

Estudo reológico do vinho branco clarificado por membrana cerâmica

Ricardo Cardoso de Oliveira*, Elisabete Scolin Mendes e Sueli Teresa Davantel de Barros

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. e-mail: oliveira.rc@hotmail.com

RESUMO. Os processos de separação por membranas em fluxo tangencial têm se mostrado como uma alternativa em substituição as técnicas clássicas de filtração. Isso tem ocorrido pois esses processos eliminam os resíduos gerados pelo método convencional e combinam a clarificação, estabilização e a esterilização em uma operação contínua de filtração. Neste trabalho, teve-se como objetivo estudar o comportamento reológico do vinho branco submetido a uma clarificação com membrana cerâmica de diâmetro médio de poros de 0,05 μm a 2 bar e 20°C nas amostras de alimentado, permeado e retido. Obteve-se uma considerável redução na turbidez e não foi constatada variação significativa nas demais análises físico-químicas realizadas a ponto de descaracterizar o vinho obtido. Notou-se nas amostras de alimentado, retido e permeado o comportamento reológico de fluido newtoniano.

Palavras-chave: reologia, viscosidade, ultrafiltração, vinho branco.

ABSTRACT. Rheological study of white wine clarified by ceramic membrane.

Membrane filtration is emerging as a rather promising technology for this purpose due to its ability to perform wine clarification/filtration/hygenization in one single step of continuous operation. This study aimed to evaluate the performance of a ceramic membrane with 0,05 μm at 2bar and 20°C in the clarification of the white wine, and also to evaluate the rheology behavior of wine in the samples of feed, permeated and retained. A great reduction in the turbidity was obtained and there was no significant variation in the other physical chemistry analyses accomplished to the point of affecting the features of the obtained wine. It was noticed that in the samples of feed, retained and permeated the rheological behavior of Newtonian fluid.

Key words: rheology, viscosity, ultrafiltration, white wine.

Introdução

A vinificação em branco é um processo de fermentação alcoólica realizada na ausência da casca ou sem a maceração da uva. Por esse processo, vinho branco pode ser obtido até mesmo de uvas tintas, pois as matérias corantes presentes nas cascas são separadas antes da fermentação. Vinhos brancos não devem conter constituintes das cascas, das sementes e dos engaços, uma vez que estes componentes prejudicam sua qualidade (Pinto, 2004).

As principais etapas deste tipo de vinificação, segundo Aquarone *et al.* (1983), são: esmagamento e desengaçamento, escorrimento, prensagem, sulfitação, defecação, correções do mosto, trasfega e fermentação alcoólica.

Os vinhos, para serem comercializados, devem apresentar a melhor limpidez possível, para tanto são submetidos à filtração (Aquarone *et al.*, 1983) para eliminar a turbidez e para garantir a estabilidade química e biológica. O processo convencional de

filtração usado pelas indústrias consiste de filtros de terra diatomácea os quais usam o princípio da filtração frontal.

Os processos de separação por membranas, em especial a filtração tangencial, têm se mostrado como uma alternativa de substituição às técnicas clássicas de filtração. Segundo Habert *et al.* (1997), as principais vantagens desse tipo de filtração são: economia de energia, seletividade, separação de termolábeis, simplicidade de operação e de "scale up".

Nos processos de separação por membranas, o conhecimento do comportamento reológico do fluido é de grande importância. Dependendo do comportamento da viscosidade do fluido quando submetido a tensões cisalhantes há necessidade de maiores gastos com bombeamento e também o fluxo que permeia a membrana pode ser facilitado ou dificultado.

Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi o de avaliar o comportamento reológico do vinho

branco submetido a uma clarificação com membrana cerâmica de diâmetro médio de poros de 0,05 m a 2 bar e 20°C nas amostras de alimentado, permeado e retido.

Fundamentação teórica

Um fluido é uma substância que deforma continuamente quando submetido a uma tensão de cisalhamento, não importando quão pequeno é essa tensão de cisalhamento. Tensão de cisalhamento é um componente de força tangencial a uma superfície, e essa força dividida pela área da superfície é a tensão de cisalhamento média sobre a área (Streeter *et al.*, 1998).

Considere duas lâminas paralelas separadas de uma distância Y entre si e que entre as quais existe um fluido, conforme a Figura 1.

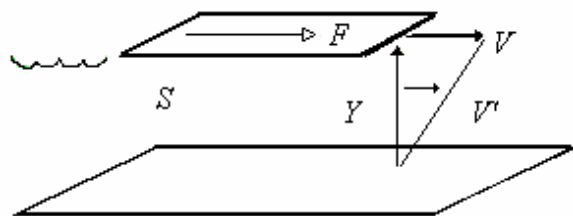


Figura 1. Esquema de duas lâminas a uma distância y sob uma tensão de cisalhamento constante.

Considere ainda que a lâmina inferior é fixa e que na lâmina superior, de área S , é aplicada uma força tangencial F que faz a camada fluida em contato com a mesma se deslocar com uma velocidade V . Experimentalmente verifica-se que F/S , ou seja, a tensão de cisalhamento (τ), na superfície do fluido, é diretamente proporcional à velocidade adquirida e inversamente proporcional à distância entre as superfícies se o fluido for newtoniano. Em termos diferenciais:

$$\frac{dF}{dS} = \tau = \mu \frac{dV}{dy} \quad (01)$$

O coeficiente de proporcionalidade μ é chamado de viscosidade dinâmica ou viscosidade absoluta do fluido. Partindo da lâmina superior, a velocidade V de uma camada intermediária decresce linearmente até zero na lâmina inferior.

A viscosidade do fluido é uma propriedade importante no estudo do escoamento de fluidos (Streeter *et al.*, 1978). Ela é a propriedade que determina o grau da resistência à força cisalhante, ou seja, é uma propriedade devida preliminarmente à

interação entre as moléculas do fluido (Giles, 1976).

Segundo Machado (2002), os fluidos são Newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Assim, uma única determinação experimental é suficiente para definir o parâmetro reológico do fluido newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante. Este mesmo autor afirma que os principais fatores que afetam a medida da viscosidade (ou dos parâmetros viscosos) são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. A equação da viscosidade pode ser representada, em função dos seguintes parâmetros independentes:

$$\mu = f(C, T, P, \gamma, t, v) \quad (02)$$

em que C é a composição do sistema, T é a temperatura, P é a pressão, γ é a taxa de cisalhamento, t é o tempo e v é a voltagem.

A temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura. A experiência tem mostrado que a viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças da temperatura. A viscosidade dos líquidos incompressíveis varia inversamente com a temperatura absoluta apresentando um comportamento exponencial conforme a equação estatística (03), semelhante à equação de Arrhenius,

$$\mu = A e^{\frac{B}{T}} \mu \quad (03)$$

em que μ é a viscosidade dinâmica do líquido, em poise, A e B são constantes que dependem da natureza de cada líquido e T é a temperatura absoluta, em kelvin (K) (Machado, 2002).

Linearizando a equação (03), tem-se a equação (04) a partir da qual pode-se obter os valores das constantes A e B .

$$\ln \mu = \ln A + \frac{B}{T} \quad (04)$$

Vidal *et al.* (2000) estudaram o efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga e constataram que o comportamento reológico apresentado foi pseudoplástico. Silva *et al.* (2005) avaliaram os efeitos da concentração e da temperatura no comportamento reológico do suco de acerola e verificaram que o mesmo apresentou um forte comportamento não newtoniano, com características pseudoplásticas para todas as faixas de temperatura e

composição estudadas. Vitali e Rao (1984), avaliando os efeitos da temperatura e da concentração do suco de laranja concentrado, verificaram o comportamento de fluido pseudoplástico e que o modelo de Arrhenius descreveu muito bem o efeito da temperatura sobre a viscosidade.

Material e métodos

Matéria prima

O vinho branco usado neste trabalho foi do tipo mesa de uva Niágara, safra 2004/2005, gentilmente fornecido pela Vinícola Intervin de Maringá, Estado do Paraná. Tal matéria-prima foi recolhida no processo de vinificação após a fermentação, na etapa que antecede a clarificação convencional do vinho, feita por meio de terra diatomácea e filtros placas de celulose. O vinho não clarificado foi recolhido em garrações de 5 litros e armazenado em câmara fria a temperatura de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Equipamento de ultrafiltração e membrana

Os ensaios de micro/ultrafiltração foram realizados em uma unidade de micro e ultrafiltração, construída em aço inoxidável AISI 304. Tal unidade foi modificada para possibilitar a injeção de nitrogênio no tanque de alimentação, de modo a fornecer uma atmosfera inerte, a fim de evitar a oxidação do vinho pelo contato com o oxigênio do ar. O esquema da unidade piloto pode ser visto na Figura 2.

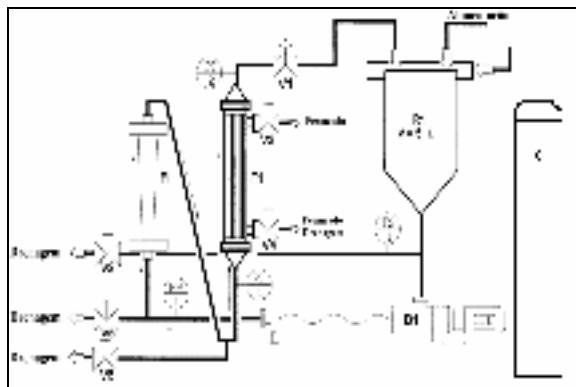


Figura 2. Desenho esquemático da unidade piloto de ultrafiltração. (PI = Manômetro; R1 = Reservatório; FS = Chave de Fluxo; FI = Rotâmetro; F1 = Módulo de Filtração; B1 = Bomba; V1 = Válvula reguladora de Pressão; C1 = Cilindro de gás; PS = Pressostato e V2, V3, V4, V5, V6 = Válvulas manuais).

A membrana empregada foi do tipo tubular cerâmica de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Schumacher GmbH-Ti 01070, com diâmetro interno de 7 mm e cuja área de membrana é de $0,005\text{ m}^2$ e com diâmetro médio de poro de $0,05\text{ }\mu\text{m}$. O vinho foi filtrado por esta membrana a 2 bar e 20°C .

Estudo reológico

No estudo reológico foi empregado um reômetro do tipo Brookfield – Model DV-III – Programmable Rheometer. Os testes de reologia foram feitos nas temperaturas de: 6, 10, 20 e 30°C , com as amostras de vinho branco da alimentação, permeado e retido. As velocidades rotacionais dos cilindros estiveram na faixa de 5 e 105 rpm. Para cada velocidade rotacional selecionada, o equipamento fornecia o valor da tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

Com os dados fornecidos pelo equipamento plotou-se o gráfico de Tensão de cisalhamento (dyn cm^{-2}) versus Taxa de deformação (s^{-1}), usando o programa Excel®. As inclinações das retas obtidas pelo ajuste, correspondem a viscosidade absoluta das amostras de vinho em Poise.

Análises físico-químicas

Realizaram-se nas amostras de alimentado, permeado e retido as seguintes análises físico-químicas:

pH

As leituras de pH foram realizadas num pHmetro Digimed DM 20.

Açúcares redutores (Método DNS–Berkley)

Determinou-se pelo método de DNS – Berkley, modificado por Zanin e Moraes (1987). Utilizou-se este método por ser eficiente, de fácil realização e de resultados rápidos, quando comparado, por exemplo, ao método de Fehling.

Turbidez

Determinada em um de Espectrofotômetro Hach DR/2010 no comprimento de onda de 860 nm. Os resultados são expressos em FAU (Formazin Attenuation Units, com $1\text{ FAU} = 1\text{ NTU}$).

Teor alcoólico

O grau alcoólico foi determinado por meio da destilação das amostras em mini-destilador Tecnal e posterior quantificação do etanol por cromatografia gasosa em Cromatógrafo Varian 3300. A coluna utilizada foi do tipo Carbowax 20M, usando Hélio como gás de arraste. A temperatura da coluna era de 100°C , sendo as temperaturas do injetor e detector iguais a 120°C e 140°C , respectivamente.

Acidez total

Determinada de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (1985).

Determinação do SO_2 livre

O gás sulfuroso livre foi determinado por meio

da titulação com solução de iodo como proposto por Peynaud (1977) citado em Pinto (2004).

Resultados e discussão

Fluxo e análises físico-químicas

O fluxo de permeado de vinho obtido após a estabilizado foi de $150 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^2$. Pinto (2004) usando membrana cerâmica de $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ obteve fluxo de $93,78 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^2$ para pressão de 1 bar e 20°C e de $170,29 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^2$ para pressão de 3 bar. Nota-se que com o mesmo diâmetro de poro o fluxo de permeado estabilizado está entre os valores obtidos por Pinto (2004), o que mostra os resultados estarem de acordo com a Lei de Darcy.

Os resultados das análises físico-químicas que foram realizadas nas amostras de alimentado, permeado e retido a fim de se verificar a qualidade do produto obtido são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultado das análises físico-químicas.

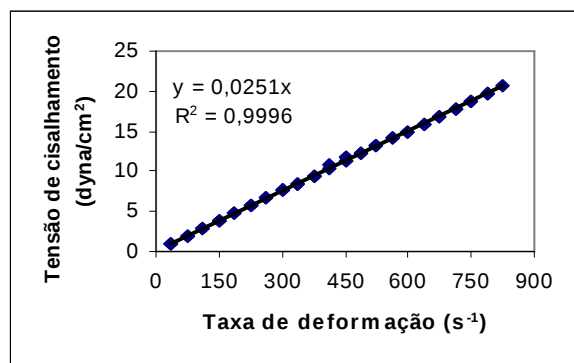
Análise	Alimentado	Permeado	Retido
pH			
Turbidez (FAU)	3,35	3,34	26
Acidez Total (%v/v)	14	1	3,84
SO ₂ livre (mg L ⁻¹)	4,80	2,56	0,997
Densidade (g mL ⁻¹)	0,986	0,960	0,527
Açúcares redutores (mg mL ⁻¹)	0,546	0,526	10,2
Álcool (%v/v)	11,0	10,2	

Observa-se que não ocorreu uma variação significativa no valor do pH, o mesmo comportamento foi encontrado por Pinto (2004) e Palácios (2001). A turbidez apresentou uma excelente redução nas amostras de permeado enquanto que o retido teve seu valor aumentado. Urkiaga (2002), usando membrana de diversos tipos e diversos tamanhos, partindo de um vinho com 3,65 FAU de turbidez, alcançou valores de 0,3 FAU após a filtração.

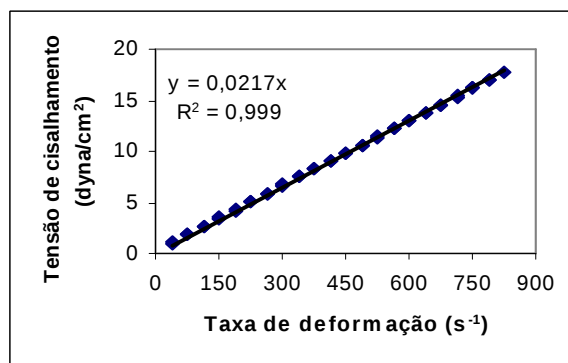
Os outros parâmetros estudados para determinação da qualidade do permeado apresentaram uma variação de composição quando comparados com a alimentação, no entanto essas variações não interferiram de modo significativo na qualidade organoléptica do produto.

Estudo reológico

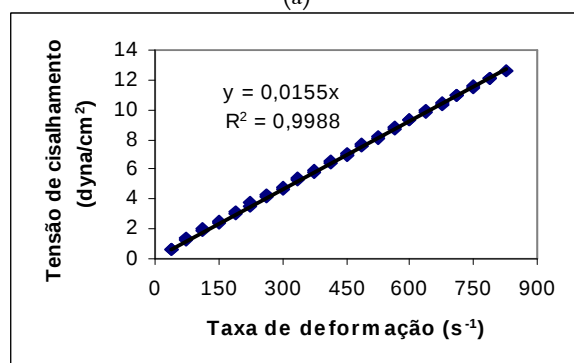
Os reogramas das amostras de vinho alimentado, permeado e retido, obtidos a diferentes temperaturas, são apresentados nas Figuras 3, 4 e 5. Nesses reogramas, as inclinações das retas obtidas pelo ajuste dos dados de Tensão de Cisalhamento (dyna cm^{-2}) versus Taxa de deformação (s^{-1}) correspondem a viscosidade das amostras de vinho, em Poise. Pode-se observar que de acordo com a Lei de Newton da viscosidade, um comportamento reológico de fluido newtoniano.



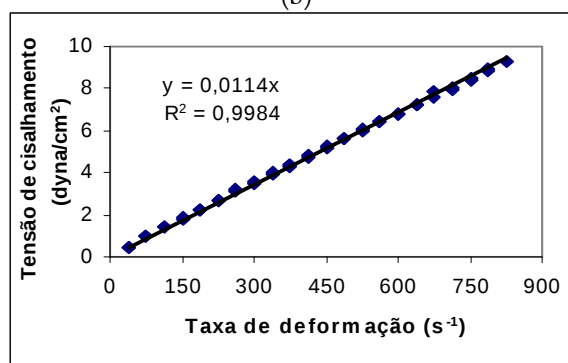
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3. Reograma do vinho alimentado a: (a) 6, (b) 10, (c) 20 e (d) 30°C.

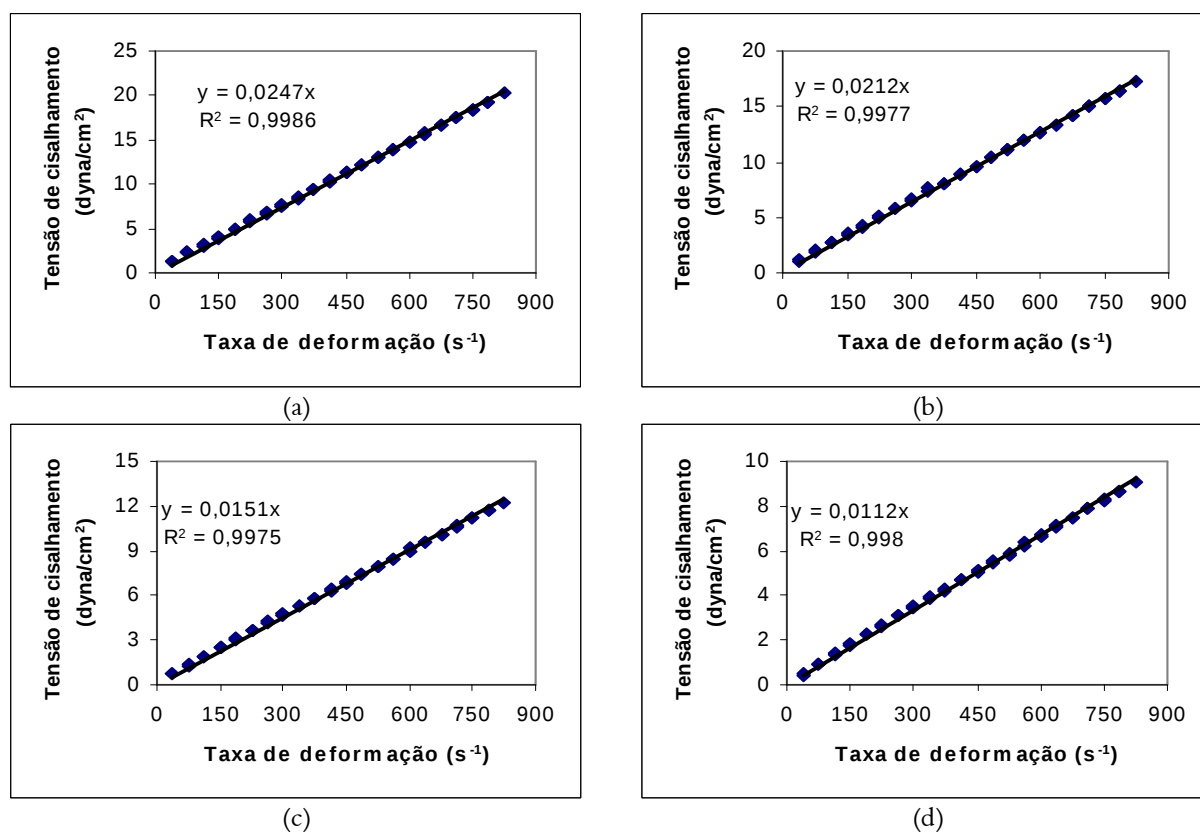


Figura 4. Reograma do vinho permeado a: (a) 6, (b) 10, (c) 20 e (d) 30°C.

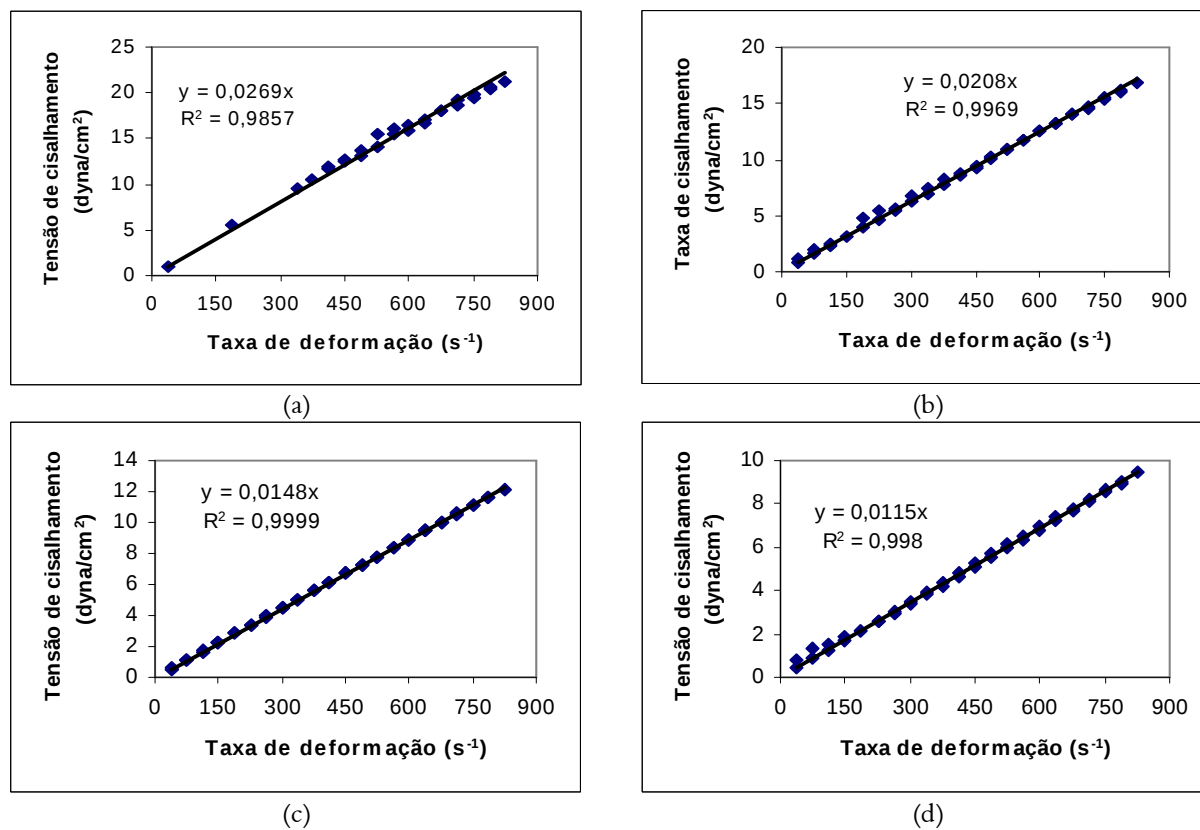


Figura 5. Reograma do vinho retido a: (a) 6, (b) 10, (c) 20 e (d) 30°C.

A viscosidade do vinho obtido pelos reogramas das Figuras 5, 7 e 7 são mostrados na Tabela 2. Nota-se que com o aumento de temperatura houve a diminuição da viscosidade para as amostras de alimentado, retido e permeado. Ao comparar a viscosidade do vinho permeado com a da água na mesma temperatura, verifica-se que a viscosidade do vinho é maior.

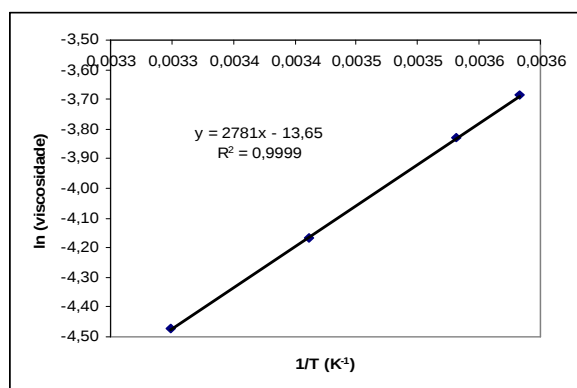


Figura 5. Ajuste dos parâmetros **A** e **B** da equação 4 para o vinho branco alimentado.

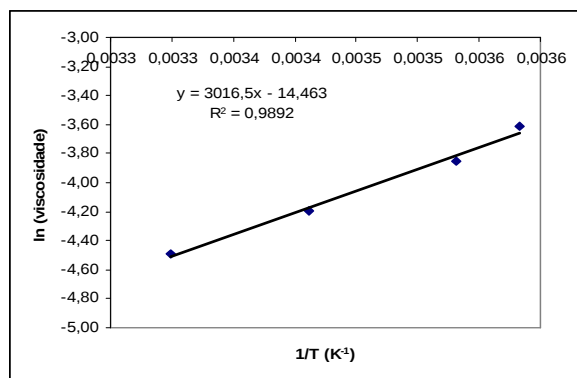


Figura 6. Ajuste dos parâmetros **A** e **B** da equação 4 para o vinho branco permeado.

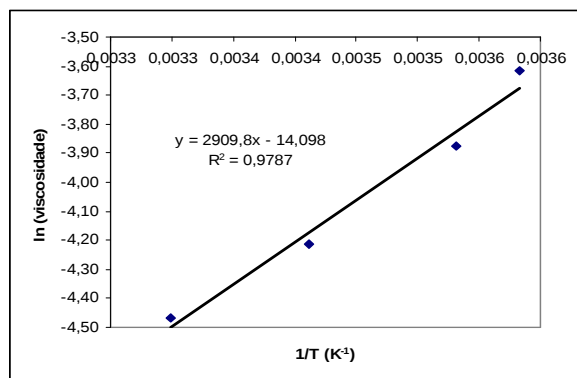


Figura 7. Ajuste dos parâmetros **A** e **B** da equação 4 para o vinho branco concentrado.

Segundo Machado (2002), de um modo geral, todos os sistemas homogêneos e monofásicos,

compostos de substâncias de baixo peso molecular, ou de misturas destas comportam-se como fluidos Newtonianos, em regime de escoamento laminar.

Tabela 2. Valores de viscosidade das amostras de vinho branco obtidos em diferentes pressões.

Temperatura (°C)	Viscosidade (Poise)		
	Alimentado	Permeado	Retido
6	0,0251	0,0270	0,0269
10	0,0217	0,0212	0,0208
20	0,0155	0,0151	0,0148
30	0,0114	0,0112	0,0115

O fato de o vinho ser mais espesso que a água é devido a sua composição. Segundo Aquarone *et al.* (1983), as principais substâncias que constituem o vinho são açúcares, álcoois, ácidos orgânicos, sais de ácidos minerais e orgânicos, compostos fenólicos, substâncias nitrogenadas, pectinas, gomas, mucilagens, compostos voláteis e aromáticos (ésteres, aldeídos e cetonas), vitaminas e anidrido sulfuroso.

Notou-se que a viscosidade do vinho permeado é menor que a viscosidade do vinho alimentado, isso porque a ultrafiltração do vinho branco reteve algumas substâncias que são responsáveis pelas características organoléptica do vinho, como pode ser observado na Tabela 1.

Com os dados de viscosidade e temperatura na equação (04) é possível encontrar os valores numéricos das constantes **A** e **B** os quais são apresentados na Tabela 3. Na Figura 5 é mostrado esse comportamento da viscosidade (Poise) com o recíproco da temperatura absoluta (K^{-1}).

Tabela 3. Valores numéricos das constantes **A** e **B** da equação 4.

	Alimentado	Permeado	Retido
A (P)	$1,18 \times 10^{-6}$	$5,23 \times 10^{-7}$	$7,54 \times 10^{-7}$
B (K)	2781	3016,5	2909,8

Substituindo os valores numéricos das constantes **A** e **B** na equação (03), tem-se:

$$\mu_{(a\text{ lim entado})} = 1,18 \times 10^{-6} e^{\frac{2781}{T}} \quad (05)$$

$$\mu_{(permeado)} = 5,23 \times 10^{-7} e^{\frac{3016,5}{T}} \quad (06)$$

$$\mu_{(retido)} = 7,54 \times 10^{-7} e^{\frac{2909,8}{T}} \quad (07)$$

As equações de (05) a (07) podem-se ser usadas para encontrar o valor da viscosidade do vinho branco na faixa de temperatura de 6 a 30°C, em que μ é dado em Poise e T em kelvin.

Conclusão

A ultrafiltração do vinho branco apresentou uma ótima redução de turbidez e não apresentou variações significativas nas demais características físico-químicas avaliadas neste trabalho. Foi constatado que o vinho branco apresenta comportamento reológico de fluido newtoniano para todas as amostras analisadas e que o mesmo possui viscosidade maior que o da água devido ao fato dele ser mais espesso.

Referências

- AQUARONE, E. *et al.* Alimentos e bebidas produzidos por fermentação. 5. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1983.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas analíticas. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985.
- GILES, R.V. Mecânica dos fluídos e hidráulica. Tradução: Sérgio dos Santos Borde – Editora McGraw-Hill do Brasil, 1976, p. 4.
- HABERT, A.C. *et al.* Escola piloto em engenharia química – processos de separação com membranas. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1997.
- MACHADO, J.C.V. Reologia e escoamento de fluídos – ênfase na indústria de petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002, p. 21-43.
- PALÁCIOS, V.M. *et al.* Comparative study of crossflow microfiltration with conventional filtration of sherry wines. *J. Food Eng.*, Amsterdam, v. 54, p. 95-102, 2001.
- PINTO, D.M.G. Clarificação de vinho por ultrafiltração utilizando membranas cerâmicas. 2004. Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- SILVA, F.C. *et al.* Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura. *Cienc. Tecnol. Alim.*, Campinas, p. 121-126, 2005.
- STREETER, V.L. *et al.* Fluid mechanics. New York: Editora McGraw-Hill, 1998.
- URKIAGA, A. *et al.* Membrane comparison for wine clarification by microfiltration. *Desalination*, Toulouse, v. 148, p. 115-120, 2002.
- VIDAL, J.R.M.B. *et al.* Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga. *Rev. Cienc. Exatas Nat.*, Guarapuava, p. 69-76, 2000.
- VITALI, A.A.; RAO, M.A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. *J. Food Sci.*, Chicago, v. 49, n. 3, p. 876-881, 1984.
- ZANIN, G.M.; MORAES, F.F. de. Tecnologia de imobilização de células e enzimas aplicada à produção de álcool de biomassa. In: Relatório de Pesquisa n. 2/UEM, junho 1987. p. 315-321.

Received on July 21, 2005.

Accepted on December 08, 2006.