

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Recuperação de Polifenóis e Polissacarídeos de Efluentes Vinícolas
através de Processos de Separação por Membranas

Alexandre Giacobbo

Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2015

Alexandre Giacobbo

Recuperação de Polifenóis e Polissacarídeos de Efluentes Vinícolas através de Processos de Separação por Membranas

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Dra. Andréa Moura Bernardes – PPGE3M/UFRGS

Co-Orientadora: Dra. Maria Norberta de Pinho – IST/ Universidade de Lisboa

Porto Alegre

2015

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelas Orientadoras e pela Banca Examinadora designada pelo Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Co-Orientadora: Profa. Dra. Maria Norberta de Pinho – IST/ Universidade de Lisboa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alberto Cláudio Habert – UFRJ

Prof. Dr. Lademir Luiz Beal – UCS

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues – Universidade FEEVALE

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

*Dedico esta conquista aos meus pais, Paulo e Salete, à
minha irmã Simone, à minha esposa Vanderléa e à
minha filha Luana, pela compreensão e apoio nos
momentos difíceis.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho e em especial:

à minha orientadora, Profa. Andréa, pelo voto de confiança ao me aceitar como orientando, pela contribuição na discussão dos resultados e pelo apoio prestado no transcorrer do curso;

à minha co-orientadora, Profa. Maria Norberta, pela sugestão do tema da tese, pela contribuição na discussão dos resultados e principalmente pelo acolhimento durante o período em que estive em Lisboa;

aos Professores Alvaro, Hugo, Jane e Marco Antônio bem como aos demais colegas de LACOR, pelas sugestões ao longo do trabalho e pela amizade;

aos Professores Vítor Geraldés – IST/Portugal e Miguel Minhalma – ISEL/Portugal pelo auxílio na operação dos equipamentos e sugestões ao longo do trabalho;

à Dra. Maria João por ter fornecido sua tese, a qual foi de grande valia para a discussão dos resultados;

à Profa. Elizabeth Duarte do ISA/Portugal por disponibilizar os laboratórios para realização de análises físico-químicas;

aos pesquisadores do INIA-Portugal, em nome da Dra. Sofia Catarino, Dra. Sara Canas e Dr. Sun pelo fornecimento de protocolos de análises;

às Professoras Helena Mira e Margarida da Escola Agrária de Santarém pela prontidão em coletar e reservar os efluentes utilizados nos ensaios realizados em Portugal;

à Ana Gil e à Mafalda pela ajuda na execução dos experimentos em Portugal, bem como pela parceria que se solidificou ao longo de 2011. À Mónica Faria, Madalena, Carina, Andressa, Pedro e Pere pelo companheirismo e momentos de descontração tanto no laboratório como nos passeios em grupo;

à Jéssica, bolsista de iniciação científica, pela ajuda na operacionalização do trabalho;
ao Martin, pela ajuda na montagem e manutenção dos equipamentos, bem como pelas assessorias em assuntos diversos;

à Profa. Lisiane Freitas da UFS pela recepção e contribuições sobre análises em HPLC;

ao grupo do LAAO-UFRGS, em nome das Professoras Elina, Rosângela e Cláudia por possibilitar a realização das análises em HPLC/MS. À Bruna Dias, Bruna Onorevoli e Anai pelo árduo trabalho realizado no LAAO, conduzindo e me auxiliando nas análises realizadas no HPLC/MS, bem como aos demais membros do LAAO que contribuíram com as análises.

ao Prof. Eliseu pelo auxílio na condução das análises de polifenóis e antocianinas no HPLC/MS;

ao Prof. Carlos Ferreira, à Micheli, à Franciéli e aos demais amigos do LAPOL por, sempre que necessário, emprestarem seus equipamentos e reagentes;

à Vinícola Almaúnica por fornecer os efluentes bem como pelo aporte financeiro prestado ao longo do projeto pesquisador na empresa, o que foi fundamental para a concretização desta tese;

à Fapergs e ao SEBRAE/RS pela bolsa concedida;

à Capes pela bolsa concedida no período em que estive em Portugal;

a toda “Família Lacoriana”, pelo apoio, amizade e descontração tornando os dias de trabalho mais agradáveis;

enfim, a todos que contribuíram para o sucesso deste trabalho e que eventualmente não foram citados.

“Todos os homens, por natureza, desejam conhecer.”
“... a ciência e a arte nos chegam através da experiência.”
(Aristóteles)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XXI
RESUMO	XXV
ABSTRACT.....	XXVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. ESTADO-DA-ARTE.....	5
3.1. O VINHO.....	5
3.2. O PROCESSO DE VINIFICAÇÃO E A GERAÇÃO DE EFLUENTES	6
3.3. PRINCIPAIS COMPOSTOS DE INTERESSE PRESENTES NOS EFLUENTES VINÍCOLAS....	9
3.3.1. Compostos fenólicos	10
3.3.2. Polissacarídeos	14
3.4. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS USADOS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE INTERESSE COMERCIAL.....	16
3.5. EXTRAÇÃO AQUOSA.....	17
3.6. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS QUE TÊM COMO FORÇA MOTRIZ O GRADIENTE DE PRESSÃO	19
3.6.1. Classificação das membranas	20
3.6.2. Tipos de módulos de membranas.....	22
3.6.2.1. Módulo de pratos planos	24
3.6.2.2. Módulo tubular	24
3.6.2.3. Módulo de fibras ocas.....	25
3.6.2.4. Módulo em espiral	26
3.6.3. Modos de operação dos PSMs.....	26

3.6.4.	Compactação das membranas.....	27
3.6.5.	Permeabilidade.....	28
3.6.6.	Modelos de transferência de massa em PSMs conduzidos por pressão.....	29
3.6.6.1.	<i>Modelo do filme</i>	30
3.6.6.2.	<i>Modelo osmótico</i>	33
3.6.6.3.	<i>Modelo de resistência em série</i>	35
3.6.6.4.	<i>Modelo do gel</i>	36
3.6.7.	Fluxo crítico e fluxo limite.....	37
3.7.	USO DE PSMs NA RECUPERAÇÃO DE BIOPRODUTOS.....	39
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1.	EFLUENTES VINÍCOLAS.....	42
4.1.1.	Efluente utilizado nos experimentos realizados em Portugal	42
4.1.2.	Efluentes utilizados nos experimentos realizados no Brasil	42
4.2.	SEDIMENTAÇÃO	42
4.3.	FILTRAÇÃO A VÁCUO E DILUIÇÕES	43
4.4.	MEMBRANAS	44
4.4.1.	Membranas comerciais	44
4.4.2.	Membranas preparadas no laboratório	45
4.4.3.	Caracterização das membranas	47
4.5.	EQUIPAMENTOS DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS (MF/UF/NF) E PROCEDIMENTOS DE OPERAÇÃO	51
4.5.1.	Instalação A	52
4.5.2.	Instalação B	57
4.5.3.	Instalação C	58
4.5.4.	Instalação D	62
4.6.	METODOLOGIA ANALÍTICA.....	63
4.6.1.	Análises realizadas conforme metodologia descrita no Standard Methods	63
4.6.2.	Análises realizadas em outros equipamentos	64
4.6.3.	Análises de polifenóis totais	65

4.6.4.	Análises de polissacarídeos totais	65
4.6.5.	Análises de antocianinas.....	67
4.6.6.	Determinação da atividade antioxidante.....	68
4.6.7.	Identificação e quantificação de polifenóis e antocianinas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrômetro de Massas	69
4.6.7.1.	<i>Preparação das amostras</i>	70
5.	RESULTADOS	71
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES.....	71
5.1.1.	Caracterização físico-química	71
5.1.2.	Identificação e quantificação dos polifenóis e antocianinas do efluente da 2ª trasfega da safra de 2013 por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrômetro de Massas.....	73
5.2.	EXPERIMENTOS COM O EFLUENTE DA 2ª TRASFEGA DA SAFRA DE 2011 (PORTUGAL).....	77
5.2.1.	Sedimentação	77
5.2.2.	UF em escala piloto – Instalação A.....	79
5.2.2.1.	<i>Caracterização da membrana GR95PP</i>	80
5.2.2.2.	<i>Ultrafiltração em modo de recirculação total</i>	81
5.2.2.3.	<i>Ultrafiltração em modo de concentração</i>	84
5.2.3.	Sedimentação do concentrado da ultrafiltração	87
5.2.4.	UF/NF em escala de bancada – Instalação B.....	87
5.2.4.1.	<i>Caracterização das membranas de UF/NF.....</i>	88
5.2.4.2.	<i>UF/NF em modo de recirculação total</i>	89
5.3.	EXPERIMENTOS COM O EFLUENTE DA 1ª TRASFEGA DA SAFRA DE 2012 (BRASIL).97	
5.3.1.	Sedimentação em cone de Imhoff.....	97
5.3.2.	Filtração a vácuo e diluições	97
5.3.3.	Microfiltração em escala de bancada – Instalação C.....	98
5.3.3.1.	<i>Caracterização das membranas de microfiltração.....</i>	99
5.3.3.2.	<i>Microfiltração em modo de recirculação total</i>	99
5.3.3.3.	<i>Microfiltração em modo de concentração</i>	102

5.4.	EXPERIMENTOS COM O EFLUENTE DA 2ª TRASFEGA DA SAFRA DE 2013 (BRASIL).....	105
5.4.1.	Sedimentação em cone de Imhoff.....	105
5.4.2.	Filtração a vácuo e diluições	106
5.4.3.	Microfiltração em escala de bancada – Instalação C.....	108
5.4.3.1.	<i>Caracterização das membranas</i>	<i>108</i>
5.4.3.2.	<i>Microfiltração em modo de recirculação total</i>	<i>109</i>
5.4.3.3.	<i>Microfiltração em modo de concentração.....</i>	<i>114</i>
5.4.4.	UF/NF em escala de bancada – Instalação D.....	116
5.4.4.1.	<i>Caracterização das membranas de UF/NF.....</i>	<i>116</i>
5.4.4.2.	<i>UF/NF em modo de recirculação total</i>	<i>117</i>
6.	DISCUSSÃO GERAL.....	130
7.	CONCLUSÕES.....	134
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	137
9.	PUBLICAÇÕES ORIGINADAS A PARTIR DA TESE.....	138
9.1.	ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS.....	138
9.2.	TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	138
10.	REFERÊNCIAS.....	139
	ANEXO A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NOS TRABALHOS REALIZADOS NO IST	152
	ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NOS TRABALHOS REALIZADOS NO LACOR.....	158
	ANEXO C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NAS ANÁLISES NO HPLC	161
	ANEXO D – ESPECTROS DE MASSAS	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama da produção de vinhos tintos e geração de resíduos e efluentes (PIRRA, 2005).	7
Figura 2 – Esqueleto básico dos flavonoides (JACKSON, 2000).....	10
Figura 3 – Estruturas químicas dos principais flavonoides encontrados nos vinhos (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2011).....	11
Figura 4 – Estruturas químicas dos principais não-flavonoides encontrados nos vinhos (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2011).....	12
Figura 5 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).	20
Figura 6 – Esquema de um módulo de pratos planos (FERNANDES, 2000).	24
Figura 7 – Módulos tubulares (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).....	25
Figura 8 – Módulo de fibras ocas (RADJENOVIĆ <i>et al.</i> , 2008).	25
Figura 9 – Esquema de um módulo enrolado em espiral (WAGNER, 2001).	26
Figura 10 – Desenho esquemático do sistema de filtração frontal e tangencial. Filtração frontal (FF), filtração tangencial (FT), solução de alimentação (S), membrana (Mem), permeado (P) (VIANA, 2004).	27
Figura 11 – Esquema do perfil de concentração de soluto, em estado estacionário, na fase fluida adjacente à membrana. $J_p.C_A$: fluxo convectivo do soluto A proveniente do seio da solução; $(-DAB\theta CA\theta x)$: fluxo difusivo do soluto A rejeitado da interface alimentação/membrana para o seio da solução; $J_p.C_{AP}$: fluxo de permeado do soluto A; δ : espessura da camada polarizada; concentração do soluto A no seio da solução (C_{Ab}) e à superfície da membrana (C_{Am}) (MINHALMA, 2001).	30
Figura 12 – Resistências à transferência de massa em PSMs. Resistência da membrana virgem (R_{int}) e Resistências adicionais devido à adsorção (R_a), ao bloqueio de poros (R_b), à camada de gel (R_g) e à polarização de concentração (R_{pc}) (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).....	36
Figura 13 – Esquema do fluxo em função da pressão transmembrana (BACCHIN, AIMAR e FIELD, 2006).	38
Figura 14 – Fluxograma experimental da tese.	41
Figura 15 – Aparato para filtração a vácuo.....	43
Figura 16 – Fluxograma dos experimentos realizados com o efluente da segunda trasfega da safra de 2013.	44

Figura 17 – Estrutura química do acetato de celulose (ROSA, 1995).....	47
Figura 18 – Exemplo da determinação da MWCO das membranas. (♦) coeficiente de rejeição, (o) representação $\log[f/(1-f)]$ (MINHALMA, 2001).	50
Figura 19 – Instalação A. Equipamento de filtração em escala piloto, modelo LabUnit M20 (Alfa Laval, Dinamarca).	52
Figura 20 – Esquema da instalação A (LabUnit M20). 1–Tanque de alimentação, 2–Válvula esfera, 3–Filtro de segurança da bomba, 4–Bomba de alta pressão, 5–Válvula de <i>by-pass</i> , 6–Trocador de calor, 7–Manômetros, 8–Módulo de membranas, 9–Saída de permeado, 10–Válvula reguladora de pressão.....	53
Figura 21 – Unidade básica do módulo de membranas da instalação A.....	53
Figura 22 – Instalação B. Equipamento de NF montado no IST.	57
Figura 23 – Célula de permeação da instalação B.....	58
Figura 24 – Instalação C. Equipamento de microfiltração de bancada fabricado pela PAM – Membranas Seletivas (Brasil).	59
Figura 25 – Esquema da instalação C (equipamento de microfiltração). 1–Tanque de alimentação, 2–Trocador de calor acoplado a um banho ultratermostático, 3–Válvula esfera, 4–Bomba de diafragma, 5–Válvula de <i>by-pass</i> , 6–Manômetros, 7–Membrana, 8–Célula de permeação, 9–Saída de permeado, 10–Válvula reguladora de pressão, 11–Rotâmetro.	59
Figura 26 – Módulo 137, com membranas de microfiltração, de fibras ocas (PAM – Membranas Seletivas), usado na instalação C nos ensaios em modo de concentração. 61	
Figura 27 – Instalação D. Equipamento de UF/NF montado no LACOR/UFRGS.	63
Figura 28 – Curva de calibração para a determinação do teor de polifenóis totais. Concentração de ácido gálico versus a absorbância, medida a 280 nm.	65
Figura 29 – Curva de calibração para a determinação do teor de polissacarídeos totais. Concentração de glicose versus a absorbância, medida a 490 nm.	67
Figura 30 – Cromatogramas do efluente da 2ª safra de 2013, obtido no HPLC-DAD/ESI-MS, processados a 280, 320 e 360 nm. A identificação dos picos é mostrada na Tabela 9.	73
Figura 31 – Cromatograma do efluente da 2ª safra de 2013, obtido no HPLC-DAD/MS-qTOF-ESI, processado a 520 nm. A identificação dos picos é mostrada na Tabela 11.	75
Figura 32 – Sedimentação do efluente da 2ª safra da safra de 2011, variando o pH de 3,6 a 8,0.	78
Figura 33 – Coluna usada para sedimentação: 90 cm de altura e 3,5 L de volume útil.	78

Figura 34 – Variação do fluxo de permeado à água pura em função da pressão transmembrana, para a determinação da L_p da membrana GR95PP, a 25 ± 1 °C.....	80
Figura 35 – Determinação da MWCO da membrana GR95PP.	81
Figura 36 – Fluxo de permeado em função da PTM, usando duas velocidades de recirculação da alimentação: (▲) $0,60 \text{ m.s}^{-1}$ e (■) $0,87 \text{ m.s}^{-1}$. UF do efluente clarificado por sedimentação em pH 5,4.	82
Figura 37 – Fluxo de permeado em função da PTM, usando três velocidades de recirculação da alimentação: (x) $0,44 \text{ m.s}^{-1}$, (▲) $0,60 \text{ m.s}^{-1}$ e (■) $0,87 \text{ m.s}^{-1}$. UF do efluente clarificado por sedimentação em pH 3,6.	83
Figura 38 – Fluxo de permeado do efluente pós-sedimentação em pH 3,6 em função do tempo. As UF com a membrana GR95PP foram operadas à PTM de 4 bar, velocidade tangencial de $0,87 \text{ m.s}^{-1}$ e 25 ± 2 °C.....	85
Figura 39 – Fluxo de permeado do efluente pós-sedimentação em pH 3,6 em função do fator de concentração volumétrico. As UF com a membrana GR95PP foram operadas à PTM de 4 bar, velocidade tangencial de $0,87 \text{ m.s}^{-1}$ e 25 ± 2 °C.....	85
Figura 40 – Coeficiente de rejeição a polifenóis, polissacarídeos e COT em função do FCV, obtidos com a membrana GR95PP. a) ensaio 1, b) ensaio 2 e c) ensaio 3.....	86
Figura 41 – Variação do fluxo de permeado com a PTM para as membranas CA 400-22, CA 400-26 e NF270, usadas na instalação B. Q: 150 L.h^{-1} , T: 25 ± 2 °C. Alimentação: permeado da membrana GR95PP.	90
Figura 42 – Variação do fluxo de permeado com a PTM para as membranas ETNA01PP e CA 400-28, usadas na instalação B. Q: 150 L.h^{-1} , T: 25 ± 2 °C. Alimentação: permeado da membrana GR95PP.....	92
Figura 43 – Coeficientes de rejeição (f) para COT, condutividade, polifenóis totais e polissacarídeos totais. Q: 150 L.h^{-1} , T: 25 ± 2 °C, PTM: 20 bar. Alimentação: permeado da membrana GR95PP.	95
Figura 44 – Variação dos coeficientes de rejeição a polifenóis e polissacarídeos em função da rejeição à sacarose, apresentada pelas membranas ETNA01PP, CA 400-28, CA 400-26, CA 400-22 e NF270. Q: 150 L.h^{-1} , T: 25 ± 2 °C, PTM: 20 bar. Alimentação: permeado da membrana GR95PP.....	96
Figura 45 – Aparência visual do efluente bruto da segunda safra de 2011 (esquerda), permeado da membrana GR95PP (centro) e permeado da membrana NF270 (direita).	96
Figura 46 – Variação do fluxo de permeado à água pura em função da pressão transmembrana, para a determinação das L_p das membranas V0.2 e módulo 137, a 25 ± 1 °C.....	99

Figura 47 – Variação do fluxo de permeado em função da pressão e da diluição do efluente da 1ª safra de 2012. MF com a membrana V0.2, Q: 200 L.h ⁻¹ e T: 25 ± 1 °C.	100
Figura 48 – Concentrações médias no permeado e fatores de rejeição em função da PTM e da diluição do efluente. MF em modo de recirculação total com o efluente da 1ª safra da safra de 2012 diluído 12, 20 e 50 vezes V/V. a) COT e b) PST e PFT.	101
Figura 49 – Fluxo e concentração de polifenóis no permeado em função da diluição do efluente da 1ª safra da safra de 2012. Valores considerados para a PTM de 0,5 bar e Q: 200 L.h ⁻¹	102
Figura 50 – Microfiltração em modo de concentração. Fluxo de permeado em função do tempo de operação e da diluição do efluente da 1ª safra da safra de 2012. PTM: 0,5 bar, Q: 200 L.h ⁻¹ , módulo de fibras ocas.....	103
Figura 51 – Microfiltração em modo de concentração. Fluxo de permeado em função do FCV e da diluição do efluente da 1ª safra da safra de 2012. PTM: 0,5 bar, Q: 200 L.h ⁻¹ , módulo de fibras ocas.....	104
Figura 52 – Concentração de polifenóis nos permeados em função do FCV e da diluição do efluente da 1ª safra da safra de 2012. PTM: 0,5 bar, módulo de fibras ocas.....	104
Figura 53 – Variação do fluxo de permeado à água pura em função da pressão transmembrana, para a determinação das Lp das membranas V0.2, MFP5 e módulo 137, a 25 ± 1 °C.	109
Figura 54 – Variação do fluxo de permeado em função da PTM e das soluções de alimentação. Condições: Q= 150 L.h ⁻¹ , T= 25 ± 1 °C. (a) membrana MFP5 e (b) membrana V0.2.	110
Figura 55 – Amostras da alimentação e dos permeados dos ensaios de MF em modo de recirculação total com as soluções: B, C, D e E. A partir da esquerda estão a alimentação, permeados da membrana V0.2 a 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0 bar e permeados da membrana MFP5 a 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0 bar.	112
Figura 56 – Características dos permeados da MF nos ensaios realizados em modo de recirculação total com as membranas MFP5 e V0.2, em função da PTM e das soluções de alimentação: a) Solução B, b) Solução C _{FCV} , c) Solução D _{DIL} e d) Solução E _{DIL-FCV}	113
Figura 57 – Variação do fluxo de permeado e da concentração de polifenóis no permeado em função do fator de concentração volumétrico. MF do efluente diluído 10 vezes V/V, com o módulo de membranas 137, PTM: 0,5 bar, Q: 200 L.h ⁻¹ e T: 25 ± 1°C.	114
Figura 58 – Amostras dos permeados, da alimentação e dos concentrados do ensaio de MF em modo de concentração com a membrana M137. A partir da esquerda estão os permeados nos FCV de 1,5, 2,0 3,0 e 7,8, a alimentação e os concentrados nos FCV de 1,5, 2,0 3,0 e 7,8.....	115

Figura 59 – Variação do fluxo de permeado com a PTM em três vazões de recirculação (100, 150 e 200 L.h ⁻¹) para a membrana NF270. Ensaio realizado na instalação D. Alimentação: permeado da membrana M137.	118
Figura 60 – Variação do fluxo de permeado com a PTM em três vazões de recirculação (100, 150 e 200 L.h ⁻¹) para as membranas GR95PP, ETNA01PP e ETNA10PP. Ensaio realizado na instalação D. Alimentação: permeado da membrana M137.	119
Figura 61 – Rejeição a polifenóis em função da pressão e da vazão de recirculação da alimentação. Instalação B, T: 25 °C, C _{Ab} : 26,56 mg.L ⁻¹ EAG. Alimentação: permeado da membrana M137.	125
Figura 62 – Rejeição à condutividade em função da pressão e da vazão de recirculação da alimentação. Instalação B, T: 25 °C, C _{Ab} : 26,56 mg.L ⁻¹ EAG. Alimentação: permeado da membrana M137.	126
Figura 63 – Coeficientes de rejeição (f) para COT, condutividade, polifenóis totais, polissacarídeos totais e antocianinas. T: 25 ± 1 °C, PTM: 5 bar e Q: 150 L.h ⁻¹ . Não foi possível analisar COT no permeado da membrana GR95PP. Alimentação: permeado da membrana M137.	127
Figura 64 – Variação dos coeficientes de rejeição a polifenóis e polissacarídeos em função da rejeição à sacarose, apresentada pelas membranas ETNA10PP, ETNA01PP, GR95PP e NF270. Q: 150 L.h ⁻¹ , T: 25 ± 1°C, PTM: 5 bar. Alimentação: permeado da membrana M137.	127
Figura 65 – Aparência visual dos permeados. A partir da esquerda, permeados das membranas NF270, GR95PP, ETNA01PP, ETNA10PP e da membrana M137 (usado como alimentação da UF/NF).	128
Figura 66 – Atividade antioxidante dos permeados das membranas de NF, UF e MF.	129
Figura 67 – Processo integrado para a recuperação dos polifenóis e polissacarídeos presentes nos efluentes gerados na segunda trasfega da produção de vinhos tintos. .	132
Figura 68 – Curva de calibração da concentração de PEG de 2 kDa vs índice de refração. Solução-mãe: 2.000 mg.L ⁻¹	152
Figura 69 – Curva de calibração da concentração de PEG de 4 kDa vs índice de refração. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹	152
Figura 70 – Curva de calibração da concentração de PEG de 6 kDa vs índice de refração. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹	153
Figura 71 – Curva de calibração da concentração de glicose vs índice de refração. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹	153
Figura 72 – Curva de calibração da concentração de sacarose vs índice de refração. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹	154

Figura 73 – Curva de calibração da concentração de cloreto de sódio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹ .	154
Figura 74 – Curva de calibração da concentração de cloreto de cálcio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹ .	155
Figura 75 – Curva de calibração da concentração de cloreto de magnésio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹ .	155
Figura 76 – Curva de calibração da concentração de sulfato de magnésio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹ .	156
Figura 77 – Curva de calibração da concentração de sulfato de sódio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹ .	156
Figura 78 – Curva de calibração para a determinação do teor de PFT. Concentração de ácido gálico vs absorbância medida a 280 nm. Solução-mãe: 100 mg.L ⁻¹ .	157
Figura 79 – Curva de calibração para determinação do teor de PST através do método fenol-ácido sulfúrico. Concentração de glicose vs absorbância. Solução-mãe: 100 mg.L ⁻¹ .	157
Figura 80 – Curva de calibração para determinação do teor de PFT. Concentração de ácido gálico vs absorbância medida a 280 nm. Solução-mãe: 100 mg.L ⁻¹ .	158
Figura 81 – Curva de calibração para determinação do teor de PST através do método fenol-ácido sulfúrico. Concentração de glicose vs absorbância. Solução-mãe: 100 mg.L ⁻¹ .	158
Figura 82 – Curva de calibração para determinação da atividade antioxidante. Concentração de trolox vs percentual de desativação do radical DPPH. Solução-mãe: 240 mg.L ⁻¹ .	159
Figura 83 – Curva de calibração da concentração de cloreto de sódio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹ .	159
Figura 84 – Curva de calibração da concentração de sulfato de sódio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹ .	160
Figura 85 – Curva de calibração da concentração de sacarose vs COT. Solução-mãe: 3.000 mg.L ⁻¹ .	160
Figura 86 – Curva de calibração da concentração de ácido gálico vs área do pico.	161
Figura 87 – Curva de calibração da concentração de quercetina vs área do pico.	161
Figura 88 – Curva de calibração da concentração de miricetina vs área do pico.	162
Figura 89 – Espectro de massas do ácido gálico mostrando o íon molecular e o seu fragmento característico.	163
Figura 90 – Espectro de massas da miricetina- <i>O</i> -glicosídeo mostrando o íon molecular e o seu fragmento característico.	163

Figura 91 – Espectro de massas da quercetina glicuronídeo mostrando o íon molecular e o seu fragmento característico.....	163
Figura 92 – Espectro de massas da miricetina mostrando seus fragmentos característicos.	164
Figura 93 – Espectro de massas da quercetina mostrando seus fragmentos característicos.	164
Figura 94 – Espectro de massas da delphinidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.	164
Figura 95 – Espectro de massas da cianidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.	165
Figura 96 – Espectro de massas da petunidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.	165
Figura 97 – Espectro de massas da peonidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.	165
Figura 98 – Espectro de massas da pelargonidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.	166
Figura 99 – Espectro de massas da malvidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.	166
Figura 100 – Espectro de massas da malvidina-3-hexose-piruvato mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.....	166
Figura 101 – Espectro de massas da peonidina-3-(6-acetil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.....	167
Figura 102 – Espectro de massas da malvidina-3-(6-acetil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.....	167
Figura 103 – Espectro de massas da delphinidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.....	167
Figura 104 – Espectro de massas da cianidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.....	168
Figura 105 – Espectro de massas da petunidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.....	168
Figura 106 – Espectro de massas da malvidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seus fragmentos característicos.....	168
Figura 107 – Espectro de massas da peonidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.....	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de vinhos no Rio Grande do Sul entre 2004 e 2014 (IBRAVIN, 2014).	6
Tabela 2 – Características médias dos efluentes vinícolas (PIRRA, 2005).....	8
Tabela 3 – Classificação das membranas quanto à rejeição (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). ..	21
Tabela 4 – Características dos diferentes tipos de módulos usados industrialmente em PSMs que têm como força motriz o gradiente de pressão (MINHALMA, 2001).	23
Tabela 5 – Soluções poliméricas e condições de preparo das membranas de acetato de celulose.....	46
Tabela 6 – Membranas utilizadas e suas respectivas condições para compactação e determinação da permeabilidade hidráulica.	48
Tabela 7 – Membranas de UF e NF e suas respectivas condições para a determinação da MWCO e dos coeficientes de rejeição.....	49
Tabela 8 – Características físico-químicas dos efluentes vinícolas gerados na 2ª safra das safras de 2011 e de 2013 e na 1ª safra das safras de 2012 e de 2013.	72
Tabela 9 – Polifenóis identificados no efluente da 2ª safra da safra de 2013. Tempos de retenção (t_R) e dados dos espectros de massas.....	74
Tabela 10 – Conteúdo de polifenóis no efluente da 2ª safra de 2013.....	75
Tabela 11 – Antocianinas identificadas no efluente da 2ª safra da safra de 2013. Tempos de retenção e dados dos espectros de massas.	76
Tabela 12 – Quantidade de sedimentos em função do pH do efluente após sedimentação por 3 h em tubos de ensaio de 50 mL. Ensaio com o efluente da 2ª Safra de 2011.....	77
Tabela 13 – Sedimentação do efluente da 2ª safra da safra de 2011, em pH natural (3,6) e em pH ótimo para sedimentação (5,4).....	79
Tabela 14 – Variação dos coeficientes de rejeição (f) a polifenóis e polissacarídeos com a pressão transmembrana, com $0,87 \text{ m.s}^{-1}$ de velocidade tangencial. Ultrafiltração com a membrana GR95PP do efluente clarificado por sedimentação em pH 3,6 e pH 5,4.	83
Tabela 15 – Composição da alimentação dos três ensaios de UF em modo de concentração com a membrana GR95PP.	84
Tabela 16 – Sedimentação do concentrado das UFs realizadas com a membrana GR95PP. ..	87
Tabela 17 – Características físico-químicas da solução de alimentação da nanofiltração.	88

Tabela 18 – Caracterização das membranas de UF e NF utilizadas na instalação B: permeabilidade hidráulica e coeficientes de rejeição a sais e solutos orgânicos.....	89
Tabela 19 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios de UF e NF com o efluente na instalação B levando em consideração o teor de PFT. A_m : $13,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, u : $0,72 \text{ m.s}^{-1}$, Re : 17.158, Sc : 1.105 e C_{Ab} : $52,9 \text{ mg.L}^{-1}$ EAG, PTM: 20 bar.	91
Tabela 20 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios de UF e NF com o efluente na instalação B levando em consideração o teor de PST. A_m : $13,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, u : $0,72 \text{ m.s}^{-1}$, Re : 17.158, Sc : 1.603 e C_{Ab} : $49,8 \text{ mg.L}^{-1}$, PTM: 20 bar. .	93
Tabela 21 – Determinação das resistências durante a UF/NF do efluente na instalação B. u : $0,72 \text{ m.s}^{-1}$	94
Tabela 22 – Características do filtrado em função do fator de diluição do efluente. Filtração a vácuo de 100 mL de amostra com aplicação de $0,57 \text{ mL.cm}^{-2}$ (1ª Tráfega – 2012).	98
Tabela 23 – Características da alimentação dos ensaios de MF em modo de recirculação total com o efluente da 1ª tráfega da safra de 2012 diluído 12, 20 e 50 V/V.	100
Tabela 24 – Características do permeado em função da PTM. MF em modo de recirculação total com o efluente da 1ª tráfega da safra de 2012 diluído 12, 20 e 50 vezes V/V.	101
Tabela 25 – Características da alimentação, permeado e percentual de recuperação de polifenóis e polissacarídeos dos ensaios de MF em modo de concentração com o efluente da 1ª tráfega da safra de 2012 diluído 20 e 50 vezes V/V.....	105
Tabela 26 – Características do clarificado após sedimentação em cone de Imhoff de 1 L, em pH 5,4, temperatura ambiente e pelo período de 6,5 h (2ª Tráfega - 2013).	106
Tabela 27 – Características do filtrado em função do fator de diluição do efluente. Filtração a vácuo de 100 mL de amostra com aplicação de $0,57 \text{ mL.cm}^{-2}$ (2ª Tráfega – 2013).....	107
Tabela 28 – Percentual de recuperação de solutos – nas soluções filtradas. Filtração a vácuo do efluente da 2ª tráfega da safra de 2013. Aplicação de $2,8 \text{ mL.cm}^{-2}$	108
Tabela 29 – Características das soluções de alimentação das MF em modo de recirculação total (2ª Tráfega – 2013).....	109
Tabela 30 – Características físico-químicas das soluções obtidas na MF em modo de concentração do efluente da 2ª tráfega da safra de 2013, diluído 10 vezes V/V: solução de alimentação, permeado e percentual de recuperação de soluto.	115
Tabela 31 – Características físico-químicas da solução de alimentação da instalação D.	116
Tabela 32 – Caracterização das membranas de UF e NF utilizadas na instalação D: permeabilidade hidráulica e coeficientes de rejeição a sais e sacarose. PTM: 4 bar, Q : 150 L.h^{-1} , T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$	117

Tabela 33 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios com a membrana NF270 na instalação D, levando em consideração o teor de PFT. Sc: 1.105, Lp: $2,17 \times 10^{-14}$ m, Lp ⁺ : $1,01 \times 10^{-12}$, A _m : $14,5 \times 10^{-4} \text{m}^2$ e C _{Ab} : 26,56 mg.L ⁻¹ EAG.....	118
Tabela 34 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios com a membrana GR95PP na instalação D, levando em consideração o teor de PFT. Sc: 1.105, Lp: $3,72 \times 10^{-15}$ m, Lp ⁺ : $1,73 \times 10^{-13}$, A _m : $14,5 \times 10^{-4} \text{m}^2$ e C _{Ab} : 26,56 mg.L ⁻¹ EAG.	121
Tabela 35 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios com a membrana ETNA01PP na instalação D, levando em consideração o teor de PFT. Sc: 1.105, Lp: $2,20 \times 10^{-14}$ m, Lp ⁺ : $1,02 \times 10^{-12}$, A _m : $14,5 \times 10^{-4} \text{m}^2$ e C _{Ab} : 26,56 mg.L ⁻¹ EAG.	122
Tabela 36 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios com a membrana ETNA10PP na instalação D, levando em consideração o teor de PFT. Sc: 1.105, Lp: $7,67 \times 10^{-14}$ m, Lp ⁺ : $3,56 \times 10^{-12}$, A _m : $14,5 \times 10^{-4} \text{m}^2$ e C _{Ab} : 26,56 mg.L ⁻¹ EAG.	123
Tabela 37 – Determinação das resistências durante a UF/NF do efluente na instalação D..	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – Absorbância

A_m – Área de membrana [m^2]

AGPs – Arabinogalactanoproteínas

AGs – Arabinogalactanas

C_A – Concentração do soluto A [$mg.L^{-1}$]

C_{Ab} – Concentração do soluto A na alimentação [$mg.L^{-1}$]

C_{Ag} – Concentração de formação de gel do soluto A [$mg.L^{-1}$]

C_{Am} – Concentração do soluto A à superfície da membrana [$mg.L^{-1}$]

C_{Ap} – Concentração do soluto A no permeado [$mg.L^{-1}$]

COT – Carbono orgânico total [$mg.L^{-1} C$]

D_{AB} – Difusividade do soluto A em solução a diluição infinita

d_e – Diâmetro equivalente

DQO – Demanda química de oxigênio [$mg.L^{-1} O_2$]

EAG – Equivalente a ácido gálico

Eq – Equação

f – Coeficiente de rejeição

FCV – Fator de concentração volumétrico

FD – Fator de diluição

FF – Filtração frontal

FT – Filtração tangencial

J_p – Fluxo de permeado [$kg.h^{-1}.m^{-2}$] ou [$L.h^{-1}.m^{-2}$]

k – Coeficiente de transferência de massa

L – Comprimento do tubo ou canal

L_p – Permeabilidade hidráulica [$kg.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$], [$L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$] ou [m]

Mem – Membrana

M137 – Módulo 137

MF – Microfiltração

MM – Massa molar

MPs – Manoproteínas

Mv3g – Malvidina-3-glicosídeo

MWCO – *Molecular weight cut-off* – Limite de retenção

NF – Nanofiltração

OI – Osmose inversa

PEG – Polietilenoglicol

pf – Massa do frasco de coleta contendo permeado [kg]

pi – Massa do frasco de coleta de permeado vazio [kg]

P – Permeado

PFT – Polifenóis totais

PRS – Percentual de recuperação de soluto [%]

PSM – Processo de separação por membranas

PST – Polissacarídeos totais

PTM – Pressão transmembrana [bar]

PVDF – Fluoreto de polivinilideno

Q – Vazão de recirculação da alimentação [L.h⁻¹]

Qp – Vazão de permeado [L.h⁻¹]

R – Constante dos gases ideais

R_a – Resistência correspondente à adsorção

R_b – Resistência causada pelo bloqueio dos poros

R_f – Resistência referente ao *fouling*

R_g – Resistência referente à formação do gel

RGI – Ramnogalacturonana tipo I

RGII – Ramnogalacturonana tipo II

R_{int} – Resistência intrínseca da membrana

R_m – Raio da membrana

R_{pc} – Resistência devido à camada de polarização de concentração

R_{tot} – Resistência total

S – Solução de alimentação

SST – Sólidos suspensos totais [mg.L^{-1}]

ST – Sólidos totais [mg.L^{-1}]

t – Tempo

T – Temperatura

t_R – Tempo de retenção

Trasf. – Trásfega

u – Velocidade característica [m.s^{-1}]

UF – Ultrafiltração

V – Volume

Letras Gregas

δ – Espessura da camada limite na teoria do filme

π_m – Pressão osmótica à superfície da membrana

π_p – Pressão osmótica no permeado

$\Delta\Pi$ – Gradiente de pressão osmótica

ε – Coeficiente de absorvidade molar

$\lambda_{\text{máx-vis}}$ – Comprimento de onda de máxima absorção na região do visível

ρ – Massa específica

μ – Viscosidade

Números Adimensionais

L_p^+ – Permeabilidade hidráulica adimensional

Re – Número de Reynolds

Sc – Número de Schmidt

Sh – Número de Sherwood

RESUMO

Os efluentes vinícolas, especialmente as borras geradas nas trasfegas, possuem um grande potencial poluidor. Por outro lado, estes efluentes são ricos em compostos orgânicos, especificamente polifenóis e polissacarídeos. Conseqüentemente, estes efluentes podem ser considerados matéria-prima para a recuperação destes compostos. Portanto, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um processo, baseado em filtração por membranas, para a recuperação de polifenóis e polissacarídeos presentes nos efluentes gerados na segunda trasfega da produção de vinhos tintos. Para tal, foram avaliados e otimizados pré-tratamentos como a sedimentação, variando o pH, e a filtração a vácuo associada a diluições. Posteriormente, foram investigados processos de separação por membranas, nomeadamente microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração variando os principais parâmetros de operação, tais como: pressão transmembrana, vazão de recirculação da alimentação e fator de concentração volumétrico. A otimização destes parâmetros foi fundamental para se atingir uma maior produtividade, tanto em termos de fluxos de permeação quanto em termos da recuperação dos compostos de interesse. O processo resultante desta pesquisa consiste na diluição dos efluentes da segunda trasfega e posterior microfiltração, para remoção de turbidez e sólidos em suspensão, resultando na recuperação dos polifenóis e polissacarídeos no permeado da microfiltração, 21% e 5,4% respectivamente. Posteriormente, foi possível separar os polifenóis dos polissacarídeos através de ultrafiltração, de modo que os polissacarídeos majoritariamente ficam na corrente do retido enquanto os polifenóis preferencialmente permeiam as membranas. Na seqüência, os polifenóis que permearam a membrana de ultrafiltração podem ser concentrados com nanofiltração, face à membrana NF270 apresentar rejeição a polifenóis superior a 92%. Assim, a integração de diferentes processos de separação por membranas surge como uma alternativa para a recuperação de polifenóis e polissacarídeos bem como para o fracionamento dessas macromoléculas.

ABSTRACT

Winery effluents, especially the wine lees generated in the rackings, have a high pollution potential. However, they are rich in organic compounds, in particular polyphenols and polysaccharides. Consequently, these effluents can be considered as raw material for the recovery of these compounds. Therefore, the present study aims to develop a process based on membrane filtration for the recovery of polyphenols and polysaccharides present in the effluents generated in the second racking from red wines production. For this reason, pre-treatments were evaluated and optimized such as the sedimentation, varying the pH, and the vacuum filtration associated with dilutions. Subsequently, membrane separation processes have been investigated, namely microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration, changing the main operating parameters, such as transmembrane pressure, feed recirculation flow rate and volumetric concentration factor. The optimization of these parameters was essential for achieving higher productivity both in terms of permeation flux as in terms of the recovery of the compounds of interest. The process resulting from this research consists of diluting the effluent from the second racking with a subsequent microfiltration for removal of turbidity and suspended solids, thus resulting in the recovery of polyphenols and polysaccharides in the microfiltration permeate, 21% and 5.4% respectively. Later, it was possible to separate the polysaccharides of the polyphenols by ultrafiltration, so that the polysaccharides mainly stayed in the retentate stream, while polyphenols preferentially permeated the membranes. Sequentially, the polyphenols that permeated the ultrafiltration membrane may be concentrated by nanofiltration, considering that the NF270 membrane presented polyphenols rejection higher than 92%. Thus, the integration of different membrane separation processes is an alternative for the recovery of polyphenols and polysaccharides, as well as for the fractionation of these macromolecules.

1. INTRODUÇÃO

A vitivinicultura é uma das atividades agroindustriais mais importantes do mundo (DEVESA-REY *et al.*, 2011), de modo que em 2013 a produção mundial de uvas chegou ao patamar de 75 milhões de toneladas e, de acordo com a Organização Internacional da Uva e do Vinho – OIV, em 2014 foram fabricados 271 milhões de hectolitros de vinho (OIV, 2014b). Em termos de Brasil, em 2012 foram produzidas cerca de 1,45 milhões de toneladas de uva (DE MELLO, 2013) e, nesse mesmo ano, o Estado do Rio Grande do Sul, principal produtor vinícola da federação, fabricou cerca de 2,6 milhões de hectolitros de vinho (IBRAVIN, 2014). Associados à importância econômica deste setor, estão os problemas ambientais, face ao grande volume de resíduos gerados em um curto espaço de tempo, o período da vindima (ORMAD *et al.*, 2006). A dificuldade de gerenciamento dos resíduos está associada à sazonalidade das vindimas; 60-70% dos efluentes são gerados neste período, ou seja, em apenas três meses (BUSTAMANTE *et al.*, 2008; DEVESA-REY *et al.*, 2011).

A vinificação engloba diversas operações unitárias (prensagem; remontagens; primeira, segunda e terceira trasfegas; filtração e engarrafamento) e processos (fermentação alcoólica e fermentação malolática) que, basicamente, transformam a uva em vinho (MIELE e MIOLO, 2003). Este conjunto de operações e processos geram efluentes por meio da lavagem dos equipamentos, perdas de vinho e borras acumuladas após as operações de decantação e/ou filtração. Dentre estas etapas, as trasfegas são responsáveis por um grande volume de borras produzidas ao longo do processo de vinificação, gerando efluentes com uma grande carga poluidora. Além disso, estes efluentes apresentam diferentes características qualitativas e quantitativas, podendo variar em função do modo de elaboração, do tipo de vinho produzido, do consumo de água, da tecnologia utilizada e da dimensão da instalação (PIRRA, 2005).

Segundo RODRIGUES *et al.* (2006), os efluentes vinícolas basicamente contêm: resíduos de engaços, sementes, cascas e borras; auxiliares de filtração; produtos de limpeza e perdas de mosto e vinho. As borras, por sua vez, são principalmente compostas por microrganismos, tartaratos, material inorgânico e polifenóis (BARCIA *et al.*, 2014). Uma vez que há geração de efluentes, estes devem ser devidamente tratados, seja para promover uma boa imagem socioambiental da empresa ou apenas para atender à legislação. No caso das vinícolas, os efluentes são geralmente tratados por processos biológicos – aeróbios ou

anaeróbios (MONTALVO *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2006) e *wetlands* (ARFI *et al.*, 2009; CHRISTEN *et al.*, 2010; SERRANO *et al.*, 2011). Entretanto, estes efluentes possuem algumas características que dificultam os tratamentos biológicos (BUSTAMANTE *et al.*, 2008; ORMAD *et al.*, 2006) e os tratamentos com *wetlands* (DEVESA-REY *et al.*, 2011) normalmente utilizados, como pH ácido e altos teores de substâncias fitotóxicas e antibacterianas, ou seja, polifenóis. Por outro lado, os polifenóis bem como outras substâncias presentes nos efluentes (polissacarídeos, ácidos orgânicos, etc.) são passíveis de recuperação (BARCIA *et al.*, 2014). A recuperação destes compostos reduziria o impacto ambiental das vinícolas (LOULI, RAGOSSIS e MAGOULAS, 2004), representando um significativo avanço na manutenção do equilíbrio ambiental, com ganhos em termos econômicos e ambientais (ALONSO *et al.*, 2002).

Atualmente os polissacarídeos são recuperados principalmente por extração aquosa (CHEN *et al.*, 2012; JIA *et al.*, 2014), enquanto os compostos fenólicos são recuperados por extração com solventes orgânicos como metanol, etanol e acetona, dentre outros (LOULI, RAGOSSIS e MAGOULAS, 2004; MAKRIS, BOSKOU e ANDRIKOPOULOS, 2007), os quais são consideravelmente tóxicos (CONIDI, CASSANO e DRIOLI, 2011; IGNAT, VOLF e POPA, 2011). Além disso, devido à elevada reatividade dos compostos fenólicos, as condições de extração podem modificar completamente o perfil fenólico do extrato (PINELO *et al.*, 2005). Deste modo, surge a necessidade do desenvolvimento de tecnologias e processos ambientalmente sustentáveis para a valorização destes resíduos (DEVESA-REY *et al.*, 2011).

Os processos de separação por membranas (PSMs) surgem como uma alternativa para este fim, uma vez que sua principal vantagem consiste na concentração e/ou separação de soluções, sem alterar o estado físico e sem a necessidade de utilização de produtos químicos (MULDER, 1996). Dentre os PSMs mais utilizados no tratamento de efluentes estão: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Além disso, estes PSMs são largamente usados para recuperação, concentração e fracionamento de produtos com valor agregado (CATARINO *et al.*, 2008; CHABEAUD *et al.*, 2009; CONIDI, CASSANO e DRIOLI, 2011; DÍAZ-REINOSO *et al.*, 2010; GILEWICZ-ŁUKASIK, KOTER e KURZAWA, 2007; MELLO, PETRUS e HUBINGER, 2010; PATIL e RAGHAVARAO, 2007; PINTO *et al.*, 2014; VANDANJON *et al.*, 2009).

Para o caso dos efluentes vinícolas, a microfiltração pode atuar na remoção de turbidez e sólidos em suspensão, enquanto que a ultrafiltração e a nanofiltração atuam na

retenção de macromoléculas, ou seja, os principais componentes destes efluentes. Já existem trabalhos usando PSMs para a recuperação dos compostos fenólicos presentes em extratos de resíduos gerados em vinícolas (DÍAZ-REINOSO *et al.*, 2010; GALANAKIS, MARKOULI e GEKAS, 2013), mas ainda há um déficit de pesquisas sobre a recuperação destes compostos dos efluentes gerados na segunda trasfega, especialmente sem a utilização de solventes orgânicos.

À luz destas considerações, fica evidente a problemática relacionada à poluição provocada pelos efluentes vinícolas bem como sua potencial utilização como matéria-prima para a recuperação de polifenóis e polissacarídeos. Consoante a isso, as indústrias (farmacêutica, de cosméticos e alimentar) estão aumentando os investimentos no desenvolvimento e comercialização de produtos naturais, livres de aditivos químicos, face à crescente demanda do exigente mercado consumidor (BHISE *et al.*, 2014). Portanto, estes fatos motivaram o desenvolvimento desta tese, a qual visa desenvolver um processo, baseado em PSMs, para recuperar os polifenóis e os polissacarídeos presentes nos efluentes vinícolas sem a utilização de solventes tóxicos.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Tendo em vista a grande produção de vinhos na Região da Serra Gaúcha, no Estado do Rio Grande do Sul e a conseqüente geração de efluentes vinícolas, este trabalho objetiva desenvolver um processo baseado em filtração por membranas para a recuperação de polifenóis e polissacarídeos presentes nos efluentes vinícolas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o comportamento de diferentes tipos de membranas na separação dos compostos de interesse: polifenóis e polissacarídeos;
- Investigar diferentes parâmetros operacionais como pressão transmembrana, vazão de alimentação e fator de concentração, relacionando com a eficiência na rejeição dos solutos de interesse;
- Recuperar, concentrar e fracionar os bioprodutos presentes nos efluentes vinícolas.

3. ESTADO-DA-ARTE

3.1. O VINHO

O vinho pode ser definido como uma bebida obtida através da fermentação alcoólica de uvas sãs, frescas e maduras (CRISTOFOLI, 2012). Mais precisamente, segundo a Organização Internacional da Uva e do Vinho, o vinho é a bebida resultante exclusivamente da fermentação alcoólica total ou parcial de uvas frescas, esmagadas ou não, ou de mostos de uvas. Além disso, seu teor alcoólico não deve ser inferior a 8,5% em volume (OIV, 2014a).

Ao longo dos séculos, o vinho tem sido de grande importância para muitas civilizações, de modo que é considerado uma das bebidas mais antigas da humanidade. Embora os estudos arqueológicos estejam em constante atualização, revelando novas descobertas, a tese mais difundida é que o vinho teve origem por volta de 7.000-5.000 a.C., na região do Cáucaso, junto às margens do Mar Cáspio (NOVAKOSKI e FREITAS, 2003) e, posterior propagação pelos Sumérios à África (Egito) e à Europa (MIELE e MIOLO, 2003). Então, a partir da Europa, foi disseminado ao Novo Mundo.

No Brasil, as primeiras mudas de videiras foram trazidas pelos portugueses em 1532, por Martim Afonso de Sousa, na época dos descobrimentos. E, por volta de 1535, na Capitania de São Vicente, hoje São Paulo, Brás Cubas elaborou o primeiro vinho brasileiro (MIELE e MIOLO, 2003). Entretanto, apenas em 1875, com a chegada dos imigrantes italianos na Serra Gaúcha, o mercado vitivinícola nacional ganhou importância econômica (IBRAVIN, 2014).

Atualmente, o Estado do Rio Grande do Sul é o principal produtor vitivinícola nacional, com produção média anual, na última década, superior a 250 milhões de litros de vinho (Tabela 1). O maior polo produtor está localizado no Nordeste do Estado, na Região da Serra Gaúcha, com destaque ao Vale dos Vinhedos (PROTAS e CAMARGO, 2011).

Tabela 1 – Produção de vinhos no Rio Grande do Sul entre 2004 e 2014 (IBRAVIN, 2014).

Ano	Produção de Vinhos (milhões de litros)
2004	356,66
2005	271,53
2006	217,20
2007	318,43
2008	334,77
2009	245,32
2010	223,10
2011	310,93
2012	261,70
2013	246,30
2014	234,53

3.2. O PROCESSO DE VINIFICAÇÃO E A GERAÇÃO DE EFLUENTES

O vinho é produzido através da fermentação alcoólica total ou parcial de uvas frescas, esmagadas ou não, ou de mosto de uva. A produção de vinho branco é realizada pela fermentação de um mosto clarificado, obtido após o desengace, seguido do esmagamento dos bagos e posterior clarificação (RODRIGUES *et al.*, 2006). Os vinhos tintos, por sua vez, são elaborados através da fermentação de uvas tintas, desengaçadas e esmagadas, na presença das cascas (RODRIGUES *et al.*, 2006), pois é das cascas que são extraídos os compostos fenólicos que conferem ao vinho cor, estrutura, corpo e originalidade (MIELE e MIOLO, 2003).

Basicamente, o processo de vinificação compreende as seguintes etapas: recepção das uvas, moagem/desengace, prensagem, fermentação alcoólica, remontagens, trasfegas, fermentação malolática, decantações e/ou filtrações. Na Figura 1 é apresentado um diagrama da produção de vinhos tintos e a conseqüente geração de resíduos e efluentes.

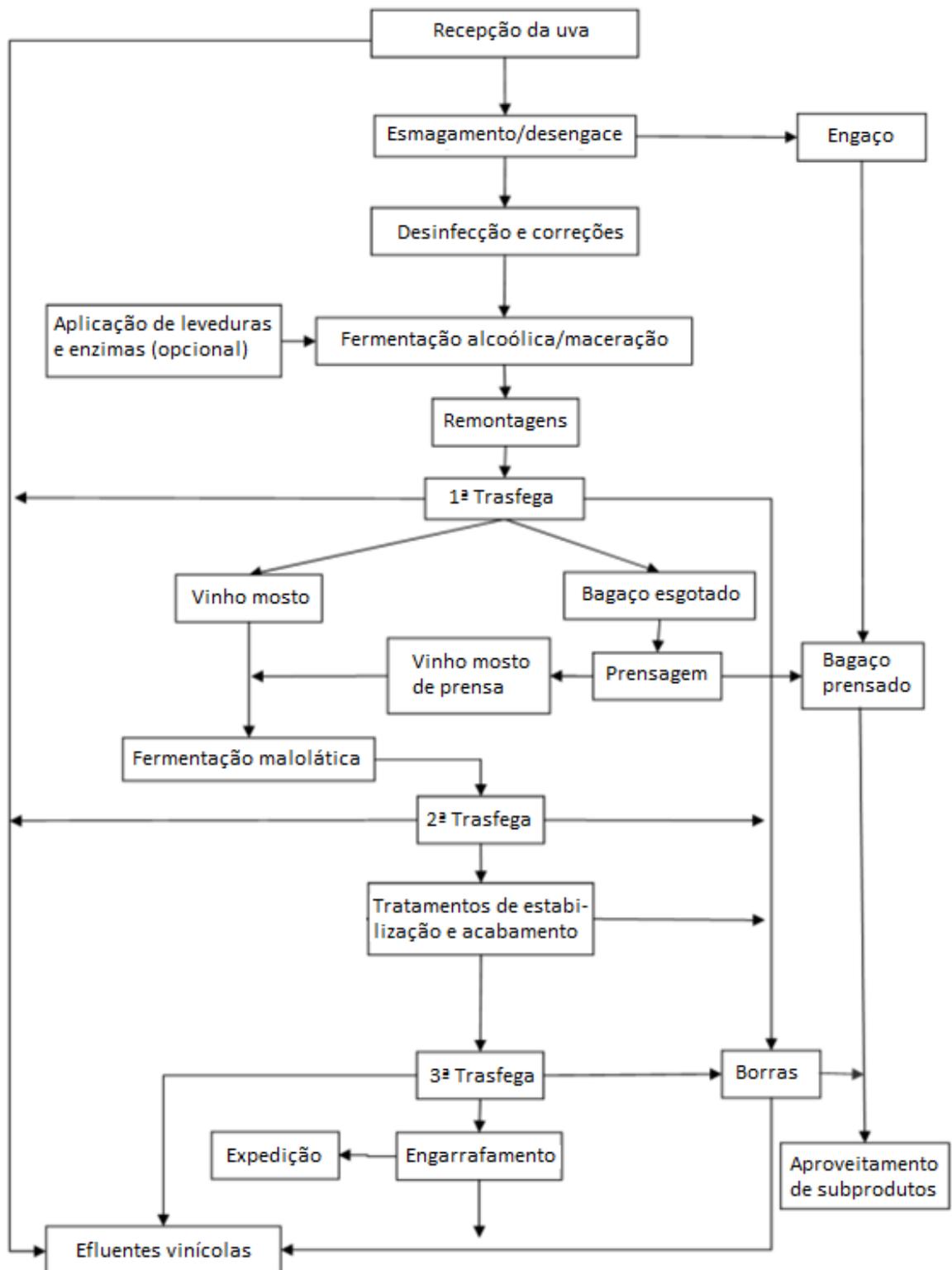


Figura 1 – Diagrama da produção de vinhos tintos e geração de resíduos e efluentes (PIRRA, 2005).

A geração de resíduos na indústria vinícola depende do período de trabalho (vindima, trasfegas, engarrafamento) e das tecnologias adotadas (produção de vinho tinto, branco ou vinhos especiais).

As principais fontes geradoras de efluentes são as operações de lavagem, que ocorrem durante o esmagamento e a prensagem dos cachos, bem como na limpeza dos tanques de fermentação, dos barris e de outros equipamentos e superfícies (RODRIGUES *et al.*, 2006). Desta forma, os efluentes do setor vinícola apresentam grandes flutuações sazonais de volume e composição. Em termos de volume, uma vinícola gera de 0,3 a 3 litros de efluentes para cada litro de vinho produzido (PIRRA, 2005). Quanto à composição, basicamente são encontrados resíduos de engaços, sementes, cascas, borras; perdas de mostos e vinhos ocorridos por acidente ou durante as lavagens; produtos usados para o tratamento do vinho (coagulantes, auxiliares de filtração) e produtos de limpeza, usados para lavar os equipamentos (DEVESA-REY *et al.*, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2006).

Os constituintes dos mostos e dos vinhos, nomeadamente açúcares, etanol, ésteres, glicerol, ácidos orgânicos, compostos fenólicos e leveduras, também estão presentes, em proporções variáveis, nos efluentes. Além disso, apesar da matéria orgânica possuir uma grande fração sedimentável, também é encontrada na forma solúvel. Da mesma forma, as borras, especialmente as da segunda trasfega, são essencialmente vinho (DA SILVA, 2003), mas saturado com compostos que sedimentam ao longo do tempo, tais como tartaratos, polissacarídeos, polifenóis, resíduos de microrganismos (principalmente leveduras), dentre outros compostos (PÉREZ-SERRADILLA e LUQUE DE CASTRO, 2011). Na Tabela 2 são apresentadas as características físico-químicas médias dos efluentes vinícolas.

Tabela 2 – Características médias dos efluentes vinícolas (PIRRA, 2005).

Parâmetro	Valor
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	3.000 – 30.000
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	1.000 – 15.000
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	1.000 – 20.000
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	600 – 2.000
Açúcares (mg.L ⁻¹)	100 – 8.000
Etanol (mg.L ⁻¹)	1.000 – 9.000
Polifenóis (mg.L ⁻¹)	280 – 1.450

3.3. PRINCIPAIS COMPOSTOS DE INTERESSE PRESENTES NOS EFLUENTES VINÍCOLAS

As principais macromoléculas presentes no vinho são os polissacarídeos, os polifenóis e as proteínas (DE SOUSA, 2013). Na uva, as proantocianidinas (oligômeros e polímeros) e as antocianinas são os polifenóis predominantes. Há, ainda, pequenas quantidades de outros compostos fenólicos, tais como catequinas, ácidos fenólicos, resveratrol e seus derivados (SUN e SPRANGER, 2011).

Os polissacarídeos são outro grupo importante de macromoléculas presentes nos vinhos. Estes polímeros naturais, formados por longas cadeias de monossacarídeos, estão presentes em todos os organismos. Nos vinhos, as principais classes de polissacarídeos são: manoproteínas, liberadas pelas leveduras durante a fermentação; arabinogalactanas, derivadas da uva e; ramnogalacturonanas I e II – RGI e RGII (BOULET, WILLIAMS e DOCO, 2007; VIDAL *et al.*, 2003).

No processo de vinificação, os compostos presentes na uva são transferidos ao mosto e ao vinho, de modo que o mesmo apresenta diversos polifenóis em diferentes graus de polimerização (FLAMINI, 2003). Nos vinhos tintos, além dos polifenóis presentes na uva, também são encontrados aqueles formados durante os processos de vinificação e envelhecimento (SUN e SPRANGER, 2011). Conseqüentemente, uma parcela dos compostos presentes nos vinhos é perdida nas borras e nos efluentes (ALONSO *et al.*, 2002). Portanto, os resíduos da agroindústria são uma fonte, a baixo custo, para a recuperação de polifenóis e estes podem ser usados como conservantes de alimentos ou como suplementos alimentares na prevenção de doenças (PINELO *et al.*, 2005). Para esse efeito, a recuperação de compostos fenólicos a partir de resíduos agroindustriais vem ganhando uma atenção considerável, atribuída especialmente às propriedades antioxidantes que estes compostos exercem (RUBILAR *et al.*, 2007).

Atualmente, as indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos estão procurando por compostos naturais alternativos, muitas vezes presentes nos resíduos agroindustriais, como os encontrados nos efluentes vinícolas. Segundo RUBILAR *et al.* (2007), estes polifenóis e polissacarídeos podem ser usados como corantes, texturizantes e aromatizantes, bem como suplementos alimentares. Além disso, a indústria está dando mais atenção aos produtos naturais, uma vez que os consumidores estão procurando por produtos orgânicos e naturais, ou seja, sem aditivos químicos, ao invés dos produtos

sintéticos comumente utilizados (BHISE *et al.*, 2014). Desta forma, devido às suas propriedades, os polifenóis e os polissacarídeos têm ganhado destaque face à possibilidade de recuperação destes compostos para utilização em cosméticos, medicamentos e suplementos alimentares (ALONSO *et al.*, 2002; CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009; GALANAKIS, MARKOULI e GEKAS, 2013; KY *et al.*, 2014; PÉREZ-SERRADILLA e LUQUE DE CASTRO, 2011).

3.3.1. Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são largamente distribuídos no reino das plantas (SUN e SPRANGER, 2011), localizando-se nos tecidos, sob formas glicosiladas ou não, e/ou associados com vários ácidos orgânicos e/ou moléculas com complexos polimerizados de elevada massa molar, tais como taninos (KAMMERER *et al.*, 2004). Esses metabólitos secundários das plantas consistem de diversos grupos de substâncias, sendo determinantes na qualidade sensorial e nutricional de frutas e legumes (IGNAT, VOLF e POPA, 2011). Os polifenóis são caracterizados por ter um ou mais grupos fenólicos em sua estrutura (NAVE, CABRITA e DA COSTA, 2007) e, basicamente, podem ser subdivididos em dois grupos principais: flavonoides e não-flavonoides (KAMMERER *et al.*, 2014).

A família dos flavonoides é a mais importante entre os polifenóis presentes nas uvas (FOGAÇA, 2012). Sua estrutura é composta por um esqueleto C6-C3-C6, onde dois anéis aromáticos (A e B) são conectados por um anel pirano central (C) (JACKSON, 2000), conforme ilustrado na Figura 2.

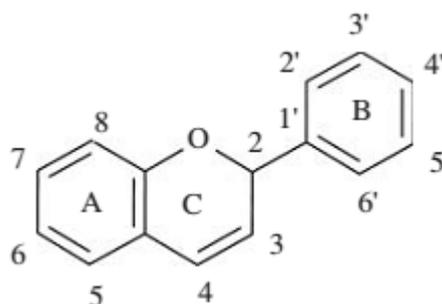


Figura 2 – Esqueleto básico dos flavonoides (JACKSON, 2000).

Os flavonoides mais comuns no vinho são flavonóis (kaempferol, quercetina e miricetina), flavan-3-óis (catequinas e taninos condensados) e antocianinas (cianidina-3-glicosídeo, peonidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glicosídeo, petunidina-3-glicosídeo e

malvidina-3-glicosídeo) (KAMMERER *et al.*, 2014), mas também são encontradas pequenas quantidades de flavan-3,4-dióis (JACKSON, 2000). As estruturas dos principais flavonoides contidos no vinho são mostradas na Figura 3.

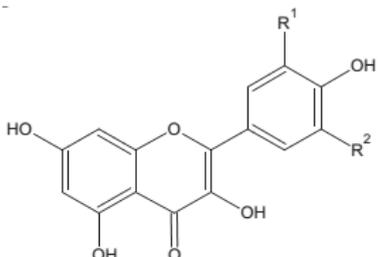
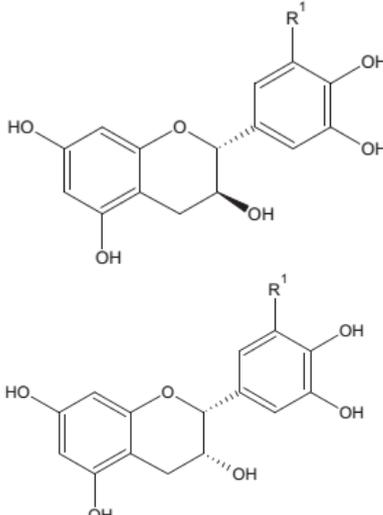
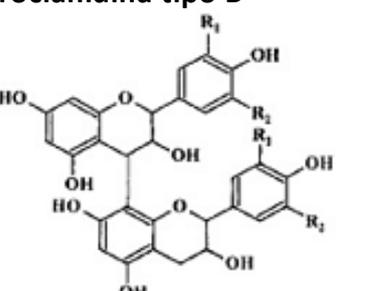
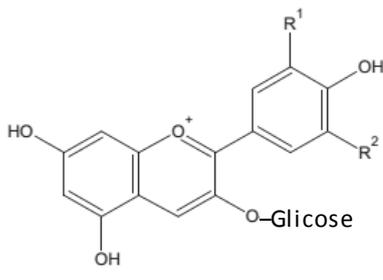
<p>Flavonóis</p> 	<p>Kaempferol (R1 = R2 = H) Quercetina (R1 = OH, R2 = H) Miricetina (R1 = R2 = OH)</p>
<p>Flavan-3-óis</p> 	<p>(+)-Catequina (R1 = H) (+)-Galocatequina (R1 = OH) (-)-Epicatequina (R1 = H) (-)-Epigalocatequina (R1 = OH)</p>
<p>Procianidina tipo B</p> 	<p>Dímero de flavan-3-ol (R1 = OH, R2 = H)</p>
<p>Antocianinas</p> 	<p>Pelargonidina-3-glicosídeo (R1 = R2 = H) Cianidina-3-glicosídeo (R1 = OH, R2 = H) Peonidina-3-glicosídeo (R1 = OCH₃, R2 = H) Delfinidina-3-glicosídeo (R1 = R2 = OH) Petunidina-3-glicosídeo (R1 = OH, R2 = OCH₃) Malvidina-3-glicosídeo (R1 = R2 = OCH₃)</p>

Figura 3 – Estruturas químicas dos principais flavonoides encontrados nos vinhos (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Os não-flavonoides presentes nos vinhos são principalmente derivados do ácido benzoico e do ácido cinâmico, mas também são encontradas menores quantidades de estilbenos, como o trans-resveratrol (OLIVEIRA *et al.*, 2011). As estruturas químicas destes compostos são apresentadas na Figura 4.

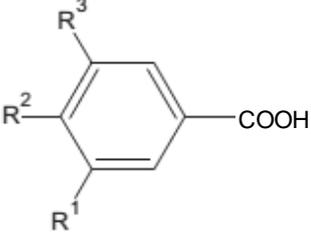
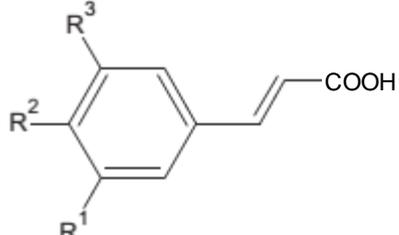
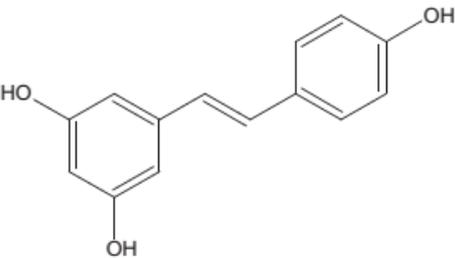
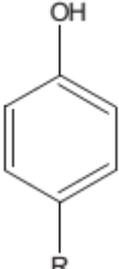
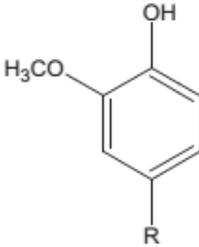
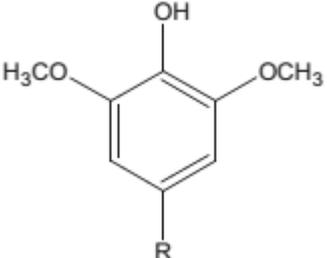
<p>Derivados do ácido benzoico</p> 	<p>Ácido benzoico (R1 =R2 = R3 = H) Ácido <i>p</i>-hidroxibenzoico (R1=R3=H, R2=OH) Ácido protocatecuico (R1=R2=OH, R3=H) Ácido vanílico (R1=OCH₃, R2=OH, R3=H) Ácido gálico (R1=R2=R3=OH) Ácido siríngico (R1=R3=OCH₃, R2=OH)</p>
<p>Derivados do ácido cinâmico</p> 	<p>Ácido cinâmico (R1 =R2 = R3 = H) Ácido <i>p</i>-cumárico (R1=R3=H, R2=OH) Ácido caféico (R1=R2=OH, R3=H) Ácido ferrúlico (R1=OCH₃, R2=OH, R3=H) Ácido sinapínico (R1=R3=OCH₃, R2=OH)</p>
<p>Stilbenos</p>  <p style="text-align: right;">Trans-resveratrol</p>	
<p>Fenóis voláteis</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>Etilfenol (R=CH₂CH₃) Vinilfenol (R=CHCH₃)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Guaiacol (R=H) Metilguaiacol (R=CH₃) Etilguaiacol (R=CH₂CH₃) Vinilguaiacol (R=CHCH₃)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Siringol (R=H) Metilsiringol (R=CH₃)</p> </div> </div>	

Figura 4 – Estruturas químicas dos principais não-flavonoides encontrados nos vinhos (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Os taninos abrangem um grupo heterogêneo de compostos fenólicos, apresentam uma larga faixa de massas molares e têm a capacidade de se combinar com proteínas e polissacarídeos (CABRITA, RICARDO-DA-SILVA e LAUREANO, 2003). Segundo RESENDE (2011), as massas molares destas macromoléculas situam-se entre 600 e 3.500 Da, mas de acordo com JACKSON (2000), os taninos geralmente possuem entre 2.000 e 5.000 Da. Quanto à classificação, os taninos são basicamente distribuídos em dois grupos: os hidrolisáveis ou gálicos e os não hidrolisáveis ou condensados, que também são chamados de proantocianidinas (CABRITA, RICARDO-DA-SILVA e LAUREANO, 2003). Os taninos condensados, ou seja, as proantocianidinas, são oligômeros ou polímeros de flavan-3-óis (catequinas), que, em meio ácido são degradados originando compostos de elevada massa molar e uma pequena quantidade de antocianinas (JACKSON, 2000). Os taninos hidrolisáveis fazem parte do grupo dos não-flavonoides, sendo caracterizados como ésteres de ácido gálico e ácido elágico com açúcares (OLIVEIRA *et al.*, 2011), e são passíveis de ser degradados por hidrólise química ou enzimática nas várias unidades estruturais que os compõem (RESENDE, 2011).

A designação genérica antocianas engloba as antocianinas e as antocianidinas (agliconas) (DE SOUSA, 2013), de modo que as antocianinas são antocianidinas ligadas a açúcares, geralmente glicose (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009). As antocianinas possuem massa molar entre 500 e 2.000 Da (LIPNIZKI, 2010), podem assumir diferentes arranjos e, dependendo do pH, podem apresentar cor ou não (MANACH *et al.*, 2004). Em pH ácido elas são estáveis e na região de pH alcalino apresentam alterações significativas na cor, aumentando a instabilidade (CABRITA, FOSSEN e ANDERSEN, 2000). Na forma de agliconas são muito instáveis. Por outro lado, como glicosídeos, são estáveis e solúveis em água (CABRITA, RICARDO-DA-SILVA e LAUREANO, 2003).

Os compostos fenólicos também são sensíveis a temperaturas elevadas, provocando uma redução na atividade antioxidante. Segundo PINELO *et al.* (2005) para manter as propriedades destes compostos é recomendado processá-los a temperaturas inferiores a 50 °C. Entretanto, LARRAURI, RUPÉREZ e SAURA-CALIXTO (1997) não verificaram perdas significativas de cor e atividade antioxidante dos polifenóis após secagem a 60 °C.

Segundo STICH (2000)¹ *apud* KAMMERER *et al.* (2014) os polifenóis são as “vitaminas do século 21”. Estes compostos atuam na captura de radicais livres, como doadores de hidrogênio ou de elétrons, bem como quelantes de metais (ANASTASIADI *et al.*, 2010). Também possuem elevada capacidade antioxidante, juntamente com propriedades antimicrobianas, antivirais e anti-inflamatórias (IGNAT, VOLF e POPA, 2011), o que evidencia seus potenciais benefícios à dieta humana. Desta forma, os polifenóis agem na prevenção da oxidação de ácidos nucleicos, proteínas e lipídios, ou seja, atuam na prevenção de doenças degenerativas como câncer, doenças cardíacas, desordens dérmicas e envelhecimento (KY *et al.*, 2014). Ademais, os polifenóis também têm recebido destaque por apresentarem excelentes propriedades para conservar alimentos (SELANI *et al.*, 2011) e por ter um papel importante na proteção contra disfunção cerebral (PINELO *et al.*, 2005).

3.3.2. Polissacarídeos

Os polissacarídeos são biopolímeros compostos por monossacarídeos ligados entre si através de ligações glicosídicas (PARTAIN III, 2000; ZONG, CAO e WANG, 2012). Essas macromoléculas são essenciais a todos os organismos vivos, de tal modo que estão associadas a uma variedade de funções vitais (SRIVASTAVA e KULSHRESHTHA, 1989), sendo encontradas em maior abundância em algas, fungos, leveduras, bactérias e plantas.

Os polissacarídeos, principal grupo de macromoléculas presentes no vinho, são derivados das uvas e dos microrganismos (VIDAL *et al.*, 2003). As arabinogalactanoproteínas (AGPs), as arabinogalactanas (AGs), as arabinanas, a ramnogalacturonana tipo I (RG-I) e a ramnogalacturonana tipo II (RG-II) são provenientes das paredes celulares das uvas, enquanto que as manoproteínas (MPs) são liberadas pelas leveduras durante a fermentação (DOCO *et al.*, 2003). Em um estudo onde foi realizado o total fracionamento e caracterização dos polissacarídeos presentes em vinhos tintos, VIDAL *et al.* (2003) concluíram que 42% são AGPs, 35% são MPs, 19% são RG-II e 4% são RG-I.

De um modo geral, as AGPs exibem em sua composição cerca de 10% de proteínas, arabinose e galactose (que se encontram ligadas ao núcleo de polissacarídeos) e, menos frequentemente, ácido glicurônico associado a açúcares. Segundo PELLERIN *et al.* (1995), as

¹ STICH, E. (2000). Vitamine des 21. Jahrhunderts. Lebensmitteltechnik, 32, 74–75.

AGPs são basicamente AGs ligadas a proteínas e possuem massa molar na ordem de 180-260 kDa. As arabinanas pertencem à família das AGPs, são polímeros de cadeia curta de arabinose e possuem baixa massa molar, com cerca de 6 kDa (DE SOUSA, DE PINHO e DOS SANTOS, 2014).

As MPs apresentam uma grande amplitude de massas molares, variando de 5 kDa a mais de 800 kDa (SAULNIER, MERCEREAU e VEZINHET, 1991). Sua estrutura molecular é composta por uma cadeia de peptídeos ligada a unidades de *D*-manose, onde as proteínas representam cerca de 10% em peso e a manose os 90% restantes (DE SOUSA, DE PINHO e DOS SANTOS, 2014; DOCO *et al.*, 2003).

As RG-II são polissacarídeos de baixa massa molar, 5 a 10 kDa, que contêm doze grupos glicosídicos unidos por mais de vinte diferentes ligações glicosídicas. Em sua composição, as RG-II apresentam açúcares como: *D*-apiose, *L*-galactose, 2-*O*-metil-*L*-fucose, 2-*O*-metil-*D*-xilose, dentre outros (PELLERIN *et al.*, 1996). Além disso, de todas as macromoléculas presentes no vinho, as RG-II são as que apresentam maior densidade de carga negativa (RESENDE, 2011), podendo formar complexos com cátions bivalentes e trivalentes (DOCO *et al.*, 2003). Por sua vez, as RG-I são polímeros alternados de dissacarídeos de ramnose e ácido galacturônico (OECHSLIN, LUTZ e AMADO, 2003), possuindo massa molar entre 12,5 e 56,5 kDa (VIDAL *et al.*, 2003; YAPO *et al.*, 2007).

Nas últimas décadas, devido às várias aplicações e características como biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade e atividades terapêuticas, houve um aumento de interesse pela utilização de polissacarídeos (LIU, WILLFÖR e XU, 2015), despontando como uma importante classe de produtos bioativos naturais. Além disso, muitos polissacarídeos exibem fortes propriedades antioxidantes, resultando em efeitos imunomoduladores, antitumorais, anti-inflamatórios e antifadiga, credenciando-os como novos antioxidantes em potencial (CHEN *et al.*, 2012). Ademais, em virtude de suas habilidades em interagir com taninos, os polissacarídeos também estão associados a muitos fenômenos enológicos, diminuindo a adstringências dos vinhos (RIOU *et al.*, 2002), agindo como coloides protetores contribuindo para a estabilização tartárica (GONÇALVES, FERNANDES e DE PINHO, 2001; WATERS *et al.*, 1993), e também como complexantes de cátions bivalentes, como o Pb^{2+} (DE SOUSA, DE PINHO e DOS SANTOS, 2011).

3.4. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS USADOS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE INTERESSE COMERCIAL

Em virtude do grande interesse comercial por compostos bioativos naturais, influenciado pela crescente demanda por suplementos alimentares e cosméticos funcionais, e à diversidade de fontes que possibilitam a produção e/ou recuperação de polifenóis e polissacarídeos, os resíduos agroindustriais surgem como uma promissora alternativa para suprir a demanda por estes compostos. Entretanto, o surgimento de novas matérias-primas para a obtenção desses bioprodutos está fortemente ligado à necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias e novos processos.

Desta forma, os efluentes gerados na produção de azeite estão sendo utilizados para a recuperação de polifenóis através de resinas de troca iônica (FERRI *et al.*, 2011; PETROTOS *et al.*, 2012), extração aquosa (HAJJI, KUNZ e WEISSBRODT, 2014) e extração líquido-líquido com solventes orgânicos (KALOGERAKIS *et al.*, 2013).

Outros resíduos agroindustriais também estão sendo vistos como matérias-primas em potencial. LI *et al.* (2011) investigaram a recuperação dos polifenóis presentes nos resíduos do processamento da cana-de-açúcar por meio de resinas de troca iônica. MENA *et al.* (2014) identificaram um alto poder antioxidante nas borras geradas na produção de uma bebida fermentada de romã, enquanto ALASALVAR *et al.* (2009) obtiveram extratos contendo polifenóis por meio de extração com metanol/água e acetona/água em cascas de avelãs.

Dentre os resíduos da indústria vinícola, o bagaço e as sementes são os mais empregados para a recuperação de polifenóis. Por meio de extração aquosa a 50 °C, PINELO *et al.* (2005) obtiveram um extrato contendo polifenóis a partir dos resíduos gerados na destilação de uvas brancas (cascas, sementes e engaços).

Entretanto, segundo CASTAÑEDA-OVANDO *et al.* (2009), o método mais comum para a recuperação de compostos fenólicos é a extração com solventes orgânicos (metanol e etanol) acidificados. Dentro deste contexto, MAKRIS, BOSKOU e ANDRIKOPOULOS (2007) obtiveram um extrato com alto teor de polifenóis totais através da extração por solventes com uma mistura de água/etanol e ácido acético, ácido tartárico ou ácido clorídrico. Já LOULI, RAGOUSSIS e MAGOULAS (2004) investigaram 3 diferentes solventes (metanol, acetato de etila e hidróxido de potássio a 3%) na extração dos compostos fenólicos

presentes no bagaço de uva, sendo que o acetato de etila apresentou os melhores resultados. Por outro lado, também trabalhando com bagaço de uva, ROCKENBACH *et al.* (2008) avaliaram soluções aquosas com etanol e acetona acidificadas. Estes autores observaram que os polifenóis totais foram mais bem extraídos com a solução aquosa de acetona (50-70%), enquanto que a solução aquosa com etanol (50-70%) apresentou melhores resultados na extração de antocianinas.

Em relação aos polissacarídeos, sabe-se que os principais compostos utilizados comercialmente são majoritariamente produzidos por bactérias e algas ou extraídos de plantas (LISBOA, 2008). Também há trabalhos sobre a recuperação de polissacarídeos por extração aquosa a partir de folhas de *Hawk tea* (JIA *et al.*, 2014) e de cogumelos da espécie *Grifola frondosa* (CHEN *et al.*, 2012) e sua purificação por cromatografia de exclusão em gel. Estudos com extração aquosa em meio alcalino de resíduos da produção do linho proporcionaram a recuperação de 100 mg de polissacarídeos por grama de resíduo (PARSONS *et al.*, 2013). Também existem pesquisas sobre a recuperação de polissacarídeos por meio de processos de separação por membranas, mas estas serão citadas no item 3.7.

3.5. EXTRAÇÃO AQUOSA

A água é conhecida como solvente universal uma vez que dissolve grande parte das substâncias conhecidas. Além disso, a água é um solvente abundante, seu custo é bastante inferior ao dos outros solventes, não apresenta toxicidade e não possui limitações quanto à sua utilização, tornando a extração aquosa ambientalmente sustentável (VUONG *et al.*, 2013). Devido a estas características, especialmente o baixo custo e a ausência de toxicidade, a água vem sendo empregada como solvente para a extração de muitos compostos.

Conforme citado anteriormente, a extração aquosa é utilizada para a recuperação de polissacarídeos, face à elevada solubilidade destas substâncias em água. Isso culminou em uma grande quantidade de estudos utilizando água como solvente para a extração de polissacarídeos a partir de diversas matérias-primas, como: *Cordyceps militaris* (YU *et al.*, 2004), *Grifola frondosa* (CHEN *et al.*, 2012), folhas de *Cyclocarya paliurus* (XIE *et al.*, 2010), folhas de *Hawk tea* (JIA *et al.*, 2014), entre outras.

Em relação aos polifenóis, embora a grande maioria dos estudos envolvendo a recuperação destes compostos esteja voltada para a extração com solventes orgânicos, principalmente metanol e etanol, como descrito no item 3.4, pesquisas recentes apontam para a utilização de solventes aquosos ou puramente água.

ROCKENBACH *et al.* (2008) avaliaram a recuperação de compostos fenólicos a partir do bagaço (mistura de cascas e sementes) da uva Ancelota, através da extração com solventes utilizando água pura e diferentes soluções aquosas de etanol. A maior quantidade extraída, 7,32 g equivalentes a ácido gálico (EAG) por g de peso seco, foi obtida com uma solução aquosa de etanol a 50%, enquanto que com água pura obtiveram extratos com 1,48 g EAG por g de peso seco.

MACHADO, MELLO e HUBINGER (2013) investigaram a extração de compostos antioxidantes (polifenóis e carotenoides) dos frutos de pequi utilizando água e etanol. Em extrações a 25 °C, pelo período de 1 h, com etanol 95% e água pura, estes autores obtiveram extratos contendo teores de polifenóis na ordem de 190 e 265 mg.L⁻¹ EAG, respectivamente.

JANKOWIAK *et al.* (2014) estudaram a recuperação de isoflavonas, um grupo específico de polifenóis, dos resíduos gerados na produção de leite de soja, por meio da extração com água e uma solução aquosa de etanol a 70%. Neste trabalho, foram recuperados cerca de 480 µg e 1.000 µg de isoflavonas por g de resíduo usando água e etanol a 70%, respectivamente. Trabalhando com folhas de mamão papaia, VUONG *et al.* (2013) obtiveram extratos com teores de polifenóis de 23, 15, 11 e 9 mg EAG por g de matéria-prima usando os respectivos solventes: água, metanol, acetona e etanol. Estes autores adotaram a temperatura de 70 °C para as extrações com água e 25 °C (temperatura ambiente) para os solventes orgânicos. Em estudos visando à otimização dos parâmetros de extração, CUEVAS-VALENZUELA *et al.* (2014) verificaram que a solubilidade da catequina, em água, aumenta com o aumento da temperatura e da concentração de etanol.

Levando em consideração os resultados apresentados sobre extração aquosa, percebe-se a potencialidade da utilização de água como solvente para a recuperação de polissacarídeos e polifenóis. Nesse sentido, no presente trabalho avaliou-se a utilização de água para diluir os efluentes previamente às operações com membranas.

3.6. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS QUE TÊM COMO FORÇA MOTRIZ O GRADIENTE DE PRESSÃO

A filtração é uma das operações unitárias mais antigas e, como uma operação de separação, está sempre associada a meios filtrantes muito diversos. Investigações envolvendo membranas, realizadas por um abade francês, datam do século XVIII (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). No entanto, as primeiras membranas comerciais só foram desenvolvidas e comercializadas em 1920 pela companhia alemã Sartorius, sendo estas membranas de microfiltração para aplicações laboratoriais (MINHALMA, 2001).

Uma membrana consiste em um filme que separa duas fases, agindo como uma barreira semipermeável e seletiva, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas soluções. Para que ocorra o transporte destas espécies é necessário que o meio permita a passagem de alguma espécie (permeabilidade do meio) e a existência de uma força (VIANA, 2004).

Segundo MONTEGGIA e DE LUCCA (2003), filtração por membranas pode ser grosseiramente definida como um processo de separação que usa membranas semipermeáveis para dividir o fluxo em duas porções: retido e permeado. Baseando-se neste princípio, no início dos anos 60, iniciou a comercialização da tecnologia de membranas, na forma de sistemas de osmose inversa, para fins de dessalinização da água do mar. Na década de 80, a nanofiltração, uma variante desta tecnologia que opera a pressões menores que a OI, começou a ser instalada em escala comercial para remoção de cor em águas derivadas de zonas com turfas na Noruega, e para remoção de dureza de águas subterrâneas no estado da Flórida – EUA.

Segundo HABERT, BORGES e NOBREGA (2006), os PSMs já estão consolidados, sendo usados nos mais diferentes setores: indústria alimentícia e de bebidas – concentração de leite, concentração do soro de queijo, concentração de sucos; biotecnologia e farmacêutica – purificação de enzimas, fracionamento de proteínas, esterilização de meios de fermentação; indústria química – fracionamento de CO₂/CH₄, quebra de azeótropos; tratamento de águas e efluentes, dentre outros.

3.6.1. Classificação das membranas

As membranas apresentam diferentes estruturas em função das aplicações a que se destinam. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas.

Quanto à morfologia, as membranas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas possuem uma região superior muito fina ($\approx 1 \mu\text{m}$), chamada de pele, a qual pode ou não ter poros. Por ser mais fechada, a pele é a camada filtrante e fica suportada sobre uma estrutura porosa. Quando as membranas possuem a mesma morfologia e são constituídas de um único material são consideradas isotrópicas integrais. Entretanto, nos casos onde a pele e o suporte poroso são de materiais distintos, a membrana é considerada anisotrópica composta (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Uma representação esquemática da seção transversal de diferentes tipos de morfologia de membranas está ilustrada na Figura 5.

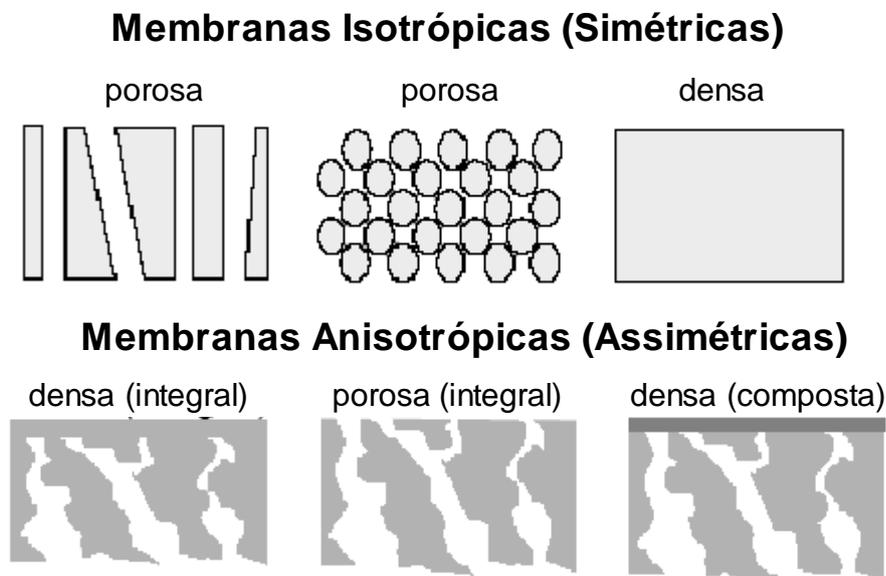


Figura 5 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

De acordo com sua natureza, as membranas podem ser classificadas como sintéticas ou biológicas, sendo as membranas biológicas essenciais para a manutenção da integridade física das células, enquanto que as membranas sintéticas são fabricadas e podem ser de natureza orgânica ou inorgânica (SOUSA, 2008).

As membranas sintéticas são produzidas a partir de duas classes distintas de materiais: os materiais orgânicos, na sua grande maioria polímeros; e os inorgânicos, como metais e cerâmicos. Quanto à durabilidade, as membranas de materiais inorgânicos apresentam maior vida útil, permitindo limpezas mais eficientes em relação às orgânicas (PROVENZI, 2005), e também apresentam alta estabilidade térmica (SOUSA, 2008).

Os PSMs que têm como força motriz o gradiente de pressão (MF, UF, NF e OI) trabalham em diferentes condições operatórias visto que as membranas possuem diferentes características morfológicas e de rejeição, sendo selecionadas em função do nível de qualidade que se almeja obter com o tratamento. A Tabela 3 apresenta a classificação das membranas em função da capacidade de rejeição.

Tabela 3 – Classificação das membranas quanto à rejeição (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Membrana	Tamanho de Poro / Limite de Retenção	Material Retido
Microfiltração	0,1 – 10 µm	Protozoários, bactérias, maioria dos vírus e partículas.
Ultrafiltração	1.000 – 100.000 Da	Material removido na MF mais coloides e a totalidade dos vírus.
Nanofiltração	200 – 1.000 Da	Íons bivalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior que a porosidade média da
Osmose Inversa	< 200 Da	Íons e praticamente toda matéria orgânica.

A microfiltração é o PSM mais próximo da filtração clássica. As membranas de MF possuem tamanho de poros entre 0,1 e 10 µm e são empregadas na retenção de materiais em suspensão e em emulsão. Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões de trabalho (força motriz para o transporte) são relativamente baixas e dificilmente ultrapassam os 3 bar (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Por conseguinte, o transporte é governado pela exclusão estereoquímica, fenômeno também conhecido como “efeito de

peneira”. Assim, as moléculas maiores que o diâmetro dos poros da membrana são rejeitadas e, conseqüentemente, as moléculas menores permeiam a membrana.

A ultrafiltração normalmente está associada à separação, fracionamento e concentração de soluções contendo macromoléculas, com massas molares da ordem de 1 – 100 kDa, visto que estas membranas possuem poros com diâmetros entre 1 e 100 nm (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Devido às membranas de UF possuírem poros menores que as membranas de MF, a força motriz necessária é maior, e, portanto, é operada em pressões entre 0,5 e 10 bar. Os mecanismos de transporte atuantes na UF são exclusão molecular e difusão. Entretanto, segundo MINHALMA (2001), outros fatores como a natureza da corrente de alimentação são muito importantes, visto que a presença de material coloidal ou com propensão à adsorção na membrana conduz a fenômenos de colmatação e de adsorção, alterando os mecanismos de transporte. Tão grande é a influência que pode ser exercida pela colmatação que membranas com permeabilidades hidráulicas e seletividades distintas podem apresentar produtividades semelhantes.

A osmose inversa é aplicada para a remoção de sais e pequenas moléculas orgânicas de uma solução, utiliza membranas com camadas ativas densas onde o transporte ocorre através de mecanismos de solução/difusão. Face à elevada densidade da camada ativa e à pressão osmótica da solução de alimentação, as pressões de trabalho são mais elevadas, podendo ultrapassar 70 bar (BAKER, 2004).

A nanofiltração é intermediária entre a ultrafiltração e a osmose inversa, sendo geralmente aplicada para a separação de solutos orgânicos de baixa massa molar (200 – 1.000 Da) e desmineralização parcial (fundamentalmente sais multivalentes) de soluções. Na NF, os mecanismos de transporte basicamente são a exclusão molecular (como na ultrafiltração) e a difusão, como na osmose inversa. Além disso, também se observa a ocorrência de interações eletrostáticas (membrana-soluto) que proporcionam a remoção seletiva de íons multivalentes (MINHALMA, 2001).

3.6.2. Tipos de módulos de membranas

A utilização de PSMs em escala industrial requer extensas áreas de membrana, as quais devem ser acomodadas em arranjos compactos com uma grande área de membrana por unidade de volume. Isto é possível através do uso de módulos, que, normalmente, são

constituídos por um invólucro, suportes para as membranas e por um conjunto de canais que asseguram a distribuição da alimentação e a coleta das correntes de retido e de permeado. Conseqüentemente, os módulos de membranas são projetados para atender aos seguintes requisitos:

- i. Limitar o acúmulo de material retido pela membrana através da otimização da circulação do fluido a ser tratado;
- ii. Maximizar a superfície da membrana por volume de módulo;
- iii. Evitar a contaminação da corrente de permeado com o material da corrente de retido;
- iv. Simplificar o manuseio;
- v. Permitir a limpeza eficiente da membrana e;
- vi. Reduzir o volume morto.

Para atender estes requisitos, diferentes tipos de módulos de membrana foram desenvolvidos, dos quais os principais são: módulos de pratos planos, módulos espirais, módulos tubulares e módulos com fibras ocas. As principais características destes módulos são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Características dos diferentes tipos de módulos usados industrialmente em PSMs que têm como força motriz o gradiente de pressão (MINHALMA, 2001).

Característica	Pratos planos	Tubular	Espiral	Fibras ocas
Densidade de empacotamento (m ² /m ³)	400 – 600	20 – 30	800 – 1.000	600 – 1.200
Preço	Elevado	Muito elevado	Baixo	Muito baixo
Facilidade de limpeza	Boa	Excelente	Boa	Ruim
Aplicações	MF, UF, NF e OI	MF, UF e NF de baixa pressão	MF, UF, NF e OI	MF, UF e OI

3.6.2.1. Módulo de pratos planos

Esta configuração de módulo é a mais simples dentre as conhecidas e foi a primeira a ser implantada em escala industrial (MATSUURA, 1993). Contudo, devido ao alto custo em relação às outras alternativas, atualmente sua utilização predomina em equipamentos de UF/NF/OI de pequena escala e nos mercados de eletrodialise e pervaporação (BAKER, 2004). Conforme ilustrado na Figura 6, estes módulos compreendem camadas alternadas de membranas planas e placas de suporte empilhadas vertical ou horizontalmente.

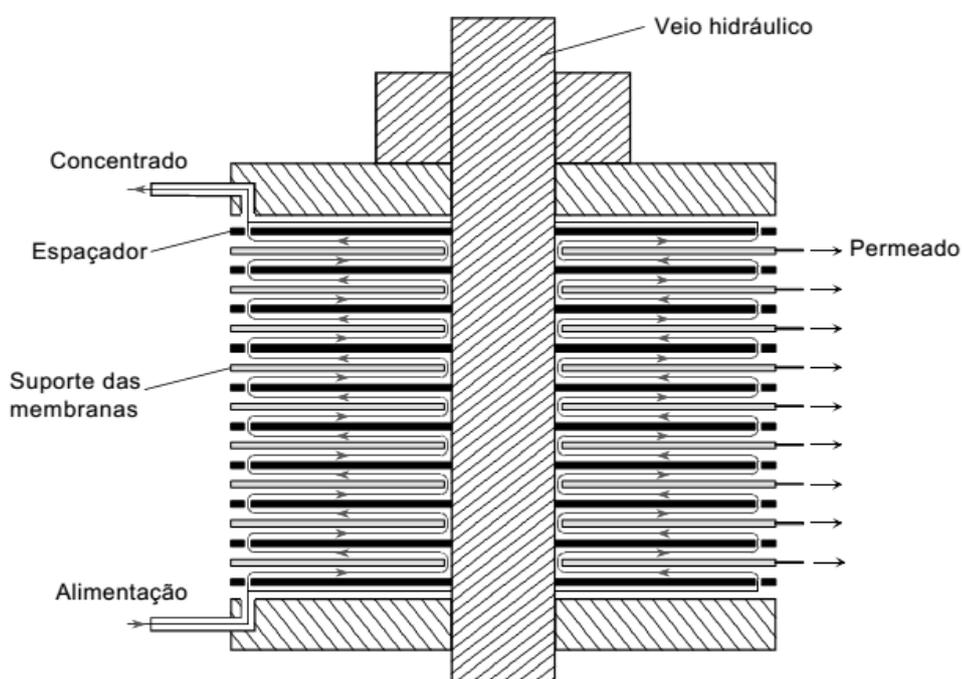


Figura 6 – Esquema de um módulo de pratos planos (FERNANDES, 2000).

3.6.2.2. Módulo tubular

Este tipo de módulo também é considerado simples. Basicamente, é composto por tubos individuais ou blocos de tubos empacotados no interior de cilindros de suporte (Figura 7). Os módulos tubulares apresentam baixa área de membranas por volume de módulo, porém podem ser operados a altas velocidades de transporte de líquido no interior dos tubos, o que aumenta demasiadamente o consumo de energia, implicando em sua menor utilização.

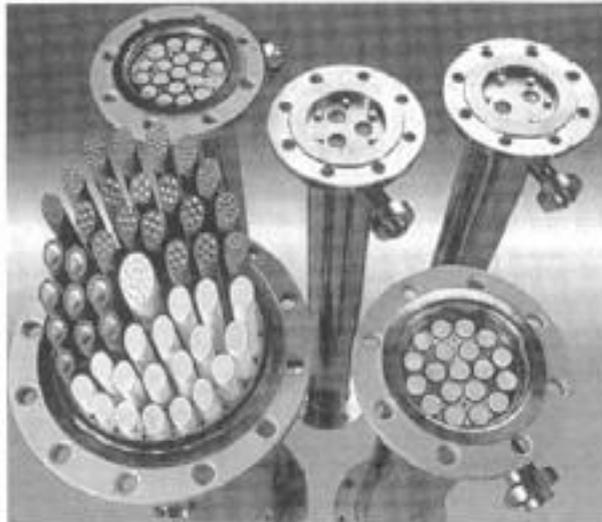


Figura 7 – Módulos tubulares (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

3.6.2.3. Módulo de fibras ocas

No módulo de membranas de fibras ocas, as fibras são fixadas nas duas extremidades de um tubo, empregando uma resina, que também possibilita a vedação e separação dos compartimentos da alimentação e do permeado (Figura 8). Neste tipo de módulo, a alimentação pode ser pela parte externa da fibra, ou seja, pelo casco do tubo, e o permeado é coletado pelo interior das fibras. O contrário também é possível, onde a alimentação é realizada pelo interior das fibras e o permeado é coletado pelo casco do tubo, isso varia de acordo com o fabricante (RADJENOVIĆ *et al.*, 2008).



Figura 8 – Módulo de fibras ocas (RADJENOVIĆ *et al.*, 2008).

3.6.2.4. Módulo em espiral

Estes módulos são confeccionados a partir de um conjunto de tubos de pressão, geralmente de PVC ou de aço inoxidável, e de elementos ou cartuchos de membranas enroladas em espiral que são inseridos no interior do tubo de pressão. Já o elemento é composto por um pacote de membranas e espaçadores enrolados em torno de um tubo coletor central perfurado, que coleta o permeado (Figura 9). Estes módulos são fabricados em tamanho padrão pelos grandes fabricantes de membranas, diminuindo os custos de produção de membranas e de instalação (RADJENOVIC *et al.*, 2008). Por conseguinte, os módulos em espiral tornaram-se os módulos de membranas mais empregados dentre os PSMs que têm como força motriz o gradiente de pressão (WAGNER, 2001).

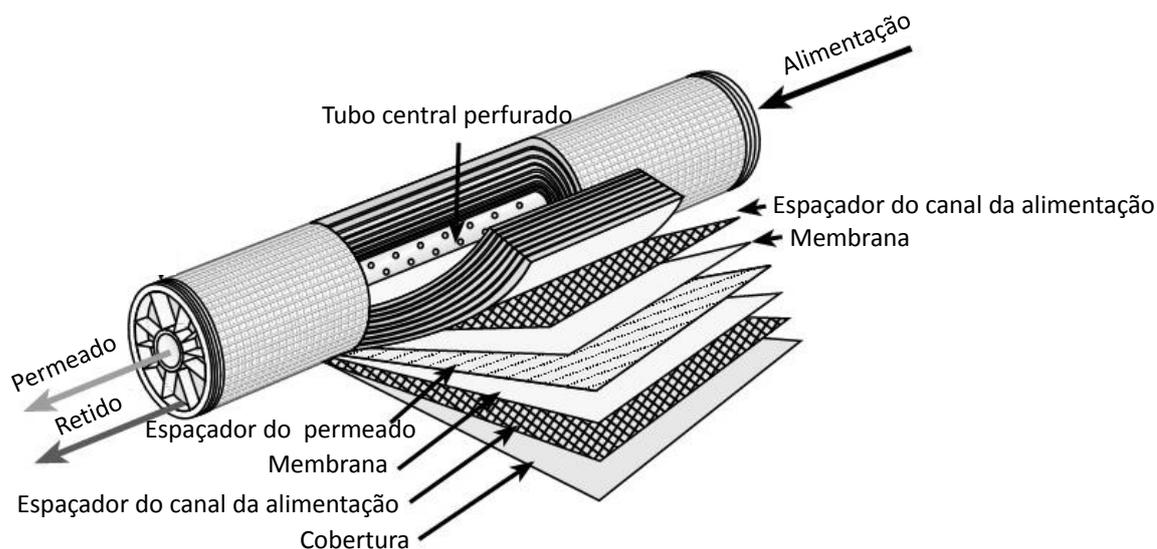


Figura 9 – Esquema de um módulo enrolado em espiral (WAGNER, 2001).

3.6.3. Modos de operação dos PSMs

O modo de operação dos PSMs difere daquele da filtração convencional (filtração frontal), onde a alimentação é perpendicular ao filtro, havendo uma única corrente de saída, a que permeia o filtro. Neste caso, há uma tendência de um constante aumento da concentração de solutos próximo à membrana, impossibilitando a estabilização do fluxo. Na filtração tangencial, a solução escoia paralelamente à superfície da membrana originando duas correntes: uma que permeia a membrana (permeado) e outra que é rejeitada por ela (retido). Assim, à medida que a velocidade tangencial no módulo de membranas é

aumentada, diminui a espessura da camada polarizada e também a concentração de soluto na interface com a membrana (VIANA, 2004). Portanto, devido à elevada velocidade da filtração tangencial, ocorre o arraste dos solutos que tendem a se acumular na superfície da membrana, tornando a operação mais eficiente. Um esquema mostrando os sistemas de filtração frontal e tangencial é apresentado na Figura 10.

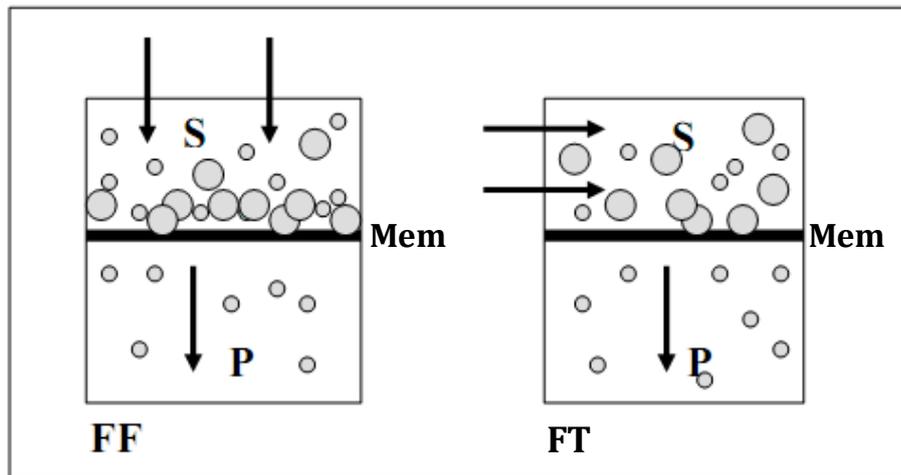


Figura 10 – Desenho esquemático do sistema de filtração frontal e tangencial. Filtração frontal (FF), filtração tangencial (FT), solução de alimentação (S), membrana (Mem), permeado (P) (VIANA, 2004).

3.6.4. Compactação das membranas

Ao submeter membranas poliméricas à pressão, os polímeros são ligeiramente reorganizados, mudando sua estrutura, de tal maneira que aumenta a resistência da membrana, reduz a porosidade e conseqüentemente o fluxo (MULDER, 1996; PERSSON, GEKAS e TRÄGÅRDH, 1995). Quando o único motivo para o decréscimo de fluxo do solvente puro com o tempo é a deformação mecânica, o fenômeno é conhecido como compactação, o qual é função da pressão aplicada e das características estruturais da membrana, incluindo o tipo de polímero utilizado (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Nas operações de filtração por membranas, onde a força motriz é a pressão, a compactação é inevitável. Portanto, a compactação prévia evita os efeitos da pressão sobre a estrutura da membrana em experimentos posteriores. Assim, em ensaios de compactação, utiliza-se uma pressão transmembrana (PTM) cerca de 20 a 30% superior à pressão de trabalho, deixando o sistema permeando água até atingir um fluxo de permeado constante. Este procedimento geralmente demora de 2 a 3 horas (MINHALMA, 2001).

3.6.5. Permeabilidade

O fluxo de permeado (J_p) é definido como o volume que permeia através da membrana por unidade de área e de tempo, ou seja, vazão de permeado (Q_p) por área de membrana (A_m), sendo geralmente representado em $L.h^{-1}.m^{-2}$. Por outro lado, o fluxo mássico é representado em $kg.h^{-1}.m^{-2}$.

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m} \quad (\text{Eq. 01})$$

Tomando a membrana como inerte ao solvente e incompressível pela ação da pressão, o fluxo de permeado de um solvente puro é diretamente proporcional à pressão transmembrana (PTM) – média entre a pressão na alimentação e no retido menos a pressão na corrente de permeado –, para os PSMs que utilizam gradiente de pressão como força motriz (VIANA, 2004). Assim, determina-se a permeabilidade da membrana. Quando o solvente utilizado é água pura, este parâmetro é denominado permeabilidade hidráulica (L_p), habitualmente representado em $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$.

$$L_p = \frac{J_p}{PTM} \quad (\text{Eq. 02})$$

Em uma pressão de operação constante, o fluxo de permeado de um solvente puro não varia em função do tempo. Entretanto, caso haja diminuição do fluxo com o tempo, pode ser atribuída à existência de alguma alteração da membrana, como deformação mecânica, interações físico-químicas com o solvente ou presença de impurezas no solvente. Se o motivo para o decréscimo do fluxo com o tempo for apenas por deformação mecânica, este decréscimo é atribuído ao fenômeno de compactação, o qual é função do valor da pressão aplicada e das características estruturais da membrana.

Segundo PROVENZI (2005), o escoamento de uma solução ou suspensão complexa através de um meio poroso conduz a diferentes fenômenos que alteram a permeabilidade. Assim, as modificações de propriedades de escoamento podem ser divididas de acordo com o tamanho das partículas do meio em relação aos poros da membrana.

3.6.6. Modelos de transferência de massa em PSMs conduzidos por pressão

A eficiência dos PSMs depende das propriedades da membrana, das características da solução de alimentação e dos fenômenos de transporte que ocorrem na fase fluida adjacente à membrana. Estes fenômenos condicionam as interações membrana-solvente-solutos e o modo de atuar dos PSMs em termos dos coeficientes de rejeição aos solutos presentes na solução de alimentação, bem como apresentam grande influência nos fluxos de permeado. Deste modo, foram desenvolvidos diversos modelos de transferência de massa para interpretar estes fenômenos.

Em PSMs, e, particularmente naqueles que têm como força motriz o gradiente de pressão, verifica-se a rejeição parcial de solutos e/ou a permeação preferencial do solvente, proporcionando o acúmulo de material na superfície da membrana.

Em estado estacionário, o fluxo convectivo de um soluto A ($J_p.C_A$) proveniente do seio da solução de alimentação ocorre simultaneamente ao fluxo difusivo do soluto A rejeitado ($-D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x}$) da interface alimentação/membrana para o seio da solução de alimentação. Deste modo, é criado um perfil de concentração de soluto rejeitado desde a superfície da membrana até o seio da solução de alimentação. Este fenômeno é designado por polarização de concentração. Uma ilustração deste fenômeno é apresentada na Figura 11, onde C_{Ab} , C_{Am} e C_{Ap} são, respectivamente, as concentrações de soluto, na alimentação, à superfície da membrana e no permeado; D_{AB} é difusividade do soluto A na solução e δ é a espessura da camada sub-laminar onde se desenvolve o perfil de concentrações de soluto (MINHALMA, 2001).

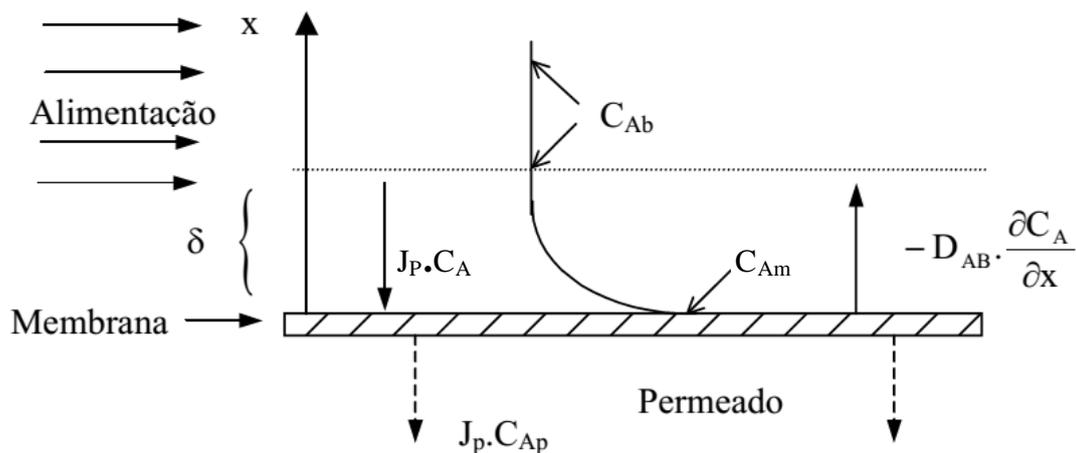


Figura 11 – Esquema do perfil de concentração de soluto, em estado estacionário, na fase fluida adjacente à membrana. $J_p \cdot C_A$: fluxo convectivo do soluto A proveniente do seio da solução; $(-D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x})$: fluxo difusivo do soluto A rejeitado da interface alimentação/membrana para o seio da solução; $J_p \cdot C_{Ap}$: fluxo de permeado do soluto A; δ : espessura da camada polarizada; concentração do soluto A no seio da solução (C_{Ab}) e à superfície da membrana (C_{Am}) (MINHALMA, 2001).

A polarização de concentração é inerente a todos PSMs, sendo um de seus principais fatores limitantes, pois provoca o declínio dos fluxos de permeado. Entretanto, seu efeito desaparece com o término da permeação e os fluxos iniciais podem ser restabelecidos através de uma limpeza da membrana (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Segundo MINHALMA (2001), este fenômeno está associado a fatores como condições de operação e características da membrana, sendo mais significativo utilizando concentrações de solutos mais elevadas, membranas com maiores rejeições ou que apresentem maiores fluxos de permeado. Quanto à quantificação da polarização de concentração, esta pode ser realizada por modelos de transferência de massa.

3.6.6.1. Modelo do filme

O modelo do filme considera que a resistência à transferência de massa na fase fluida adjacente à membrana é restrita a uma camada de espessura δ , onde o fluxo é predominantemente laminar e as propriedades de transporte são constantes (ROSA, 1995). Em estado estacionário, o balanço de massas do soluto A, em um elemento diferencial de volume situado nesta camada, resulta em:

$$J_p \cdot C_{Ap} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + J_p \cdot C_A \quad (\text{Eq. 03})$$

$$x = 0 \quad \rightarrow \quad C_A = C_{Am} \quad (\text{Eq. 04})$$

$$x = \delta \quad \rightarrow \quad C_A = C_{Ab} \quad (\text{Eq. 05})$$

onde x é a distância entre a superfície da membrana e o seio da solução. A integração da equação (03) nas condições de contorno (04) e (05), resulta na equação (06):

$$J_p = \frac{D_{AB}}{\delta} \ln \left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}} \right) \quad (\text{Eq. 06})$$

Assim, pela teoria do filme, o coeficiente de transferência de massa (k) pode ser expresso por:

$$k = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (\text{Eq. 07})$$

Substituindo a equação (07) na equação (06) obtém-se a equação geral que representa a polarização de concentração:

$$\left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}} \right) = e^{\frac{J_p}{k}} \quad (\text{Eq. 08})$$

Portanto, para a determinação de C_{Am} , através da equação (08), se faz necessário a determinação do coeficiente de transferência de massa. A transferência de massa depende das condições hidrodinâmicas da alimentação, da geometria do sistema e das propriedades físico-químicas da solução.

Na literatura existem diversas correlações semi-empíricas que podem ser aplicadas para a determinação do coeficiente de transferência de massa e, conseqüentemente, calcular a concentração de soluto na camada adjacente à membrana.

Em geral, k é apresentado na forma adimensional, por meio do número de Sherwood, Sh :

$$\text{Sh} = \frac{k \cdot d_e}{D_{AB}} = a \text{Re}^b \cdot \text{Sc}^c \quad (\text{Eq. 09})$$

onde a, b e c são coeficientes empíricos que dependem do sistema em estudo, d_e é o diâmetro equivalente, Re é o número de Reynolds – que contabiliza a influência hidrodinâmica do sistema – e Sc é o número de Schmidt que representa a influência das propriedades do fluido. A definição de d_e , Re e Sc é dada por:

$$d_e = 4 \frac{\text{área transversal do canal aberta à circulação}}{\text{perímetro molhado}} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\text{Re} = \frac{d_e \cdot u \cdot \rho}{\mu} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde u é a velocidade característica da circulação axial da alimentação e ρ e μ são a massa específica e a viscosidade dinâmica da alimentação, respectivamente.

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Segundo MULDER (1996), os coeficientes de transferência de massa para escoamentos laminar e turbulento podem ser obtidos através das equações (13) e (14), respectivamente, onde L é o comprimento do tubo ou canal.

Escoamento Laminar:

$$\text{Sh} = \frac{k \cdot d_e}{D_{AB}} = \left(\frac{\text{Re} \cdot \text{Sc} \cdot d_e}{L} \right)^{0,33} \quad (\text{Eq. 13})$$

Escoamento Turbulento:

$$\text{Sh} = \frac{k \cdot d_e}{D_{AB}} = 0,04 \text{Re}^{0,75} \cdot \text{Sc}^{0,33} \quad (\text{Eq. 14})$$

Trabalhando com as mesmas células de permeação que as utilizadas nesta tese, descritas nos itens 4.5.2, 4.5.3 e 4.5.4 (Instalações B, C e D), ROSA (1995) chegou a uma correlação experimental de transferência de massa aplicável a operações de ultrafiltração e nanofiltração (Eq. 15):

$$Sh = 1,5 \cdot 10^4 Re^{0,47} \cdot Sc^{0,33} \cdot L_p^{+0,35} \quad (\text{Eq.15})$$

válida para:

$$2.662 < Re < 21.072$$

$$557 < Sc < 13.517$$

$$7,75 \times 10^{-14} < L_p^+ < 1,66 \times 10^{-11}$$

onde L_p^+ é a permeabilidade hidráulica adimensionalizada, contabilizando a influência da permeação através da membrana, e R_m é o raio da membrana.

$$L_p^+ = \frac{L_p}{R_m} \quad (\text{Eq.16})$$

Para essas mesmas células de filtração, ROSA (1995) também calculou a área da seção transversal da câmara de alimentação para, posteriormente, poder calcular a velocidade característica da circulação axial da alimentação (u) e correlacionou com a vazão de circulação da alimentação (Q), obtendo a equação (17).

$$u = 1,723 \times 10^4 Q \quad (\text{Eq.17})$$

onde u e Q são expressos em $m \cdot s^{-1}$ e $m^3 \cdot s^{-1}$, respectivamente.

3.6.6.2. Modelo osmótico

O modelo osmótico considera que a diferença na pressão osmótica entre ambos os lados da membrana (solução de alimentação e permeado) age como uma força oposta à

força de operação diminuindo a pressão efetiva de operação (MINHALMA, 2001), assim, o fluxo de permeado é dado por:

$$J_p = \frac{L_p}{\mu} (PTM - \Delta\Pi) \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\Delta\Pi = \pi_m - \pi_p \quad (\text{Eq. 19})$$

onde μ é a viscosidade da solução, π_m e π_p são as pressões osmóticas à superfície da membrana e no permeado, respectivamente.

Para soluções ideais diluídas de solutos com baixa massa molar, a pressão osmótica pode ser calculada por meio da equação de van't Hoff (Eq. 20), onde a pressão osmótica varia linearmente com a concentração de soluto. R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura em Kelvin e MM é a massa molar do soluto A.

$$\pi = C_A \frac{R \cdot T}{MM} \quad (\text{Eq. 20})$$

Para soluções não-ideais não se verifica a linearidade da π com a concentração, assim, a pressão osmótica é dada por:

$$\pi = C_A \frac{R \cdot T}{MM} \left(C_A + \sum_{i=2}^n A_i \cdot C_A^i \right) \quad (\text{Eq. 21})$$

onde A_i são constantes. Face à dificuldade da obtenção das constantes viriais para todos os solutos, a equação (21) pode ser simplificada:

$$\pi = a \cdot C^b \quad (\text{Eq. 22})$$

onde, a e b são constantes características para uma determinada solução, estando disponíveis na literatura para diversos compostos.

Nas operações de NF e OI com soluções de compostos de baixa massa molar, sobretudo sais, as pressões osmóticas que se desenvolvem junto à membrana podem ser

significativas e, através da queda da PTM efetiva, proporcionar uma queda acentuada nos fluxos de permeado. No caso de macromoléculas e da UF, os valores das pressões osmóticas geralmente não são elevados. No entanto, para soluções muito concentradas ou para efeitos de polarização de concentração muito elevados, as pressões osmóticas das soluções de macromoléculas podem ter valores expressivos (MINHALMA, 2001).

3.6.6.3. Modelo de resistência em série

O comportamento do fluxo de permeado pode ser representado pela Lei de Darcy, escrito em termos da PTM e da resistência total, R_{tot} .

$$J_p = \frac{PTM}{\mu \cdot R_{tot}} \quad (\text{Eq. 23})$$

A diminuição do fluxo pode ser causada por diversos fatores, como polarização de concentração, adsorção, formação de uma camada de gel e bloqueio dos poros da membrana. Todos estes fatores induzem a resistências adicionais (Figura 12), de modo que:

$$R_{tot} = R_{int} + R_{pc} + R_g + R_b + R_a \quad (\text{Eq. 24})$$

onde R_{int} é a resistência intrínseca da membrana (dada pelo inverso da permeabilidade hidráulica), R_{pc} é a resistência devido à camada de polarização de concentração, R_g é a resistência referente à formação de uma camada de gel na superfície da membrana, R_b é a resistência causada pelo bloqueio dos poros e, R_a é a resistência correspondente à adsorção, a qual pode ser tanto na superfície da membrana como no interior dos poros (MULDER, 1996).

No presente trabalho R_g , R_b e R_a serão consideradas como uma única resistência, atribuída ao *fouling*, R_f , de modo que a equação (23) pode ser reescrita como:

$$J_p = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_{int} + R_{pc} + R_f)} \quad (\text{Eq. 25})$$

Esta equação será usada na investigação dos fenômenos relacionados ao comportamento do fluxo de permeado nas operações de UF e NF com os efluentes da segunda trasfega, sendo os resultados apresentados nos itens 5.2.4.2 e 5.4.4.2.

A Figura 12 apresenta um esquema das resistências envolvidas em uma operação com uma membrana porosa.

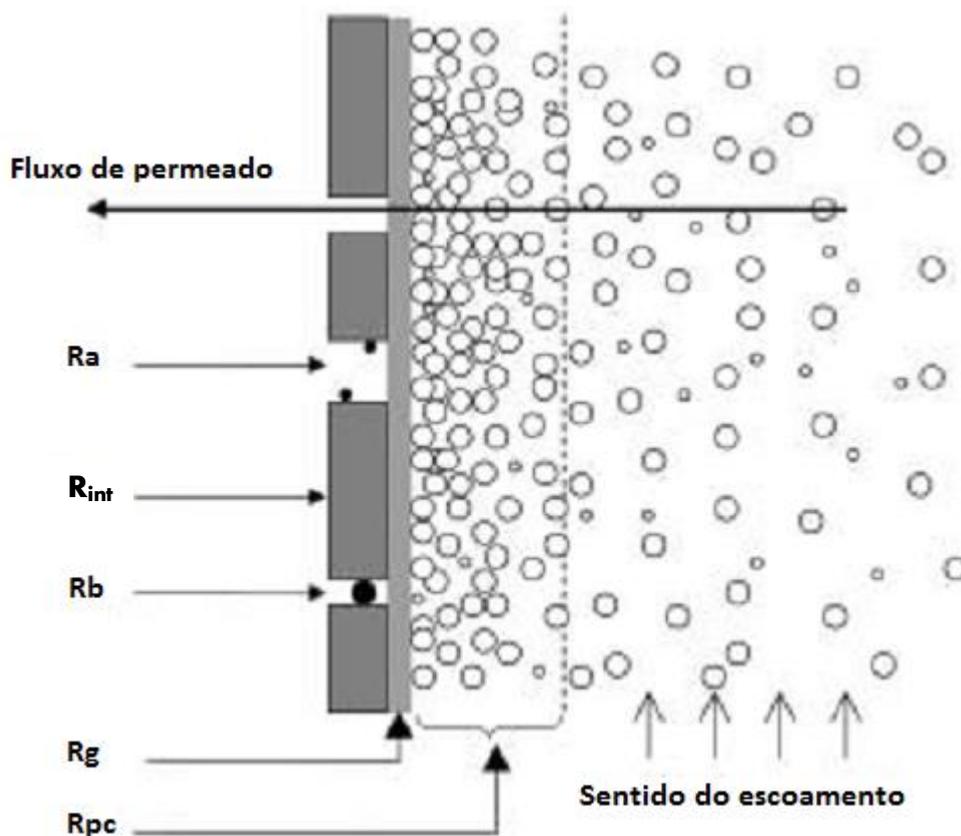


Figura 12 – Resistências à transferência de massa em PSMs. Resistência da membrana virgem (R_{int}) e Resistências adicionais devido à adsorção (R_a), ao bloqueio de poros (R_b), à camada de gel (R_g) e à polarização de concentração (R_{pc}) (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

3.6.6.4. Modelo do gel

Este modelo é empregado para interpretar a variação do fluxo de permeado com a PTM de operação, de modo que, em operações de UF e NF, esta variação geralmente apresenta comportamento assintótico. A baixas pressões, os fluxos de permeado variam linearmente com a PTM. Por outro lado, nas pressões mais elevadas o aumento da PTM normalmente ocasiona um desvio da linearidade do fluxo de permeado e este se mantém constante, atingindo um patamar limite o qual é chamado de fluxo limite. Na região de

transição, onde ocorre um desvio do fluxo de permeação em relação à permeabilidade hidráulica, tem-se o fluxo crítico. Uma ilustração mostrando a região de linearidade, o fluxo crítico e o fluxo limite é apresentada na Figura 13 (pág. 38).

Igualmente ao modelo do filme, no modelo do gel assume-se que a diminuição do fluxo de permeado deve-se ao aumento da concentração de soluto próximo à superfície da membrana, formando uma camada de gel que atua como uma resistência adicional ao transporte, ocasionado pelo aumento da pressão e da polarização de concentração. A partir do momento em que é atingida a concentração de formação do gel (C_{Ag}), o aumento da pressão não resulta em aumento no fluxo de permeado, mas acarreta no aumento da espessura da camada de gel tornando a resistência desta camada de gel cada vez maior (MULDER, 1996). Portanto, o fluxo limite ($J_{p,lim}$) pode ser descrito da seguinte maneira:

$$J_{p,lim} = k \ln \left(\frac{C_{Ag} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}} \right) \quad (\text{Eq. 26})$$

3.6.7. Fluxo crítico e fluxo limite

O *fouling* de membrana, também conhecido como incrustação e colmatação, caracteriza-se pela deposição, adsorção e/ou acúmulo de partículas coloidais suspensas sobre a superfície ou no interior dos poros da membrana, bem como a interação química entre os solutos e a membrana. Esse fenômeno pode ser dependente do tempo e ainda de natureza reversível ou irreversível, causando um declínio no fluxo de permeado, podendo modificar as características de rejeição da membrana. O *fouling* reversível pode ser removido com um protocolo de limpeza apropriado, enquanto que o *fouling* irreversível – ocasionado devido a ligações irreversíveis entre os colmatantes e a membrana – não pode ser removido, determinando o fim da vida útil da membrana (ECHAVARRÍA *et al.*, 2011).

O *fouling* de membrana é um grave problema encontrado em PSMs. Este fenômeno tem sido amplamente estudado, de tal maneira que sua minimização torna os PSMs mais atrativos, pois garante um maior fluxo de permeado, bem como proporciona maior vida útil às membranas. Um mecanismo para mitigação do *fouling* é a determinação do fluxo crítico, que consiste no maior valor de fluxo de permeado abaixo do qual não ocorre *fouling* (HAN *et al.*, 2005) ou sua ocorrência se torna desprezível (VIANA, 2004). Acima do fluxo crítico é

observado *fouling*, pois existe uma maior tendência de arraste de soluto em direção à superfície da membrana durante a permeação, fazendo com que ele se deposite mais rapidamente, não permitindo que as condições hidrodinâmicas evitem a formação da torta. Sendo assim, para melhor caracterizar os fenômenos de colmatação, é importante considerar a evolução do fluxo em função da pressão transmembrana.

HAN *et al.* (2005) descrevem duas maneiras de determinar o fluxo crítico: uma é mantendo o fluxo constante e observar a PTM, e assim, quando houver aumento na PTM, é estabelecido o fluxo crítico. Outra forma é manter a PTM constante e medir o fluxo de permeado. Desta forma, operando com PTM constante, o fluxo crítico é definido como o primeiro momento em que ocorrer queda no fluxo de permeado. BACCHIN, AIMAR e FIELD (2006) também definem o fluxo crítico como o ponto em que fluxo começa a se afastar da permeabilidade hidráulica, a qual é representada por uma linha reta.

O fluxo crítico marca a transição entre um regime de polarização estável e instável. No momento em que o fluxo crítico é ultrapassado todo aumento de pressão não implica mais em um aumento do fluxo, uma vez que o fluxo tende a um valor limite (Figura 13). Portanto, o fluxo limite representa o máximo fluxo de permeado, em regime estacionário, que pode ser alcançado aumentando-se a PTM, com uma determinada solução sob um dado conjunto de condições hidrodinâmicas (BACCHIN, AIMAR e FIELD, 2006).

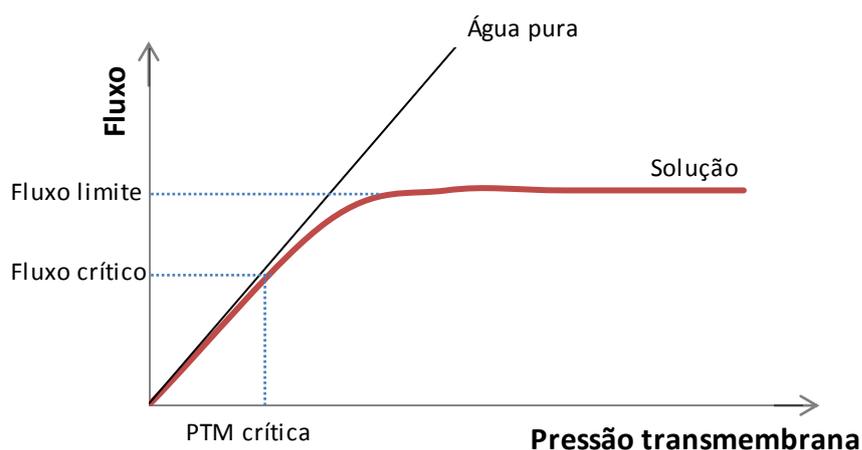


Figura 13 – Esquema do fluxo em função da pressão transmembrana (BACCHIN, AIMAR e FIELD, 2006).

Com base nos modelos do filme, do gel e das resistências em série bem como nos conceitos de fluxo crítico e fluxo limite, nos itens 5.2.4.2 e 5.4.4.2, será feita uma avaliação

para identificar os fenômenos envolvidos na diminuição do fluxo de permeado. Para tal, é assumido que na região de linearidade do fluxo há ocorrência predominante de polarização de concentração e, na região do fluxo limite, há ocorrência de *fouling*. Além disso, devido à baixa concentração de solutos, foi assumido que a pressão osmótica é nula. Desta forma, determinando-se a resistência intrínseca (R_{int}), a resistência na região de linearidade do fluxo (R_{pc}) e a resistência ao se atingir o fluxo limite (R_{tot}), pela diferença entre as resistências é possível determinar a resistência causada pelo *fouling* (R_f).

3.7. USO DE PSMs NA RECUPERAÇÃO DE BIOPRODUTOS

Nos últimos anos, os PSMs têm ganhado destaque frente às operações convencionais de separação (destilação, centrifugação, extração com solventes, etc.), devido às suas particularidades: não necessitam de mudança de fase para efetuar a separação, economizando energia; não necessitam de adição de produtos químicos durante a separação; podem operar à temperatura ambiente, possibilitando o processamento de substâncias termolábeis; apresentam maior seletividade; são modulares, facilitando o escalonamento (*scale-up*), entre outros (RÄDER, 2003). Essas características conferem aos PSMs aplicabilidade nos mais diferentes ramos da indústria, para operações de separação, purificação e/ou concentração.

Os compostos de interesse comercial presentes nos resíduos da agroindústria, ou seja, os polissacarídeos e os polifenóis (flavonoides, antocianinas, etc.) são macromoléculas. Conseqüentemente, de acordo com a Tabela 3 (pág. 21), as membranas que melhor se ajustam a esta faixa de tamanho e massas molares são a ultrafiltração e a nanofiltração.

Com base nesses princípios, outros autores já realizaram trabalhos utilizando processos de separação por membranas a fim de recuperar, purificar e fracionar componentes dos resíduos líquidos (resíduos da extração de óleos essenciais, águas residuais, etc.) da agroindústria.

GILEWICZ-ŁUKASIK, KOTER e KURZAWA (2007), utilizando membranas de nanofiltração, conseguiram concentrar antocianinas de um extrato da fruta aronia (*black chokeberry*). DÍAZ-REINOSO *et al.* (2010) empregaram membranas de UF e NF para a recuperação de antioxidantes de destilados de bagaço de uva. Usando membranas de

nanofiltração, MELLO, PETRUS e HUBINGER (2010) recuperaram 94% dos compostos fenólicos e 99% dos flavonoides presentes no extrato de própolis.

Através de MF/NF, GARCIA-CASTELLO *et al.* (2010) obtiveram um concentrado rico em polifenóis, recuperados das águas residuais oriundas da fabricação de azeite. Por outro lado, usando uma sequência com três membranas, sendo duas de UF – uma com poro de 0,02 µm e outra com limite de retenção (em inglês *molecular weight cut-off* – MWCO) de 1.000 Da - e uma de nanofiltração (membrana NF90), CASSANO *et al.* (2013) recuperaram uma solução enriquecida em polifenóis de baixa massa molar. Também trabalhando com efluentes gerados na fabricação de azeite e usando uma combinação de UF com OI, RUSSO (2007) obteve um produto com qualidade para ser usado na indústria farmacêutica, com 400 mg.L⁻¹ de hidroxitirosol.

Com membranas de UF/NF aplicadas ao tratamento do resíduo líquido da extração de óleos essenciais da fruta *Citrus Bergamia Risso*, CONIDI, CASSANO e DRIOLI (2011) obtiveram um concentrado rico em polifenóis com potencial para aplicação na indústria farmacêutica. Por outro lado, trabalhando com membranas de MF/OI, MENG *et al.* (2006) recuperaram antocianinas e flavonoides de extratos de *Perilla frutescens*.

RESENDE *et al.* (2013), através da ultrafiltração usando membranas com MWCO de 17 kDa operada em modo de diafiltração, isolaram e purificaram os polissacarídeos de elevada massa molar presentes em um vinho branco. A partir de um extrato aquoso de microalgas e utilizando duas membranas de ultrafiltração em série (com MWCO de 300 kDa e 10 kDa), operadas em modo de diafiltração, MARCATI *et al.* (2014) obtiveram um concentrado de polissacarídeos com massa molar superior a 300 kDa; 48% da Beta-ficoeritrina foi recuperada no concentrado da membrana de 10 kDa e 80% dos polissacarídeos (livres de pigmentos) foram coletados nos permeados.

A bibliografia consultada é muito diversificada no que diz respeito aos resíduos ou efluentes utilizados como matéria-prima para a recuperação de compostos bioativos, bem como em relação à quantidade de variantes adotadas nas operações com membranas (material da membrana, tamanho de poro, condições operacionais, pré-tratamentos, etc.). Nesse sentido, no presente trabalho, foi investigado a possibilidade de recuperação dos polifenóis e polissacarídeos presentes em efluentes vinícolas (efluentes da primeira e segunda trasfegas) usando diferentes membranas de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta tese foi desenvolvida através de um intercâmbio internacional de doutorado em regime sanduíche, uma vez que parte do trabalho foi realizado no Laboratório de Membranas do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico (IST) da Universidade de Lisboa e a outra parte foi executada no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Um fluxograma da metodologia utilizada é apresentado na Figura 14.

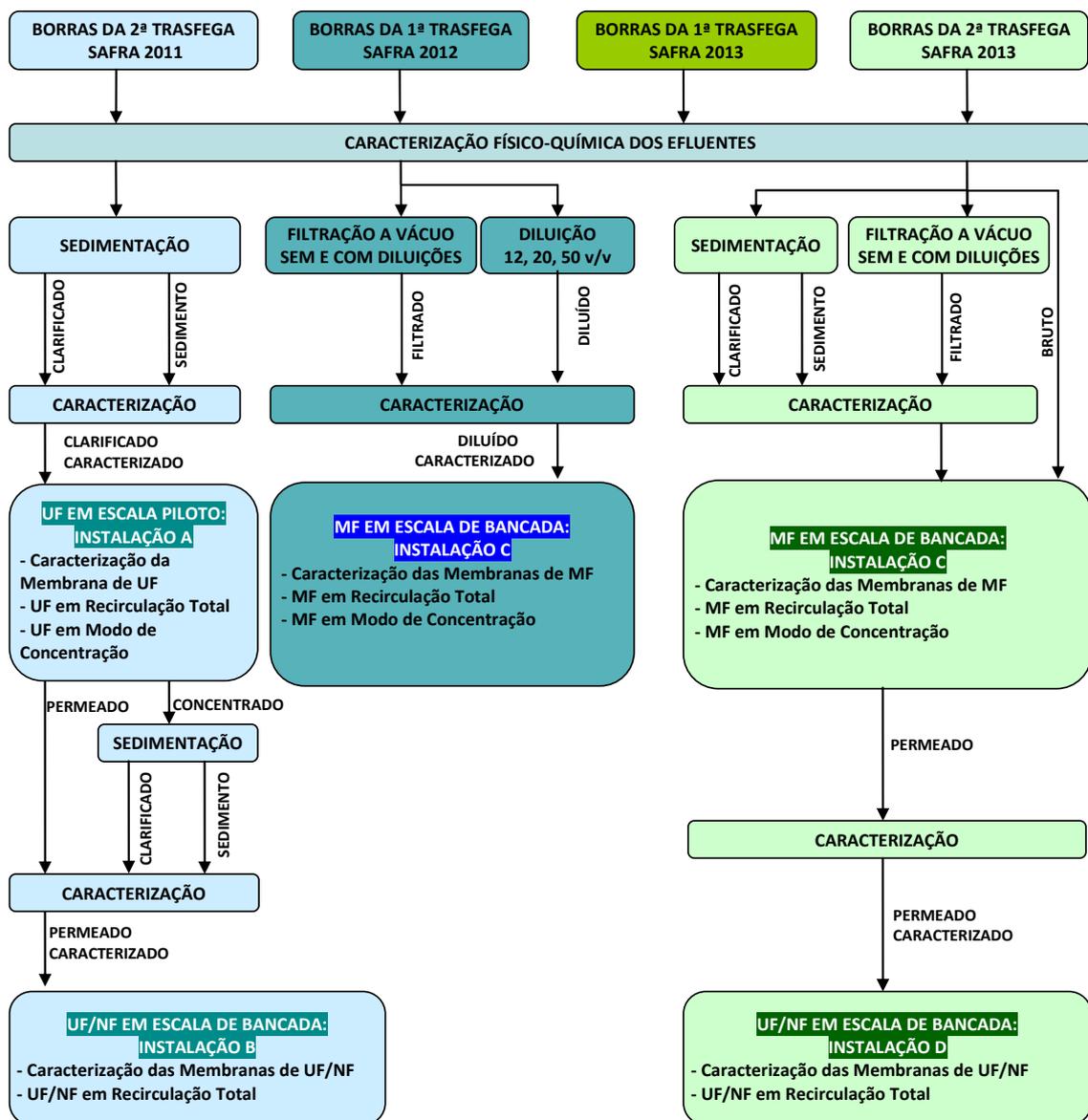


Figura 14 – Fluxograma experimental da tese.

4.1. EFLUENTES VINÍCOLAS

Em função da sazonalidade da produção de vinhos, a geração de efluentes varia ao longo do ano. Portanto, diferentes tipos de efluentes foram coletados (borras da primeira e segunda trasfegas), nos respectivos períodos de geração e nas quantidades necessárias para a realização do trabalho.

Os efluentes foram devidamente caracterizados de acordo com os parâmetros tidos como necessários (conforme descrito no item 4.6) para avaliar a qualidade dos tratamentos empregados.

4.1.1. Efluente utilizado nos experimentos realizados em Portugal

O efluente utilizado nos trabalhos realizados em Portugal foi coletado na Escola Superior Agrária de Santarém. Basicamente, este efluente consiste nas borras da segunda trasfega da produção de vinho tinto, da safra de 2011, a partir de uvas das variedades Alicante Bouchet, Shiraz e Tinta Roriz. Foram coletados aproximadamente 50 litros de efluente e armazenados a -20 °C até seu uso.

4.1.2. Efluentes utilizados nos experimentos realizados no Brasil

Foram coletados aproximadamente 40 litros de efluentes de cada um dos seguintes tipos: borras da primeira trasfega das safras de 2012 e 2013 e borras da segunda trasfega da safra de 2013. Todos esses efluentes foram gerados na produção de vinho tinto, a partir de uvas da variedade Merlot. Estes efluentes foram coletados na Vinícola Almaúnica, situada no Vale dos Vinhedos, na Serra Gaúcha, e armazenados a -20 °C até o momento de sua utilização.

4.2. SEDIMENTAÇÃO

Foram realizados ensaios de sedimentação com os efluentes a fim de avaliar a possibilidade de recuperação de compostos de valor-agregado (polifenóis e/ou polissacarídeos), bem como obter um clarificado em condições de ser tratado por processos

de separação por membranas e, posteriormente, fracionados. Os ensaios de sedimentação foram realizados em tubos de ensaio de 50 mL e em cones de Imhoff de 1 L, variando o pH (3,6 a 8,0) do efluente. O ajuste do pH foi realizado com soluções de NaOH 0,1 e 1 M.

4.3. FILTRAÇÃO A VÁCUO E DILUIÇÕES

Como alternativa à sedimentação, também foi avaliada a filtração a vácuo, operação unitária clássica que simula um filtro prensa. O aparato experimental (Figura 15) consistia basicamente em: funil de Büchner, Kitasato, trompa d'água e papel filtro. O funil de Büchner utilizado possuía 15 cm de diâmetro e o tamanho de poro do papel filtro era de 16 μm .



Figura 15 – Aparato para filtração a vácuo.

Para tal, foram selecionados os efluentes da primeira trasfega de 2012 e da segunda trasfega de 2013. Desta forma, filtrou-se o efluente em alíquotas de 100 mL, resultando em uma aplicação de 0,57 mL.cm⁻² de papel filtro. Estes ensaios foram realizados em triplicata, com diferentes soluções, ou seja, com o efluente bruto e também com o efluente diluído em água deionizada, 3, 5, 10, 20 e 50 vezes V/V. Estes experimentos foram realizados a fim de determinar as melhores condições para recuperar os polifenóis e os polissacarídeos nos

filtrados. Para os experimentos subsequentes, de microfiltração, sob uma aplicação de $2,8 \text{ mL.cm}^{-2}$, alíquotas de 500 mL de efluente foram filtradas até obter 5 L de filtrado. Um fluxograma dos experimentos realizados com o efluente da segunda trasfega da safra de 2013 é apresentado na Figura 16.

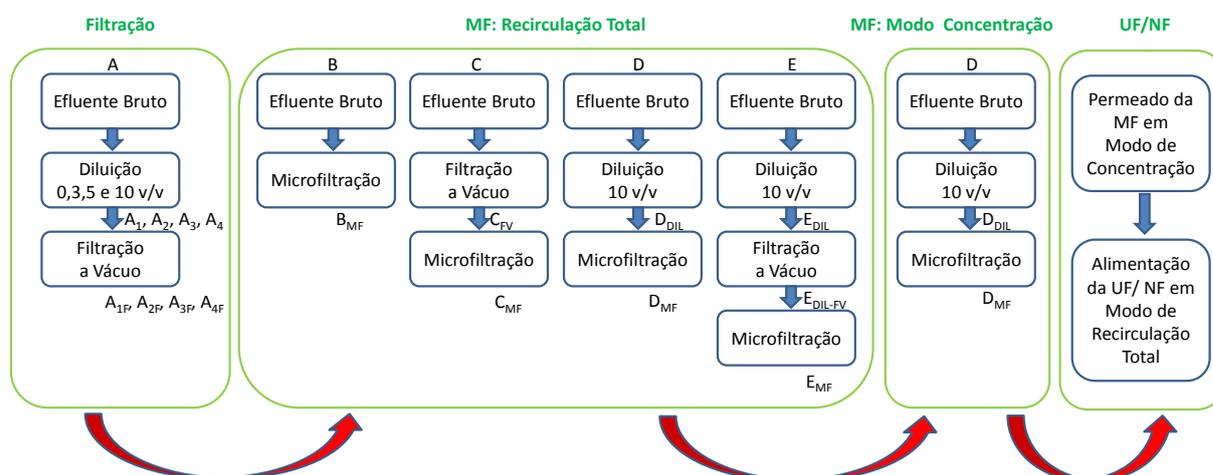


Figura 16 – Fluxograma dos experimentos realizados com o efluente da segunda trasfega da safra de 2013.

4.4. MEMBRANAS

Ao longo do trabalho, foram utilizadas membranas de MF, UF e NF, sendo algumas comerciais e outras preparadas no próprio laboratório.

4.4.1. Membranas comerciais

A seguir, são descritas algumas características das membranas comerciais, informadas pelos seus respectivos fabricantes:

- **Microfiltração:** membrana V0.2, membrana plana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) com tamanho de poro de $0,2 \mu\text{m}$ (Synder Filtration, Estados Unidos); membrana MFP5, membrana plana de fluoro polímero com tamanho de poro de $0,5 \mu\text{m}$ (Alfa Laval, Dinamarca) e membrana módulo 137 (M137), membrana de fibras ocas, de poli(imida), com tamanho de poro de $0,4 \mu\text{m}$ (PAM – Membranas Seletivas, Brasil);

- Ultrafiltração: membrana ETNA01PP, membrana plana de compósito de fluoro polímero, com MWCO de 1.000 Da; membrana GR95PP, membrana plana de fluoro polímero, com MWCO de 2.000 Da e; membrana ETNA10PP, membrana plana de compósito de fluoro polímero, com MWCO de 10.000 Da, todas fabricadas pela Alfa Laval, Dinamarca;
- Nanofiltração: membrana NF270, membrana plana de filme fino de poliamida, com MWCO de 200-300 Da (Filmtec® – DOW Química, Estados Unidos).

4.4.2. Membranas preparadas no laboratório

Foram preparadas três membranas assimétricas, com diferentes características, de acetato de celulose (CA 400-22, 26 e 28) pelo método de inversão de fases (KUNST e SOURIRAJAN, 1974). Estas membranas foram obtidas através da variação da concentração de formamida numa solução polimérica de acetato de celulose/acetona/formamida, apresentando permeabilidades e tamanhos de poro crescentes. Basicamente, a técnica de inversão de fases consiste no preparo da solução polimérica, sua deposição sobre uma placa de vidro, controle da evaporação de solvente e posterior precipitação do filme polimérico em um banho de coagulação. A seguir, é descrito este procedimento:

- Preparo da solução polimérica: os componentes da solução foram pesados e adicionados em frascos limpos e secos, na seguinte ordem: acetato de celulose com 39,8% de radical acetila (polímero), formamida (promotor de poros) e acetona (solvente). Os Frascos foram devidamente vedados, para evitar a perda do solvente por evaporação, e, em temperatura ambiente, colocados para agitar num agitador de braços Vibromatic (Selecta, Espanha). O tempo de agitação foi superior a 24 h, parando somente quando se obteve soluções límpidas e homogêneas. A composição das soluções poliméricas é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Soluções poliméricas e condições de preparo das membranas de acetato de celulose.

Membrana	CA 400-22	CA 400-26	CA 400-28
<u>Solução Polimérica (% p/p):</u>			
Acetato de celulose 39,8%	17	17	17
Acetona	61	57	55
Formamida	22	26	28
<u>Condições de Preparo:</u>			
Temperatura da solução (°C)		20-25	
Temperatura da atmosfera (°C)		20-25	
Tempo de evaporação (s)		30	
Meio de coagulação (1-2 h)		água gelada (0-3 °C)	

- Aparato: composto por um recipiente de plástico para acondicionar o meio de coagulação; cronômetro, para medir o tempo de evaporação; chapa de vidro retangular, para suportar a solução polimérica e; faca com ranhura calibrada (250 µm) para espalhar a solução polimérica.
- Preparo das membranas: a placa de vidro sobre a qual a membrana foi preparada e a faca calibrada foram cuidadosamente limpas com acetona. Colocou-se a faca na extremidade superior da placa de vidro, deixando a ranhura calibrada voltada para a parte de trás. Posteriormente foi colocada uma quantidade suficiente de solução polimérica no interior da faca e iniciou-se o espalhamento da solução sobre a placa de vidro, a fim de se obter um filme polimérico de espessura controlada. O espalhamento da solução polimérica deve ser relativamente rápido, com velocidade constante e com movimento linear. Após o espalhamento, iniciou-se a contagem, com cronômetro, do tempo de evaporação, estipulado em 30 segundos. Na sequência, a placa de vidro com o filme polimérico foi imerso no banho de coagulação. Este, por sua vez, era constituído de água deionizada (condutividade

$< 2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e gelo, para manter a temperatura constante (0-3 °C), tomando-se o devido cuidado para evitar o contato do gelo com o filme polimérico. Passadas 1-2 h da imersão, a membrana fica pronta e apta para o uso. Desta forma, ela é retirada do meio de coagulação (água gelada), devidamente marcada para posterior identificação da camada ativa – que se forma na interface filme/ar, inspecionada para identificar possíveis irregularidades e posteriormente armazenada, sob refrigeração, em recipiente contendo uma solução aquosa de etanol a 15% p/p.

As membranas foram preparadas com acetato de celulose (Sigma-Aldrich) com 39,8% de grupos acetila, correspondendo a um grau de substituição aproximado de 2,5, ou seja, em cada 3 grupos hidroxila (HO–) da celulose existem 2,5 grupos acetato, conforme indicado na Figura 17.

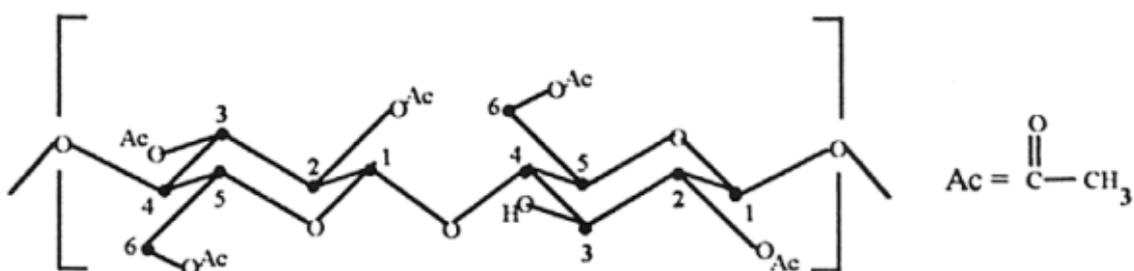


Figura 17 – Estrutura química do acetato de celulose (ROSA, 1995).

4.4.3. Caracterização das membranas

Previamente à realização dos ensaios de filtração por membranas, estas foram montadas em suas respectivas instalações e, para remover soluções de armazenamento, as membranas foram lavadas, durante 30 minutos, com circulação de solução alcalina de NaOH com pH 9,0, a 30 °C. Em seguida, através de circulação de água deionizada, as membranas foram lavadas até o pH ficar próximo à neutralidade.

Posteriormente, procedeu-se a compactação das membranas através da circulação de água deionizada com pressão constante, a 25 °C pelo período de 3 h. A compactação foi realizada a fim de evitar os efeitos da pressão sobre a estrutura da membrana em experimentos posteriores (MINHALMA, 2001; STREIT *et al.*, 2009). Subsequentemente, as membranas foram caracterizadas em termos da permeabilidade hidráulica (L_p), limite de

retenção da membrana (em inglês designado de *molecular weight cut-off* – MWCO) e rejeição a sais e solutos orgânicos, de acordo a classificação de cada membrana (MF/UF/NF).

Na Tabela 6 são apresentados os dados referentes às pressões utilizadas durante a compactação das membranas e as faixas de pressões usadas para a determinação das respectivas permeabilidades hidráulicas. Por convenção, para a determinação da Lp, adotou-se o tempo de estabilização de 15 minutos para as membranas de MF, 20 minutos nos ensaios realizados na instalação piloto (membrana GR95PP) e 30 minutos para o restante das membranas. Basicamente, o tempo de estabilização é tido como o tempo necessário para as condições do sistema (PTM, temperatura, vazão de circulação da alimentação e concentrações nas correntes de permeado e de retido) estabilizarem (MINHALMA, 2001). Portanto, os tempos de estabilização estiveram fortemente ligados à permeabilidade das membranas.

Tabela 6 – Membranas utilizadas e suas respectivas condições para compactação e determinação da permeabilidade hidráulica.

Instalação	Tipo da membrana	Nome da membrana	PTM de compactação (bar)	Faixa de pressões para determinação da Lp (bar)
A	UF	GR95PP	5,0	0,5 a 5,0
	UF	ETNA01PP		
	UF	CA400-28		
B	NF	CA400-26	30	15 a 30
	NF	CA400-22		
	NF	NF270		
C	MF	V0.2	1,0	0,3 a 1,0
	MF	MFP5		
	MF	Módulo 137		
D	UF	ETNA10PP	10	3,0 a 10
	UF	ETNA01PP		
	UF	GR95PP		
	NF	NF270		

Nos ensaios de caracterização das membranas utilizaram-se soluções aquosas binárias de sais e compostos orgânicos de referência. A determinação do teor de sais foi feita através de curvas de calibração – concentração do sal vs condutividade, enquanto que o teor de glicose e sacarose foram determinados por curvas de calibração – concentração de glicose ou sacarose vs índice de refração e concentração de sacarose vs concentração de carbono orgânico total. Estas curvas de calibração são apresentadas nos Anexos A e B.

A Tabela 7 apresenta os dados referentes às condições adotadas nos ensaios com os solutos de referência para determinação dos respectivos coeficientes de rejeição e da MWCO.

Tabela 7 – Membranas de UF e NF e suas respectivas condições para a determinação da MWCO e dos coeficientes de rejeição.

Instalação	Tipo da membrana	Nome da membrana	Soluto de referência	PTM (bar)	Vazão de recirculação (L.h ⁻¹)	Tempo de estabilização (min.)
A	UF	GR95PP	PEGs: 2, 4 e 6 kDa	0,5	550	20
	UF	ETNA01PP	NaCl,			
B	UF	CA400-28	CaCl ₂ ,	20	150	30
	NF	CA400-26	MgCl ₂ ,			
	NF	CA400-22	MgSO ₄ ,			
	NF	NF270	Na ₂ SO ₄ , Glicose e Sacarose			
D	UF	ETNA01PP	NaCl,	4,0	150	30
	UF	ETNA10PP	Na ₂ SO ₄			
	UF	GR95PP	e			
	NF	NF270	Sacarose			

A MWCO de uma membrana é determinada usando dados de permeação obtidos com soluções de solutos orgânicos neutros com massas molares crescentes, como por exemplo, polietilenoglicóis (PEGs) e dextranas. Assim, a rejeição do soluto "A", f , é definida como:

$$f_A = \frac{C_{A \text{ alimentação}} - C_{A \text{ permeado}}}{C_{A \text{ alimentação}}} \quad (\text{Eq. 27})$$

onde $C_{A \text{ alimentação}}$ é a concentração do soluto A na alimentação e $C_{A \text{ permeado}}$ é a concentração do soluto A no permeado.

A MWCO está relacionada com a massa molar de um soluto cuja rejeição é superior a 90,9% e sua definição varia de autor para autor, sendo que, neste trabalho adotou-se o método proposto por Michaels (1993)² *apud* MINHALMA (2001). Neste método representa-se $\log[f/(1-f)]$ em função da massa molar de diversos solutos de referência, como PEGs e/ou dextranas, sendo a MWCO retirada da intersecção desta reta com a reta $y = \log[f/(1-f)] = 1$, correspondendo, portanto, à massa molar de um soluto que é rejeitado a 90,9%. Uma ilustração do método proposto por Michaels (1993) é apresentado na Figura 18.

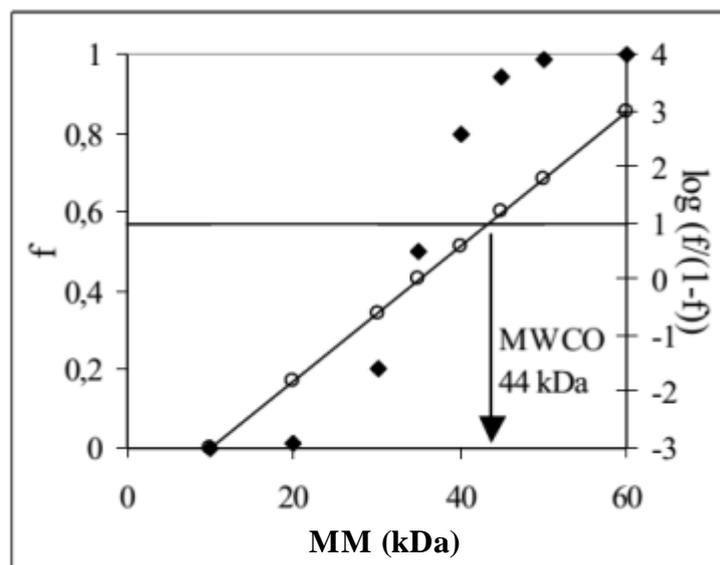


Figura 18 – Exemplo da determinação da MWCO das membranas. (♦) coeficiente de rejeição, (○) representação $\log[f/(1-f)]$ (MINHALMA, 2001).

² Michaels, A. S., Comunicação pessoal à Doutora M. J. Rosa, ICOM93, Heidelberg, Alemanha (1993).

Durante a caracterização das membranas e entre cada ensaio de rejeição aos solutos, as membranas foram lavadas com água deionizada a 25-30 °C, até a L_p atingir pelo menos 90% do valor inicial medido após a compactação.

4.5. EQUIPAMENTOS DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS (MF/UF/NF) E PROCEDIMENTOS DE OPERAÇÃO

Neste trabalho foram usados quatro equipamentos de filtração por membranas, os quais foram designados como instalações A, B, C e D. A instalação A foi utilizada nos ensaios de ultrafiltração com a membrana GR95PP. A Instalação B foi utilizada nos ensaios de UF/NF com as membranas de acetato de celulose (CA 400-22, 26 e 28) e com as membranas comerciais ETNA01PP e NF270, a instalação C foi utilizada nos ensaios de microfiltração, com as membranas V0.2, MFP5 e módulo 137, enquanto que a instalação D foi empregada em ensaios de UF/NF com membranas GR95PP, ETNA01PP, ETNA10PP e NF270.

A instalação A, utilizada no IST, é um equipamento comercial, escala piloto, modelo LabUnit M20, fornecido pela Alfa Laval (Dinamarca) com área superficial de membrana podendo variar de 0,036 a 2 m². Este equipamento é muito versátil, permitindo a utilização de membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, necessitando apenas da substituição dos manômetros, devido às diferentes faixas de pressão de trabalho.

A instalação B, também utilizada no IST, é constituída por 6 células de permeação, com área superficial de membrana de 13,2 cm², que foram construídas nas oficinas do IST de acordo com o projeto elaborado nos laboratórios do Dr. Matsuura e Dr. Sourirajan do *National Research Council* de Ottawa no Canadá.

A instalação C, utilizada no LACOR/UFRGS, foi operada com duas diferentes configurações de módulos de membranas, fibras ocas e placas planas, de modo que apenas houvesse a substituição de um tipo de módulo pelo outro. O módulo de fibras ocas (módulo 137) adquirido junto à PAM-Membranas Seletivas (Brasil) possui uma área útil de membranas de 590 cm². Os ensaios com membranas planas foram realizados em 2 células de permeação, com área de útil de membrana de 14,5 cm², construídas na oficina do Instituto de Física da UFRGS. A fabricação das células de permeação também foi realizada de acordo com o projeto elaborado nos laboratórios do Dr. Matsuura e Dr. Sourirajan do

National Research Council de Ottawa no Canadá e gentilmente cedido pela Professora Dra. Maria Norberta de Pinho do Instituto Superior Técnico (IST), Lisboa, Portugal.

A instalação D, também utilizada no LACOR/UFRGS, é constituída por 4 células de permeação, com área superficial de membrana de 14,5 cm², possuindo as mesmas características das células da instalação C. Estas células também foram construídas na oficina do Instituto de Física da UFRGS.

4.5.1. Instalação A

A instalação A é composta por dois tanques de alimentação, com diferentes volumes, o que possibilita trabalhar com diferentes volumes da solução de alimentação; duas válvulas esfera; um filtro de segurança da bomba; uma válvula de *by-pass* para controlar a vazão de recirculação da alimentação; uma bomba de alta pressão; um trocador de calor; um módulo de membranas; dois manômetros (dispostos próximos à entrada e à saída do módulo de membranas) e; uma válvula reguladora de pressão. Esta instalação (Figura 19), modelo LabUnit M20, é comercializada pela Alfa Laval (Dinamarca).



Figura 19 – Instalação A. Equipamento de filtração em escala piloto, modelo LabUnit M20 (Alfa Laval, Dinamarca).

Na Figura 20 está representado um diagrama esquemático da instalação A.

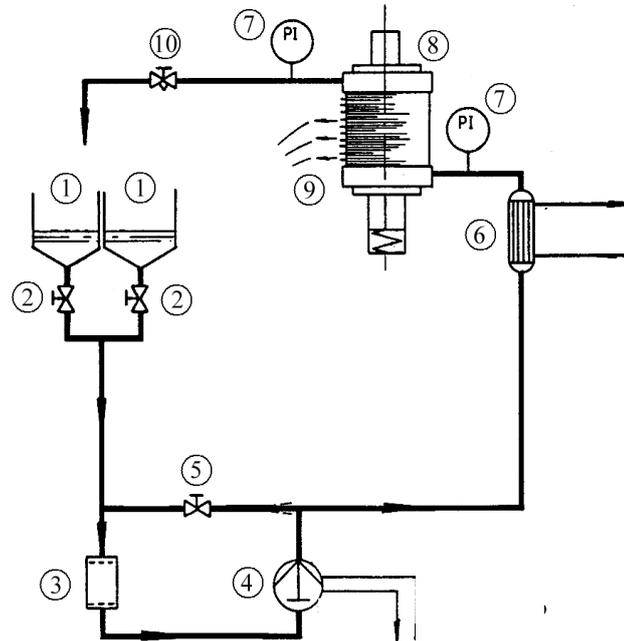


Figura 20 – Esquema da instalação A (LabUnit M20). 1–Tanque de alimentação, 2–Válvula esfera, 3–Filtro de segurança da bomba, 4–Bomba de alta pressão, 5–Válvula de *by-pass*, 6–Trocador de calor, 7–Manômetros, 8–Módulo de membranas, 9–Saída de permeado, 10–Válvula reguladora de pressão.

A unidade básica do módulo de membranas de pratos planos, também conhecida como sanduíche (Figura 21), é configurada da seguinte maneira: um prato coletor de permeado, acondicionado entre duas membranas, de modo que o suporte poroso das membranas fique voltado para o prato coletor. Deste modo, a camada ativa fica para fora, ou seja, em contato com os espaçadores, os quais distribuem a solução de alimentação. Os espaçadores possuem 0,5 mm de altura e 30 canais de modo a garantir uma boa distribuição da solução de alimentação, aumentando a velocidade tangencial sobre as membranas e, conseqüentemente, favorecendo a transferência de massa na camada adjacente à membrana.

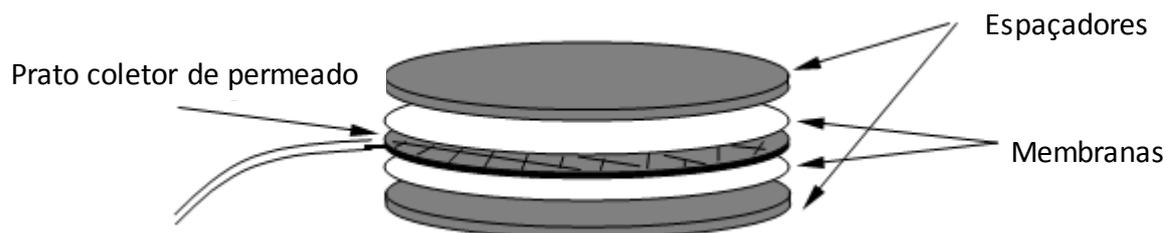


Figura 21 – Unidade básica do módulo de membranas da instalação A.

Na instalação A é possível trabalhar com uma área variável de membranas, dependendo do número de sanduíches a ser utilizado. Além disso, uma vez que o permeado pode ser coletado separadamente em cada sanduíche, também é possível a utilização de diferentes membranas no mesmo ensaio, desde que cada sanduíche possua o mesmo par de membranas.

Cada membrana possui 180 cm² de área de filtração, ao passo que um sanduíche apresenta 360 cm² de área de membrana. Nos ensaios, que competem ao presente trabalho, realizados na instalação A, foram utilizados 2 sanduíches, totalizando 720 cm² de área útil de membrana.

Esta instalação também possui um sistema hidráulico para comprimir os pratos do módulo e evitar possíveis vazamentos. As vazões de recirculação da alimentação (Q) foram determinadas experimentalmente com proveta e cronômetro.

Operação da Instalação A:

Para proteger a membrana de possíveis danos, os sanduíches foram montados colocando-se uma folha de papel filtro entre a membrana e a placa coletora. Posteriormente, procedeu-se com a compactação das membranas.

As etapas subsequentes consistem em arranque do sistema, período de estabilização, período de coleta de amostras e término do ensaio com desligamento do equipamento, conforme descritos na sequência:

- Arranque: Inicialmente, confirma-se que a água de refrigeração da bomba e a válvula do tanque de alimentação, em uso, estão abertas e que os tubos coletores de permeado se encontram dentro do tanque de alimentação e desbloqueados. Abre-se completamente a válvula de *by-pass* e posiciona-se semi-aberta a válvula reguladora de pressão de modo que a pressão do sistema inicie em aproximadamente 2 bar, evitando assim que as membranas sejam sujeitas a uma grande pressão e elevada velocidade de recirculação. Verificado isso, é dada a partida na bomba e ajusta-se a vazão de recirculação e a pressão, manuseando a válvula de *by-pass* e a válvula reguladora de pressão. A seguir, liga-se a água de refrigeração do trocador de calor, para estabilizar, em 25 °C, a temperatura da alimentação.

- Período de estabilização: durante este período, os permeados são recirculados ao tanque de alimentação de modo a possibilitar a estabilização das condições de operação do sistema. Nos ensaios de ultrafiltração, com a membrana GR95PP, adotou-se o tempo de estabilização de 20 minutos.
- Coleta de amostras: em frascos secos e previamente pesados, coletam-se as amostras de permeado marcando o tempo (com um cronômetro) e registra-se a temperatura no tanque de alimentação. Na sequência, pesa-se o frasco contendo a amostra de permeado. Desta forma, o fluxo mássico foi calculado através da equação (28):

$$J_p = \frac{p_f - p_i}{t \times A_m} \quad (\text{Eq. 28})$$

onde J_p é o fluxo de permeado em $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, p_f e p_i são as massas em kg do frasco de amostra com e sem permeado, respectivamente, t é o tempo de coleta de permeado em h e A_m é a área útil de membrana em m^2 .

Foram utilizadas duas balanças, uma analítica e outra técnica, dependendo do volume (massa) de permeado coletado. A balança analítica é da marca Sartorius, modelo B120S, com capacidade máxima de 121 g e precisão de 0,0001 g. A balança técnica é da marca Cobos, modelo CM-360-SX, cuja capacidade máxima é 600 g e precisão de 0,001 g até 60 g e 0,01 de 60 a 600 g.

Com a finalidade de minimizar a interferência do volume de amostra coletado em relação ao volume total do sistema, os volumes das amostras eram o mínimo necessário para a realização das análises e o suficiente para determinar a massa de permeado, ou seja, para calcular o fluxo de permeado. Para garantir esta situação, nos ensaios em modo de recirculação total (onde o retido e o permeado são recirculados ao tanque de alimentação), eram coletadas amostras no início e no término de cada ensaio e a média destes dois valores era considerada a concentração na alimentação.

Nos ensaios em modo de concentração (onde o permeado é recolhido separadamente e a corrente de concentrado é recirculada ao tanque alimentação), o permeado recolhido foi medido em provetas, sendo separadas amostras de

permeado e de concentrado em diferentes fatores de concentração volumétrico. O fator de concentração volumétrico (FCV) é definido como:

$$FCV = \frac{\text{Volume}_{\text{inicial}}}{\text{Volume}_{\text{inicial}} - \text{Volume}_{\text{permeado}}} \quad (\text{Eq. 29})$$

Após a coleta, as amostras eram armazenadas sob refrigeração, a 4 °C, e restabelecidas à temperatura ambiente (20-25 °C) antes da realização das análises. Geralmente as amostras eram analisadas em período inferior a 4 dias de sua coleta, mas nos casos em que o período de armazenamento das amostras fosse superior a 4 dias, elas eram congeladas a -20 °C.

- Término do ensaio e desligamento do sistema: após a coleta da amostra final da alimentação, passa-se para o desligamento do sistema, o qual deve ser efetuado na ordem inversa do arranque também levando em conta a proteção da integridade das membranas. Basicamente, gradualmente reduz-se a vazão de recirculação e a pressão do sistema, abrindo a válvula reguladora de pressão e a válvula de *by-pass*. E, após despressurizar o sistema, desliga-se a bomba, a alimentação de água de refrigeração do trocador de calor e a alimentação de água que resfria a bomba.

Todos os ensaios foram realizados em temperaturas em torno de 25 °C, portanto os fluxos de permeado foram corrigidos para a temperatura de 25 °C. Para tal, do mesmo modo que ROSA (1995) e MINHALMA (2001) adotaram-se os valores de massa específica (ρ) e viscosidade (μ) das soluções como sendo iguais aos da água pura, uma vez que a concentração de solutos nas soluções não foi muito elevada. Os valores tabelados para viscosidade e massa específica a 25 °C são: $\mu = 8,949 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e $\rho = 997,077 \text{ kg.m}^{-3}$.

Em função da leve variação da temperatura (T) nos experimentos de permeação, os fluxos de permeado foram corrigidos para a temperatura de 25 °C, considerando a variação da viscosidade da solução com a temperatura. Conforme GALLANT (1970)³ *apud* MINHALMA (2001), a viscosidade da água pura com a temperatura segue a seguinte equação:

³ GALLANT, R. W. **Physical Properties of Hydrocarbons**, v. 2, Houston: Gulf Publishing Company, 1970.

$$\mu \text{ (cp)} = \exp\left(-6,96 + \frac{2044}{T}\right) \quad 287,15 < T(\text{K}) < 308,15 \quad (\text{Eq. 30})$$

Desta forma, os fluxos de permeado em diferentes temperaturas foram corrigidos para a temperatura de 25 °C (Eq. 31).

$$J_{P(25)} = \frac{J_{P(T)} \times \mu(T)}{\mu(25)} \quad (\text{Eq. 31})$$

4.5.2. Instalação B

O equipamento de bancada de NF (Figura 22), utilizado no IST, ora denominado instalação B, é composto por um tanque de alimentação em PVC com volume útil de 10 L; uma bomba de diafragma, marca Hydra Cell; um amortecedor de pulsação, fabricado pela DOW, para minimizar os pulsos de pressão e vazão; um rotâmetro; 2 manômetros (colocados antes e após o conjunto de 6 células de permeação); 6 células de permeação e por uma válvula reguladora de pressão, marca Tescom.

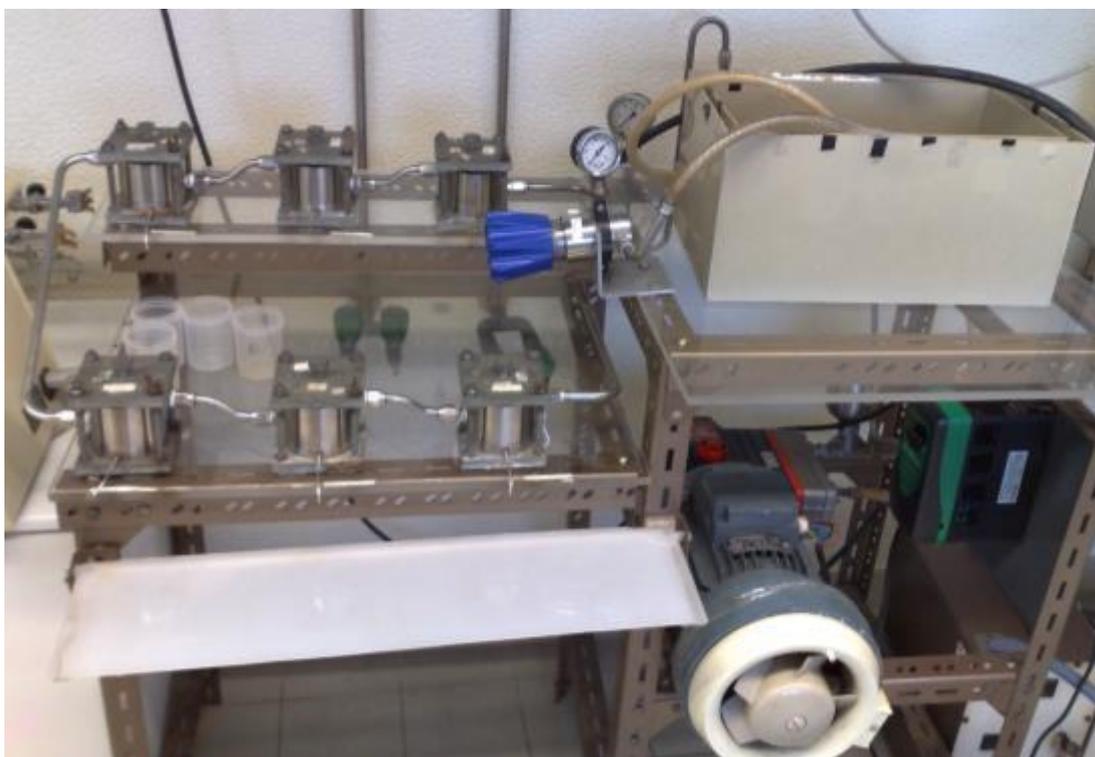


Figura 22 – Instalação B. Equipamento de NF montado no IST.

A Figura 23 mostra uma célula de permeação, fabricada na oficina do IST com base no projeto fornecido pelos pesquisadores canadenses. Estas células de permeação possuem uma área útil de filtração de 13,2 cm².



Figura 23 – Célula de permeação da instalação B.

A parte superior da célula possui geometria cônica, a fim de proporcionar a circulação da solução de alimentação tangencialmente à membrana e, assim, promover turbulência minimizando a resistência à transferência de massa na camada adjacente à membrana. A corrente de alimentação é distribuída pelo canal central e sai radialmente – devido à geometria cônica – pelo perímetro da célula.

Neste equipamento foram realizados ensaios em modo de recirculação total, sendo que o procedimento utilizado foi semelhante àquele adotado nos ensaios realizados na instalação A, conforme descrito na seção 4.5.1, porém, como os ensaios foram realizados com membranas de UF e NF, adotou-se o tempo de estabilização de 30 minutos como o tempo necessário para estabilizar o sistema.

4.5.3. Instalação C

A unidade de MF (Figura 24), denominada instalação C, foi adquirida junto à PAM – Membranas Seletivas. Este equipamento é composto por um tanque de alimentação, uma válvula esfera, uma bomba de diafragma, um rotâmetro, 2 manômetros (colocados antes e após as células de permeação), células de permeação e por 2 válvulas gaveta.

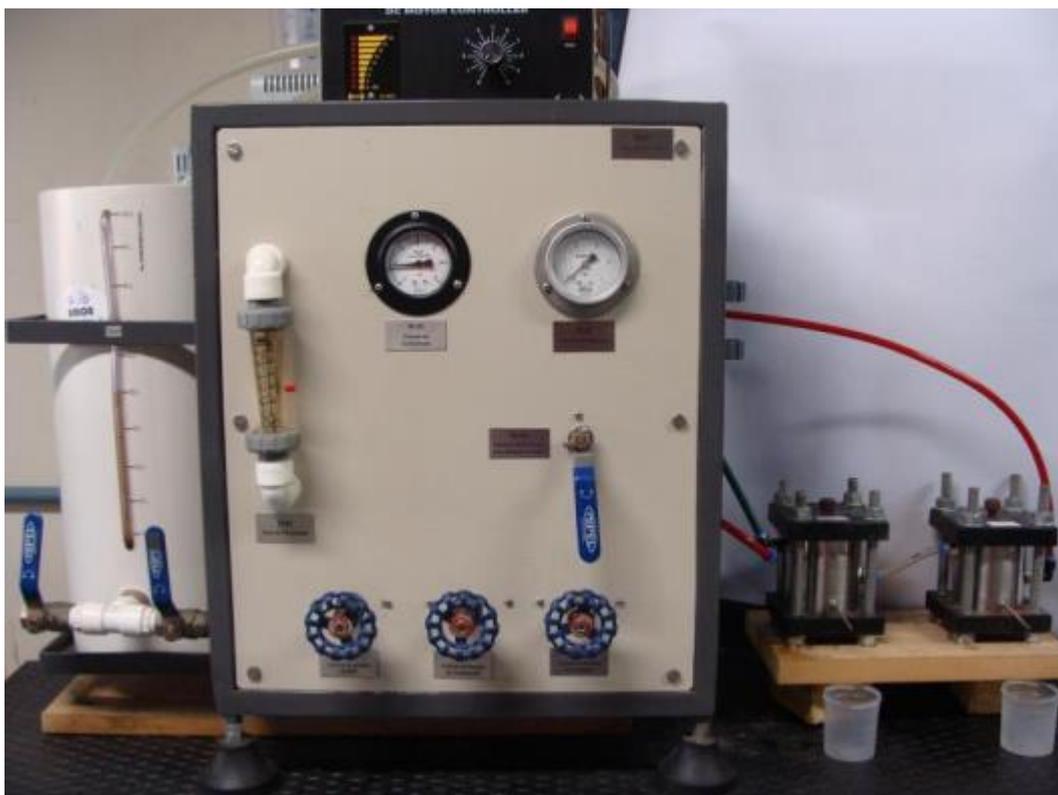


Figura 24 – Instalação C. Equipamento de microfiltração de bancada fabricado pela PAM – Membranas Seletivas (Brasil).

Na Figura 25 é apresentada uma representação esquemática da instalação C.

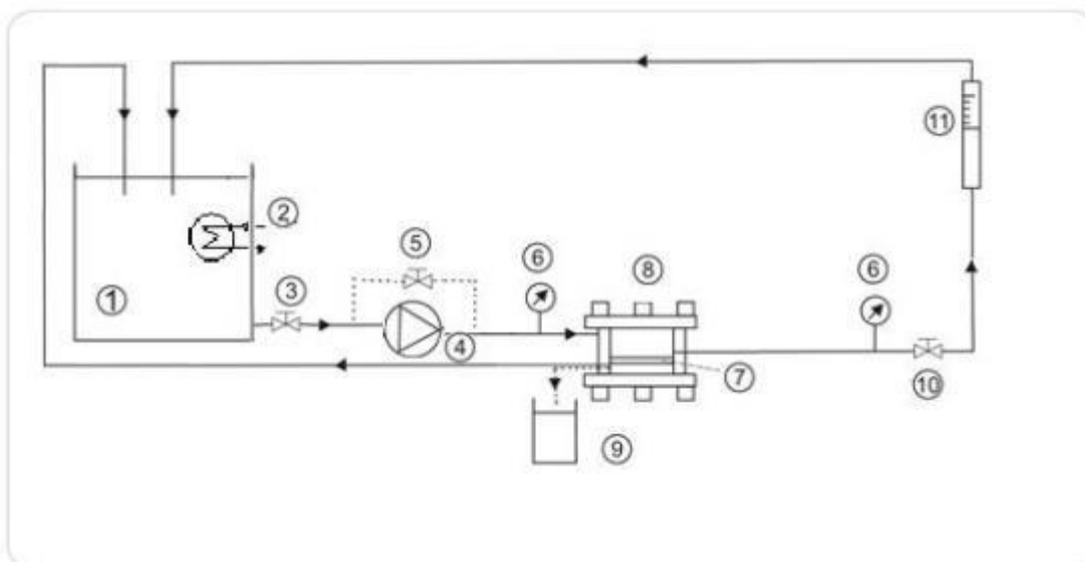


Figura 25 – Esquema da instalação C (equipamento de microfiltração). 1–Tanque de alimentação, 2–Trocador de calor acoplado a um banho ultratermostático, 3–Válvula esfera, 4–Bomba de diafragma, 5–Válvula de *bypass*, 6–Manômetros, 7–Membrana, 8–Célula de permeação, 9–Saída de permeado, 10–Válvula reguladora de pressão, 11–Rotâmetro.

O tanque de alimentação (1) consiste em um reservatório de PVC com volume útil de 8 L. A temperatura do sistema foi mantida em 25 ± 1 °C por um trocador de calor (2), ou seja, uma serpentina de aço inoxidável, submersa na solução de alimentação, acoplada a um banho ultratermostático (marca Nova Ética, modelo 521/3D) com capacidade de ajuste de temperatura entre -30 e 100 °C. A temperatura era monitorada por meio de um termômetro imerso na solução de alimentação.

A homogeneização no tanque de alimentação era realizada pela corrente de recirculação da alimentação e por um agitador mecânico (marca Gehaka, modelo AM-20) operado em velocidades entre 900 e 1.300 rpm.

A pressão do sistema e a recirculação da alimentação eram providas pela bomba de diafragma (4), que possui uma capacidade de bombeamento de $5,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (marca Flojet, EUA). A PTM era regulada pela válvula gaveta (10) disposta à jusante das células de permeação (8). A pressão do sistema era monitorada através dos 2 manômetros (6), com faixa de operação de 0 a 5,0 bar com 0,1 bar de precisão, colocados antes e após a bateria de células de permeação (ora designadas como módulos de membranas). Apesar da perda de carga do sistema ser pequena considerou-se como pressão transmembrana do sistema a média dos valores lidos nos 2 manômetros.

A vazão de recirculação da alimentação era ajustada pela combinação da operação de três dispositivos: i) válvula de *by-pass* (5) (válvula gaveta); ii) válvula de regulação da pressão (10) (válvula gaveta) e; iii) controlador de potência (marca Motron), que regula a potência da bomba. O monitoramento da vazão de recirculação se dava por meio de um rotâmetro (11), modelo F-440 fabricado pela *Blue-White Industries* (EUA), faixa de trabalho de $0,8$ a $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, instalado no final da linha da corrente de retido.

Na instalação C também foi utilizado um módulo de membranas de fibras ocas, sendo que as correntes da entrada da alimentação, saída do retido e saída do permeado estão representadas por setas na Figura 26. Neste módulo, realizava-se a alimentação pelo casco do tubo enquanto que o permeado era recolhido pelo interior das fibras.



Figura 26 – Módulo 137, com membranas de microfiltração, de fibras ocas (PAM – Membranas Seletivas), usado na instalação C nos ensaios em modo de concentração.

Operação da Instalação C:

Ao acondicionar as membranas dentro das células de filtração, teve-se muito cuidado para não danificá-las e acomodá-las de modo que a pele (camada filtrante) ficasse em contato com a solução da alimentação.

Basicamente, o procedimento seguido em todos os experimentos pode ser dividido em quatro etapas: arranque do sistema, período de estabilização, período de coleta de amostras e término do ensaio com desligamento do equipamento. As etapas são descritas a seguir:

- Arranque do Sistema: adicionar no tanque de alimentação a solução a ser filtrada, acionar o banho termostático para ajustar a temperatura do sistema e ligar o agitador mecânico para homogeneizar a solução. Para garantir que a pressão seja mínima, as três válvulas devem estar completamente abertas e, com o controlador de potência posicionado no mínimo, dar a partida na bomba. Posteriormente, ajusta-se a vazão de recirculação e a pressão desejada, manuseando o controlador de potência da bomba, a válvula de *by-pass* e a válvula reguladora de pressão. O ajuste da pressão deve ser realizado cuidadosamente, a fim de evitar sobre pressão do sistema e o conseqüente rompimento da tubulação ou até mesmo das membranas.
- Período de estabilização: conforme descrito anteriormente, os permeados são recirculados ao tanque de alimentação de modo a possibilitar a estabilização das condições de operação do sistema. Nos ensaios de microfiltração o tempo de estabilização foi de 15 minutos.

- Coleta de amostras: a coleta de amostras foi realizada como previamente descrito na seção 4.5.1. Para a medida do fluxo mássico foram utilizadas duas balanças, uma analítica e outra técnica, dependendo do volume (massa) de permeado coletado. A balança analítica é da marca Marte, modelo AY220, com capacidade máxima de 220 g e precisão de 0,0001 g. Também fabricada pela Marte, a balança técnica, modelo AS2000C, possui capacidade máxima de 2.000 g e precisão de 0,01 g.
- Término do ensaio e desligamento do sistema: após a coleta da amostra final da alimentação, passa-se para o desligamento do sistema, o qual deve ser efetuado na ordem inversa do arranque também levando em conta a proteção da integridade das membranas e do equipamento. Basicamente, gradualmente, deve ser reduzida a vazão de recirculação e a pressão do sistema, por meio da abertura da válvula reguladora de pressão e da válvula de *by-pass* e reduzindo a frequência da bomba. Posteriormente, após o sistema estar despressurizado, desliga-se a bomba.

4.5.4. Instalação D

O equipamento de UF/NF em escala de bancada (Figura 27), montado e utilizado no LACOR (instalação D), é composto por um tanque de alimentação em PVC com volume útil de 8 L; uma bomba de diafragma, fabricado pela Hydra Cell; um amortecedor de pulsação, fabricado pela Blacoh, para minimizar os pulsos de pressão e vazão; 2 manômetros com escala de 0-40 bar, marca AYO, colocados antes e após o conjunto de 4 células de permeação; 4 células de permeação; um rotâmetro (fabricado pela Applitech) com faixa de trabalho de 0,5 a 6,5 L.min⁻¹, instalado no final da linha da corrente de retido; e por uma válvula reguladora de pressão, marca Hoke. Da mesma forma que na instalação C, descrita no item 4.5.3, a temperatura do sistema foi mantida em 25 ± 1 °C por meio de um trocador de calor e monitorada através de um termômetro imerso na solução de alimentação.

Neste equipamento foram realizados ensaios em modo de recirculação total, nos quais foram utilizados procedimentos operacionais semelhantes aos adotados nos ensaios realizados nas outras instalações, descritos na seção 4.5.1. Nos ensaios de UF/NF o tempo de estabilização foi de 30 minutos.

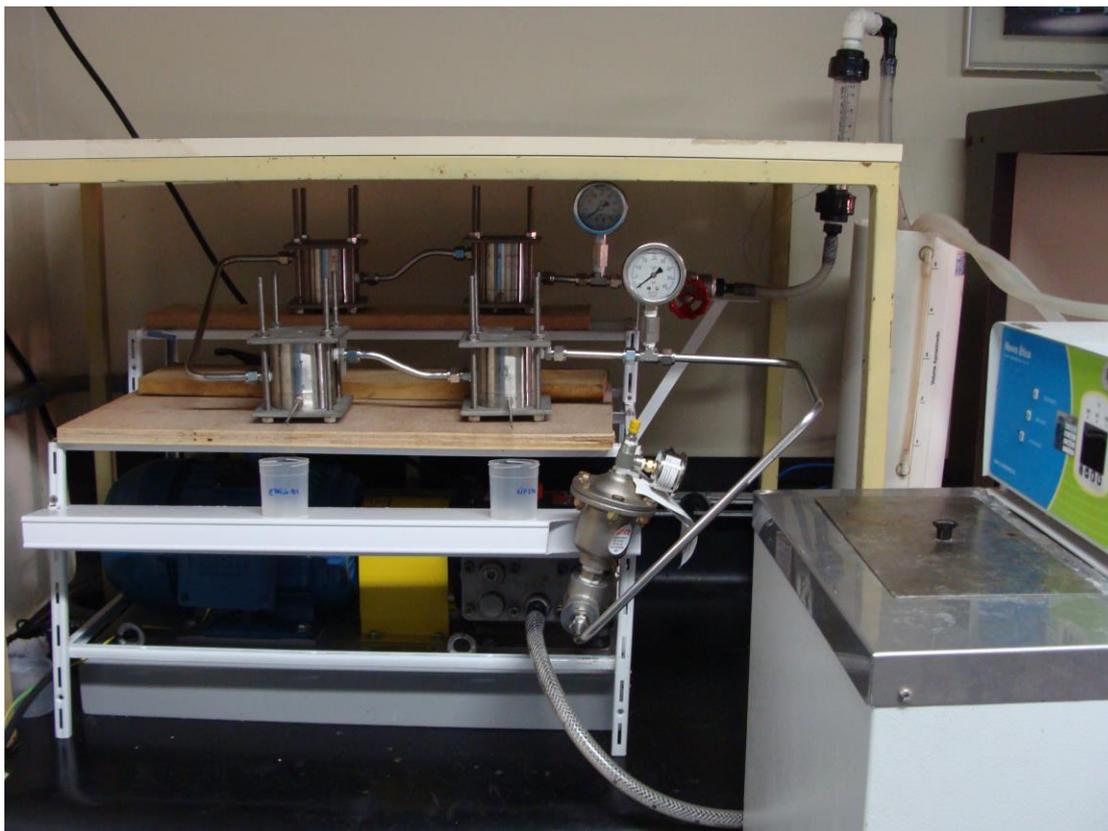


Figura 27 – Instalação D. Equipamento de UF/NF montado no LACOR/UFRGS.

4.6. METODOLOGIA ANALÍTICA

Foram realizadas análises nos laboratórios da Universidade de Lisboa, no Instituto Superior Técnico – IST e no Instituto Superior de Agronomia – ISA; e em laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul: no LACOR – PPGE3M e no laboratório de química analítica, ambiental e oleoquímica (LAAO) do Instituto de Química.

As análises foram realizadas em 2 ou 3 replicatas, seguindo a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON e FRANSON, 2005) e outros métodos e equipamentos largamente difundidos.

4.6.1. Análises realizadas conforme metodologia descrita no Standard Methods

- Demanda química de oxigênio (DQO), realizada pelo método de refluxo aberto e titulometria, método 5220B;

- Sólidos totais (ST) e sólidos suspensos totais (SST) realizados por gravimetria, conforme os métodos 2540B e 2540D, respectivamente.

4.6.2. Análises realizadas em outros equipamentos

- pH: determinado pelo método potenciométrico utilizando 3 diferentes peagômetros, sendo eles, peagômetro modelo 2002, marca Crison; peagômetro DM-22 marca Digimed e; analisador multiparâmetros modelo 900. Estes equipamentos eram periodicamente calibrados, com soluções padrão de pH 4,00, 4,01, 6,86, 7,00, 9,18 e 10,00 e os resultados expressos na temperatura de 25 °C;
- Condutividade: determinada diretamente por meio de 2 condutímetro, um deles da marca Crison, modelo 525 e, o outro, um analisador multiparâmetro modelo 900. Estes equipamentos eram periodicamente calibrados, com soluções padrão de condutividade 217, 1.410 e 12.880 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e os resultados expressos a 25 °C;
- Índice de refração: foi utilizado um refratômetro (Gilson, modelo 133) para a realização das análises das soluções binárias com os açúcares, glicose, sacarose e PEGs;
- Turbidez: estas análises foram realizadas por turbidimetria utilizando 2 diferentes turbidímetros. Um dos turbidímetros é modelo LP 200 (Hanna Instruments) e o outro é da marca Alfakit. Os turbidímetros eram periodicamente calibrados, efetuando leituras na faixa de 0 a 1.000 NTU;
- Carbono Orgânico Total (COT): as análises de COT foram realizadas pelo método *Non-Purgeable Organic Carbon* (NPOC) nos equipamentos TOC-L CPH (Shimadzu) e DC-85A (Dohrmann), baseadas em curvas de calibração com soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio nas faixas de 3 a 60, 5 a 200 e de 50 a 1.000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbono. O NPOC representa o carbono orgânico não volátil presente em uma amostra.

4.6.3. Análises de polifenóis totais

O teor de polifenóis totais (PFT) foi determinado pelo método colorimétrico, medindo a absorbância a 280 nm, com cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, em espectrofotômetro UV-Vis, conforme descrito por CURVELO-GARCIA (1988) e LIBRÁN *et al.* (2013). Os valores foram expressos em mg.L^{-1} de equivalente a ácido gálico (EAG), baseados em curvas de calibração com diferentes concentrações de ácido gálico preparadas a partir de diluições de soluções-mãe com 100 mg.L^{-1} . Sempre que necessário, as amostras eram diluídas em água deionizada para as absorbâncias ficarem compreendidas dentro da faixa linear das curvas de calibração, ou seja, absorbâncias entre 0,1 e 1,0. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-1700 (Shimadzu) e um espectrofotômetro T80+ UV-Vis (PG Instruments). Para a determinação do branco, ou seja, concentração zero, utilizou-se água deionizada. Uma curva de calibração está apresentada na Figura 28.

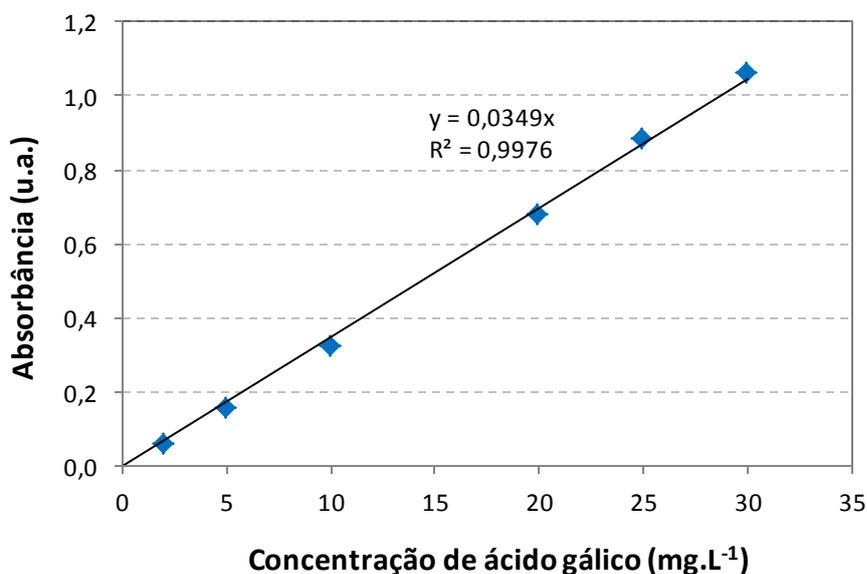


Figura 28 – Curva de calibração para a determinação do teor de polifenóis totais. Concentração de ácido gálico versus a absorbância, medida a 280 nm.

4.6.4. Análises de polissacarídeos totais

Neste trabalho, a determinação da quantidade de polissacarídeos totais (PST) foi realizada pelo método fenol – ácido sulfúrico, desenvolvida por DUBOIS *et al.* (1956). Estas análises não puderam ser realizadas diretamente, pois as amostras contêm antocianinas,

que por sua vez, estão associadas a moléculas de glicose que podem interferir nas análises (GONÇALVES, 2003). Portanto, previamente às análises, os polissacarídeos devem ser isolados (extraídos) da amostra. Para tal, adaptou-se a metodologia desenvolvida para análises em vinhos (SEGARRA *et al.*, 1995).

Em um tubo de centrífuga de 25 mL, adicionou-se, na proporção 1:5, 4 mL de amostra e 20 mL de etanol 95 °GL. Esta solução foi acondicionada sob refrigeração a 4 °C por 12 h. Nestas condições, ocorre a precipitação dos polissacarídeos e, os polifenóis e as antocianinas ficam dissolvidos no etanol. Posteriormente, centrifuga-se a amostra, descarta-se o sobrenadante restando o precipitado (polissacarídeos) no fundo do tubo. A fim de purificar esses polissacarídeos, adicionou-se 10 mL de etanol ao tubo e, por meio de agitador de tubos tipo vórtex e/ou banho ultrassônico, “lavou-se” os polissacarídeos para remover as antocianinas remanescentes. Ao final, obteve-se um precipitado com coloração variando do branco ao acastanhado. Nas amostras mais concentradas, efluente bruto, a operação de lavagem foi repetida uma ou duas vezes, conforme o necessário. Na sequência, as amostras foram secas em dessecador pelo período de 24 a 48 h. Posteriormente, as amostras foram redissolvidas em água deionizada, ao volume inicial, ou seja, 4 mL.

Para a realização das análises propriamente ditas, seguiu-se a metodologia desenvolvida por DUBOIS *et al.* (1956), onde em um tubo de vidro adiciona-se 400 µL de amostra, 400 µL de uma solução de fenol 5% p. e 2 mL de ácido sulfúrico concentrado, 95-98%. O ácido sulfúrico hidrolisa os polissacarídeos e o fenol complexa com os monômeros de açúcares resultando em uma solução amarelada, sendo que a tonalidade da cor é função da concentração de polissacarídeos. Após 40 minutos, faz-se a leitura em espectrofotômetro a 490 nm utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Como branco, usa-se água deionizada ao invés de amostra. Durante estas análises, foi dada atenção especial durante a limpeza das cubetas com papel, uma vez que o papel pode ser digerido pelo ácido sulfúrico e interferir nos resultados das análises. Os resultados foram expressos em mg.L^{-1} de glicose baseados em curvas de calibração. Todas as concentrações de glicose apresentadas na curva de calibração (Figura 29) foram preparadas a partir de diluições de soluções-mãe de 100 mg.L^{-1} .

Quando necessário, efetuou-se diluições nas amostras para que os valores de absorvância fossem compreendidos na faixa de abrangência da curva de calibração.

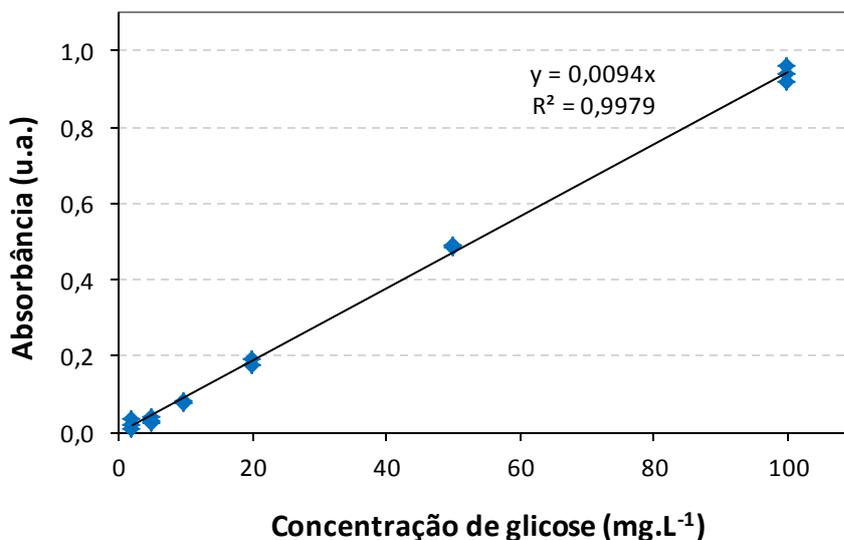


Figura 29 – Curva de calibração para a determinação do teor de polissacarídeos totais. Concentração de glicose versus a absorbância, medida a 490 nm.

4.6.5. Análises de antocianinas

As análises para a determinação de antocianinas totais monoméricas foram realizadas de acordo com a metodologia desenvolvida por GIUSTI e WROLSTAD (2001), conforme descrito a seguir:

- i. Preparar uma solução de cloreto de potássio a 0,025 M e, com HCl concentrado, ajustar para pH = 1,0 (solução A).
- ii. Preparar uma solução de acetato de sódio a 0,4 M e, com HCl concentrado, ajustar para pH = 4,5 (solução B).
- iii. Determinar o fator de diluição para a amostra diluindo a amostra com a solução A até a absorbância da amostra no $\lambda_{\text{máx-vis}}$ ficar na faixa linear do espectrofotômetro. Para não exceder a capacidade tampão das soluções, a quantidade de amostra não deve ultrapassar 20% do volume total.
- iv. Preparar duas diluições da amostra (conforme determinado acima), uma com a solução A (pH=1,0) e a outra com a solução B (pH=4,5) e deixar em repouso por 15 minutos.
- v. Medir a absorbância de cada diluição da amostra (pH = 1,0 e pH = 4,5) no $\lambda_{\text{máx-vis}}$ e em 700 nm contra o branco (água destilada) e calcular a absorbância (A) da amostra diluída.

$$A = (A_{\lambda \text{ máx-vis}} - A_{700})_{\text{pH } 1,0} - (A_{\lambda \text{ máx-vis}} - A_{700})_{\text{pH } 4,5} \quad (\text{Eq. 32})$$

vi. Calcular a concentração de antocianinas monoméricas presentes na amostra original:

$$\text{Antocianinas (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{A \cdot \text{MM} \cdot \text{FD} \cdot 1000}{\epsilon \cdot l} \quad (\text{Eq. 33})$$

onde A é a absorbância, FD é o fator de diluição e $\lambda_{\text{máx-vis}}$, MM e ϵ são o comprimento de onda de máxima absorção, a massa molar e o coeficiente de absorvidade molar, da antocianina predominante na amostra, respectivamente. Para o caso de produtos derivados da uva, a antocianina predominante é a malvidina-3-glicosídeo (Mv3g), de modo que $\text{MM} = 493,2 \text{ g.mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{máx-vis}} = 520 \text{ nm}$ e $\epsilon = 28.000$. Portanto, os resultados foram expressos em mg.L^{-1} de malvidina-3-glicosídeo.

4.6.6. Determinação da atividade antioxidante

A atividade antioxidante dos permeados obtidos nas operações de MF, UF e NF com o efluente da segunda trasfega de 2013 foi determinada em termos do percentual de desativação do radical 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH[•]), conforme metodologia adaptada de GRAEBIN (2014). Uma alíquota de 0,15 mL de amostra foi adicionada a 2,85 mL de solução de DPPH[•], agitou-se o tubo para facilitar a homogeneização deixando a reação ocorrer por 30 minutos no escuro. A absorbância foi medida em t=0 e t=30 min a 515 nm. A capacidade antioxidante foi calculada como percentual de desativação do radical DPPH de acordo com a equação (34).

$$\text{Desativação do radical DPPH (\%)} = \left(\frac{A_{t(0)} - A_{t(30)}}{A_{t(0)}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 34})$$

onde $A_{t(0)}$ e $A_{t(30)}$ são as absorbâncias do antioxidante em t=0 e t=30 min, respectivamente. Os resultados da atividade antioxidante foram expressos em mM de equivalente a trolox (mM trolox) com base em curva de calibração (0 – 23 mM de trolox).

4.6.7. Identificação e quantificação de polifenóis e antocianinas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrômetro de Massas

A identificação dos principais compostos fenólicos presentes nas borras geradas na segunda trasfega da produção de vinho Merlot da safra de 2013 foram realizadas através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de diodos acoplada à espectrometria de massa com ionização por eletrospray (HPLC-DAD/ESI-MS). Iniciou-se com uma análise qualitativa e, após a identificação dos principais compostos presentes nas borras, foi realizada a análise quantitativa destes compostos.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido (Shimadzu) modelo 20-AD, provido de amostrador SIL-20A, degaseificador de fase móvel DGU-20A3, forno de aquecimento de coluna CTO-20A e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M-20A, baseadas no método desenvolvido por RODRIGUES, MARIUTTI e MERCADANTE (2013). A separação foi efetuada com uma coluna de fase reversa C18 Synergi Hydro-RP 80A (25 cm x 4,6 mm x 4 μ m) da Phenomenex, com temperatura do forno de 29 °C, à vazão de 0,7 mL.min⁻¹ em corridas de 70 minutos. As fases móveis consistiram de (A) 99,5% de água ultrapura (Milli-Q) e 0,5% de ácido fórmico; e (B) 99,5% de acetonitrila e 0,5% de ácido fórmico. O gradiente inicial foi de 1% de B; passando a 50% em 50 min, aumentando para 99% de B após 5 min, mantendo esta condição por mais 5 min. O gradiente inicial foi restabelecido após 2 min e mantido por mais 8 min. Para a detecção dos compostos, o espectro UV-Vis foi obtido entre 200 e 800 nm e os cromatogramas processados à 280, 320, 360 e 520 nm.

Posteriormente, para a análise de antocianinas, o sistema HPLC-DAD foi acoplado ao espectrômetro de massas quadrupolo com detector por tempo de voo (qTOF) da Bruker, modelo micrOTOF QIII, para a confirmação dos compostos através da ionização e fragmentação dos compostos com as seguintes condições operacionais: capillary: 2500 V; skimmer: 40 V; gás de nebulização (N₂), T: 325 °C; vazão 11 L.min⁻¹; pressão 30 psi; energia de fragmentação 1,2 V. A detecção no MS-qTOF foi realizada com ionização no modo positivo, usando uma faixa de massas de 100 a 800 m/z.

Para a análise do restante dos polifenóis, o sistema HPLC-DAD foi acoplado ao espectrômetro de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) da Bruker, modelo Esquire 6000, para a confirmação dos compostos através da ionização dos compostos com as

seguintes condições operacionais: capillary: -3000 V; skimmer: -72 V; gás de nebulização (N₂), T: 310 °C; vazão 8 L.min⁻¹; pressão 30 psi; energia de fragmentação 1,6 V. A detecção no ESI-MS foi realizada com ionização no modo negativo em uma faixa de massas de 100 a 800 m/z.

A identificação dos compostos foi baseada na ordem de eluição, tempos de retenção, espectros de absorção, íons moleculares e fragmentos gerados comparando-se com os dados encontrados na literatura (GINJOM *et al.*, 2011; NÚÑEZ *et al.*, 2004; PAPOUŠKOVÁ *et al.*, 2011; POMAR, NOVO e MASA, 2005; RUIZ *et al.*, 2013). A quantificação dos polifenóis foi realizada com base em curvas de calibração (Anexo C) com padrões externos (ácido gálico, quercetina e miricetina) fornecidos pela Sigma-Aldrich.

4.6.7.1. *Preparação das amostras*

- Liofilização das Borrás: 500 mL das borras da segunda trasfega de 2013 foram liofilizadas em um liofilizador (Thermo Fischer Scientific, modelo ModulyoD) a fim de se obter as borras completamente secas, em forma de pó. A partir desse volume de efluente obteve-se 5,0654 g de pó. Para a quantificação dos polifenóis em termos de concentração (mg.L⁻¹), foi feito um relação entre o volume de efluente liofilizado e a massa de pó obtido.
- Extração: A extração dos polifenóis contidos nas borras foi realizada com base na metodologia descrita por BARCIA *et al.* (2014) e RODRIGUES (2012), procedendo conforme descrito a seguir. Adicionou-se 0,1 g de amostra liofilizada e 10 mL de solvente (80:18,5:1,5 de metanol:água:ácido fórmico, V/V/V) em um tubo de centrífuga de 25 mL; agitou-se por cinco minutos em agitador de vórtex (Biomixer, modelo VTX-2500-220); centrifugação a 7.000 rpm (5.038g) por 5 minutos. As amostras foram re-extraídas até um total de treze vezes, monitorando a área total dos picos do cromatograma (processado a 280 nm) em função do número de extrações, sendo que a partir de três extrações a área total dos picos se manteve praticamente constante. Os extratos foram concentrados em um rotaevaporador (IKA-Werke GmbH, modelo RV 05-ST) a 30 °C e ressuspendidos em 5 mL de metanol. As amostras foram filtradas com filtro de seringa com membrana de PVDF de 0,45 µm (Millipore).

5. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados de acordo com a caracterização e os tratamentos empregados aos diferentes efluentes utilizados, sendo eles: efluente da 2ª safra de 2011, efluentes da 1ª safra de 2012 e 2013 e efluente da 2ª safra de 2013. Posteriormente, cronologicamente, são apresentados os resultados dos experimentos. Na sequência, no item 6, será apresentada uma discussão geral integrando os resultados mais relevantes da tese.

Com base nos dados obtidos nos experimentos de permeação com UF e NF realizados nas instalações B e D (equipamentos com a mesma configuração), foi feita uma avaliação da polarização de concentração nas operações de ultrafiltração e nanofiltração, empregando a correlação experimental desenvolvida por ROSA (1995), equação (15), conforme descrito na seção 3.6.6 (pág. 33). Nos cálculos, realizados com base na concentração de polifenóis totais, assumiu-se que esta é composta unicamente por ácido gálico, um dos polifenóis presentes nas soluções (efluente) usadas como alimentação das operações de UF e NF. Os cálculos relacionados ao coeficiente de transferência de massa dos polissacarídeos foram realizados assumindo que os polissacarídeos totais são formados por sacarose. Os valores de difusividade do ácido gálico ($D_{AB} = 8,12 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e da sacarose ($D_{AB} = 5,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) em água foram obtidos na literatura (MINHALMA, 2001; ROSA, 1995). Apesar de se ter adotado os valores de difusividades reportados na literatura, sabe-se que as difusividades reais, seguramente, são muito menores, pois as soluções utilizadas neste trabalho são misturas de macromoléculas.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

5.1.1. Caracterização físico-química

As características físico-químicas dos efluentes estudados (borras da 2ª safra de 2011, da 1ª safra de 2012, da 1ª safra de 2013 e da 2ª safra de 2013) são apresentadas na Tabela 8. Esses efluentes possuem características ácidas, com pH variando entre 3,6 e 4,1, elevados teores de sólidos suspensos e de matéria orgânica, a qual é quantificada em termos de carbono orgânico total.

Consequentemente, estes valores qualificam estes efluentes como de alto potencial poluidor. Ao mesmo tempo, também possuem uma alta concentração de compostos orgânicos como polifenóis e polissacarídeos, que por sua vez, tornam estes efluentes uma matéria-prima atrativa para a recuperação destes compostos. Além disso, os efluentes da 2ª safra de 2013 apresentaram um elevado teor de antocianinas. Também se verifica que os efluentes da 1ª safra são aproximadamente dez vezes mais concentrados que os da 2ª safra e que há certa variabilidade na composição dos efluentes gerados em safras diferentes. Comparando o efluente da 2ª safra coletado em Portugal com o coletado no Brasil, nota-se uma pequena diferença em termos de polifenóis totais, entretanto, constatou-se um teor mais elevado de polissacarídeos no efluente de Portugal. Esta diferença na concentração de polissacarídeos pode ser atribuída aos efluentes terem sido originados em diferentes vindimas, a partir de uvas de variedades distintas (KAMMERER *et al.*, 2004) e produzidas em diferentes *terroirs*. Segundo POUDEL *et al.* (2009), a biossíntese dos compostos originários das uvas está sobre controle genético, mas a expressão destes genes é controlada por um conjunto de fatores externos, como manejo da videira, irrigação, seca, temperatura, exposição solar, etc. BARCIA *et al.* (2014) também verificaram composições díspares em borras oriundas de diferentes safras.

Tabela 8 – Características físico-químicas dos efluentes vinícolas gerados na 2ª safra das safras de 2011 e de 2013 e na 1ª safra das safras de 2012 e de 2013.

Parâmetro	Ano (safra)*			
	2ª Trsf. 2011	1ª Trsf. 2012	1ª Trsf. 2013	2ª Trsf. 2013
pH	3,6 ± 0,2	4,0 ± 0,1	4,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1
COT (mg.L ⁻¹ C)	7.937 ± 570	124.533 ± 2.611	107.403 ± 3.229	12.235 ± 85
ST (mg.L ⁻¹)	17.767 ± 887	204.063 ± 2.838	133.415 ± 684	10.995 ± 40
SST (mg.L ⁻¹)	8.783 ± 902	195.443 ± 2.750	120.351 ± 1.588	5.990 ± 31
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	4.764 ± 82	54.844 ± 8.732	40.473 ± 3.760	1.599 ± 138
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	1.171 ± 59	18.058 ± 201	15.040 ± 469	1.065 ± 7,9
Antocianinas (mg.L ⁻¹ Mv3g)	n.d.	n.d.	n.d.	71,6 ± 3,8

*Valores correspondentes à média e desvio padrão de três análises. n.d.: não determinado.

5.1.2. Identificação e quantificação dos polifenóis e antocianinas do efluente da 2ª trasfega da safra de 2013 por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrômetro de Massas

A Figura 30 mostra os cromatogramas obtidos no HPLC-DAD, processados a 280, 320 e 360 nm, do efluente da 2ª trasfega da safra de 2013. Nos comprimentos de onda monitorados, aparecem diversos picos destacando-se 8 picos majoritários.

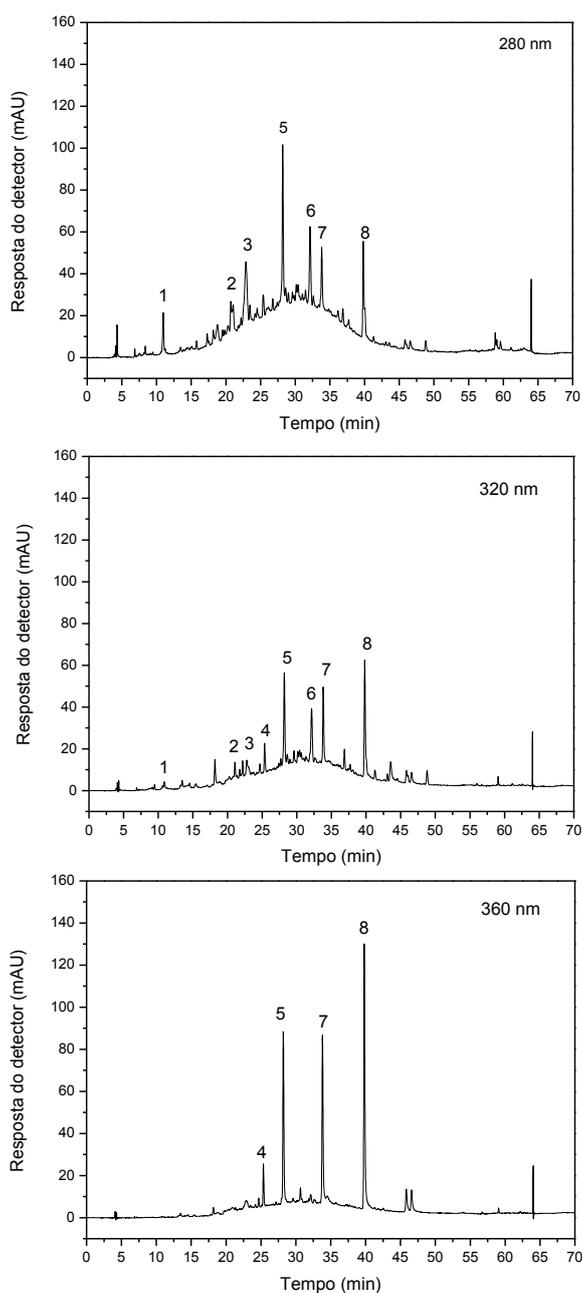


Figura 30 – Cromatogramas do efluente da 2ª trasfega de 2013, obtido no HPLC-DAD/ESI-MS, processados a 280, 320 e 360 nm. A identificação dos picos é mostrada na Tabela 9.

A Tabela 9 mostra os tempos de retenção e os dados dos espectros de massas dos polifenóis encontrados no efluente da 2ª trasfega de 2013. Dentre os 8 picos majoritários encontrados, através de comparação com dados da literatura (BIMPILAS *et al.*, 2015; HASHIM *et al.*, 2013; SIMIRGIOTIS e SCHMEDA-HIRSCHMANN, 2010; VALLVERDÚ-QUERALT *et al.*, 2015; YOU *et al.*, 2012), foi possível identificar 5 polifenóis. Os espectros de massas dos compostos identificados e seus respectivos fragmentos são apresentados no Anexo D.

Tabela 9 – Polifenóis identificados no efluente da 2ª trasfega da safra de 2013. Tempos de retenção (t_R) e dados dos espectros de massas.

Pico	t_R (min)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$[M-H]^-$ (m/z)	MS^2 (m/z)	Composto
1	11,0	270	169	125	Ácido gálico
2	20,7	279	447	405, 285, 270, 194	Não identificado
3	22,9	276	491	329, 302, 221	Não identificado
4	25,3	351	479	317	Miricetina-O-glicosídeo
5	28,2	365	477	301	Quercetina glicuronídeo
6	32,3	201	---	---	Não identificado
7	33,8	372	317	179, 151	Miricetina
8	39,9	371	301	179, 151	Quercetina

Dentre os polifenóis identificados neste efluente, a miricetina é o mais abundante, seguida pela quercetina (aglicona e glicuronídeo) e pelo ácido gálico, conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Conteúdo de polifenóis no efluente da 2ª trasfega de 2013.

Polifenol	Concentração* (mg.L ⁻¹)
Ácido gálico	3,85 ± 0,66
Miricetina- <i>O</i> -glicosídeo	6,03 ± 1,70
Quercetina glicuronídeo	12,70 ± 3,07
Miricetina	22,15 ± 1,87
Quercetina	16,67 ± 1,18

*Média e desvio padrão de três amostras.

Conforme citado anteriormente (Figura 3, pág. 11), em uvas, vinhos e derivados são comumente encontradas seis antocianidinas, as quais, geralmente estão na forma de glicosídeos (antocianinas). Entretanto, na Figura 31, onde é reportado o cromatograma obtido no HPLC-DAD/MS-qTOF-ESI e processado a 520 nm – comprimento de onda característico das antocianinas –, foram identificados 12 picos característicos de antocianinas.

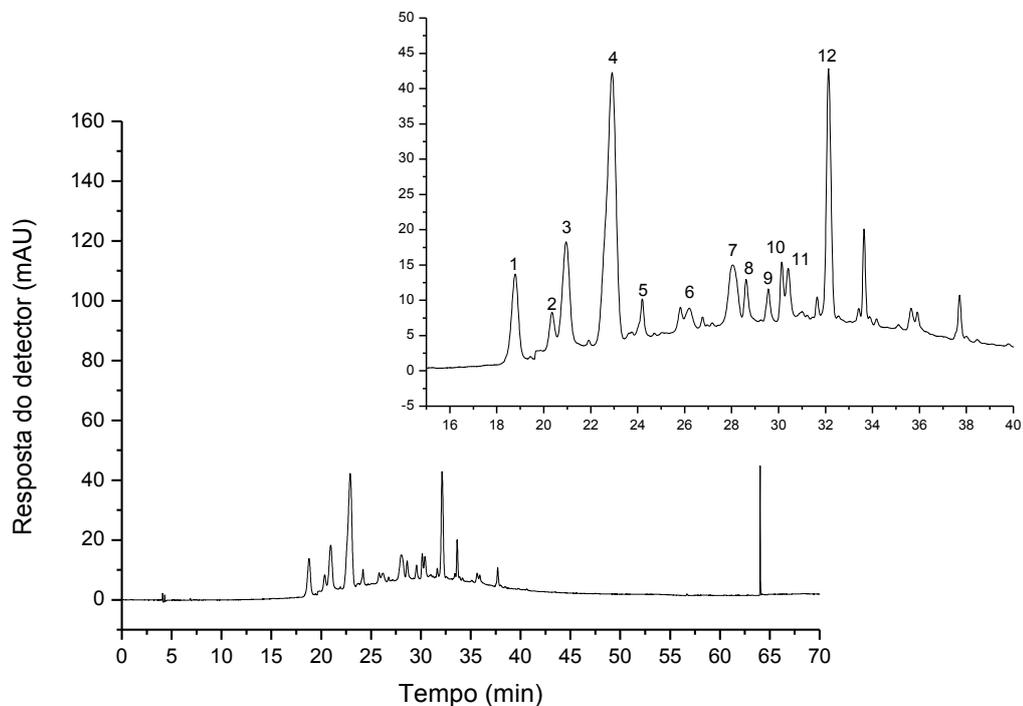


Figura 31 – Cromatograma do efluente da 2ª trasfega de 2013, obtido no HPLC-DAD/MS-qTOF-ESI, processado a 520 nm. A identificação dos picos é mostrada na Tabela 11.

Na Tabela 11 são apresentados os tempos de retenção e os dados dos espectros de massas das antocianinas encontradas no efluente da 2ª trasfega de 2013. Através da comparação destes dados, com os encontrados na literatura (GINJOM *et al.*, 2011; NÚÑEZ *et al.*, 2004; PAPOUŠKOVÁ *et al.*, 2011; POMAR, NOVO e MASA, 2005; RUIZ *et al.*, 2013), foi possível identificar 12 picos marcados no cromatograma (Figura 31). Dentre estes picos, há dois que se destacam por ter intensidade (área) muito maior que os demais: o pico número 12, identificado como peonidina-3-(6-coumaril)-hexose e o pico número 4, o qual é uma mistura de três antocianinas (peonidina-3-hexose, pelargonidina-3-hexose, malvidina-3-hexose). Além disso, nota-se uma maior quantidade de picos contendo derivados da malvidina, sugerindo que ela é a antocianidina mais abundante neste efluente.

Tabela 11 – Antocianinas identificadas no efluente da 2ª trasfega da safra de 2013. Tempos de retenção e dados dos espectros de massas.

Pico	t _R (min)	λ _{máx} (nm)	[M-H] ⁺ (m/z)	MS ² (m/z)	Nome da antocianina
1	18,8	282, 328, 523	465	303	Delfinidina-3-hexose
2	20,4	278, 517	449	287	Cianidina-3-hexose
3	20,9	277, 527	479	317	Petunidina-3-hexose
4	22,8	278, 527	463, 432, 493	463 → 301, 432 → 133, 493 → 331	Peonidina-3-hexose, Pelargonidina-3-hexose, Malvidina-3-hexose*
5	24,2	275, 515	561	399, 331	Malvidina-3-hexose-piruvato
6	26,0	283, 527	521	317	Petunidina-3-(6-acetil)-hexose
7	27,9	278, 523	535	331	Malvidina-3-(6-acetil)-hexose
8	28,5	252, 366, 530	611	303	Delfinidina-3-(6-coumaroil)-hexose
9	30,0	281, 523	595	287	Cianidina-3-(6-coumaroil)-hexose
10	30,3	280, 530	625	317	Petunidina-3-(6-coumaroil)-hexose
11	30,9	271, 523	639	331	Malvidina-3-(6-coumaroil)-hexose
12	32,0	281, 523	609	463, 301	Peonidina-3-(6-coumaroil)-hexose

*mistura de três antocianinas.

A grande quantidade de polifenóis, especialmente antocianinas, identificados no efluente da 2ª trasfega da safra de 2013 demonstra que este efluente é uma fonte atrativa para a recuperação destes compostos.

5.2. EXPERIMENTOS COM O EFLUENTE DA 2ª TRASFEGA DA SAFRA DE 2011 (PORTUGAL)

O efluente da 2ª trasfega da safra de 2011 apresentava um elevado teor de sólidos em suspensão (Tabela 8, pág. 72), o que dificulta seu processamento por processos de separação por membranas. Desta forma, antes de submeter este efluente a PSMs, deve-se realizar um pré-tratamento. Neste caso, optou-se por avaliar a sedimentação.

5.2.1. Sedimentação

Os ensaios de sedimentação foram realizados em tubos de ensaio de 50 mL, a temperatura ambiente (25 ± 2 °C), variando o pH do efluente desde o pH natural (3,6) até o pH 8,0. Após 3 h, mediu-se a altura e o volume dos sedimentos presentes no fundo dos tubos. De acordo com os dados expressos na Tabela 12, a faixa de pH entre 4,9 e 7,1 apresentou resultados similares quanto à quantidade de sedimentos, com maior destaque para o pH 5,4.

Tabela 12 – Quantidade de sedimentos em função do pH do efluente após sedimentação por 3 h em tubos de ensaio de 50 mL. Ensaio com o efluente da 2ª Trásfega de 2011.

pH	Altura de sedimentos (cm)	Volume de sedimentos/volume total (mL/L)
3,6	0,3	6
4,0	1,1	32
4,9	1,6	52
5,4	1,7	56
6,0	1,6	52
6,6	1,6	52
7,1	1,6	52
7,5	1,5	48
8,0	Não visível	Não visível

A Figura 32 apresenta uma imagem no término do ensaio de sedimentação. Em pH 5,4 obteve-se um maior volume de clarificado, sendo este adotado como o pH ótimo para sedimentação.

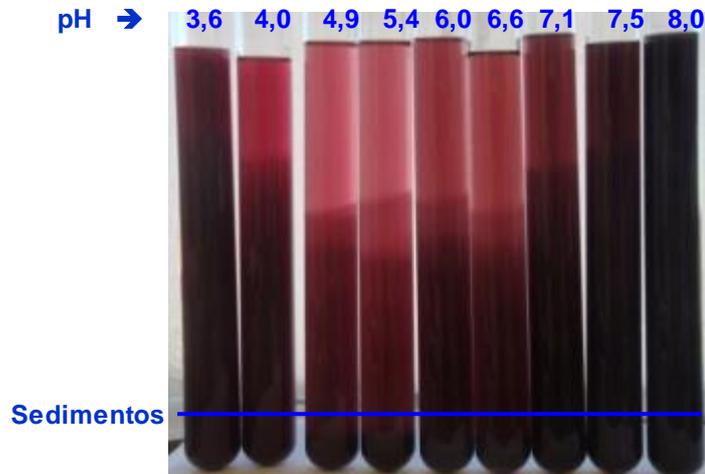


Figura 32 – Sedimentação do efluente da 2ª trasfega da safra de 2011, variando o pH de 3,6 a 8,0.

Posteriormente, para obter o volume necessário para os ensaios com membranas, em uma coluna de acrílico com 7 cm de diâmetro, 90 cm de altura e 3,5 L de volume útil (Figura 33), procedeu-se os experimentos de sedimentação em pH ótimo (5,4) e pH natural do efluente (3,6). Estes ensaios foram realizados com 3,5 L de efluente, à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e com tempo de sedimentação de 6,5 h.



Figura 33 – Coluna usada para sedimentação: 90 cm de altura e 3,5 L de volume útil.

A sedimentação de 3,5 L de efluente rendeu 0,10 e 0,25 L de sedimentos nos ensaios em pH 3,6 e 5,4, respectivamente. Na Tabela 13, são apresentados os dados referentes às análises realizadas na alimentação e no clarificado. Em pH 5,4 foram obtidas as maiores remoções para todos os parâmetros analisados, de modo que para sólidos suspensos e turbidez foram atingidas reduções de 84,4 e 86,6%, respectivamente. Por outro lado, em pH 3,6 atingiu-se reduções mais moderadas, destacando 28,6% para sólidos suspensos e 16,9% para turbidez.

Embora a sedimentação em pH natural (3,6) tenha apresentado menores reduções em todos os parâmetros analisados, removeu os sólidos mais grosseiros, permitindo que o efluente clarificado pudesse ser submetido à UF, sem danificar o equipamento.

Tabela 13 – Sedimentação do efluente da 2ª trasfega da safra de 2011, em pH natural (3,6) e em pH ótimo para sedimentação (5,4).

Parâmetro	pH 3,6			pH 5,4		
	Aliment.	Clarific.	Remoção (%)	Aliment.	Clarific.	Remoção (%)
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	5.450	5.420	0	6.930	7.000	0
Turbidez (NTU)	7.431	6.178	16,9	6.337	847	86,6
COT (mg.L^{-1} C)	n.d.	n.d.	n.d.	7.567	4.812	36,4
DQO (mg.L^{-1} O ₂)	29.250	25.792	11,8	26.040	16.616	36,2
ST (mg.L^{-1})	17.170	13.130	23,5	18.590	12.430	33,1
SST (mg.L^{-1})	10.300	7.350	28,6	7.870	1.230	84,4
PST (mg.L^{-1} glicose)	4.788	4.069	15,0	4.699	852	81,9
PFT (mg.L^{-1} EAG)	1.158	1.018	12,1	1.086	295	72,8

5.2.2. UF em escala piloto – Instalação A

Na instalação A, LabUnit M20, foram realizados ensaios com a membrana de ultrafiltração GR95PP em modo de recirculação total e em modo de concentração, com 720 cm² de área útil de membrana.

5.2.2.1. Caracterização da membrana GR95PP

Após compactação das membranas, através da recirculação de água deionizada, pressurizada a 5,0 bar, foi determinada a permeabilidade hidráulica desta membrana, medindo o fluxo de permeado em pressões entre 0,5 e 5,0 bar. Portanto, como mostra a Figura 34, a membrana GR95PP apresentou uma permeabilidade hidráulica de $6,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$.

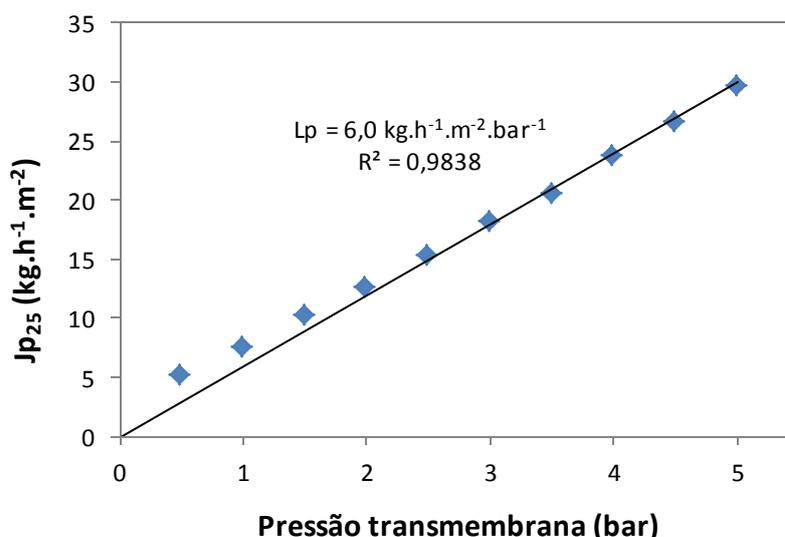


Figura 34 – Variação do fluxo de permeado à água pura em função da pressão transmembrana, para a determinação da L_p da membrana GR95PP, a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na sequência, foi determinada a MWCO da membrana, através de ensaios de rejeição a PEGs com massas molares de 2, 4 e 6 kDa. Esta membrana apresentou uma MWCO de 7,6 kDa (Figura 35), diferindo do valor informado pelo fabricante (2 kDa). A diferença na MWCO determinada neste trabalho em relação àquela informada pelo fabricante pode ser justificada pela caracterização ter sido realizada de maneiras distintas ou até mesmo alguma falha no lote das membranas utilizadas neste trabalho.

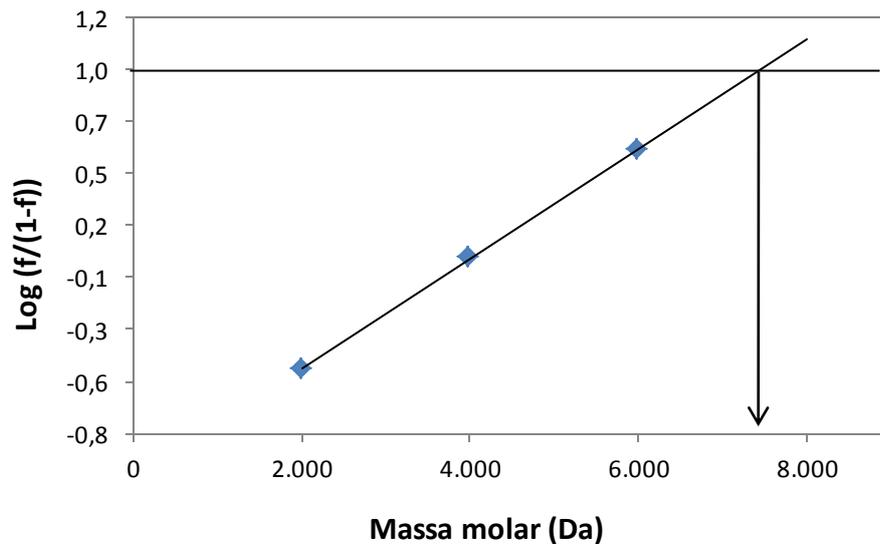


Figura 35 – Determinação da MWCO da membrana GR95PP.

5.2.2.2. Ultrafiltração em modo de recirculação total

Os experimentos de ultrafiltração em modo de recirculação total com a membrana GR95PP foram realizados com os efluentes clarificados após sedimentação em pH 5,4 e 3,6. Nestes ensaios, o volume da alimentação foi 5 L. Os experimentos realizados com o efluente nestes pHs apresentaram comportamentos distintos em relação aos fluxos de permeação, como pode ser observado nas Figuras 36 e 37. Entre os diferentes ensaios as membranas foram lavadas com água deionizada a 25 °C e solução 0,5% de Ultrasil 10® (detergente alcalino) com pH = 10,5 a 50 °C, até a L_p atingir pelo menos 90% do valor inicial medido após a compactação.

A Figura 36 mostra o fluxo de permeado como uma função da pressão transmembrana em duas velocidades de recirculação da alimentação, 0,60 e 0,87 $m.s^{-1}$, após o efluente ter sido clarificado por sedimentação em pH 5,4. Na maior velocidade tangencial, 0,87 $m.s^{-1}$, a inclinação da curva do fluxo de permeado versus a PTM é maior até a pressão de 1,5 bar e, apesar dessa inclinação diminuir com o aumento da PTM, ela não atinge o fluxo limite em toda a gama de pressões avaliada. Por outro lado, na velocidade tangencial de 0,60 $m.s^{-1}$, o fluxo tem um comportamento linear ao longo de toda a gama de pressões, mas consideravelmente menor que aquela obtida com velocidade de 0,87 $m.s^{-1}$. Velocidades tangenciais maiores resultam em Re mais elevados, melhorando a transferência de massa na camada adjacente à membrana, ou seja, diminuem a polarização de concentração e a

colmatação da membrana e, conseqüentemente, aumentam a produtividade em termos dos fluxos de permeado.

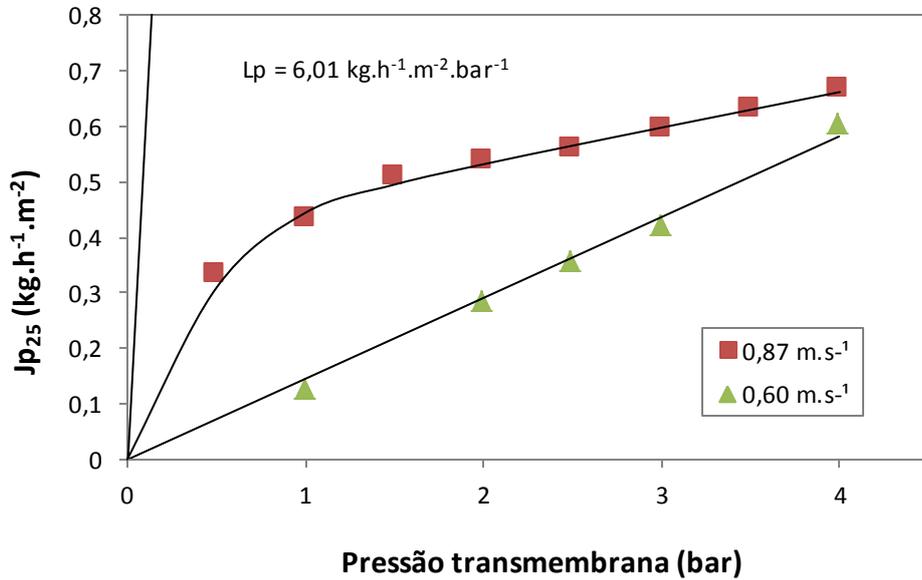


Figura 36 – Fluxo de permeado em função da PTM, usando duas velocidades de recirculação da alimentação: (\blacktriangle) $0,60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e (\blacksquare) $0,87 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. UF do efluente clarificado por sedimentação em pH 5,4.

A Figura 37 apresenta o fluxo de permeado como uma função da PTM em três velocidades de recirculação da alimentação, $0,44$, $0,60$ e $0,87 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, após o efluente ter sido clarificado por sedimentação em pH 3,6. Em todas as velocidades de recirculação da alimentação observa-se um aumento linear do fluxo de permeado com a pressão transmembrana. A inclinação desta variação, fluxo versus PTM, foi idêntica para as velocidades de $0,44$ e $0,60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, porém, menores que aquela obtida com a maior velocidade tangencial, $0,87 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Em todos os ensaios, na faixa de pressões e velocidades de recirculação avaliadas, o fluxo limite nunca foi atingido.

Os maiores fluxos obtidos na UF com o clarificado da sedimentação em pH 3,6 podem ser atribuídos ao fato de que os sólidos em suspensão provavelmente sejam grandes estruturas coloidais formadas a partir da associação destas macromoléculas, o que teve efeito de limpeza na superfície da membrana. Outra possibilidade, talvez a mais provável, é que, com o aumento do pH de 3,6 para 5,4, tenha ocorrido a precipitação de polifenóis aumentando a colmatação da membrana, resultando em menores fluxos de permeado. Durante a UF de suco de bergamota, com uma membrana de 1 kDa, CONIDI, CASSANO e DRIOLI (2011) também obtiveram menores fluxos de permeado em pHs mais elevados. Estes

autores concluíram que em pHs mais elevados ocorre a precipitação dos polifenóis, aumentando a colmatação das membranas.

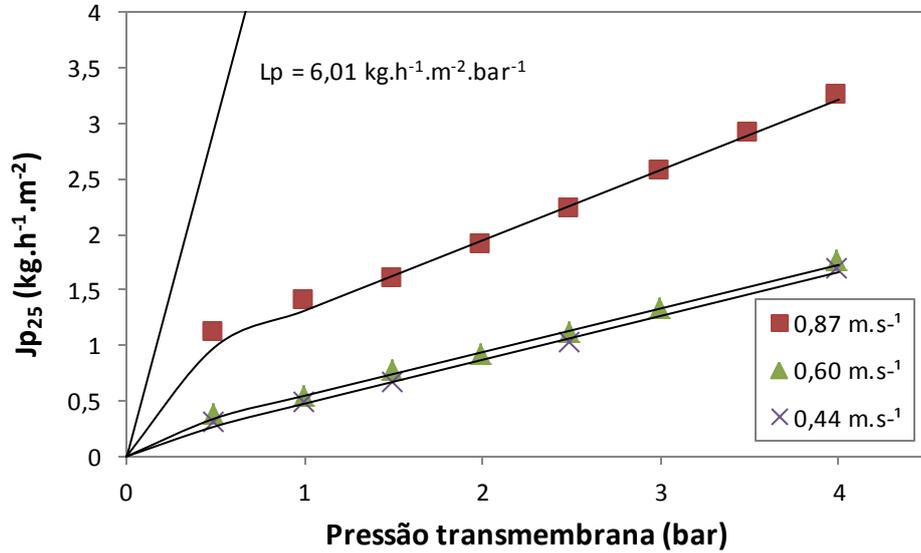


Figura 37 – Fluxo de permeado em função da PTM, usando três velocidades de recirculação da alimentação: (x) 0,44 m.s⁻¹, (▲) 0,60 m.s⁻¹ e (■) 0,87 m.s⁻¹. UF do efluente clarificado por sedimentação em pH 3,6.

Os coeficientes de rejeição a polifenóis e polissacarídeos nas ultrafiltrações, com velocidade tangencial de 0,87 m.s⁻¹, dos efluentes clarificados via sedimentação em pH 3,6 e 5,4 foram praticamente independentes da PTM, conforme mostrado na Tabela 14.

Tabela 14 – Variação dos coeficientes de rejeição (f) a polifenóis e polissacarídeos com a pressão transmembrana, com 0,87 m.s⁻¹ de velocidade tangencial. Ultrafiltração com a membrana GR95PP do efluente clarificado por sedimentação em pH 3,6 e pH 5,4.

Pressão (bar)	Efluente clarificado em pH 3,6		Efluente clarificado em pH 5,4	
	f Polifenóis (%)	f Polissacarídeos (%)	f Polifenóis (%)	f Polissacarídeos (%)
0,5	94,7	99,3	81,3	95,6
1,5	93,6	99,2	66,1	92,8
2,5	94,1	99,3	66,4	94,0
4,0	94,6	99,3	74,9	97,1

5.2.2.3. Ultrafiltração em modo de concentração

Os resultados das ultrafiltrações em modo de recirculação total (seção 5.2.2.2) claramente mostram maiores fluxos de permeação utilizando o efluente clarificado em pH 3,6 como alimentação. Além disso, na faixa de pressões estudada, os maiores fluxos foram obtidos com a maior velocidade tangencial ($0,87 \text{ m.s}^{-1}$) e, em momento algum o fluxo limite foi atingido. Portanto, os ensaios em modo de concentração foram realizados com o efluente clarificado em pH 3,6, a 4,0 bar e velocidade tangencial de $0,87 \text{ m.s}^{-1}$. Entre os ensaios, as membranas foram lavadas com água deionizada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e solução 0,5% de Ultrasil 10® em pH = 10,5 a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, até a L_p atingir pelo menos 90% do valor inicial medido após a compactação. As características das soluções utilizadas como alimentação nos ensaios em modo de concentração são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Composição da alimentação dos três ensaios de UF em modo de concentração com a membrana GR95PP.

Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
COT ($\text{mg.L}^{-1}\text{C}$)	6.475	6.494	6.832
ST (mg.L^{-1})	14.350	13.750	13.170
SST (mg.L^{-1})	8.650	7.600	7.390
PST (mg.L^{-1} glucose)	3.141	3.458	2.625
PFT (mg.L^{-1} EAG)	880	1.003	830

Na Figura 38 é mostrado o comportamento do fluxo de permeado em função do tempo de operação das ultrafiltrações, referente aos 3 ensaios em modo de concentração, sendo eles 900, 140 e 700 minutos. As ultrafiltrações iniciaram com fluxos mais elevados, em torno de $8 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, mas foram decaindo ao longo do tempo de operação, de modo que ao final dos ensaios os fluxos encontravam-se em patamares diferentes, 1,0, 4,0 e $1,8 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, respectivamente. Não obstante, tomando em conta o mesmo tempo de operação, ou seja, estendendo a linha de tendência dos 3 ensaios até os 900 minutos, os fluxos tenderam a um valor médio de $1,4 \pm 0,4 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, demonstrando o que já era esperado, que o fluxo de permeado é fortemente dependente do tempo.

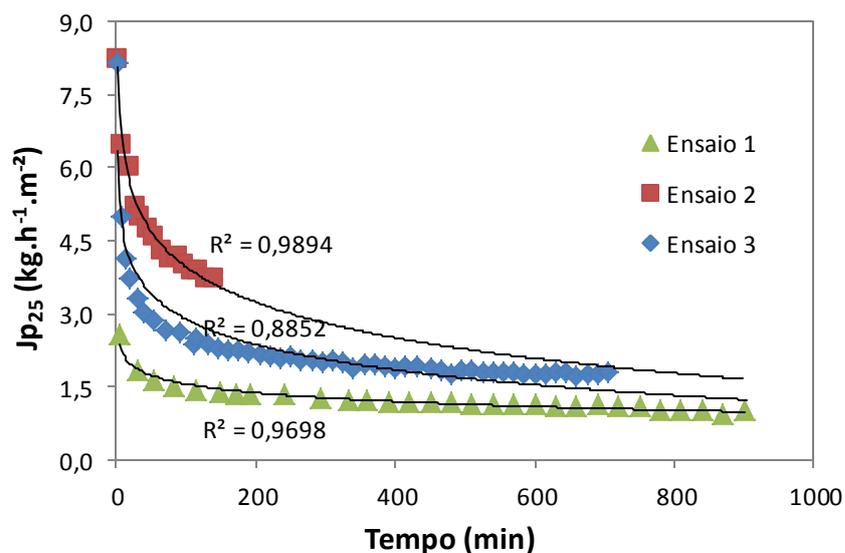


Figura 38 – Fluxo de permeado do efluente pós-sedimentação em pH 3,6 em função do tempo. As UF com a membrana GR95PP foram operadas à PTM de 4 bar, velocidade tangencial de $0,87 \text{ m.s}^{-1}$ e $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nos ensaios 1-3 foram atingidos os fatores de concentração volumétricos de 2,3, 1,8 e 2,0, respectivamente, sendo que, nos três ensaios, a queda inicial do fluxo de permeação está associada ao FCV de 1,2, como pode ser observado na Figura 39.

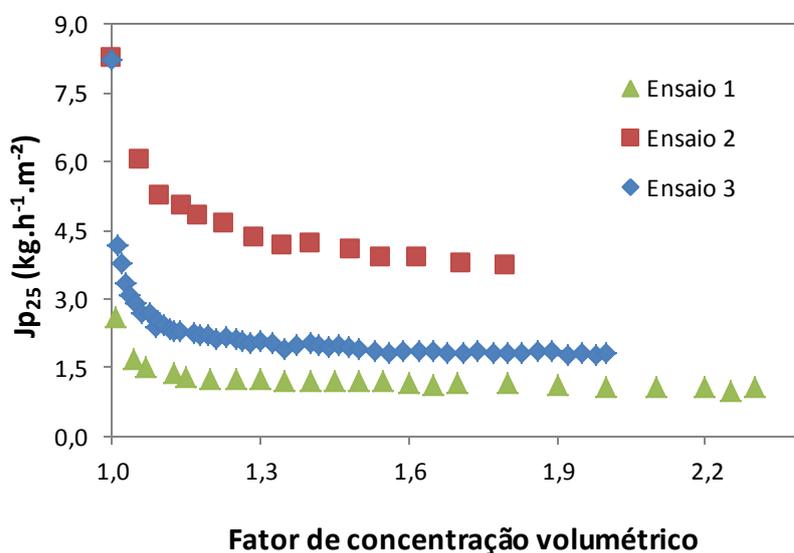


Figura 39 – Fluxo de permeado do efluente pós-sedimentação em pH 3,6 em função do fator de concentração volumétrico. As UF com a membrana GR95PP foram operadas à PTM de 4 bar, velocidade tangencial de $0,87 \text{ m.s}^{-1}$ e $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em cada um dos 3 ensaios foi avaliada a influência do fator de concentração volumétrico em relação aos coeficientes de rejeição a polifenóis, polissacarídeos e COT (Figura 40). Todos os ensaios mostraram comportamentos semelhantes em relação à f

versus FCV. Os coeficientes de rejeição a polifenóis e polissacarídeos, ou seja, as macromoléculas, praticamente não variaram com o FCV e estiveram na ordem de 93-99,7%. Por outro lado, os coeficientes de rejeição ao COT aumentaram significativamente com o aumento do FCV, atingindo 45% de rejeição no FCV 1,15 e 60% de rejeição no FCV 2,3. Este aumento na rejeição do COT provavelmente ocorreu devido ao aumento da polarização de concentração que agiu como uma barreira mais seletiva, rejeitando moléculas menores.

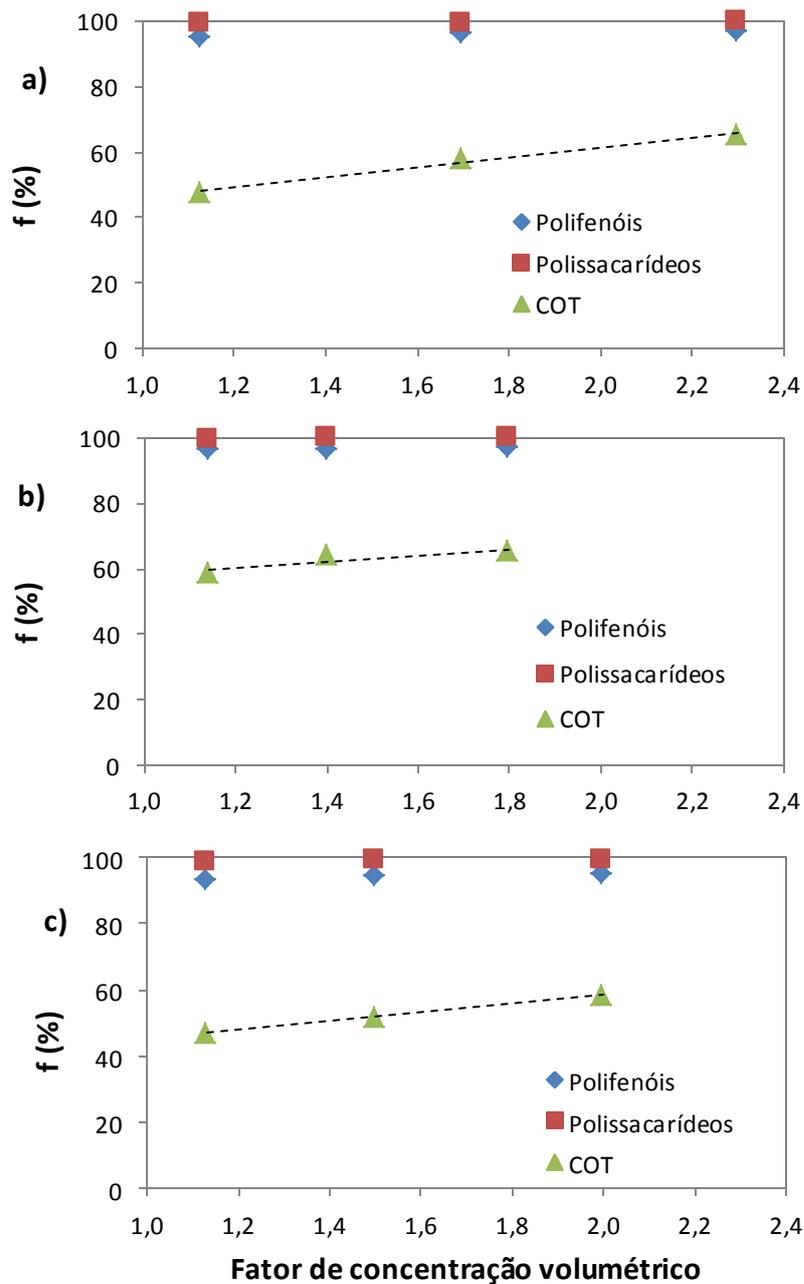


Figura 40 – Coeficiente de rejeição a polifenóis, polissacarídeos e COT em função do FCV, obtidos com a membrana GR95PP. a) ensaio 1, b) ensaio 2 e c) ensaio 3.

Ao final dos ensaios de ultrafiltração, em modo de concentração, do efluente clarificado por sedimentação em pH natural, restou um volume de permeado e de concentrado. No permeado, através de membranas de UF e NF, foi investigada a possibilidade de fracionamento dos polifenóis e polissacarídeos. Na corrente de concentrado testou-se a sedimentação no pH ótimo de sedimentação, ou seja, pH 5,4.

5.2.3. Sedimentação do concentrado da ultrafiltração

Um litro do concentrado coletado nas UFs realizadas com a membrana GR95PP foi submetido à sedimentação, em pH 5,4, na coluna de acrílico, descrita anteriormente na seção 5.2.1. Após a sedimentação, obteve-se 0,9 L de clarificado e 0,1 L de sedimentos. A Tabela 16 mostra que a sedimentação do concentrado da UF proporcionou um grande aumento nos teores de polifenóis e de polissacarídeos nos sedimentos, 7,0 e 23,9 g.L⁻¹, respectivamente. Estes valores representam um aumento de sete e seis vezes, em comparação com a concentração destes compostos no efluente inicial – efluente da segunda safra da safra de 2011 (Tabela 8, pág. 72).

Tabela 16 – Sedimentação do concentrado das UFs realizadas com a membrana GR95PP.

Parâmetro	Alimentação	Clarificado	Sedimentos
COT (mg.L ⁻¹ C)	9.655	5.188	26.442
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	7.214	750	23.892
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	2.029	538	7.014

5.2.4. UF/NF em escala de bancada – Instalação B

Na instalação B, fabricada nas oficinas do IST – Portugal, foram realizados ensaios com membranas de ultrafiltração e nanofiltração em modo de recirculação total, com área útil de membrana de 13,2 cm². Os permeados coletados nos ensaios de ultrafiltração com a membrana GR95PP foram usados como alimentação nesta instalação. As características físico-químicas da solução de alimentação da instalação B são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Características físico-químicas da solução de alimentação da nanofiltração.

Parâmetro	Permeado da GR95PP
COT (mg.L ⁻¹ C)	3.241
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	2.675
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	49,8
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	52,9

5.2.4.1. Caracterização das membranas de UF/NF

Após compactação das membranas, através da recirculação de água deionizada por 3 h, pressurizada a 30 bar, foram determinadas as respectivas permeabilidades hidráulicas, medindo o fluxo de permeado em pressões entre 15 e 30 bar, a 25 °C. A membrana CA 400-28 apresentou a maior permeabilidade hidráulica e foi seguida em ordem decrescente pelas membranas ETNA01PP, NF270, CA 400-26 e CA 400-22 (Tabela 18). Posteriormente, foram efetuados ensaios de rejeição a sais (cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, sulfato de sódio e sulfato de magnésio) e solutos orgânicos (glicose e sacarose).

As membranas NF270, CA 400-22 e CA 400-26 apresentaram coeficientes de rejeição na ordem de 50% para cloreto de sódio e valores superiores a 92% para sulfato de sódio que são rejeições características de membranas de nanofiltração (ROSA SANTOS *et al.*, 2008). Por outro lado, as membranas CA 400-28 e ETNA01PP mostraram um comportamento típico de membranas de ultrafiltração, com baixos coeficientes de rejeição para todos os solutos. Nestas membranas, o maior coeficiente de rejeição foi com o sulfato de sódio, com 47 e 55% e o menor foi com cloreto de sódio, 10 e 9%, respectivamente (Tabela 18). Em relação aos coeficientes de rejeição aos solutos de referência, as membranas podem ser divididas em dois grupos:

- i. NF270, CA 400-22 e CA 400-26: membranas com elevados coeficiente de rejeição e;
- ii. CA 400-28 e ETNA01PP: membranas com baixos coeficientes de rejeição.

Como as membranas de UF, CA 400-28 e ETNA01PP, apresentam coeficientes de rejeição similares para todos os solutos avaliados, a grande diferença de permeabilidade hidráulica entre essas duas membranas pode ser atribuída à hidrofobicidade do material das

membranas, uma vez que o acetato de celulose (material da membrana CA 400-28) é mais hidrofílico que o compósito de fluoro polímero (material da membrana ETNA01PP). Além disso, também pode ser que a membrana CA 400-28 apresente uma maior densidade de poros que a ETNA01PP.

Tabela 18 – Caracterização das membranas de UF e NF utilizadas na instalação B: permeabilidade hidráulica e coeficientes de rejeição a sais e solutos orgânicos.

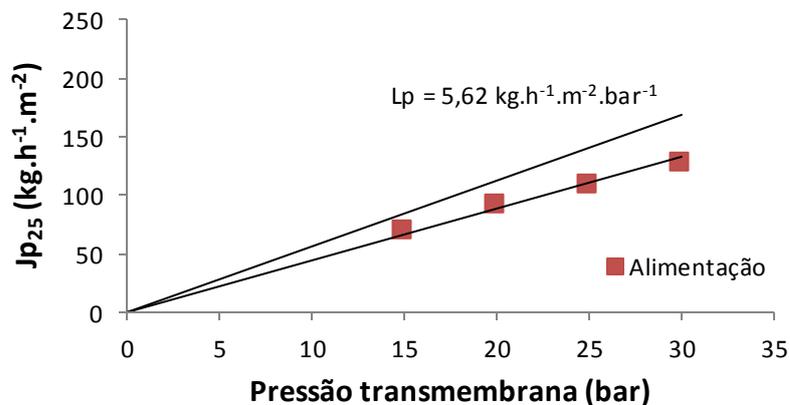
Membrana	Lp (kg.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹)	f_{NaCl} (%)	f_{CaCl2} (%)	f_{MgCl2} (%)	f_{Na2SO4} (%)	f_{MgSO4} (%)	f_{Glicose} (%)	f_{Sacarose} (%)
CA 400-22	5,62	65,6	89,4	85,6	95,2	97,3	83,4	94,8
CA 400-26	6,71	43,8	81,8	79,8	92,3	93,8	71,5	86,3
NF270	7,59	55,2	88,1	84,3	96,8	98,2	95,8	98,8
ETNA01PP	8,74	9,1	5,5	9,5	54,7	26,3	14,0	8,4
CA 400-28	16,40	9,6	21,9	21,9	47,2	42,3	13,3	16,8

5.2.4.2. UF/NF em modo de recirculação total

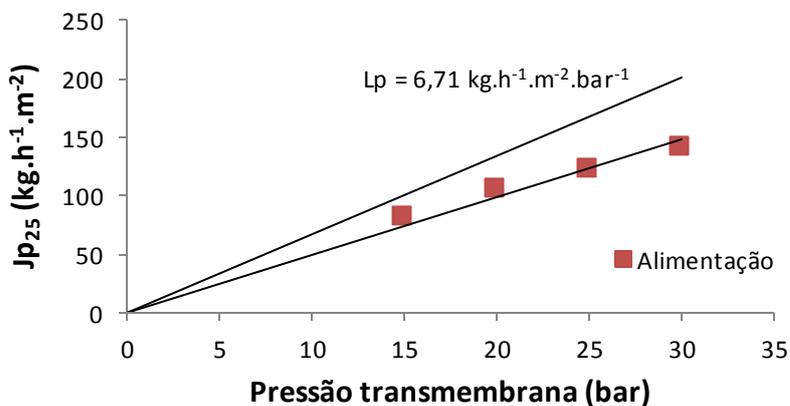
O permeado da membrana GR95PP foi utilizado como alimentação da sequência de células de filtração, contendo membranas de UF e NF. Foram medidos os fluxos de permeado nas pressões de 15, 20, 25 e 30 bar e, na pressão de 20 bar foram coletadas amostras para avaliar as rejeições a polifenóis, polissacarídeos e COT. Entre os diferentes ensaios as membranas foram lavadas com água deionizada a 25 °C até a Lp atingir pelo menos 90% do valor inicial medido após a compactação.

A Figura 41 reporta a variação do fluxo de permeado com a pressão transmembrana para as 3 membranas de nanofiltração: CA 400-22, CA 400-26 e NF270. Observa-se que o fluxo de permeado aumenta linearmente em toda a gama de pressões e, além disso, as membranas com maior permeabilidade hidráulica apresentaram os maiores desvios do fluxo de permeação da solução de alimentação em relação aos fluxos de permeação à água, onde o desvio da NF270 > desvio da CA 400-26 > desvio da CA 400-22. Este fato é justificado pela ocorrência de polarização de concentração.

CA 400-22



CA 400-26



NF270

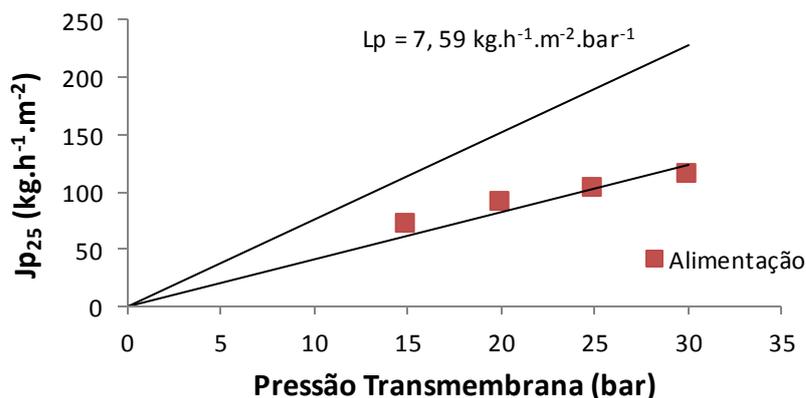


Figura 41 – Variação do fluxo de permeado com a PTM para as membranas CA 400-22, CA 400-26 e NF270, usadas na instalação B. Q: 150 L.h⁻¹, T: 25 ± 2°C. Alimentação: permeado da membrana GR95PP.

Com base no modelo do filme (item 3.6.6.1), usando as equações (08), (10-12), (15 e 16), determinou-se a concentração de solutos à superfície das membranas para averiguar a

ocorrência ou não de polarização de concentração. Dentre as membranas de NF, a polarização de concentração foi mais pronunciada na membrana com maior permeabilidade hidráulica, a NF 270, de modo que a concentração de polifenóis na camada adjacente à membrana (C_{Am}) na pressão de 20 bar foi de 107, 103 e 102 mg.L^{-1} EAG para as membranas NF270, CA 400-26 e CA 400-22, respectivamente, enquanto que a concentração de polifenóis no seio da solução (C_{Ab}) era de 52,9 mg.L^{-1} EAG, conforme dados apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios de UF e NF com o efluente na instalação B levando em consideração o teor de PFT.

A_m : $13,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, u : $0,72 \text{ m.s}^{-1}$, Re : 17.158, Sc : 1.105 e C_{Ab} : $52,9 \text{ mg.L}^{-1}$ EAG, PTM : 20 bar.

Membrana	L_p ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	$L_p^+ \times 10^{-13}$	Sh	$k \times 10^{-5}$ (m.s^{-1})	$J_p \times 10^{-5}$ (m.s^{-1})	C_{Ap} (mg.L^{-1})	C_{Am} (mg.L^{-1})	$\left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}} \right)$
CA 400-22	5,62	6,54	805	3,05	2,58	15,7	102	2,33
CA 400-26	6,71	7,81	857	3,24	2,93	18,8	103	2,47
NF270	7,59	8,83	895	3,39	2,52	3,6	107	2,11
ETNA01PP	8,74	10,2	940	3,56	2,86	38,2	71	2,23
CA 400-28	16,40	19,1	1172	4,44	4,07	27,2	91	2,50

A Figura 42 reporta os valores do fluxo de permeado em função da pressão transmembrana para as membranas ETNA01PP e CA 400-28. Estas membranas possuem elevadas permeabilidades hidráulicas e, durante as filtrações com a solução de alimentação, na faixa de pressões estudada, apresentaram fluxos de permeação constantes, $106 \pm 7 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e $145 \pm 7 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, respectivamente. Embora as pressões utilizadas neste ensaio sejam muito superiores àquelas normalmente utilizadas em ultrafiltração e estejam compreendidas na faixa de pressões da nanofiltração, estes resultados estão de acordo com os típicos padrões da ultrafiltração, onde o fluxo limite (região onde o aumento na pressão não resulta em aumento no fluxo de permeado) é atingido nas pressões mais elevadas. E, como será mostrado no item 5.4.4.2, em baixas pressões as membranas de UF apresentam comportamento linear do fluxo em função da pressão. Além disso, a membrana com maior permeabilidade hidráulica, ou seja, a CA 400-28 teve um fluxo limite 30% superior ao da membrana ETNA01PP, ou seja, a membrana de UF com menor L_p .

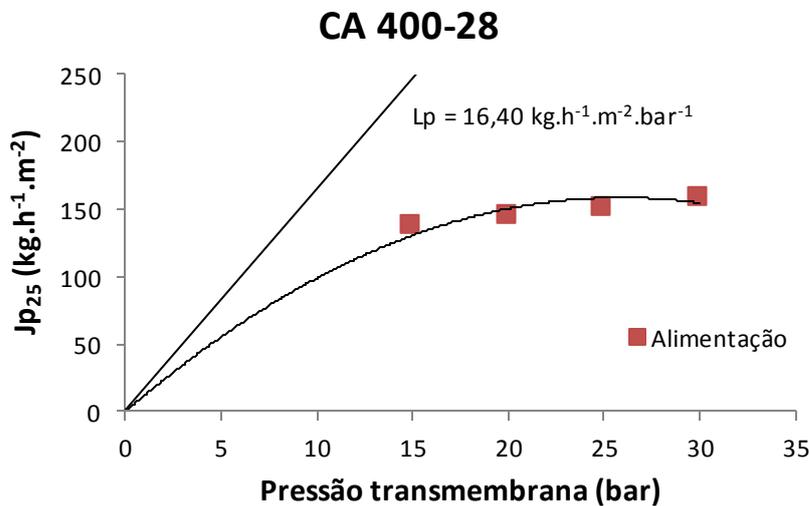
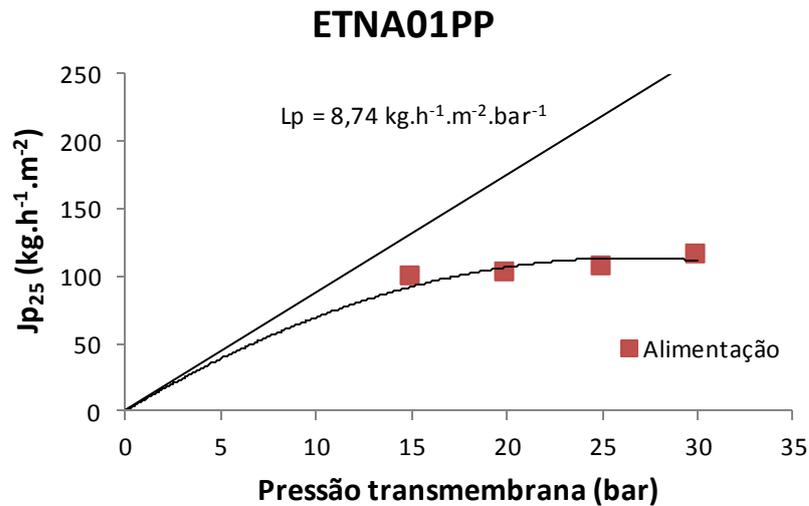


Figura 42 – Variação do fluxo de permeado com a PTM para as membranas ETNA01PP e CA 400-28, usadas na instalação B. Q: 150 L.h⁻¹, T: 25 ± 2°C. Alimentação: permeado da membrana GR95PP.

Apesar da membrana ETNA01PP ter um fluxo limite inferior ao da CA 400-28, ela apresenta um menor desvio do fluxo de permeado da solução de alimentação em relação ao fluxo com água pura. Este comportamento está associado a dois fenômenos, os quais atuam simultaneamente, a polarização de concentração e o *fouling*. Conforme apresentado na Tabela 19, a membrana ETNA01PP apresentou menor incidência de polarização de concentração, de modo que a concentração de polifenóis na camada adjacente à membrana ETNA01PP é de 71 mg.L⁻¹ frente aos 91 mg.L⁻¹ na membrana CA 400-28, isso comparados aos 52,9 mg.L⁻¹ no seio da solução de alimentação.

Na Tabela 20 estão apresentados os cálculos utilizados para a investigação da polarização de concentração provocada pelos PST. Em relação a todo o conjunto de

membranas de UF e NF utilizado nestes ensaios, nota-se que os polissacarídeos (Tabela 20) têm maior influência que os polifenóis (Tabela 19) na formação da polarização de concentração, devido a apresentarem um incremento de concentração mais pronunciado na camada adjacente à membrana. Esse comportamento era esperado, pois as moléculas dos polissacarídeos são maiores que as dos polifenóis, resultando em maiores rejeições a polissacarídeos. Além disso, moléculas maiores tendem a apresentar difusividades menores. Esses dois fatores sugerem que os polissacarídeos possuem maior influência que os polifenóis na polarização de concentração das referidas membranas. Dados da literatura também relatam a ocorrência de polarização de concentração mais intensa operando com soluções contendo solutos de maior massa molar (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Tabela 20 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios de UF e NF com o efluente na instalação B levando em consideração o teor de PST.
 A_m : $13,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, u : $0,72 \text{ m.s}^{-1}$, Re : 17.158, Sc : 1.603 e C_{Ab} : $49,8 \text{ mg.L}^{-1}$, PTM : 20 bar.

Membrana	L_p ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	L_p^+ (10^{-13})	Sh	$k \times 10^{-5}$ (m.s^{-1})	$J_p \times 10^{-5}$ (m.s^{-1})	C_{Ap} (mg.L^{-1})	C_{Am} (mg.L^{-1})	$\left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}}\right)$
CA 400-22	5,62	6,54	910	2,38	2,58	0,6	146	2,96
CA 400-26	6,71	7,81	969	2,53	2,93	0,7	157	3,19
NF270	7,59	8,83	1.011	2,64	2,52	0,4	129	2,60
ETNA01PP	8,74	10,2	1.063	2,77	2,86	14	114	2,80
CA 400-28	16,40	19,1	1.325	3,46	4,07	3,7	153	3,24

Apesar das membranas de UF apresentarem índices de polarização de concentração parecidos ou até mesmo menores que as membranas de NF, elas mostraram um maior desvio do fluxo com o efluente em comparação com o fluxo à água (permeabilidade hidráulica), indicando que além de polarização de concentração, há outro fenômeno ocasionando este desvio da linearidade do fluxo de permeação nas membranas de UF (Figura 42). A partir desta constatação, com base na equação (25) (pág. 35) fundamentada no modelo das resistências em série (item 3.6.6.3) e assumindo pressão osmótica nula devido à baixa concentração de solutos, calculou-se as resistências durante a UF/NF do

efluente para verificar se há ocorrência de *fouling*. Os valores das resistências são apresentados na Tabela 21.

Conforme mencionado acima, as membranas de NF apresentaram fluxos lineares em toda a faixa estudada, portanto, atribui-se que a resistência adicional, pois a resistência intrínseca é atribuída à membrana, pode ser atribuída unicamente à polarização de concentração. Na Figura 41, verificou-se que a membrana NF270 apresentou o maior desvio do fluxo em relação à curva da permeabilidade hidráulica dentre as membranas de NF estudadas. Este fato é corroborado pelas informações reportadas na Tabela 21, as quais mostram que a NF270 é a membrana de NF com maior R_{pc} , o que justifica a maior perda de produtividade dentre as membranas de NF avaliadas.

Em relação às membranas de UF, avaliou-se R_{pc} e R_f em conjunto ($R_{pc} + R_f$), pois não foi medido o fluxo de permeado na região de linearidade (baixas pressões), dificultando o desmembramento das duas resistências. Segundo a Tabela 21, as membranas de UF apresentaram resistências ($R_{pc} + R_f$) superiores às das membranas de NF. Esta informação confirma o que foi discutido acima, Tabelas 19 e 20 e Figuras 41 e 42, acerca da ocorrência não somente de polarização de concentração, mas também de *fouling* nas membranas de UF. Salienta-se que o *fouling* foi de natureza reversível, uma vez que a permeabilidade hidráulica das membranas foi recuperada após limpeza das mesmas.

Tabela 21 – Determinação das resistências durante a UF/NF do efluente na instalação B. $u: 0,72 \text{ m.s}^{-1}$.

Membrana	$L_p \times 10^{-14}$ (m)	$R_{int} \times 10^{13}$ (m^{-1})	$R_{tot} \times 10^{13}$ (m^{-1})	$(R_{pc} + R_f) \times 10^{13}$ (m^{-1})	$R_{pc} \times 10^{13}$ (m^{-1})
CA 400-22	1,40	7,13	9,07	1,94	1,94
CA 400-26	1,67	5,97	8,11	2,14	2,14
NF270	1,89	5,28	9,68	4,40	4,40
ETNA01PP	2,18	4,59	10,4	5,77	n.d.
CA 400-28	4,09	2,44	7,55	5,11	n.d.

n.d.: não determinado.

A Figura 43 mostra os coeficientes de rejeição aos parâmetros globais avaliados ao longo do trabalho (COT, condutividade, polifenóis totais e polissacarídeos totais) para as 5 diferentes membranas.

Todas as membranas apresentaram elevadas rejeições a polissacarídeos, especialmente as membranas de nanofiltração, CA 400-22, CA 400-26 e NF270, as quais exibiram coeficientes de rejeição da ordem de 99%. Já as membranas de ultrafiltração, CA 400-28 e ETNA01PP, apresentaram rejeições a polissacarídeos de 93% e 72%, respectivamente. Por outro lado, os coeficientes de rejeição a polifenóis foram menores, mostrando que os polifenóis preferencialmente permearam as membranas.

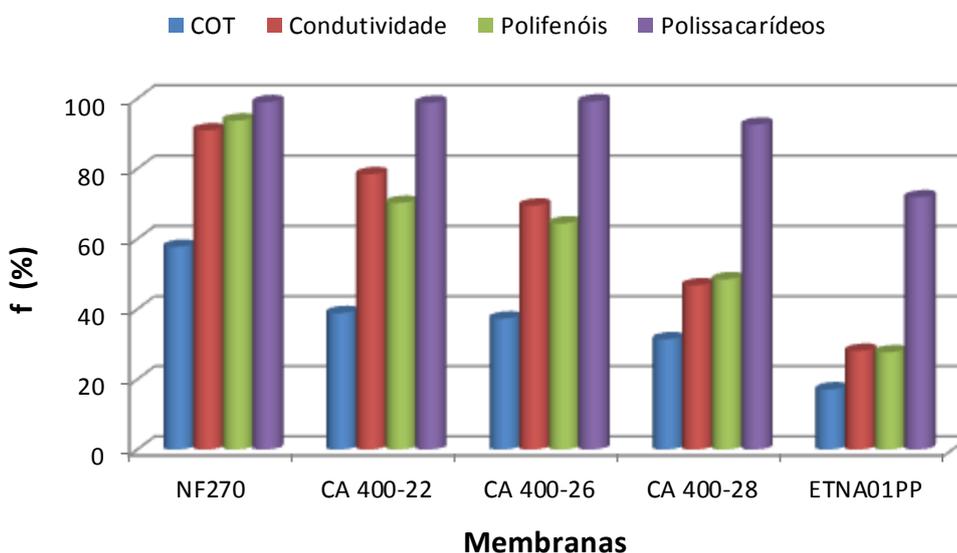


Figura 43 – Coeficientes de rejeição (f) para COT, condutividade, polifenóis totais e polissacarídeos totais. Q: 150 L.h⁻¹, T: 25 ± 2 °C, PTM: 20 bar. Alimentação: permeado da membrana GR95PP.

Uma grande diferença entre as rejeições a polifenóis e a polissacarídeos foi observada nas membranas CA 400-28 e ETNA01PP. Este comportamento está ilustrado na Figura 44, onde os coeficientes de rejeição a polifenóis e polissacarídeos foram apresentados para as membranas caracterizadas pelos diferentes coeficientes de rejeição à sacarose.

A queda no coeficiente de rejeição à sacarose resultou em uma grande capacidade de fracionamento dos polifenóis e polissacarídeos, proporcionando o acúmulo de polissacarídeos no retido e o enriquecimento de polifenóis no permeado.

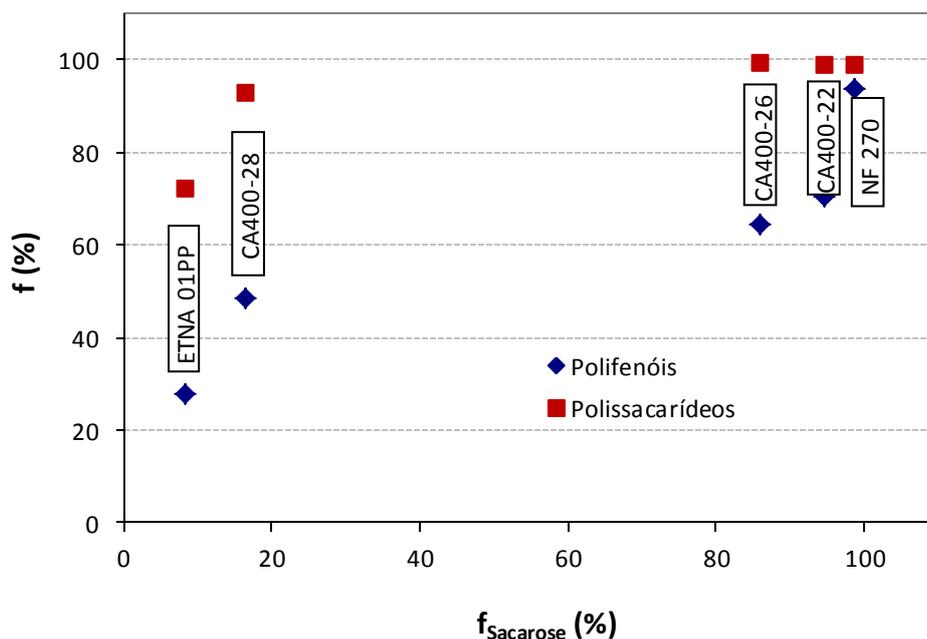


Figura 44 – Variação dos coeficientes de rejeição a polifenóis e polissacarídeos em função da rejeição à sacarose, apresentada pelas membranas ETNA01PP, CA 400-28, CA 400-26, CA 400-22 e NF270. Q: 150 L.h⁻¹, T: 25 ± 2°C, PTM: 20 bar. Alimentação: permeado da membrana GR95PP.

Na Figura 45 é possível visualizar a aparência das amostras do efluente bruto (à esquerda), do permeado da membrana de ultrafiltração GR95PP (ao centro) e do permeado da membrana de nanofiltração NF270 (à direita). Observa-se que o efluente bruto possui uma coloração intensa e elevada turbidez. Por outro lado, o permeado da membrana GR95PP é límpido e translúcido e possui uma coloração tendendo ao rosa enquanto que o permeado da membrana NF270 é incolor. Desta forma, visualmente percebe-se que quanto menor o tamanho do poro menor é a coloração, evidenciando a capacidade de separação dos PSMs.



Figura 45 – Aparência visual do efluente bruto da segunda safra de 2011 (esquerda), permeado da membrana GR95PP (centro) e permeado da membrana NF270 (direita).

5.3. EXPERIMENTOS COM O EFLUENTE DA 1ª TRASFEGA DA SAFRA DE 2012 (BRASIL)

5.3.1. Sedimentação em cone de Imhoff

Conforme descrito anteriormente (seção 5.1), os efluentes da 1ª trasfega da safra de 2012 apresentaram elevados teores de sólidos em suspensão e de turbidez, portanto, com base nos estudos sobre pré-tratamento do efluente vinícola, já relatados na seção 5.2.1, procedeu-se com a sedimentação em cone de Imhoff nos pHs natural e ótimo para sedimentação, 4,0 e 5,4, respectivamente. Entretanto, mesmo após um período de sedimentação de 24 h não houve separação de fases, indicando que este efluente possui uma alta estabilidade o que dificulta o seu tratamento, especialmente por sedimentação sem adição de coagulantes e floculantes.

5.3.2. Filtração a vácuo e diluições

Uma vez que a sedimentação não foi efetiva como pré-tratamento para o efluente da 1ª trasfega da safra de 2012, optou-se por estudar a filtração a vácuo com papel filtro – operação unitária clássica que simula a filtração em filtro prensa. Em combinação com a filtração a vácuo, também foi avaliada a influência de diluições do efluente com água deionizada.

Na Tabela 22 são mostradas as características dos filtrados, em termos dos principais parâmetros e dos percentuais de recuperação de polifenóis e polissacarídeos, do efluente da 1ª trasfega da safra de 2012. Para todos os parâmetros avaliados, observa-se uma queda na concentração com o aumento do fator de diluição. Este fato pode estar associado à simples diluição do efluente com água deionizada. Entretanto, tomando-se em conta os percentuais de recuperação de polifenóis e polissacarídeos (calculados por meio de balanço de massas com base no volume e concentração do efluente bruto e no volume e concentração do filtrado coletado), o oposto é observado, onde maiores diluições proporcionaram maiores percentuais de recuperação. Facilmente compreende-se o aumento da recuperação de polissacarídeos com o aumento do fator de diluição em água, pois este grupo de moléculas é facilmente solúvel em água. Por outro lado, os polifenóis são solúveis preferencialmente em solventes orgânicos e possuem baixa solubilidade em água. Portanto, os altos percentuais de

recuperação de polifenóis atingidos nas maiores diluições podem estar relacionados com as interações intermoleculares entre polifenóis e polissacarídeos (DE FREITAS, CARVALHO e MATEUS, 2003), e este fenômeno pode estar favorecendo a solubilização dos polifenóis. Além disso, as diluições com água podem potencializar a recuperação destes compostos, uma vez que, em baixas concentrações, a solubilidade é facilitada. Sendo assim, para obter maiores percentuais de recuperação nas soluções de filtrado, recomenda-se os maiores fatores de diluição.

Tabela 22 – Características do filtrado em função do fator de diluição do efluente. Filtração a vácuo de 100 mL de amostra com aplicação de 0,57 mL.cm⁻² (1ª Trásfega – 2012).

Parâmetro	Diluição*			
	Sem	10 V/V	20 V/V	50 V/V
COT (mg.L ⁻¹ C)	53.870±4.113	6.636±74	3.653±242	1.849±115
Turbidez (NTU)	337±27	611±125	1.123±554	930±242
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	2.673±7,1	2.790±71	1.633±7	821±16
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	1.987±260	606±56	667±193	641±92
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	1.174±92	230±30	224±49	196±35
Recuperação de PST (%)	3,1 ± 0,1	11,1 ± 1,1	24,3 ± 8,2	58,4 ± 8,5
Recuperação de PFT (%)	5,3 ± 1,6	12,8 ± 1,8	24,8±6,0	54,4±10,9

*Valores correspondentes à média e desvio padrão de três experimentos.

5.3.3. Microfiltração em escala de bancada – Instalação C

Na instalação C, equipamento adquirido da PAM – Membranas Seletivas, foram realizados ensaios de microfiltração: i) em modo de recirculação total, com a membrana plana, modelo V0.2 (Synder Filtration), com 14,5 cm² de área útil de membrana e; ii) em modo de concentração com membranas de fibras ocas (PAM – Membranas Seletivas), com 590 cm² de área útil de membrana. Entre os diferentes ensaios, as membranas foram lavadas com água deionizada a 25-30 °C e/ou com solução alcalina de NaOH em pH = 10,0 a 40 °C, até a Lp atingir pelo menos 90% do valor inicial medido após a compactação.

5.3.3.1. Caracterização das membranas de microfiltração

Após compactação das membranas, através da recirculação de água deionizada, pressurizada a 1,0 bar, foram determinadas as permeabilidades hidráulicas das membranas, medindo o fluxo de permeado em pressões entre 0,3 e 1,0 bar. Como mostra a Figura 46, as membranas V0.2 e módulo 137 (M137) apresentaram permeabilidades hidráulicas de 198 e 146 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectivamente.

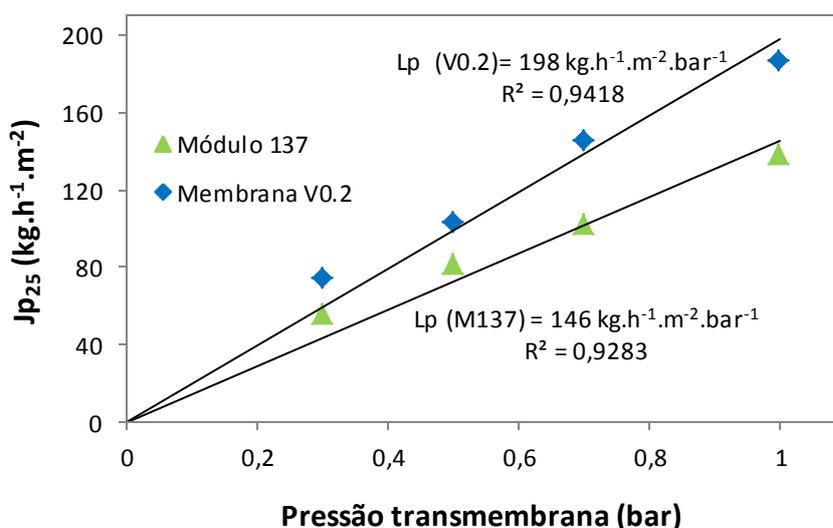


Figura 46 – Variação do fluxo de permeado à água pura em função da pressão transmembrana, para a determinação das L_p das membranas V0.2 e módulo 137, a 25 ± 1 °C.

5.3.3.2. Microfiltração em modo de recirculação total

A proposta de pré-tratamento por filtração a vácuo seria para remover o material mais grosseiro e, assim, facilitar a microfiltração. Entretanto, a filtração a vácuo reteve uma parcela considerável de polifenóis (Tabela 22). Como o objetivo é recuperar os polifenóis nos filtrados, procedeu-se com a microfiltração em modo de recirculação total sem o pré-tratamento por filtração a vácuo, apenas diluindo o efluente da 1ª trasfega da safra de 2012.

Na Tabela 23 são apresentadas as características das soluções utilizadas como alimentação nos ensaios em modo de recirculação total.

Tabela 23 – Características da alimentação dos ensaios de MF em modo de recirculação total com o efluente da 1ª safra de 2012 diluído 12, 20 e 50 V/V.

Parâmetro	Efluente diluído	Efluente diluído	Efluente diluído
	12 V/V	20 V/V	50 V/V
COT (mg.L ⁻¹ C)	10.832	5.967	2.393
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	4.415	2.721	829
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	1.419	872	303

Os ensaios de microfiltração em modo de recirculação total com o efluente da 1ª safra de 2012 diluído 12, 20 e 50 vezes V/V foram realizados com a membrana V0.2 (tamanho de poro de 0,2 µm), vazão de recirculação de 200 L.h⁻¹ e mantendo-se a temperatura constante em 25 ± 1 °C.

A Figura 47 apresenta o comportamento do fluxo de permeado em função da pressão transmembrana e da diluição do efluente. Em todos os experimentos, verifica-se que o fluxo limite já é atingido a 0,3 bar, portanto, o aumento na PTM não resultou em aumento do fluxo de permeado. Além disso, o fluxo de permeado, ou seja, a produtividade, foi maior nos ensaios com o efluente mais diluído, de modo que, na faixa de pressões avaliada, o fluxo de permeado com o efluente diluído 50 vezes V/V foi o dobro daquele obtido com o efluente diluído apenas 12 vezes V/V.

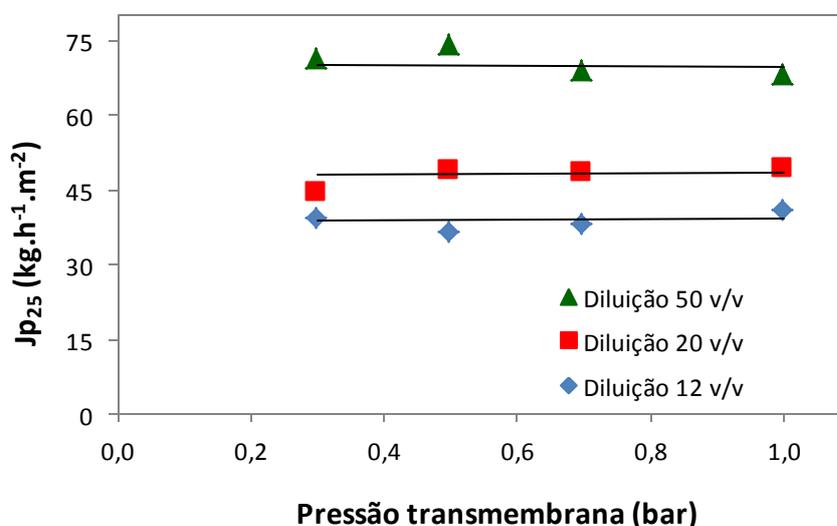


Figura 47 – Variação do fluxo de permeado em função da pressão e da diluição do efluente da 1ª safra de 2012. MF com a membrana V0.2, Q: 200 L.h⁻¹ e T: 25 ± 1 °C.

Analisando individualmente os ensaios, a composição dos permeados praticamente não variou ao longo da faixa de pressões estudada (Tabela 24). Apenas ocorreu uma variação na composição dos permeados em função das diluições das soluções de alimentação. Sendo assim, os permeados coletados durante a microfiltração do efluente apresentaram as concentrações médias de COT, polissacarídeos totais e polifenóis totais mostradas na Figura 48. As rejeições a estes parâmetros foram independentes da diluição.

Tabela 24 – Características do permeado em função da PTM. MF em modo de recirculação total com o efluente da 1ª trasfega da safra de 2012 diluído 12, 20 e 50 vezes V/V.

Parâmetro	Permeado 12 V/V				Permeado 20 V/V				Permeado 50 V/V			
	0,3 bar	0,5 bar	0,7 bar	1,0 bar	0,3 bar	0,5 bar	0,7 bar	1,0 bar	0,3 bar	0,5 bar	0,7 bar	1,0 bar
COT (mg.L ⁻¹ C)	5764	5837	5797	5729	3531	3428	3516	3462	1231	1274	1227	1220
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	92,4	88,6	80,7	87,2	64,4	57,5	54,2	52,5	19,6	16,6	10,2	14,5
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	124	126	124	122	79,1	82,0	82,0	81,4	33,2	34,1	35,8	37,0

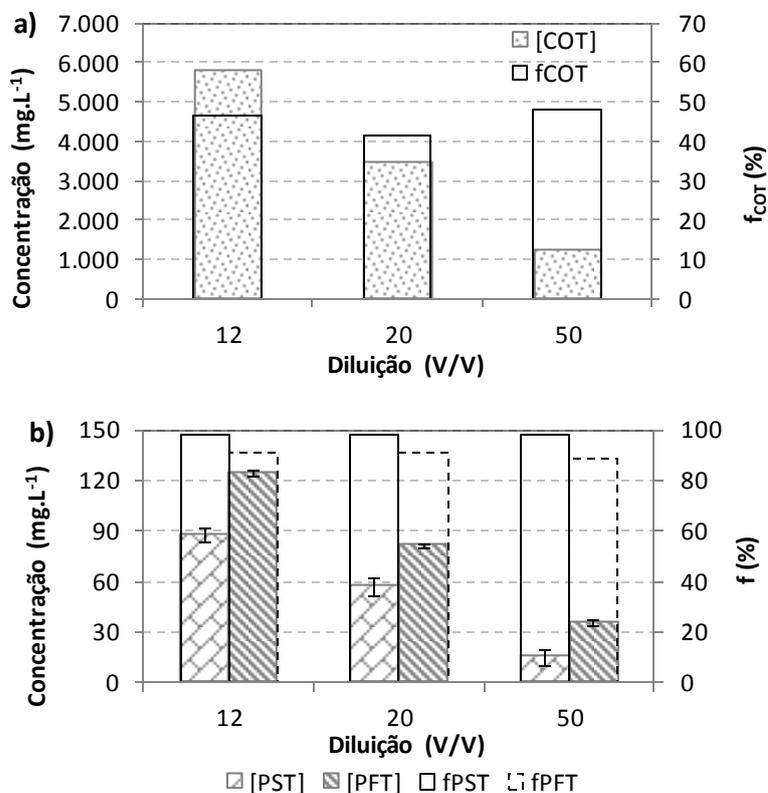


Figura 48 – Concentrações médias no permeado e fatores de rejeição em função da PTM e da diluição do efluente. MF em modo de recirculação total com o efluente da 1ª trasfega da safra de 2012 diluído 12, 20 e 50 vezes V/V. a) COT e b) PST e PFT.

Na Figura 49 estão compilados os dados referentes à influência da diluição dos efluentes da 1ª safra da safra de 2012 no comportamento do fluxo e composição do permeado. Estes dados remetem às amostras coletadas na pressão transmembrana de 0,5 bar. Observa-se um comportamento linear do aumento do fluxo de permeado com o aumento na diluição do efluente. Em contrapartida, ocorre o oposto com a concentração de polifenóis no permeado, pois ela diminui ao passo que é aumentada a diluição do efluente. À luz destes fatos, para avaliar o percentual de recuperação de polifenóis no permeado, foram efetuados ensaios em modo de concentração com o efluente diluído 20 e 50 vezes V/V na pressão transmembrana de 0,5 bar.

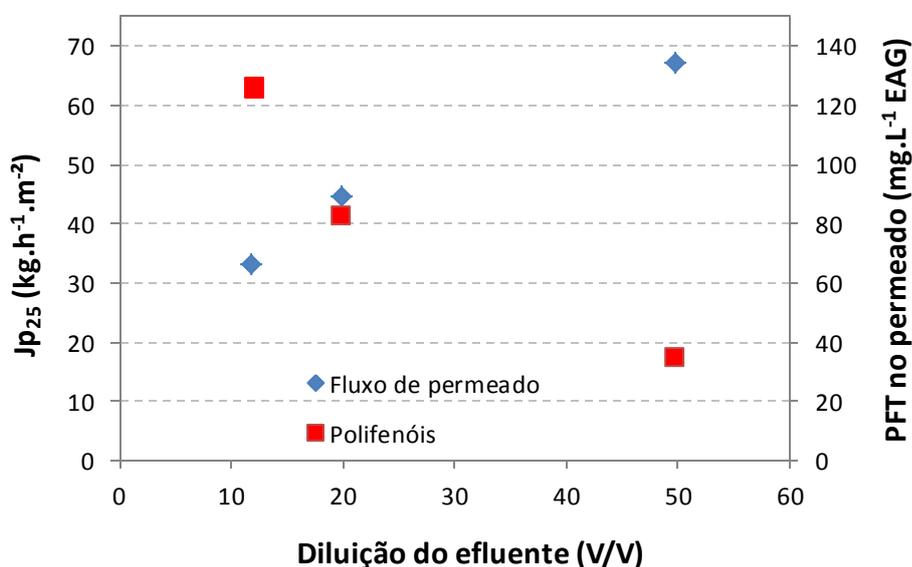


Figura 49 – Fluxo e concentração de polifenóis no permeado em função da diluição do efluente da 1ª safra da safra de 2012. Valores considerados para a PTM de 0,5 bar e Q: 200 L.h⁻¹.

5.3.3.3. Microfiltração em modo de concentração

A Figura 50 mostra o comportamento do fluxo de permeado em função do tempo de operação e da diluição do efluente da 1ª safra da safra de 2012, nos ensaios de microfiltração em modo de concentração realizados com as membranas de fibras ocas, módulo 137, com PTM de 0,5 bar e vazão de alimentação de 200 L.h⁻¹.

Em ambos os ensaios, a queda inicial do fluxo de permeado está fortemente ligada ao tempo de operação, sendo mais pronunciada com a solução menos diluída, de modo que esta queda está associada ao tempo de 100 minutos e a partir daí o fluxo foi decaindo lentamente. Na MF com o efluente diluído 50 vezes V/V (efluente com a menor carga) os

fluxos sempre foram superiores àqueles com o efluente diluído 20 vezes V/V e a queda do fluxo inicial está ligada ao tempo de 200 minutos. Portanto, como era esperado, verificou-se que o fluxo de permeado também está ligado à concentração na alimentação, que no caso, é maior na solução com o efluente diluído 20 vezes V/V.

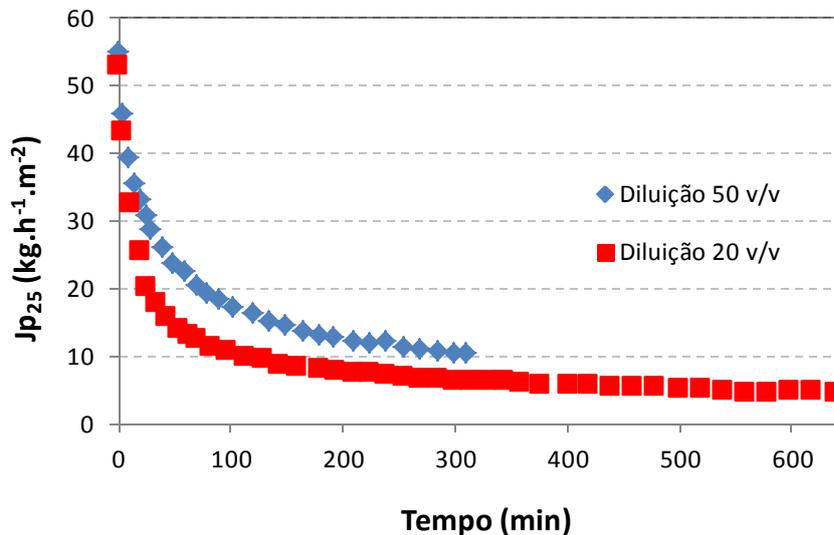


Figura 50 – Microfiltração em modo de concentração. Fluxo de permeado em função do tempo de operação e da diluição do efluente da 1ª trasfega da safra de 2012. PTM: 0,5 bar, Q: 200 L.h⁻¹, módulo de fibras ocas.

Em ambos os ensaios foi utilizado o mesmo volume de alimentação, 8 L, e foi coletado o mesmo volume de permeado, 5,3 L. Desta forma, os dois ensaios apresentaram um FCV igual 3, como é mostrado na Figura 51. Observa-se que os fluxos de permeado são dependentes do FCV, de modo que o efluente diluído 20 vezes apresentou uma queda abrupta no fluxo até atingir o FCV de 1,4. Já com o efluente diluído 50 vezes V/V esse declive mais acentuado ocorreu até alcançar o FCV de 1,7, ou seja, a queda no fluxo de permeado foi maior com o efluente menos diluído. Além disso, tomando-se em conta que os ensaios foram encerrados com um FCV de 3, a produtividade, em termos de fluxo de permeado, da MF do efluente diluído 50 vezes V/V foi o dobro daquela com o efluente com menor diluição. Portanto, para assegurar um fluxo mais elevado deve-se trabalhar com o efluente mais diluído ou com um FCV menor. Entretanto, as membranas de fibras ocas, como a M137, possuem outra possibilidade de operação para manter os fluxos de permeado em um patamar mais elevado, ou seja, realizando retrolavagens (*backflushing*) durante os ensaios. Basicamente, a retrolavagem consiste na inversão do sentido do fluxo de permeado por um curto intervalo de tempo e pode ser realizada automaticamente utilizando uma válvula

solenóide e um circuito de bombeamento do permeado (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006), mas esta operação não foi objeto de estudo neste trabalho.

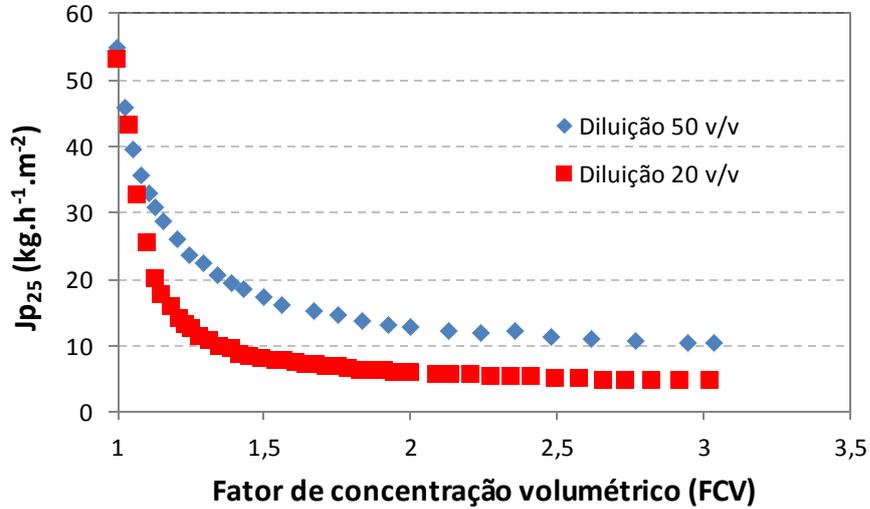


Figura 51 – Microfiltração em modo de concentração. Fluxo de permeado em função do FCV e da diluição do efluente da 1ª safra de 2012. PTM: 0,5 bar, Q: 200 L.h⁻¹, módulo de fibras ocas.

Nos FCV de 1,25, 1,5, 2,0 e 3,0 foram coletadas amostras para avaliar a composição do permeado em função do fator de concentração volumétrico. Ao passo que o FCV aumenta, o teor de polifenóis no permeado também aumenta, e esse aumento foi semelhante nos dois ensaios (Figura 52), apesar do teor de polifenóis ser maior no permeado do efluente diluído 20 vezes V/V.

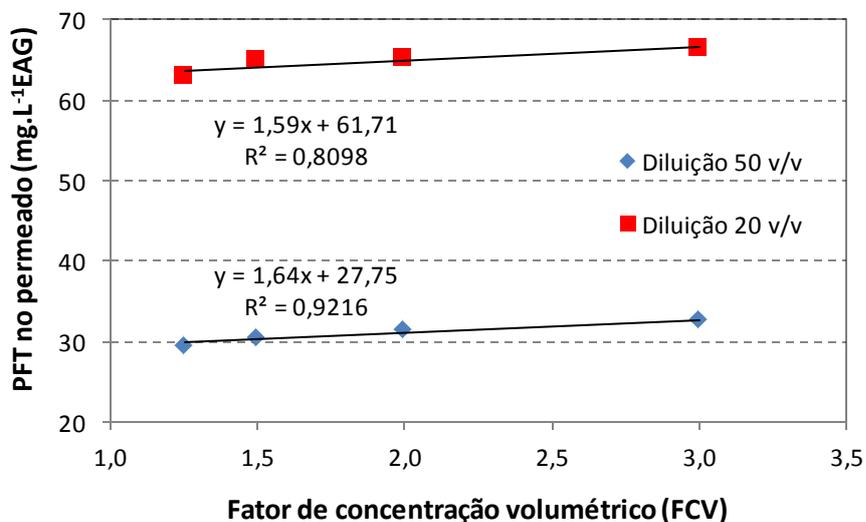


Figura 52 – Concentração de polifenóis nos permeados em função do FCV e da diluição do efluente da 1ª safra de 2012. PTM: 0,5 bar, módulo de fibras ocas.

Na Tabela 25 estão descritas as concentrações na alimentação e no permeado bem como os percentuais de recuperação de polifenóis e polissacarídeos nos permeados. Esses percentuais de recuperação de solutos (PRS) foram calculados com base na concentração e volume do efluente bruto e concentração e volume do permeado coletado. O permeado dos ensaios com o efluente mais diluído, ou seja, diluído 50 vezes V/V, apresentou teores mais baixos de polifenóis e polissacarídeos, mas o percentual de recuperação não seguiu este comportamento. A recuperação de polissacarídeos foi muito parecida nos dois ensaios. Entretanto, a recuperação de polifenóis foi maior para o efluente mais diluído. Tal comportamento, maior diluição proporcionando maior percentual de recuperação de polifenóis, também foi verificado nos ensaios de filtração a vácuo, conforme reportado na seção 5.3.2.

Tabela 25 – Características da alimentação, permeado e percentual de recuperação de polifenóis e polissacarídeos dos ensaios de MF em modo de concentração com o efluente da 1ª safra da safra de 2012 diluído 20 e 50 vezes V/V.

Parâmetro	Diluição 20 V/V			Diluição 50 V/V		
	Alimentação (mg.L ⁻¹)	Permeado (mg.L ⁻¹)	Recuperação (%)	Alimentação (mg.L ⁻¹)	Permeado (mg.L ⁻¹)	Recuperação (%)
COT	6.230	3.315		2.528	1.347	
Condutividade*	1.714	1.725		757	761	
PST	3.061	90,2	2,16	1.037	31,9	1,91
PFT	754	62,0	4,51	308	30,3	5,50

* A condutividade é expressa em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.4. EXPERIMENTOS COM O EFLUENTE DA 2ª TRASFEGA DA SAFRA DE 2013 (BRASIL)

5.4.1. Sedimentação em cone de Imhoff

A sedimentação com pH 5,4, em cone de Imhoff, de 1 L de efluente da 2ª safra da safra de 2013, proporcionou a coleta de 935 mL de clarificado. Segundo os dados apresentados na Tabela 26, obteve-se elevadas remoções para todos os parâmetros analisados, especialmente para sólidos suspensos e turbidez, uma vez que, igualmente aos

ensaios realizados com o efluente da segunda trasfega de 2011 (seção 5.2.1) as remoções desses parâmetros foram superiores a 84,0%. Simultaneamente, a maior parte dos polifenóis e polissacarídeos, 63,9 e 81,7%, respectivamente, também ficaram nos sedimentos, contrariando o interesse inicial que era de recuperar estes compostos no clarificado. Sendo assim, a fim de manter as remoções de sólidos suspensos e turbidez e aumentar a recuperação de polifenóis e polissacarídeos no clarificado, como pré-tratamento foi investigada a filtração a vácuo associada a diluições do efluente.

Tabela 26 – Características do clarificado após sedimentação em cone de Imhoff de 1 L, em pH 5,4, temperatura ambiente e pelo período de 6,5 h (2ª Trásfega - 2013).

Parâmetro	Alimentação	Clarificado	Remoção (%)
COT (mg.L ⁻¹ C)	12.235	9.543	27,1
Turbidez (NTU)	7.118	787	88,9
ST (mg.L ⁻¹)	10.995	6.790	42,3
SST (mg.L ⁻¹)	5.990	410	93,6
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	1.599	313	81,7
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	1.065	411	63,9

5.4.2. Filtração a vácuo e diluições

Os altos percentuais de recuperação de polifenóis e polissacarídeos alcançados com o pré-tratamento por filtração a vácuo e diluições do efluente da 1ª trasfega (seção 5.3.2) conduziram a repetir este pré-tratamento no efluente da 2ª trasfega da safra de 2013. Entretanto, como o efluente da 2ª trasfega mostrou-se dez vezes menos carregado que o da 1ª trasfega, menores fatores de diluição foram adotados.

Na Tabela 27 são apresentados os resultados dos parâmetros globais, avaliando recuperação de polifenóis e polissacarídeos nos filtrados do efluente bruto e diluído 3, 5 e 10 vezes V/V. Observa-se um comportamento análogo àquele apresentado na seção 5.3.2, onde o aumento do fator de diluição diminui a concentração de solutos no filtrado, mas

aumenta o percentual de recuperação de solutos, especialmente polifenóis e polissacarídeos.

Tabela 27 – Características do filtrado em função do fator de diluição do efluente. Filtração a vácuo de 100 mL de amostra com aplicação de 0,57 mL.cm⁻² (2ª Tráfega – 2013).

Parâmetro	Diluição*			
	Sem	3 V/V	5 V/V	10 V/V
COT (mg.L ⁻¹ C)	9.612±180	3.347±98	1.912±5,4	1.008±28
Turbidez (NTU)	1.488±484	1.288±130	810±31	434±19
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	1.656±37	658±2,8	428±5,0	253±11
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	647±132	442±35	279±12	147±8,7
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	411±53	230±14	141±3,5	78±2,6
Recuperação de PST (%)	40,5±9,7	82,8±7,6	87,3±3,7	91,6±5,8
Recuperação de PFT (%)	38,6±1,3	64,9±4,3	66,1±1,8	73,5±2,6

*Valores correspondentes à média e desvio padrão de três experimentos.

Verificando que maiores diluições proporcionam maiores percentuais de recuperação de solutos no filtrado, procedeu-se a filtração a vácuo a fim de se obter 5 L de filtrado para ser usado como alimentação dos ensaios de MF em modo de recirculação total com as membranas V0.2 e MFP5. Essas filtrações a vácuo foram efetuadas com aplicação de 2,8 mL.cm⁻² com os efluentes bruto e diluído 10 vezes V/V, sendo as recuperações de soluto apresentadas na Tabela 28. Estes resultados corroboram o fato de que maiores diluições resultam em maiores percentuais de recuperação de solutos no filtrado.

Tabela 28 – Percentual de recuperação de solutos nas soluções filtradas. Filtração a vácuo do efluente da 2ª trasfega da safra de 2013. Aplicação de 2,8 mL.cm⁻².

Parâmetro	Recuperação de soluto* (%)	
	Efluente filtrado sem diluição (solução C _{FV})	Efluente diluído 10 V/V e filtrado (solução E _{DIL-FV})
COT	57,3 ± 3,1	71,9 ± 1,0
PST	28,9 ± 1,8	65,5 ± 5,9
PFT	32,9 ± 0,5	70,3 ± 2,1

*Valores correspondentes à média e desvio padrão de dez experimentos.

5.4.3. Microfiltração em escala de bancada – Instalação C

Nesta etapa do trabalho, a instalação C, equipamento adquirido da PAM – Membranas Seletivas, foi utilizada para a realização de ensaios de microfiltração, em modo de recirculação total e em modo de concentração, com o efluente da 2ª trasfega da safra de 2013. Os ensaios em modo de recirculação total foram realizados com duas membranas planas, com área útil de 14,5 cm² e de diferentes tamanhos de poros: a membrana V0.2, com tamanho de poro de 0,2 µm e a membrana MFP5, com tamanho de poro de 0,5 µm. Os ensaios em modo de concentração foram conduzidos com membranas de fibras ocas, módulo 137, com tamanho de poro de 0,4 µm e 590 cm² de área útil de membrana. Entre os diferentes ensaios as membranas foram lavadas com água deionizada a 25-30 °C e/ou solução alcalina de NaOH em pH = 10,0 a 40 °C, até a Lp atingir pelo menos 90% do valor inicial medido após a compactação.

5.4.3.1. Caracterização das membranas

Analogamente ao procedimento descrito na seção 5.3.3.1, as permeabilidades hidráulicas das membranas foram determinadas após a compactação a 1,0 bar. Assim sendo, como demonstrado na Figura 53, as membranas MFP5, V0.2 e módulo 137 apresentaram permeabilidades hidráulicas de 261, 241 e 146 kg.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, respectivamente.

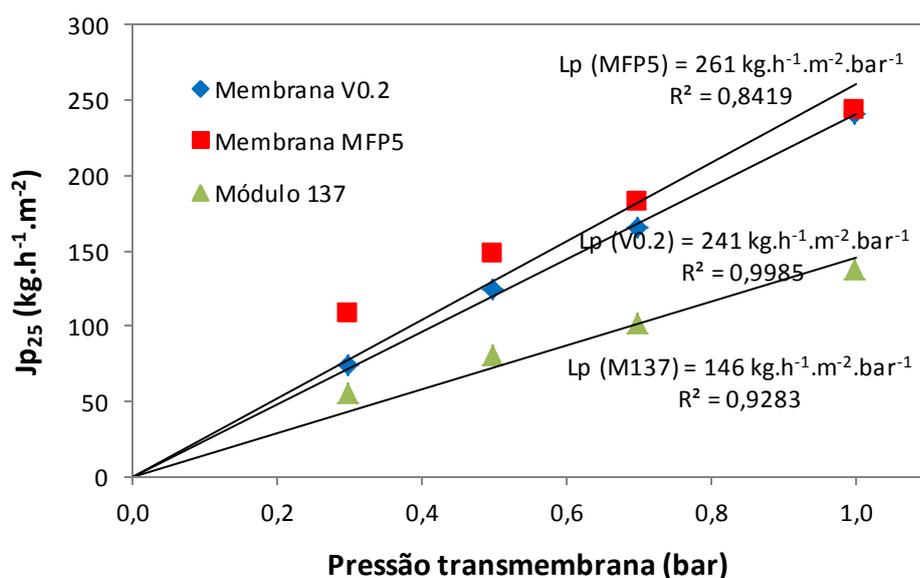


Figura 53 – Variação do fluxo de permeado à água pura em função da pressão transmembrana, para a determinação das L_p das membranas V0.2, MFP5 e módulo 137, a 25 ± 1 °C.

5.4.3.2. Microfiltração em modo de recirculação total

Todos os ensaios em modo de recirculação total foram realizados com 5 L, usando quatro diferentes soluções de alimentação: solução B – efluente bruto; solução C_{FV} – efluente filtrado a vácuo; solução D_{DIL} – efluente diluído 10 vezes V/V e; solução E_{DIL-FV} – efluente diluído 10 vezes V/V e filtrado a vácuo. As características das soluções de alimentação usadas nos ensaios de MF em modo de recirculação total com o efluente da 2ª safra da safra de 2013 são apresentadas na Tabela 29.

Tabela 29 – Características das soluções de alimentação das MF em modo de recirculação total (2ª Safra – 2013).

Parâmetro	Efluente bruto (solução B)	Efluente filtrado (solução C_{FV})	Efluente diluído 10 V/V (solução D_{DIL})	Efluente diluído 10 V/V e filtrado (solução E_{DIL-FV})
COT (mg.L ⁻¹ C)	12.235	7.223	1.100	879
Turbidez (NTU)	7.118	1.149	712	507
ST (mg.L ⁻¹)	10.995	5.810	1.140	880
SST (mg.L ⁻¹)	5.990	880	610	340
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	1.599	477	178	105
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	1.065	361	104	74,9

A Figura 54 mostra o comportamento do fluxo de permeado em função da PTM durante a MF em modo de recirculação total com as membranas planas MFP5 e V0.2. Ambas as membranas apresentaram maiores fluxos de permeação quando operaram com as soluções com menores teores de SST e turbidez (soluções D_{DIL} e E_{DIL-FV}). Este comportamento era esperado, pois também já foi observado em outros trabalhos (BUETEHORN *et al.*, 2010; SEMINARIO *et al.*, 2002).

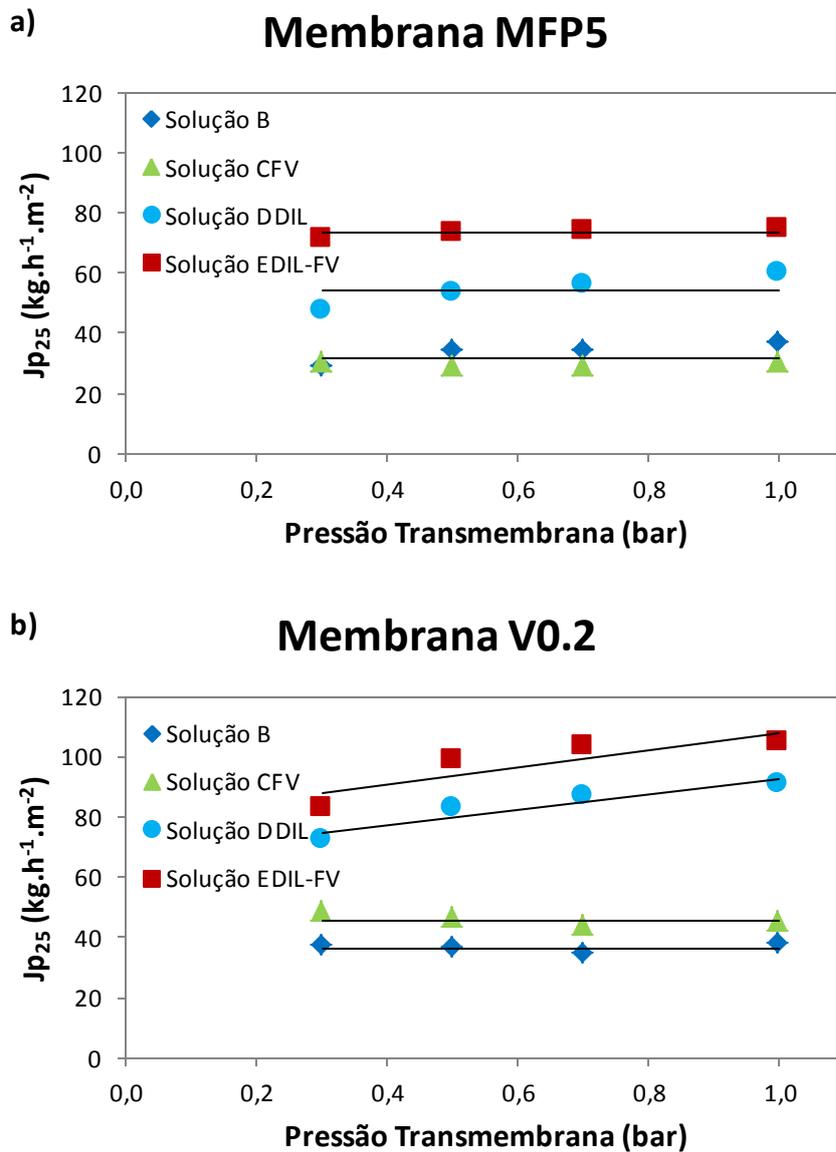


Figura 54 – Variação do fluxo de permeado em função da PTM e das soluções de alimentação. Condições: $Q= 150 \text{ L.h}^{-1}$, $T= 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) membrana MFP5 e (b) membrana V0.2.

Na faixa de pressões investigada, em todos os experimentos com a membrana MFP5, o aumento na PTM não resultou em aumento no fluxo de permeado. Em relação à membrana V0.2, este comportamento somente foi observado quando trabalhando com as soluções mais carregadas (B e C_{FV}). Por outro lado, com as soluções diluídas 10 vezes V/V, há um aumento linear no fluxo de permeado com o aumento da PTM.

Há trabalhos relatando a importância de pré-tratamentos para aumentar a produtividade em PSMs (MINHALMA e DE PINHO, 2001a; MINHALMA, DOMÍNGUEZ e DE PINHO, 2006). No presente trabalho, a filtração a vácuo (soluções C_{FV} e E_{DIL-FV}) promoveu um aumento nos fluxos de permeado em relação às suas soluções correspondentes sem filtração a vácuo (soluções B e D_{DIL} , respectivamente). Este aumento no fluxo de permeado é mais significativo quando associado com a diluição de 10 vezes V/V. Ademais, a membrana V0.2 apresentou fluxos de permeado 15-50% maiores que os da membrana MFP5 e a membrana V0.2 também mostrou a menor diferença entre os fluxos à água e às soluções de alimentação, indicando que o *fouling* foi mais severo na membrana MFP5. Como as duas membranas são fabricadas a partir de polímeros com propriedades similares, o *fouling* pode estar associado ao tamanho de poro das membranas, onde a membrana com o maior tamanho de poro (MFP5) teve o *fouling* mais severo. Outros pesquisadores também verificaram que as membranas com maior tamanho de poro são mais suscetíveis à ocorrência de *fouling* (BENÍTEZ, ACERO e LEAL, 2006; HWANG, LIAO e TUNG, 2008; MINHALMA e DE PINHO, 2001b).

Em termos da cor dos permeados, as membranas MFP5 e V0.2 tiveram comportamentos similares. Como pode ser observado na Figura 55, a coloração dos permeados das duas membranas são muito semelhantes, também em termos das quatro pressões avaliadas.

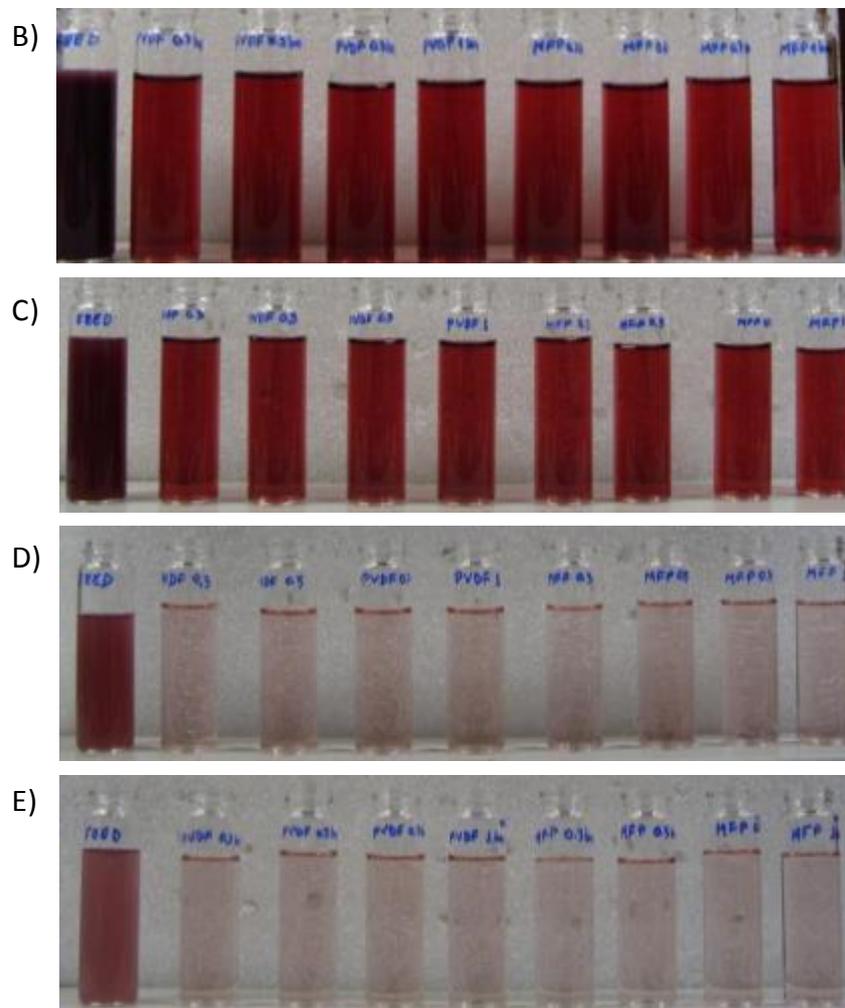


Figura 55 – Amostras da alimentação e dos permeados dos ensaios de MF em modo de recirculação total com as soluções: B, C, D e E. A partir da esquerda estão a alimentação, permeados da membrana V0.2 a 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0 bar e permeados da membrana MFP5 a 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0 bar.

Em relação à composição dos permeados, as membranas MFP5 e V0.2 também apresentaram comportamentos semelhantes para polifenóis (Figura 56). Para polissacarídeos o comportamento também foi similar para as soluções mais diluídas (D e E). No entanto, com as soluções mais concentradas (soluções B e C) a membrana com menor tamanho de poro (V0.2) apresentou concentrações de polissacarídeos no permeado maiores que a membrana MFP5. Os polissacarídeos possuem massas molares maiores que as dos polifenóis, e, conseqüentemente, podem ter uma maior influência no coeficiente de rejeição. Este fato está fortemente ligado à intensidade de polarização de concentração e *fouling*, onde a adsorção e precipitação de solutos bem como a formação de uma camada de

gel aumenta os coeficientes de rejeição e, por conseguinte, diminui a concentração de soluto no permeado de membranas com maiores tamanhos de poro.

Considerando a PTM, em todos os experimentos, uma leve variação na concentração de permeado foi observada com o aumento na PTM.

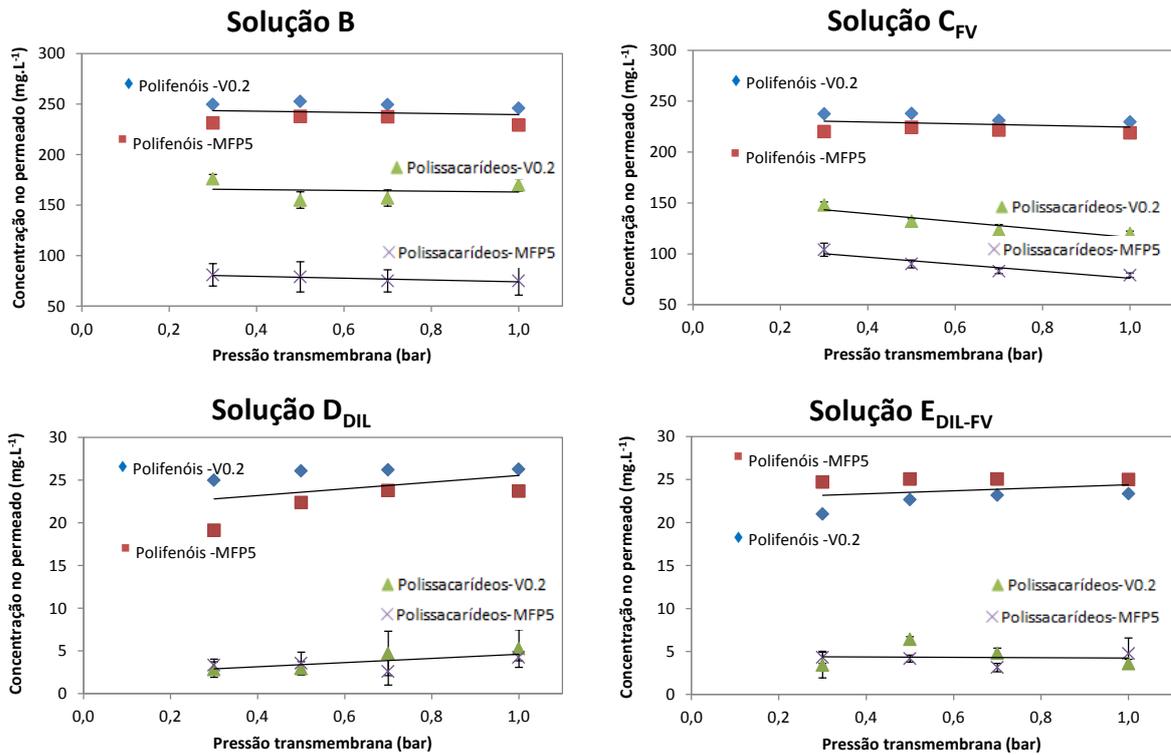


Figura 56 – Características dos permeados da MF nos ensaios realizados em modo de recirculação total com as membranas MFP5 e V0.2, em função da PTM e das soluções de alimentação: a) Solução B, b) Solução C_{FV}, c) Solução D_{DIL} e d) Solução E_{DIL-FV}.

Para todos os parâmetros avaliados, os permeados coletados a partir dos ensaios de MF das soluções previamente tratadas por filtração a vácuo (soluções C e E) ou não tratadas (soluções B e D) tiveram concentrações similares. Considerando que a MF das soluções diluídas 10 vezes V/V (D_{DIL} e E_{DIL-FV}) apresentaram maiores fluxos de permeado, a MF em modo de concentração foi então conduzida com 8 L de solução de alimentação do efluente diluído 10 vezes V/V, isto é, solução D_{DIL}, na PTM de 0,5 bar. A solução D_{DIL} foi escolhida apesar da solução E_{DIL-FV} (filtrada a vácuo) apresentar maiores fluxos de permeação, pois cerca de 30% dos polifenóis foram perdidos no papel filtro (Tabela 28, pág. 108).

5.4.3.3. Microfiltração em modo de concentração

A Figura 57 mostra a variação dos fluxos e da concentração de polifenóis no permeado em função do fator de concentração volumétrico, durante a MF com o módulo de membranas 137. Neste ensaio, obteve-se um FCV de 7,8 correspondendo à recuperação de 87% do volume inicial da alimentação na corrente de permeado e ao tempo de operação de 205 minutos. Uma queda acentuada no fluxo é observada até o FCV de 2. A partir deste FCV, o fluxo de permeado decai suavemente até o término do experimento, atingindo o FCV de 7,8, estabilizando em $23 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Além disso, ao passo que o FCV aumenta, a quantidade de polifenóis no permeado também aumenta.

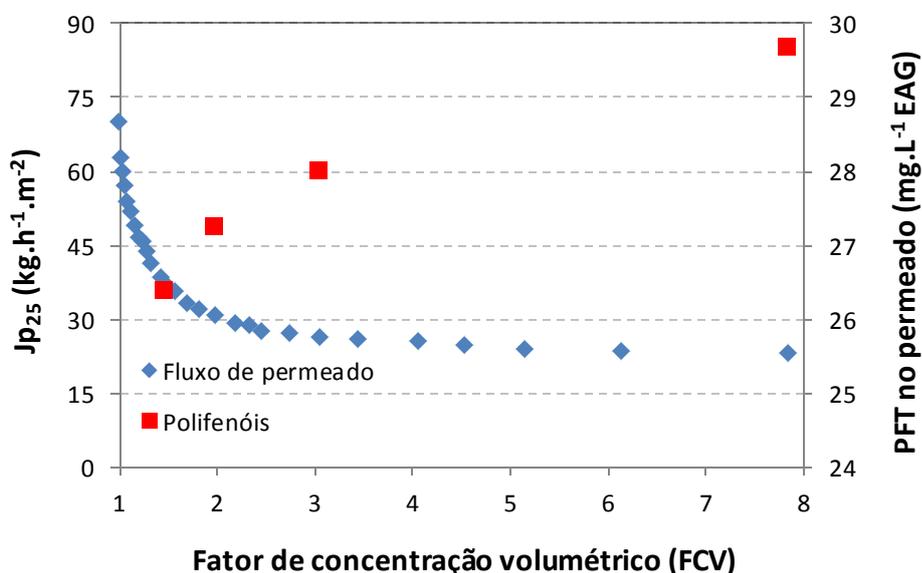


Figura 57 – Variação do fluxo de permeado e da concentração de polifenóis no permeado em função do fator de concentração volumétrico. MF do efluente diluído 10 vezes V/V, com o módulo de membranas 137, PTM: 0,5 bar, Q: $200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e T: $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Apesar do aumento no teor de polifenóis no permeado com o avanço do FCV, não se percebe diferença na coloração dos permeados para os diferentes FCV. Por outro lado, há um aumento substancial na intensidade da cor dos concentrados ao passo que o FCV aumenta, indicando a retenção dos compostos responsáveis pela intensa coloração do efluente (Figura 58).



Figura 58 – Amostras dos permeados, da alimentação e dos concentrados do ensaio de MF em modo de concentração com a membrana M137. A partir da esquerda estão os permeados nos FCV de 1,5, 2,0 3,0 e 7,8, a alimentação e os concentrados nos FCV de 1,5, 2,0 3,0 e 7,8.

As características físico-químicas da alimentação e do permeado, bem como os percentuais de recuperação de solutos referentes ao ensaio em modo de concentração estão apresentados na Tabela 30. Comparando a solução de alimentação com o permeado, observa-se que os resultados estão de acordo com os padrões típicos das operações de MF, onde praticamente não ocorreram alterações na condutividade e a turbidez foi completamente removida, enquanto que houve uma rejeição de aproximadamente 50% no COT. Por outro lado, tomando em conta o conteúdo total de polifenóis e antocianinas no efluente bruto, o volume de permeado coletado e seu teor de polifenóis e antocianinas, 21% do total de polifenóis bem como 50% das antocianinas monoméricas foram recuperados no permeado.

Tabela 30 – Características físico-químicas das soluções obtidas na MF em modo de concentração do efluente da 2ª safra de 2013, diluído 10 vezes V/V: solução de alimentação, permeado e percentual de recuperação de soluto.

Parâmetro	Diluição 10 V/V		
	Alimentação	Permeado	Recuperação (%)
COT (mg.L ⁻¹ C)	1.243	716	50,1
Turbidez (NTU)	622	< 1	
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	239	241	
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	223	10,1	5,4
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	101	26,1	21,0
Antocianinas (mg.L ⁻¹ Mv3g)	6,7	4,2	50,2

5.4.4. UF/NF em escala de bancada – Instalação D

Na instalação D, equipamento montado no LACOR – UFRGS, foram realizados ensaios com membranas de ultrafiltração e nanofiltração em modo de recirculação total, com área útil de membrana de 14,5 cm². Os permeados coletados nos ensaios de microfiltração em modo de concentração com a membrana M137 foram usados como alimentação nesta instalação. As características físico-químicas da solução de alimentação da instalação D são apresentadas na Tabela 31.

Tabela 31 – Características físico-químicas da solução de alimentação da instalação D.

Parâmetro	Permeado da M137
COT (mg.L ⁻¹ C)	740
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	208
PST (mg.L ⁻¹ glicose)	10,2
PFT (mg.L ⁻¹ EAG)	26,6
Antocianinas (mg.L ⁻¹ Mv3g)	4,0

5.4.4.1. Caracterização das membranas de UF/NF

Após compactação das membranas, através da recirculação de água deionizada por 3 h, pressurizada a 10 bar, foram determinadas as respectivas permeabilidades hidráulicas, medindo o fluxo de permeado em pressões entre 3 e 10 bar, mantendo a temperatura em 25 °C. Em geral, as membranas apresentaram características típicas de suas respectivas classes, onde a NF270 (membrana de nanofiltração) apresentou rejeição a Na₂SO₄ de 99,4% e rejeição a NaCl na ordem de 60% e o restante das membranas, ou seja, as membranas de UF apresentaram rejeições a Na₂SO₄ entre 20 e 48% (Tabela 32). As membranas NF270 e ETNA01PP apresentaram permeabilidades hidráulicas semelhantes àquelas obtidas nos ensaios realizados na instalação B, reportados na seção 5.2.4.1, Tabela 18. Por outro lado, a permeabilidade hidráulica da membrana GR95PP usada na instalação D, 1,49 kg.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, foi muito inferior àquela determinada na instalação A, que era de 6,0 kg.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, como apresentado na Figura 34 (pág. 80). Este fato pode ser atribuído à variabilidade entre lotes

de membranas ou diferentes condições de caracterização. Em relação à membrana ETNA10PP, dentre as membranas de UF estudadas, ela foi a que apresentou a maior permeabilidade hidráulica e os menores coeficientes de rejeição aos solutos de referência.

Tabela 32 – Caracterização das membranas de UF e NF utilizadas na instalação D: permeabilidade hidráulica e coeficientes de rejeição a sais e sacarose. PTM: 4 bar, Q: 150 L.h⁻¹, T: 25 ± 1°C

Membrana	Lp (kg.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹)	f_{NaCl} (%)	f_{Na2SO4} (%)	f_{Sacarose} (%)
NF270	8,70	63,7	99,4	99,0
GR95PP	1,49	9,2	48,2	19,5
ETNA01PP	8,83	3,0	24,2	12,7
ETNA10PP	30,73	2,1	19,2	5,7

5.4.4.2. UF/NF em modo de recirculação total

O permeado da MF em modo de concentração com a membrana M137 foi utilizado como alimentação da sequência de 4 células de filtração, contendo membranas de UF e NF. Foram medidos os fluxos de permeado nas pressões de 3, 5, 7 e 15 bar, e na pressão de 5 bar foram coletadas amostras para avaliar as rejeições a polifenóis, polissacarídeos, antocianinas, COT e condutividade, bem como a atividade antioxidante. Além disso, como os parâmetros condutividade e polifenóis totais são determinados por análises não destrutivas, estes foram monitorados em todas as pressões e velocidades de circulação da alimentação nos quais se mediu o fluxo de permeado.

A Figura 59 reporta o comportamento do fluxo de permeado da membrana NF270 em função da pressão transmembrana em três vazões de recirculação da alimentação. O fluxo de permeado aumenta linearmente em toda a faixa de pressões estudada, sendo muito semelhante nas três vazões de recirculação. Apesar do fluxo de permeado aumentar linearmente com a pressão, há um desvio em relação à curva da permeabilidade hidráulica tornando-se mais pronunciado nas pressões mais elevadas. Este comportamento também foi observado nos experimentos realizados na instalação B (seção 5.2.4.2) com esta mesma

membrana (Figura 41, pág. 90). Por conseguinte, também foi identificada a ocorrência de polarização de concentração, conforme os dados mostrados na Tabela 33.

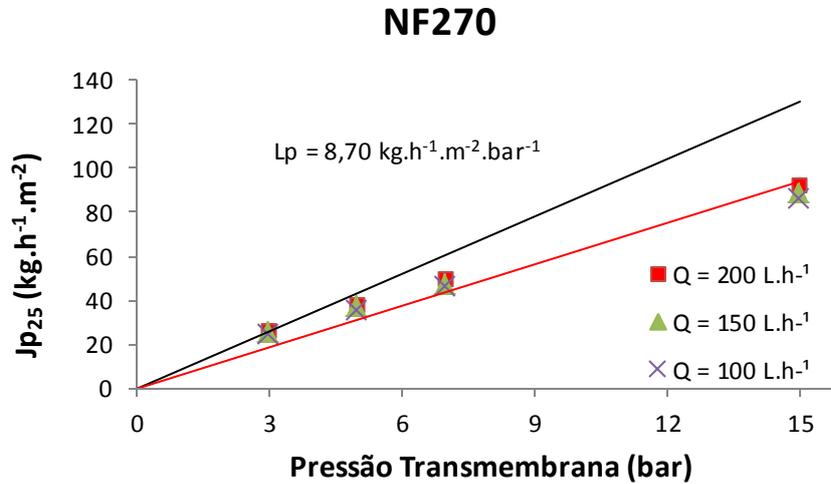


Figura 59 – Variação do fluxo de permeado com a PTM em três vazões de recirculação (100, 150 e 200 L.h⁻¹) para a membrana NF270. Ensaios realizados na instalação D. Alimentação: permeado da membrana M137.

Tabela 33 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios com a membrana NF270 na instalação D, levando em consideração o teor de PFT.
Sc: 1.105, L_p : $2,17 \times 10^{-14}$ m, L_p^+ : $1,01 \times 10^{-12}$, A_m : $14,5 \times 10^{-4}$ m² e C_{Ab} : 26,56 mg.L⁻¹ EAG.

Q (L.h ⁻¹)	u (m.s ⁻¹)	PTM (bar)	Re	Sh	$k \times 10^{-5}$ (m.s ⁻¹)	$J_p \times 10^{-5}$ (m.s ⁻¹)	C_{Ap} (mg.L ⁻¹)	C_{Am} (mg.L ⁻¹)	$\left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}}\right)$
100	0,48	3,0	11.492	776	2,92	0,67	2,18	32,82	1,26
		5,0	11.492	776	2,92	0,97	2,02	36,16	1,39
		7,0	11.492	776	2,92	1,27	1,85	40,02	1,54
		15	11.492	776	2,92	2,40	1,42	58,46	2,27
150	0,72	3,0	17.238	939	3,54	0,71	2,13	31,96	1,22
		5,0	17.238	939	3,54	1,02	1,96	34,75	1,33
		7,0	17.238	939	3,54	1,31	1,83	37,68	1,45
		15	17.238	939	3,54	2,48	1,36	52,18	2,02
200	0,96	3,0	22.983	1.075	4,05	0,73	2,18	31,37	1,20
		5,0	22.983	1.075	4,05	1,06	2,10	33,86	1,30
		7,0	22.983	1.075	4,05	1,38	1,85	36,61	1,41
		15	22.983	1.075	4,05	2,57	1,50	48,76	1,89

A Figura 60 reproduz os valores do fluxo de permeado em função da pressão transmembrana em três vazões de recirculação da alimentação para as membranas GR95PP, ETNA01PP e ETNA10PP.

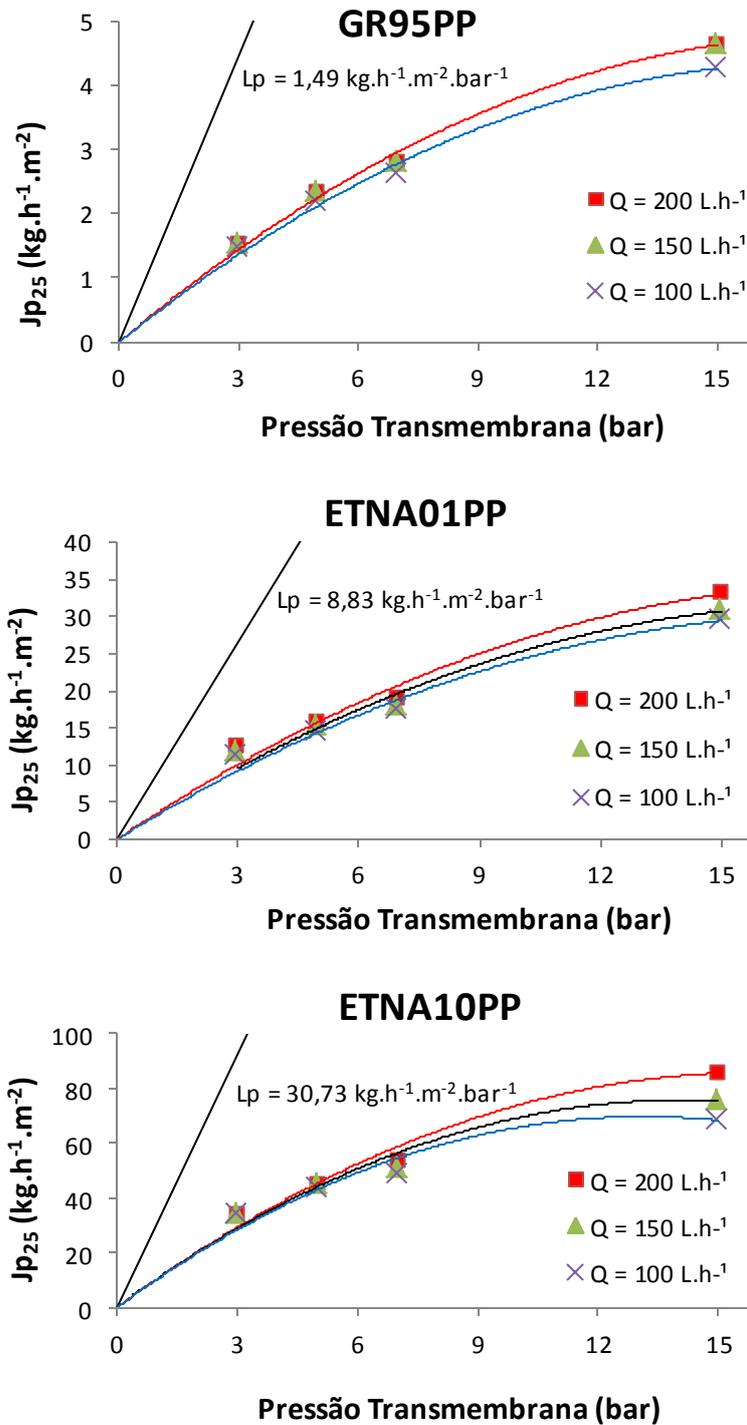


Figura 60 – Variação do fluxo de permeado com a PTM em três vazões de recirculação (100, 150 e 200 L.h⁻¹) para as membranas GR95PP, ETNA01PP e ETNA10PP. Ensaios realizados na instalação D. Alimentação: permeado da membrana M137.

As membranas representadas na Figura 60 apresentam um comportamento típico de membranas de UF, de modo que em baixas pressões, até aproximadamente a pressão de 3 bar, o fluxo aumenta linearmente com a pressão e à medida que a pressão é aumentada há um afastamento do fluxo com o efluente em relação à permeabilidade hidráulica, até se atingir um platô: o fluxo limite.

A membrana ETNA10PP claramente atinge o fluxo limite por volta de 13 bar, enquanto que as membranas GR95PP e ETNA01PP dão indícios que o fluxo limite é atingido a 15 bar ou será atingido em uma pressão ligeiramente superior. Também se percebe certa influência da vazão de recirculação no comportamento do fluxo de permeado, de modo que vazões maiores proporcionam fluxos mais elevados e, conseqüentemente, elevam o patamar do fluxo limite. Nesse sentido, a diferença de fluxo de permeado verificado nos ensaios com as três vazões de circulação da alimentação torna-se mais acentuada nas pressões mais altas e com a membrana de maior MWCO, que neste caso é a ETNA10PP. Novamente, estes eventos estão fortemente ligados aos fenômenos de polarização de concentração e *fouling*.

Na Tabela 33 (pág. 118) e nas Tabelas 34 a 36 são reportados os dados referentes à investigação da polarização de concentração, com base no teor de polifenóis totais, usando as três vazões de recirculação (100, 150 e 200 L.h⁻¹) e as membranas NF270, GR95PP, ETNA01PP e ETNA10PP.

Tabela 34 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios com a membrana GR95PP na instalação D, levando em consideração o teor de PFT. Sc: 1.105, Lp: $3,72 \times 10^{-15}$ m, Lp⁺: $1,73 \times 10^{-13}$, A_m: $14,5 \times 10^{-4}$ m² e C_{Ab}: 26,56 mg.L⁻¹ EAG.

Q (L.h ⁻¹)	u (m.s ⁻¹)	PTM (bar)	Re	Sh	k x 10 ⁻⁵ (m.s ⁻¹)	Jp x 10 ⁻⁵ (m.s ⁻¹)	C _{Ap} (mg.L ⁻¹)	C _{Am} (mg.L ⁻¹)	$\left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}}\right)$
100	0,48	3,0	11.492	419	1,58	0,04	n.d.	n.d.	n.d.
		5,0	11.492	419	1,58	0,06	13,02	27,10	1,04
		7,0	11.492	419	1,58	0,07	10,71	27,31	1,05
		15	11.492	419	1,58	0,12	7,28	28,08	1,08
150	0,72	3,0	17.238	506	1,91	0,04	n.d.	n.d.	n.d.
		5,0	17.238	506	1,91	0,07	13,22	27,03	1,04
		7,0	17.238	506	1,91	0,07	11,28	27,17	1,04
		15	17.238	506	1,91	0,12	7,52	27,80	1,07
200	0,96	3,0	22.983	580	4,07	0,04	n.d.	n.d.	n.d.
		5,0	22.983	580	4,07	0,07	13,32	26,96	1,03
		7,0	22.983	580	4,07	0,08	11,72	27,10	1,04
		15	22.983	580	4,07	0,13	8,37	27,67	1,06

n.d.: não determinado

Tabela 35 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios com a membrana ETNA01PP na instalação D, levando em consideração o teor de PFT. Sc: 1.105, Lp: $2,20 \times 10^{-14}$ m, Lp⁺: $1,02 \times 10^{-12}$, A_m: $14,5 \times 10^{-4}$ m² e C_{Ab}: 26,56 mg.L⁻¹ EAG.

Q (L.h ⁻¹)	u (m.s ⁻¹)	PTM (bar)	Re	Sh	k x 10 ⁻⁵ (m.s ⁻¹)	Jp x 10 ⁻⁵ (m.s ⁻¹)	C _{Ap} (mg.L ⁻¹)	C _{Am} (mg.L ⁻¹)	$\left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}}\right)$
100	0,48	3,0	11.492	780	2,94	0,31	13,68	28,02	1,11
		5,0	11.492	780	2,94	0,41	12,92	28,58	1,15
		7,0	11.492	780	2,94	0,48	12,07	29,16	1,18
		15	11.492	780	2,94	0,83	10,30	31,84	1,32
150	0,72	3,0	17.238	944	3,56	0,33	13,35	27,85	1,10
		5,0	17.238	944	3,56	0,43	13,11	28,28	1,13
		7,0	17.238	944	3,56	0,50	12,02	28,77	1,15
		15	17.238	944	3,56	0,86	10,46	30,98	1,27
200	0,96	3,0	22.983	1.081	4,07	0,35	12,34	27,85	1,09
		5,0	22.983	1.081	4,07	0,44	13,02	28,11	1,11
		7,0	22.983	1.081	4,07	0,53	12,18	28,57	1,14
		15	22.983	1.081	4,07	0,93	11,28	30,47	1,26

Tabela 36 – Cálculos envolvidos no estudo da polarização de concentração nos ensaios com a membrana ETNA10PP na instalação D, levando em consideração o teor de PFT. Sc: 1.105, Lp: $7,67 \times 10^{-14}$ m, Lp⁺: $3,56 \times 10^{-12}$, A_m: $14,5 \times 10^{-4}$ m² e C_{Ab}: 26,56 mg.L⁻¹ EAG.

Q (L.h ⁻¹)	u (m.s ⁻¹)	PTM (bar)	Re	Sh	k x 10 ⁻⁵ (m.s ⁻¹)	Jp x 10 ⁻⁵ (m.s ⁻¹)	C _{Ap} (mg.L ⁻¹)	C _{Am} (mg.L ⁻¹)	$\left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}}\right)$
100	0,48	3,0	11.492	1.207	4,55	0,96	15,18	29,24	1,24
		5,0	11.492	1.207	4,55	1,23	14,85	30,18	1,31
		7,0	11.492	1.207	4,55	1,38	14,01	31,02	1,35
		15	11.492	1.207	4,55	1,92	12,40	34,02	1,53
150	0,72	3,0	17.238	1.461	5,50	0,97	14,90	28,80	1,19
		5,0	17.238	1.461	5,50	1,26	14,71	29,61	1,26
		7,0	17.238	1.461	5,50	1,43	13,90	30,33	1,30
		15	17.238	1.461	5,50	2,12	12,48	33,20	1,47
200	0,96	3,0	22.983	1.672	6,30	0,97	14,58	28,55	1,17
		5,0	22.983	1.672	6,30	1,28	14,58	29,25	1,22
		7,0	22.983	1.672	6,30	1,52	14,11	29,97	1,27
		15	22.983	1.672	6,30	2,40	13,02	32,84	1,46

Os dados reportados nas Tabelas 33 a 36 mostram claramente os fatores que influenciam a polarização de concentração. A queda de produtividade (redução no fluxo de permeado) associada à polarização de concentração é mais acentuada em vazões de recirculação menores, devido ao menor Re (menor turbulência) que resulta em um menor coeficiente de transferência de massas, k. Também se observa que as membranas com maior permeabilidade hidráulica (ETNA10PP) e maior rejeição (NF270) apresentam um maior aumento de concentração na camada adjacente à membrana (C_{Am}). Este fator pode ser minimizado, aumentando-se a transferência de massas (k) na camada adjacente à superfície da membrana, através do aumento do Re, ou seja, aumentando a vazão de recirculação da alimentação. Como era esperado, é possível ver claramente que a polarização de concentração aumenta com a elevação da pressão e com a redução da vazão de alimentação (velocidade tangencial). Este fato foi também relatado por outros autores (MINHALMA, DOMÍNGUEZ e DE PINHO, 2006).

Na Tabela 37 são mostradas as resistências envolvidas nas operações de UF/NF realizadas na instalação D, usando o efluente como alimentação. A NF270 apresentou uma baixa resistência atribuída à polarização de concentração, de modo que R_{pc} foi inferior à R_{int} . Em relação às membranas de UF, R_{pc} foi superior à R_{int} , e R_f foi a maior dentre as resistências, mostrando que o *fouling* foi o principal responsável pela perda de produtividade. Novamente, após limpeza das membranas a permeabilidade hidráulica foi recuperada, demonstrando que o *fouling* apresentou comportamento reversível.

A polarização de concentração também contribuiu intensamente para a perda de produtividade, de modo que a proporção R_{pc}/R_{tot} variou entre 25 e 38%. Portanto, salienta-se a importância de evitar ou até mesmo minimizar a polarização de concentração, pois um aumento excessivo da camada polarizada leva à adsorção de solutos na membrana e, conseqüentemente, à sua colmatação. Logo, a polarização de concentração é um fenômeno precursor do *fouling*. Ademais, nas maiores vazões de recirculação, obtiveram-se as menores resistências à polarização de concentração e *fouling*, corroborando o que foi relatado acima.

Tabela 37 – Determinação das resistências durante a UF/NF do efluente na instalação D.

Membrana	u ($m.s^{-1}$)	$L_p \times 10^{-14}$ (m)	$R_{int} \times 10^{13}$ (m^{-1})	$R_{tot} \times 10^{13}$ (m^{-1})	$R_{pc} \times 10^{13}$ (m^{-1})	$R_f \times 10^{13}$ (m^{-1})
NF270	0,48			6,66	2,05	Nula
	0,72	2,17	4,61	6,41	1,81	Nula
	0,96			6,18	1,57	Nula
GR95PP	0,48			141	53,5	60,1
	0,72	0,37	26,9	139	51,7	60,3
	0,96			129	51,4	51,1
ETNA01PP	0,48			20,3	6,12	9,61
	0,72	2,2	4,54	19,4	5,61	9,27
	0,96			18,1	4,97	8,56
ETNA10PP	0,48			8,71	2,18	5,22
	0,72	7,67	1,30	7,89	2,16	4,42
	0,96			6,98	2,16	3,52

Nas Figuras 61 e 62 são apresentados os coeficientes de rejeição a polifenóis e condutividade das membranas NF270, GR95PP, ETNA01PP e ETNA10PP, obtidos nos ensaios com as diferentes vazões de recirculação e pressões transmembrana. Analisando as referidas Figuras, nota-se que os coeficientes de rejeição, tanto para polifenóis (Figura 61) como para condutividade (Figura 62), aumentam com a pressão e praticamente independem da vazão de recirculação. Este comportamento é atribuído ao fato de que para maiores pressões os fenômenos de polarização de concentração e *fouling* são mais severos, levando à formação de uma camada mais seletiva sobre a superfície da membrana e, por conseguinte, aumentam os coeficientes de rejeição.

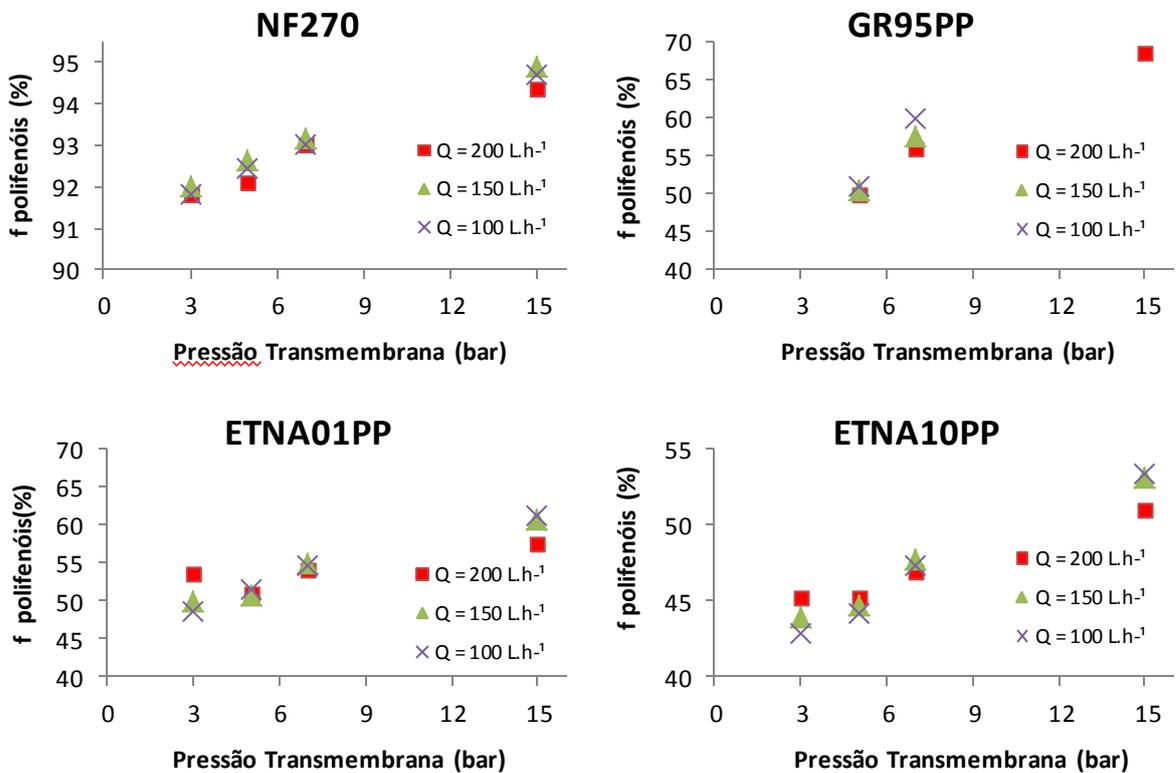


Figura 61 – Rejeição a polifenóis em função da pressão e da vazão de recirculação da alimentação. Instalação B, T: 25 °C, C_{Ab}: 26,56 mg.L⁻¹ EAG. Alimentação: permeado da membrana M137.

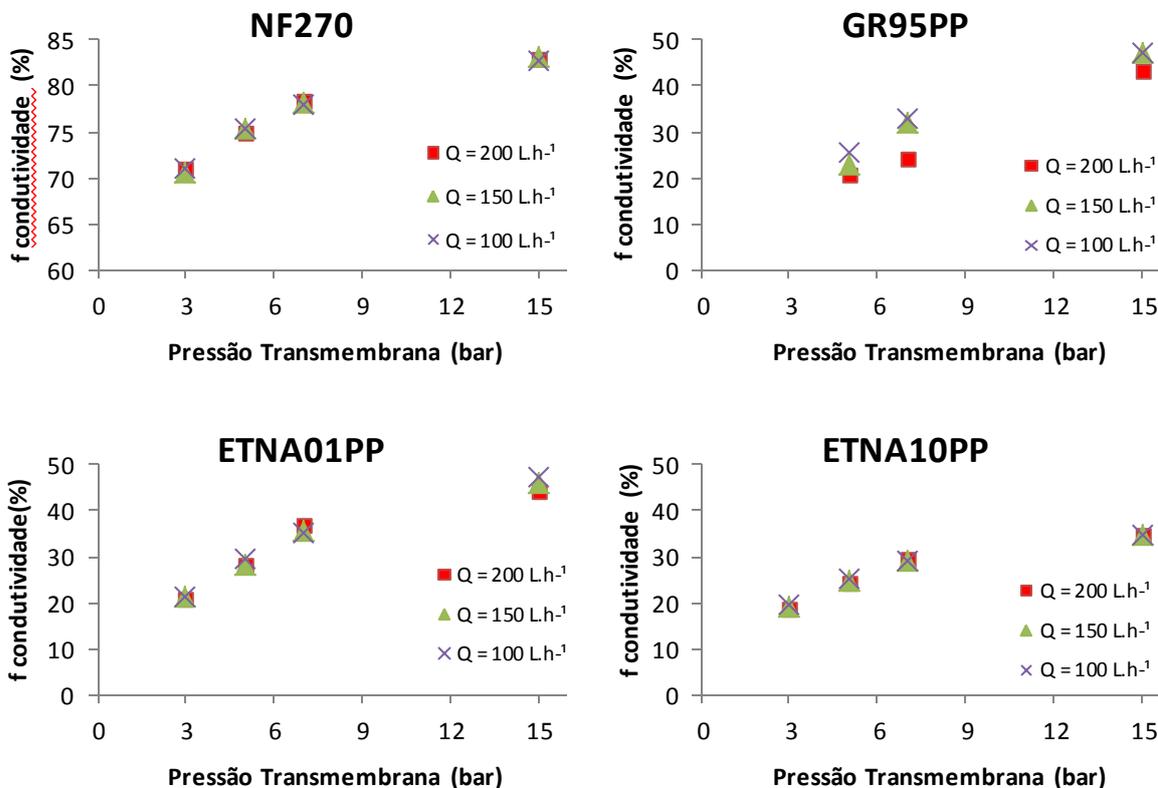


Figura 62 – Rejeição à condutividade em função da pressão e da vazão de recirculação da alimentação. Instalação B, T: 25 °C, C_{Ab}: 26,56 mg.L⁻¹ EAG. Alimentação: permeado da membrana M137.

A Figura 63 mostra os coeficientes de rejeição a COT, condutividade, polifenóis totais, polissacarídeos totais e antocianinas para as 4 membranas estudadas, no ensaio com vazão de recirculação de 150 L.h⁻¹ e PTM de 5 bar. As membranas reproduziram o comportamento observado na Figura 43 (pág. 95), onde a membrana NF270 apresentou rejeições superiores a 90% dos polifenóis e 99% de polissacarídeos bem como total rejeição às antocianinas. Em relação às membranas de UF, obtiveram-se elevadas rejeições a polissacarídeos e moderadas rejeições a polifenóis, novamente mostrando que os polifenóis preferencialmente permearam as membranas de UF.

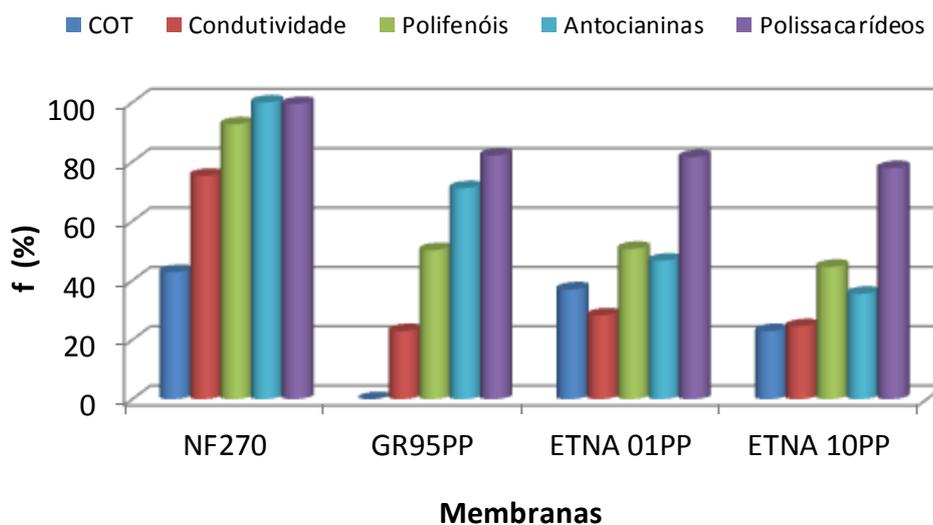


Figura 63 – Coeficientes de rejeição (f) para COT, condutividade, polifenóis totais, polissacarídeos totais e antocianinas. T: 25 ± 1 °C, PTM: 5 bar e Q: 150 L.h^{-1} . Não foi possível analisar COT no permeado da membrana GR95PP. Alimentação: permeado da membrana M137.

Novamente, as membranas de UF – neste ensaio são as membranas ETNA10PP, ETNA01PP e GR95PP – apresentaram uma grande diferença entre as rejeições a polifenóis e a polissacarídeos. Seguindo a lógica aplicada aos dados obtidos na instalação B, os coeficientes de rejeição a polifenóis e polissacarídeos foram avaliados em termos dos coeficientes de rejeição à sacarose apresentados pelas referidas membranas (Figura 64).

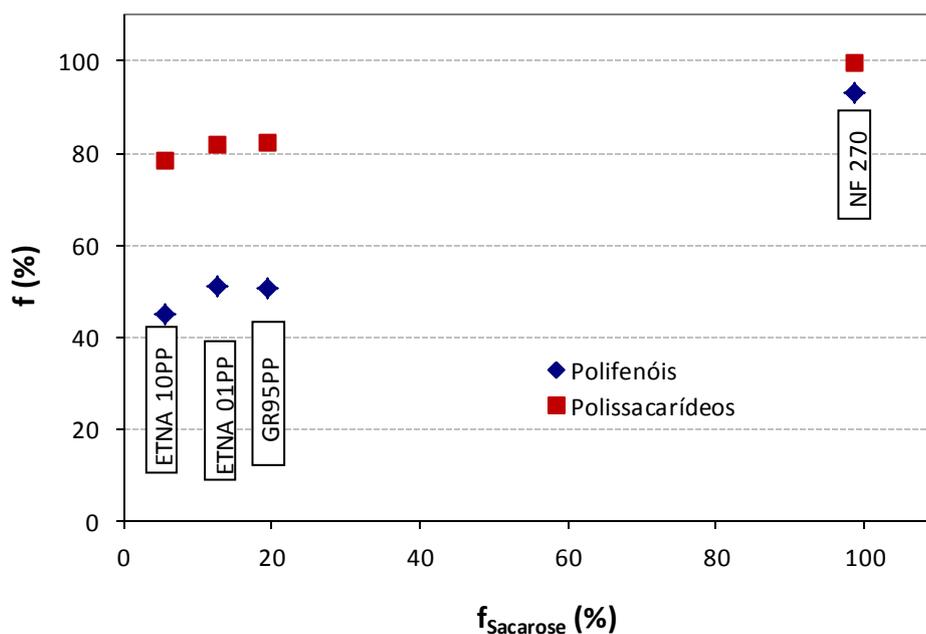


Figura 64 – Variação dos coeficientes de rejeição a polifenóis e polissacarídeos em função da rejeição à sacarose, apresentada pelas membranas ETNA10PP, ETNA01PP, GR95PP e NF270. Q: 150 L.h^{-1} , T: 25 ± 1 °C, PTM: 5 bar. Alimentação: permeado da membrana M137.

Como pode ser observado na Figura 64, a queda no coeficiente de rejeição à sacarose resulta em uma grande capacidade de fracionamento dos polifenóis e polissacarídeos, proporcionando o acúmulo de polissacarídeos no retido e o enriquecimento de polifenóis no permeado. Este comportamento corrobora o que foi reportado na Figura 44 (pág. 96).

Na Figura 65 é mostrada uma foto das amostras de permeado (a partir da esquerda) das membranas NF270, GR95PP, ETNA01PP e ETNA10PP, bem como do permeado da membrana M137 – usado como alimentação da UF/NF. Observa-se que o permeado da membrana NF270 é incolor, enquanto que os permeados das membranas de UF e MF possuem uma cor rosada, sendo que os permeados das membranas com maior tamanho de poro possuem uma coloração mais intensa. Esta intensidade na coloração está fortemente ligada à presença de antocianinas, ao passo que as amostras com maiores teores de antocianinas apresentam uma coloração mais intensa.

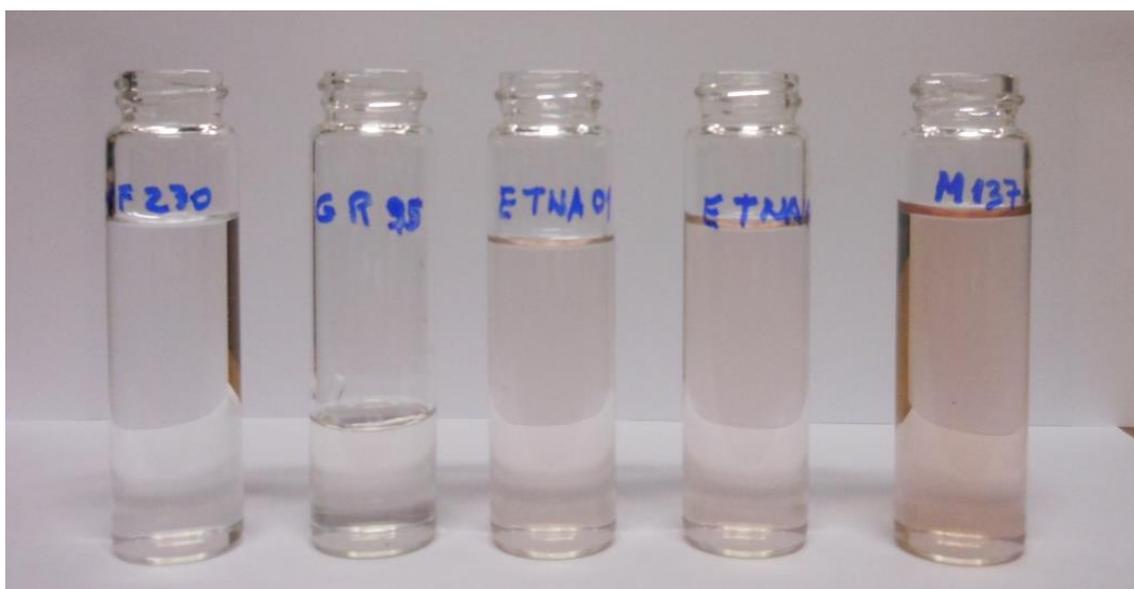


Figura 65 – Aparência visual dos permeados. A partir da esquerda, permeados das membranas NF270, GR95PP, ETNA01PP, ETNA10PP e da membrana M137 (usado como alimentação da UF/NF).

A Figura 66 reporta a atividade antioxidante dos permeados obtidos a partir do tratamento do efluente da 2ª safra da safra de 2013. É sabido que a atividade antioxidante do efluente estudado está relacionada ao teor de antocianinas e polifenóis totais, de modo que o permeado da membrana M137 (alimentação do sistema de UF/NF) possui a maior atividade antioxidante. Em contrapartida, o permeado da membrana NF270 possui uma atividade antioxidante muito baixa, fato atribuído a esta membrana, nas

condições operacionais adotadas neste estudo, apresentar rejeição a polifenóis superior a 92% e total rejeição a antocianinas. Portanto, o permeado da membrana M137 poderia ser submetido à nanofiltração com a membrana NF270 para se obter um concentrado com uma elevada atividade antioxidante. Estes resultados vão ao encontro do que é reportado na literatura, visto que, com essa mesma membrana de nanofiltração (NF270), CONIDI *et al.* (2015) obtiveram permeados com uma baixa atividade antioxidante, cerca de 1 mM equivalente a trolox, a partir de um efluente gerado na produção de conservas de alcachofras.

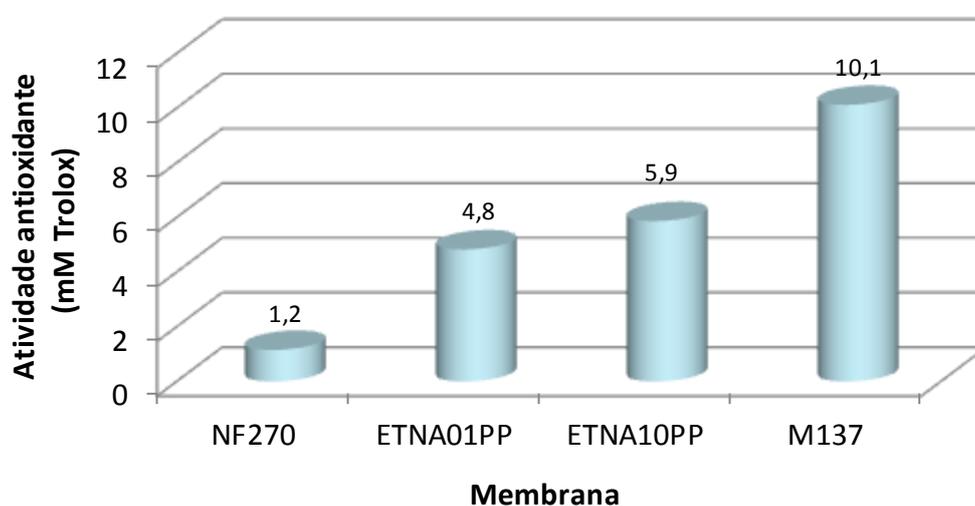


Figura 66 – Atividade antioxidante dos permeados das membranas de NF, UF e MF.

6. DISCUSSÃO GERAL

Ao longo do trabalho, foram avaliados efluentes vinícolas gerados na primeira e segunda trasfega da produção de vinhos tintos. Estes efluentes foram submetidos a diferentes pré-tratamentos como sedimentação e filtração, avaliando-se também a influência de diluições destes efluentes previamente a filtrações. Na sequência, com a finalidade de propor um processo capaz de recuperar e fracionar polifenóis e polissacarídeos, diferentes membranas de MF, UF e NF foram estudadas.

Apesar dos efluentes da primeira trasfega possuírem maiores teores de polifenóis e polissacarídeos que os efluentes da segunda trasfega, os efluentes da primeira trasfega apresentam uma grande estabilidade coloidal impossibilitando a sedimentação sem adição de coagulantes e floculantes. Por outro lado, com um simples ajuste de pH nos efluentes da segunda trasfega obteve-se elevadas remoções de turbidez e SST, bem como de polifenóis e polissacarídeos, possibilitando a utilização desse clarificado como alimentação de PSMs.

Na integração da sedimentação com a ultrafiltração, com a membrana GR95PP, obteve-se uma maior produtividade na UF quando foi utilizado o clarificado da sedimentação em pH 3,6 como alimentação da UF. Este fato pode ser atribuído à presença de grandes estruturas coloidais no efluente clarificado em pH 3,6, minimizando a colmatação da membrana. Nas melhores condições operacionais, o processo integrado sedimentação-UF, com a membrana GR95PP, proporcionou a recuperação de cerca de 2% dos polifenóis no permeado, isso quando comparado ao teor de polifenóis no efluente bruto. Com a finalidade de aumentar o percentual de recuperação de polifenóis e polissacarídeos, outros pré-tratamentos foram avaliados.

O pré-tratamento por filtração a vácuo também proporcionou uma redução na carga contaminante do efluente e melhorou a produtividade dos PSMs, de modo que o aumento de produtividade dos PSMs foi mais pronunciado quando diluições, com água deionizada, foram associadas às filtrações. Em contrapartida, durante as operações de filtração foram perdidos cerca de 30% dos polifenóis, obtendo-se as menores perdas com as maiores diluições dos efluentes.

Dentre os pré-tratamentos estudados, as maiores recuperações dos compostos de interesse (polifenóis e polissacarídeos), em ordem decrescente, foram: diluição + filtração > filtração >> sedimentação. Portanto, a fim de maximizar a recuperação destes

compostos nos permeados, o emprego de diluições do efluente para posterior tratamento por PSMs mostra-se como sendo o mais adequado.

Nas MF, os maiores fluxos bem como as maiores recuperações de soluto no permeado foram obtidos com as maiores diluições do efluente da 2ª trasfega. Nas melhores condições operacionais, efluente diluído 10 vezes V/V e PTM de 0,5 bar, foi possível atingir um FCV de 7,8 e manter o fluxo de permeado em $23 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, resultando na recuperação de 21% dos polifenóis no permeado. Isso representa um vultoso incremento na recuperação de polifenóis face aos 2% obtidos com o processo integrado de sedimentação-UF.

Os permeados dos processos integrados sedimentação-UF e diluição-MF foram objeto de estudo para avaliar a possibilidade de concentração e fracionamento de polifenóis e polissacarídeos. Foram avaliadas quatro membranas de UF e três de NF. As membranas de NF apresentaram rejeições superiores a 92% de polifenóis e 99% dos polissacarídeos. Por outro lado, as membranas de UF apresentaram elevadas rejeições a polissacarídeos e moderadas rejeições a polifenóis, mostrando uma grande capacidade de fracionamento dos polifenóis e polissacarídeos, de tal modo que esta capacidade de fracionamento esteve associada à queda no coeficiente de rejeição à sacarose apresentado pelas membranas. Portanto, com qualquer uma das quatro membranas de UF estudadas (CA400-28, GR95PP, ETNA01PP e ETNA10PP) seria possível obter um concentrado rico em polissacarídeos e um permeado enriquecido com polifenóis.

Dentro das condições utilizadas neste trabalho (PTM, concentração de soluto na alimentação, vazão de recirculação, temperatura), o modelo das resistências em série foi utilizado para identificar os fenômenos envolvidos na perda de produtividade em termos de fluxo de permeado nas operações de UF e NF. Verificou-se que as membranas de NF não apresentaram *fouling* e a resistência atribuída à polarização de concentração sempre foi inferior à resistência intrínseca da membrana. Por outro lado, nas ultrafiltrações, a resistência atribuída à polarização de concentração contribuiu com 25-38% da resistência total, mas a resistência atribuída ao *fouling* (R_f) sempre foi a maior, indicando que o *fouling* foi o principal fenômeno responsável pela perda de produtividade nestas operações. Além disso, também foi mostrado que estes fenômenos podem ser mitigados aumentando a vazão de recirculação da alimentação e trabalhando a baixas pressões. Salienta-se que o *fouling* sempre foi de natureza reversível, uma vez que, após a limpeza das membranas, a permeabilidade hidráulica foi recuperada.

Por fim, com base nos estudos com diferentes tipos de efluentes, pré-tratamentos, tipos de membranas e condições operacionais, na Figura 67 é apresentado um processo integrado baseado em PSMs para a recuperação e fracionamento de polifenóis e polissacarídeos.

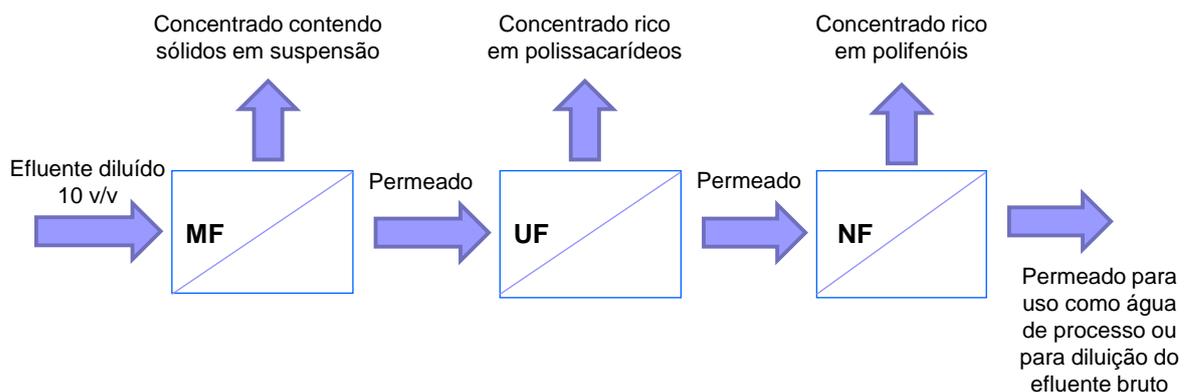


Figura 67 – Processo integrado para a recuperação dos polifenóis e polissacarídeos presentes nos efluentes gerados na segunda trasfega da produção de vinhos tintos.

Basicamente, no processo apresentado na Figura 67, dilui-se 10 vezes V/V o efluente da segunda trasfega da produção de vinhos tintos para diminuir a carga de sólidos e aumentar a produtividade; a MF pode ser conduzida com membranas com poro de 0,2 a 0,5 μm e FCV em torno de 7 a 8, representando uma recuperação de 80-90% do volume inicial como permeado, o qual contém cerca de 20% dos polifenóis; polifenóis e polissacarídeos podem ser separados com UF, onde, dentre as membranas de UF, a ETNA10PP apresentou boa capacidade de fracionamento, os maiores fluxos de permeado bem como menores incidências de polarização de concentração e *fouling*; e, a NF270 apresentou rejeições superiores a 92% de polifenóis e 99% dos polissacarídeos, podendo ser utilizada para concentrar as macromoléculas que permeiam a UF. Portanto, este processo resulta em quatro correntes: concentrado da MF, concentrado da UF, concentrado e permeado da NF.

O concentrado da MF é carregado em sólidos em suspensão, sendo necessário ser submetido a outro tratamento; o permeado da NF é passível de ser usado como água de reuso; sendo os concentrados da UF (rico em polissacarídeos) e da NF (rico em polifenóis) os principais produtos deste processo. Estes produtos necessitam de estudos complementares

para identificar se há necessidade da adoção de algum tratamento complementar antes da sua utilização como matéria-prima em indústrias do setor farmacêutico e de cosméticos.

A implementação do processo apresentado na Figura 67 representa uma inovação para a valorização dos efluentes vinícolas, com destaque à recuperação de polifenóis através de um processo sustentável, com baixo índice de impacto ambiental, em função da ausência dos solventes tóxicos normalmente empregados nos processos convencionais de extração de compostos fenólicos.

7. CONCLUSÕES

Os resultados, da presente pesquisa conduzem às seguintes conclusões:

- i. Os efluentes da 1ª e 2ª trasfegas, oriundos da produção de vinhos tintos, apresentam elevadas concentrações de polifenóis e polissacarídeos, qualificando-os como uma fonte atrativa e de baixo custo para a recuperação destes compostos;
- ii. Os efluentes da 1ª trasfega são uma ordem de grandeza mais concentrados que os da 2ª trasfega, apresentando uma elevada estabilidade coloidal, de modo que, apenas por meio de ajuste de pH a sedimentação demonstrou ser ineficaz. Por outro lado, a sedimentação foi eficiente no tratamento dos efluentes da 2ª trasfega, onde em pH ótimo para sedimentação, ou seja, em pH 5,4 obteve-se remoções de sólidos em suspensão e turbidez superiores a 84%;
- iii. Diluições do efluente foram importantes e maiores fatores de diluição proporcionaram maiores percentuais de recuperação de polifenóis e polissacarídeos nos filtrados e permeados. Este fato pode estar relacionado às interações intermoleculares entre polifenóis e polissacarídeos, facilitando a solubilização dos polifenóis em água, e assim, aumentando sua recuperação nos filtrados e permeados;
- iv. O pré-tratamento por filtração a vácuo com papel filtro proporcionou um aumento nos fluxos de permeado durante a microfiltração. Contudo, mais de 30% dos polifenóis e dos polissacarídeos são perdidos no filtro;
- v. Durante as operações de microfiltração em modo de recirculação total, com as membranas V0.2 e MFP5, com as soluções (efluentes) mais carregadas, o fluxo de permeado não aumentou com o aumento da pressão transmembrana, na faixa de pressões estudada, 0,3-1,0 bar. Por outro lado, com o efluente diluído há um aumento linear do fluxo de permeação com o aumento da PTM. Ademais, a membrana com maior tamanho de poro, ou seja, a membrana MFP5, teve fluxos menores e, conseqüentemente, o *fouling* foi mais severo;

- vi. A microfiltração em modo de concentração apresentou alta produtividade, atingindo fluxos de permeação de $23 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ no fator de concentração volumétrico de 7,8. Sob estas condições, 21% dos polifenóis e 5,4% dos polissacarídeos foram recuperados na corrente de permeado;
- vii. As membranas de ultrafiltração e nanofiltração, avaliadas ao longo do trabalho (instalações B e D), demonstraram padrões muito distintos em termos de fluxos de permeação e coeficientes de rejeição, tanto nos ensaios com o permeado da GR95PP como naqueles com o permeado da M137. A investigação dos fenômenos envolvidos na perda de produtividade, em termos de fluxo de permeado, nas operações de UF e NF indicou a ocorrência de polarização de concentração. Nas membranas de UF, além de polarização de concentração também foi constatado *fouling* reversível. Além disso, nas operações de UF, a resistência provocada pela polarização de concentração (R_{pc}) representou 25-38% da resistência total (R_{tot}), enquanto que a resistência atribuída ao *fouling* (R_f) representou 42-60%, demonstrando que o *fouling* foi o principal fenômeno envolvido na perda de produtividade destas operações. Também foi mostrado que trabalhando a baixas pressões e com maiores vazões de recirculação da alimentação estes fenômenos podem ser evitados ou minimizados.
- viii. As membranas de UF estudadas (CA 400-28, GR95PP, ETNA01PP e ETNA10PP) mostraram grande capacidade de fracionamento de polifenóis e polissacarídeos, de modo que a maior parcela dos polissacarídeos é retida pelas membranas enquanto que os polifenóis preferencialmente permeiam estas membranas. Dentre elas, destaca-se a ETNA10PP, pois além de grande capacidade de fracionamento, também apresentou o permeado com a maior atividade antioxidante, os maiores fluxos de permeado e as menores resistências à polarização de concentração e *fouling*.
- ix. Dentre as membranas de NF avaliadas, a membrana NF270 teve o melhor desempenho, pois apesar de apresentar valor de R_{pc} superior aos encontrados com as membranas CA 400-22 e CA 400-26, a NF270 exibiu a maior rejeição a polifenóis (superior a 92%), total rejeição a antocianinas e um permeado com baixa atividade antioxidante. Essas considerações apontam a NF270 com a mais adequada para a concentração dos compostos antioxidantes.

- x. Por fim, através do presente trabalho, foi possível desenvolver um processo integrado baseado unicamente em PSMs para a recuperação e fracionamento de polifenóis e polissacarídeos dos efluentes gerados na segunda trasfega da produção de vinhos tintos. Em tal processo, cerca de 20% dos polifenóis e 5% dos polissacarídeos são recuperados no permeado da microfiltração. Essas macromoléculas, contidas no permeado da microfiltração, podem ser fracionadas por ultrafiltração, sendo o concentrado da ultrafiltração rico em polissacarídeos e o permeado rico em polifenóis. Os polifenóis podem então ser concentrados por nanofiltração.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A recuperação de polifenóis e polissacarídeos de efluentes vinícolas empregando um processo integrado baseado em PSMs possui um grande potencial para ser aplicada em larga escala. Entretanto, necessita de mais estudos para uma possível implementação. Nesse sentido, seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Identificação e quantificação dos principais polifenóis presentes nos efluentes e nos permeados, para poder aprofundar os estudos sobre as interações membrana-soluto;
- Realização de experimentos em escala piloto, em modo de concentração, usando uma cascata de membranas, onde o permeado de uma determinada membrana é utilizado como alimentação da outra;
- Testar outras configurações de módulos de membranas como os tubulares, por exemplo, a fim de melhorar a transferência de massa e aumentar a produtividade;
- Avaliar a utilização da diafiltração a fim de aumentar a produtividade em termos de fluxo de permeado bem como aumentar a recuperação de solutos;
- Efetuar experimentos de filtração com membranas, com atmosfera controlada sem a presença de oxigênio, a fim de evitar a degradação das antocianinas e avaliar se há aumento da atividade antioxidante das amostras;
- Testes utilizando o permeado, com as melhores propriedades, em cosméticos e avaliação das propriedades dos cosméticos;
- Baseado nos experimentos em escala piloto, fazer uma avaliação econômica do produto final: permeado testado nos cosméticos.

9. PUBLICAÇÕES ORIGINADAS A PARTIR DA TESE

9.1. ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Giacobbo, A.; do Prado, J. M.; Meneguzzi, A.; Bernardes, A. M.; Pinho, M. N. Microfiltration for the recovery of polyphenols from winery effluents. *Separation and Purification Technology*, v. 143, p. 12-18, 2015.

Giacobbo, A.; Bernardes, A. M.; Pinho, M. N. Nanofiltration for the recovery of low molecular weight polysaccharides and polyphenols from winery effluents. *Separation Science and Technology*, v. 48, p. 2523-2530, 2013.

Giacobbo, A.; Oliveira, M.; Duarte, E.C.N.F.; Mira, H. M. C.; Ferreira, J. Z.; Bernardes, A. M.; de Pinho, M. N. Ultrafiltration based process for the recovery of polysaccharides and polyphenols from winery effluents. *Separation Science and Technology*. v. 48, p. 438-444, 2013.

9.2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Giacobbo, A.; Bernardes, A. M.; Pinho, M. N. Membrane-Based Process for the Recovery of Value-Added by-products from Winery Effluents. In: *Membrane Processes for Industrial Pollution Control with Water and Products Recovery*, Lisbon, Portugal, 2013.

Giacobbo, A.; Bernardes, A. M.; Pinho, M. N. Ultrafiltration/Nanofiltration for Polyphenols Recovery in Winery Effluents. In: *II Simpósio de Processos de Separação com Membranas*, Rio de Janeiro, 2013.

Giacobbo, A.; Oliveira, M.; Duarte, E.; Mira, H. M. C.; Ferreira, J. Z.; Bernardes, A. M.; Pinho, M. N. Treatment of winery effluents. In: *VIII congresso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membranas*, Salta, Argentina, 2012.

Giacobbo, A.; Oliveira, M.; Duarte, E.; Ferreira, J. Z.; Bernardes, A. M.; Pinho, M. N. Ultrafiltration based process for winery effluents treatment. In: *Water Treatment and Reuse III and Water-Energy Nexus*, Cancun, México, 2012.

Giacobbo, A.; Oliveira, M.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z.; Duarte, E.; Pinho, M. N. Development of a membrane based process to improve winery wastewater treatment. In: *ICOM 2011, International Congress on Membranes and Membrane Processes*, Amsterdam, Holanda, 2011.

10. REFERÊNCIAS

- ALASALVAR, C.; KARAMAĆ, M.; KOSIŃSKA, A.; RYBARCZYK, A.; SHAHIDI, F.; AMAROWICZ, R. Antioxidant Activity of Hazelnut Skin Phenolics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 4645-4650, 2009.
- ALONSO, Á. M.; GUILLÉN, D. A.; BARROSO, C. G.; PUERTAS, B.; GARCÍA, A. Determination of Antioxidant Activity of Wine Byproducts and Its Correlation with Polyphenolic Content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 21, p. 5832-5836, 2002.
- ANASTASIADI, M.; PRATSINIS, H.; KLETSAS, D.; SKALTSOUNIS, A.-L.; HAROUTOUNIAN, S. A. Bioactive non-coloured polyphenols content of grapes, wines and vinification by-products: Evaluation of the antioxidant activities of their extracts. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 805-813, 2010.
- ARFI, V.; BAGOUDOU, D.; KORBOULEWSKY, N.; BOIS, G. Initial efficiency of a bamboo grove-based treatment system for winery wastewater. **Desalination**, v. 246, n. 1-3, p. 69-77, 2009.
- BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R. W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1-2, p. 42-69, 2006.
- BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2nd ed. California: Wiley Online Library, 2004.
- BARCIA, M. T.; PERTUZATTI, P. B.; GÓMEZ-ALONSO, S.; GODOY, H. T.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Phenolic composition of grape and winemaking by-products of Brazilian hybrid cultivars BRS Violeta and BRS Lorena. **Food Chemistry**, v. 159, n. 0, p. 95-105, 2014.
- BENÍTEZ, F. J.; ACERO, J. L.; LEAL, A. I. Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 3, p. 354-364, 2006.
- BHISE, S.; KAUR, A.; GANDHI, N.; GUPTA, R. Antioxidant property and health benefits of grape byproducts. **Journal of Postharvest Technology**, v. 2, n. 1, p. 1-11, 2014.
- BIMPILAS, A.; TSIMOGIANNIS, D.; BALTA-BROUMA, K.; LYMPEROPOULOU, T.; OREOPOULOU, V. Evolution of phenolic compounds and metal content of wine during alcoholic fermentation and storage. **Food Chemistry**, v. 178, n. 0, p. 164-171, 2015.
- BOULET, J. C.; WILLIAMS, P.; DOCO, T. A Fourier transform infrared spectroscopy study of wine polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 1, p. 79-85, 2007.
- BUETEHRN, S.; CARSTENSEN, F.; WINTGENS, T.; MELIN, T.; VOLMERING, D.; VOSSENKAUL, K. Permeate flux decline in cross-flow microfiltration at constant pressure. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 985-990, 2010.

BUSTAMANTE, M. A.; MORAL, R.; PAREDES, C.; PÉREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J.; PÉREZ-MURCIA, M. D. Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 372-380, 2008.

CABRITA, L.; FOSSEN, T.; ANDERSEN, Ø. M. Colour and stability of the six common anthocyanidin 3-glucosides in aqueous solutions. **Food Chemistry**, v. 68, n. 1, p. 101-107, 2000.

CABRITA, M. J.; RICARDO-DA-SILVA, J.; LAUREANO, O. Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos. In: I Seminário Internacional de Vitivinicultura, 2003. Ensenada, México. p. 61-100.

CASSANO, A.; CONIDI, C.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248–249, n. 0, p. 185-193, 2013.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. D. L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; RODRÍGUEZ, J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859-871, 2009.

CATARINO, I.; MINHALMA, M.; BEAL, L. L.; MATEUS, M.; DE PINHO, M. N. Assessment of saccharide fractionation by ultrafiltration and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 312, n. 1–2, p. 34-40, 2008.

CHABEAUD, A.; VANDANJON, L.; BOURSEAU, P.; JAOUEN, P.; GUÉRARD, F. Fractionation by ultrafiltration of a saithe protein hydrolysate (*Pollachius virens*): Effect of material and molecular weight cut-off on the membrane performances. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 3, p. 408-414, 2009.

CHEN, G.-T.; MA, X.-M.; LIU, S.-T.; LIAO, Y.-L.; ZHAO, G.-Q. Isolation, purification and antioxidant activities of polysaccharides from *Grifola frondosa*. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 61-66, 2012.

CHRISTEN, E. W.; QUAYLE, W. C.; MARCOUX, M. A.; ARIENZO, M.; JAYAWARDANE, N. S. Winery wastewater treatment using the land filter technique. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 8, p. 1665-1673, 2010.

CONIDI, C.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. A membrane-based study for the recovery of polyphenols from bergamot juice. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 182-190, 2011.

CONIDI, C.; RODRIGUEZ-LOPEZ, A. D.; GARCIA-CASTELLO, E. M.; CASSANO, A. Purification of artichoke polyphenols by using membrane filtration and polymeric resins. **Separation and Purification Technology**, v. 144, n. 0, p. 153-161, 2015.

CRISTOFOLI, K. **Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivados com fotoestabilizantes para a proteção de espumantes rose**. 2012. 132 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

CUEVAS-VALENZUELA, J.; GONZÁLEZ-ROJAS, Á.; WISNIAK, J.; APELBLAT, A.; PÉREZ-CORREA, J. R. Solubility of (+)-catechin in water and water-ethanol mixtures within the temperature range 277.6–331.2 K: Fundamental data to design polyphenol extraction processes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 382, n. 0, p. 279-285, 2014.

CURVELO-GARCIA, A. S. **Controlo de qualidade dos vinhos: química enológica, métodos analíticos**. Lisboa: Instituto da Vinha e do Vinho, 1988.

DA SILVA, L. M. L. R. Caracterização dos subprodutos da vinificação. **Millenium**, v. 28, p. 123-133, 2003.

DE FREITAS, V.; CARVALHO, E.; MATEUS, N. Study of carbohydrate influence on protein-tannin aggregation by nephelometry. **Food Chemistry**, v. 81, n. 4, p. 503-509, 2003.

DE MELLO, L. M. R. **Viticultura Brasileira: Panorama 2012**. Bento Gonçalves: EMBRAPA/CNPV, 5 p. (Comunicado Técnico, 137) 2013.

DE SOUSA, M. B.; DE PINHO, M. N.; DOS SANTOS, P. C. Ultrafiltration for the separation/isolation of the polysaccharides of grape must. In: 34th World Congress of Vine and Wine, 2011. Porto, Portugal. p. 2.

DE SOUSA, M. B.; DE PINHO, M. N.; DOS SANTOS, P. C. The role of polysaccharides on the grape must ultrafiltration performance. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 29, n. 1, p. 16-27, 2014.

DE SOUSA, M. I. T. G. M. B. **Role of grape must polysaccharides in fouling of ultrafiltration membranes**. 2013. 209 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Instituto Superior Técnico - Universidade de Lisboa, Lisboa.

DEVESA-REY, R.; VECINO, X.; VARELA-ALENDE, J. L.; BARRAL, M. T.; CRUZ, J. M.; MOLDES, A. B. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. **Waste Management**, v. 31, n. 11, p. 2327-2335, 2011.

DÍAZ-REINOSO, B.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, N.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJO, J. C. Recovery of antioxidants from industrial waste liquors using membranes and polymeric resins. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 1, p. 127-133, 2010.

DOCO, T.; VUCHOT, P.; CHEYNIER, V.; MOUTOUNET, M. Structural Modification of Wine Arabinogalactans during Aging on Lees. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 54, n. 3, p. 150-157, 2003.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

EATON, A. D.; FRANSON, M. A. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater: prepared and published jointly by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation ; joint editorial board**,

Andrew D. Eaton ... [et al.] ; managing editor, Mary Ann H. Franson. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

ECHAVARRÍA, A. P.; TORRAS, C.; PAGÁN, J.; IBARZ, A. Fruit Juice Processing and Membrane Technology Application. **Food Engineering Reviews**, v. 3, n. 3-4, p. 136-158, 2011.

FERNANDES, V. M. G. **Estudo numérico e experimental de escoamentos e transferência de massa em módulos enrolados em espiral para nanofiltração e osmose inversa.** 2000. 367 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal.

FERRI, F.; BERTIN, L.; SCOMA, A.; MARCHETTI, L.; FAVA, F. Recovery of low molecular weight phenols through solid-phase extraction. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 994-1001, 2011.

FLAMINI, R. Mass spectrometry in grape and wine chemistry. Part I: Polyphenols. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 22, n. 4, p. 218-250, 2003.

FOGAÇA, A. **Compostos fenólicos em uvas e vinhos tintos da variedade Merlot.** 2012. 93 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

GALANAKIS, C. M.; MARKOULI, E.; GEKAS, V. Recovery and fractionation of different phenolic classes from winery sludge using ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 107, n. 0, p. 245-251, 2013.

GARCIA-CASTELLO, E.; CASSANO, A.; CRISCUOLI, A.; CONIDI, C.; DRIOLI, E. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. **Water Research**, v. 44, n. 13, p. 3883-3892, 2010.

GILEWICZ-ŁUKASIK, B.; KOTER, S.; KURZAWA, J. Concentration of anthocyanins by the membrane filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 3, p. 418-424, 2007.

GINJOM, I.; D'ARCY, B.; CAFFIN, N.; GIDLEY, M. Phenolic compound profiles in selected Queensland red wines at all stages of the wine-making process. **Food Chemistry**, v. 125, n. 3, p. 823-834, 2011.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. In: (Ed.). **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, Inc., 2001. p.

GONÇALVES, F.; FERNANDES, C.; DE PINHO, M. N. White wine clarification by micro/ultrafiltration: effect of removed colloids in tartaric stability. **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, n. 0, p. 423-429, 2001.

GONÇALVES, F. M. D. S. **Optimização da clarificação e estabilização tartárica de vinhos por processos de membranas: Influência das macromoléculas e da composição iónica.** 2003. 204 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, UTL, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

GRAEBIN, N. G. **Recuperação de compostos bioativos de bagaço de uva por cultivos fúngicos em estado sólido comparado ao método de extração sólido-sólido**. 2014. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande do Sul

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAJJI, F.; KUNZ, B.; WEISSBRODT, J. Polymer incompatibility as a potential tool for polyphenol recovery from olive mill wastewater. **Food Chemistry**, v. 156, n. 0, p. 23-28, 2014.

HAN, S.-S.; BAE, T.-H.; JANG, G.-G.; TAK, T.-M. Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 2393-2400, 2005.

HASHIM, S. N. N. S.; SCHWARZ, L. J.; BOYSEN, R. I.; YANG, Y.; DANYLEC, B.; HEARN, M. T. W. Rapid solid-phase extraction and analysis of resveratrol and other polyphenols in red wine. **Journal of Chromatography A**, v. 1313, n. 0, p. 284-290, 2013.

HWANG, K.-J.; LIAO, C.-Y.; TUNG, K.-L. Effect of membrane pore size on the particle fouling in membrane filtration. **Desalination**, v. 234, n. 1-3, p. 16-23, 2008.

IBRAVIN. Produção de vinhos e derivados. 2014. Disponível em: < <http://www.ibravin.org.br/public/upload/statistics/1426615141.pdf> >. Acesso em: 07 jul. 2015.

IGNAT, I.; VOLF, I.; POPA, V. I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1821-1835, 2011.

JACKSON, R. S. Chemical constituents of grapes and wine. In: JACKSON, R. S. (Ed.). **Wine Science**. 2nd ed., San Diego: Academic Press, 2000. cap. 6, p. 232-280.

JANKOWIAK, L.; KANTZAS, N.; BOOM, R.; VAN DER GOOT, A. J. Isoflavone extraction from okara using water as extractant. **Food Chemistry**, v. 160, n. 0, p. 371-378, 2014.

JIA, X.; DING, C.; YUAN, S.; ZHANG, Z.; CHEN, Y. E.; DU, L.; YUAN, M. Extraction, purification and characterization of polysaccharides from Hawk tea. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, n. 0, p. 319-324, 2014.

KALOGERAKIS, N.; POLITI, M.; FOTEINIS, S.; CHATZISYMEON, E.; MANTZAVINOS, D. Recovery of antioxidants from olive mill wastewaters: A viable solution that promotes their overall sustainable management. **Journal of Environmental Management**, v. 128, n. 0, p. 749-758, 2013.

KAMMERER, D.; CLAUS, A.; CARLE, R.; SCHIEBER, A. Polyphenol Screening of Pomace from Red and White Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 14, p. 4360-4367, 2004.

KAMMERER, D. R.; KAMMERER, J.; VALET, R.; CARLE, R. Recovery of polyphenols from the by-products of plant food processing and application as valuable food ingredients. **Food Research International**, v. 65, p. 2-12, 2014.

KUNST, B.; SOURIRAJAN, S. An approach to the development of cellulose acetate ultrafiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 18, n. 11, p. 3423-3434, 1974.

KY, I.; LORRAIN, B.; KOLBAS, N.; CROZIER, A.; TEISSEDE, P.-L. Wine by-Products: Phenolic Characterization and Antioxidant Activity Evaluation of Grapes and Grape Pomaces from Six Different French Grape Varieties **Molecules**, v. 19, n. 1, p. 482-506, 2014.

LARRAURI, J. A.; RUPÉREZ, P.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of Drying Temperature on the Stability of Polyphenols and Antioxidant Activity of Red Grape Pomace Peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 1390-1393, 1997.

LI, X.; SONG, H.; YAO, S.; JIA, C.; YANG, Y.; ZHU, W. Quantitative analysis and recovery optimisation of flavonoids and anthocyanins in sugar-making process of sugarcane industry. **Food Chemistry**, v. 125, n. 1, p. 150-157, 2011.

LIBRÁN, C. M.; MAYOR, L.; GARCIA-CASTELLO, E. M.; VIDAL-BROTOS, D. Polyphenol extraction from grape wastes: Solvent and pH effect. **Agricultural Sciences**, v. 4, n. 09, p. 56-62, 2013.

LIPNIZKI, F. Cross-flow membrane applications in the food industry. In: PEINEMANN, K.-V.; NUNES, S. P., *et al* (Ed.). **Membranes for food applications**, Weinheim: Willey-VCH, v. 3, 2010. cap. 1, p. 1-24.

LISBOA, C. G. S. **Possibilidades de uso de polissacarídeos de plantas extraídos de diferentes fontes, uma perspectiva de sustentabilidade**. 2008. 254 p. Tese (Doutorado em Biologia Celular e Estrutural). Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

LIU, J.; WILLFÖR, S.; XU, C. A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 5, n. 1, p. 31-61, 2015.

LOULI, V.; RAGOSSIS, N.; MAGOULAS, K. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 2, p. 201-208, 2004.

MACHADO, M. T. C.; MELLO, B. C. B. S.; HUBINGER, M. D. Study of alcoholic and aqueous extraction of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) natural antioxidants and extracts concentration by nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 450-457, 2013.

MAKRIS, D. P.; BOSKOU, G.; ANDRIKOPOULOS, N. K. Recovery of antioxidant phenolics from white vinification solid by-products employing water/ethanol mixtures. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2963-2967, 2007.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 79, n. 5, p. 727-747, 2004.

MARCATI, A.; URSU, A. V.; LAROCHE, C.; SOANEN, N.; MARCHAL, L.; JUBEAU, S.; DJELVEH, G.; MICHAUD, P. Extraction and fractionation of polysaccharides and B-phycoerythrin from the microalga *Porphyridium cruentum* by membrane technology. **Algal Research**, v. 5, n. 0, p. 258-263, 2014.

MATSUURA, T. **Synthetic membranes and membrane separation processes**. Florida: CRC press, 1993.

MELLO, B. C. B. S.; PETRUS, J. C. C.; HUBINGER, M. D. Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 4, p. 533-539, 2010.

MENA, P.; ASCACIO-VALDÉS, J. A.; GIRONÉS-VILAPLANA, A.; DEL RIO, D.; MORENO, D. A.; GARCÍA-VIGUERA, C. Assessment of pomegranate wine lees as a valuable source for the recovery of (poly)phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 145, n. 0, p. 327-334, 2014.

MENG, L.; LOZANO, Y.; BOMBARDA, I.; GAYDOU, E.; LI, B. Anthocyanin and Flavonoid Production from *Perilla frutescens*: Pilot Plant Scale Processing Including Cross-Flow Microfiltration and Reverse Osmosis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 4297-4303, 2006.

MIELE, A.; MIOLO, A. **O sabor do vinho**. 1. ed. Bento Gonçalves: Vinícola Miolo: Embrapa Uva e Vinho, 2003.

MINHALMA, L. M. **Síntese e otimização de processos de recuperação de águas residuais industriais com integração de ultrafiltração e nanofiltração**. 2001. 319 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

MINHALMA, M.; DE PINHO, M. N. Flocculation/Flotation/Ultrafiltration Integrated Process for the Treatment of Cork Processing Wastewaters. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 24, p. 4916-4921, 2001a.

MINHALMA, M.; DE PINHO, M. N. Tannic-membrane interactions on ultrafiltration of cork processing wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, n. 0, p. 479-488, 2001b.

MINHALMA, M.; DOMÍNGUEZ, J. R.; DE PINHO, M. N. Cork processing wastewaters treatment by an ozonation/ultrafiltration integrated process. **Desalination**, v. 191, n. 1-3, p. 148-152, 2006.

MONTALVO, S.; GUERRERO, L.; RIVERA, E.; BORJA, R.; CHICA, A.; MARTÍN, A. Kinetic evaluation and performance of pilot-scale fed-batch aerated lagoons treating winery wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3452-3456, 2010.

MONTEGGIA, L. O.; DE LUCCA, S. J. Outros processos de desinfecção. In: GONÇALVES, R. F. (Ed.). **Desinfecção de efluentes sanitários**, Rio de Janeiro: ABES, 2003. p.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer, 1996.

NAVE, F.; CABRITA, M. J.; DA COSTA, C. T. Use of solid-supported liquid–liquid extraction in the analysis of polyphenols in wine. **Journal of Chromatography A**, v. 1169, n. 1–2, p. 23-30, 2007.

NOVAKOSKI, D.; FREITAS, A. **Vinho: castas regiões produtoras e serviço**. Rio de Janeiro: Senac Nacional, 2003.

NÚÑEZ, V.; MONAGAS, M.; GOMEZ-CORDOVÉS, M. C.; BARTOLOMÉ, B. Vitis vinifera L. cv. Graciano grapes characterized by its anthocyanin profile. **Postharvest Biology and Technology**, v. 31, n. 1, p. 69-79, 2004.

OECHSLIN, R.; LUTZ, M. V.; AMADO, R. Pectic substances isolated from apple cellulosic residue structural characterisation of a new type of rhamnogalacturonan I. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 301-310, 2003.

OIV. International Code of Oenological Practices. Paris: Organization Internationale de la Vigne et du Vin, 334 p., 2014a. Disponível em: < http://www.gie.uchile.cl/pdf/GIE_legislacion/Codigo_practicas%20enologicas_2012.pdf >. Acesso em: 10 Jan. 2015.

OIV. State of the vitiviniculture world market. Paris: Organization Internationale de la Vigne et du Vin, 2 p., 2014b. Disponível em: < http://www.oiv.int/oiv/files/EN_Press_release_OIV_10_11_14.pdf >. Acesso em: 10 Jan. 2015.

OLIVEIRA, C. M.; FERREIRA, A. C. S.; DE FREITAS, V.; SILVA, A. M. S. Oxidation mechanisms occurring in wines. **Food Research International**, v. 44, n. 5, p. 1115-1126, 2011.

ORMAD, M. P.; MOSTEO, R.; IBARZ, C.; OVELLEIRO, J. L. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 1–2, p. 58-63, 2006.

PAPOUŠKOVÁ, B.; BEDNÁŘ, P.; HRON, K.; STÁVEK, J.; BALÍK, J.; MYJAVCOVÁ, R.; BARTÁK, P.; TOMÁNKOVÁ, E.; LEMR, K. Advanced liquid chromatography/mass spectrometry profiling of anthocyanins in relation to set of red wine varieties certified in Czech Republic. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 42, p. 7581-7591, 2011.

PARSONS, R. V.; CENKOWSKI, S.; SORENSEN, J. L.; BETA, T.; ARNTFIELD, S. D. Hemicellulose polysaccharide recovery from flax shive using alkaline solutions with sodium ethoxide pretreatment. **Industrial Crops and Products**, v. 44, n. 0, p. 165-170, 2013.

PARTAIN III, E. M. Industrially Important Polysaccharides. In: CRAVER, C. D. e CARRAHER JR., C. E. (Ed.). **Applied Polymer Science: 21st Century**. 1st ed., Kidlington: Elsevier, 2000. p. 303-323.

PATIL, G.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Integrated membrane process for the concentration of anthocyanin. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 4, p. 1233-1239, 2007.

PELLERIN, P.; DOCO, T.; VIDAL, S.; WILLIAMS, P.; BRILLOUET, J. M.; O'NEILL, M. A. Structural characterization of red wine rhamnogalacturonan II. **Carbohydrate Research**, v. 290, n. 2, p. 183-197, 1996.

PELLERIN, P.; VIDAL, S.; WILLIAMS, P.; BRILLOUET, J. Characterization of five type II arabinogalactan-protein fractions from red wine of increasing uronic acid content. **Carbohydrate Research**, v. 177, n. 1, p. 135-143, 1995.

PÉREZ-SERRADILLA, J. A.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from wine lees and spray-drying of the extract. **Food Chemistry**, v. 124, n. 4, p. 1652-1659, 2011.

PERSSON, K. M.; GEKAS, V.; TRÄGÅRDH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 2, p. 155-162, 1995.

PETROTOS, K. B.; GKOUTSIDIS, P. E.; KOKKORA, M. I.; GIANKIDOU, K. G.; TSAGKARELIS, A. G. A study on the kinetics of olive mill wastewater (OMWW) polyphenols adsorption on the commercial XAD4 macroporous resin. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 10-12, p. 2021-2029, 2012.

PINELO, M.; FABBRO, P. D.; MANZOCCO, L.; NUÑEZ, M. J.; NICOLI, M. C. Optimization of continuous phenol extraction from *Vitis vinifera* byproducts. **Food Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 109-117, 2005.

PINTO, P. C. R.; MOTA, I. F.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Membrane performance and application of ultrafiltration and nanofiltration to ethanol/water extract of Eucalyptus bark. **Separation and Purification Technology**, v. 132, n. 0, p. 234-243, 2014.

PIRRA, A. J. D. **Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da Região Demarcada do Douro**. 2005. 296 p. PhD Thesis (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal.

POMAR, F.; NOVO, M.; MASA, A. Varietal differences among the anthocyanin profiles of 50 red table grape cultivars studied by high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1094, n. 1-2, p. 34-41, 2005.

POUDEL, P. R.; MOCHIOKA, R.; BEPPU, K.; KATAOKA, I. Influence of temperature on berry composition of interspecific hybrid wine grape 'Kadainou R-1' (*Vitis ficifolia* var. ganebu x *V. vinifera* 'Muscat of Alexandria'). **Journal of Japanese Society of Horticultural Sciences**, v. 78, p. 169-174, 2009.

PROTAS, J. F. D. S.; CAMARGO, U. A. **Vitivinicultura brasileira: panorama setorial de 2010**. Brasília, DF: SEBRAE, 2011.

PROVENZI, G. **Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação**. 2005. 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Santa Catarina.

RÄDER, A. S. **Estudo teórico-experimental do processo de microfiltração de partículas de sílica em suspensão aquosa**. 2003. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS Rio Grande do Sul.

RADJENOVIĆ, J.; MATOŠIĆ, M.; MIJATOVIĆ, I.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology. In: BARCELÓ, D. e PETROVIC, M. (Ed.). **Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste**, Springer Berlin Heidelberg, v. 5, 2008. cap. 93, p. 37-101.

RESENDE, A.; CATARINO, S.; GERALDES, V.; DE PINHO, M. Separation and Purification by Ultrafiltration of White Wine High Molecular Weight Polysaccharides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 26, p. 8875-8879, 2013.

RESENDE, A. M. F. R. N. D. **Separação de polissacáridos em vinho branco**. 2011. 81 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

RIOU, V.; VERNHET, A.; DOCO, T.; MOUTOUNET, M. Aggregation of grape seed tannins in model wine—effect of wine polysaccharides. **Food Hydrocolloids**, v. 16, n. 1, p. 17-23, 2002.

ROCKENBACH, I. I.; SILVA, G. L. D.; RODRIGUES, E.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) variedades Tannat e Ancelota. **Ciência e Tecnologia de Alimentos (Campinas)**, v. 28, p. 238-244, 2008.

RODRIGUES, A. C.; OLIVEIRA, J. M.; OLIVEIRA, J. A.; PEIXOTO, J.; NOGUEIRA, R.; BRITO, A. G. Tratamento de efluentes vitivinícolas: uma caso de estudo na região dos vinhos verdes. **Revista Indústria e Ambiente**, v. 40, p. 20-25, 2006.

RODRIGUES, E. **Capacidade desativadora de espécies reativas de oxigênio e de nitrogênio por carotenóides e extrato de maná-cubiu**. 2012. 141 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RODRIGUES, E.; MARIUTTI, L. R. B.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoids and Phenolic Compounds from *Solanum sessiliflorum*, an Unexploited Amazonian Fruit, and Their Scavenging Capacities against Reactive Oxygen and Nitrogen Species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 12, p. 3022-3029, 2013.

ROSA, M. J. F. **Separação selectiva de compostos orgânicos de correntes aquosas por ultrafiltração e nanofiltração**. 1995. 407 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

ROSA SANTOS, F.; CATARINO, I.; GERALDES, V.; PINHO, M. N. Concentration and Rectification of Grape Must by Nanofiltration. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 59, n. 4, p. 446-450, 2008.

RUBILAR, M.; PINELO, M.; SHENE, C.; SINEIRO, J.; NUÑEZ, M. J. Separation and HPLC-MS Identification of Phenolic Antioxidants from Agricultural Residues: Almond Hulls and Grape Pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 25, p. 10101-10109, 2007.

RUIZ, A.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I.; VERGARA, C.; VON BAER, D.; ZAPATA, M.; HITSCHFELD, A.; OBANDO, L.; MARDONES, C. Anthocyanin profiles in south Patagonian wild berries by HPLC-DAD-ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 51, n. 2, p. 706-713, 2013.

RUSSO, C. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). **Journal of Membrane Science**, v. 288, n. 1–2, p. 239-246, 2007.

SAULNIER, L.; MERCEREAU, T.; VEZINHET, F. Mannoproteins from flocculating and non-flocculating *Saccharomyces cerevisiae* yeasts. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 54, n. 2, p. 275-286, 1991.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. ABES, 2001.

SEGARRA, I.; LAO, C.; LÓPEZ-TAMAMES, E.; DE LA TORRE-BORONAT, M. C. Spectrophotometric Methods for the Analysis of Polysaccharide Levels in Winemaking Products. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 46, n. 4, p. 564-570, 1995.

SELANI, M. M.; CONTRERAS-CASTILLO, C. J.; SHIRAHIGUE, L. D.; GALLO, C. R.; PLATA-OVIEDO, M.; MONTES-VILLANUEVA, N. D. Wine industry residues extracts as natural antioxidants in raw and cooked chicken meat during frozen storage. **Meat Science**, v. 88, n. 3, p. 397-403, 2011.

SEMINARIO, L.; ROZAS, R.; BÓRQUEZ, R.; TOLEDO, P. G. Pore blocking and permeability reduction in cross-flow microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 209, n. 1, p. 121-142, 2002.

SERRANO, L.; DE LA VARGA, D.; RUIZ, I.; SOTO, M. Winery wastewater treatment in a hybrid constructed wetland. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 5, p. 744-753, 2011.

SIMIRGIOTIS, M. J.; SCHMEDA-HIRSCHMANN, G. Determination of phenolic composition and antioxidant activity in fruits, rhizomes and leaves of the white strawberry (*Fragaria chiloensis* spp. *chiloensis* form *chiloensis*) using HPLC-DAD-ESI-MS and free radical quenching techniques. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, n. 6, p. 545-553, 2010.

SOUSA, C. A. **Tratamento termofílico aeróbio de efluente de máquina de papel utilizando biorreator a membranas**. 2008. 127 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SRIVASTAVA, R.; KULSHRESHTHA, D. K. Bioactive polysaccharides from plants. **Phytochemistry**, v. 28, n. 11, p. 2877-2883, 1989.

STREIT, K. F.; FERREIRA, J. Z.; BERNARDES, A. M.; DE PINHO, M. N. Ultrafiltration/Nanofiltration for the Tertiary Treatment of Leather Industry Effluents. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 24, p. 9130-9135, 2009.

SUN, B. S.; SPRANGER, M. I. Important role of polymeric polyphenols in Enology. In: 34th World Congress of Vine and Wine 2011. Porto, Portugal. p. 1-10.

VALLVERDÚ-QUERALT, A.; BOIX, N.; PIQUÉ, E.; GÓMEZ-CATALAN, J.; MEDINA-REMON, A.; SASOT, G.; MERCADER-MARTÍ, M.; LLOBET, J. M.; LAMUELA-RAVENTOS, R. M. Identification of phenolic compounds in red wine extract samples and zebrafish embryos by HPLC-ESI-LTQ-Orbitrap-MS. **Food Chemistry**, v. 181, n. 0, p. 146-151, 2015.

VANDANJON, L.; GRIGNON, M.; COUROIS, E.; BOURSEAU, P.; JAOUEN, P. Fractionating white fish fillet hydrolysates by ultrafiltration and nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 1, p. 36-44, 2009.

VIANA, P. Z. **Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos domésticos: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa**. 2004. 162 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro.

VIDAL, S.; WILLIAMS, P.; DOCO, T.; MOUTOUNET, M.; PELLERIN, P. The polysaccharides of red wine: total fractionation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 4, p. 439-447, 2003.

VUONG, Q. V.; HIRUN, S.; ROACH, P. D.; BOWYER, M. C.; PHILLIPS, P. A.; SCARLETT, C. J. Effect of extraction conditions on total phenolic compounds and antioxidant activities of Carica papaya leaf aqueous extracts. **Journal of Herbal Medicine**, v. 3, n. 3, p. 104-111, 2013.

WAGNER, J. **Membrane filtration handbook: Practical tips and hints**. 2nd ed. Minnetonka: Osmonics, 2001.

WATERS, E. J.; WALLACE, W.; TATE, M. E.; WILLIAMS, P. J. Isolation and partial characterization of a natural haze protective factor from wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 5, p. 724-730, 1993.

XIE, J.-H.; XIE, M.-Y.; SHEN, M.-Y.; NIE, S.-P.; LI, C.; WANG, Y.-X. Optimisation of microwave-assisted extraction of polysaccharides from Cyclocarya paliurus (Batal.) Iljinskaja using response surface methodology. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 8, p. 1353-1360, 2010.

YAPO, B. M.; LEROUGE, P.; THIBAUT, J.-F.; RALET, M.-C. Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 426-435, 2007.

YOU, Q.; CHEN, F.; SHARP, J. L.; WANG, X.; YOU, Y.; ZHANG, C. High-performance liquid chromatography–mass spectrometry and evaporative light-scattering detector to compare phenolic profiles of muscadine grapes. **Journal of Chromatography A**, v. 1240, n. 0, p. 96-103, 2012.

YU, R.; WANG, L.; ZHANG, H.; ZHOU, C.; ZHAO, Y. Isolation, purification and identification of polysaccharides from cultured *Cordyceps militaris*. **Fitoterapia**, v. 75, n. 7–8, p. 662-666, 2004.

ZONG, A.; CAO, H.; WANG, F. Anticancer polysaccharides from natural resources: A review of recent research. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1395-1410, 2012.

ANEXO A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NOS TRABALHOS REALIZADOS NO IST

As curvas de calibração (Figura 68 à Figura 79) apresentadas neste anexo foram utilizadas nos trabalhos realizados no IST (Portugal).

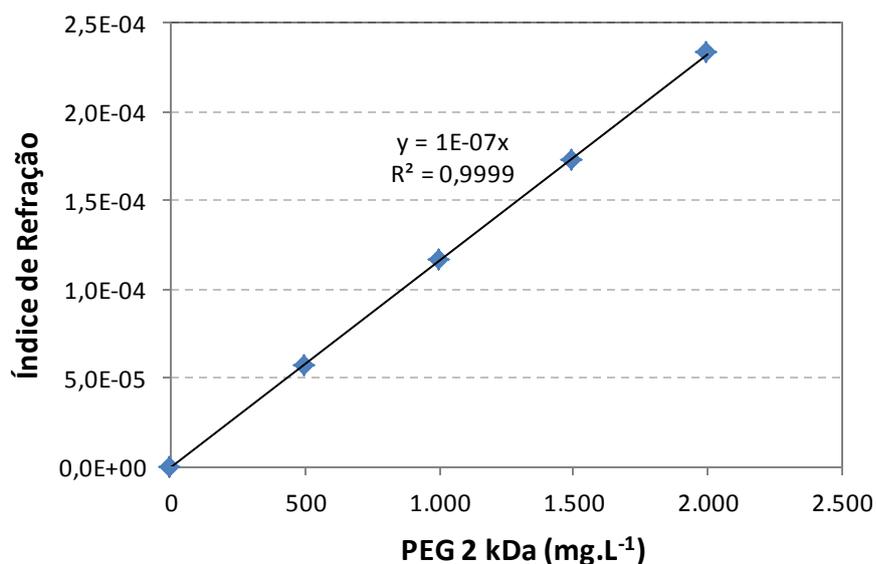


Figura 68 – Curva de calibração da concentração de PEG de 2 kDa vs índice de refração. Solução-mãe: 2.000 mg.L⁻¹.

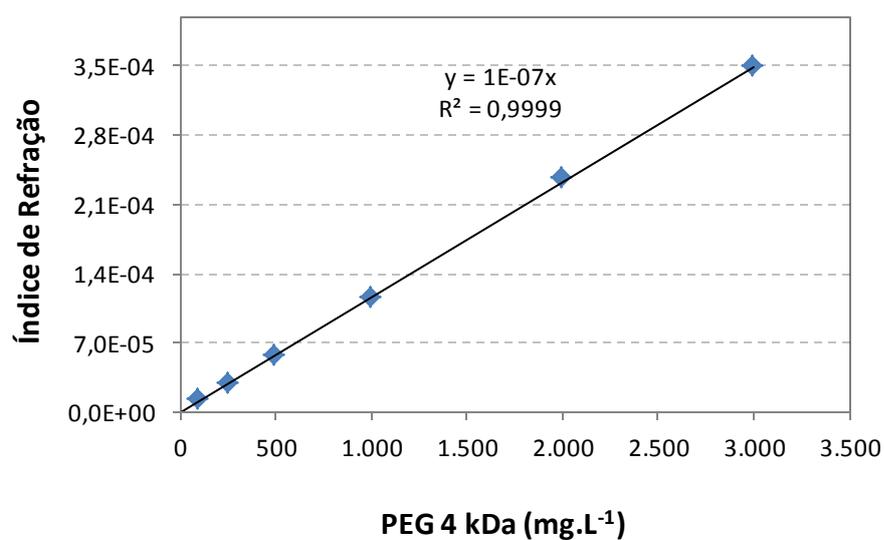


Figura 69 – Curva de calibração da concentração de PEG de 4 kDa vs índice de refração. Solução-mãe: 3.000 mg.L⁻¹.

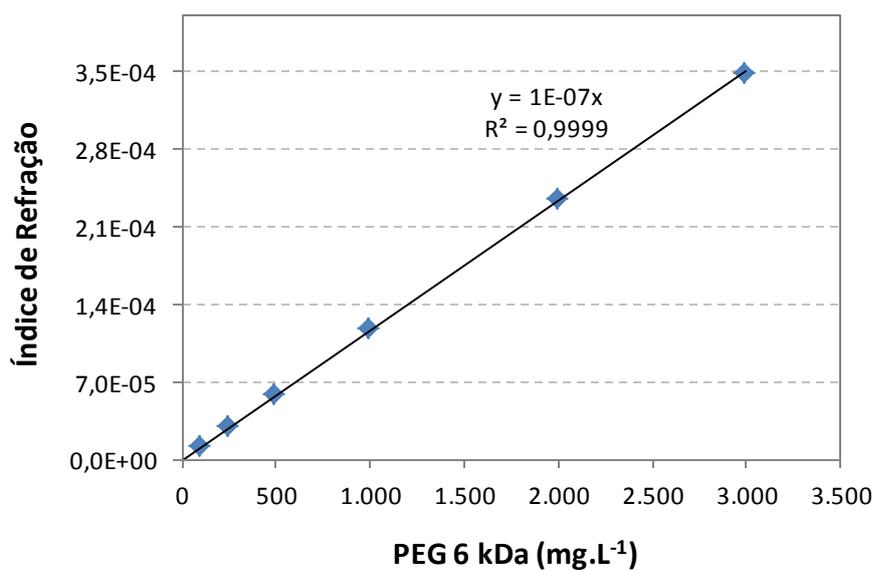


Figura 70 – Curva de calibração da concentração de PEG de 6 kDa vs índice de refração. Solução-mãe: 3.000 mg.L⁻¹.

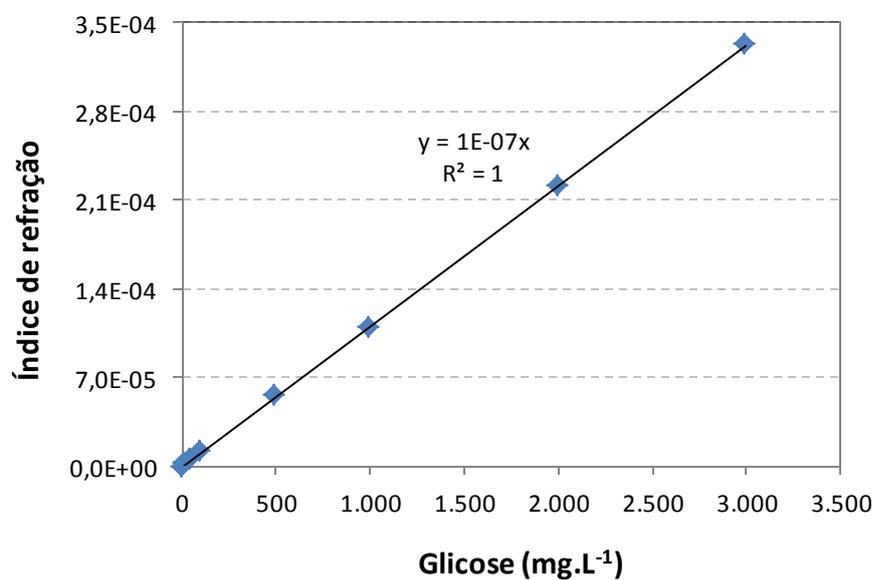


Figura 71 – Curva de calibração da concentração de glicose vs índice de refração. Solução-mãe: 3.000 mg.L⁻¹.

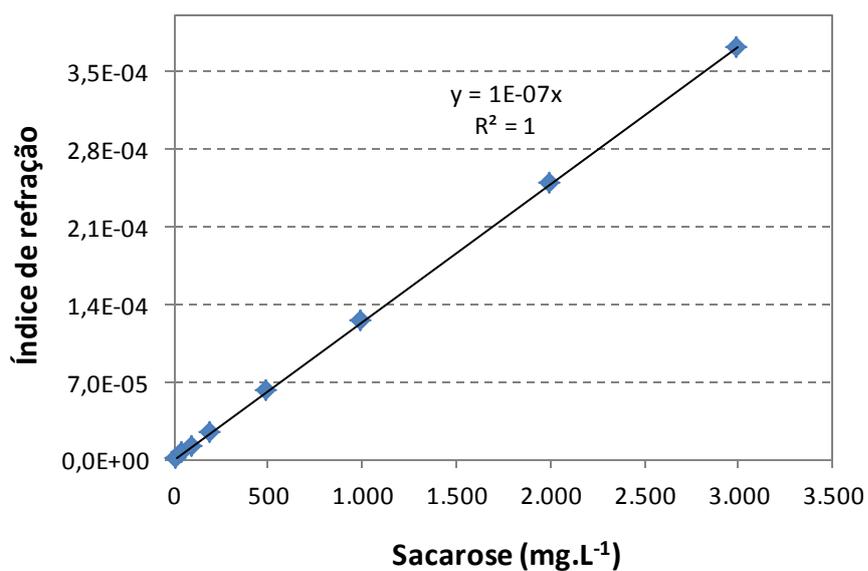


Figura 72 – Curva de calibração da concentração de sacarose vs índice de refração. Solução-mãe: 3.000 mg.L⁻¹

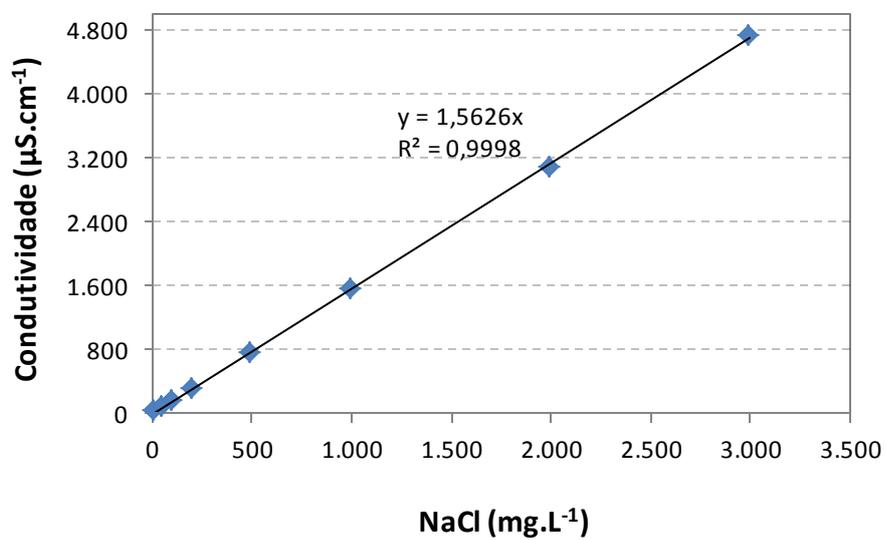


Figura 73 – Curva de calibração da concentração de cloreto de sódio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L⁻¹.

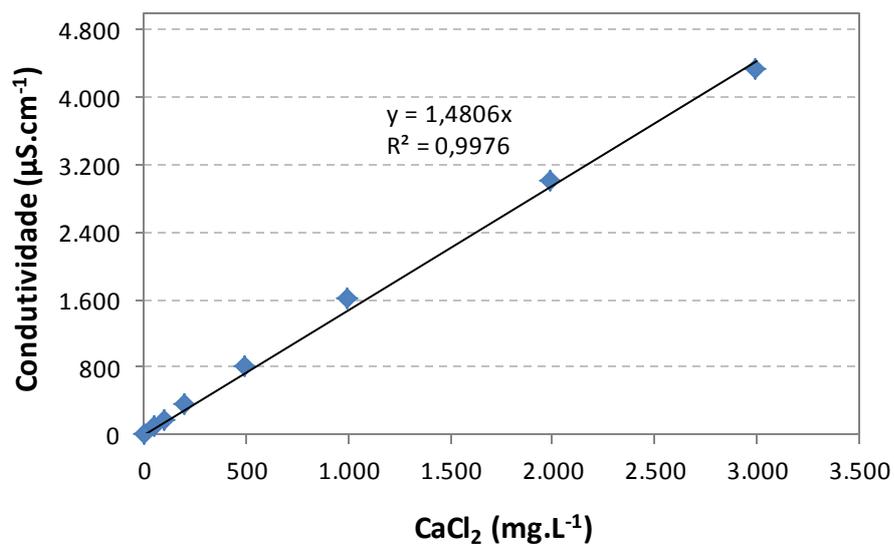


Figura 74 – Curva de calibração da concentração de cloreto de cálcio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L⁻¹.

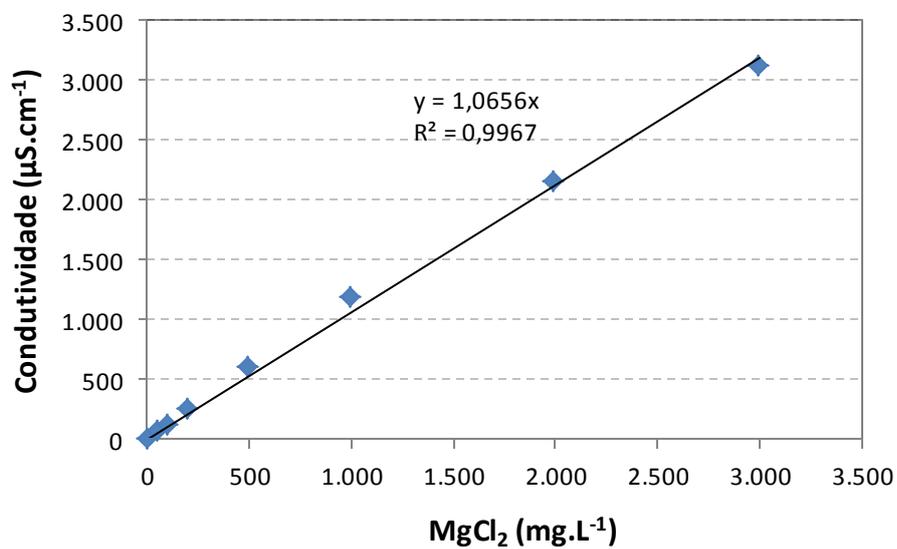


Figura 75 – Curva de calibração da concentração de cloreto de magnésio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L⁻¹.

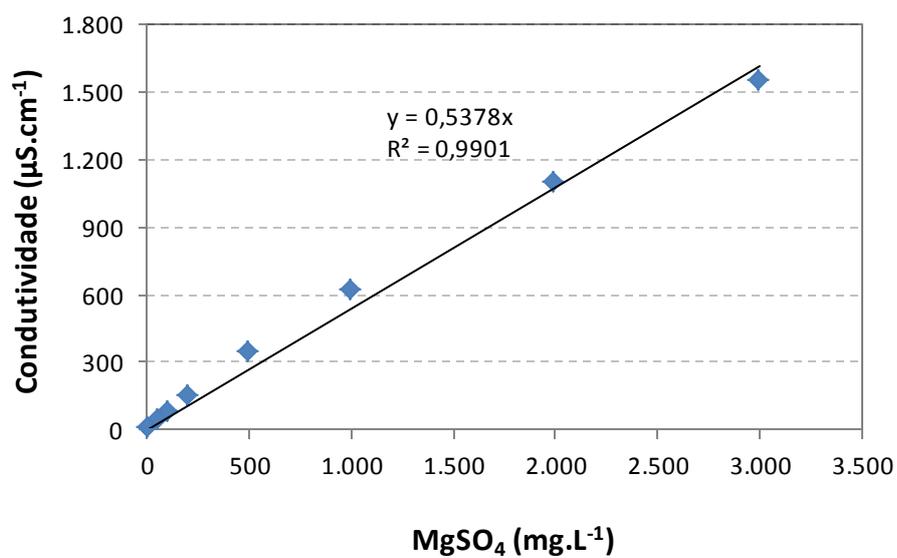


Figura 76 – Curva de calibração da concentração de sulfato de magnésio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L^{-1} .

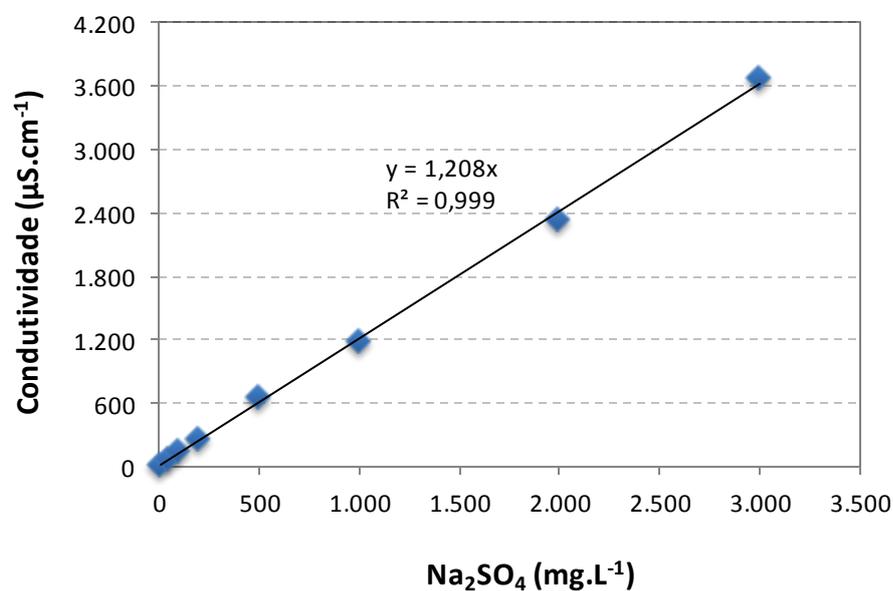


Figura 77 – Curva de calibração da concentração de sulfato de sódio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L^{-1} .

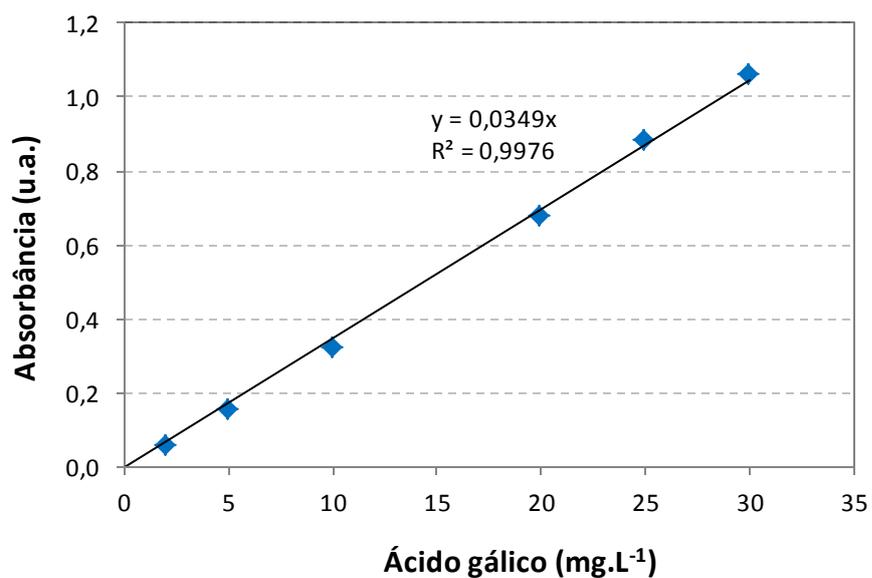


Figura 78 – Curva de calibração para a determinação do teor de PFT. Concentração de ácido gálico vs absorbância medida a 280 nm. Solução-mãe: 100 mg.L⁻¹.

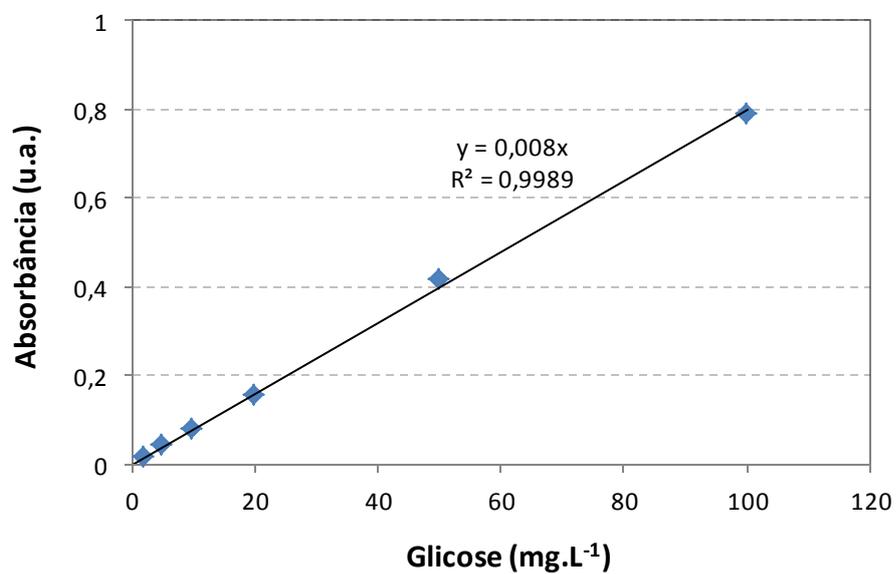


Figura 79 – Curva de calibração para determinação do teor de PST através do método fenol-ácido sulfúrico. Concentração de glicose vs absorbância. Solução-mãe: 100 mg.L⁻¹.

ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NOS TRABALHOS REALIZADOS NO LACOR

As curvas de calibração (Figura 80 à Figura 85) apresentadas neste anexo foram utilizadas nos trabalhos realizados no LACOR –UFRGS.

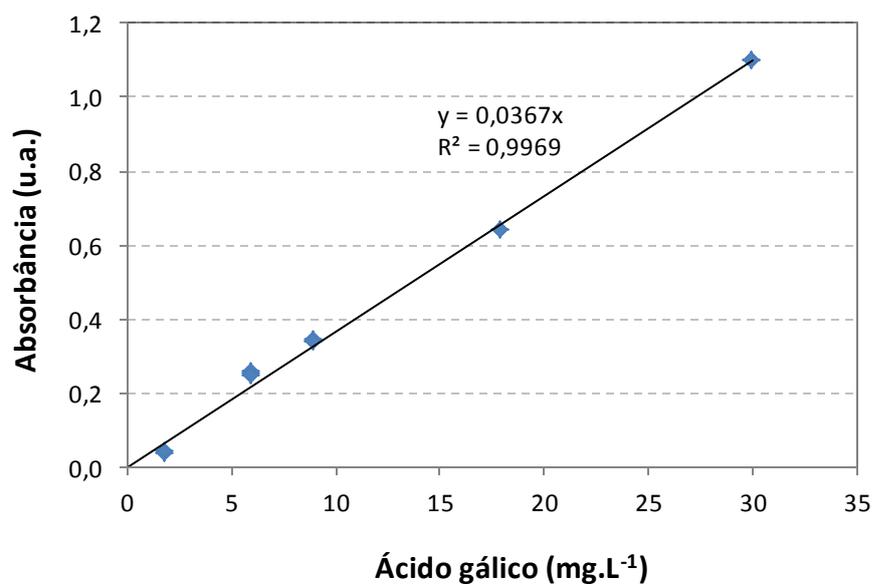


Figura 80 – Curva de calibração para determinação do teor de PFT. Concentração de ácido gálico vs absorbância medida a 280 nm. Solução-mãe: 100 mg.L⁻¹.

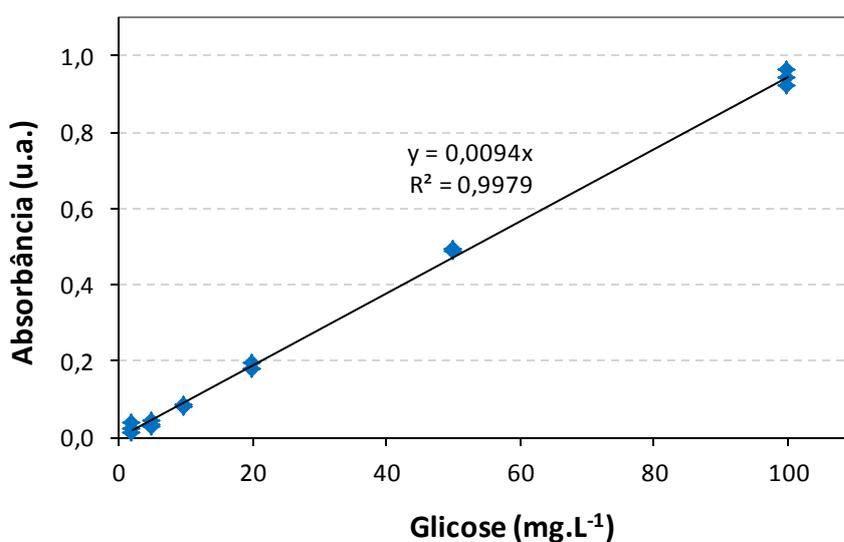


Figura 81 – Curva de calibração para determinação do teor de PST através do método fenol-ácido sulfúrico. Concentração de glicose vs absorbância. Solução-mãe: 100 mg.L⁻¹.

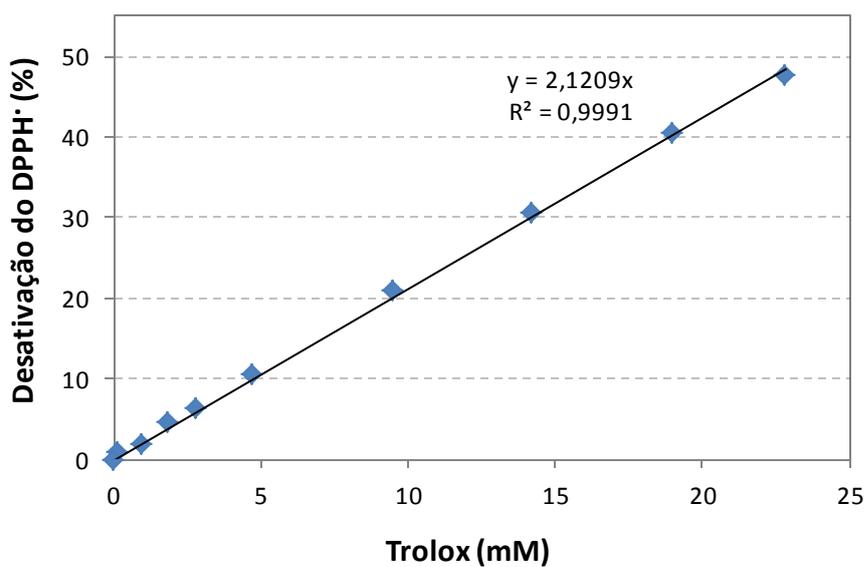


Figura 82 – Curva de calibração para determinação da atividade antioxidante. Concentração de trolox vs percentual de desativação do radical DPPH. Solução-mãe: 240 mg.L^{-1} .

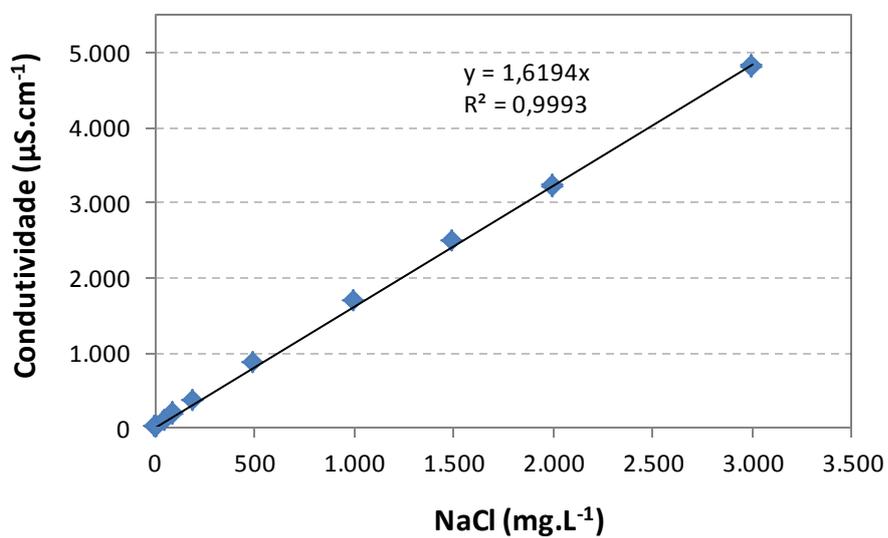


Figura 83 – Curva de calibração da concentração de cloreto de sódio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L^{-1} .

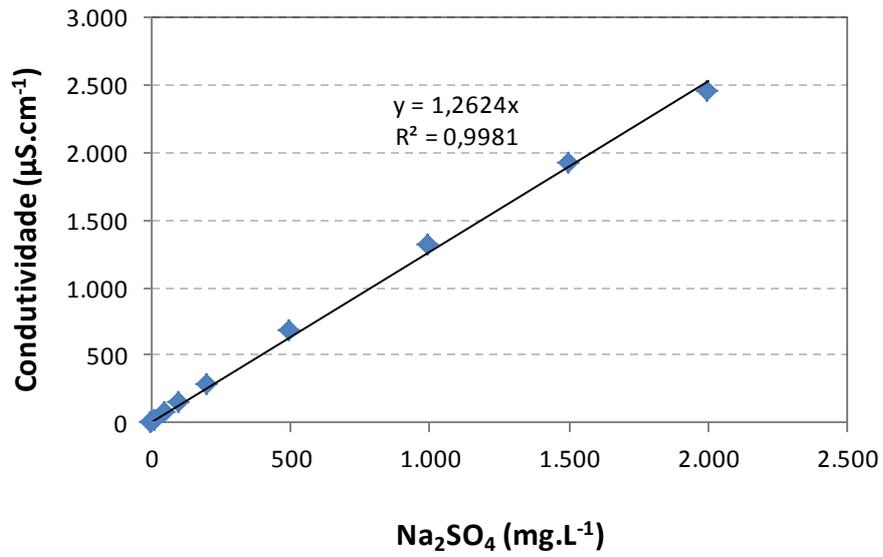


Figura 84 – Curva de calibração da concentração de sulfato de sódio vs condutividade. Solução-mãe: 3.000 mg.L⁻¹.

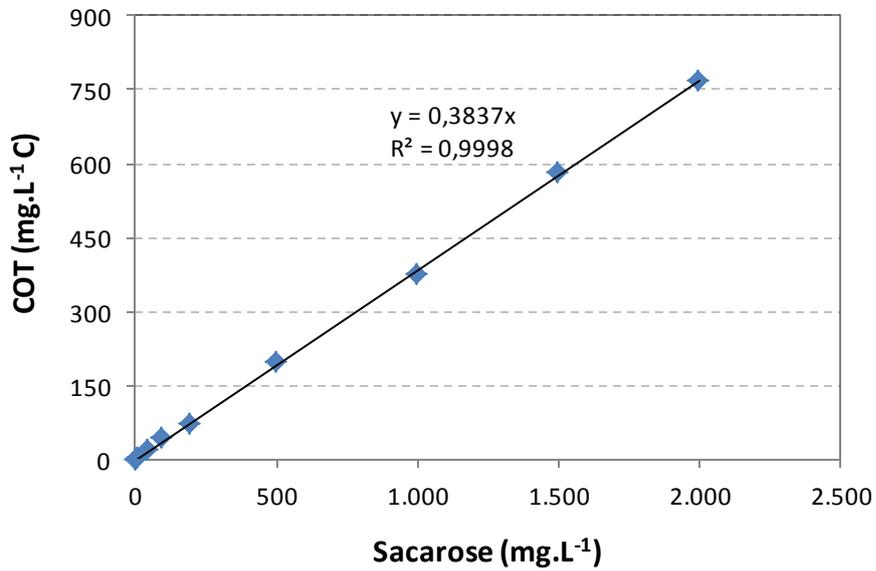


Figura 85 – Curva de calibração da concentração de sacarose vs COT. Solução-mãe: 3.000 mg.L⁻¹.

ANEXO C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NAS ANÁLISES NO HPLC

As curvas de calibração utilizadas para a quantificação dos polifenóis através das análises no HPLC são apresentadas da Figura 86 à Figura 88.

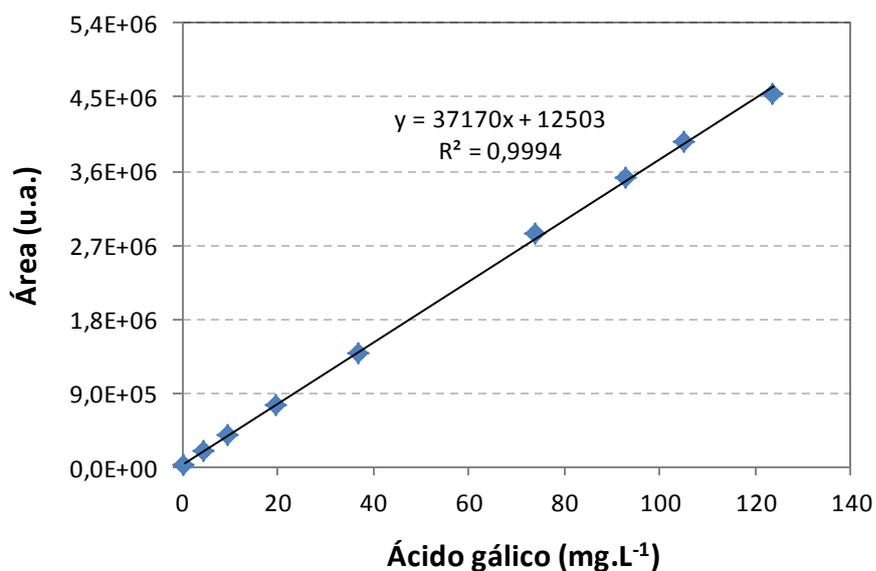


Figura 86 – Curva de calibração da concentração de ácido gálico vs área do pico.

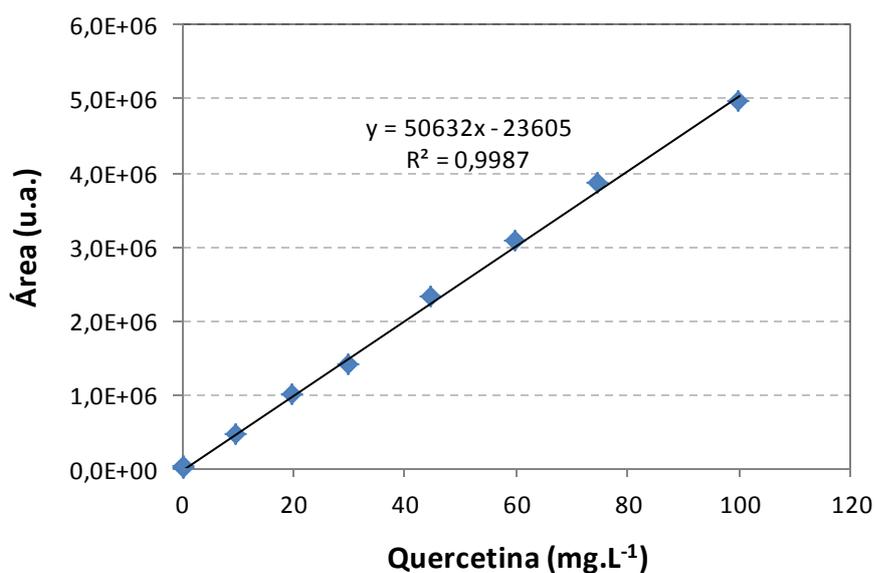


Figura 87 – Curva de calibração da concentração de quercetina vs área do pico.

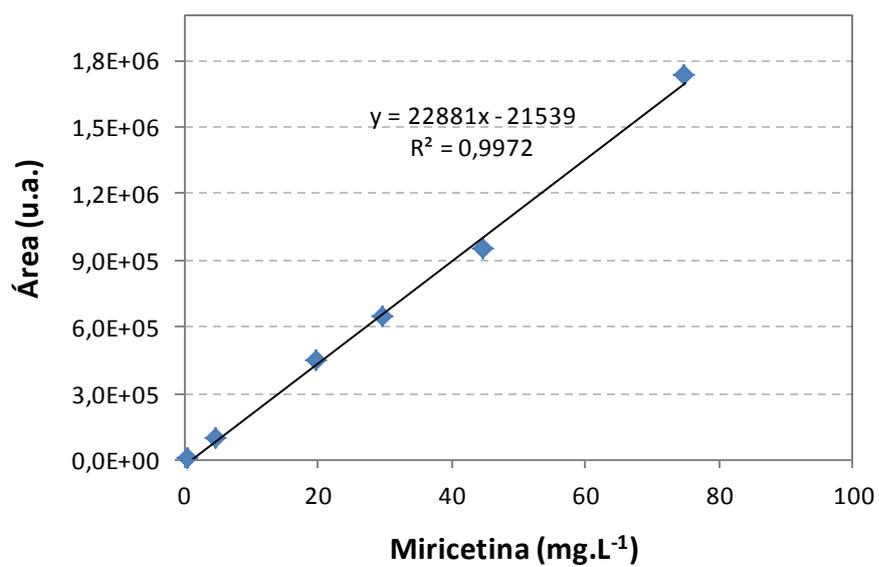


Figura 88 – Curva de calibração da concentração de miricetina vs área do pico.

ANEXO D – ESPECTROS DE MASSAS

Os espectros de massas dos polifenóis identificados no efluente da 2ª trasfega da safra de 2013 são apresentados da Figura 89 à Figura 107.

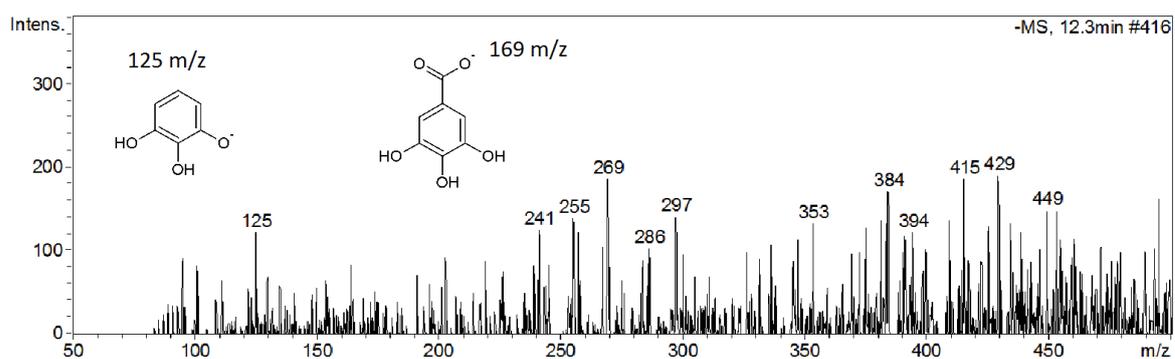


Figura 89 – Espectro de massas do ácido gálico mostrando o íon molecular e o seu fragmento característico.

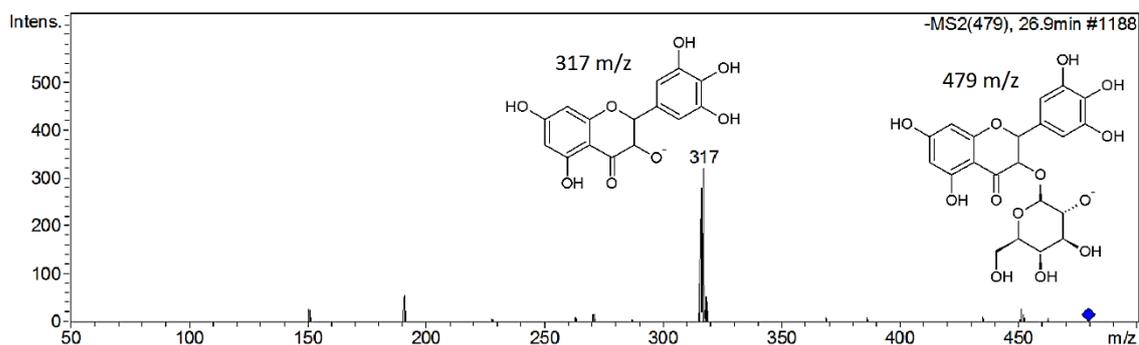


Figura 90 – Espectro de massas da miricetina-O-glicosídeo mostrando o íon molecular e o seu fragmento característico.

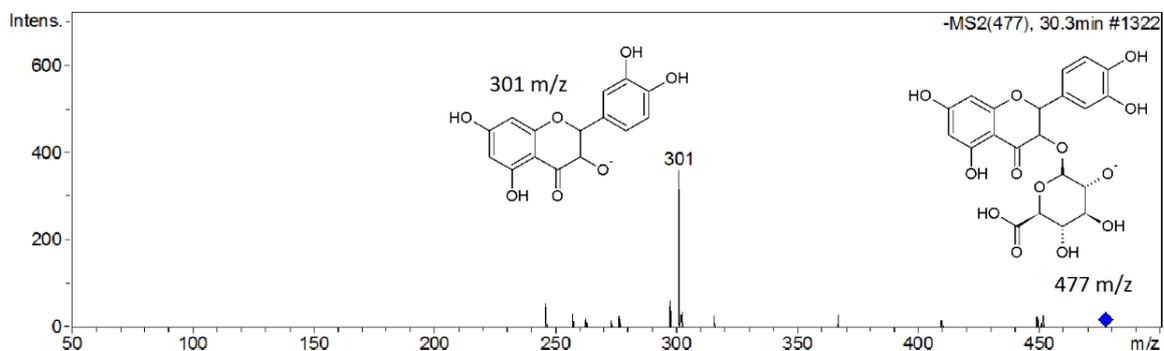


Figura 91 – Espectro de massas da quercetina glicuronídeo mostrando o íon molecular e o seu fragmento característico.

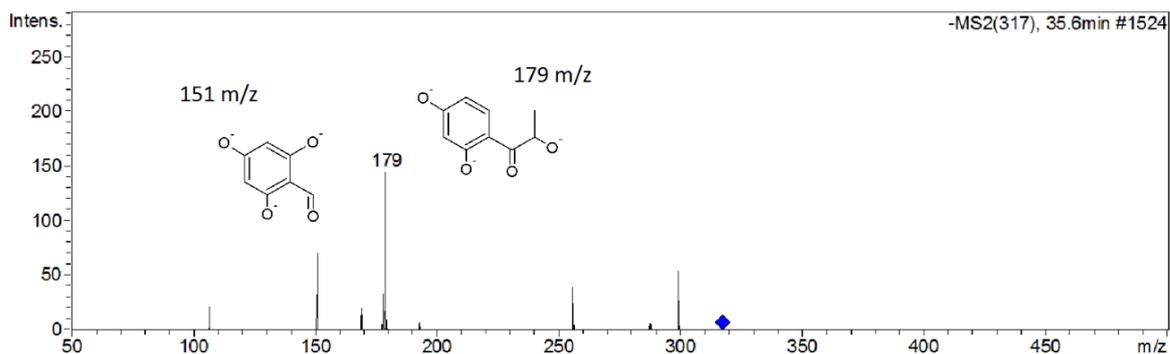


Figura 92 – Espectro de massas da miricetina mostrando seus fragmentos característicos.

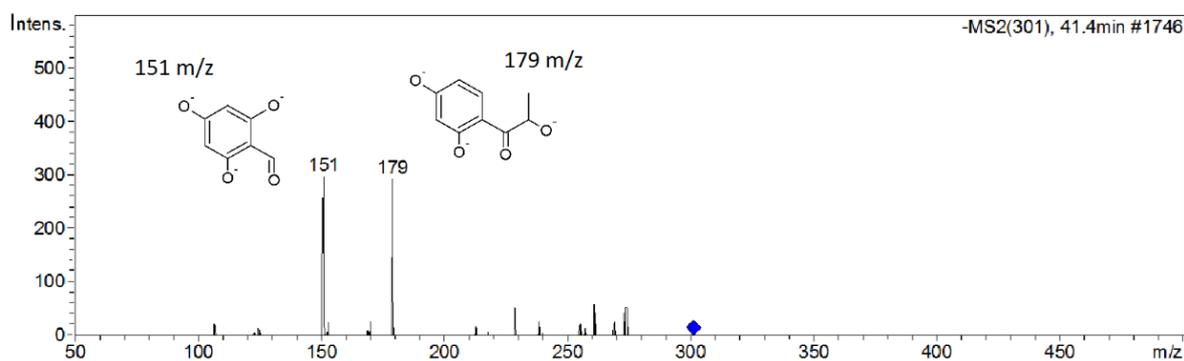


Figura 93 – Espectro de massas da quercetina mostrando seus fragmentos característicos.

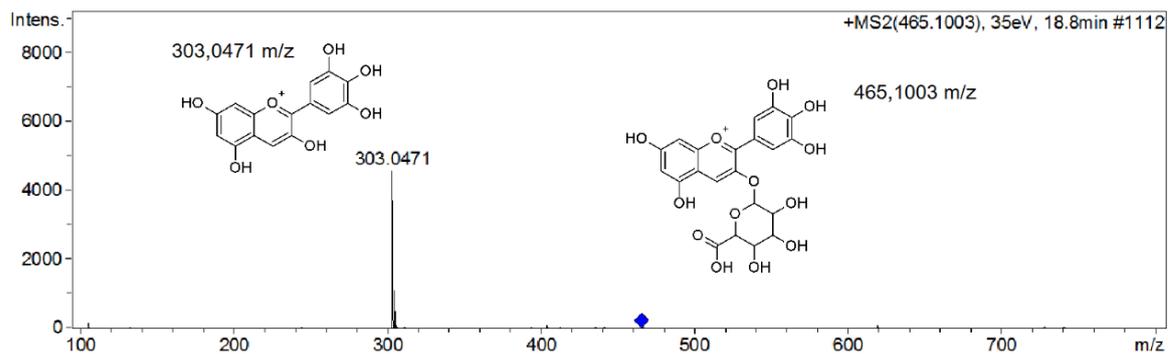


Figura 94 – Espectro de massas da delphinidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

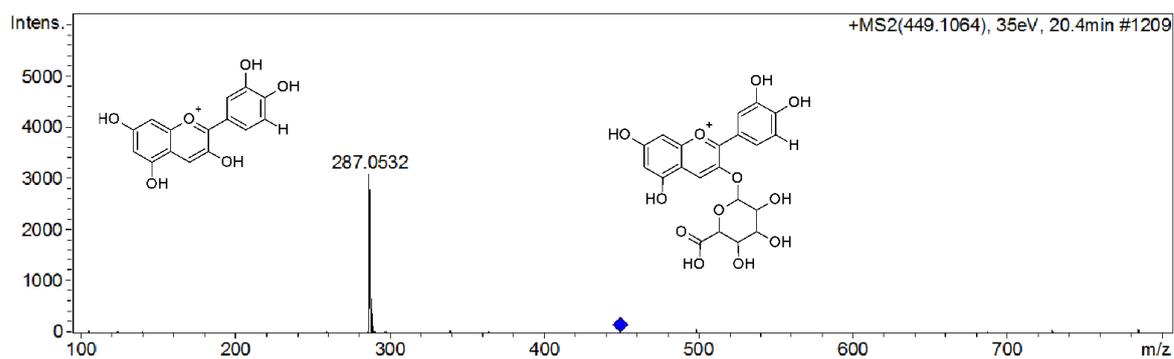


Figura 95 – Espectro de massas da cianidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

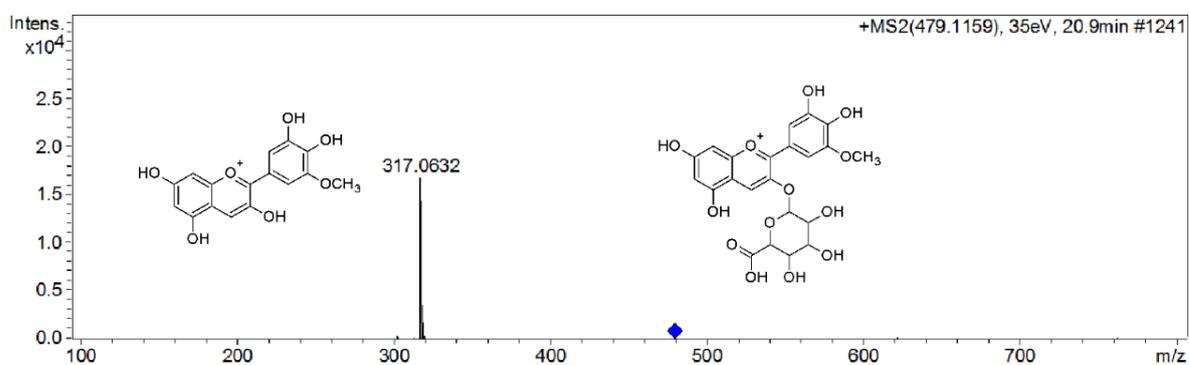


Figura 96 – Espectro de massas da petunidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

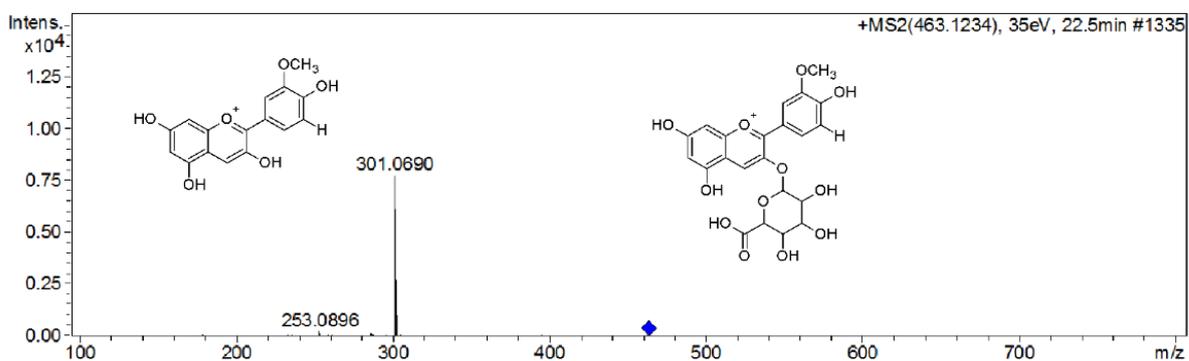


Figura 97 – Espectro de massas da peonidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

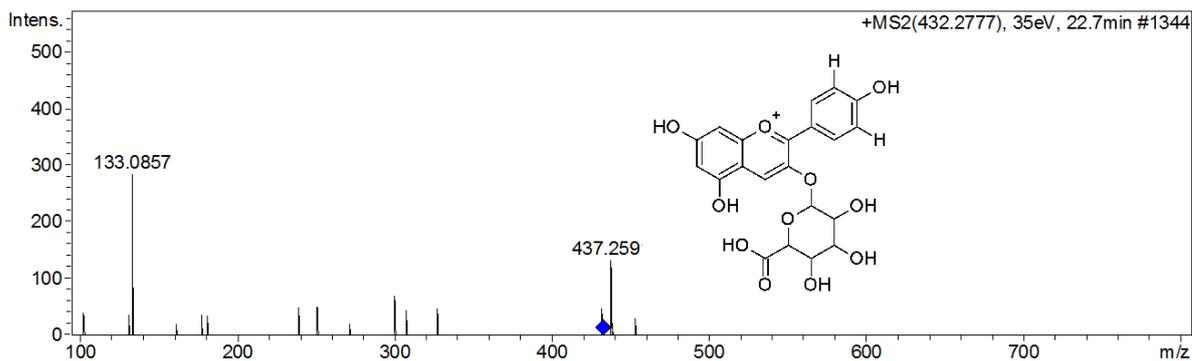


Figura 98 – Espectro de massas da pelargonidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

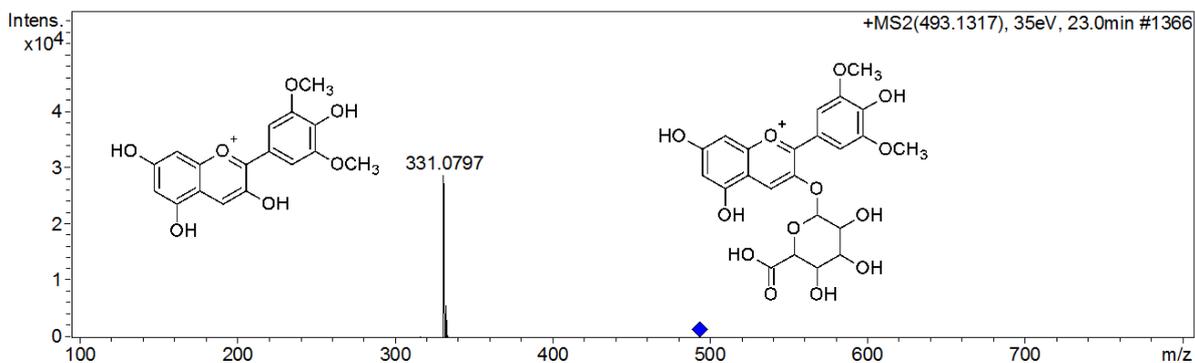


Figura 99 – Espectro de massas da malvidina-3-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

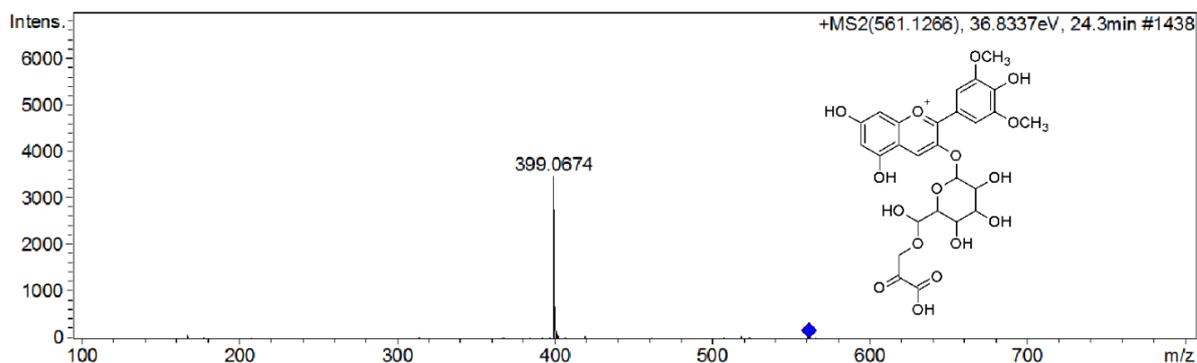


Figura 100 – Espectro de massas da malvidina-3-hexose-piruvato mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

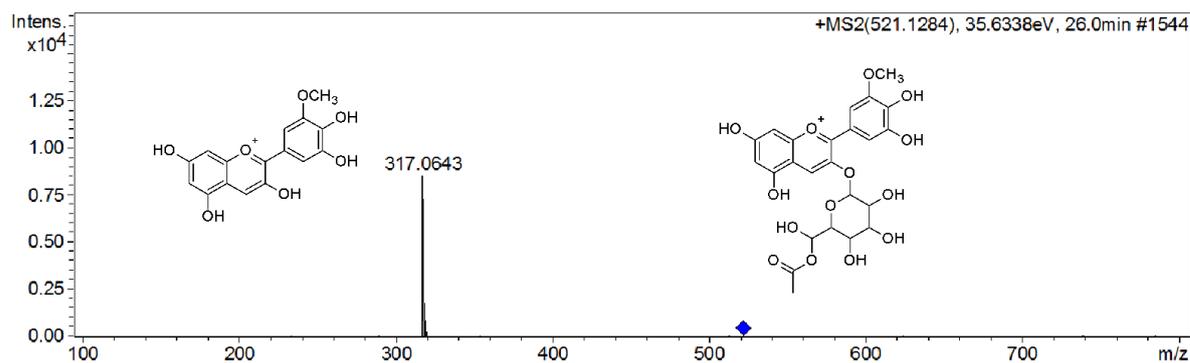


Figura 101 – Espectro de massas da peonidina-3-(6-acetil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

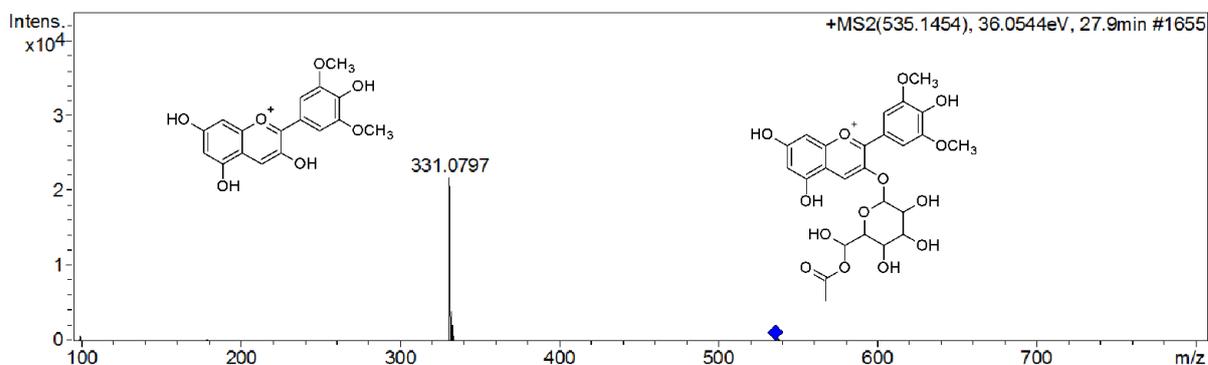


Figura 102 – Espectro de massas da malvidina-3-(6-acetil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

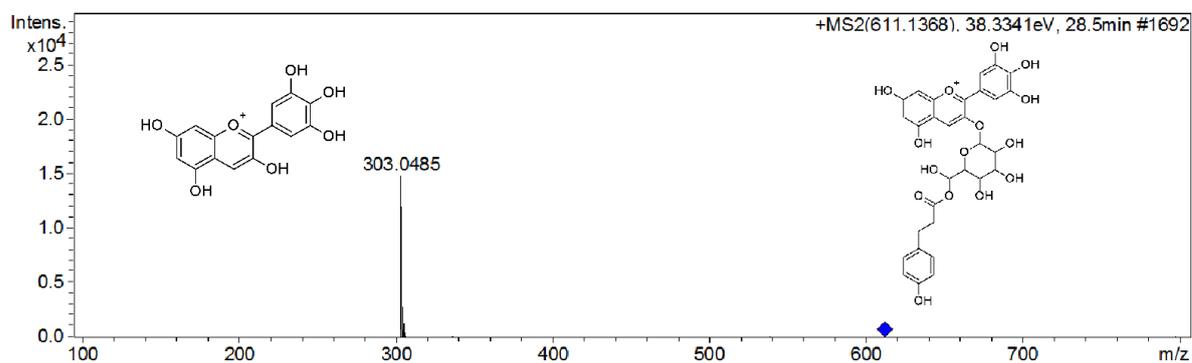


Figura 103 – Espectro de massas da delphinidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

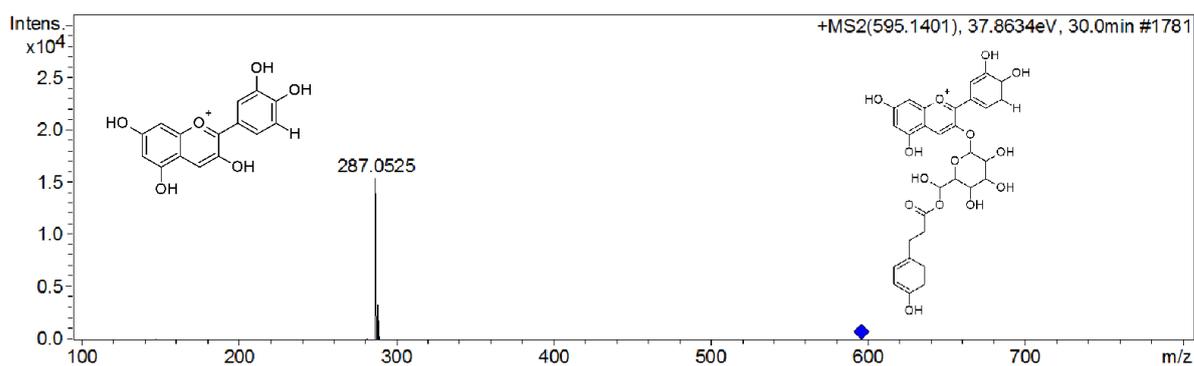


Figura 104 – Espectro de massas da cianidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

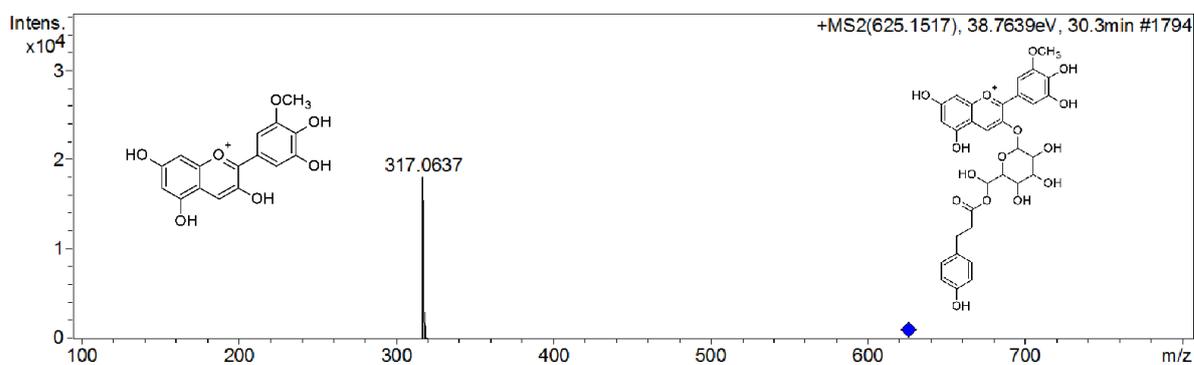


Figura 105 – Espectro de massas da petunidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.

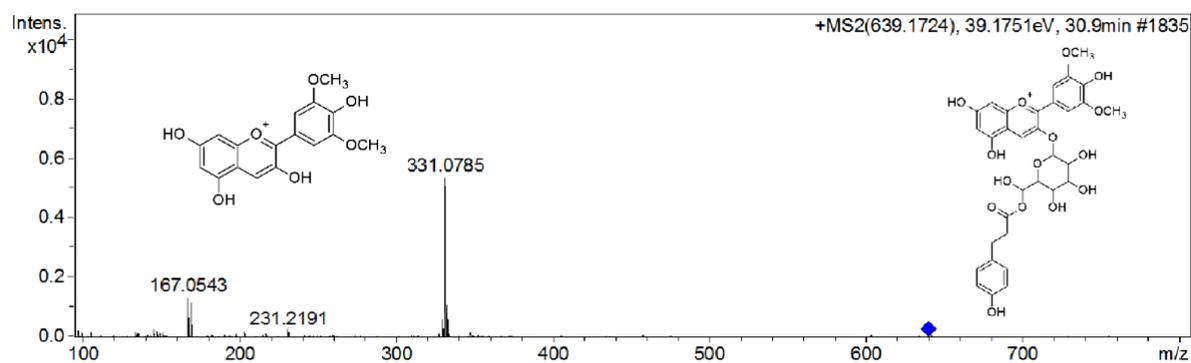


Figura 106 – Espectro de massas da malvidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seus fragmentos característicos.

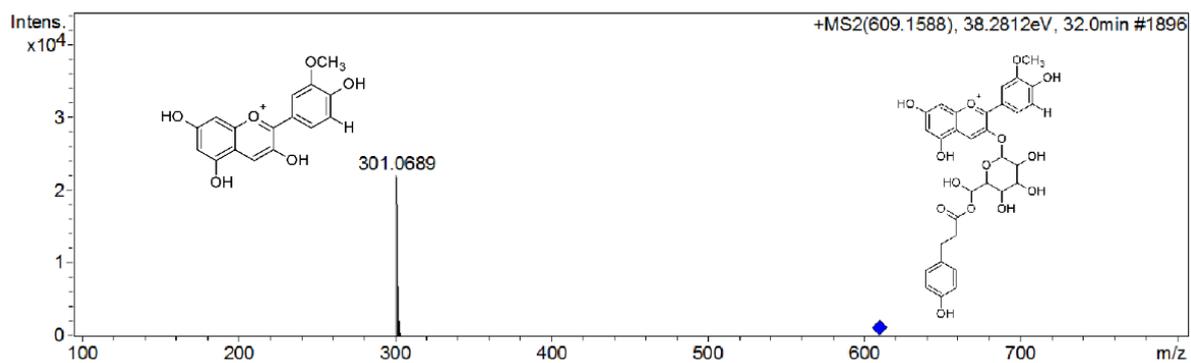


Figura 107 – Espectro de massas da peonidina-3-(6-coumaroil)-hexose mostrando o íon molecular e seu fragmento característico.