicas;
- Analisar tipo/periodicidade de lavagem e tempo de vida de uma MC quando utilizada no tratamento de vinhos;
- Impacto econômico na utilização de um sistema de microfiltração com MC e comparação com outros processos de filtração;
- Estudar melhor a composição da membrana a fim de padronizar o tamanho do poro melhorar a capacidade filtrante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, L. T. *et al.* Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas-SP, v. 27, n. 2, p. 394-400, Abr.-Jun. 2007.
- AMARANTE, J. O. A. D. **Os segredos do vinho para iniciantes e iniciados**. 3^a. ed. São Paulo: Mescla, 2010.
- AMPARO, K. K. S.; RIBEIRO, M. C. O.; GUARIEIRO, L. L. N. Estudo de caso utilizando mapeamento de prospecção tecnológica como principal ferramenta de busca científica.. **Revistas Prospectivas em Ciência da Informação**, v. 17, n. 4, p. 195-209, out./dez. 2012.
- ANDRADE, M. J. C. **Dissertação: Estabilização tartárica de vinhos tintos por combinação de nanofiltração e permuta catiônica**. Universidade Católica Portuguesa. Porto. 2012.
- ARCHELA, E.; H., D. Determinação de compostos fenólicos em vinho: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnologias**, Londrina, jul./dez. 2013. 193-210.
- AVILA, L. D. D.; DAUT, C. E. Indução da fermentação malolática em vinho tinto com a cultura láctica *viniflora oenos*. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 27, p. 325-330, 1997.
- BARATA, A.; MALFEITO-FERREIRA, M.; LOUREIRO, V. The microbial ecology of wine grape berries. **International Journal of Food Microbiology**, v. 153, n. 3^a, p. 243-259, 15 Fevereiro 2012.
- BENFER, S. *et al.* Development and Characterization of Nanofiltration Membranes. **Separation e Purification Technology**, Germany, v. 22, p. 231-237, 2001.
- BINDON, K. *et al.* Relationships between harvest time and wine composition in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon 2. Wine sensory properties and consumer preference. **Food Chemistry**, South Australia, v. 154, p. 90-101, Janeiro 2014.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária**, 2004. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizareid=10011>>. Acesso em: 04 dez. 2013.
- BRASIL, M. A. P. A. Portaria nº 229, de 25 de outubro de 1988, Brasília, 1988.
- CARNEIRO, W. M. A.; COELHO, M. C. S. G. **A viticultura no nordestina: características e perspectivas para a região**. Fortaleza: Banco do Nordeste, 2007.
- CARNEIRO, W. M. A.; COELHO, M. S. C. S. G. **A viticultura no nordeste brasileiro: características e perspectivas**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007. 21 p.
- DICKEL, D. G. *et al.* A gestão tecnológica como um diferencial competitivo de mercadocervejeiro: prospecção tecnológica aplicada a cervejas com baixo teor calórico - LIGTH. **GEINTEC: Gestão, Inovação e Tecnologias**, São Cristóvão, v. 5, n. 2, p. 2082-2093, 2015.

FILHO, W. G. V. **Ciência e tecnologia de bebidas alcoólicas**. São Paulo: Bluncher, v. 1, 2010.

GIOVANNINI, E.; MANFROI, V. **Viticultura e Enologia**: Elaboração de grandes vinhos nos terroirs brasileiros. Bento Gonçalves: IFRS, 2009.

GUERRA, C. C. *et al.* **Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2009.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Química. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2006.

JACKSON, R. **Wine Science**: principles and applications. 3ª. ed. USA: Academic Press – Elsevier, 2008.

JIMENEZ-CLEMENTE, J. M. *et al.* Molecular characterization and oenological properties of wine yeasts isolated during spontaneous fermentation of six varieties of grape must. **Food Microbiology**, Espanha, v. 21, p. 145-155, 2004.

LONVAUD-FUNEL, A.; RENOUF, V.; STREHAIANO, P. **Microbiologie du vin - Bases fondamentales et applications**. Paris: Tec e Doc Lavoisier, 2010.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Biology of microorganisms**. 13ª. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2011.

MAIA, D. F. Tese de Doutorado: Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas de Separação Água/Óleo. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos - Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande, 2006.

MOTA, R. V. D. *et al.* Caracterização físico-química e amins bioativas em vinhos da cv. Syrah I – Efeito do ciclo de produção. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 380-385, Abril 2009.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2ª. ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991.

NETA, L. S. D. F. Características de bebidas fermentadas utilizando o processo de microfiltração. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Unversidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, maio 2005.

PEREIRA, G. E. Os vinhos tropicais em desenvolvimento no Nordeste do Brasil. **Com Ciência - Revista Eletrônica de Jornalismo Científico**, 2013. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/comciencia/?section=8eedicao=89eid=1093>>. Acesso em: 02 jun. 2015.

PEREIRA, G. E. *et al.* Caractérisation de vins rouges tropicaux produits au Nord-Est du Brésil. **59º Congresso Alemão de Viticultura e 8º Simpósio Internacional Inovações em Enologia**, Stuttgart, Alemanha, 2008. 310.

PEYNAUD, E. **Enologia Practica - Conocimento y Elaboracion Del Vino**. Madrid - Espanha: Ediciones Mundi, 1977a.

PEYNAUD, E. **Connaissance et travail du vin**. Paris: Dunod, 1997b.

PINTO, D. M. G. *et al.* Clarificação de vinho branco por ultrafiltração utilizando membranas cerâmicas. **Brasilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. n. 4, p. 305-312, out./dez. 2008.

RAYESS, Y. E. *et al.* Cross-flow microfiltration of wine: Effect of colloids on critical fouling condition. **Journal of Membrane Science**, Franca, v. 285-289, p. 177-186, 2000.

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

REVISTA MACAU. O plano das prioridades sociais. **Revista Macau**, 2006. Disponível em: <<http://www.revistamacau.com/2006/06/30/o-plano-das-prioridades-sociais/>>. Acesso em: janeiro 2015.

RIBÉAU-GAYON, P. *et al.* **Handbook of Enology: The Chemistry of Wine Stability and Treatment**. 2ª. ed. Inglaterra: John Wiley e sons LDTA, v. 2, 2006.

RIZZON, L. A.; MANFROI, L. Sistema de produção de vinho tinto. **Sistemas de Produção - EMBRAPA Uva e Vinho - CNPUV**, Bento Gonçalves, Agosto 2006. ISSN ISSN 1678-8761. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/sprod/VinhoTinto/recebimento.htm>>. Acesso em: Janeiro 2016.

SEGUENKA, B. *et al.* Clarificação de vinho tinto pelo processo de separação por membrana. **Global Science and Technology**, Rio Verde, set/dez 2014. 119-126.

SILVA, F. A. Tese de Doutorado: Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares a Partir de Matérias - Primas Regionais Para Processo De Microfiltração. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande, 2009.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e Caracterização de Membranas Cerâmicas de Cordierita. **Cerâmica**, v. 52, p. 276-282, 2006.

SILVA, R. S. TCC: Estudo do Efeito da concentração de sais em emio aquoso através de membrana cerâmica para fins de separação água/óleo. **Emgrnharia Química - Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande , 2015.

SILVA, R. S.; LIRA, H. L. Obtenção de Membranas Cerâmicas de Carbetto de Silício e Alumina para Aplicação em Processos de Separação. **XI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande, 2014.

STANKOVIC, S.; JOVIC, S.; ZIVKOVIV, J. Bentonite and Gelatine Impact on the Young Red Wine Coloured Matter. **Food Technology and Biotechnology**, Croácia, v. 42, n. 3, p. 183-188, 2004.

TOGORES, J. H. **Tratado de Enologia**. 2ª. ed. Madrid: Mundi-Prensa, v. I, 2011.

TOGORES, J. H. **Tratado de Enologia**. 2ª. ed. Madrid: Mundi-Prensa, v. II, 2011.

TONIETTO, J.; CARBONNEAU, A. Análise mundial do clima das regiões vitícolas e de sua influência sobre a tipicidade dos vinhos: anoposição da viticultura brasileira comparada a 100

regiões em 30 países. **9º Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia**, Bento Gonçalves, 1999. 75-90.

TONIETTO, J.; PEREIRA, G. E. The development of the viticulture for a high quality tropical wine production in the world. **17º International Symposium of the Group of International Experts of Vitivinicultural Systems for Cooperation**, Asti-Alba, 2011. 25-28.

TONIETTO, J.; TEIXEIRA, A. H. C. O clima vitícola do Submédio do São Francisco e o zoneamento dos períodos de produção de uvas para a elaboração de vinhos. **Proceedings of the I Workshop Internacional de Pesquisa**, Recife e Petrolina - PE, 2004. 41-51.

TONIETTO, J.; ZANUS, M. C.; GUERRA, C. C. Effet du climat viticole sur la perception sensorielle du vin. Eléments méthodologiques pour une modélisation au niveau mondial. **VII Congrès International des Terroirs Viticoles, Agroscope Changins-Wädenswil ACW**, Nyon, Suisse, v. 1, 2008.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiology**. 6ª. ed. California: Art Méd, 2002.

URKIAGA, A. *et al.* Membrane comparison for wine clarification by microfiltration. **Desalination**, Toulouse, v. 148, p. 115-120, 2002.

VERNHET, A.; MOUTOUNET, M. Fouling of organic microfiltration membranes by wine constituents: importance, relative impact of wine polysaccharides and polyphenols and incidence of membrane properties. **Journal of Membrane Science**, França, v. 201, p. 103-122, 2002.

ZEN, A. C. O processo de internacionalização e o impacto nos recursos da firma: um caso da Vinícola Casa Valduga. **Internext – Revista Eletrônica de Negócios Internacionais da ESPM**, São Paulo, 7, n. 1, Jan./Jun. 2012. 123-148.